

УДК 541.136

ГИБРИДНЫЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. М. Бурашникова^{1✉}, В. В. Ключев², Т. С. Храмова¹, С. Д. Гриценко¹¹ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83²Фонд перспективных исследований
121059, Москва, Бережковская наб., 22, стр-ние 3

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию: 14.01.2019 / Принята: 28.01.2019 / Опубликовано онлайн: 25.03.2019

Представлен обзор современной литературы по гибридным суперконденсаторам (гибридным устройствам) в кислотном и щелочном электролитах. Основные тенденции в разработке современных гибридных устройств «углерод/PbO₂» в серноокислом электролите, направленные на повышении плотности энергии, мощности, циклической долговечности, состоят в использовании положительного электрода из высокоаморфного или наноструктурированного диоксида свинца (обычно в виде тонкой пленки, нанопроволоки). Кроме того, для повышения удельных характеристик предлагается использовать углеродную подложку для положительного электрода. В устройствах «углерод/PbO₂» могут быть использованы альтернативные электролиты, такие как метансульфоновая кислота. В щелочном электролите используются гибридные устройства на основе активированного угля и оксида/гидроксида никеля в качестве отрицательного и положительного электродов соответственно. Исследования в основном были направлены на получение оксида никеля различными способами, на использование различных подложек для осаждения оксида металла, а также использование электродов, где никель в положительном электроде частично замещен кобальтом, марганцем или цинком. Альтернативно никель в электроде может быть полностью заменен наноструктурированным гидроксидом кобальта или оксидом висмута.

Ключевые слова: гибридный суперконденсатор, диоксидно-свинцовый электрод, оксидно-никелевый электрод.

Hybrid Supercapacitors in Aqueous Electrolytes

Marina M. Burashnikova^{1✉}, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ruVladimir V. Klyuev², <https://orcid.org/0000-0003-0415-4536>, wkluew@mail.ruTat'yana S. Khramkova¹, <https://orcid.org/0000-0002-2624-0622>, tanaden1986@mail.ruStanislav D. Gritsenko¹, <https://orcid.org/0000-0001-6955-8190>, stas-gritsenko@mail.ru¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Found Research Fund

3 Stroyeniye 22 Berezhkovskaya Nab., Moscow 121059, Russia

Received: 14.01.2019 / Accepted: 28.01.2019 / Published online: 25.03.2019

A review of the current literature on hybrid supercapacitors (hybrid devices) in acid and alkaline electrolytes is presented.

The main trends in the development of modern hybrid carbon/PbO₂ devices in sulphate electrolyte aimed at increasing the energy density, power, and cyclic durability consist in using a positive electrode of high amorphous or nanostructured lead dioxide (usually in the form of a thin film, nanowire). In addition, to improve the specific characteristics, it is proposed to use a carbon substrate for the positive electrode. Alternative carbon electrolytes, such as methanesulfonic acid, can be used in carbon/PbO₂ devices.

In alkaline electrolyte, hybrid devices based on activated carbon and nickel oxide/hydroxide are used as negative and positive electrodes, respectively. Research has mainly focused on the production of nickel oxide in various ways, on the use of various substrates for the deposition of metal oxide, and on the use of electrodes, where the nickel in the positive electrode is partially replaced by cobalt, manganese, or zinc. Alternatively, the nickel in the electrode can be completely replaced by nanostructured cobalt hydroxide or bismuth oxide.

Keywords: hybrid supercapacitor, lead dioxide electrode, nickel oxide electrode.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-3-36>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается бурное развитие новых электронных и оптоэлектронных устройств, требующих более надежных источников питания, которые должны сочетать в себе более высокую плотность энергии и долговечность. Суперконденсаторы стали одной из самых перспективных систем накопления энергии, поскольку они характеризуются высокой плотностью мощности, быстрым зарядом-разрядом, длительной циклической стабильностью. Тем не менее, изначально низкая плотность энергии присуща традиционным суперконденсаторам, что ограничивает их широкое применение, побуждая исследователей разрабатывать новые типы суперконденсаторов с улучшенными характеристиками. Асимметричные суперконденсаторы, собранные с использованием двух разнородных электродных материалов имеют явное преимущество за счет более широкого окна напряжения, что позволяет значительно повысить плотность энергии. Разнообразие электрохимических систем для суперконденсаторов поднимает вопрос о терминологии. Т. Brousse с соавторами [1] предложили, чтобы термин «асимметричный суперконденсатор» использовал для устройств с псевдоёмкостными электродами и чтобы термин «гибридный суперконденсатор» («гибридное устройство») использовался для устройств с аккумуляторным электродом.

Данный обзор посвящен гибридным суперконденсатором с водными электролитами.

Устройства на основе водных электролитов обладают рядом преимуществ по сравнению с суперконденсаторами с органическими электролитами, такими как высокая ионная проводимость, что может быть полезно для достижения высокой плотности мощности [2, 3]. Кроме того, электротермическая безопасность устройств с водными электролитами будет во всех случаях выше, чем для органических электролитов [4], что очень важно в производстве электрохимических конденсаторов (ЭК), так как обычно

требуются высокие токи и быстрое циклирование, что, возможно, приведёт к термическому, а не химическому выходу устройств из-под контроля. Также изготовление таких устройств связано с меньшими техническими сложностями (не нужна особая атмосфера и органические растворители и т. п.), и одновременно снижаются производственные затраты, так что водные электролиты предпочтительнее органических.

Однако углеродные симметричные электрохимические двухслойные конденсаторы (ЭДСК) имеют более высокую плотность энергии и мощности в органических электролитах по сравнению с водными электролитами благодаря высокому рабочему напряжению (2.5–2.7 В). Действительно, несмотря на более низкую ёмкость углеродных электродов в органических электролитах (C), максимальная плотность энергии (E_{\max}) выражается как

$$E_{\max} = \frac{1}{2} C U_{\max}^2 \quad (1)$$

и пропорциональна квадрату максимального рабочего напряжения (U_{\max}), которое ограничено «окном» электрохимической стабильности воды, которое теоретически не может превышать 1.23 В. Таким образом, даже если ёмкость симметричного углеродного устройства с водным электролитом вдвое превышает ёмкость для ЭДСК с органическим электролитом ($C_{\text{aq}} = 2C_{\text{org}}$), максимальное рабочее напряжение устройства с органическим электролитом более чем вдвое превысит таковое конденсатора на водной основе ($U_{\text{org}} = 2U_{\text{aq}}$), то есть:

$$E_{\text{org}} = \frac{1}{2} C_{\text{org}} U_{\text{org}}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} C_{\text{aq}} \right) (2U_{\text{aq}})^2 = 2E_{\text{aq}}, \quad (2)$$

где E_{org} , E_{aq} – плотность энергии в органическом и водном электролите соответственно; C_{org} , C_{aq} – ёмкость устройства в органическом и водном электролитах соответственно; U_{org} , U_{aq} – напряжение в органическом и водном электролите соответственно.

Согласно уравнениям (1) и (2) очевидный способ увеличить плотность энергии

устройства с водным электролитом – это преодолеть теоретическое «окно» электрохимической стабильности воды, которое составляет 1.2 В, тогда как для органического электролита – 2.5–2.7 В, и/или увеличить ёмкость ячейки.

Не все электрохимические устройства с водными электролитами ограничены рабочим напряжением 1.2 В. Несколько систем батарейного типа превышают этот порог, используя перенапряжение выделения газа (кислорода/водорода), сильно зависящее от химической природы электродов. Лучшим примером является свинцово-кислотная батарея с рабочим напряжением выше 2 В в концентрированной H_2SO_4 [5]. Такая же тенденция наблюдается и для вторичных никель-цинковых батарей, чье рабочее напряжение близко к 1.65 В. Это привело к появлению ряда устройств с отрицательным углеродным ёмкостным электродом и положительным электродом фарадеевского типа, таким как PbO_2 или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [6, 7]. Эти устройства дают напряжение рабочей ячейки 2.25 и 1.65 В для положительного электрода PbO_2 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ соответственно. Поскольку они работают в концентрированных водных электролитах (H_2SO_4 или KOH), им свойственны полезные эффекты высокой ионной проводимости, термической стабильности и простоты изготовления. Вторым главным следствием замены ёмкостного положительного электрода на фарадеевский является резкий рост общей ёмкости ячейки из-за очень высокой ёмкости положительного фарадеевского электрода по сравнению с ёмкостным углеродным: 1041 Кл/г для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или 807 Кл/г для PbO_2 на фоне 280 Кл/г для электрода из активированного угля (АУ) (≈ 280 Ф/г), работающего в диапазоне потенциалов около 1 В. Однако использование фарадеевского электрода вместо ёмкостного имеет несколько недостатков: низкая циклируемость по сравнению с углеродным электродом, структурные и микроструктурные изменения при циклировании, ограниченная мощность и т. п., но для преодоле-

ния этих недостатков были предложены различные способы.

Гибридные устройства были предложены в конце 1990-х гг. и были ответом на ограниченную плотность энергии симметричных ЭК на основе АУ. Сочетая преимущества долгосрочной циклируемости быстродействующего и обратимого отрицательного электрода на основе АУ и преимущества положительного фарадеевского электрода по высокой ёмкости в высокопроводящем ионном водном электролите, они должны были удовлетворить требования к устройствам по высокой энергии и мощности.

ПРИНЦИПЫ, ТРЕБОВАНИЯ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Когда симметричный ЭК на АУ содержит водный электролит (например, KOH или H_2SO_4) [8], рабочее напряжение ячейки ограничено реакциями газовой выделению и окисления углерода. Поэтому максимальное рабочее напряжение ячейки составляет 1.23 В, но на практике вряд ли превышает 1 В (рис. 1).

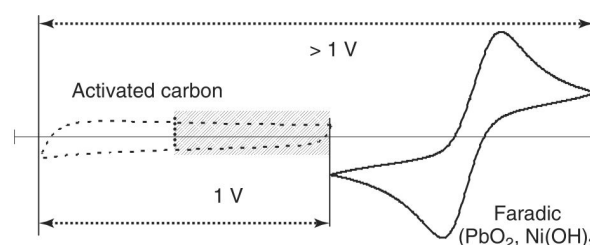


Рис. 1. Схематическое изображение циклических вольтамперограмм электрода гибридного устройства с водным электролитом (KOH , H_2SO_4 и т. п.) с отрицательным электродом из активированного угля и с положительным фарадеевским электродом ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2) [6]

Fig. 1. Schematic drawing of the cyclic voltammograms of a hybrid device electrode in aqueous electrolyte (KOH , H_2SO_4 , etc.) operating with a negative activated carbon electrode and a positive faradic electrode ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2). Taken from Ref. [6]

Кроме того, каждый углеродный электрод работает в ограниченном электрохимическом «окне» ≈ 0.5 В (см. рис. 1, заштрихованная область), т. е. результирующая ёмкость (Ф/г) углеродного симметричного

ного устройства составляет лишь одну четвертую от ёмкости одиночного углеродного электрода, измеренной в трехэлектродной ячейке [6].

Путем добавления фарадеевского положительного электрода (см. рис. 1), работающего в дополняющем электрохимическом окне из-за высокого перенапряжения реакции выделения кислорода, напряжение ячейки поднимают выше 1 В. Таким образом, углеродный электрод теперь может работать в своем полном электрохимическом окне, а фарадеевский электрод имеет почти бесконечную ёмкость (Кл/г) по сравнению с ёмкостным (рис. 1, 2). Это приводит к общей ёмкости намного более высокой, чем для углеродных симметричных ЭК (рис. 2).

Полные расчеты ожидаемой ёмкости таких гибридов можно найти в работах J. P. Zheng и В. Е. Conway [3, 6]. При расчете оптимизированного баланса масс положительный электрод/отрицательный электрод/электролит должно учитываться влияние концентрации электролита. Для гибридного устройства «углерод/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ » в 6.25 М КОН с рабочим напряжением 1.65 В рассчитана максимальная плотность энергии, которая составляет $50 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, и соотношение масс положительный электрод : отрицательный электрод : электролит – 1 : 3.30 : 1.97. Расчёт для симметричного ЭК на основе АУ в 5.26 М H_2SO_4 дал $7.2 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ [3]. В. Е. Conway указывает на близкую плотность энергии для гибридного устройства «углерод/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ » ($55\text{--}65 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$), которая может быть повышена до $63\text{--}67 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ и для гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » в электролите H_2SO_4 [6]. Предполагается, что не только плотность энергии, но и плотность мощности будет увеличиваться по сравнению с таковыми в симметричном углеродном устройстве (см. рис. 2). Однако этот последний расчет не позволяет оценить реальные параметры гибридного устройства. Действительно, все расчеты обычно основаны на полном использовании ёмкости фарадеевского электрода, чего трудно достичь на практи-

ке по разным причинам, и на кинетическом отклике фарадеевского электрода, в котором процесс должен протекать так же быстро, как в углеродном электроде, что практически вряд ли будет достигнуто. Требования к фарадеевскому электроду в гибридном устройстве перечислены в работе В. Е. Conway [6].

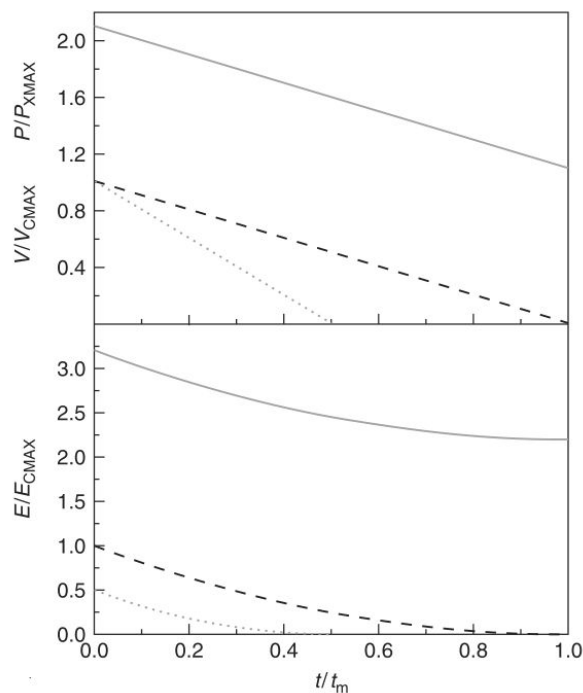


Рис. 2. Энергия E , мощность P и напряжение V для каждого одиночного конденсаторного электрода (---), симметричного двухэлектродного конденсатора (···) и асимметричного конденсаторного устройства (—), отложенные как E/E_{cmax} , P/P_{cmax} и V/V_{cmax} в зависимости от приведённого времени t/t_m , где E_{cmax} , P_{cmax} и V_{cmax} – максимальные энергия, мощность и напряжение одиночного ёмкостного электрода, t_m – время полного разряда ёмкостного электрода [6]

Fig. 2. Energy, E , power, P , and voltage, V for each of a single capacitor electrode (---), a symmetric two-electrode capacitor (···), and an asymmetric capacitor device (—) plotted as E/E_{cmax} , P/P_{cmax} , and V/V_{cmax} as a function of the reduced time, t/t_m ; where E_{cmax} , P_{cmax} , and V_{cmax} are the maximum energy, power and voltage of a single capacitative electrode and t_m is the time to fully discharge the capacitative electrode. Taken from Ref. [6]

Для гибридных ячеек можно выделить два основных требования.

1. Ёмкость (А·ч) гибридной ячейки должна быть ограничена углеродным ёмкостным электродом, так что батарейный

электрод фарадеевского типа может работать до приемлемого состояния заряда. Обычно это значение состояния заряда не должно превышать 10–50%, чтобы обеспечить долговечность электрода. Действительно, большие значения состояния заряда приводят к снижению ёмкости электрода (как в «стандартной» вторичной батарее), и обычно можно достичь лишь несколько сотен (или тысяч) циклов заряд/разряд. Способ расширения циклической долговечности фарадеевского электрода заключается в ограничении значений состояния заряда. В этом случае электрохимическое циклирование негативно повлияет лишь на ограниченное количество материала электрода, что приводит к ограниченным структурным и микроструктурным изменениям. Ограниченные значения величины заряда также обеспечивают «резервное» количество фарадеевского материала, который будет активироваться по мере того, как часть фарадеевского материала потребляется и становится неактивным вследствие механической или химической деградации электрода. Впоследствии долгосрочная циклируемость гибридного устройства может быть достигнута, но за счет плотности энергии, поскольку материал потребуется в большем количестве, чем необходимо для баланса отрицательного электрода.

2. Скорость заряда/разряда должна быть адаптирована к скорости фарадеевского электрода, которая является лимитирующей для мощности гибридного устройства. Таким образом, константа времени гибридного устройства обычно на 1 или 2 порядка больше, чем для симметричного углеродного устройства (≈ 100 – 1000 с вместо 1 – 10 с). Это позволяет предположить, что для фарадеевского электрода нужно использовать активную массу с микронным размером частиц или использовать наноструктурированный материал для ускорения ионной диффузии в твердом теле. Однако, так как поверхность положительного и отрицательного электродов в гибридном устройстве должна быть одинаковой, фарадеевский электрод

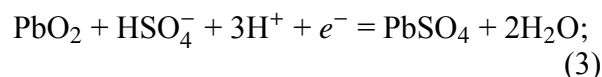
будет намного тоньше, чем углеродный, что, в свою очередь, обеспечит более высокую скорость заряда/разряда, чем стандартный батарейный электрод.

В следующих разделах рассмотрим основные современные гибридные устройства.

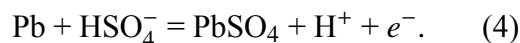
ГИБРИДНЫЕ УСТРОЙСТВА В КИСЛОТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Две полуреакции, протекающие в свинцово-кислотных батареях во время заряда и разряда, описываются хорошо известной теорией двойной сульфатации [5]:

положительный электрод



отрицательный электрод



Общая плотность ёмкости C_T асимметричного конденсатора определяется уравнением

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_n},$$

где C_p и C_n – электродные ёмкости положительного и отрицательного электрода соответственно [6]. Таким образом, плотность ёмкости в основном определяется меньшей из этих двух ёмкостей. Поскольку фарадеевский электрод PbO_2 имеет практически бесконечную ёмкость по сравнению с углеродным электродом, это означает, что C_T будет равна ёмкости отрицательного электрода и что тогда может быть задействована полная зарядная ёмкость этого электрода.

Восстановление PbO_2 до PbSO_4 требует два электрона, а эквивалентный вес диоксида свинца составляет 119 г. Эквивалентный вес углерода зависит от нескольких факторов, включая удельную площадь поверхности и удельную ёмкость двухслойного конденсатора, и его эффективный эквивалентный вес составляет 200 г. Поэтому массу обоих электродов следует регулировать, для того чтобы в комбинированной двухэлектродной системе достичь баланса заряда.

В полностью заряженном состоянии ионы H^+ адсорбируются на поверхности отрицательного электрода и движутся к положительному электроду во время разряда, где нейтрализуются с образованием воды. В результате уменьшаются колебания концентрации кислоты при переходе от заряженного к разряженному состоянию, что снижает коррозию решетки положительного электрода и увеличивает срок службы положительного электрода.

Преимущество использования фарадеевского электрода PbO_2 в качестве положительного электрода в асимметричном конденсаторе особенно очевидно при анализе рис. 3, из которого видно, что электродный потенциал (измеренный относительно стабильного эталонного электрода) положительного электрода PbO_2 изменяется менее, чем 100 мВ во время последовательного цикла заряда и разряда. Это обуславливает рабочее напряжение асимметричной комбинации электродов, которая имеет лучший разряд и остаётся дольше, чем для симметричного конденсатора (см. рис. 2).

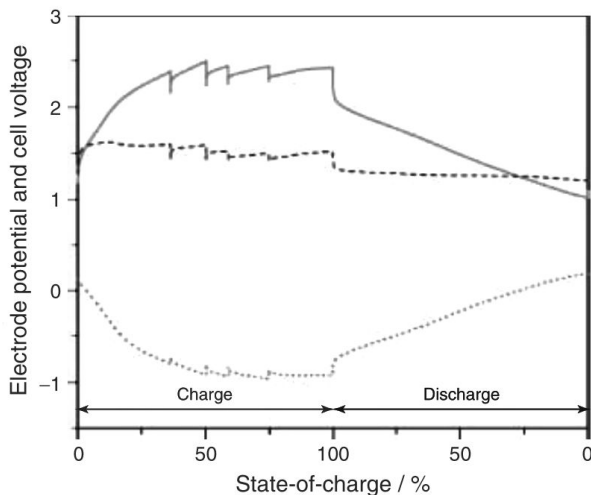
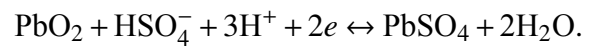


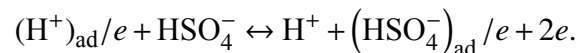
Рис. 3. Напряжение ячейки (—), потенциал анода (···) и катода (- - -) относительно сульфатно-ртутного электрода сравнения в зависимости от времени для заряда и разряда асимметричного устройства «активированный уголь/ PbO_2 » [6]

Fig. 3. Cell voltage (—), anode (···), and cathode (- - -) potential with respect to a stable reference electrode (Hg/Hg_2SO_4) as a function of time for recharge and discharge of an asymmetric activated carbon/ PbO_2 device. Taken from Ref. [6]

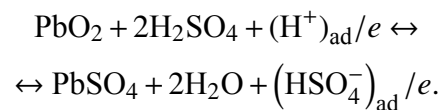
Одно из первых асимметричных гибридных устройств «АУ/ PbO_2 » было заявлено в 1998 г. на специализированном совещании [9] и обсуждалось в работе [10]. Это гибридное устройство было разработано в ЗАО «Инкар» и Институте электрохимии им. А. Н. Фрумкина и содержало пористый полимерный сепаратор, отрицательный поляризуемый электрод на основе активированного угля АУТ ($S = 1000-2500 \text{ м}^2/\text{г}$) и положительный малополяризуемый электрод на основе системы $PbSO_4/PbO_2$, на котором в сернокислом электролите протекает следующая реакция:



На отрицательном электроде происходит процесс перезарядки ДЭС:



Суммарная реакция в конденсаторе может быть представлена следующим образом:



В предложенной системе электролит находится только в поровом пространстве обоих электродов и сепаратора и отсутствует в свободном состоянии. Соотношение активных масс обоих электродов подбиралось таким образом, чтобы конденсатор работал в режиме, в котором ёмкость определялась бы поляризуемым электродом. Поэтому разрядные и зарядные кривые при не очень больших токах имеют практически линейный вид.

Основные характеристики разработанного гибридного устройства следующие:

- удельная ёмкость углеродного электрода, $\text{Ф}/\text{г} - 600$;
- удельная массовая энергоёмкость, $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг} - 20-25$;
- удельная объёмная энергоёмкость, $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3 - 60-75$;
- максимальное напряжение разряда, В - 2.0;
- минимальное напряжение разряда, В - 0.5;

- внутренне сопротивление, мОм – 3–5;
- циклический ресурс, циклы – 10000;
- время заряда, мин – 20–30;
- диапазон рабочих температур, °С – минус 40 – плюс 60.

В гибридной свинцово-кислотной системе, предложенной в [11], использовали смесь диоксида свинца и сульфата свинца в качестве положительного электрода и активированного угля в качестве отрицательного электрода.

В обзорах [12, 13] указывается на такие преимущества свинцово-углеродного конденсатора, как высокое напряжение (≈ 2.0 В); и простота в утилизации PbO_2 и серной кислоты. Благодаря хорошо зарекомендовавшим себя технологиям аккумуляторов свинцово-угольный конденсатор обладает также преимуществами низкой цены и длительной циклической стабильности – более 10000 циклов.

Тем не менее, как свинцово-кислотная батарея, свинцово-угольный конденсатор страдает от низкой удельной плотности энергии ($15\text{--}30$ Вт·ч·кг⁻¹) и низкой плотности мощности из-за ограниченной электрохимически активной поверхности пленки PbO_2 , что препятствует быстрой окислительно-восстановительной реакции [14, 15]. Помимо проблемы, связанной с циклируемостью, которая часто решается путем добавления избытка PbO_2 в положительный электрод для «резервирования» активного материала, мощностные характеристики улучшались различными группами [16, 17].

Тенденция состоит в использовании электрода из наноструктурированного диоксида свинца (обычно в виде тонкой пленки, нанопроволоки и т. п.), чтобы максимизировать поверхность контакта с электролитом. Тонкие пленки PbO_2 электроосаждали на подложки Ti/SnO_2 из раствора $Pb(NO_3)_2$ методом импульсного тока и использовали в качестве положительного электрода в гибридном устройстве с отрицательным АУ электродом в 5.3 М растворе H_2SO_4 . Полученное устройство показало высокую мощность и неплохую циклируемость

(~ 4 тыс. циклов заряд/разряд с потерей энергии 10%). В диапазоне напряжений 0.8–1.8 В гибридная система PbO_2/AU обеспечивала удельную плотность энергии ≈ 30 Вт·ч·кг⁻¹ при плотности мощности 1 кВт·кг⁻¹ в расчете на общую массу обоих активных электродных материалов [16] (рис. 4).

Электроды из нанопроволоки PbO_2 показали улучшенную плотность энергии и мощность по сравнению с тонкой пленкой, но это преимущество наноструктуры теряется после нескольких циклов из-за микроструктурных изменений, происходящих при сульфатации [17] (рис. 5).

Искали общее математическое выражение для описания того, как реакционная способность тонких пленок и нанопроволок PbO_2 изменяется с количеством электричества, идущим на их осаждение, и как реакционная способность развивается при циклировании [17]. Это было сделано в предположении, что реакционная способность r задается следующим выражением:

$$r = a(Q_{dep})^b = \frac{Q_{red}}{Q_{dep}}, \quad (5)$$

где Q_{dep} – количество электричества, идущее на осаждение PbO_2 , a и b – два независимых параметра. При $b = 0$ реакционная способность постоянна и не зависит от количества электричества, идущего на осаждение. Следовательно, уравнение (5) можно преобразовать следующим образом:

$$Q_{red} = aQ_{dep}. \quad (6)$$

Это действительно для нанопроволок, растущих перпендикулярно поверхности подложки, в предположении, что электролит имеет доступ ко всей поверхности нанопроволоки. Если предположить, что толщина реагирующего слоя на поверхности нанопроволоки постоянна, то удлинение нанопроволок даст постоянное значение r . Это, безусловно, лучший вариант, поскольку ёмкость, отданная PbO_2 и которая задается как $r \times Q_{dep}$, будет линейно расти с количеством осажденного материала. Напротив, при $b = -1$ уравнение (5) показывает, что реакци-

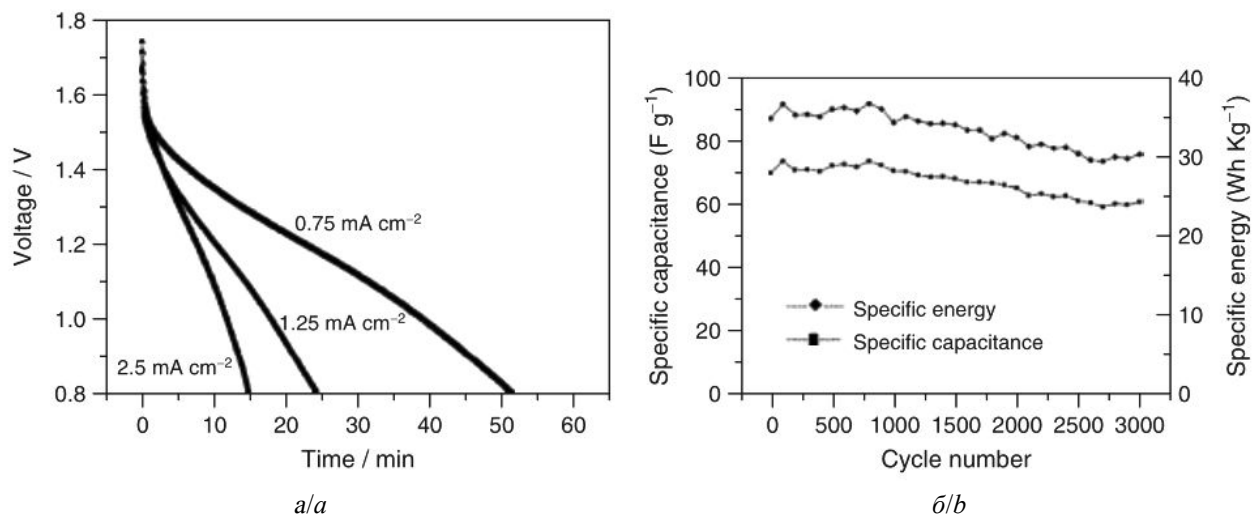


Рис. 4. Разрядное поведение гибридного конденсатора «PbO₂/AC» при различных плотностях тока разряда в растворе H₂SO₄ (а). Циклическая эффективность активных материалов обоих электродов при токе заряда/разряда 2.5 мА·см⁻² (скорость 4С) в растворе H₂SO₄ (б) [16]

Fig. 4. (a) Discharge behavior of PbO₂/AC hybrid capacitor at various discharge current densities in H₂SO₄ solution (a). Cycle performance of active materials of both electrodes at a charge/discharge current of 2.5 mA cm⁻² (4C rate) in H₂SO₄ solution (b). Taken from Ref. [16]

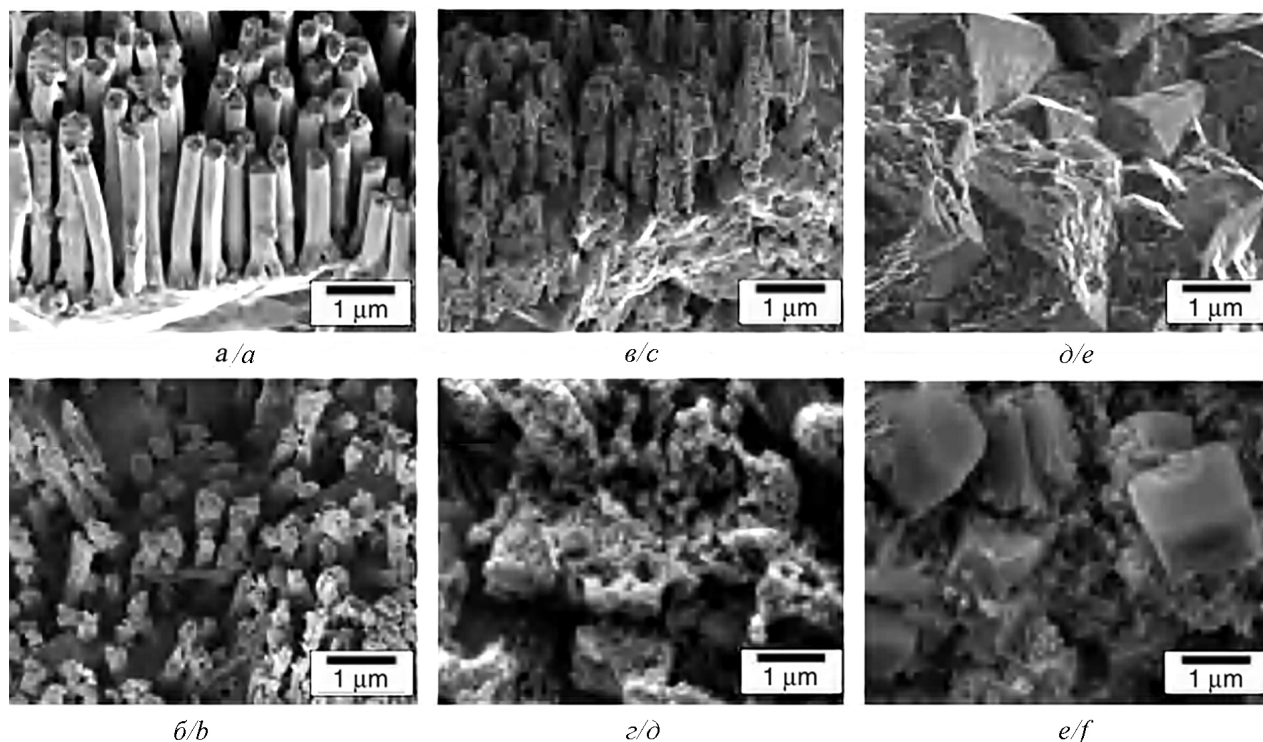


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии нанопроволок PbO₂ (а-с) и тонкой пленки (д, е) после циклирования в 1 М H₂SO₄: а, д – в свежесозданном состоянии, б – на 3-м цикле, в – на 5-м цикле, з, е – на 10-м цикле. Заряд осаждения составлял 40 Кл для нанопроволок PbO₂ и тонкой пленки. Все образцы исследовались в заряженном состоянии [17]

Fig. 5. SEM micrographs of PbO₂ (a-d) nanowires and thin film (e, f) after cycling in 1 M H₂SO₄: a, e – as-deposited, b – 3rd cycles, c – 5th cycles, d, f – 10th cycles. The deposition charge was 40 C for the PbO₂ nanowires and thin film. All samples were examined in the charged state. Taken from Ref. [17]

онная способность уменьшается с Q_{dep} . Действительно, $b = -1$ соответствует случаю, когда Q_{red} фиксирован и не зависит от количества электричества, идущего на осаждение:

$$Q_{red} = a. \quad (7)$$

Это будет иметь место для плотной тонкой пленки, растущей перпендикулярно поверхности подложки, реакционная способность которой ограничена постоянной толщиной слоя на самой внешней поверхности, близкой к границе раздела пленка/электролит. Если предположить, что толщина реагирующего слоя фиксирована, то увеличение толщины осажденного слоя приведет к снижению реакционной способности этого слоя.

Как и ожидалось из предыдущих теоретических расчетов, значение b для нанопроволок PbO_2 близко к 0, а для тонких пленок PbO_2 близко к -1 . Однако после 10 циклов заряда/разряда параметры a и b для тонких пленок и нанопроволоки достигали одних и тех же значений, и первоначальный эффект наноструктурированного электрода полностью терялся. Таким образом, использование H_2SO_4 в качестве электролита снижает такие характеристики, как мощность и долговременное циклирование, несмотря на высокую ионную проводимость.

В устройствах «углерод/ PbO_2 » могут быть использованы альтернативные электролиты, такие как метансульфоновая кислота, уже использовавшаяся в окислительно-восстановительной проточной ячейке [18–23], приводя к улучшению циклируемости.

D. Guay с соавторами [24] исследовали новый гибридный электрохимический конденсатор на основе отрицательного электрода с активированным углем и положительного электрода из тонкой пленки диоксида свинца и нанопроволоки, представляющей собой 3D-наноразмер (рис. 6) с электролитом из соли свинца, растворенной в метансульфоновой кислоте. Показано, что максимальная плотность энергии и удельная ёмкость системы C/ PbO_2 -нанопроволока возрастают в течение первых 50 циклов до до-

стижения их максимальных значений, которые равны $29 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и $34 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно при плотности тока $10 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и глубине разряда (материал с положительным активным электродом) 3.8%, что соответствует скорости 22С. Это в 7-8 раз превышает соответствующие максимальные значения, достигаемые с помощью тонкопленочной ячейки C/ PbO_2 , работающей в тех же условиях. После начального периода активации характеристики системы C/ PbO_2 -нанопроволока остаются постоянными и не проявляют признаков ухудшения в течение более чем 5000 циклов. Для сравнения: тонкопленочная система C/ PbO_2 демонстрирует 50%-ное снижение ее характеристик в аналогичных условиях.

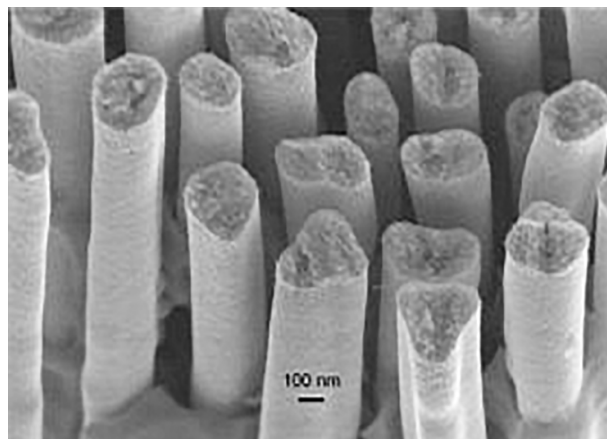


Рис. 6. Морфология поверхности электрода PbO_2 -нанопроволока [24]

Fig. 6. The morphology of the surface of the electrode PbO_2 -nanowire. Taken from Ref. [24]

В работе [25] описываются синтез и характеристики высокоаморфного диоксида свинца и его использование в гибридном электрохимическом конденсаторе C/ PbO_2 . Высокоаморфный диоксид свинца с небольшим количеством β - PbO_2 был синтезирован гальваностатическим осаждением из ацетатного раствора. Гибридный суперконденсатор был сконструирован с PbO_2 в качестве положительного электрода, в то время как активированный уголь в качестве отрицательного электрода. Морфологию материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, а их структуру

характеризовали с помощью метода рентгеновской дифракции. Электрохимические характеристики гибридного электрохимического конденсатора с синтезированным PbO_2 изучали с помощью циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда/разряда и электрохимической импедансной спектроскопии. Чтобы показать, что аморфная форма диоксида свинца была преобладающей, результаты сравнивали с высококристаллическим β - PbO_2 . Гибридный электрохимический конденсатор с синтезированным материалом обладает гораздо большей удельной ёмкостью, более высокой удельной энергией и мощностью, чем высококристаллический. Значения удельной ёмкости, полученные для суперконденсатора с аморфным PbO_2 , более чем в два раза выше, чем для суперконденсатора с высококристаллическим β - PbO_2 . Кроме того, длительные циклы не влияли на электрохимические свойства этого гибридного электрохимического конденсатора, что делает его интересным устройством накопления энергии.

Гибридный электрохимический конденсатор PbO_2/AC с плотностью энергии до $49.4 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, плотностью мощности $433.2 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и удельной ёмкостью $135.2 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ содержал положительный электрод, полученный электроосаждением PbO_2 на трехмерном пористом титане ($3D$ - Ti/PbO_2) [26]. Высокая электрохимическая активная поверхность $3D$ - Ti/PbO_2 привела к высокой удельной ёмкости, что делает его пригодным для использования в качестве положительного электрода в гибридном устройстве PbO_2/AC . Изготовленный гибридный электрохимический конденсатор продемонстрировал хорошие энергетические характеристики с сохранением плотности энергии $30 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности мощности $2078 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$. Он также продемонстрировал превосходную стабильность при циклировании с сохранением ёмкости 99.2% после 1000 циклов [26].

Можно отметить еще один вариант гибридного суперконденсатора. Он представляет собой систему, состоящую из элек-

трохимически синтезированного полианилина ($PANI$) и диоксида свинца ($PANI/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 0.5 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4/PbO_2$). При постоянном токе заряда/разряда этого элемента были получены средний потенциал разряда 1.1 В , удельная ёмкость $50 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, удельная энергия $55 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ и скорость саморазряда 2.2% в день [27].

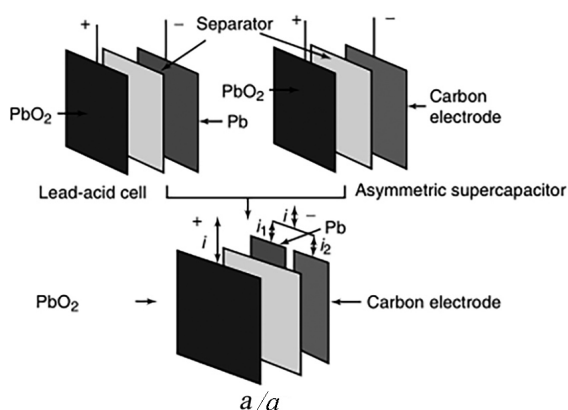
Еще одна стратегия повышения плотности энергии гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » заключается в снижении его массы. Действительно, общая масса гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » в основном определяется массой положительного электрода и, в частности, токоподвода, который по-прежнему изготавливается из металлического свинца. Значительный выигрыш в массе даст углеродная подложка, на которую наносится толстая пленка Pb или Pb - Sn . По сравнению с массивными свинцово-оловянными решетками такой слоистый токоъемник может достигать $1/10$ по массе с хорошими показателями циклируемости в $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [28].

В работе [15] PbO_2 электроосадили на графитовую подложку (положительный электрод), в качестве отрицательного электрода использовали активированный уголь для создания гибридного суперконденсатора PbO_2/AC . Суперконденсатор PbO_2/AC может работать от 1.88 до 0.65 В и обеспечивает удельную ёмкость $63.2 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ (в расчете на массу двух активных материалов) при токе разряда $150 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ (скорость $5C$). Гибридная система обладает привлекательной энергетической эффективностью. Удельная энергия достигает $27 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при удельной мощности $152 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$, а при мощности $691 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ энергия остается на уровне $18 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Использование графитового токоъемника также обеспечивает стабильность электрода в среде H_2SO_4 . После 3000 глубоких циклов при температуре ниже 10°C ёмкость снижается только на 20% от первоначального значения.

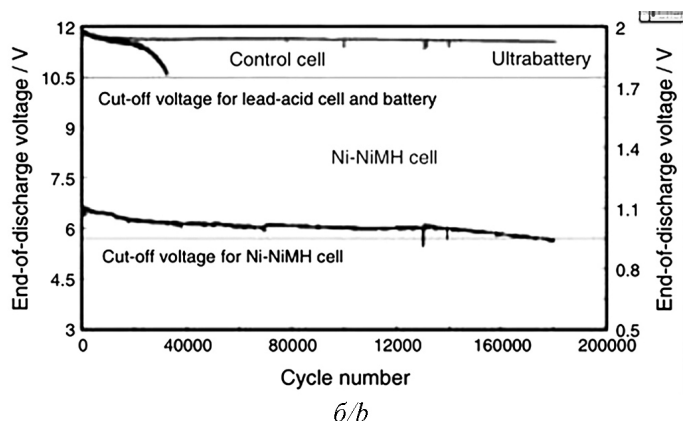
Похожая концепция была разработана L. T. Lam и R. Louey [29] (CSIRO Energy Technologies, Австралия): добавление уг-

леродного суперёмкостного отрицательного электрода к фарадеевскому Pb-губчатому отрицательному электроду (рис. 7) позволило получить так называемую ультрабатарею. Можно надеяться, что углеродный суперёмкостный отрицательный электрод повысит мощность и срок службы свинцово-кислотной батареи, действуя в качестве буфера во время заряда и разряда. Для достижения этой цели следует исключить выделение водорода на комбинированном Pb-C отрицательном электроде, поскольку это может привести к постоянной потере воды (такое же явление может иметь место в клапанно-регулируемой свинцово-кислотной бата-

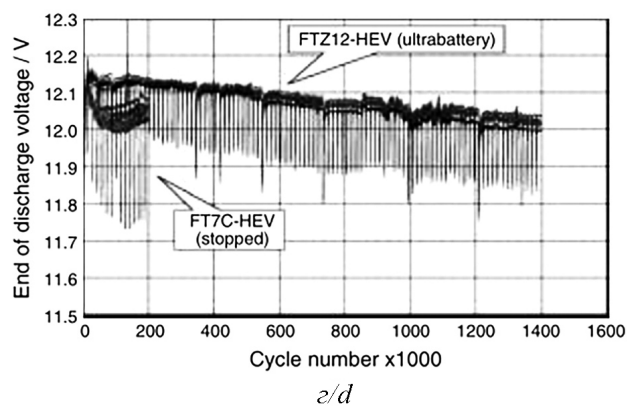
рее VRLA) [30]. С этой целью применяют добавку для уменьшения тока выделения водорода на углеродном электроде до уровня, характерного для свинцово-кислотной отрицательной пластины. Была продемонстрирована ультрабатарея ёмкостью 30 А·ч с более чем 100 тыс. циклами. Анализ затрат показал значительные преимущества по сравнению с конкурирующими технологиями хранения энергии. Эти ультрабатареи могут производиться и перерабатываться на существующих заводах по производству и утилизации свинцово-кислотных аккумуляторов. В 2007 г. было подписано соглашение о коммерциализации и распространении UltraBat-



e/c



б/б



д/д

Рис. 7. Схематический вид UltraBattery (а), циклический ресурс UltraBattery по сравнению с никель-металлогидридной (NiMH) батареей при тестировании EUCAR power assist profile (б), UltraBattery на месте работы (в), изменение напряжения разряда отдельных обычных батарей VRLA и VR UltraBatteries при тестировании, моделирующем работу средних ГЭМ (г) [31, 32]

Fig. 7. Schematic view of the UltraBattery (a), UltraBattery cycling versus NiMH under the EUCAR power assist profile (b), the UltraBattery in place (c), changes in the discharge voltages of individual conventional VRLA batteries and VR UltraBatteries during testing under the simulated, medium-HEV duty (d). Taken from Ref. [31, 32]

tery между японской компанией Furukawa Battery Company и американским производителем East Penn. Эта UltraBattery использовалась в гибридном электромобиле (ГЭМ) (средний ГЭМ и микроГЭМ), а рабочие характеристики были опубликованы в ряде работ [31, 32], демонстрируя преимущества конструкции по сравнению со стандартными батареями VLRA (см. рис. 7).

В [33] исследован гибридный суперконденсатор PbO_2 /активированный уголь (АС) в H_2SO_4 с токосъемником из углеродной пены. Гибрид PbO_2 /АС разработан с электроосажденной тонкой пленкой PbO_2 в качестве положительного электрода. Кривая разряда показывает ёмкостные характеристики в диапазоне от 1.88 В до 0.65 В. Гибридная система демонстрирует отличные энергетические характеристики, с удельной энергией $43.6 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности мощности $654.2 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$. Использование токосъемника из угольной пены обеспечивает стабильность электрода PbO_2 в среде H_2SO_4 . После 2600 циклов при высокой скорости заряда/разряда 15С ёмкость практически не меняется от своего первоначального значения.

Хотя сборка гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » описана лишь в немногих статьях [6, 17, 34, 35], некоторые компании уже предлагают продукты, основанные на этой технологии. Фирма Axion Power International Inc. [36] предлагает гибридное устройство, известное как аккумулятор (батарея) PbC° , в котором используется стандартный положительный электрод из свинцово-кислотной батареи и отрицательный суперконденсаторный электрод на основе углерода ($S_{уд} = 1500 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$). Батарея представляет собой герметичный блок и практически не требует обслуживания, что снижает эксплуатационные расходы. К тому же ее можно утилизировать в существующих установках для утилизации свинцово-кислотных аккумуляторов. Кроме того, технологичность батарей PbC совершенствуется точно так же, как для существующих свинцово-кислотных аккумуляторов, тем самым исключая крупные капиталовложения для создания новых

аккумуляторных батарей. Быстрый заряд/разряд и высокая выходная мощность батареи PbC соответствуют требованиям к гибридным электромобилям. Считается, что технология PbC может заполнить нишу между передовыми технологиями батарей и передовыми суперконденсаторами в профиле энергия/мощность/стоимость. В настоящее время компания работает над созданием стартовых батарей с более высокой мощностью с улучшенными характеристиками «холодного старта», более высокой энергией и более долговечными батареями при длительном циклировании.

ГИБРИДНЫЕ УСТРОЙСТВА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Гибридные устройства на основе АУ и оксида/гидроксида никеля в качестве соответственно отрицательного и положительного электродов в щелочном электролите были впервые описаны научными группами из России в конце 1990-х годов и разрабатываются фирмами ООО «Элит» (г. Курск) [37, 38], а также ЗАО «Эсма» и ЗАО «Элтон» (г. Троицк) [39, 40]. Эти устройства состояли из обычного ёмкостного углеродного электрода и фарадеевского Ni-оксидного электрода, аналогично используемому в Ni-Cd или никель-металлогидридной батареях. Интересно, что эти системы выпускаются промышленно. Основные характеристики гибридного суперконденсатора фирмы «Элит»: удельная энергия $4\text{--}5.1 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, удельная мощность $1300\text{--}2300 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$. Максимальная удельная энергия гибридного суперконденсатора фирмы «Эсма» составила $11 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Ёмкость этого конденсатора практически равна ёмкости отрицательного электрода и существенно выше ёмкости соответствующего двойнослойного конденсатора (ДСК). Ресурс работы определяется положительным электродом, где происходят процессы деградации. Использование оксидно-никелевого электрода улучшает рабочие характеристики (более высокие напряжение ячейки и удельная энергия) по сравнению с симметричной ячейкой, где оба электро-

да изготовлены из углерода. Информацию о характеристиках этих систем можно также найти в обзорах по ЭК [41–43]. Следует отметить, что эти устройства, подобные устройству «АУ/PbO₂», ведут себя скорее как аккумулятор, нежели классический электрический двухслойный конденсатор. Фактически на зарядно-разрядных кривых такого гибридного устройства потенциал отрицательного АУ электрода циклировался линейно в широком диапазоне потенциалов, в то время как положительный никель-оксидный электрод незначительно изменялся во время заряда и разряда. Это показано на рис. 8 для устройств, изготовленных из АУ (отрицательный электрод) и пеноникеля (положительный электрод) [44].

Коммерциализация ячейки фирмы ЗАО «Эсма» и интерес к ЭК стимулировали исследования этой системы. Исследования в основном были направлены на получение оксида никеля различными способами, на использование различных подложек для осаждения оксида металла, а также использование электродов, где никель в положительном электроде заменен кобальтом, марганцем или цинком, что приводит к следующим составам электродов: (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂ [45] и (Ni,Zn,Co)Co₂O₄ [46]. Альтернативно никель в электроде может быть полностью заменен наноструктурированным гидроксидом кобальта [47, 48] или оксидом висмута [49].

До сих пор с окислительно-восстановительным потенциалом в пределах 0.1–0.6 В (относительно насыщенного каломельного электрода сравнения *SCE*) соединения на основе Ni, такие как NiO [50, 51], Ni(OH)₂ [52, 53], NiMoO₄ [54], NiCoO₂ [55], Ni₃S₂ [56] и их гибриды с проводящим углеродом или полимерами по-прежнему являются наиболее популярными катодными материалами для водных щелочных гибридных суперконденсаторов.

Например, электрод «оксид/гидроксид никеля» получали путем химического осаждения в ванне на подложке из пеноникеля из раствора сульфата никеля [44]. Альтер-

нативно иерархический оксид никеля с макропористой морфологией, подобной цветку, синтезировали темплат-методом с коммерчески доступным блок-сополимером [57].

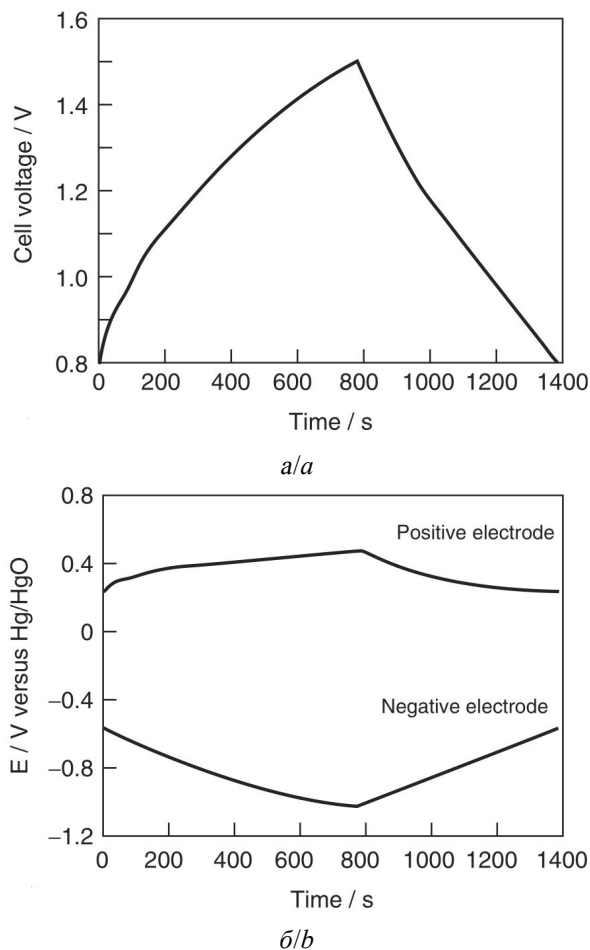


Рис. 8. Изменение напряжения ячейки (а) и положительного и отрицательного электрода в отдельности при постоянноточковом заряде/разряде гибридного конденсатора (б) [44]

Fig. 8. Variation in the cell voltage (a) and the individual positive and negative electrodes during constant current charge/discharge of the hybrid capacitor (b). Taken from Ref. [44]

В обзоре [58] описывается получение оксидно-никелевого электрода путем электрохимической пропитки металлической основы гидроксидом никеля.

Одним из недостатков гибридного устройства по сравнению с симметричным конденсатором является меньшая удельная мощность. В одном из ранних исследований конденсатора «АУ/оксид никеля» оксид

никеля смешивали с АУ для повышения плотности мощности [59]. Благодаря новому композиционному материалу (АУ + оксид никеля) скоростные качества гибридного конденсатора были немного улучшены по сравнению с системой, использующей только оксид никеля для положительного электрода.

Благодаря быстрому развитию нанотехнологий комплексные электрохимические свойства были значительно улучшены по сравнению с первым щелочным гибридным суперконденсатором ($\approx 15 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$).

М. S. Kolathodi с соавторами [50] сообщили о щелочном устройстве на основе нановолокон NiO и активированного угля, которое обеспечивало высокую плотность энергии, равную $43.75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, и продемонстрировало длительный срок службы, равный 5000 циклам.

Другое устройство, о котором сообщил J. Yan с соавторами [60], содержало Ni(OH)₂/графеновый катод и пористый графеновый анод (рис. 9).

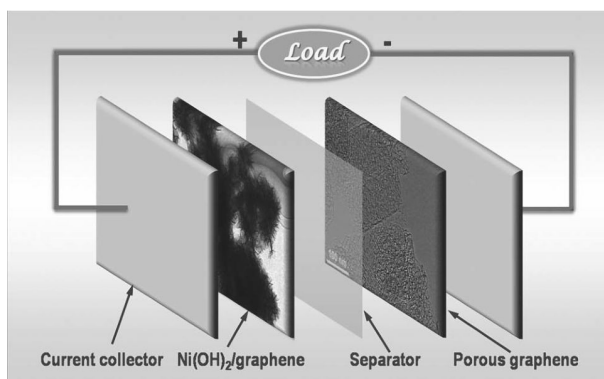


Рис. 9. Схематическая иллюстрация изготовленного асимметричного суперконденсатора на основе Ni(OH)₂/графенового композита в качестве положительного электрода и пористого графена в качестве отрицательного электрода в 6 М водном электролите KOH [60]

Fig. 9. Schematic illustration of the as-fabricated asymmetric supercapacitor device based on Ni(OH)₂/graphene composite as the positive electrode and porous graphene as the negative electrode in 6 M aqueous KOH electrolyte. Taken from Ref. [60]

Катод из иерархического цветоподобного гидрооксида никеля на графеновых листах (рис. 10) был получен легким и эко-

номически эффективным микроволновым методом. Из-за своей уникальной структуры катода и анода оба эти материала демонстрируют превосходную электрохимическую активность. Оптимизированный асимметричный суперконденсатор может обратимо работать в области напряжений 0–1.6 В и с максимальной удельной ёмкостью $218.4 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ и высокой энергетической плотностью $77.8 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Кроме того, суперконденсаторное устройство Ni(OH)₂, графен/пористый графен демонстрирует превосходный длительный срок службы: удельная ёмкость сохраняется на 94.3% после 3000 циклов.

В работе [61] демонстрируется асимметричный суперконденсатор с высокой плотностью энергии с наноразмерными хлопьями из оксида никеля в качестве катода и восстановленного оксида графена в качестве анода. Наноразмерные хлопья из оксида никеля на гибкой подложке из углеродной ткани синтезированы с использованием гидротермального метода (рис. 11).

Листы из восстановленного оксида графена были осаждены на трехмерную (3D) пеноникелевую основу путем гидротермической обработки пеноникеля в растворе оксида графена (рис. 12).

Наноструктурированные электроды обеспечивают большую эффективную площадь поверхности. Предложенный асимметричный суперконденсатор работает с напряжением 1.7 В и достигает ёмкости $248 \text{ мФ}\cdot\text{см}^{-2}$ (удельная ёмкость $50 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$) при плотности тока заряда/разряда $1 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и максимальной удельной энергии $39.9 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ (в расчете на общую массу активного материала 5.0 мг). Кроме того, устройство показало отличную циклируемость в 1.0 М электролите KOH при плотности тока $5 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ с сохранением ёмкости на 95% после 3000 циклов.

С целью повышения плотности мощности и энергии был изготовлен суперконденсатор с наноструктурированным электродом из гидроксида никеля/углеродных нанотрубок (Ni(OH)₂/УНТ(CNT)) [62]. Этот

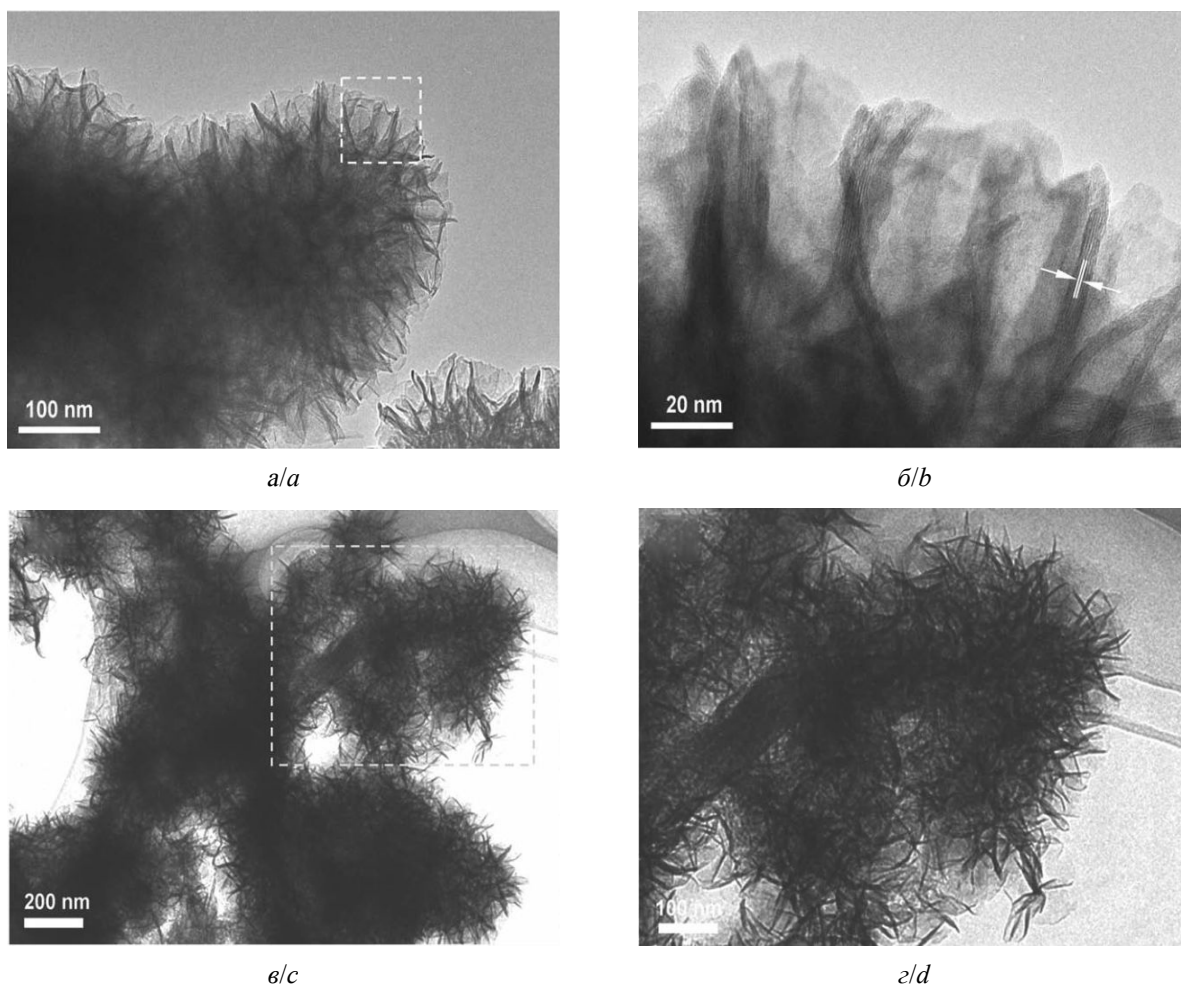


Рис. 10. ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) изображения композитов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (*a*, *b*) и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /графен (*c*, *d*); *b* и *d* – более высокие увеличения областей, выделенных квадратами в *a* и *c* соответственно [60]
 Fig. 10. TEM (transmission electron microscopy) images of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (*a*, *b*) and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /graphene composite (*c*, *d*); *b* and *d* are higher magnifications of the square frame regions in *a* and *c*, respectively. Taken from Ref. [60]

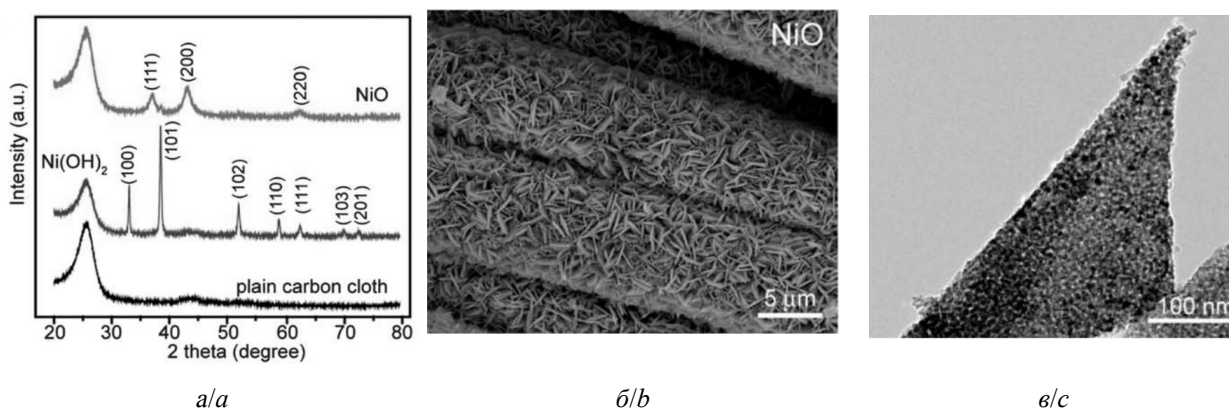


Рис. 11. Рентгенограммы подложки из простой углеродной ткани, свежеприготовленной пленки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до и после отжига (*a*); СЭМ-изображение наноразмерных частиц NiO , выращенных на углеродной ткани (*b*); ПЭМ-изображение, полученное на краю пористого наноразмерного слоя NiO (*c*) [61]

Fig. 11 XRD diffraction patterns of a plain carbon cloth substrate, as-prepared $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film before and after post annealing (*a*); SEM image of NiO nanoflakes grown on a carbon cloth (*b*); TEM image collected at the edge of a porous NiO nanoflake (*c*). Taken from Ref. [61]

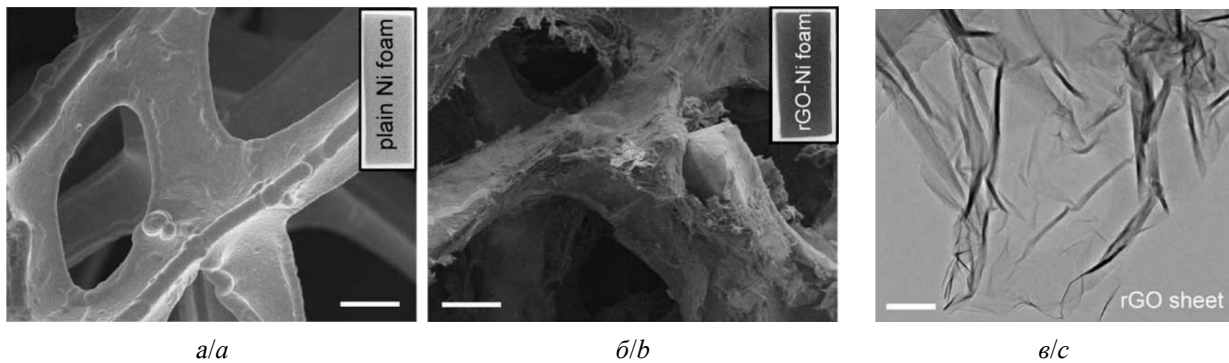


Рис. 12. СЭМ-изображения простой Ni-пены (а) и rGO-декорирующей Ni-пены (б), масштабная линейка 50 мкм. ПЭМ-изображение листов rGO, собранных с rGO/Ni-пена электрода (в), масштабная линейка 200 нм [61]
 Fig. 12. SEM images of plain Ni foam (a) and rGO decorated Ni foam (b), scale bars are 50 μm. TEM image of rGO sheets collected from the rGO/Ni foam electrode (c), scale bar is 200 nm. Taken from Ref. [61]

Ni(OH)₂/УНТ электрод содержит слой хлопьев Ni(OH)₂ на пучках УНТ, непосредственно выращенных на пеноникеле (ПН (NF)), с очень высокой загрузкой, которая по площади составляла 4.85 мг·см⁻² для Ni(OH)₂ (рис. 13).

Ni(OH)₂/УНТ/ПН электрод демонстрирует наивысшую удельную ёмкость 3300 Ф·г⁻¹ и максимальную ёмкость на единицу площади, которая составляет 16 Ф·см⁻². Асимметричный суперконденсатор с использованием электрода Ni(OH)₂/УНТ/ПН в качестве положительного электрода в сборке с отрицательным электродом из активированного угля (АС) может достичь высокого напряжения элемента 1.8 В и плотности энергии до 50.6 Вт·кг⁻¹, что более чем в 10 раз выше, чем у традиционных электрохимических двухслойных конденсаторов.

В работе [63] предлагается выращивать нанопластины Ni(OH)₂ (рис. 14) и наночастицы RuO₂ на высококачественных графеновых листах с целью максимизации ёмкости этих материалов.

Затем был сконструирован Ni(OH)₂/графеновый электрод с RuO₂/графеновым электродом, чтобы получить высокопроизводительный асимметричный суперконденсатор с высокой плотностью энергии и мощности, работающий в водном растворе при напряжении ~1.5 В. Асимметричный суперконденсатор обладает значительно большей плотностью энергии, чем симметричные су-

перконденсаторы RuO₂ – RuO₂ или асимметричные суперконденсаторы на основе RuO₂–углерод или Ni(OH)₂–углерод. Высокая плотность энергии ~48 Вт·ч·кг⁻¹ при плотности мощности ~0.23 кВт·кг⁻¹ и высокая плотность мощности ~21 кВт·кг⁻¹ при плотности энергии ~14 Вт·ч·кг⁻¹ были достигнуты в асимметричном суперконденсаторе с электродами Ni(OH)₂/графен и RuO₂/графен. Таким образом, комбинация металл-оксид/графен и металл-гидроксид/графен гибридных материалов для асимметричных суперконденсаторов представляет новый подход для высокоэффективного накопления энергии.

Пористые полые наносферы (или сферические оболочки) [64], изготовленные из нанолистов NiO, синтезированы, и испытаны электрохимические характеристики электродов, изготовленных из этих материалов для суперконденсаторов. Подготовка листовых полых сфер NiO начинается с синтеза полистирольных наносфер с карбоксильной группой (CPS) с последующей двухэтапной процедурой активации и последующим химическим никелированием ядер CPS для получения наночастиц CPS@Ni. Наносферы CPS@Ni превращаются в NiO путем прокалывания при высоких температурах. Электрохимические испытания электродов, изготовленных из полых сфер из нанолиста NiO, имеют улучшенную обратимую ём-

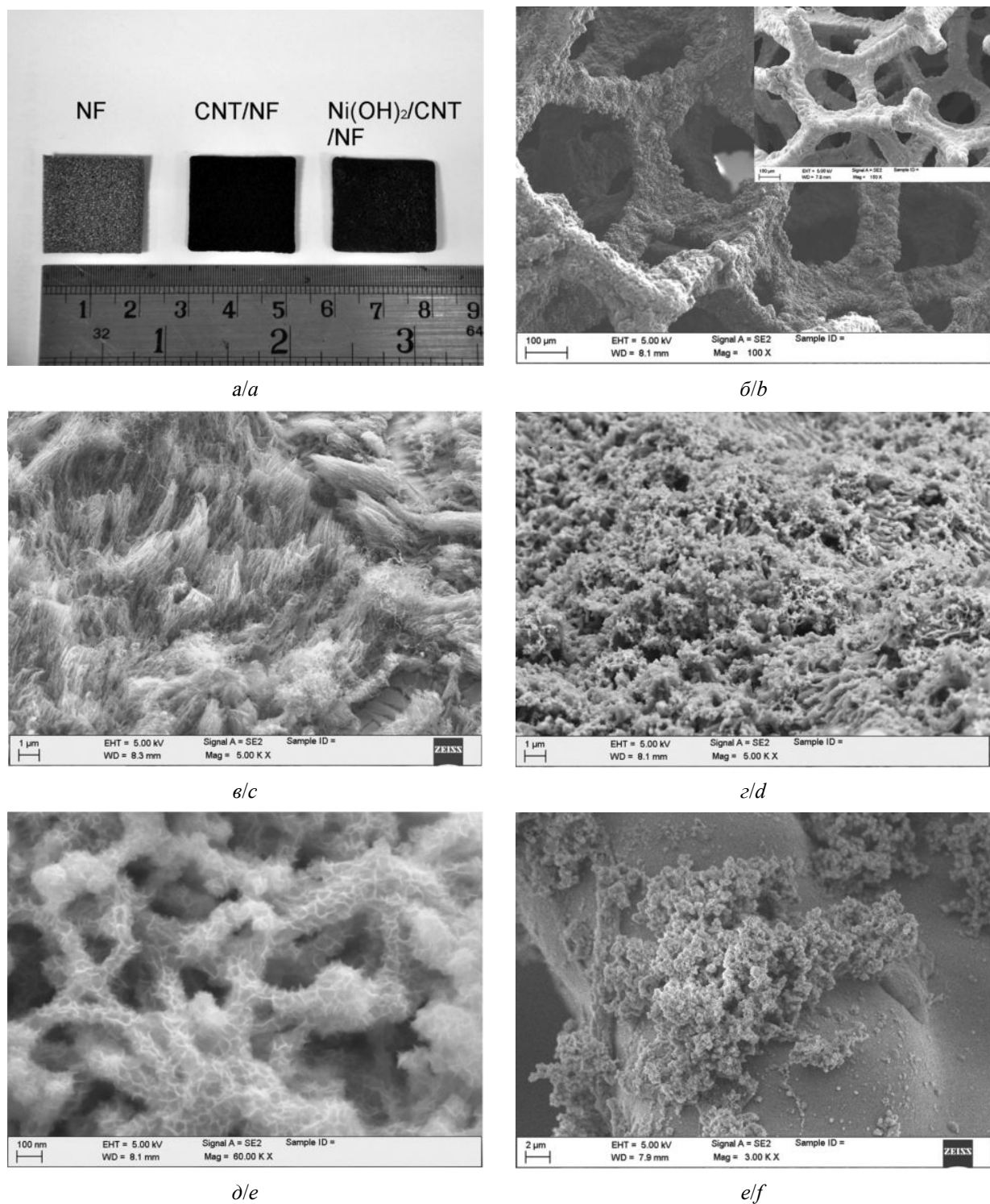


Рис. 13. Фотография пены Ni размером 2 см × 2 см, подложки УНТ/ПН размером 2 см × 2 см и электрода Ni(OH)₂/УНТ/ПН размером 2 см × 2 см (а), и изображения СЭМ из ПН после роста УНТ. На вставке показаны: исходный ПН (б), УНТ, выращенные на ПН (в), Ni(OH)₂, нанесенный на УНТ/ПН (г,д), и Ni(OH)₂, непосредственно нанесенный на ПН без УНТ (е) [62]

Fig. 13. Photograph of a 2 cm×2 cm Ni foam, a 2 cm×2 cm CNT/NF substrate, and a 2 cm×2 cm Ni(OH)₂/CNT/NF electrode (a), and SEM images of NF after CNT growth, inset: pristine NF (b), CNTs grown on NF (c), Ni(OH)₂ deposited on CNT/NF (d, e), and Ni(OH)₂ directly deposited on NF without CNT support (f). Taken from Ref. [62]

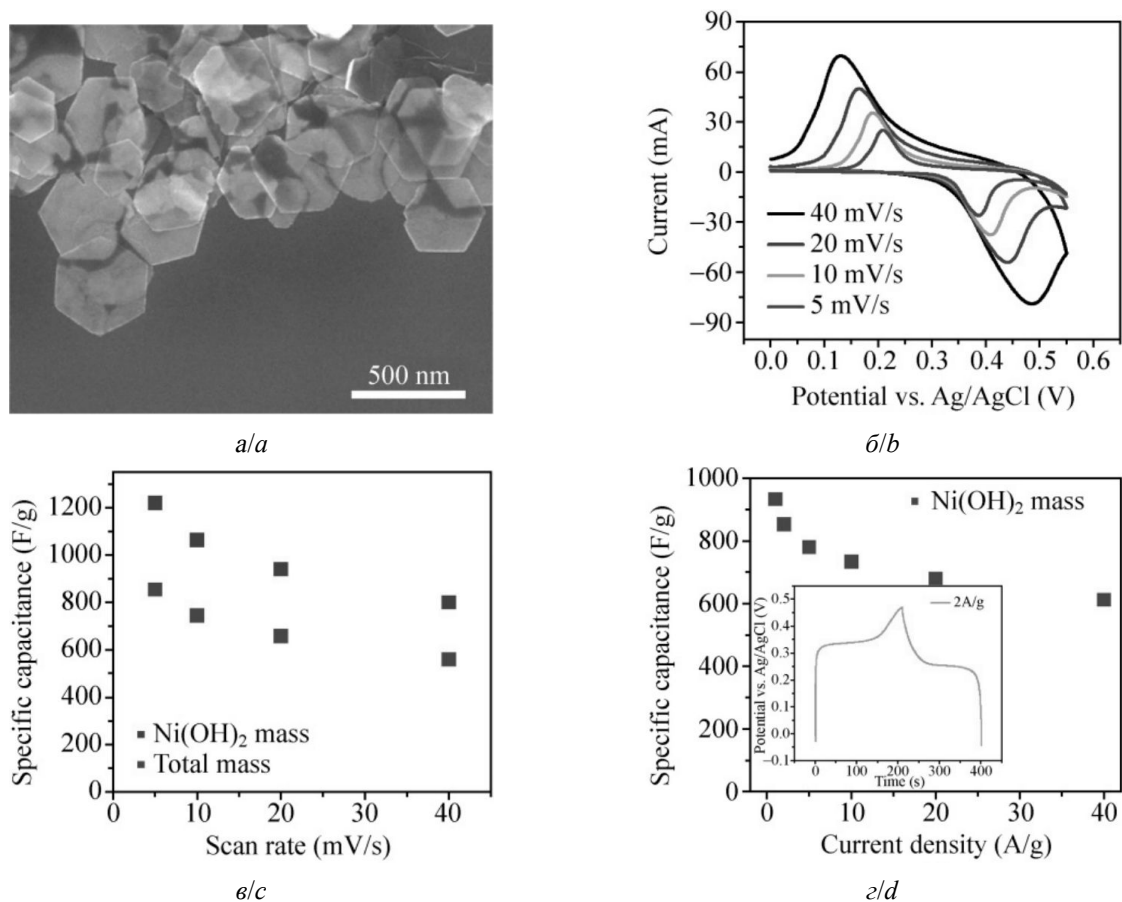


Рис. 14. Ni(OH)₂/графеновый гибридный материал: СЭМ-изображение нанопластинок Ni(OH)₂, выращенных на графеновых листах (а); хроновольтамперометрические кривые электрода из Ni(OH)₂/графенового гибрида при различных скоростях сканирования в 1 моль/л KOH (б); средняя удельная ёмкость гибридного электрода Ni(OH)₂/графен при различных скоростях сканирования на основе данных хроновольтамперометрии (в); средняя удельная ёмкость гибридного электрода Ni(OH)₂/графен при различных плотностях гальваностатического заряда и тока разряда (г). На вставке показана кривая гальваностатического заряда и разряда гибридного Ni(OH)₂/графен-электрода при плотности тока 2 А·г⁻¹ [63]

Fig. 14. Ni(OH)₂/graphene hybrid material: SEM image of Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene sheets (a); CV curves of Ni(OH)₂/graphene hybrid at various scan rates in 1 mol/L KOH (b); average specific capacitance of Ni(OH)₂/graphene hybrid at various scan rates based on CV data (c); average specific capacitance of Ni(OH)₂/graphene hybrid at various galvanostatic charge and discharge current densities (d). Inset shows a galvanostatic charge and discharge curve of Ni(OH)₂/graphene hybrid at a current density of 2 A·g⁻¹. Taken from Ref. [63]

кость 600 Ф·г⁻¹ после 1000 циклов при высокой плотности тока 10 А·г⁻¹ (рис. 15).

Считается, что хорошие электрохимические характеристики этих электродов объясняются улучшенным транспортом иона OH⁻ в пористых сетчатых структурах из полых сфер, в которых случайным образом ориентированы NiO нанопластики.

Х. W. D. Lou с соавторами [54] разработали тройные электроды из нанопластика/нанопроволоки NiMoO₄ (рис. 16, а, б) на разных подложках. Полученный щелоч-

ной гибридный суперконденсатор NiMoO₄/активированный уголь обеспечивает достаточно высокую плотность энергии и мощности (60.9 Вт·ч·кг⁻¹ при 850 Вт·кг⁻¹ и 41.1 Вт·ч·кг⁻¹ при 17002 Вт·кг⁻¹), как показано на рис. 16, в.

С использованием преимущества массива нанопроволок и синергетического взаимодействия между NiO и CuO на наноразмере был разработан и изготовлен уникальный интегрированный катод из мезопористой матрицы нанопроволок из оксида

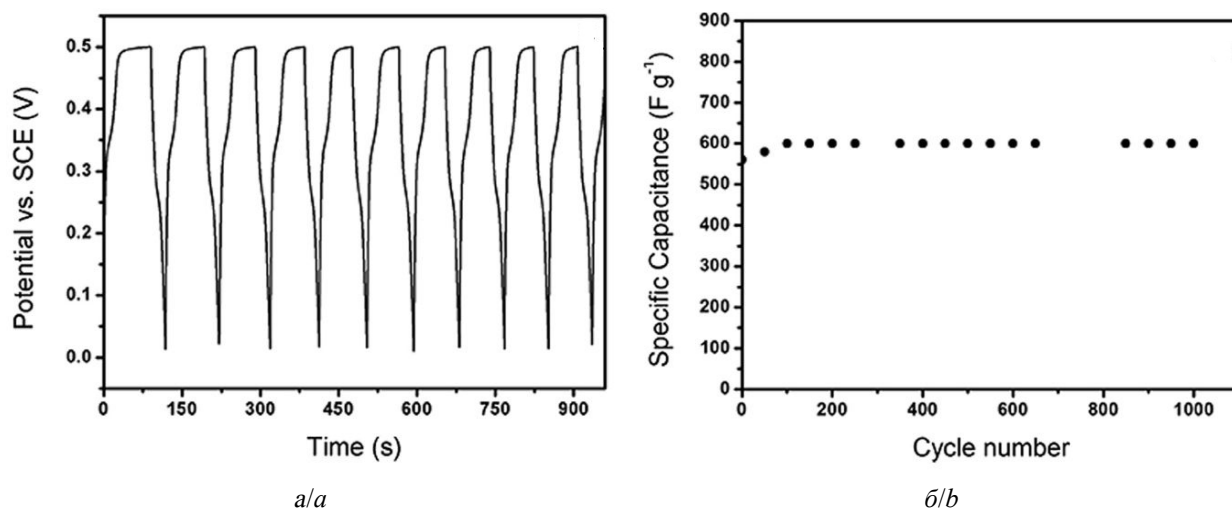


Рис. 15. Гальваностатические кривые заряда и разряда электродов из полых сфер NiO при плотности тока 10 А·г⁻¹ (а). Средняя удельная ёмкость в зависимости от количества циклов электродов из полых сфер NiO при плотности тока 10 А·г⁻¹ (б) [64]

Fig. 15. Galvanostatic charge and discharge voltage profiles of NiO hollow spheres at a current density of 10 A·g⁻¹ (a). Average specific capacitance retention versus cycle number of NiO hollow spheres at a current density of 10 A·g⁻¹ (b). Taken from Ref. [64]

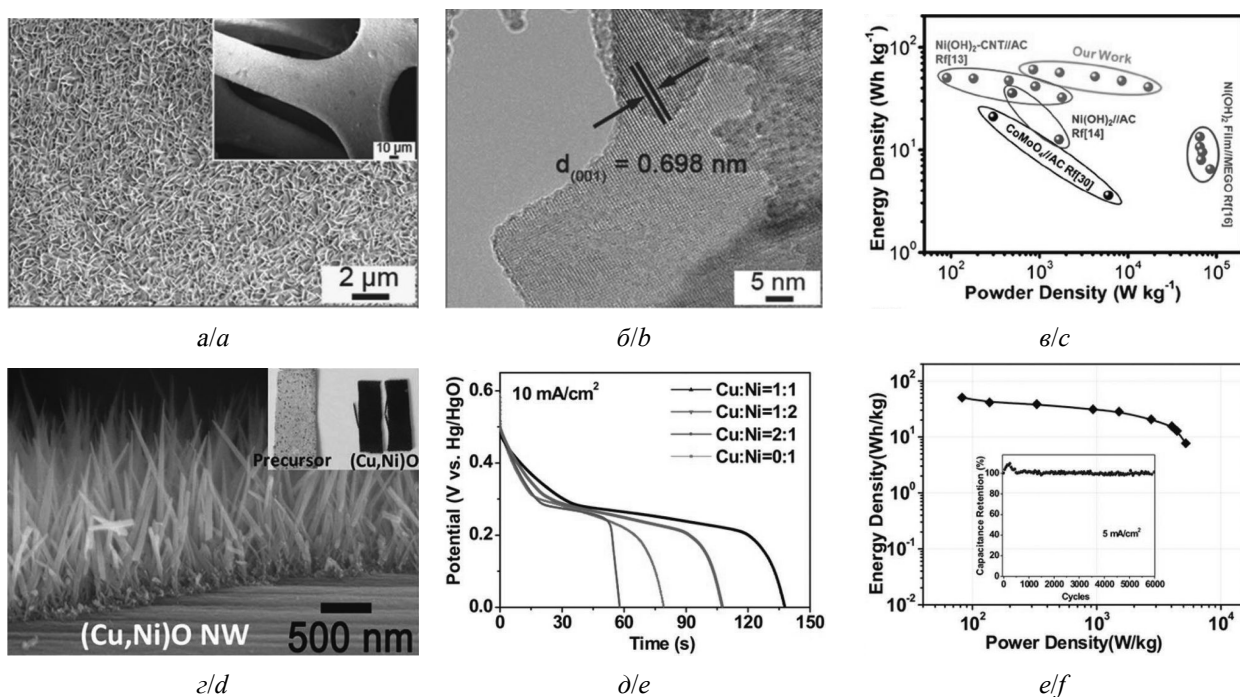


Рис. 16. СЭМ (а) и HRTEM (б) изображения наноллистов NiMoO₄ (NMO-NS). Рагоне диаграмма NMO-NS/AC щелочных гибридных устройств (в) [54]. СЭМ-изображение массива нанопроволок (Cu, Ni)O (д); разрядные кривые (е); Рагоне диаграмма/характеристики циклирования (Cu, Ni)O/AC щелочного гибридного устройства (е) [65]

Fig. 16. SEM (a) and HRTEM (b) images of NiMoO₄ nanosheets (NMO-NS). Ragone plots of NMO-NS/AC alkaline BSH device (c) [54]. SEM image of (Cu,Ni)O nanowire array (d). Discharge curves (e), Ragone plot/cycling performance of (Cu,Ni)O/AC alkaline BSH (f). Taken from Ref. [65]

меди (никеля (Cu, Ni) O) (рис. 16, *з*) [65]. Электрическая проводимость и электроактивность этого гибридного электрода могут легко регулироваться путем изменения отношения Cu:Ni (рис. 16, *д*), и оптимизированный электрод достиг высокой ёмкости $\approx 260 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Гибридный щелочной суперконденсатор (Cu, Ni)O//AC продемонстрировал отличные рабочие характеристики с точки зрения высокой плотности энергии ($50.3 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$), высокой плотности мощности ($5313.4 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$) и превосходной стабильности при циклировании (100% сохранение ёмкости после 6000 циклов), как показано на рисунке 16, *е*.

В работе [66] предлагается материал для суперконденсатора, представляющий собой кобальтит никеля в виде нанокристаллов размером 3–5 нм в углеродном аэрогеле, нанесенный на мезопористую матрицу с высокой удельной поверхностью и высокой электропроводностью. Этот материал характеризуется низкой стоимостью и экологической чистотой. Композит кобальтит никель/углеродный аэрогель демонстрирует сверхвысокие ёмкости около $1700 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости сканирования $25 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ в пределах потенциального окна – от 0.05 до 0.5 В в 1 М растворах NaOH. Композит также обладает высокой удельной ёмкостью выше $800 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости сканирования $500 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ и де-

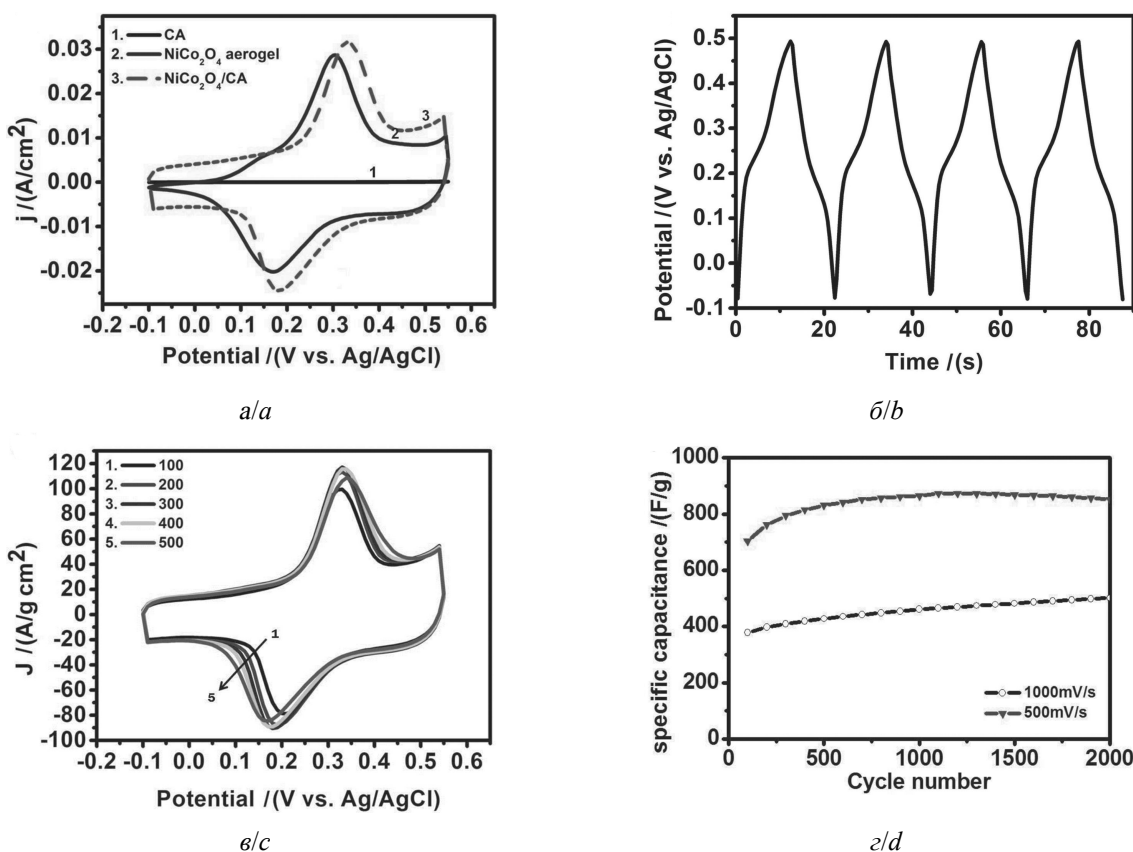


Рис. 17. Циклические вольтамперограммы углеродного аэрогеля, NiCo₂O₄ аэрогеля и NiCo₂O₄/углеродного аэрогеля (*а*). Циклы заряда/разряда NiCo₂O₄/углеродного аэрогелевого композита (*б*). Циклические вольтамперограммы NiCo₂O₄/углеродных аэрогелевых композитов на 100, 200, 300, 400 и 500-м циклах (*в*). Циклическая стабильность NiCo₂O₄/углеродных аэрогелевых композитов при 500 и 1000 мВ/с (*г*) [66]

Fig. 17. Cyclic voltammograms of carbon aerogel, NiCo₂O₄ aerogel, and NiCo₂O₄/carbon aerogel composite (*a*). Charging/discharging cycles of NiCo₂O₄/carbon aerogel composite (*b*). Cyclic voltammograms of NiCo₂O₄/carbon aerogel composites at cycles 100, 200, 300, 400, and 500 (*c*). Cyclic stabilities of NiCo₂O₄/carbon aerogel composites at 500 and 1000 mV/s (*d*). Taken from Ref. [66]

монстрирует незначительную 2.4%-ную потерю ёмкости после 2000 циклов (рис. 17).

Высокие характеристики этого материала объясняются более полным использованием кобальтита никеля для генерации псевдоёмкости, возможно, благодаря композитной структуре, за счет хорошего доступа электролита и легкого переноса носителей заряда, ионов и электронов внутри композитного электрода.

В работе [67] предлагается легкий двухэтапный гидротермальный способ для полу-

чения иерархических однородных полых мезопористых микрогантелей NiCo_2S_4 (*NCS-MD*) для суперконденсаторов (рис. 18).

Физико-химические исследования показывают, что полученные *NCS-MD* с мезопористыми каналами в наноболочках содержат большое количество частиц Co(III) и Ni(III) , имеют большую площадь поверхности ($\approx 80 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)/объем пор ($\approx 0.12 \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Полученный псевдоёмкостный электрод *NCS-MD* с массовой загрузкой 7 мг/см^2 демонстрируют замечательные гравиметриче-

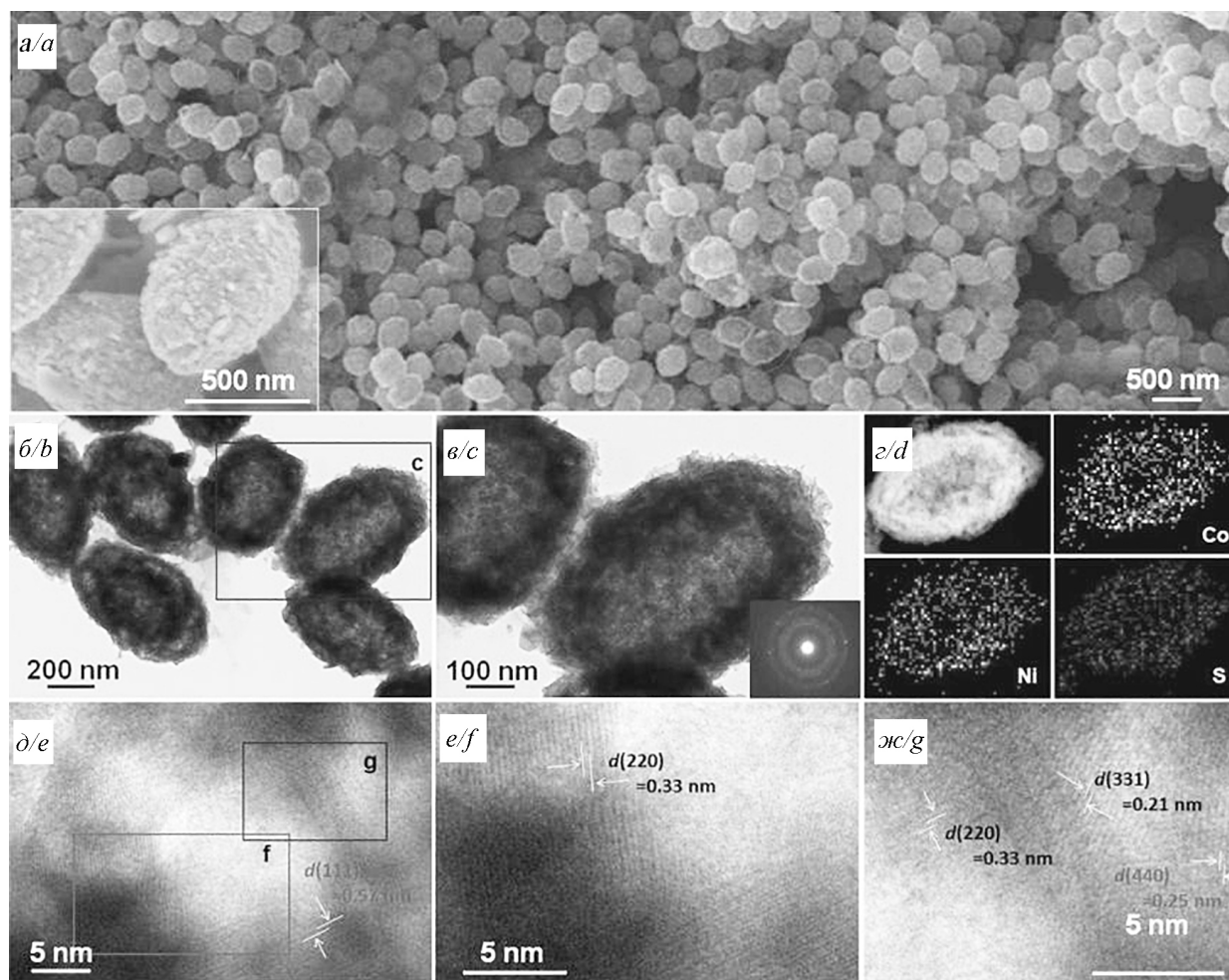


Рис. 18. FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) (a–c), TEM (d–e), HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) (ж, з) – изображения и SAED (Selected area diffraction) – структура (u) полученных полых мезопористых *NCS-MD*. Изображения на рисунках (б–з) взяты из увеличенных прямоугольных областей на рисунках (a–e), как указано в [67]

Fig. 18. FESEM (a–c), TEM (d–f), HRTEM (g, h) images, and SAED pattern (i) of the resultant hollow mesoporous *NCS-MDs*. The images in panels (b–h) are taken from the enlarged rectangular regions in panels (a–g) as indicated. Taken from Ref. [67]

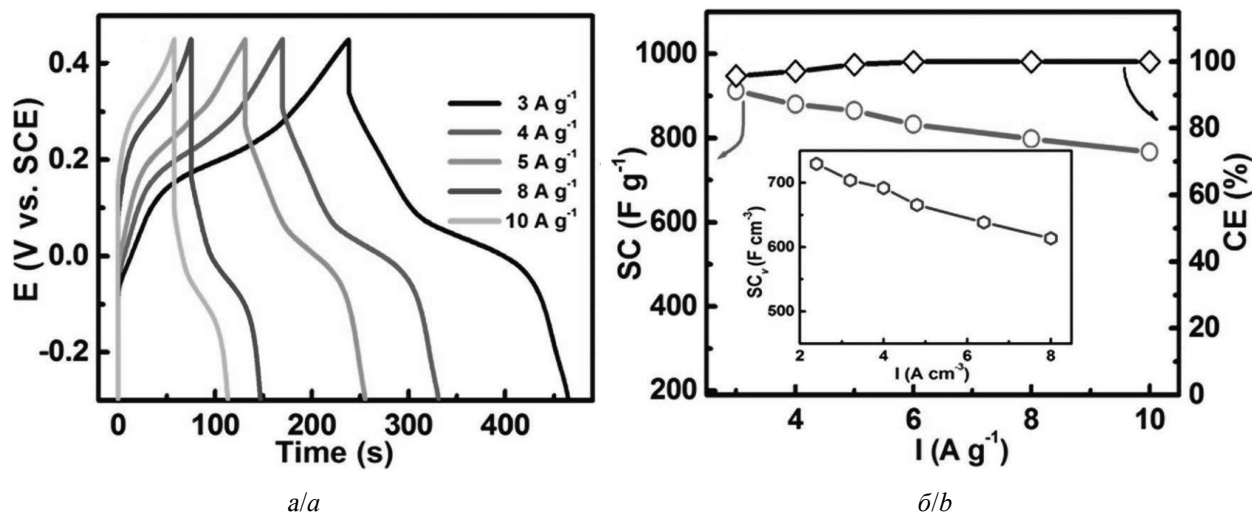


Рис. 19. Типичные профили заряда-разряда (а) и соответствующие удельные ёмкости в зависимости от плотности тока для полого мезопористого электрода *NCS-MD* (б). Вставка на рисунке (б) соответствует удельной ёмкости в зависимости от плотности тока [67]

Fig. 19. Typical charge-discharge profiles (a) and corresponding SCs as a function of current density for the hollow mesoporous NCS-MDs electrode (b). The inset in panel (b) is for the corresponding SCv versus current density. Taken from Ref. [67]

ские/объемные удельные ёмкости $\approx 912 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ ($\approx 729 \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-3}$) при плотности тока $3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ и даже $\approx 767 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ ($\approx 613 \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-3}$) при высокой плотности тока $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 19). Снижение ёмкости на ≈ 13 и $\approx 18\%$ наблюдается в течение 5000 непрерывных циклов при скоростях тока 6 и $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно (рис. 20). Кроме того, гибридное устройство с высокой плотностью энергии, изготовленное с использованием полых *NCS-MD* и активированного угля из биомассы как положительного и отрицательного электродов соответственно, обеспечивает плотность энергии $\approx 35.4 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности мощности $\approx 381.2 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и превосходную электрохимическую стабильность при различных скоростях в течение 11000 циклов.

Эти результаты показывают, что пустотелые мезопористые *NCS-MD* можно использовать в качестве перспективного электрода для гибридных суперконденсаторов следующего поколения.

В [68] сообщается об изготовлении высококачественных однородных полых гетеро-микро-веретенообразных частиц $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ (*NCCS*). Электрод для супер-

конденсаторов, полученный из этих частиц при массовой загрузке $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, обеспечивает псевдоёмкость $\sim 749 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $4 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ и удерживает ее на уровне примерно $620 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $15 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ за счёт

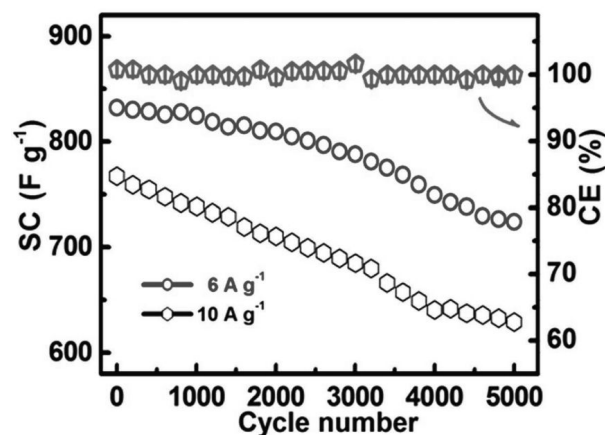


Рис. 20. Циклические характеристики при плотностях тока 6 и $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ и соответствующие данные по ёмкости ($10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$) в течение 5000 последовательных циклов для полого мезопористого электрода *NCS-MD* [67]

Fig. 20. Long-term cycling behaviors at current densities of 6 and $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$, and corresponding CE data ($10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$) over 5000 consecutive cycles for the hollow mesoporous NCS-MDs electrode. Taken from Ref. [67]

синергетического вклада от структурных/композиционных/компонентных достоинств. Кроме того, асимметричное устройство на основе полых гетеро-микро-веретенообразных частиц $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ показало высокую плотность энергии около $33.5 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при удельной мощности $150 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$, а также низкое снижение ёмкости примерно $\sim 0.007\%$ за цикл в течение 5000 циклов при токе $5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$.

В настоящем исследовании [69] представлены синтез и морфологические, структурные и электрохимические характеристики смеси тройных оксидов, содержащей никель, кобальт и олово. Тройной оксид синтезируется методом Печини с последующим нанесением на титановую подложку в виде тонкой пленки. *XRD* и *EDS* исследования подтверждают образование пленки тройного оксида с аморфной природой. *SEM* анализ показывает, что трещины на пленке способствуют увеличению площади поверхности, что является интересной особенностью для электрохимических конденсаторов. Полученный электрод характеризуется удельной ёмкостью $328 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ и сохранением ёмкости 86% в течение 600 циклов. Значения удельной мощности и удельной энергии составили $345.7 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и $18.92 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ соответственно.

Помимо материалов на основе Ni, соединения на основе Co имеют аналогичные плато потенциала, и были тщательно исследованы в качестве катода для щелочного гибридного суперконденсатора [70, 71].

Например, X. Z. Yu с соавторами подготовили новый наноструктурный катод CoMoO_4 -3D графенового типа путем химического осаждения из паровой фазы и последующей гидротермической реакции (рис. 21, а) [72].

Обладая стабильной структурой, высокой электропроводностью и большой площадью поверхности, этот электрод демонстрировал потенциальное плато в пределах $0.1\text{--}0.4 \text{ В}$ и мог даже заряжаться при очень высокой плотности тока $85.71 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$. Полученное в результате устройство CoMoO_4 -3D с графеновым активированным углем показало максимальную удельную энергию $21.1 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ и удельную мощность $4104 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$, а также высокую циклическую способность (87.4% после 10000 циклов).

Оксиды железа являются одними из немногих кандидатов на аноды для перезаряжаемых щелочных батарей (таких как Ni-Fe батареи) из-за их низкой стоимости, экологичности и доступности. Однако применение оксидов железа в щелочных гибридных суперконденсаторах изучалось редко. Недостатками Fe-оксидных анодов

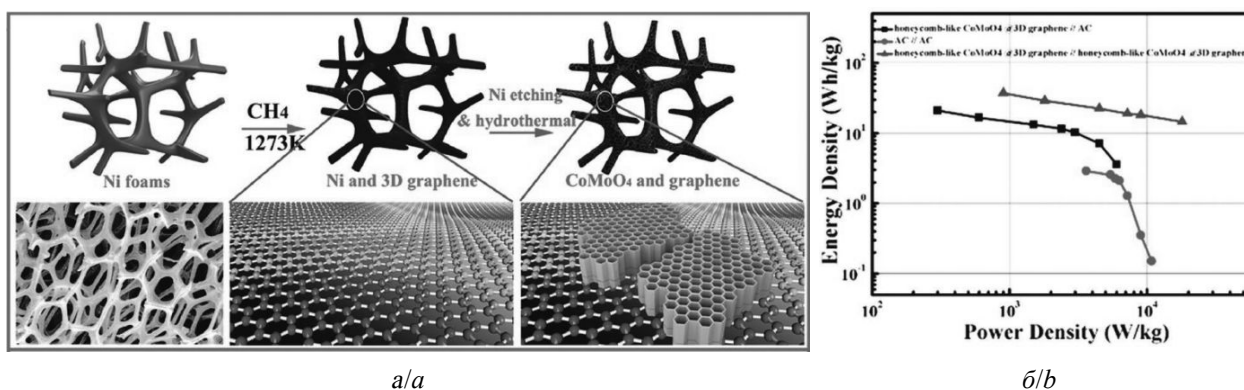


Рис. 21. Схематическое изображение процесса синтеза графенового гибридного электрода CoMoO_4 -3D (а). Рагоне диаграмма CoMoO_4/AC гибридного устройства (б) [72]

Fig. 21. Schematic illustration of the synthesis process of CoMoO_4 -3D graphene hybrid electrode (а). Ragone plot of CoMoO_4/AC BSH (b). Taken from Ref. [72]

являются их сравнительно низкая проводимость и измельчение при циклировании или при высоких плотностях тока (огромное объемное расширение). Для решения этих проблем применялись различные стратегии, такие как проектирование структуры ядро/оболочка и композиты с наноуглеродом/проводящим полимером и т. д. [73–78].

Для создания высокопроизводительного щелочного гибридного устройства на основе Fe группа исследователей [79] предложила использовать защитную углеродную оболочку и синтезировала анод из массива наностержней Fe₃O₄–углеродное связую-

щее. С легким углеродным покрытием объемное расширение и возможная структурная деформация были эффективно ограничены, углеродная оболочка также улучшила электропроводность (рис. 22, а). Чтобы понять электрохимию электродов, систематически исследовали эволюцию компонентов на разных стадиях хроновольтамперометрических измерений и механизм накопления энергии Fe₃O₄-углеродного электрода в КОН электролите. Процесс преобразования «Fe³⁺ ⇌ Fe⁰» во время заряда/разряда был представлен, как показано на рис. 22, б. Этот гибридный электрод работал в под-

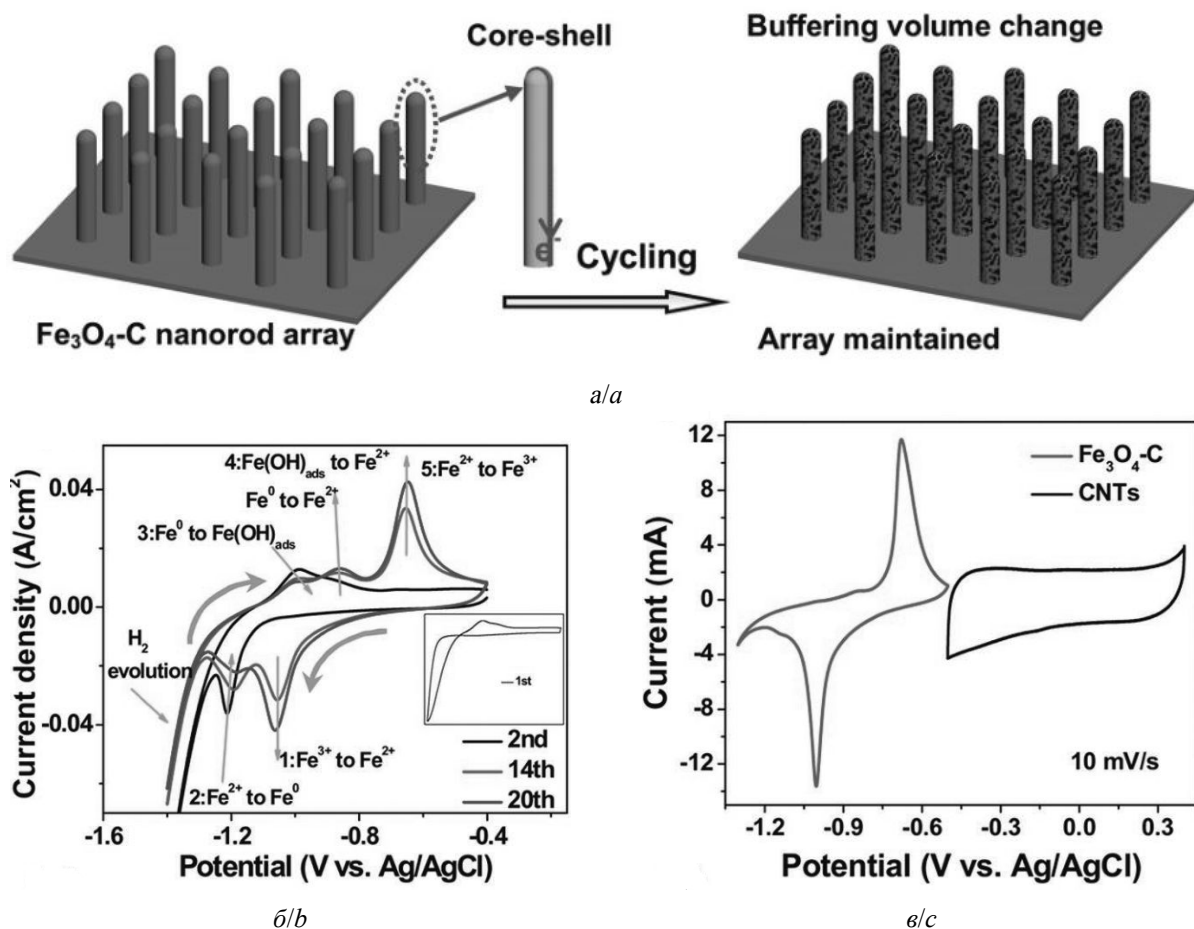


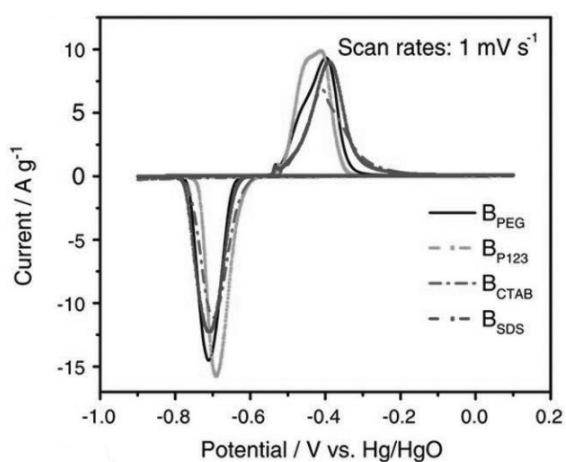
Рис. 22. Схематическое изображение достоинств электрода Fe₃O₄/C (а). Механизм накопления энергии электрода Fe₃O₄/C в электролите КОН (б). Сравнительные хроновольтамперометрические кривые анода Fe₃O₄/C и катода УНТ в трехэлектродных ячейках (в) [79]

Fig. 22. Schematic illustration of Fe₃O₄/C electrode's merits (a). Energy storage mechanism of Fe₃O₄/C electrode in KOH electrolyte (b). Comparative CV curves of Fe₃O₄/C anode and CNTs cathode in three-electrode cells (c). Taken from Ref. [79]

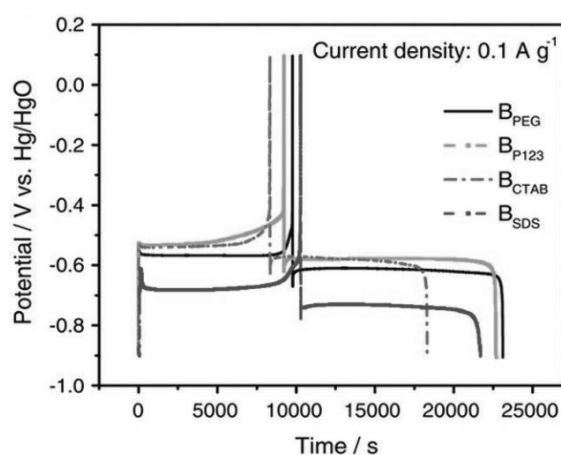
ходящем диапазоне потенциалов, который хорошо сопоставлялся с ёмкостным электродом из углеродных нанотрубок (УНТ) при сравнении хроновольтамперометрических кривых (рис. 22, в). Следовательно, был собран новый УНТ/ Fe_3O_4 – щелочной гибридный суперконденсатор с напряжением ≈ 1.6 В [79].

Другим перспективным электродным материалом для щелочных гибридных устройств является оксид висмута (Bi_2O_3). Хотя в качестве суперконденсаторного электрода он использовался еще в 2006 г. [80],

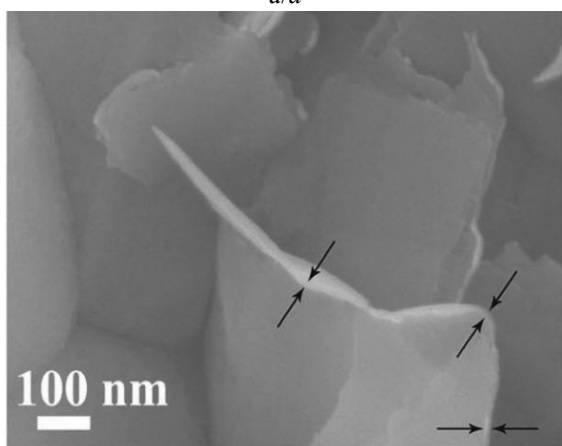
Bi_2O_3 уделялось гораздо меньше внимания по сравнению с другими материалами для щелочных аккумуляторных электродов [81]. Bi_2O_3 обычно обладает лучшими характеристиками, чем оксиды на основе железа; он имеет более сильные окислительно-восстановительные пики хроновольтамперометрических кривых и более ровные зарядно-разрядные плато в основных электролитах (рис. 23, а, б) [82]. В частности, окислительно-восстановительные потенциалы Bi_2O_3 несколько выше, чем у оксидов Fe;



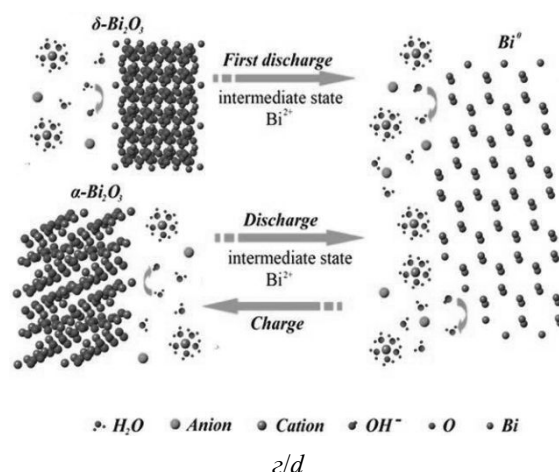
a/a



б/б



в/с



г/д

Рис. 23. Типичные хроновольтамперометрические кривые (а), заряд-разрядные кривые электрода Bi_2O_3 в щелочном электролите (б) [82]. СЭМ-изображение нанолитовой пленки Bi_2O_3 (в). Механизм накопления энергии Bi_2O_3 в водных электролитах (г) [84]

Fig. 23. Typical CV (a), charge-discharge curves of Bi_2O_3 electrode in alkaline electrolyte (b). Taken from Ref. [82]. SEM image of Bi_2O_3 nanosheet film (c). Energy storage mechanism of Bi_2O_3 in aqueous electrolytes (d). Taken from Ref. [84]

в этом отношении электролиза воды можно избежать более эффективно.

R. K. Selvan с соавторами [83] использовали цветковоподобный V_2O_3 и активированный уголь в качестве электродов для создания щелочного гибридного устройства, которое продемонстрировало плотность энергии $10.2 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при $1.5 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Несмотря на некоторый прогресс, механизм работы электродов V_2O_3 не был хорошо понят, и общая производительность устройства требовала значительного улучшения.

Группа исследователей [84] изготовила пленочный электрод из ультратонких наноллистов V_2O_3 (без связующего вещества и добавок; рис. 23, в), который показал превосходные электрохимические характеристики в более чем семнадцати нейтральных водных электролитах с высокой ёмкостью $60360 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Был представлен уникальный механизм накопления энергии «квазиконверсионная реакция», который отличается от обычного механизма интеркаляционного типа ($\text{V}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{V}^0$) (рис. 23, г). Работа [84] показала большой потенциал V_2O_3 в гибридных устройствах с водным электролитом. Таким образом, разработка микро/наноструктурированного электрода V_2O_3 (особенно для повышения стабильности при циклировании) приведет к созданию щелочных гибридных суперконденсаторов с высокими характеристикам.

D. Qu с соавторами [85] сообщили о гибридном устройстве, сконструированном с использованием электродов из активированного угля и композита «углерод-наночастицы V_2O_3 » в электролите КОН. Было установлено, что ёмкость устройства была

увеличена примерно на 84% по сравнению с типичной симметричной системой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гибридные суперконденсаторы на водной основе, использующие электрод батареинного типа, сочетают высокую плотность энергии по сравнению со стандартными электрохимическими конденсаторами с долговременной циклируемостью, что делает их пригодными для применений в гибридных электромобилях. Однако их мощность ограничена, что суживает их использование в системах, где заряд/разряд должен выполняться в течение нескольких минут (но не секунд). Для повышения мощности фарадеевского электрода могут быть полезны наноструктурированные материалы, но структурные и микроструктурные изменения, происходящие при циклировании, могут нивелировать эффект наноструктурирования в зависимости от электролита. Основными направлениями исследований являются увеличение ёмкости электродов в сочетании с расширением диапазона напряжений ячейки путем регулирования реакций выделения газа.

Использование водных электролитов является основным преимуществом при изготовлении устройств, поскольку могут использоваться недорогие материалы и процессы. Кроме того, получающиеся гибридные или асимметричные конденсаторы могут эксплуатироваться более безопасно, учитывая их электротермическое поведение и слабое воздействие паров электролита на окружающую среду в случае разрыва ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brousse T., Belanger D., Long J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162. P. A5185–A5189. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>
2. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 2483–2498. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00345-6)

3. Zheng J. P. The limitations of energy density of battery and doublelayer capacitor asymmetric cells // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150. P. A484–A492. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1559067>
4. Guillemet P., Dugas R., Scudeller Y., Brousse T. Electro-thermal analysis of a hybrid activated carbon/ mno_2 aqueous electrochemical capacitor // 207th

Meeting of the ElectroChemical Society. Quebec City, Canada, May 15–20, 2005.

5. Дасоян М. А., Азуф И. А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л.: Энергия, 1975. 312 с.

6. Pell W. G., Conway B. E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery type electrodes // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 136. P. 334–345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.021>

7. Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B. New ultracapacitors developed by JSC ESMA for various applications // Proceedings of the 8th international seminar on double-layer capacitors and similar devices. Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1998.

8. Toupin M., Brelanger D., Hill I. R., Quinn D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 140. P. 203–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.014>

9. Vol'fkovich Yu. M., Shmatko P. A. High Energy Supercapacitors // Proceeding of the 8th international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices. deerfield beach, FL, 1998. Special issue.

10. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors // *Russ. J. Electrochem.* 2002. Vol. 38. P. 935–958.

11. Moseley P. T., Nelson R. F., Hollenkamp A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 157. P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.031>

12. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 72. P. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>

13. Chen H., Cong T. N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review // *Prog. Nat. Sci.* 2009. Vol. 19. P. 291–312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>

14. Kazaryan S. A., Razumov S. N., Litvinenko S. V., Kharisov G. G., Kogan V. I. Mathematical model of heterogeneous electrochemical capacitors and calculation of their parameters // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153. P. A1655–A1671. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2212057>

15. Ni J., Wang H., Qu Y., Gao L. PbO₂ electrodeposited on graphite for hybrid supercapacitor applications // *Phys. Scr.* 2013. Vol. 87, № 4. 045802. DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/87/04/045802>

16. Yu N., Gao L., Zhao S., Wang Z. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 3835–3841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.086>

17. Perret P., Brousse T., Brelanger D., Guay D. Electrochemical template synthesis of ordered lead dioxide nanowires // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156. P. A645–A651. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3139024>

18. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part II. Flow cell studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6. P. 1779–1785. DOI: <https://doi.org/10.1039/B401116C>

19. Hazza A., Pletcher D., Wills R. A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): IV. The influence of additives // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 149. P. 103–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.049>

20. Li X., Pletcher D., Walsh F. C. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the lead dioxide positive electrode // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 4688–4695. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.075>

21. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): III. The influence of conditions on battery performance // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 149. P. 96–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.048>

22. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): V. Studies of the lead negative electrode // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 180. P. 621–629. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.024>

23. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II): Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 180. P. 630–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.025>

24. Perret P., Khani Z., Brousse T., Bélanger D., Guay D. Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 8122–8128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.125>

25. Kopczyński K., Kolanowski Ł., Baraniak M., Lota K., Sierczyńska A., Lota G. Highly amorphous PbO₂ as an electrode in hybrid electrochemical capacitors // *Current Applied Physics*. 2017. Vol. 17, iss. 1. P. 66–71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.10.021>

26. Wenli Zhang, Haibo Lin, Haishen Kong, Haiyan Lu, Zhe Yang, Tingting Liu. High energy density PbO₂/activated carbon asymmetric electrochemical capacitor based on lead dioxide electrode with three-dimensional porous titanium substrate // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, iss. 30. P. 17153–17161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.039>

27. Grgur B. N., Žeradžanin A., Gvozdenović M. M., Maksimović M. D., Trišović T. Lj., Jugović B. Z. Electrochemical characteristics of rechargeable polyaniline/lead dioxide cell // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 217. P. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.025>

28. *Petersson I., Ahlberg E.* Oxidation of electro-deposited lead–tin alloys in 5M H₂SO₄ // *J. Power Sources.* 2000. Vol. 91. P. 143–149. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00459-6)
29. *Lam L. T., Louey R.* Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 158. P. 1140–1148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.022>
30. *Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T.* VRLA ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 174. P. 16–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.047>
31. *Cooper A., Furukawa J., Lam L., Kellaway M.* The UltraBattery—a new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 188. P. 642–649. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.119>
32. *Furukawa J., Takada T., Monma D., Lam L. T.* Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 1241–1245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.080>
33. *Wu Zhang, Yao Hui Qu, Li Jun Gao.* Performance of PbO₂/activated carbon hybrid supercapacitor with carbon foam substrate // *Chinese Chemical Letters.* 2012. Vol. 23, iss. 5. P. 623–626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2012.03.013>
34. *Conway B. E., Pell W. G.* Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices // *J. Solid State Electrochem.* 2003. Vol. 7. P. 637–644. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0395-7>
35. *Yu N., Gao L.* Electrodeposited PbO₂ thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 220–222.
36. *Axion Power International Inc.* : [site]. URL: <http://www.axionpower.com/> <https://investorshub.advnfn.com/Axion-Power-International-Inc-AXPWQ-3854/> <http://www.axionpower.com/profiles/investor/fullpage.asp?f=1&BzID=1933&to=cp&Nav=0&LangID=1&s=0&ID=10294> (дата обращения: 27.11.2018).
37. *Beliakov A. L., Brintsev A. M.* Development and Application of Combined Capacitors: Double Electric Layer–Pseudocapacity // *Proceedings of the 7th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices.* Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1997. Vol. 7.
38. *Beliakov A. L.* Technological aspects of reliability of electrochemical capacitors being used at heavy-duty operating conditions // *Proceedings of the 8th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Devices.* Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1998.
39. *Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B.* New Ultracapacitors Developed by JSC ESMA for Various Applications // *Proceedings of the 8th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Devices.* Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1998.
40. *Stepanov A. B., Varakin I. N., Menukhov V. V.* Double layer capacitor. US Patent 5986876, 1999. URL: <https://patents.google.com/patent/US5986876A/en> (дата обращения: 10.01.2019).
41. *Burke A.* Ultracapacitors: why, how, and where is the echnology // *J. Power Sources.* 2000. Vol. 91. P. 37–50. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)004805-7](http://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)004805-7)
42. *Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М.* Электрохимические конденсаторы // *Электрохимическая энергетика.* 2001. Т. 1, № 4. С. 14–28.
43. *Беляков А. И.* Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы развития // *Электрохимическая энергетика.* 2006. Т. 6, № 3. С. 146–149.
44. *Inoue H., Namba Y., Higuchi E.* Preparation and haracterization of Ni-based positive electrodes for use in aqueous electrochemical capacitors // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 6239–6244. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.018>
45. *Zhao Y., Lai Q. Y., Hao Y. J., Ji X. Y.* Study of electrochemical performance for AC/(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂ // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 471. P. 466–469. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.131>
46. *Wang H., Gao Q., Hu J.* Asymmetric capacitor based on superior porous Ni–Zn–Co oxide/hydroxide and carbon electrodes // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 3017–3024. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.059>
47. *Liang Y.-Y., Li H.-L., Zhang X.-G.* A novel asymmetric capacitor based on Co(OH)₂/USY composite and activated carbon electrodes // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 473. P. 317–322. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.087>
48. *Kong L.-B., Liu M., Lang J.-W., Luo Y.-C., Kang L.* Asymmetric supercapacitor based on loose-packed cobalt hydroxide nanoflake materials and activated carbon // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156, iss. 12. P. A1000–A1004. DOI: <http://doi.org/10.1149/1.3236500>
49. *Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H.* Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 161. P. 1479–1485. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>
50. *Kolathodi M. S., Palei M., Natarajan T. S.* Electrospun NiO nanofibers as cathode materials for high performance asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 7513–7522. DOI: <http://doi.org/10.1039/C4TA07075E>
51. *Ren X., Guo C., Xu L., Li T., Hou L., Wei Y.* Facile Synthesis of Hierarchical Mesoporous Honeycomb-like NiO for Aqueous Asymmetric Supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 19930–19940. DOI: <http://doi.org/10.1021/acsami.5b04094>

52. Yan J., Fan Z., Sun W., Ning G., Wei T., Zhang Q., Zhang R., Zhi L., Wei F. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2632–2641. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
53. Ji J., Zhang L. L., Ji H., Li Y., Zhao X., Bai X., Fan X., Zhang F., Ruoff R. S. Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 6237–6243. DOI: <http://doi.org/10.1021/nn4021955>
54. Peng S., Li L., Wu H. B., Madhavi S., Lou X. W. D. Controlled growth of NiMoO₄ nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, iss. 2. P. 1401172. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>
55. Cai F., Kang Y., Chen H., Chen M., Li Q. Hierarchical CNT@NiCo₂O₄ core-shell hybrid nanostructure for high-performance supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 11509–11515. DOI: <http://doi.org/10.1039/C4TA01235F>
56. Dai C. S., Chien P. Y., Lin J. Y., Chou S. W., Wu W. K., Li P. H., Wu K. Y., Lin T. W. Hierarchically structured Ni₃S₂/carbon nanotube composites as high performance cathode materials for asymmetric supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 12168–12174. DOI: <http://doi.org/10.1021/am404196s>
57. Wang D.-W., Li F., Cheng H.-M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 185. P. 1563–1568. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.032>
58. Казаринов И. А., Волинский В. В., Ключев В. В., Новосёлов М. А. От щелочных аккумуляторов к суперконденсаторам. Оксидноникелевый электрод: теория процессов и современные технологии его изготовления // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 4. С. 173–224. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-173-224>
59. Park J. H., Park O. O., Shin K. H., Jin C. S., Kim J. H. An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. Vol. 5, iss. 2. P. H7–H10. DOI: <http://doi.org/10.1149/1.1432245>
60. Jun Yan, Zhuangjun Fan, Wei Sun, Guoqing Ning, Tong Wei, Qiang Zhang, Rufan Zhang, Linjie Zhi, Fei Wei. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2632–2641. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
61. Feng Luan, Gongming Wang, Yichuan Ling, Xihong Lu, Hanyu Wang, Yexiang Tong, Xiao-Xia Liu, Yat Li. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 7984–7990. DOI: <http://doi.org/10.1039/c3nr02710dwww.rsc.org/nanoscale>
62. Zhe Tang, Chun-hua Tang, Hao Gong. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/carbon nanotube electrodes // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 1272–1278. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201102796>
63. Hailiang Wang, Yongye Liang, Tissaphern Mirfakhrai, Zhuo Chen, Hernan Sanchez Casalongue, Hongjie Dai. Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials // *Nano Res.* 2011. Vol. 4, iss. 8. P. 729–736. DOI: <http://doi.org/10.1007/s12274-011-0129-6>
64. Wei Yu, Xinbing Jiang, Shujiang Ding, Ben Q. Li. Preparation and electrochemical characteristics of porous hollow spheres of NiO nanosheets as electrodes of supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 256. P. 440–448. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.110>
65. Li R., Lin Z., Ba X., Li Y., Ding R., Liu J. Integrated copper–nickel oxide mesoporous nanowire arrays for high energy density aqueous asymmetric supercapacitors // *Nanoscale Horiz.* 2016. Vol. 1, iss. 2. P. 150–155. DOI: <http://doi.org/10.1039/C5NH00100E>
66. Hsing-Chi Chien, Wei-Yun Cheng, Yong-Hui Wang, Shih-Yuan Lu. Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, iss. 23. P. 5038–5043. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201201176>
67. Linrui Hou, Ruiqi Bao, Muhammad Rehan, Liuniu Tong, Gang Pang, Xiaogang Zhang, Changzhou Yuan. Uniform hollow mesoporous nickel cobalt sulfide microdumbbells: a competitive electrode with exceptional gravimetric/volumetric pseudocapacitance for high-energy-density hybrid supercapacitors // *Adv. Electron. Mater.* 2017. Vol. 3, iss. 2, 1600322. DOI: <http://doi.org/10.1002/aelm.201600322>
68. Hou L., Shi Y., Zhu S., Pang G., Rehan M., Zhang X., Yuan C. Hollow mesoporous hetero-Ni-Co₂S₄/Co₉S₈ submicro-spindles: unusual formation and appealing pseudocapacitance towards hybrid supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 133–144. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6TA05788H>
69. Ferreira C. S., Passos R. R., Pocrifka L. A. Synthesis and properties of ternary mixture of nickel/cobalt/tin oxides for supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 271. P. 104–107. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.164>
70. Wang X., Li M., Chang Z., Wang Y., Chen B., Zhang L., Wu Y. Orientated Co₃O₄ nanocrystals on MWCNTs as superior battery-type positive electrode material for a hybrid capacitor // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. A1966–A1971. DOI: <http://doi.org/10.1149/2.0041511jes>
71. Tang C., Tang Z., Gong H. Hierarchically Porous Ni-Co Oxide for High Reversibility Asymmetric Full-Cell Supercapacitors // *J. Electrochem. Soc.* 2012.

Vol. 159. P. A651–A656. DOI: <http://doi.org/10.1149/2.074205jes>

72. Yu X. Z., Lu B. G., Xu Z. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled CoMoO₄-3D graphene hybrid electrodes // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26, iss. 7. P. 1044–1051. DOI: <http://doi.org/10.1002/adma.201304148>

73. Zeng Y., Han Y., Zhao Y., Zeng Y., Yu M., Liu Y., Tang H., Tong Y., Lu X. Advanced Ti-doped Fe₂O₃@PEDOT core/shell anode for high-energy asymmetric supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. 1402176. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201402176>

74. Lu X. F., Chen X. Y., Zhou W., Tong Y. X., Li G. R. α -Fe₂O₃@PANI Core-shell nanowire arrays as negative electrodes for asymmetric supercapacitors ACS // *Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 14843–14850. DOI: <http://doi.org/10.1021/acsami.5b03126>

75. Lin T. W., Dai C. S., Hung K. C. High energy density asymmetric supercapacitor based on NiOOH/Ni₃S₂/3D graphene and Fe₃O₄/graphene composite electrodes // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. 7274. DOI: <http://doi.org/10.1038/srep07274>

76. Wang Y., Shen C., Niu L., Li R., Guo H., Shi Y., Li C., Liu X., Gong Y. Hydrothermal synthesis of CuCo₂O₄/CuO nanowire arrays and RGO/Fe₂O₃ composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 9977–9985. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6TA02950G>

77. Yang S., Song X., Zhang P., Sun J., Gao L. Self-assembled α -Fe₂O₃ mesocrystals/graphene nanohybrid for enhanced electrochemical capacitors // *Small.* 2014. Vol. 10. P. 2270–2279.

78. Wang D., Li Y., Wang Q., Wang T. Nanostructured Fe₂O₃-graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 2095–2102. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1620-4>

79. Li R. Z., Wang Y. M., Zhou C., Wang C., Ba X., Li Y. Y., Huang X. T., Liu J. P. Carbon-stabilized high-capacity ferroferric oxide nanorod array for flexible solid-state alkaline battery-supercapacitor hybrid device with high environmental suitability // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25. P. 5384–5394. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201502265>

80. Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H. Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 161. P. 1479–1485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>

81. Li L., Zhang X., Zhang Z., Zhang M., Cong L., Pan Y., Lin S. A bismuth oxide nanosheet-coated electrospun carbon nanofiber film: a free-standing negative electrode for flexible asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 16635–16644. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6TA06755G>

82. Su H., Cao S., Xia N., Huang X., Yan J., Liang Q., Yuan D. Controllable growth of Bi₂O₃ with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties // *J. Appl. Electrochem.* 2014. Vol. 44. P. 735–740. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0681-3>

83. Senthilkumar S. T., Selvan R. K., Ulaganathan M., Melo J. S. Fabrication of Bi₂O₃||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 115. P. 518–524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.199>

84. Zuo W., Zhu W., Zhao D., Sun Y., Li Y., Liu J., Lou X. W. Bismuth oxide: a versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 2881–2891. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6EE01871H>

85. Qu D., Wang L., Zheng D., Xiao L., Deng B., Qu D. An asymmetric supercapacitor with highly dispersed nano-Bi₂O₃ and active carbon electrodes // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 269. P. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.084>

REFERENCES

1. Brousse T., Belanger D., Long J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive?. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A5185–A5189. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>

2. K€otz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 2483–2498. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00345-6)

3. Zheng J. P. The limitations of energy density of battery and doublelayer capacitor asymmetric cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A484–A492. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1559067>

4. Guillemet P., Dugas R., Scudeller Y., Brousse T. Electro-thermal analysis of a hybrid activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical capacitor. *207th Meeting of the ElectroChemical Society.* Quebec City, Canada, May, 15–20, 2005.

5. Dasoyan M. A., Aguf I. A. *Sovremennaya teoriya svintsovogo akkumulyatora* [Modern Lead Battery Theory]. Leningrad, Energiya Publ., 1975. 312 p. (in Russian).

6. Pell W. G., Conway B. E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery type electrodes. *J. Power Sources*, 2004, vol. 136, pp. 334–345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.021>

7. Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B. New ultracapacitors developed by JSC ESMA for various applications. *Proceedings of the 8th international seminar on double-layering of the ElectroChemical Society.* Quebec City, Canada, May, 15–20, 2005.

8. Dasoyan M. A., Aguf I. A. *Sovremennaya teoriya svintsovogo akkumulyatora* [Modern Lead Battery Theory]. Leningrad, Energiya Publ., 1975. 312 p. (in Russian).

yer capacitors and similar devices. Deerfield Beach, FL, Florida Educational Seminars Inc., December 1998.

8. Toupin M., Brelanger D., Hill I. R., Quinn D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors. *J. Power Sources*, 2005, vol. 140, pp. 203–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.014>

9. Vol'fkovich Yu. M., Shmatko P. A. High Energy Supercapacitors. *Proceeding of the, 8th international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices*. Deerfield Beach, FL, 1998, special issue.

10. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 935–958.

11. Moseley P. T., Nelson R. F., Hollenkamp A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology. *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, pp. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.031>

12. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 72, pp. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>

13. Chen H., Cong T. N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Prog. Nat. Sci.*, 2009, vol. 19, pp. 291–312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>

14. Kazaryan S. A., Razumov S. N., Litvinenko S. V., Kharisov G. G., Kogan V. I. Mathematical model of heterogeneous electrochemical capacitors and calculation of their parameters. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A1655–A1671. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2212057>

15. Ni J., Wang H., Qu Y., Gao L. PbO₂ electrodeposited on graphite for hybrid supercapacitor applications. *Phys. Scr.*, 2013, vol. 87, no. 4. 045802. DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/87/04/045802>

16. Yu N., Gao L., Zhao S., Wang Z. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 3835–3841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.086>

17. Perret P., Brousse T., Brelanger D., Guay D. Electrochemical template synthesis of ordered lead dioxide nanowires. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A645–A651. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3139024>

18. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part II. Flow cell studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, vol. 6, pp. 1779–1785. DOI: <https://doi.org/10.1039/B401116C>

19. Hazza A., Pletcher D., Wills R. A novel flow battery–A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): IV. The influence of additives. *J. Power Sources*, 2005, vol. 149, pp. 103–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.049>

20. Li X., Pletcher D., Walsh F. C. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the

lead dioxide positive electrode. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 4688–4695. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.075>

21. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery–A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): III. The influence of conditions on battery performance. *J. Power Sources*, 2005, vol. 149, pp. 96–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.048>

22. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery–A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): V. Studies of the lead negative electrode. *J. Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 621–629. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.024>

23. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery–A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II): Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode. *J. Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 630–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.025>

24. Perret P., Khani Z., Brousse T., Bélanger D., Guay D. Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 8122–8128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.125>

25. Kopczyński K., Kolanowski Ł., Baraniak M., Lota K., Sierczyńska A., Lota G. Highly amorphous PbO₂ as an electrode in hybrid electrochemical capacitors. *Current Applied Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 66–71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.10.021>

26. Wenli Zhang, Haibo Lin, Haishen Kong, Haiyan Lu, Zhe Yang, Tingting Liu. High energy density PbO₂/activated carbon asymmetric electrochemical capacitor based on lead dioxide electrode with three-dimensional porous titanium substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, iss. 30, pp. 17153–17161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.039>

27. Grgur B. N., Žerđanin A., Gvozdenović M. M., Maksimović M. D., Trišović T. Lj., Jugović B. Z. Electrochemical characteristics of rechargeable polyaniline/lead dioxide cell. *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, pp. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.025>

28. Petersson I., Ahlberg E. Oxidation of electrodeposited lead–tin alloys in 5 M H₂SO₄. *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, pp. 143–149. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00459-6)

29. Lam L. T., Louey R. Development of ultrabattery for hybrid-electric vehicle applications. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, pp. 1140–1148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.022>

30. Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. VRLA ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 16–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.047>

31. Cooper A., Furakawa J., Lam L., Kellaway M. The UltraBattery—a new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage. *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, pp. 642–649. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.119>
32. Furukawa J., Takada T., Monma D., Lam L. T. Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 1241–1245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.080>
33. Wu Zhang, Yao Hui Qu, Li Jun Gao. Performance of PbO₂/activated carbon hybrid supercapacitor with carbon foam substrate. *Chinese Chemical Letters*, 2012, vol. 23, iss. 5, pp. 623–626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2012.03.013>
34. Conway B. E., Pell W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *J. Solid State Electrochem.*, 2003, vol. 7, pp. 637–644. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0395-7>
35. Yu N., Gao L. Electrodeposited PbO₂ thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, pp. 220–222.
36. Axion Power International Inc. Site. Available at: <http://www.axionpower.com/> <https://investorshub.advfn.com/Axion-Power-International-Inc-AXPWQ-3854/> <http://www.axionpower.com/profiles/investor/fullpage.asp?f=1&BzID=1933&to=cp&Nav=0&LangID=1&s=0&ID=10294> (accessed 27 November 2018).
37. Beliakov A. L., Brintsev A. M. Development and Application of Combined Capacitors: Double Electric Layer–Pseudocapacity. *Proceedings of the 7th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. Florida Educational Seminars Inc., Deerfield Beach, FL, December 1997. Vol. 7.
38. Beliakov A. L. Technological aspects of reliability of electrochemical capacitors being used at heavy-duty operating conditions. *Proceedings of the 8th international seminar on double-layer capacitors and similar Devices*. Florida Educational Seminars Inc., Deerfield Beach, FL, December 1998.
39. Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B. New ultracapacitors developed by jsc esma for various applications. *Proceedings of the 8th international seminar on double-layer capacitors and similar devices*. Florida Educational Seminars Inc., Deerfield Beach, FL, December 1998.
40. Stepanov A. B., Varakin I. N., Menukhov V. V. Double layer capacitor. US Patent 5986876, 1999.
41. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the echnology. *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, pp. 37–50. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7) (in Russian).
42. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors. *Electrochemical Energetics*, 2001, vol. 1, no. 4, pp. 14–28 (in Russian).
43. Belyakov A. I. Electrochemical supercapacitors: their state-of-the-art and design problems. *Electrochemical Energetics*, 2006, vol. 6, no. 3, pp. 146–149 (in Russian).
44. Inoue H., Namba Y., Higuchi E. Preparation and haracterization of Ni-based positive electrodes for use in aqueous electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 6239–6244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.018>
45. Zhao Y., Lai Q. Y., Hao Y. J., Ji X. Y. Study of electrochemical performance for AC/(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂. *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 471, pp. 466–469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.131>
46. Wang H., Gao Q., Hu J. Asymmetric capacitor based on superior porous Ni–Zn–Co oxide/hydroxide and carbon electrodes. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 3017–3024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.059>
47. Liang Y.-Y., Li H.-L., Zhang X.-G. A novel asymmetric capacitor based on Co(OH)₂/USY composite and activated carbon electrodes. *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, vol. 473, pp. 317–322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.087>
48. Kong L.-B., Liu M., Lang J.-W., Luo Y.-C., Kang L. Asymmetric supercapacitor based on loose-packed cobalt hydroxide nanoflake materials and activated carbon. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, iss. 12, pp. A1000–A1004. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3236500>
49. Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H. Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 1479–1485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>
50. Kolathodi M. S., Palei M., Natarajan T. S. Electrospun NiO nanofibers as cathode materials for high performance asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 7513–7522. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA07075E>
51. Ren X., Guo C., Xu L., Li T., Hou L., Wei Y. Facile synthesis of hierarchical mesoporous honeycomb-like NiO for aqueous asymmetric supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 19930–19940. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04094>
52. Yan J., Fan Z., Sun W., Ning G., Wei T., Zhang Q., Zhang R., Zhi L., Wei F. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, pp. 2632–2641. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
53. Ji J., Zhang L. L., Ji H., Li Y., Zhao X., Bai X., Fan X., Zhang F., Ruoff R. S. Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3d ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, pp. 6237–6243. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn4021955>
54. Peng S., Li L., Wu H. B., Madhavi S., Lou X. W. D. Controlled growth of NiMoO₄ nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as

advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, iss. 2, pp. 1401172. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>

55. Cai F., Kang Y., Chen H., Chen M., Li Q. Hierarchical CNT@NiCo₂O₄ core-shell hybrid nanostructure for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 11509–11515. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA01235F>

56. Dai C. S., Chien P. Y., Lin J. Y., Chou S. W., Wu W. K., Li P. H., Wu K. Y., Lin T. W. Hierarchically structured Ni₃S₂/carbon nanotube composites as high performance cathode materials for asymmetric supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, pp. 12168–12174. DOI: <https://doi.org/10.1021/am404196s>

57. Wang D.-W., Li F., Cheng H.-M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, pp. 1563–1568. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.032>

58. Kazarinov I. A., Volynskii V. V., Klyuev V. V., Novoselov M. A. From alkaline accumulators to supercapacitors. Nickel oxide electrode: Theory of processes and modern technologies of manufacture. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 173–224. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-173-224> (in Russian).

59. Park J. H., Park O. O., Shin K. H., Jin C. S., Kim J. H. An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, vol. 5, iss. 2, pp. H7–H10. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1432245>

60. Jun Yan, Zhuangjun Fan, Wei Sun, Guoqing Ning, Tong Wei, Qiang Zhang, Rufan Zhang, Linjie Zhi, Fei Wei. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, pp. 2632–2641 DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102839>

61. Feng Luan, Gongming Wang, Yichuan Ling, Xihong Lu, Hanyu Wang, Yexiang Tong, Xiao-Xia Liu, Yat Li. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 7984–7990. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3nr02710d> www.rsc.org/nanoscale

62. Zhe Tang, Chun-hua Tang, Hao Gong. A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Nano-architected Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, pp. 1272–1278. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102796>

63. Hailiang Wang, Yongye Liang, Tissaphern Mirfakhrai, Zhuo Chen, Hernan Sanchez Casalongue, Hongjie Dai. Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials. *Nano Res.*, 2011, vol. 4, iss. 8, pp. 729–736. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0129-6>

64. Wei Yu, Xinbing Jiang, Shujiang Ding, Ben Q. Li. Preparation and electrochemical characteristics of porous hollow spheres of NiO nanosheets as electrodes of supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, vol. 256, pp. 440–448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.110>

65. Li R., Lin Z., Ba X., Li Y., Ding R., Liu J. Integrated copper–nickel oxide mesoporous nanowire arrays for high energy density aqueous asymmetric supercapacitors. *Nanoscale Horiz.*, 2016, vol. 1, iss. 2, pp. 150–155. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NH00100E>

66. Hsing-Chi Chien, Wei-Yun Cheng, Yong-Hui Wang, Shih-Yuan Lu. Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, iss. 23, pp. 5038–5043. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201201176>

67. Linrui Hou, Ruiqi Bao, Muhammad Rehan, Liuniu Tong, Gang Pang, Xiaogang Zhang, Changzhou Yuan. Uniform hollow mesoporous nickel cobalt sulfide microdumbbells: a competitive electrode with exceptional gravimetric/volumetric pseudocapacitance for high-energy-density hybrid supercapacitors. *Adv. Electron. Mater.*, 2017, vol. 3, iss. 2, no. 1600322. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600322>

68. Hou L., Shi Y., Zhu S., Pang G., Rehan M., Zhang X., Yuan C. Hollow mesoporous hetero-Ni-Co₂S₄/Co₉S₈ submicro-spindles: unusual formation and appealing pseudocapacitance towards hybrid supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 133–144. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA05788H>

69. Ferreira C. S., Passos R. R., Pocrifka L. A. Synthesis and properties of ternary mixture of nickel/cobalt/tin oxides for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, vol. 271, pp. 104–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.164>

70. Wang X., Li M., Chang Z., Wang Y., Chen B., Zhang L., Wu Y. Orientated Co₃O₄ nanocrystals on mwcnts as superior battery-type positive electrode material for a hybrid capacitor. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A1966–A1971. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0041511jes>

71. Tang C., Tang Z., Gong H. Hierarchically porous Ni-Co oxide for high reversibility asymmetric full-cell supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A651–A656. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.074205jes>

72. Yu X. Z., Lu B. G., Xu Z. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled CoMoO₄–3D graphene hybrid electrodes. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, iss. 7, pp. 1044–1051. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201304148>

73. Zeng Y., Han Y., Zhao Y., Zeng Y., Yu M., Liu Y., Tang H., Tong Y., Lu X. Advanced Ti-doped Fe₂O₃@PEDOT core/shell anode for high-energy asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, no. 1402176. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201402176>

74. Lu X. F., Chen X. Y., Zhou W., Tong Y. X., Li G. R. α -Fe₂O₃@PANI Core–Shell nanowire arrays as negative electrodes for asymmetric supercapacitors *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 14843–14850. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03126>
75. Lin T. W., Dai C. S., Hung K. C. High energy density asymmetric supercapacitor based on Ni(OH)₂/Ni₃S₂/3D-nd Fe₃O₄/graphene composite electrodes. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, 7274. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep07274>
76. Wang Y., Shen C., Niu L., Li R., Guo H., Shi Y., Li C., Liu X., Gong Y. Hydrothermal synthesis of CuCo₂O₄/CuO nanowire arrays and RGO/Fe₂O₃ composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 9977–9985. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA02950G>
77. Yang S., Song X., Zhang P., Sun J., Gao L. Self-assembled α -Fe₂O₃ mesocrystals/graphene nanohybrid for enhanced electrochemical capacitors. *Small*, 2014, vol. 10, pp. 2270–2279.
78. Wang D., Li Y., Wang Q., Wang T. Nanostructured Fe₂O₃–graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, pp. 2095–2102. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1620-4>
79. Li R. Z., Wang Y. M., Zhou C., Wang C., Ba X., Li Y. Y., Huang X. T., Liu J. P. Carbon-Stabilized high-capacity ferroferric oxide nanorod array for flexible solid-state alkaline battery–supercapacitor hybrid device with high environmental suitability. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, vol. 25, pp. 5384–5394. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502265>
80. Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H. Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 1479–1485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>
81. Li L., Zhang X., Zhang Z., Zhang M., Cong L., Pan Y., Lin S. A bismuth oxide nanosheet-coated electrospun carbon nanofiber film: a free-standing negative electrode for flexible asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 16635–16644. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA06755G>
82. Su H., Cao S., Xia N., Huang X., Yan J., Liang Q., Yuan D. Controllable growth of Bi₂O₃ with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties. *J. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 44, pp. 735–740. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0681-3>
83. Senthilkumar S. T., Selvan R. K., Ulaganathan M., Melo J. S. Fabrication of Bi₂O₃||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, pp. 518–524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.199>
84. Zuo W., Zhu W., Zhao D., Sun Y., Li Y., Liu J., Lou X. W. Bismuth oxide: a versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 2881–2891. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6EE01871H>
85. Qu D., Wang L., Zheng D., Xiao L., Deng B., Qu D. An asymmetric supercapacitor with highly dispersed nano-Bi₂O₃ and active carbon electrodes. *J. Power Sources*, 2014, vol. 269, pp. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.084>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурашникова Марина Михайловна – доктор химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Клюев Владимир Владимирович – кандидат химических наук, консультант, Фонд перспективных исследований. Служебный тел.: 8(495)418-00-25, e-mail: klyuyev@mail.ru

Храмкова Татьяна Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: tanaden1986@mail.ru

Гриценко Станислав Дмитриевич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: stas-gricenکو@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Бурашникова М. М., Клюев В. В., Храмкова Т. С., Гриценко С. Д. Гибридные суперконденсаторы на основе водных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 1. С. 3–36. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-3-36>

For citation

Burashnikova M. M., Klyuev V. V., Khrankova T. S., Gritsenko S. D. Hybrid Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 3–36 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-3-36>