

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 3–27

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 3–27

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27>, EDN: POMDSM

Обзор

УДК 544.6:621.35

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫМИ КОМПАНИЯМИ

Ю. М. Вольфович

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

Вольфович Юрий Миронович, доктор химических наук, главный научный сотрудник, yuvolf40@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6109-0789>

Аннотация. Предлагается обзор современной научно-технической литературы по суперконденсаторам, выпускаемым промышленными компаниями. Преимуществами суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами являются: большая удельная мощность, большая циклируемость, возможность работы при экстремальных температурах от -50 до $+60^{\circ}\text{C}$, КПД по энергии может приближаться к 100%, возможность заряда за очень короткое время. В обзоре рассматриваются характеристики суперконденсаторов следующих компаний: Maxwell Technologies (Калифорния, США), NessCap (Республика Корея), ApowerCap (Калифорния, США), Skeleton Technologies (ФРГ, Эстония), EPCOS (Мюнхен, ФРГ), Panasonic (Осака, Япония), Fuji Heavy (Сибуйа, Япония), Asahi Glass (Токио, Япония), ESMA (Московская обл., РФ). Рассматриваемые характеристики: удельная энергия, удельная мощность, время полного разряда, время полного заряда, эффективность разряда, количество полных циклов, номинальное напряжение, температурный диапазон.

Ключевые слова: суперконденсаторы, удельная энергия, удельная мощность, двойнослойные конденсаторы, удельная площадь поверхности

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования: Вольфович Ю. М. Суперконденсаторы, выпускаемые промышленными компаниями // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 3–27. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27>, EDN: POMDSM

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Review

Supercapacitors produced by industrial companies

Yu. M. Volkovich

A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Yurii M. Volkovich, yuvolf40@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6109-0789>

Abstract. The review of modern scientific and technical literature on supercapacitors produced by industrial companies is presented. The advantages of supercapacitors compared to batteries are: high power density, high cycleability, the ability to operate at extreme temperatures from -50 to $+60^{\circ}\text{C}$, energy efficiency up to 100% and the ability to charge in a very short time. The review examines the characteristics of supercapacitors manufactured by the following companies: Maxwell Technologies (California, USA), NessCap (Republic of Korea), ApowerCap (California, USA), Skeleton Technologies (Germany, Estonia), EPCOS (Munich, Germany), Panasonic (Osaka, Japan), Fuji Heavy (Shibuya, Japan), Asahi Glass (Tokyo, Japan), ESMA (Moscow region, Russian Federation). The characteristics considered in the article include specific energy, power density, full discharge time, full charge time, discharge efficiency, the number of full cycles, rated voltage and temperature range.

Keywords: supercapacitors, specific energy, power density, electric double-layer capacitors, specific surface area

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Volkovich Yu. M. Supercapacitors produced by industrial companies. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp.3–27 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27>, EDN: POMDSM

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Согласно определению, впервые сделанному Конвеем и затем ставшему общепринятым, электрохимическими суперконденсаторами (ЭХСК) называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т. е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. ЭХСК подразделяются на двойно-слойные конденсаторы (ДСК) [1,2], псевдоконденсаторы (ПСК) [1,2] и гибридные суперконденсаторы (ГСК) [2]. ДСК, основанные на зарядении двойного электрического слоя (ДЭС) электродов, содержат электроды из высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ) с высокой удельной поверхностью (УП) $\sim 500\text{--}2500\text{ м}^2/\text{г}$. К ВДУМ относятся активированные угли (АУ), карбидные угли, аэрогели, ксерогели, сажи, нанотрубки, нановолокна, графены и др. В электродах ПСК протекают быстрые квазиобратимые электрохимические реакции. В них в качестве основы электродов используются электропроводящие полимеры (ЭПП) (полианилин, политиофен, полипиррол, полипорфин и др.) или некоторые оксиды металлов, обладающие несколькими степенями окисления (RuO_x , MnO_x и др.). Преимуществами ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются:

- 1) более высокие мощностные характеристики;
- 2) более высокая циклируемость, достигающая до сотен тысяч и более 1 млн циклов для высокомоощных ЭХСК;

- 3) ЭХСК, в основном ДСК, надёжно работают в условиях экстремальных температур от -50 до $+60^\circ\text{C}$, поскольку они не лимитируются кинетикой электрохимических реакций, а управляются законами электрофизики;
- 4) в принципе у ДСК КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда) может приближаться к 100%, поскольку в отличие от аккумуляторов у ДСК нет потерь энергии, обусловленных поляризацией электродных реакций; величина КПД по энергии для ДСК ограничивается только омическими потерями энергии; очень высокая величина КПД по энергии дает возможность применения ЭХСК в различных устройствах для аккумулялирования, хранения и выдачи энергии электрических сетей и для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей;
- 5) разные виды ЭХСК могут заряжаться и разряжаться в течение очень широкого диапазона времен – от долей секунды до часов;
- 6) многие виды ЭХСК обладают еще одним преимуществом – экологическим; дело в том, что миллиарды свинцовых, щелочных и литиевых аккумуляторов после выработки своего ресурса оказываются в мусоре или в земле; таким образом, туда попадают такие токсичные элементы, как свинец, кадмий, никель, литий, фтор и др.; в противоположность этому ЭХСК с углеродными электродами и с водными электролитами являются вполне экологическими, т. е. практически безвредными.

Недостатками ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются меньшая удельная энергия и больший саморазряд. Для сниже-

ния саморазряда требуется создание высокочистых ЭХСК, поскольку растворимые примеси в электролите и электродах приводят к саморазряду.

ЭХСК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах – для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания, и в различных электронных устройствах. В электромобилях ЭХСК может применяться в комбинации с топливными элементами – для форсажных режимов. ЭХСК также применяются для использования энергии торможения двигателей внутреннего сгорания.

ЭХСК подразделяются на два основных типа – мощностные (или импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Соответственно для каждого типа ЭХСК существуют свои области применения. Для получения ДСК с очень высокой удельной мощностью используется ряд приемов.

Суперконденсаторы разрабатывались более двух десятилетий и недавно привлекли внимание к их коммерческому применению в таких изделиях, как гибридные электромобили, медицинские устройства, сетевые накопители энергии и персональная электроника. Суперконденсаторы привлекательны своей способностью быстро передавать большие объемы энергии, что делает их идеальным дополнением к аккумуляторным технологиям в комплексных энергосистемах. Последние технические достижения позволили разработать ЭХСК с характеристиками, которые пригодны для различных коммерческих приложений. На сегодняшний день исследования и разработки в области суперконденсаторов в основном выполняются крупными транснациональными компаниями с широким портфелем продуктов, основанных на энергетике, а также новыми конденсаторными компаниями с венчурным капиталом. Фирмы в таких отраслях, как транспорт, бытовая электроника и медицинское оборудование, исследовали

возможности интегрировать суперконденсаторы в энергосистемы.

На основе углеродных нанотрубок были изготовлены ДСК с очень высокой удельной мощностью – 48 кВт/кг [3]. В работе [4] в качестве электродного материала для ДСК был предложен тиол-функционализированный, легированный азотом, восстановленный оксид графена. Такой суперконденсатор продемонстрировал высокую плотность мощности – 58.5 кВт/кг.

Мощность ЭХСК сильно зависит от морфологии материала электродов. Идеальной является электропроводящая трехмерная пористая структура, обладающая большой УП для доступа ионов. С использованием вспышки света был разработан метод создания сильно взаимосвязанных трехмерных графеновых архитектур с большой УП и хорошей проводимостью [5]. Такой флэш-графен позволяет получать суперконденсаторы сверхвысокой мощности (500–700 кВт/кг).

В работе [6] представлен эффективный метод получения высокопроводящих, гибких пористых углеродных тонких пленок, изготовленных путем химической активации восстановленной бумаги из оксида графена. Эти гибкие углеродные тонкие пленки обладают очень высокой УП (2400 м²/г) при высокой электропроводности. ДСК, содержащий такие углеродные пленки в качестве электродов, продемонстрировал очень высокую мощность – около 500 кВт/кг.

В [7] представлен простой и недорогой метод получения пористого углеродного электрода с иерархической пористой структурой на основе графена из источника биомассы. Трехмерные (3D) углеродные материалы на основе графена были получены путем последовательных стадий, таких как формирование и трансформация полимеров на основе глюкозы в 3D пеноподобные структуры и их последующая карбонизация с образованием соответствующих макропористых углей с тонкими углеродными стенками на основе графена и попережными углеродными каркасами и с после-

дующей активацией. ДСК, изготовленный с использованием этого угля, показал максимальную плотность мощности – 408 кВт/кг.

Ввиду большого количества вышеперечисленных достоинств суперконденсаторов в последние годы было опубликовано очень большое количество работ, в ряде которых были достигнуты довольно высокие характеристики ЭХСК. Однако эти результаты носят лабораторный характер и в большинстве случаев по многим причинам, например, экономическим и связанным с доступностью материалов, в настоящее время еще не дошли до стадии промышленного производства. С другой стороны, многих потребителей и научных сотрудников интересуют характеристики ЭХСК, серийно выпускаемых промышленными компаниями. Именно это и является целью данной работы.

1.1. Основные свойства двойнослойных конденсаторов

Двойнослойный конденсатор (ДСК) состоит из двух пористых поляризуемых электродов. Процесс энергосбережения в ДСК осуществляется посредством разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью ДЭС. Электрохимический процесс в ДСК можно представить как [2]:

положительный электрод:



отрицательный электрод:



суммарная реакция:



где Γ_s представляет поверхность электрода; // – ДЭС, где заряд аккумулируется на обеих его сторонах; C^+ и A^- – катионы и анионы электролита.

Во время заряда электроны переносятся от положительного электрода к отрицательному через наружный источник тока. Ионы

в объеме электролита двигаются к электродам. Во время разряда электроны перемещаются от отрицательного электрода к положительному через нагрузку, и ионы возвращаются с поверхности в объем электролита. Во время заряда и разряда изменяются плотность заряда на границе раздела и концентрация электролита. Теоретические представления об удельной (на единицу истинной поверхности электрода) емкости ДЭС основаны на известных классических теориях двойного слоя Гельмгольца, Штерна, Гуи – Чапмена, Грэма и др. [8].

Для более детального по сравнению с гальваностатическими кривыми электрохимического анализа электродов ЭХСК, как и других электрохимических систем, измеряются циклические вольтамперограммы (ЦВА), т. е. зависимости тока от потенциала при заданной скорости развертки потенциала (В/с). На рис. 1 показаны схематические циклические вольтамперограммы. На рис. 1, а изображены такие зависи-

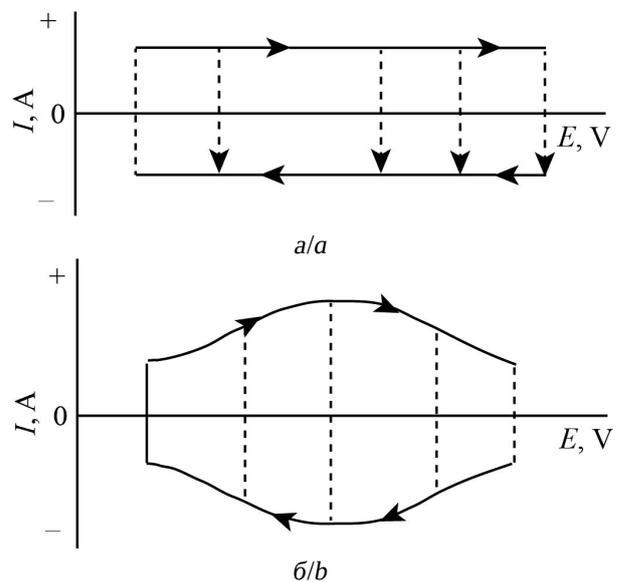


Рис. 1. Схематические ЦВА зависимости для электрода идеального ДСК, в котором происходит заряджение ДЭС (а) и для электрода ПсК с псевдоемкостью (б) [2]

Fig. 1. Schematic CV dependencies for the electrode of an ideal electric double-layer supercapacitor (EDLS) in which the electric double layer is charged (a) and for the electrode of a pseudocapacitor with pseudocapacitance (b) [2]

мости для электрода идеального ДСК, в котором происходит только заряджение – разряджение ДЭС. Эти зависимости в первом приближении представляют собой прямоугольник с прямыми линиями, параллельными и перпендикулярными оси абсцисс. На рис. 1, б изображены схематические ЦВА-зависимости для электрода ПсК, в которые вносят вклад псевдоемкость и емкость ДЭС.

Для ДСК, как и для всех идеальных конденсаторов, емкость обратно пропорциональна толщине обкладки:

$$C = \frac{\epsilon}{4d}, \quad (4)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость, d – толщина обкладки конденсатора.

Например, для классических бумажных конденсаторов обкладкой является бумага, расположенная между электродами. Ее толщина имеет несколько десятков мкм, и, соответственно, такие конденсаторы имеют низкую величину удельной емкости. В электроде ДСК толщиной обкладки является толщина ДЭС, которая составляет порядка десятых долей нм. В результате удельная емкость C_s на единицу истинной межфазной поверхности электрод/жидкий электролит на много порядков выше, чем у обычных конденсаторов, для водных электролитов – 10–20 мкФ/см² [1], для неводных электролитов – несколько мкФ/см².

Удельная емкость на грамм электрода составляет

$$C_g = S C_s, \quad (5)$$

где S – удельная поверхность, см²/г.

Для получения высокой емкости в ДСК применяются электроды, обладающие высокой удельной поверхностью $S \sim 500$ –2500 м²/г, в качестве основы которых используются высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ): активированные угли (АУ) [1,2], аэрогели, сажи, углеродные нанотрубки, нановолокна, графены и др.

В табл. 1 приведены типичные удельные характеристики различных конденсаторов: бумажных конденсаторов (БК) (это

электрические конденсаторы, в которых диэлектриком служит особая бумага; они используются в низкочастотных цепях высокого напряжения), электролитических конденсаторах (ЭК) и ДСК. Как видим, в ряду БК → ЭК → ДСК уменьшается толщина обкладки и, соответственно, возрастает удельная энергия, а удельная мощность уменьшается.

Таблица 1 / Table 1

Основные удельные характеристики конденсаторов [2]

Basic specific characteristics of capacitors [2]

Тип конденсатора	Толщина обкладки, нм	Удельная энергия, Вт·ч/л	Удельная мощность, Вт/л
ДСК	0.3–1	1–10	5–100
Электролитический	10 ³	3 · 10 ⁻²	10 ⁴ –10 ⁵
Бумажный	2 · 10 ⁴ –4 · 10 ⁴	< 10 ⁻³	> 10 ⁷

Поскольку размер ионов и молекул, а значит, и толщина ДЭС, для водных электролитов меньше, чем для неводных величины удельной емкости для водных электролитов в большинстве случаев больше, чем для неводных. Измеренные величины удельной емкости углеродных материалов, используемых в ЭХСК, находятся в диапазоне 75–200 Ф/г для водных электролитов и 40–100 Ф/г для органических электролитов, потому что для большинства углеродных материалов относительно большая доля площади поверхности находится в микропорах, в которые не могут проникнуть ионы [1, 2].

1.2. Удельная энергия и удельная мощность двойнослойного конденсатора

Для идеальных ДСК с идеально поляризуемыми электродами удельная энергия разряда [1]

$$A = \left(\frac{1}{2}\right) C [(V_{\max})^2 - (V_{\min})^2], \quad (6)$$

где C – средняя емкость электродов, V_{\max} и V_{\min} – исходное и конечное значения разрядного напряжения соответственно. Если

$V_{\min} = 0$, то

$$A = \left(\frac{1}{2}\right) C (V_{\max})^2. \quad (7)$$

Вследствие малой растворимости неводных электролитов удельная энергия ДСК с неводным электролитом зависит не только от ёмкости, но и от концентрации электролита.

Из уравнения (7) видно, что максимальная удельная энергия ДСК пропорциональна емкости ДЭС в первой степени, а максимальному напряжению – в квадрате. Сравнивая величины удельной энергии ДСК с водными и неводными электролитами, нужно учитывать, что для водных электролитов величины удельной емкости и электропроводности больше, чем для неводных электролитов, а величины максимального напряжения для водных электролитов меньше, чем для неводных.

На рис. 2 для сравнения приведены полученные зависимости удельной энергии от плотности разрядного тока для симметричного ДСК с одинаковыми электродами на основе активированной углеродной ткани (АУТ) с удельной поверхностью $600 \text{ м}^2/\text{г}$, но с разными водным и неводным электролитами [2]. Как видно, величины удельной энергии при малых плотностях тока выше для ДСК с неводным электролитом, а для больших плотностей тока, наоборот, величины удельной энергии больше для ДСК с водным электролитом.

Суперконденсаторы разрабатывались в качестве альтернативы импульсным аккумуляторам. Чтобы быть альтернативой, суперконденсаторы должны иметь гораздо большие мощность и время циклирования. Существуют два подхода к расчету пиковой плотности мощности ДСК и аккумуляторов. Первый и более стандартный подход заключается в определении мощности при так называемом соответствующем состоянии импеданса, при котором половина энергии разряда переходит в электричество и половина – в тепло. Максимальная мощность на дан-

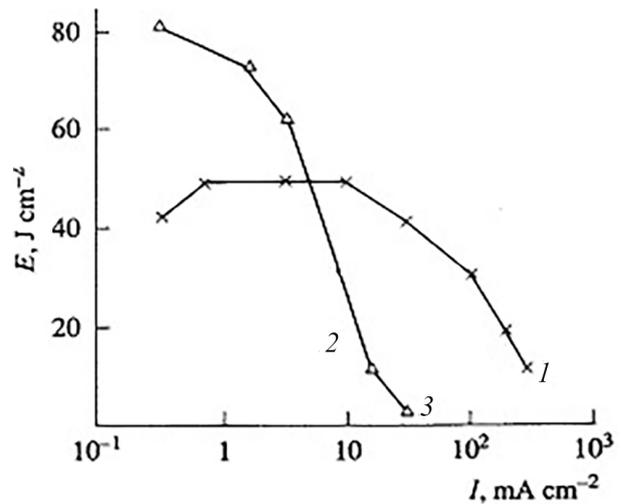


Рис. 2. Зависимости плотности энергии от плотности разрядного тока для ДСК со следующими электролитами: 1 – 35% H_2SO_4 , 2 – 1М LiAlF_4 + γ -бутиролактон (GBL) [2]

Fig. 2. Energy density dependencies on discharge current density for EDLS with the following electrolytes: 1 – 35% H_2SO_4 , 2 – 1M LiAlF_4 + γ -butyrolactone (GBL) [2]

ный момент определяется следующим уравнением:

$$P_{mi} = V_{oc}^2 / 4R_b, \quad (8)$$

где V_{oc} – напряжение разомкнутой цепи аккумулятора и максимальное напряжение суперконденсатора, R_b является сопротивлением соответствующего устройства.

Эффективность разряда в этом состоянии – 50%. Для многих приложений, в которых значительная доля энергии хранится в накопителе энергии перед тем как, она будет использована в системе, эффективность заряд/разрядных циклов имеет большое значение для эффективности системы. В этих случаях использование накопителя энергии должно быть ограничено условиями, которые приводят к высокой эффективности как для заряда, так и разряда. Разряд/зарядная мощность аккумулятора и ЭХСК как функция эффективности определяется уравнением

$$P_{ef} = EF \cdot (1 - EF) \cdot V_{oc}^2 / R_b, \quad (9)$$

где EF является эффективностью импульса высокой мощности.

Для эффективности импульса высокой мощности (EF) равной 0.95, отношение

P_{ef} и P_{mi} (P_{ef}/P_{mi}) будет равно 0.19. Таким образом, в приложениях, где эффективность является главной задачей, полезная мощность аккумулятора и ДСК значительно меньше, чем пиковая мощность, которую чаще всего приводит производитель аккумулятора и ДСК. В случае ДСК пиковая мощность для разряда между напряжениями V_o и $V_o/2$, где V_o – номинальное напряжение устройства, рассчитывается по формуле

$$P_{pi} = \frac{9}{16} \cdot (1 - EF) \cdot V_{oc}^2 / R_{uc}, \quad (10)$$

где R_{uc} – сопротивление ДСК.

Это уравнение учитывает уменьшение напряжения при разряде устройства. Очевидно, что почти во всех случаях мощность суперконденсаторов выше, чем у аккумуляторов. Опыт показал, что ДСК можно не использовать в течение нескольких лет и по-прежнему они будут пребывать в практически первоначальном состоянии. Суперконденсаторы могут глубоко циклироваться при высоких скоростях (разряд за секунды) до сотен тысяч и миллиона циклов с относительно небольшими изменениями характеристик (10–20% деградации в емкости и сопротивлении). Это невозможно проделать с аккумуляторами даже с небольшой глубиной разряда (10–20%). Таким образом, по сравнению с аккумуляторами, ДСК как импульсные устройства высокой мощности обладают следующими преимуществами: более высокий КПД по энергии, обусловленный отсутствием поляризации электродных реакций; более высокая удельная мощность; длительный срок хранения и циклирования; отсутствие благородных металлов и других дорогостоящих компонентов. Разность $V_{max} - V_{min}$ называют окном потенциалов. Чем шире это окно, тем выше величины удельной энергии и удельной мощности ДСК.

Использование неводных электролитов в ДСК с электродами на основе ВДУМ позволяет достигать высоких (до 3–4 В) значений окна потенциалов, что значительно повышает удельную энергию (см. уравнение (7)). Для неводных электролитов вы-

сокие значения окна потенциалов действуют также в направлении увеличения удельной мощности (см. уравнение (7)), однако в обратном направлении действуют следующие факторы: меньшие величины удельной емкости (вследствие большого размера молекул растворителя по сравнению с микропорами) и удельной электропроводности по сравнению с водными электролитами. Водные растворы H_2SO_4 и KOH с концентрациями от 30 до 40 вес.% вследствие высокой электропроводности позволяют достигать достаточно высоких мощностей, но низкий интервал рабочих напряжений (около 1 В) снижает энергетические характеристики ДСК. В итоге в каждом конкретном случае следует подбирать оптимальные условия для достижения более высоких величин удельной мощности.

В отличие от аккумуляторов суперконденсаторы могут функционировать в очень широком диапазоне времен заряда-разряда от долей секунды до часов. В соответствие с этим ЭХСК подразделяются на два основных типа – мощностные, обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. К мощностным ЭХСК относятся двойнослойные конденсаторы. Мощностные суперконденсаторы позволяют проводить процессы заряда и разряда за очень короткие времена (от долей секунды до минут) и получать при этом высокие мощностные характеристики от 1 до сотен кВт/кг в концентрированных водных электролитах. Измерения для высокодисперсных углеродных электродов в режимах работы энергетических ЭХСК обычно дают величины удельной емкости в пределах от 50 до 200 Ф/г. Для углеродных материалов была достигнута предельная емкость 320 Ф/г за счет существенного вклада псевдоемкости квазиобратимых редокс-реакций поверхностных групп углей. Таким образом, это уже не в чистом виде ДСК.

Очень широкий диапазон характерных времен заряда-разряда иллюстрируется на рис. 3, где приведены диаграммы Рейго-

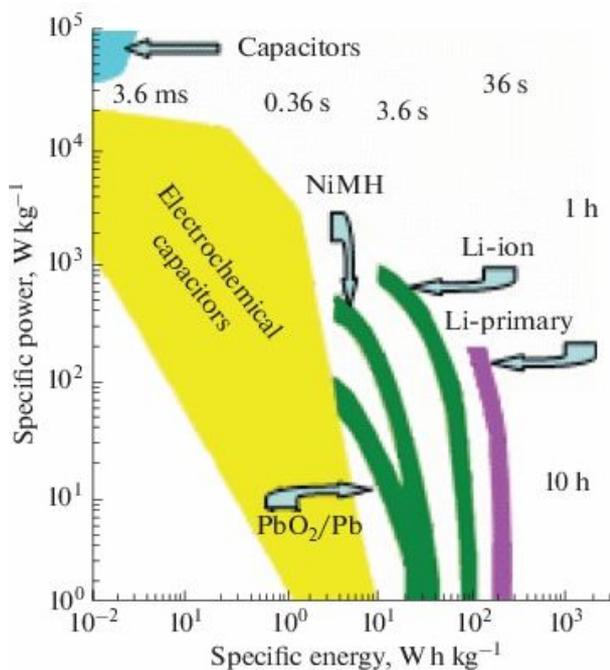


Рис. 3. Диаграммы Рейгона для различных электрохимических перезаряжаемых устройств [9] (цвет онлайн)

Fig. 3. Ragon plots for various electrochemical rechargeable devices [9] (color online)

на для различных перезаряжаемых электрохимических устройств, которые представляют собой зоны функционирования этих устройств в координатах «удельная мощность» – «удельная энергия» [9]. На рисунке представлены различные виды аккумуляторов (свинцовые, никель-металлогидридные и литий-ионные), а также электролитические конденсаторы и ЭХСК. Как видим, диапазон функционирования ЭХСК простирается на 7 порядков характерных времен, что намного порядков больше по сравнению с любым типом аккумуляторов, и поэтому ЭХСК имеют свою нишу. По сравнению с аккумуляторами они обладают меньшими величинами удельной энергии, но намного большими величинами удельной мощности. Кроме того, они на много порядков превосходят аккумуляторы по циклируемости, которая достигает сотен тысяч и даже миллионов циклов, в то время как для аккумуляторов – от нескольких сотен до нескольких тысяч циклов.

2. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ, ПРОИЗВОДИМЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫМИ КОМПАНИЯМИ

Согласно [10] ожидается, что в ближайшие годы мировой рынок суперконденсаторов будет расти быстрыми темпами из-за растущего спроса на суперконденсаторы в различных приложениях. Эти суперконденсаторы доступны в различных размерах, емкостях, диапазонах напряжения и т. д., а иногда изготавливаются специально для определенных приложений. Ожидается, что рынки Азиатско-Тихоокеанского региона будут расти самыми высокими темпами, при этом Китай будет в авангарде. В настоящее время на рынке суперконденсаторов доминируют несколько крупных игроков, таких как Murata Technology, Maxwell Technologies, Eaton Corporation, Nippon Chemi-Con, Nesscar и другие. Эти крупные игроки уделяют огромное внимание исследованиям и разработкам суперконденсаторов, чтобы удовлетворить дальнейшие потребности, а также сохранить свое конкурентное преимущество перед другими.

2.1. Maxwell Technologies (Сан-Диего, Калифорния, США)

В табл. 2 для сравнения приведены характеристики классических конденсаторов, суперконденсаторов и аккумуляторов различных типов (свинцово-кислотных, кадмий-никелевых, никель-металлогидридных и литий-ионных). Из этой таблицы видно, что удельная мощность ЭХСК (500–10000 Вт/кг) и циклируемость ($>10^6$) компании Maxwell Technologies намного больше, чем у аккумуляторов всех типов – 500–10000 Вт/кг и 200–5000 Вт/кг соответственно. Однако удельная энергия у аккумуляторов больше, чем у суперконденсаторов.

Известно, что относительно быстрый саморазряд – это очень важный недостаток суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами [11–42]. Основной причиной саморазряда является наличие примесей в электролите многовалентных ионов,

Таблица 2 / Table 2

Сравнение основных характеристик конденсаторов, суперконденсаторов и аккумуляторов [2]

The comparison of the basic characteristics of capacitors, supercapacitors and batteries [2]

Характеристики	Конденсатор	Суперконденсатор	Аккумулятор
Примеры	Al, Ta оксид.	Актив. С в H ₂ SO ₄ TEABF ₄ /ACN, PC	Pb-As, Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion
Способ накопления	Электростатический	Электростатический	Электрохимический
E , Вт·ч/кг	< 0.1	1–10	20–200
P , Вт/кг	>> 10000	500–10 000	200–5 000
Время полного разряда	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ с	1–60 с	5 мин – 5 ч
Время полного заряда	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ ч	1–60 с	10 мин – 10 ч
Эффективность разряда	1–0	0.85–0.99	0.7–0.95
Количество полных циклов, n	»10 ⁶ (»10 лет)	> 10 ⁶ (> 10 лет)	10 ⁵ – 5·10 ⁵ (> 5 лет для НР – применений)
Номинальное напряжение, В	Высокое	2,7–2,3 В	Li-ion 3.7–3.2 В номинальное
Сохранность заряда	Низкая	Низкая	Высокая
Кривая разряда V/τ	Линейная	Линейная	Плоская
Температурный диапазон	–60 до 125°C	–40 до 65°C	–40 до 60°C разряд, 0 до 45°C заряд
Стоимость, кВт·ч	>\$1 000 000	>\$10 000	\$\$250–\$1000

особенно железа [11–42]. Поэтому необходимым условием организации производства суперконденсаторов коммерческими фирмами является обеспечение высокой чистоты электролита.

Производители коммерческих ЭХСК предпринимают необходимые меры, чтобы практически исключить наличие примесей в электролитах с целью минимизации саморазряда. Например, в [40] проводились измерения саморазряда для коммерческого ЭХСК Maxwell BCAP 3000 с номинальной емкостью 3000 Ф и напряжением 2.7 В. Исследования осуществлялись при температурах 278, 293, 308 и 323 К и при начальных напряжениях 2.7, 2.4, 2.1, 1.8 и 1.5 В. На рис. 4 показаны результаты измерений саморазряда такого ЭХСК. Видно, что для не очень высоких температур (278, 293 и 308К) саморазряд был ничтожен на протяжении более 100000 с. Следует отметить, что столь низкий саморазряд был получен для ЭХСК с неводным электролитом. Па-

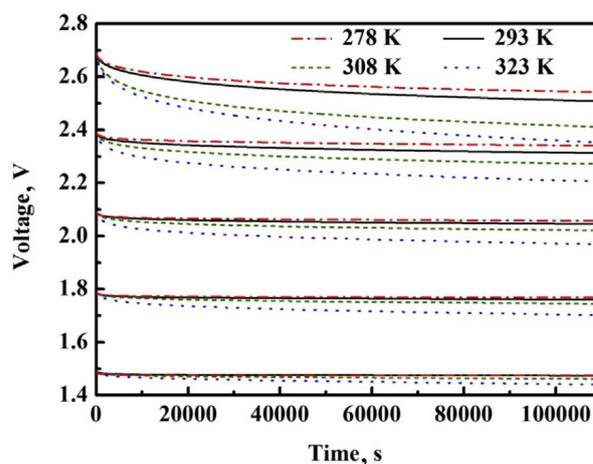


Рис. 4. Профили саморазряда ЭХСК Maxwell BCAP 3000 при разных температурах и начальных напряжениях [40]

Fig. 4. Self-discharge profiles of Maxwell BCAP 3000 supercapacitor at different temperatures and initial voltages [40]

дение напряжения на клеммах увеличивается с увеличением исходного напряжения и температуры. Ничтожный саморазряд был достигнут также для коммерческих ЭХСК A600 F компании NessCap [43].

2.2. NessCap Co. (Республика Корея)

Южнокорейская компания NessCap Co. входит в число примерно 10 производителей ЭХСК-устройств, которые могут хранить столько заряда, что начинают стирать функциональное различие между суперконденсатором и аккумулятором. Эта компания предлагает устройство с впечатляющей емкостью 5000 Ф при напряжении 27 В в корпусе с объемом чуть 0.5 л, которое работает лучше с точки зрения энергии и удельной мощности. По сравнению с аккумуляторами суперконденсаторы NessCap могут выдавать гораздо большую мощность при заданном весе, могут заряжаться за секунды, а не часы, и могут работать при более экстремальных температурах. Эти суперконденсаторы во многих отношениях превосходят аккумуляторы и, безусловно, могут все чаще использоваться в гибридных электрических автомобилях и автомобилях на топливных элементах.

Суперконденсаторы предлагают широкий спектр применений в космических полетах. Целью этой деятельности было проведение ресурсных испытаний коммерческих готовых суперконденсаторов (COTS) от различных производителей, оценка их производительности после длительного воздействия вакуума и исследование балансирую-

щих конструкций [44]. Полученные взаимодополняющие результаты проложили путь к текущей деятельности, связанной с квалификацией Nesscap 10F и соответствующей разработки модульного блока суперконденсаторов для космических приложений.

В обзорной статье [45] рассматриваются последние аспекты исследований и применений ЭХСК, в которых подчеркивается взаимосвязь между свойствами материалов и электрическими характеристиками. В табл. 3 даются характеристики суперконденсаторов, выпускаемых различными компаниями. Видно, что величины удельной энергии ЭХСК компании NessCap довольно высоки по сравнению с большинством других компаний.

Суперконденсаторы с электрической емкостью, достигающей тысяч Фарад, становятся привлекательными для хранения энергии в регенеративных энергетических силовых электрических системах, описанных в [46], где приведены характеристики высокоэнергетических ЭХСК с органическими и водными электролитами. Демонстрируется удельная энергия до 5–6 Вт·ч/кг и удельная мощность, достигающая 3–5 кВт/кг у коммерческих ЭХСК. Обсуждаются преимущества и недостатки суперконденсаторов в сравнении с аккумуляторами.

Таблица 3 / Table 3

Характеристики суперконденсаторов, выпускаемых различными компаниями [45]

Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [45]

Компания	Страна	Тип	Емкость, Ф	Напряжеие, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	T, °C	Применение
Maxwell	США	Симметричный	5.8–500	16–160	2.3–4	3.6–6.8	–40/+65	Транспорт, энергия
NessCap	Канада	Симметричный	3–5000	2.3–2.7	2.3–5.7	6–17	–40/+65	Грузовой транспорт
Panasonic	Япония	Симметричный	0.1–1.5	3.6–5.5	0.15–1.5	2.5–6.8	–40/+65	Электроника
Yunasko	Украина	Симметричный	400–3000	2.7	4.7–6.2	7.1–41	–40/+60	Транспорт, ветряные турбины, UPS
SPS Cap	Китай	Симметричный	0.5–500	16–2300	1.4–3.6	0.3–0.7	–40/+60	Транспорт, ветряные турбины

В [47] был предложен новый метод определения параметров модели эквивалентной электрической схемы суперконденсаторов. Метод основан на оценке временной зависимости напряжения, измеряемого на токовыводах суперконденсатора после его заряжения заданным импульсом тока. Измеренная зависимость напряжения от времени описывается экспоненциальной функцией, где показатель степени пропорционален квадратному корню из времени. Этот член отражает перераспределение зарядов путем диффузии внутри структуры суперконденсатора. Эквивалентная электрическая схема суперконденсаторов описывается пятью параметрами – двумя емкостями и тремя сопротивлениями. Два сопротивления в модели эквивалентной схемы представляют собой эквивалентное последовательное сопротивление и сопротивление утечки соответственно, тогда как третье сопротивление описывает сопротивление диффузии заряда в структуре суперконденсатора. Это сопротивление зависит от времени, и продемонстрирован способ расчета его значения.

В [48] для использования в качестве накопителей энергии в автомобильных системах с напряжением 42 В представлены два типа суперконденсаторных модулей. Модули демонстрируют высокую производительность и хорошую надежность с точки зрения способности к разряду и перезаряду, длительный срок службы, а также высокую энергию и мощность. В ходе симуляционного испытания системы с напряжением 42 В при регенеративном торможении мощностью 6 кВт модули продемонстрировали очень хорошие характеристики. В приложениях с высокой мощностью суперконденсаторы имеют много преимуществ по сравнению с аккумуляторами, особенно в отношении удельной мощности при высокой скорости заряда, термической стабильности, эффективности заряда-разряда и срока службы. ЭХСК также очень безопасны, надежны и экологичны. Стоимость суперконденсаторов по-прежнему высока по сравнению с аккумуляторами из-за небольших масштабов

производства, но очень быстро снижается. Предполагается, что в ближайшем будущем стоимость ЭХСК снизится до 300 долларов США за модуль с напряжением 42 В. Кроме того, стоимость обслуживания суперконденсатора практически равна нулю из-за его длительного срока службы. Следовательно, совокупная стоимость конденсатора и обслуживания в ближайшем будущем будет ниже, чем у аккумуляторов. В целом, сравнивая производительность, цену и другие параметры суперконденсаторов с аккумуляторами, можно сделать вывод, что суперконденсаторы являются наиболее вероятным кандидатом для хранения энергии в системах с напряжением 42 В.

В статье [49] проведено моделирование использования суперконденсатора в качестве замены аккумуляторной батареи. Внутренние параметры батареи и суперконденсатора получаются на основе характеристик тока заряда и разряда с использованием заранее определенной модели эквивалентной схемы. Подлежащая замене аккумуляторная батарея свинцово-кислотного типа на 12 В, емкостью 6,5 А·ч используется на мотоциклах с током заряда и разряда 6 А. Сменный суперконденсатор представляет собой батарею конденсаторов емкостью 1600 Ф с напряжением 2,7 В, в которой соединены последовательно целых 6 штук единичных ЭХСК с напряжением на клеммах 16,2 В и зарядным током 12 А. Для получения такой же характеристики суперконденсатора, как и характеристика заменяемого аккумулятора, производится модификация его внутренних параметров. Результаты показывают, что суперконденсатор может заменить батарею в течение 1000 секунд.

Суперконденсаторы рекомендуются для применения в автомобилях, трамваях, автобусах, кранах, вилочных погрузчиках, ветряных турбинах, для выравнивания электрической нагрузки в стационарных и транспортных системах и т. д. [50]. Несмотря на технологическую зрелость суперконденсаторов, исчерпывающей литературы по этой теме не хватает. Было разработано множество

высокоэффективных материалов и внедрены новые научные концепции. Принимая во внимание коммерческий интерес к этим системам и новые научные и технологические разработки, сейчас идеальное время для публикации книги [50], в которой собраны все эти новые знания. Книга начинается с введения общих принципов электрохимии, свойств электрохимических конденсаторов и методов электрохимического определения характеристик. Затем обсуждаются ДСК и псевдоконденсаторы, рассматриваются различные электролитные системы. Также рассматриваются моделирование, производство промышленных конденсаторов, ограничения, испытания, надежность и области применения.

В [51, 52] сообщается о новом электроде суперконденсатора, состоящем из многокомпонентных наночеток типа ядро-оболочка $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$, основанных на применении простого и экономически эффективного метода. Данный гибридный электрод имеет значительно повышенную удельную емкость. Асимметричный суперконденсатор на основе этого уникального гибридного наночетка в качестве анода и пленки активированного угля в качестве катода демонстрирует высокую плотность энергии, высокую плотность мощности и длительный срок службы.

Разработка тонкослойных структур на гибких токоъемниках стала эффективной стратегией создания современных портативных и носимых источников питания. Был изготовлен гибкий и эффективный электрод на основе подложки из электроформованных пористых углеродных нановолокон (PCNF) с тщательно разработанными тонкослойными наноструктурами ядро-оболочка $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs})$ [53]. Полученный в результате автономный композит $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs}$ использовался непосредственно в качестве гибкого электрода в трехэлектродной системе для исследований суперконденсаторов без связующего вещества или токоъемника на основе ме-

талла. Уникальная тонкослойная структура $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs}$ позволяет полностью использовать синергетические эффекты как высоких электрохимических характеристик кобальта, никеля и ванадия, так и превосходной проводимости и гибкости PCNF. Благодаря своим интригующим структурным особенностям $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs}$ и PCNF использовались непосредственно в качестве положительного и отрицательного электродов соответственно для изготовления гибких полностью твердотельных асимметричных суперконденсаторов, которые обеспечивают превосходную гибкость и надежность, высокую удельную энергию и удельную мощность (59.7 Вт·ч/кг при 1.97 кВт/кг) и исключительную циклическую стабильность (сохранение емкости 88.5% после 3000 циклов при 5.0 А/г)). Эта производительность сравнима или выше, чем у высококлассных коммерчески доступных суперконденсаторов и большинства ранее описанных асимметричных устройств. Поэтому считается, что данная новая конструкция демонстрирует большой потенциал в разработке гибких устройств хранения энергии с высокой плотностью энергии и мощности в будущем.

В обзоре [54] особое внимание уделяется различным типам суперконденсаторов, таким как ДСК, гибридные суперконденсаторы и псевдосуперконденсаторы. Кроме того, обсуждаются описанные различные стратегии синтеза, включая золь-гель, электрополимеризацию, гидротермию, совместное осаждение, химическое осаждение из паровой фазы, прямое покрытие, вакуумную фильтрацию, удаление легирующих примесей, микроволновое вспомогательное средство, полимеризацию на месте, электроформование, карбонизацию, методы окунания и сушки. Кроме того, обобщены различные функционализации материалов электродов ЭХСК. Помимо потенциальных применений даются краткие сведения о последних достижениях и связанных с ними проблемах, а также выводы. Этот обзор является примечательным дополнением из-за его простоты

и краткости применительно к ЭХСК и может быть полезен исследователям, не занимающимся непосредственно электрохимическим хранением энергии.

Пористый углерод обладает рядом преимущественных свойств с точки зрения его использования в энергетических приложениях, требующих ограниченного пространства, например в электродных материалах для суперконденсаторов и в качестве твердотельных накопителей водорода. Привлекательные свойства пористого углерода включают широкое распространение, химическую и термическую стабильность, простоту обработки и низкую плотность каркаса. Активированные угли, которые являются наиболее изученным классом пористых углей, традиционно используются в качестве носителей катализаторов или адсорбентов, но в последнее время они все чаще используются или находят потенциальное применение в производстве суперконденсаторов и в качестве материалов для хранения водорода. В [55] представлены современные достижения в области приготовления активированного угля с акцентом на наиболее интересные разработки, которые позволяют лучше контролировать или максимизировать пористость, использовать дешевые и легко доступные прекурсоры и адаптировать морфологию. Этот обзор показывает, что возобновившийся интерес к синтезу активированных углей сопровождается интенсивными исследованиями их использования в суперконденсаторах, где они остаются предпочтительным электродным материалом.

В работе [56] представлен обзор гибридных автомобилей на базе суперконденсаторов. Основное внимание уделяется изучению разряда суперконденсаторной батареи. Для решения этой задачи была использована недорогая точная цифровая система. В [56] исследуется влияние различных параметров на поведение разряда суперконденсаторной батареи. Проведена обширная аппроксимация экспериментальных данных для характеристики поведения собственного разряда суперконденсаторов, а также моде-

лирование использования суперконденсатора в качестве замены аккумуляторной батареи. Внутренние параметры батареи и суперконденсатора получаются на основе характеристик тока заряда и разряда с использованием заранее определенной модели эквивалентной схемы.

В табл. 4, 5 приведено сопоставление характеристик ЭХСК, разработанных компа-

Таблица 4 / Table 4

Сопоставление характеристик суперконденсаторов (с органическим электролитом), разработанных компаниями NESSCAP и EPCOS [56]

The comparison of characteristics of supercapacitors (with organic electrolyte) manufactured by NESSCAP and EPCOS [56]

Технические характеристики	NESSCAP Cell Type ESHSP-5000C0-002R7	EPCOS Cell Type B49410B-2506Q000
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	5 000 -10%, +20%	5 000 -10%, +30%
Номинальное напряжение, В	2.7	2.5
Максимальное внутреннее сопротивление, Ом	0.35 (0.4)	(0.2) 0.35
Максимальный ток утечки, мА	22	-
Импульсное напряжение, В	2.85	2.8
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	18225 (5.06 Вт·ч)	15625 (4.34 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	5.69; 7.10	4.1; 4.7
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	5.12; 6.39*	2; 2.3**
Масса, г	890	1050
Объем, мл	713	930
Диапазон рабочих температур, °С	-40...+ 60	-30...+70
Срок службы (количество циклов)	500 000	500 000

Примечание. Нагрузка ячейки: *равна ее внутреннему сопротивлению, **превышает ее внутреннее сопротивление.

Note. *The cell load is equal to its internal resistance, **The cell load is higher than its internal resistance.

Таблица 5 / Table 5

Сопоставление характеристик батарей суперконденсаторов (с органическим электролитом), разработанных компаниями NESSCAP и EPCOS [56]

The comparison of characteristics of batteries of supercapacitors (with organic electrolyte) manufactured by NESSCAP and EPCOS [56]

Технические характеристики	NESSCAP Module Type EMHSP-5000C0-002R7	EPCOS Module Type B48621A-9215Q024
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	238 (21 ячейка по 5000 Ф/ 2.7 В в серии)	210 24 ячейки по 5000 Ф/ 2.5 В в серии
Номинальное напряжение, В	52.5 (56.7max)	56
Максимальное внутреннее сопротивление, мОм	7(8.5)	4(8)
Максимальный ток утечки, мА	110	–
Импульсное напряжение, В	59.8	64
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	382600 (106 Вт·ч)	329280 (91.5 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	3.3; 2.8	3; 2.1
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	3.0; 2.5*	1.6; 1.1**
Масса, г	32	30
Объем, мл	38.2	44
Диапазон рабочих температур, °С	–40...+ 60	–30...+70
Срок службы (количество циклов)	500000	500000

Примечание. Нагрузка модуля: *равна его внутреннему сопротивлению, **выше его внутреннего сопротивления.

Note. *The module load is equal to its internal resistance, **The module load is higher than its internal resistance.

ниями NESSCAP и EPCOS [56]. Как видим, характеристики NESSCAP более высокие. В табл. 4 приводятся данные для индивидуального суперконденсатора, а в табл. 5 – для батареи суперконденсаторов.

2.3. ApowerCap (541 Jefferson Ave. Suite 100 Suite 1 Redwood City, California, 94063, United States)

Транспортные средства на топливных элементах являются одним из наиболее привлекательных кандидатов на будущее благодаря своей высокой эффективности и способности использовать водород в качестве топлива. Однако их относительно плохой динамический отклик, высокая стоимость и ограниченный срок службы препятствовали их широкому распространению. С появлением больших суперконденсаторов (также известных как ультраконденсаторы, UC) с высокой удельной мощностью и переходом к гибридации в автомобильных технологиях гибридные автомобили на топливных элементах/суперконденсаторах привлекают все больше внимания. Топливные элементы в сочетании с суперконденсаторами могут создавать высокую мощность с быстрым динамическим откликом, что делает их хорошо подходящими для автомобильных применений [57]. Гибридные автомобили на топливных элементах с различными конфигурациями силовых агрегатов были оценены на основе моделирования, проведенного в Институте транспортных исследований Калифорнийского университета в Дэвисе. В табл. 6 приведены данные для ЭХСК различных известных компаний. Видно, что характеристики суперконденсаторов компании Apowercap самые высокие.

В литературе существует много путаницы и неопределенности относительно полезной мощности батарей аккумуляторов и суперконденсаторов для различных применений. Прояснение этой путаницы является одной из основных задач статьи [58]. Для определения мощности устройств чаще всего применяются три метода:

- 1) метод согласованного импеданса;
- 2) метод применяемый в United States Advanced Battery Consortium;
- 3) метод импульсной энергоэффективности (используется в Калифорнийском университете в Дэвисе).

Таблица 6 / Table 6

Характеристики ЭХСК различных компаний [57]
 Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [57]

Компания	Напряжение, В	Емкость, Ф	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг
Maxwell	2.7	2885	4.2	8834
Apowercap	2.7	450	5.89	24595
Ness	2.7	3640	4.2	928
Asahi glass	2.7	1375	4.9	390
Panasonic	2.5	1200	2.9	514
EPCOS	2.7	3400	4.3	760
Fuji heavy	3.8	1800	9.2	1025

Было обнаружено, что с использованием этих методов можно сделать вывод о совершенно разной мощности батарей и суперконденсаторов, даже если точно известны сопротивление и напряжение холостого хода [58]. В целом значения, полученные методом энергоэффективности для $EF = 90\text{--}95\%$, намного выше, чем два других метода, которые дают значения, соответствующие эффективности $70\text{--}75\%$. Для гибридных и аккумуляторных электромобилей максимальная полезная плотность мощности литий-ионного аккумулятора может быть выше, чем плотность, соответствующая эффективности 95% , поскольку пиковая мощность

трансмиссии используется реже и, следовательно, эффективность заряда/разряда снижается. Во всех случаях важно, чтобы были проведены тщательные и соответствующие измерения сопротивления устройств и сравнение полезной мощности способом, подходящим для применения, для которого устройства будут использоваться. В табл. 7 приведены характеристики ЭХСК различных компаний. Как видим, наиболее высокие характеристики у компании ApowerCap.

Гибридные конденсаторы и псевдоконденсаторы достигают гораздо более высокой плотности энергии благодаря быстрым окислительно-восстановительным ре-

Таблица 7 / Table 7

Основные характеристики суперконденсаторов различных компаний [58]. Сводка мощностных возможностей различных ультраконденсаторов для разрядов с постоянной и импульсной мощностью

Basic characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [58]. The summary of the power capability of various ultra-capacitors for discharges of constant and pulse power

Устройство / емкость	RC, с	Вт·ч·кг ⁻¹ ^a	(Вт·кг ⁻¹) _{95%}	(Вт·кг ⁻¹) _{const.pw} ; Вт·кг ⁻¹ ; % ^b	Эффективность в обоих направлениях PSFUDS 500, 1000 Вт·кг ⁻¹
Batscap/2700 Ф	0.54	42	2050	1000; 90; 93	0.98; 0.97
ApowerCap/450 Ф	0.63	5.8	2569	2105; 91; 89	0.993; 0.985
Maxwell/2900 Ф	1.1	4.3	981	900; 89; 89	0.97; 0.94
Nesscap/3150 Ф	1.3	4.5	982	1341; 90; 85	0.97; 0.94
JSR/1900 Ф	3.6	12	1037	971; 90; 89	0.97; 0.94

Примечание. ^aПолезная плотность энергии при постоянной мощности 200 Вт·кг^{-1} ; ^bВт·кг⁻¹ при постоянной мощности, при которой энергия снижается до «%» базовой плотности энергии и прогнозируемого снижения при этой постоянной плотности мощности.

Note. ^aUsable energy density at constant power of 200 W·kg^{-1} constant power; ^bW·kg⁻¹ at constant power at which the energy is reduced the “%” of base energy density and the expected reduction at that constant power density.

акциям. Однако, хотя все они могут быть классифицированы как электрохимические суперконденсаторы, различные механизмы накопления заряда изменяют их электрохимические характеристики по сравнению с двойнослойными конденсаторами (ДСК) [59]. Все предположения и потенциальные неопределенности в отсутствие стандартных показателей производительности и метода испытаний, затрудняют надежную оценку производительности различных электрохимических систем, что препятствует развитию передовых технологий хранения энергии и затрудняет сравнение между различными системами хранения энергии (аккумуляторные батареи, электрохимические конденсаторы и гибридные устройства). В связи с этим суммируются неопределенности, связанные с показателями производительности и оценкой электрохимических конденсаторов, и анализируются способы минимизации неопределенностей как для конденсаторов с двойным электрическим слоем (ДСК), так и для гибридных суперконденсаторов. В табл. 8 приведены характеристики ЭХСК различных компаний. Как видим, наиболее высокие характеристики у компании ApowerCap.

2.4. Skeleton Technologies (ФРГ, Эстония)

В табл. 9 приведены характеристики суперконденсаторов, производимых различными компаниями, в том числе Skeleton

Technologies. Эти данные были представлены на международной конференции по электромобилям IEEE (IEVC), 2014 г. [60].

2.5. EPCOS (Мюнхен, ФРГ)

Фундаментальные принципы хранения заряда в связи с важными физико-химическими характеристиками электродных материалов рассматриваются в обзоре [61], при этом углеродные электроды, в частности, активированный уголь, углеродные волокна и аэрогели, углеродные нанотрубки и графен, исследуются с точки зрения повышения характеристик энергии и плотности мощности ЭХСК. Псевдоемкостные материалы, в частности, оксиды и нитриды переходных металлов, а также проводящие полимеры, обладают потенциалом для дальнейшего улучшения характеристик суперконденсаторов за счет синергетических эффектов и асимметричного дизайна. Ожидается, что исследования, направленные на лучшее понимание накопления заряда в субмикрорах, дизайна материалов и улучшения характеристик альтернативных электролитов, значительно расширят возможности этих устройств. В табл. 10 приведены характеристики ЭХСК различных компаний, в том числе для EPCOS.

Согласно [46] коммерческие суперконденсаторы обладают запасенной удельной энергией, достигающей 5–6 Вт·ч/кг, и удельной мощностью, достигающая 3–6 кВт/кг.

Таблица 8 / Table 8

Характеристики суперконденсаторов, выпускаемых различными промышленными компаниями [59]
Characteristics of supercapacitors manufactured by various industrial companies [59]

Фирма производитель	Напряжение, В	Емкость, Ф	RC, с	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг
ApowerCap	2.7	450	0.58	5.89	2574
Asahi Glass	2.7	1375	3.4	4.9	390
EPCOS	2.7	3280	1.48	4.3	760
Fuji Heavy	3.8	1800	2.6	9.2	1025
Maxwell	2.7	2885	1.1	4.2	994
Nesscap	2.7	3640	1.1	4.2	928
Panasonic	2.5	1200	1.2	2.3	514
Skeleton	3.4	3090	1.47	9.0	1730

Таблица 9 / Table 9

Характеристики суперконденсаторов, производимых различными компаниями [60]
 Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [60]

Устройство	Напряжение, В	Емкость, Ф	Внутреннее сопротивление, мОм	RC, с	Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹	Удельная мощность, Вт·кг ⁻¹ (95%)	Вт·кг ⁻¹ согласно импеданс	Масса, кг	Объем, л
Maxwell	2.7	2885	0.375	1.1	4.2	994	8836	0.55	0.414
Maxwell	2.7	605	0.90	0.55	2.35	1139	9597	0.20	0.211
Vinatech	2.7	336	3.5	1.2	4.5	1085	9656	0.054	0.057
Vinatech	3.0	342	6.6	2.25	5.6	710	6321	0.054	0.057
Lohus	2.7	3000	0.45	1.4	4.0	828	7364	0.55	0.49
Lohus	2.7	2000	0.54	1.1	4.0	923	8210	0.37	0.346
Skeleton Technol.	3.4	3200	0.47	1.5	9.0	1730	15400	0.40	0.284
Skeleton Technol.	3.4	850	0.8	0.68	6.9	2796	24879	0.145	0.097
Yunasko	2.7	510	0.9	0.46	5.0	2919	25962	0.078	0.055
Yunasko	2.75	480	0.25	0.12	4.45	10241	91115	0.060	0.044
Yunasko	2.75	1275	0.11	0.13	4.55	8791	78125	0.22	0.15
Yunasko	2.7	7200	1.4	10	26	1230	10947	0.119	0.065
Yunasko	2.7	5200	1.5	7.8	30	3395	30200	0.068	0.038
Ness	2.7	1800	0.55	1.0	3.6	975	8674	0.38	0.277
Ness	2.7	3640	0.30	1.1	4.2	928	8010	0.65	0.514
Ness (сул)	2.7	3160	0.4	1.3	4.4	982	8728	0.522	0.379
LS Cable	2.8	3200	0.25	0.80	3.7	1400	12400	0.63	0.47
BatScap	2.7	2680	0.20	0.54	4.2	2050	18225	0.50	0.572
JSR Micro (активный углерод)	3.8	1100 2300 (plast. case)	1.15 0.77	1.21 1.6	10 7.6	2450 1366	21880 12200	0.144 0.387	0.077 0.214

Таблица 10 / Table 10

Характеристики ЭХСК, выпускаемых различными компаниями [61]
 Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [61]

Устройство	Напряже- ние, В	Емкость, Ф	Внутреннее сопротив- ление, МОм	RC, с	Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹	Удельная энергия, Вт·кг ⁻¹ (95%)	Вт·кг ⁻¹ согласо- ванный импеданс	Масса, кг	Объем, л
Maxwell ^c	2.7	2800	0.48	1.4	4.45	900	8000	0.475	0.32
Maxwell	2.7	650	0.8	0.52	2.5	1281	11 390	0.20	0.211
Maxwell	2.7	350	3.2	1.1	4.4	1068	9492	0.06	0.05
Ness	2.7	1800	0.55	1.0	3.6	975	8674	0.38	0.277
Ness	2.7	3640	0.3	1.1	4.2	928	8010	0.65	0.514
Ness	2.7	5085	0.24	1.22	4.3	958	8532	0.89	0.712
Ashai glass (propylene carbonate)	2.7	1375	2.5	3.4	4.9	390	3471	0.21	0.151
Panasonic (propylene carbonate)	2.5	1200	1.0	1.2	2.3	514	4596	0.34	0.245
Panasonic	2.5	1791	0.3	0.54	3.44	1890	16800	0.31	0.245
Panasonic	2.5	2500	0.43	1.1	3.7	1035	9200	0.395	0.328
EPCOS	2.7	3400	0.45	1.5	4.3	760	6750	0.60	0.48
LS cable	2.8	3200	0.25	0.8	3.7	1400	12400	0.63	0.47
propylene carbonate)	2.7	1350	1.5	2.0	4.9	650	5875	0.21	0.151
Power sys. (advanced carbon, propylene carbonate)	3.3	1800	3.0	5.4	8.0	825	4320	0.21	0.15
ESMA-Hybrid (C/NiO/aqueous electrolytes)	1.3	10000	0.275	2.75	1.1	156	1400	1.1	0.547
Fuji heavy industry-hybrid (C/metal oxide)	3.8	1800	1.5	2.6	9.2	1025	10375	0.232	0.143

Примечание. ^aПлотность энергии при постоянной мощности 400 Вт/кг; номинальное напряжение, (1/2) номинального напряжения; ^b мощность рассчитыается на основе $P = (9/16) \cdot (1 - EF)V^2/R$, EF – эффективность разряда; ^c во всех устройствах в качестве электролита используется ацетонитрил за исключением указанных.

Note. ^aEnergy density at the constant power of 400 W/kg; the rated voltage V , (1/2) V of the rated voltage; ^b power is based on $P = (9/16) \cdot (1 - EF)V^2/R$, EF – efficiency of discharge; ^c apart from noted all the devices use acetonitrile as the electrolyte.

В табл. 11 сравниваются характеристики ЭХСК с органическими и водными электролитами компаний MAXWELL и ESMA.

Таблица 11 / Table 11

Сравнение характеристик суперконденсаторных ячеек с органическими и водными электролитами [46]

The comparison of characteristics for supercapacitor cells containing organic and aqueous electrolytes [46]

Технические характеристики	MAXWELL TECHNOLOGIES Cell Type BCAP-3000P270	ESMA Cell Type (водный электролит) ECT 04
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	3 000	3 200
Номинальное напряжение, В	2.7	1.5
Максимальное внутреннее сопротивление, Ом	0.24 (0.29)	0.6 (0.9)
Максимальный ток утечки, мА	5.2	5
Импульсное напряжение, В	–	1.6
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	10935 (3.04 Вт·ч)	3600 (1 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	5.52; 6.4	2.94; 5.12
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	5.12; 6.39*	2.64; 4.61*
Масса, г	550	340
Объем, мл	475	195
Диапазон рабочих температур, °С	–40...+ 65	–50...+50
Срок службы (количество циклов)	1000 000	> 300000

Примечание. *Нагрузка суперконденсатора равна его внутреннему сопротивлению.

Note. *The supercapacitor load is equal to its internal resistance.

В табл. 12 сравниваются характеристики ЭХСК компаний MAXWELL и ESMA.

Из табл. 12 следует, что суперконденсаторы Module Type BMOD- 0165P048 компании MAXWELL TECHNOLOGIES обладают более высокими величинами удельной энергии и удельной мощности по сравне-

Таблица 12 / Table 12

Сравнение характеристик батарей ЭХСК компаний MAXWELL и ESMA [62]

The comparison of characteristics of the batteries of supercapacitors manufactured by MAXWELL and ESMA [62]

Технические характеристики	MAXWELL TECHNOLOGIES Module Type BMOD-0165P048	ESMA Module Type 30EC501U
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	165 (18 ячеек по 3000 Ф/ 2.7 В в серии)	200 (30 ячеек по 6000 Ф/ 1.5 В в серии)
Номинальное напряжение, В	48	45
Максимальное внутреннее сопротивление, Ом	5.2 (6.1)	9 (14)
Максимальный ток утечки, мА	5.2	10
Импульсное напряжение, В	–	48
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	196830 (54.7 Вт·ч)	202500 (56.2 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	3.81; 7.9	2.08 2.85
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	7.8; 8.7*	2.07; 2.85*
Масса, г	14.2	27
Объем, мл	12.6	19.7
Диапазон рабочих температур, °С	–40...+65	–50...+50
Срок службы (количество циклов)	1 000 000	300 000

Примечание. *Нагрузка модуля равна его внутреннему сопротивлению.

Note. *The module load is equal to its internal resistance.

нию с суперконденсаторами Module Type 30EC501U компании ESMA.

2.6. Panasonic (Осака, Япония)

Коммерческие суперконденсаторы, производимые компаниями Saft, Maxwell, Panasonic, CCR, Ness, EPCOS и Power Systems, были протестированы при разрядах

при постоянном токе и постоянной мощности, чтобы оценить их применимость для приложений с усилителем питания в гибридных электромобилях (HEV) [62]. Коммерческие литий-ионные аккумуляторы от компаний Saft и Shin-Kobe также были протестированы в аналогичных условиях. Внутренние сопротивления измеряли методами электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), а также методом «iR drop». Также были зарегистрированы измерения саморазряда. По сравнению с предыдущими поколениями суперконденсаторов ячейки показали улучшенные токовые и энергетические возможности. Тем не менее, их плотность энергии все еще слишком мала для достижения целей, поставленных «Партнерством за новое поколение транспортных средств (PNGV) для двигателей HEV». ЭХСК, использующие ацетонитрил в качестве растворителя электролита, обеспечивают более высокую производительность, хотя необходимо решить вопросы безопасности. Из табл. 13 видно, что основные характеристики (удельная энергия и удельная мощность) суперконденсаторов компании Panasonic являются более

высокими по сравнению с большинством других компаний.

В крайней правой колонке приведены величины удельной мощности, согласованные с данными импеданса – это максимальные величины при минимальных характеристических временах заряда-разряда.

2.7. Fuji Heavy

Фундаментальные принципы накопления заряда в связи с важными физическими и химическими характеристиками материалов электродов ЭХСК рассматриваются в обзоре [62]; при этом углеродные электроды, в частности, активированный уголь, углеродные волокна и аэрогели, углеродные нанотрубки и графен, исследуются с точки зрения повышения плотности энергии и мощности ЭХСК. Рассмотрение осуществляется для разных фирм, в том числе для Fuji Heavy. В обзоре [62] суммируется прогресс в области механизмов, новых материалов и новых конструкций устройств для суперконденсаторов. Во-первых, фундаментальное понимание механизма в основном сосредоточено на взаимосвязи между структурными свойствами

Таблица 13 / Table 13

Характеристики ЭХСК, выпускаемых различными компаниями [62]
Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [62]

Производитель	Идентификатор ячейки (количество ячеек)	Средняя удельная емкость, А·ч/кг	Удельная мощность, измеренная при определенном токе, Вт/кг	Средняя удельная емкость, А·ч/кг	Удельная мощность, измеренная при определенном токе, Вт/кг
Saft	SAFT ($n = 6$)	2.24	6.17	2.07	308.5
Maxwell	PC2500 ($n = 7$)	1.65	5.62	1.41	281.2
CCR	CCR2000 ($n = 3$)	1.69	9.95	1.08	497.3
CCR	CCR3000 ($n = 3$)	1.92	8.00	1.34	399.9
Panasonic	UPAN ($n = 2$)	1.84	12.97	1.60	648.5
Panasonic	UPA ($n = 2$)	1.67	11.94	0.78	597.0
Panasonic	UPB ($n = 2$)	0.96	11.81	0.57	590.7
Ness	NESS ($n = 4$)	1.28	6.42	1.15	320.8
EPCOS	EP12 ($n = 2$)	0.78	2.21	0.80	156.5
EPCOS	EP27 ($n = 4$)	1.38	1.53	1.27	304.6
Power System	PSL ($n = 2$)	2.14	21.52	1.31	869.5

электродных материалов и их электрохимическими характеристиками, основанными на некоторых методах определения характеристик *in situ* и моделировании. Во-вторых, обсуждаются некоторые новые электродные материалы, в том числе металл-органические каркасы (MOF), ковалентные органические каркасы (COFs), MXenes, нитриды металлов, черный фосфор, LaMnO_3 и RbAg_4Y_5 /графит. В-третьих, инновации в устройствах для следующего поколения суперконденсаторов представлены последовательно, в основном с акцентом на проточные суперконденсаторы, линейные суперконденсаторы переменного тока (AC), суперконденсаторы, усиленные окислительно-восстановительным электролитом, гибридные суперконденсаторы с ионами металлов, микросуперконденсаторы (оптоволоконные,

плоские и трехмерные) и многофункциональные суперконденсаторы, включая электрохромные суперконденсаторы, самовосстанавливающиеся суперконденсаторы, пьезоэлектрические суперконденсаторы, суперконденсаторы с памятью формы, тепловые самозащищающиеся суперконденсаторы, тепловые самозаряжающиеся суперконденсаторы и фотосамозаряжающиеся суперконденсаторы. Наконец, освещаются будущие разработки и ключевые технические проблемы, связанные с дальнейшими исследованиями в этой перспективной области. Особенно важными являются разработки литий-ионных конденсаторов с графеновыми электродами. О достижениях в области литий-ионных конденсаторов компании Fuji Heavy свидетельствуют данные, приведенные в табл. 14.

Таблица 14 / Table 14

Характеристики литий-ионных конденсаторов [62]
Characteristics of lithium-ion capacitors [62]

Литий-ионный конденсатор	Рабочее напряжение, В	Плотность энергии, Вт·ч/кг	Плотность мощности, Вт/кг	Цикл*
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // С нанопластина	1–3	63	6	6000 (97%)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // нанопористый уголь	1–3	57	10	2000 (92%)
Mesoporous MnO// активированный уголь	0.1–4	227	3	5000 (76%)
MnO нанокристалл@C// активированный уголь	0.1–4	220	3	3600 (95%)
MnNCN// активированный уголь	0.1–4	103	8.5	5000 (99%)
Nb_2O_5 @CMK-3// активированный уголь	0.5–3	44	8.7	1000 (87%)
NbNZ/активированный уголь	0–4	149	45	15 000 (95%)
CuBi_2O_4 микросферы// активированный уголь	0.2–3	24	2	1500 (85%)
TiO_2 @RGO// активированный уголь	0–3	50	4	5000 (77%)
H-TiO ₂ массив нанопроволок// активированный уголь	0–3	94	15	3000 (78%)
TiO@EG//EG	0–3	72	3	1000 (68%)
Li_3VO_4 @EG//EG	0–3.8	110	3.87	2400 (86%)

Примечание. *Номер цикла с сохранением емкости в скобках.
Note. *Cycle number with capacitance retention given in brackets.

2.8. Asahi Glass (Токио, Япония)

Электрохромные суперконденсаторы двойного назначения (ECS), которые показывают свою зарядную емкость в реальном времени цветом, изготавливаются с использованием триоксида вольфрама (WO_3) и ионных гелей, легированных литием, содержащих гидрохинон (HQ) [62]. ECS могут одновременно служить как электрохромными устройствами, так и суперконденсаторами. Характеристики окрашивания/отбеливания и заряда/разряда исследуются в диапазоне от 0 до -1.5 В. При оптимальной концентрации HQ наблюдается большой контраст пропускания ($\sim 91\%$), высокая эффективность окрашивания (~ 61.9 cm^2/Kl), высокая поверхностная емкость (~ 13.6 mF/cm^2) и достигается хорошая циклическая стабильность заряда/разряда. Гибкие ECS изготавливаются на пластиковых подложках с использованием упругих гелевых электролитов и обладают хорошей прочностью на изгиб. Кроме того, практическая осуществимость оценивается путем демонстрации использования ECS в качестве накопителя энергии и источника питания. В табл. 15 приводятся дан-

ные, полученные для гибких ЭХСК в компании Asahi Glass.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагается обзор современной научно-технической литературы по суперконденсаторам, выпускаемым различными промышленными компаниями Maxwell Technologies (Калифорния, США), NessCap (Республика Корея), ApowerCap (Калифорния, США), Skeleton Technologies (ФРГ, Эстония), EPCOS (Мюнхен, ФРГ), Panasonic (Осака, Япония), Fuji Heavy (Сибуйа, Япония), Asahi Glass (Токио, Япония), ESMA (Московская обл., РФ). Преимущества суперконденсаторов (ЭХСК) по сравнению с аккумуляторами: большая удельная мощность, большая циклируемость, возможность работы при экстремальных температурах от -50 до $+60^\circ C$, КПД по энергии может приближаться к 100%, возможность заряда за очень короткое время. Рассмотрены характеристики ЭХСК: удельная энергия, удельная мощность, время полного разряда, время полного заряда, эффективность разряда, количество полных циклов,

Таблица 15 / Table 15

Данные, полученные в Asahi Glass для гибких ЭХСК на основе WO_3 [62]

Data obtained in Asahi Glass for flexible WO_3 -based supercapacitors [62]

Электрод	Электролит	Рабочее напряжение, В	ΔT , %	Емкость, mF/cm^2	Плотность тока, mA/cm^2
FTO	1 M $LiClO_4$ in пропиленкарбонат	-1.2	-50	5.2	0.02
FTO	H_2SO_4 + поливиниловый спирт, гель	-1.4	-43	28.3	0.2
FTO	H_2SO_4 (водный раствор)	-0.9	-76	12.8	0.4
FTO	0.5 M H_2SO_4 (водный раствор)	-2.5	-68	5.3	0.05
FTO	1 M $LiClO_4$ в пропиленкарбонате	-1.4	-33	11.8	0.1
ITO	Li^+ & HQ содержащий ионный гель (PVDF-co-HFP + [EMI][TFSI])	-1.5	-91	13.6	0.4

номинальное напряжение, температурный диапазон. Проведено сравнение характеристик суперконденсаторов, произведенных разными компаниями, с учетом их типов: псевдоконденсаторы, гибридные конденса-

торы, ЭХСК с водными и неводными электролитами, с гелевым электролитом, гибкие ЭХСК на пластиковых подложках, микросуперконденсаторы с металл-органическими каркасами, литий-ионные конденсаторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Conway B. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Berlin, Germany, Springer Science & Business Media, 2013. 698 p.
2. Bagotsky V. S., Skundin A. M., Volkovich Yu. M. *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*. Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher, 2015. 400 p. <https://doi.org/10.1002/9781118942857>
3. Lidorenko N. S. Anomalous electrical capacitance and experimental models of hyperconductivity. *Doklady AN SSSR [Reports Academy of Sciences of the USSR]*, 1974, vol. 216, pp. 1261 (in Russian).
4. Volkovich Yu. M., Serdyuk T. M. Electrochemical Capacitors. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 935–959. <https://doi.org/10.1023/A:1020220425954>
5. Vorotyntsev M. Modern State of Double Layer Study of Solid Metals. In: Bockris J. O'M., Conway B. E., White Ralph E., eds. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York, Plenum Press, 1986, vol. 17, pp. 131–222. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2133-0_2
6. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, pp. 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
7. Volkovich Yu. M., Mazin V. M., Urisson N. A. Study of the operation of double-layer capacitors based on carbon materials. *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, pp. 825–532 (in Russian).
8. Gurevich I. G., Volkovich Yu. M., Bagotsky V. S. *Zhidkostnye poristye elektrody [Liquid porous electrodes]*. Science and technology. Minsk, Nauka i tekhnika, 1974. 244 p. (in Russian).
9. Volkovich Yu. M., Filippov A. N., Bagotsky V. S. *Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology*. London, Springer Publisher, 2014. 328 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6377-0>
10. Lasrado D., Ahankari S., Kar K. K. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2021. 304 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2>
11. Volkovich Yu. M. Self-Discharge of Supercapacitors: A Review. *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, pp. 24–36. <https://doi.org/10.1134/S1023193523010123>
12. Diab Y., Venet P., Gualou H., Rojat G. Self-discharge characterization and modeling of electrochemical capacitor used for power electronics applications. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2008, vol. 24, pp. 510–517. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2008.2007116>
13. Kurzweil P., Shamonin M. State-of-charge monitoring by impedance spectroscopy during long-term self-discharge of supercapacitors and Lithium-Ion batteries. *Batteries*, 2018, vol. 4, article no. 35. <https://doi.org/10.3390/batteries4030035>
14. Liu K., Yu C., Guo W., Ni L., Yu J., Xie Y., Wang Z. Recent research advances of self-discharge in supercapacitors: Mechanisms and suppressing strategies. *J. Energy Chemistry*, 2021, vol. 58, pp. 2219–2251. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.041>
15. Innocent Sunday Ike, Sunny E. Iyuke, Iakovos Sigalas. Understanding performance limitation and suppression of leakage current or self-discharge in electrochemical capacitors: A review. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, pp. 661–680. <https://doi.org/10.1039/C5CP05459A>
16. Shen J. F., He Y. J., Ma Z. F. A systematical evaluation of polynomial based equivalent circuit model for charge redistribution dominated self-discharge process in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, pp. 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.001>
17. Saha P., Khanra M. Equivalent circuit model of supercapacitor for self-discharge analysis – A comparative study. *2016 International Conference on Signal Processing, Communication, Power and Embedded System (SCOPEs)*. Paralakhemundi, India, 2016, pp. 1381–1386. <https://doi.org/10.1109/SCOPEs.2016.7955667>
18. Brouji H. E., Vinassa J. M., Briat O., Bertrand N., Woirdard E. Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance. *Vehicle Power and Propulsion Conf. IEEE*. Harbin, China, 2008, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2008.4677493>
19. Bamgbopa M. O., Belaineh D., Mengistie D. A., Edberg J., Engquist I., Berggren M., Tybrandt K. Modelling of heterogeneous ion transport in conducting polymer supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, pp. 2184–2194. <https://doi.org/10.1039/D0TA09429C>
20. Rizoug N., Bartholomeus P. Modeling and characterizing supercapacitors using an online method.

- IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2010, vol. 57, pp. 3980–2990. <https://doi.org/10.1109/TIE.2010.2042418>
21. Huang M., Wu M. Qiu Z., Fan L., Lin J., Lin Y. A redox-mediator-doped gel polymer electrolyte applied in quasi-solid-state supercapacitors. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, vol. 131, article no. 39784. <https://doi.org/10.1002/app.39784>
22. Wang H., Zhou Q., Yao D., Ma H. Suppressing the Self-Discharge of Supercapacitors by Modifying Separators with an Ionic Polyelectrolyte. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 5, article no. 1701547. <https://doi.org/10.1002/admi.201701547>
23. Ricketts B. W., Ton-That C. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, pp. 64–69. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00387-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00387-6)
24. Ceraolo M., Lutzemberger G. State-of-charge evaluation of supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2017, vol. 11, pp. 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.03.001>
25. Rong Lan, John T. S. Irvine, Shanwen Tao. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, iss. 2, pp. 1482–1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>
26. Davis M. A., Andreas H. A. Identification and isolation of carbon oxidation and charge redistribution as self-discharge mechanisms in reduced graphene oxide electrochemical capacitor electrodes. *Carbon*, 2018, vol. 139, pp. 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.065>
27. Oickle A. M., Tom J., Andreas H. A. Carbon oxidation and its influence on self-discharge in aqueous electrochemical capacitors. *Carbon*, 2016, vol. 110, pp. 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.011>
28. Satpathy S., Dhar M., Bhattacharyya B. K. Why supercapacitor follows complex time-dependent power law and does not obey normal exponential (e-t(RC)) rule? *J. Energy Storage*, 2020, vol. 31, article no. 101606. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101606>
29. Schneuwly A., Gallay R. Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends. *Proceeding PCIM*, 2000, vol. 2, pp. 1–10. Available at: https://www.researchgate.net/publication/260400351_Properties_and_Applications_of_Supercapacitors_From_the_State-of-the-art_to_Future_Trends (accessed 15 December, 2023).
30. Ghanbari T., Moshksar E., Hamedi S., Rezaei F., Hosseini Z. Self-discharge modeling of supercapacitors using an optimal time-domain based approach. *J. Power Sources*, 2021, vol. 495, article no. 229787. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229787>
31. Islam Tusher M. M., Hoque M. E., Uddin M. J., Mainuddin A., Mohammad, Uddin M. M. Talukder. A comparative study of a PEMFC, Battery, Super-capacitor based energy source owing to hybrid vehicle. *2019 International Conference on Sustainable Technologies for Industry 4.0 (STI)*. Dhaka, Bangladesh, 2019, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/STI47673.2019.9068061>
32. Kaus M., Kowal J., Sauer D. U. Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 7516–7523. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.002>
33. Tevi T., Takshi A. Modeling and simulation study of the self-discharge in supercapacitors in presence of a blocking layer. *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, pp. 857–862. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.133>
34. Haque M., Li Q., Smith A. D., Kuzmenko V. Self-discharge and leakage current mitigation of neutral aqueous-based supercapacitor by means of liquid crystal additive. *J. Power Sources*, 2020, vol. 453, article no. 227897. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227897>
35. Liu M., Xia M., Qi R., Ma Q., Zhao M., Zhang Z. Lyotropic Liquid Crystal as an Electrolyte Additive for Suppressing Self-Discharge of Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, pp. 2531–2535. <https://doi.org/10.1002/celec.201900173>
36. Chung J., Park H., Jung C. Electropolymerizable isocyanate-based electrolytic additive to mitigate diffusion-controlled self-discharge for highly stable and capacitive activated carbon supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 369, article no. 137698. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137698>
37. Ge K., Liu G. Suppression of self-discharge in solid-state supercapacitors using a zwitterionic gel electrolyte. *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, pp. 7167–7170. <https://doi.org/10.1039/C9CC02424G>
38. Mishra R. K., Choi G. J., Sohn Y., Lee S. H., Gwag J. S. Reduced graphene oxide based supercapacitors: Study of self-discharge mechanisms, leakage current and stability via voltage holding tests. *Mater. Letters*, 2019, vol. 253, pp. 250–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.073>
39. Liu K., Yu C., Guo W., Ni L., Yu J., Xie Y., Wang Z. Recent research advances of self-discharge in supercapacitors: Mechanisms and suppressing strategies. *J. Energy Chemistry*, 2021, vol. 58, pp. 94–109. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.041>
40. Shen J. F., He Y. J., Ma Z. F. A systematical evaluation of polynomial based equivalent circuit model for charge redistribution dominated self-discharge process in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, pp. 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.001>
41. Li Z., Wu F. Diagnostic Identification of Self-Discharge Mechanisms for Carbon-Based Supercapacitors with High Energy Density. *2011 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference*. Wuhan, China, 2011, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/APPEEC.2011.5748403>

42. Volfkovich Yu. M., Rychagov A. Yu., Mikhalin A. A., Sosenkin V. E., Kabachkov E. N., Shulga Yu. M., Michtchenko A. Self-discharge of a supercapacitor with electrodes based on activated carbon cloth. *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 910, article no. 116198. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116198>
43. Zorpette G.. Super charged [ultracapacitors]. *IEEE Spectrum*, 2005, vol. 42, no. 1, pp. 32–37. <https://doi.org/10.1109/MSPEC.2005.1377872>
44. Buerger B., Faure B., Latif D., Diblik L., Vasina P., Gineste V., Simcak M. Towards supercapacitors in space applications. *11th European Space Power Conference*, 2017, vol. 16, article no. 17003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171617003>
45. Berrueta A., Ursúa A., Martin S., Eftekhari A., Sanchis P. Supercapacitors: Electrical characteristics, modeling, applications, and future trends. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2021, vol. 7, pp. 50869–50896. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2908558>
46. Obreja V. V. On the performance of commercial supercapacitors as storage devices for renewable electrical energy sources. *International Conference on Renewable Energy and Power Quality (ICREPQ2007)*, 2007, vol. 1, no. 5, pp. 531–535. <https://doi.org/10.24084/repqj05.329>
47. Sedlakova V., Sikula J., Majzner J., Sedlak P. Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, pp. 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.122>
48. Kim Y., Kim S., Lee S. Development of ultracapacitor modules for 42-V automotive electrical systems. *J. Power Sources*, 2003, vol. 114, pp. 366–373. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00708-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00708-5)
49. Sani A., Siahaan S., Mubarakah N. Supercapacitor performance evaluation in replacing battery based on charging and discharging current characteristics. *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 309, article no. 012078. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/309/1/012078>
50. Azais P. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. 539 p. <https://doi.org/10.1002/9783527646661>
51. Zhao Y., Hu L. Zhao S., Wu L. Preparation of MnCo₂O₄@Ni(OH)₂ Core-Shell Flowers for Asymmetric Supercapacitor Materials with Ultrahigh Specific Capacitance. *Advanced Functional Materials*, 2016, vol. 26, pp. 4085–4093. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600494>
52. Schultz L. I., Querques N. P. Tracing the ultracapacitor commercialization pathway. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 39, pp. 1119–1126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.145>
53. Hosseini H., Shahrokhian S. Advanced binder-free electrode based on core-shell nanostructures of mesoporous Co₃V₂O₈-Ni₃V₂O₈ thin layers@ porous carbon nanofibers for high-performance and flexible all-solid-state supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 341, pp. 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.019>
54. Yaseen M., Khattak M. A. K., Humayun M., Usman M., Shah S. S., Bibi S., Hasnain B. S. U., Ahmad S. M., Khan A., Shah N., Tahir A. A., Ullah H. A review of supercapacitors: Materials design, modification, and applications. *Energies*, 2021, vol. 14, article no. 7779. <https://doi.org/10.3390/en14227779>
55. Sevilla M., Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 1250–1280. <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
56. Zhao H., Burke A. F. Fuel cell powered vehicles using supercapacitors-device characteristics, control strategies, and simulation results. *Fuel Cells*, 2010, vol. 10, iss. 5, pp. 879–896. <https://doi.org/10.1002/face.200900214>
57. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, iss. 1, pp. 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.092>
58. Zhao J., Burke A. F. Electrochemical Capacitors: Performance Metrics and Evaluation by Testing and Analysis. *Advanced Energy Materials*, 2021, vol. 11, article no. 2002192. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002192>
59. Davies A., Yu A. Material Advancements in Supercapacitors: From Activated Carbon to Carbon Nanotube and Graphene. *Can. J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 89, pp. 1342–1357. <https://doi.org/10.1002/cjce.20586>
60. 2014 IEEE International Electric Vehicle Conference, Palazzo dei Congressi. Florence, Italy, December 17–19, 2014. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/7049460/proceeding> (accessed 15 December, 2023). <https://doi.org/10.1109/IEVC33942.2014>
61. Wang F., Wu X., Yuan X., Liu Z., Zhang Y., Fu L. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, pp. 6816–6854. <https://doi.org/10.1039/C7CS00205J>
62. Yun T. Y., Li X., Kim S. H., Moon H. C. Dual-function electrochromic supercapacitors displaying real-time capacity in color. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 43993–43999. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15066>