

review Paper

ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS

Masoomeh Emadi^{*1}, Nima Karachi¹, Soheila Ghassamipoor¹

1. Department of Chemistry, Marv.C, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

Received: 2016.4.19**Revised: 2019.10.6****Accepted: 2020.11.24****Keywords:**

Supercapacitors

Electrochemistry

Energy

Electrode

Abstract The harmful effects of gas emissions in the atmosphere and the depletion of fossil fuel reserves make it inevitable to find renewable energy sources and new energy storage and storage technologies. One way is to find power sources for electricity generation. Wireless power sources are still the best and most promising way for the future of energy. Efforts to use renewable energies such as wind and solar energy to generate stable and quality electricity continue. These efforts continue due to the need to store, transmit and deliver power in different stages and conditions. Extensive research is being conducted to store electrical energy. Some include batteries, fuel cells and some industrial ones such as hydrophilic pumps, compressed air pumps, magnetic superconductors and supercapacitors. Among the types of electrical energy storage technologies, batteries and supercapacitors are widely used and are always under study and investigation. In the 20th century, batteries have become an integral part of human life, but there are several limitations to batteries. 1- Low energy density 2- Heat generation 3- Limited cycle life, life limit, lifespan. The number of short battery cycles is related to the length of time the redox reaction is not completely reversible during charging and discharging. For the reasons mentioned above, batteries alone cannot solve the problem of energy storage. A safe and long-life device for storing high-power energy can undoubtedly solve the problem of energy generation, distribution and use. In the meantime, supercapacitors can be a suitable substitute.

Citation:***Corresponding author:** Masoomeh Emadi**Address:** Department of Chemistry, Marv.C. Islamic Azad university, Marvdasht, Iran**Email:** Ma.emadi@iau.ac.ir

شاپا چاپی: ۹۲۲۸-۲۰۰۸ شاپا الکترونیکی: ۷۲۶۴-۲۴۲۳

ابرخازن های الکتروشیمیایی

معصومه عمادی^{۱*}، نیما کراچی^۱، سهیلا قسامی پور^۱

۱. گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۳۱

تاریخ داوری: ۱۳۹۸/۷/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۹/۴

واژه های کلیدی:

ابرخازن، الکتروشیمی، انرژی، الکترو،

چکیده: اثرات مضر نشر گازها در اتمسفر و پایان یافتن ذخایر سوخت های فسیلی یافتن منابع انرژی تجدیدپذیر و تکنولوژی های نگهداری و ذخیره انرژی های نو را امری غیر قابل اجتناب می نماید. یک راه پیدا کردن منابع نیرو برای تولید برق می باشد. منابع نیرو بدون سیم هنوز بهترین و بیشترین راه برای آینده انرژی می باشد. تلاش ها برای استفاده از انرژی های تجدیدپذیر مانند باد و انرژی خورشید جهت تولید برق پایدار و با کیفیت ادامه دارد. این تلاشها با توجه به نیاز به ذخیره نیرو، انتقال و ارائه در مراحل و شرایط مختلف ادامه می یابد. تحقیقات وسیعی در جهت ذخیره انرژی الکتریسته در حال انجام می باشد. بعضی شامل باتری، سل های سوختی و بعضی صنعتی مثل پمپ های هیدروفریلی، پمپ های هوای فشرده، ابر رساناهای مغناطیسی و ابرخازن ها می باشد. در بین انواع تکنولوژی های ذخیره الکتریکی انرژی باتری ها و ابرخازن ها به صورت گسترده استفاده می شود و همواره تحت مطالعه و بررسی می باشد. در قرن ۲۰ باتری ها یک قسمت جدایی ناپذیر از زندگی انسانها شدند اما چند محدودیت برای باتری ها وجود دارد. ۱- دانسیته انرژی کم ۲- تولید گرما ۳- سیکل (چرخه) عمر محدود، محدودیت عمر، طول عمر. تعداد دوره های کم عمر باتری مربوط به طول برگشت پذیر نبودن کامل واکنش ردوکس در حین شارژ و دشارژ می باشد. به دلایل گفته شده در بالا باتری به تنهایی نمی تواند مساله ذخیره انرژی را حل کند. یک وسیله امن و با طول عمر بالا برای ذخیره انرژی با توان بالا بدون شک می تواند مشکل تولید انرژی، توزیع و استفاده آن را حل کند. در این میان ابر خازن ها می توانند جانشین مناسبی باشند.

مقدمه

۱- ابر خازن ها و مکانیسم ذخیره بار

ابر خازن ها^۱ (SC) اصولاً شامل خازن های الکتروشیمیایی و یا فراخازن ها می باشد که توان اجرای بالا، برگشت پذیری عالی، تعداد چرخه های عمر بالا ۱۰۰۰۰۰۰۰ چرخه، عملکرد آسان و قابلیت تبدیل به الکترونیک را دارد. در عین حال آنها بدلیل مکانیسم ذخیره انرژی و شارژ ساده تر گرمای ترموشیمیایی کمی تولید می کنند. در نتیجه آنها به طور گسترده در دستگاه های الکترونیکی، سیستم های ذخیره و دستگاه های مدیریت انرژی و نیروی صنعتی استفاده می شود. و در آینده نزدیکی در بازارهای خاص تری پیدا می شوند^{۲،۳}.

۱-۱ مکانیسم ذخیره بار

عموماً دو مکانیسم ذخیره بار برای ابر خازن ها تعریف می شود: (a) بار به صورت الکتروستاتیکی در فصل مشترک الکتروود خازن ذخیره می شود که به آن خازن لایه مضاعف الکتریکی می گویند. (b) ذخیره فارادیک بار در سطح الکتروود به عنوان شبه خازن^۴ لایه مضاعف الکتریکی^۲ (EDL) به دو لایه بارداری که در فصل مشترک الکتروود و الکتروولیت تولید می شود گفته می شود. توانایی ذخیره بار وابسته به پتانسیل به ظرفیت لایه مضاعف بستگی دارد. اولین مدل EDL توسط هلمولتز ارائه شد و لایه مضاعف نیز به همین نام (لایه مضاعف هلمولتز) خوانده می شود^۵. در ادامه گوی - چایمن مدلی را برای بیان جزئیات ساختار EDL معرفی کرد^۶. ذخیره بار بر پایه EDL ها اولین بار در سال ۱۹۵۷ توسط بکر

* نویسنده مسئول:

نشانی: ۱. گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران پست الکترونیکی: ma.emadi@iau.ac.ir

² Electrical double layer¹supercapacitors

پیشنهاد شد، و نتیجه آن معرفی ابر خازن شد که آنها را با نام EDLC (خازن لایه مضاعف الکتریکی)^۱ خواندند. کربن فعال با سطح بالا در این سیستم به عنوان محیط کار به کار برده شد.^۸

بدلیل سطح بسیار زیاد، EDLCها می توانند انرژی بسیار بیشتر (در حد فاراد) نسبت به خازنهای معمولی با قدرت ذخیره انرژی در حد پیکوفاراد یا میکروفاراد ذخیره کنند. در شبه خازن‌ها ذخیره از سطح الکترون نتیجه می شود جایی که بار به صورت فارادیک ذخیره می-شود. بدلائل ترمودینامیکی مرحله انتقال ذخیره بار فارادیک در سطح لایه مضاعف الکتریکی منجر به جمع شدن بار وابسته به پتانسیل و یا پدیده آزاد شدن بار با توجه به رابطه مشتق dq/dv می باشد که در اصل معادل ظرفیت خازنی است.

این مورد با شکل مثلثی شارژ/دشارژ در دانسیته جریان ثابت و شکل مستطیلی ولتاموگرام چرخه ای برای شبه خازن‌ها^۲ (PCS) نشان داده می شود. این انتقال بار فارادیک توسط تراساتی^۳ معرفی شد و به واکنش ردوکس به شدت برگشت پذیر اطلاق می گردد.^۹

سطح ناحیه ردوکس و فعال الکترون شامل موادی مانند RuO_2 , MO_x , MnO_2 است. در حین شارژ سطح نواحی فعال الکترون به عدد اکسایش پایین تر کاهیده می شوند که با جذب و رها شدن کاتیون از الکترولیت در سطح نزدیک الکترون همراه می باشد. در حین دشارژ واکنش کاملاً برگشت پذیر است. ۱۱

۲-۱ توانایی ذخیره بار کامل و خازن های

هیبریدی

در عمل توانایی شارژ کامل SCها بوسیله هر دو مکانیسم امکان پذیر می باشد این دو مکانیسم در SCها با نسبت های متفاوت می تواند به صورت همزمان وجود داشته باشد.

برای مثال EDLCهای با پایه کربن فعال^۴ (AC) ذخیره بار با تشکیل EDL انجام می شود اما در سطح ACها با گروه های شامل اکسیژن بعضی از واکنشهای ردوکس سطحی نیز اجرا می شود. ساخت خازن های هیبریدی با ترکیب انواع مختلف الکترون های EDL و یا PCها همراه با الکترون های باتری به منظور بهبود توانایی ذخیره انرژی و در عین حال نگهداری عملکرد توان بالا گزارش شده است.^{۱۰}

گسترده ترین سیستم های هیبریدی خازن های یونی $Li(LiC)$ هستند که با استفاده از نانوکریستال $Li_4Ti_5O_{12}$ یا مواد گرافیتی پیشرفته به عنوان الکترون مثبت و ACها به عنوان الکترون منفی ساخته شده اند.^{۱۲} ذخیره بار بوسیله جادادن^۵ Li^+ شناخته شده است.

اخیراً یک دسته از کاربیدهای 2D و کاربونیترید، به منظور هدف مشابه با جایگذاری کاتیون های تک و یا چند والانسی بررسی شده اند.^{۱۴}

با تلفیق الکترون های $Ni(OH)_2$ و الکترون EDL یک گروه روسی خازن های هیبریدی را با ظرفیت خازنی از ۳ تا ۸ KF تجاری کردند. مثال دیگری که به نام اولترا باتری (ابرباتری) خوانده می شود از ترکیب باتری اسیدی – سربی با EDLCها تولید شده است.

ترکیب مواد باتری با دانسیته انرژی بالا و مواد ابر خازن با زمان شارژ پایین و چرخه های عمر طولانی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. جزئیات بیشتر این وسایل هیبریدی در فصل های بعد بیشتر توضیح داده می شود.^{۱۵}

۲ ارزیابی عملکرد ابر خازن ها

عملکرد SCها به وسیله سه پارامتر اساسی شامل ظرفیت کل سل C_T ، ولتاژ عمل V_0 و مقاومت سری اکی والان RES ارزیابی می شود این سه پارامتر مشخص کننده عملکرد توان و یا انرژی است و معمولاً برای بیان عملکرد ابرخازن های تجاری با مواد، طراحی سل و شرایط ثابت کافی می باشد.

اما برای بیان عملکرد مواد جدید، طراحی جدید و شیوه های ساخت مختلف پارامترهای بیشتری می بایست مورد توجه قرار گیرد. تا کنون قانون مشخصی برای بیان استاندارد از عملکرد سوپر خازن ها وجود ندارد بهترین حالت در جدول ۲-۱ مشخص شده است.

۳- روش های اندازه گیری

۳_۱ ولتامتری چرخه ای

آزمایش ولتامتری چرخه ای پتانسیل بین الکترون مثبت و منفی (در سیستم ها دو الکترون) و یا بین الکترون کار و الکترون مرجع (در سیستم های سه الکترونی) به صورت خطی تغییر می دهد. سرعت تغییر پتانسیل بر حسب mVs^{-1} بیان می شود. که به عنوان سرعت اسکن (v) شناخته می شود.

محدوده پتانسیل اعمال شده پنجره پتانسیل و یا پتانسیل عمل نامیده می شود. جریان لحظه ای در حین اعمال پتانسیل مثبت و منفی جهت شناسایی عملکرد الکتروشیمیایی واکنش ها گزارش می شود.

داده ها به صورت منحنی جریان (A) برحسب پتانسیل (V) یا گاهی جریان یا پتانسیل بر حسب زمان گزارش می شود. به منظور تشخیص مکانیسم ذخیره بار از مواد SC جایی که EDLCها و PC جدا از یکدیگر می باشند ولتامتری چرخه ای (CV)^۶ با سیستم سه الکترونی الکترونی مناسب ترین روش می باشد. اولین نتیجه ای که می توان آنالیز کرد از شکل منحنی CV می باشد. به طوری که برای مواد EDLC و بیشتر مواد PC شکل CV مستطیلی است، در حالی که برای بعضی مواد PC پیک ردوکس در یک حالت به شدت برگشت پذیر مشاهده می شود. اما تنها با استفاده از شکل منحنی CV به تنهایی نمی توان مواد PC و EDLC را شناسایی کرد و تفاوت گذاشت.

¹ Electric double layer capacitors

² pseudocapacitors

³ Trasatti

⁴ active Carbon

⁵ intercalation

⁶ Cyclic voltametry

جدول Error! No text of specified style in

Year	Organization	Title	Document ID
1986	DOD	Capacitors, fixed, electrolytic, double layer, carbon (metric), general specifications	DOD-C-29501
1994	DOE	Electric vehicle capacitor test procedures manual	DOE/ID-10491
2004	DOE	FreedomCAR ultracapacitor test manual	DOE/NE-ID-11173
2006	IEC	Fixed electric double layer capacitor for use in electronic equipment	IEC 62391
2009	IEC	Electric double layer capacitors for use in hybrid electric vehicles – Test methods for electrical characteristics	IEC 62576
2012	IEC	Railway applications – Rolling stock equipment – Capacitors for power electronics – Part 3: Electric double-layer capacitors	IEC 61881-3
2013	SAE	Capacitive energy storage device	J3051

document. ۱-استانداردهای ارزیابی خازن

فاصله زمانی بین شارژ و دشارژ و یا بدون فاصله زمانی وقتی ولتاژ پیک V_0 ثابت باقی می ماند به دست می آید. خروجی به صورت نرمال از رسم منحنی پتانسیل E برحسب زمان (S) ایجاد می شود. از تست CCCD هر سه پارامتر اصلی SCها که شامل V_0 , R_{ES} , C_T است بدست می آید و از این سه پارامتر می توان خصوصیات دیگر را مانند ثابت زمان، دانسیته انرژی، توان، جریان پیک و نشتی جریان را بدست آورد. همچنین می توان پایداری چرخه های دستگاه های SC را مطالعه کرد. همچنین با استفاده از سیستم سه الکترودی می توان ظرفیت خازنی ویژه، برگشت پذیری و پنجره پتانسیل مواد SC را بدست آورد^۸.

۳-۳ اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۲

EIS به عنوان یک تست اسپکتروسکوپی دی الکتریک شناخته می شود که در آن امپدانس توان سل را به عنوان تابعی از فرکانس بوسیله قراردادن ولتاژ مشابه با دامنه کم (5mV) که بر روی یک پتانسیل حالت پایا سوار شده است بررسی می شود. نتایج حاصل به صورت شیمیایی در یک منحنی با د^۳ که پاسخ سل را بین زاویه فاز و فرکانس نشان می دهد رسم می شود و یا منحنی نایکوئست که امپدانس سل را در یک سطح پیشرفته نشان می دهد. علاوه بر فرکانس پاسخ و امپدانس، EIS می تواند برای تشخیص انتقال بار، انتقال جرم و مکانیسم ذخیره بار استفاده شود و به خوبی می توان ظرفیت خازن، انرژی و خصوصیات توان را تخمین زد^۹.

۴- واحدهای کلیدی

ظرفیت

ظرفیت کل C_T در سوپر خازن ها یک انعکاس از مقدار بار الکتریکی ذخیره شده تحت یک تغییر ولتاژ داده شده می باشد:

$$C_T = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (۱)$$

این فاکتور هنگامی که توانایی ذخیره بار کل دستگاه SC مورد نظر باشد ترجیح داده می شود.

اما هنگامی که توانایی ذخیره بار مواد سوپر خازن مد نظر باشد از پارامتر ظرفیت خازنی ویژه ذاتی^۴ استفاده می شود.

$$C_s = \frac{\Delta Q}{\Delta V \Pi} \quad (۲)$$

جایی که Π می تواند جرم، حجم و سطح ویژه مواد الکتروود باشد. C_s با توجه به موارد گفته شده برای Π به نام ظرفیت جرمی ($F g^{-1}$)، ظرفیت حجمی ($F mL^{-1}$)، ظرفیت نرمال شده (μF) ($F cm^{-2}$) و ظرفیت سطحی ($F cm^{-2}$) و ظرفیت خطی ($F cm^{-1}$) خوانده می شود^{۲۰}.

ارزیابی C_T

روش قابل اطمینان تر برای بررسی داده های CV این است که مکانیسم EDL و PC را جداگانه بررسی کنیم در EDLها جریان متناسب با سرعت اسکن است. در حالی که در مکانیسم PC جریان متناسب با ریشه دوم سرعت اسکن است. اما این تشخیص ها دارای محدودیت می باشند زیرا گاهی واکنشهای ردوکس سطحی را نمی توان از مکانیسم EDL جدا کرد زیرا هر دو در یک زمان رخ می دهند. بنابراین آزمایشات تجربی و یا مطالعات تئوری بیشتری جهت تشخیص این مکانیسم ها نیاز می باشد.

آزمایش CV جهت تشخیص پنجره پتانسیل و یا پتانسیل عمل در سیستم سه الکترودی و همچنین تعیین برگشت پذیری عمل شارژ و دشارژ مناسب می باشد. به علاوه ظرفیت خازنی ویژه و عملکرد انرژی از مواد SC بوسیله انتگرال گیری از منحنی CV بدست می آید^{۱۶، ۱۷}. روشی مشابه می توان برای بررسی ظرفیت خازنی کل سل در دستگاه های SC و همچنین مقدار الکتریسیته ذخیره شده بکار برد.

۳-۲ شارژ/دشارژ در جریان ثابت ۱ CCCD

تست CCCD روش گسترده ای استفاده شده جهت شناسایی SCها تحت جریان ثابت می باشد. این داده ها بوسیله شارژ و دشارژ تکراری دستگاه های SC و یا الکتروود کار در یک سطح جریان ثابت با یک

² Electrochemical Impedance Spectroscopy

³ Bod

⁴ specific capacitance

¹ Constant current charge/discharge

ظرفیت کل C_T را می توان به صورت زیر نوشت:

$$C_T = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\int_0^{2V_0/V} |i| dt}{2V_0} \quad (3)$$

با انتگرالگیری از ولتاموگرام چرخه ای بار جمع آوری شده به عنوان تابعی از پتانسیل به دست می آید.

به دلیل جریان ثابت در CCCD معادله ۱ به صورت زیر نوشته می شود.

$$C_T = \frac{I \Delta t}{\Delta V} \quad (4)$$

که در آن I جریان ثابت، Δt زمان شارژ و دشارژ مطابق با تغییرات پتانسیل است. اغلب معادله برای تمام منحنی دشارژ به کار برده می شود:

$$C_T = \frac{I_{dis} \Delta t V_0 - 2V_0}{V_0} \quad (5)$$

از آنجایی که افت IR در CCCD غیر قابل اجتناب است می بایست افت IR در نظر گرفته شود:

$$C_T = \frac{I_{dis} \Delta t V_0 - 2V_0}{V_0 - V_{IRdrop}} \quad (6)$$

روش معمول در محاسبه ظرفیت خازنی از آزمایش EIS بر اساس قسمت مجازی امپدانس $Im(Z)$ مطابق معادله زیر محاسبه می شود.

$$C_{Tf} = \frac{1}{2\pi f Im(Z)} \quad (7)$$

که در آن f فرکانس است. این فرکانس جای انتخاب می شود که زاویه فازی به -45° یا به سادگی کمترین فرکانس اعمال شده. روش دیگر معرفی شده به وسیله سیمون و همکارانش:

$$Re(C) = \frac{-Im(Z)}{\omega |Z|^2} \quad (8)$$

$$Im(C) = \frac{-Re(Z)}{\omega |Z|^2} \quad (9)$$

که در این معادله $Z = \sqrt{Re(Z)^2 + Im(Z)^2}$ امپدانس است و $\omega = 2\pi f$ سرعت زاویه ای، $Re(Z)$ قسمت واقعی امپدانس و $Im(C)$ ، $Re(C)$ به ترتیب ظرفیت خازنی مجازی و واقعی می باشند. $Im(C)$ مربوط به اتلاف انرژی سل و $Re(C)$ که در پایینترین فرکانس اندازه گیری می شود نشان دهنده انرژی ذخیره شده و در نتیجه بیانی از C_T است.^{۲۱، ۲۲}

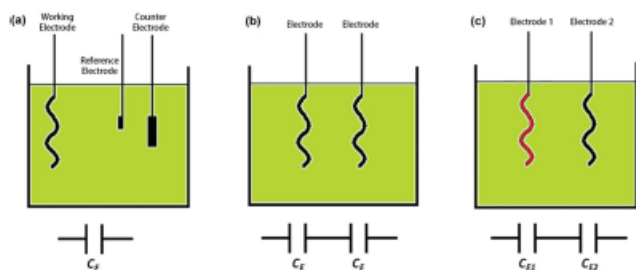
ارزیابی C_S

بادانستن C_T میتوان C_S را از معادله ۲ به دست آورد. اما این راه به سادگی نیست زیرا هیچ روش استاندارد برای محاسبه Π که آیا جرم، حجم یا کمیت دیگری می باشد، وجود ندارد. در صورتی که Π به اندازه کافی کوچک در نظر گرفته شود، میانگین C_T را میتوان C_S در نظر گرفت.^{۲۳، ۲۴}

فاکتورهای اساسی مؤثر

مطالعات نشان میدهد که در شرایط آزمایشی متفاوت برای یک سل SC یکسان C_S متفاوت به دست می آید. سه روش تجربی اصلی وجود دارد: ۱- دو الکتروود متقارن ۲- دو الکتروود نامتقارن و ۳- سیستم سه الکتروودی این سه سیستم در شکل ۲ نشان داده شده است.

سیستم سه الکتروودی برای بررسی مواد سوپر خازن استفاده می شود اما سیستم های دو الکتروودی برای بررسی مدل اولیه دستگاه سوپر خازن و محصول نهایی استفاده می شود. در مورد سیستم های سه الکتروودی به صورت عمومی هدف الکتروود رفرنس بررسی جزییات تغییر پتانسیل در دو الکتروود دیگر است اما این هدف در اینجا کاربردی ندارد و سیستم سه الکتروودی تنها چیزی است که در شکل ۲a نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ شمای مدارهای موازی در آزمایشات تجربی

آنالیزهایی که در زیر می آید نشان می دهد که با انتخاب سیستم های الکتروودی متفاوت چگونه نتایج متفاوتی به دست می آید. به منظور اختصار C_S وزنی در نظر گرفته شده است. در شکل ۲a و b جرم الکتروودها با m مشخص شده و در شکل ۲c جرم الکتروودها با m_1 و m_2 و ظرفیت الکتروود تنها با C_E نشان داده شده است. C_{Sa} جرمی در سیستم سه الکتروودی به صورت زیر محاسبه شده است.

$$C_{Sa} = \frac{C_E}{m} \quad (10)$$

برای سیستم دو الکتروودی متقارن در شکل ۲b نشان داده شده است ظرفیت خازنی کل سل به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\frac{1}{C_{Tb}} = \frac{1}{C_E} + \frac{1}{C_E} \quad (11)$$

با محاسبه جرم برای دو الکتروود:

$$C_{Sb} = \frac{C_{Tb}}{2m} = \frac{1C_E}{4m} \quad (12)$$

با وجود مواد سوپر خازن شناخته شده ظرفیت ویژه محاسبه شده از سیستم سه الکتروودی ۴ برابر سیستم دو الکتروودی متقارن است:

$$C_{Sa} = 4C_{Sb}$$

این رابطه به صورت تجربی توسط بیگین^۱ به اثبات رسیده است.

برای سیستم سه الکتروودی نامتقارن در شکل ۲c ظرفیت سل CTC :

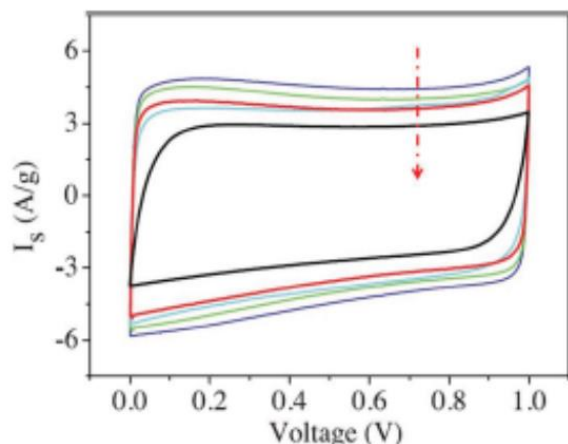
$$\frac{1}{C_{Tc}} = \frac{1}{C_{E1}} + \frac{1}{C_{E2}} \quad (13)$$

با احتساب جرم برای دو الکتروود:

$$C_{Sc} = \frac{C_{Tc}}{m_1 + m_2} = \frac{1}{m_1 + m_2} \frac{C_{E1}C_{E2}}{C_{E1} + C_{E2}} \quad (14)$$

در این حالت، ظرفیت الکتروودی هر دو الکتروود به صورت یکسان بالانس شده و توانایی ذخیره بار مواد SC: $C_{E1} = C_{E2} = C_E$

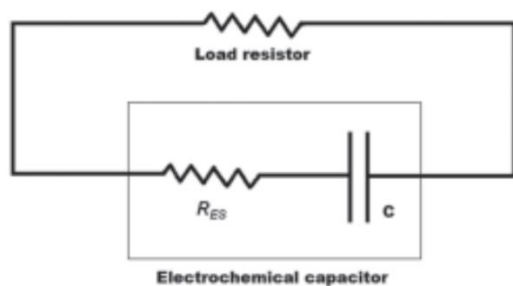
باید نه به حدی کم باشد که حجم عمل را تحت تأثیر قرار دهد. شکل ۳ اثر دانسیته را بر عملکرد مواد گرافنی نشان می‌دهد.^{۲۷}



شکل ۳-ولتاموگرام چرخه‌ای گرافن در محیط آبی با افزایش دانسیته الکترود از ۰/۱۳ تا ۱/۳۳ گرم/سانتی‌متر مکعب در جهت فلش

مقاومت سری معادل

SC در حالتی که مقاومت داخلی خود را دارد جزء الکتریکی ایده آلی نیست و باعث کاهش انرژی ذخیره شده می‌شود. یک سل SC به آسانی با قراردادن یک مقاومت RES به صورت سری با یک خازن اصلاح می‌شود (شکل ۴).



شکل ۴-مدار RC سری برای ابر خازن

مقدار مقاومت این مقاومت را مقاومت سری معادل RES می‌نامند و این مقاومت برای نشان دادن عملکرد توان و بازده انرژی سوپرکازن-ها ضروری می‌باشد.

به صورت عمومی یک RES کوچک برای عملکرد الکتروشیمیایی بهتر ترجیح داده می‌شود، که آنرا می‌توان بر اساس سطح اشغال شده الکترود نرمال کرد و به صورت واحد $\Omega \text{ cm}^{-1}$ گزارش داد. باید توجه کرد که اندازه‌گیری واقعی RES تنها برای سل‌های پر شده

با استفاده از مواد دیگر مانند مواد شبه خازنی به صورت قراردادی ظرفیت الکترود ۱ بزرگتر در نظر گرفته می‌شود.

اگر دو الکترود بخواهند به ظرفیت یکسان C_E برسند بنابراین جرم کمتری از الکترود ۱ نیاز است که می‌توان گفت که کسر α از $0 < \alpha < 1$ جرم الکترود ۲ است بنابراین $m = m_1 \alpha$ و $m = m_1$ بنابراین معادله ۱۴ به صورت زیر در می‌آید.

$$C_{Sc} = \frac{1}{2(1+\alpha)} \frac{C_E}{m} \quad (15)$$

ترکیب شده با معادله ۱۰ و ۱۲:

$$C_{Sa} = 2(1 + \alpha)C_{Sc} \quad (16)$$

و

$$C_{Sb} = \frac{(1+\alpha)}{2} C_{Sc} \quad (17)$$

می‌بایست توجه کرد که برای وسایل SC ظرفیت کل برای سیستم های دو الکترودی متقارن و غیر متقارن با معادله یکسان محاسبه می‌شود که به صورت زیر:

$$C_{Tb} = C_{Tc} = \frac{1}{2} C_E \quad (18)$$

اما با استفاده از سیستم دو الکترودی نامتقارن می‌توان پتانسیل‌های الکتروشیمیایی اضافی متفاوتی به سیستم وارد کرد و بنابراین ولتاژ اعمال شده را می‌توان ترقی داد.

مزیت دوم سیستم نامتقارن این است که در ظرفیت کل یکسان می‌توان میزان مصرف مواد شبه خازنی بهتر را با نسبت $(1-\alpha)$ کاهش داد.

به هر حال هنوز سیستم‌های متقارن SC توان اجرای بالاتری دارند و با وجود تحقیقات گسترده در مورد سیستم‌های نامتقارن سیستم‌های متقارن نقش وسیعتری را در بازار ایفا می‌کنند.

جرم بارگذاری شده به عنوان جرم مواد فعال در واحد سطح الکترود شناخته می‌شود و ضخامت الکترود ضخامت خالص مواد فعال در جمع کننده جریان می‌باشد.

این دو پارامتر نشان می‌دهد که مراحل تهیه و آماده‌سازی الکترود به شدت بر روی CS نتیجه اثر می‌گذارد.

در بسیاری از مطالعات از جرم بارگذاری شده و ضخامت بسیار کوچک استفاده کرده‌اند و نتیجه این عمل محاسبه CS بسیار بزرگی می‌باشد که در عمل چنین چیزی مشاهده نمی‌شود. به صورت عمومی پیشنهاد می‌شود که جرم حداقل 5 mg cm^{-2} و ضخامت الکترود بین $200-500 \text{ nm}$ در نظر گرفته شود^{۲۵، ۲۶}.

دانسیته الکترود بیان می‌کند که چگونه مواد الکترود در جمع کننده جریان پر شده‌اند، که با واحد جرم به حجم بیان می‌شود. اگرچه این پارامتر وابسته به جرم بارگذاری و ضخامت الکترود می‌باشد اما اصطلاحاً با عنوان دانسیته الکترود بیان می‌شود. گزارش شده است که مواد یکسان با دانسیته پرشدن متفاوت عملکرد الکتروشیمیایی شامل C_s ، انرژی و دانسیته توان متفاوتی دارند. میزان دانسیته الکترود می‌بایست بهینه شود نه آنقدر پر شود که مواد SC در دسترس کاهش

دقیق می‌باشد. بنابراین در این گزارش R_{ES} تنها مربوط به دستگاه می‌باشد نه ماده.

تخمین R_{ES}

معمول‌ترین روش پذیرفته شده در اندازه‌گیری R_{ES} آنالیز افت IR و تغییرات ولتاژ در قسمت ابتدایی منحنی دشارژ از آزمایش CCCD است. اگر که قانون اهم را در افت IR اعمال کنیم R_{ES} به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$R_{ES} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (19)$$

جایی که ΔV و ΔI به ترتیب ولتاژ و جریان افت IR هستند. در صورتی که در این تست جریان شارژ/دشارژ بزرگتری اعمال شود R_{ES} کوچکتری را نتیجه می‌دهد. R_{ES} از تست EIS با استفاده از قسمت حقیقی امپدانس کل در ۱ کیلوهرتز تخمین زده می‌شود که به صورت نرمال در ترسیم نایکوئیست نشان داده می‌شود. روش دیگری که در متون بکار برده شده است، برون یابی خطی قسمت فرکانس پایین ترسیم نایکوئیست به $\text{Im}(Z)=0$ است. عموماً R_{ES} محاسبه شده از تست EIS کوچکتر از مقدار محاسبه شده آن از روش CCCD است.^{۲۸، ۲۹}

عوامل مؤثر اساسی

دو عامل اساسی مؤثر بر صحت محاسبه R_{ES} به روش CCCD وجود دارد:

زمان ماند^۱ و سائز SC. CCCD معمولاً بدون ماندن در پتانسیل قله انجام می‌شود، در جایی که دشارژ شدن به محض اینکه به پتانسیل قله رسید آغاز می‌شود.

اما تستهای با زمان ماند غیر صفر به صورت گسترده به کار برده می‌شود که به میزان زیاد بر روی مقدار نهایی R_{ES} تأثیر می‌گذارد. اگر I ولتاژ ثابت اعمال شده باشد در زمان ماند + دقیقه تغییرات جریان به صورت $\Delta I \equiv 2I$ است. در حالی که زمان ماند بزرگتر از + دقیقه باشد $\Delta I \equiv I$ است.

ترکیب تغییرات جریان با تغییرات پتانسیل نشان می‌دهد R_{ES} برای زمان ماند صفر دقیقه کوچکتر از آن برای زمان ماند بزرگتر از صفر دقیقه است، برای مثال در یک مورد ۰/۹۳ اهم در مقابل ۰/۴۷ اهم گزارش شده است.

اثر سائز سل بر نتایج CCCD به وضوح شناخته نشده است. با این وجود به صورت قراردادی روش افت اهمی در SCهای بزرگتر و روش افت ولتاژ حالت پایه در SCهای بزرگتر استفاده می‌شود.^{۳۰، ۳۱}

ولتاژ اعمالی V_0

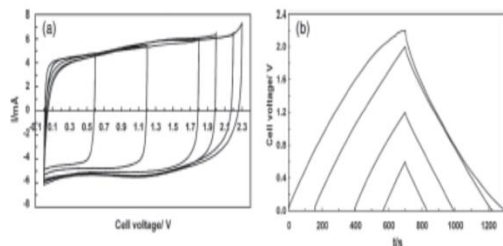
معمولاً هنگامی که صحبت از ولتاژ اعمالی می‌شود منظور از ولتاژ اعمالی بر روی سیستم و یا پنجره پتانسیل مناسبی است که در آن سل به صورت نرمال عمل می‌کند. اما در این گزارش گاهی اوقات منظور از V_0 پتانسیل سل و یا تغییرات پتانسیل است که نشان دهنده ماکزیمم ولتاژی است که سل می‌تواند تحمل کند.

تخمین V_0

تست CV و CCCD می‌توانند به منظور اندازه‌گیری V_0 برای مواد SC و همچنین در دستگاههای SC به کار برده شوند. اما آزمایش واقعی محاسبه این پارامتر ممکن است باعث تخریب سل شود. شکل ۵ یک مثال از محاسبه این ماکزیمم پتانسیل رادر خازن نامتقارن MnO_2/AC نشان می‌دهد که در آن V_0 با یک ولتاژ اعمالی کم شروع می‌شود و به تدریج افزایش می‌یابد تا هنگامی که لبه تیز در ولتاموگرام ظاهر شود.^{۳۲}

فاکتورهای اساسی مؤثر بر V_0

دو عامل اساسی که بر V_0 در وسایل SC تأثیر می‌گذارند شامل حلال الکترولیت و ساختار ظاهری سل می‌باشد.



شکل Error! No text of specified style in document. شمایی از اندازه‌گیری V_0 (a) ولتامتری چرخه‌ای (b) آزمایش CCCD

در سیستمهای آبی سل تا ۱ ولت می‌تواند شارژ شود که بوسیله پتانسیل تجزیه آب در دمای اتاق محدود می‌شود. V_0 در حلالهای آبی بین ۲/۳ تا ۲/۷ ولت متغیر است.

از آنجایی که دانسته توان و انرژی هر دو متناسب با V_0 می‌باشند تلاش‌های زیادی جهت توسعه الکترولیت‌های جدید که بتوانند ولتاژ بالاتری ($> 3V$) را تحمل کنند صورت گرفته است.

مایعات یونی دمای اتاق بیشترین توجه را به خود جلب نموده‌اند که در متون برای این ترکیبات V_0 بین ۳ تا ۶ ولت گزارش شده است. همچنین استفاده از مخلوط این مایعات یونی و یا تلفیق آنها با حلال-های آلی گزارش شده است.

عامل دیگر مؤثر بر V_0 ساختار سل می‌باشد در سیستمهای نامتقارن V_0 را می‌توان با تغییر مواد SC افزایش داد. با تغییر ساختار حتی در محلولهای آبی V_0 را می‌توان به ۲/۰ تا ۲/۳ رساند^{۳۳، ۳۴}.

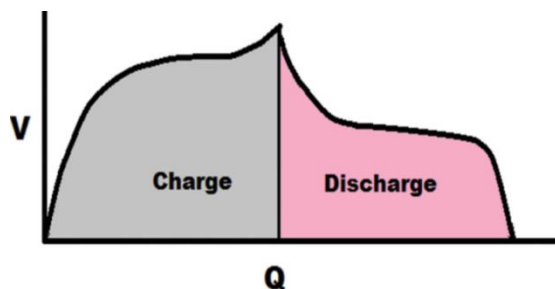
نتیجه‌گیری کلی: برای مواد SC هر سه تکنیک CV و EIS و CCCD می‌توانند با تأکیده‌های متفاوت به کار برده شوند. در حالی که برای دستگاههای SC روش CCCD برای محاسبه ظرفیت خازنی، مقاومت سری معادل و ولتاژ اعمالی بکار برده می‌شود. در ادامه ثابت زمانی، دانسته توان و انرژی جریان ماکزیمم و جریان نشتی در دستگاههای SC از این سه پارامتر اساسی به دست می‌آیند.

ثابت زمانی

ثابت زمانی τ تنها برای دستگاههای SC هست و به صورت حاصلضرب R_{ES} و C_T می‌باشد که در معادله زیر برای مدار RC معادل (شکل ۴) نشان داده شده است.

$$\tau = R_{ES}C_T \quad (20)$$

¹ Dwelling time



شکل ۷- document. نمونه‌ای از دیاگرام کار نتیجه شده از آزمایش CCCD برای HCها

در هر دو مورد انرژی الکتریکی ذخیره شده از منحنی شارژ و انرژی آزاد شده از منحنی دشارژ به دست می‌آید. نسبت این دو، کارایی انرژی سل نامیده می‌شود. محاسبه الکتریسیته ذخیره شده در زیر نشان داده شده است.

a. برای EDLها و PCها انتگرالگیری از دیاگرام کار

با منحنی شارژ/دشارژ خطی:

$$E_D = \int_0^Q V_0 dq = \frac{1}{2} V_0 Q \quad (22)$$

جایگذاری معادله ۲ در معادله ۲۲:

$$E_D = \frac{1}{2\pi} C_T V_0^2 \quad (23)$$

به منظور تبدیل واحد E_D از J hour Π -1 به Wh hour Π -1 معادله ۲۳ بر ۳۶۰۰ تقسیم می‌شود.

$$E_D = \frac{\frac{1}{2} C_T V_0^2}{3600\Pi} \quad (24)$$

ترکیب معادلات ۲۱، ۲۳ و ۲۴ رابطه بین PD و ED برای EDLC به صورت زیر نشان می‌دهد.

$$\frac{E_D}{P_D} = 2R_{ES}C_T = 2\tau \quad (25)$$

این معادله نشان می‌دهد که ماکزیمم دانسیته توان و انرژی با ثابت زمانی سل مرتبط است $R_{ES}C_T = \tau$. اگرچه E_D می‌تواند با افزایش ظرفیت خازنی و یا ولتاژ عمل بهبود بخشید اما افزایش ظرفیت خازنی به تنهایی باعث افزایش ثابت زمانی می‌شود که در نهایت منجر به پاسخ کمتر سل می‌شود، اگر فرض شود R_{ES} ثابت باقی بماند.

اما افزایش ولتاژ باعث افزایش P_D و E_D می‌شود و میزان τ همچنان ثابت باقی می‌ماند. اگرچه E_D پارامتر مهمی برای بررسی SC می‌باشد اما می‌بایست همزمان به تغییرات P_D و τ نیز توجه شود. برای HCها با منحنی شارژ/دشارژ غیر خطی حل معادله انتگرالگیری ساده نمی‌باشد و به شکل منحنی بستگی دارد.

$$E_D = \int_0^Q V dq = \int_0^{t_Q} V I dt \quad (26)$$

باتقسیم این معادله بر ۳۶۰۰ و Π ، دانسیته انرژی بر حسب Wh hour به دست می‌آید:

$$E_D = \int_0^Q V dq = \frac{\int_0^{t_Q} V I dt}{3600\Pi} \quad (27)$$

τ کوچکتر باعث پاسخ بهتر دستگاه SC می‌شود. برای دستگاه‌های تجاری τ معمولاً از ۰/۵ تا ۳/۶ ثانیه است.

بر اساس مدل مدار RC ولتاژ دستگاه‌های SC به اندازه ۳۶/۸ درصد برای زمان $t = \tau$ و ۹۸ درصد برای زمان $t = 4\tau$ در طی مراحل شارژ/دشارژ تغییر می‌کند ۳۵. دانسیته انرژی و توان

معیار اندازه‌گیری عملکرد در تمام سیستم‌های ذخیره انرژی و مبدل‌ها دانسیته انرژی و توان می‌باشد، که مستقیماً به عملکرد انتهایی وابسته می‌باشد و فاکتوری جهت تخمین عملکرد می‌باشد.

کارایی ذخیره و یا تولید انرژی به صورت دانسیته توان جرمی و یا حجمی معرفی شده و با واحد $W kg^{-1}$ و WL^{-1} معرفی می‌شود. دانسیته انرژی نشان دهنده میزان انرژی الکتریکی ذخیره شده و تولید شده می‌باشد و با واحد $Wh kg^{-1}$ و $Wh L^{-1}$ نشان داده می‌شود.

دانسیته توان

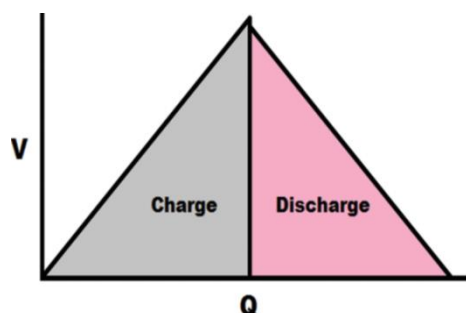
گسترده ترین روش برای محاسبه ماکزیمم دانسیته انرژی به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$P_D = \frac{V_0^2}{4R_{ES}\Pi} \quad (21)$$

PD ماکزیمم دانسیته توان می‌باشد ۳۶. سایر پارامترها در قسمت قبل توضیح داده شده‌اند.

دانسیته انرژی

میزان الکتریسیته ذخیره و یا تولید شده در SCها با انتگرالگیری از دیاگرام کار به همانصورت که در شکل ۶ برای EDLC و PCها و در شکل ۷ برای HCها نشان داده شده است تخمین زده می‌شود. تفاوت این دو شکل مربوط به مکانیسم ذخیره بار ذاتی آنها می‌باشد.



شکل ۵- document. نمونه‌ای از دیاگرام کار نتیجه شده از آزمایش CCCD برای EDLCها و PCها

معادله ۲۲ برای HC ها معتبر نیست و باید از معادله ۲۷ برای محاسبه دانسیته انرژی آنها استفاده شود.^{۳۷}

جریان ماکزیمم پیک و نشستی جریان

برای دستگاه‌های SC فاکتور مهم دیگر نشستی جریان می‌باشد که برای بیان کارایی SCهای تجاری به کار می‌رود. و به صورت نگهداری میزان پتانسیل خازن هنگامی که استفاده نمی‌شود تعریف می‌شود. که به صورت میزان جریان لازم برای نگهداشتن شارژ کامل بعد از ۷۲ ساعت می‌باشد. فاکتور دیگر جریان پیک ماکزیمم می‌باشد. این جریان با دشارژ یک خازن کاملاً پر از V_0 به $1/2V_0$ در زمان ۱ ثانیه به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{\max@1s} = \frac{\frac{1}{2}C_T V_0}{C_T R_{ES} + 1} \quad (28)$$

۱- چرخه عمر و میزان نگهداری ظرفیت

با توجه به بالا بودن چرخه عمر ابر خازن‌ها ($> 100,000$ چرخه) اندازه‌گیری مستقیم آن مشکل می‌باشد. مورد دیگر میزان نگهداشتن ظرفیت می‌باشد که به صورت غیرمستقیم جهت تخمین میزان چرخه عمر به کار می‌رود. که در CCED به آسانی با مقایسه ظرفیت بعد از هزار چرخه نسبت به چرخه اول به دست می‌آید. یک آزمایش به صورت پیوسته به مدت ۳/۸ سال انجام شده و نشان داده شده است که میزان نگهداری ظرفیت با مجذور مربع تعداد چرخه‌ها نسبت خطی دارد.^{۳۸}

تناقض در اندازه گیری SC

دلایل تناقض

برای معنی دار بودن هر مقایسه‌ای وسایل اندازه‌گیری و روش‌های اندازه‌گیری یکسان و یا مشابهی می‌بایست استفاده شود. در این مقاله به سادگی دیده می‌شود که چرا تخمین عملکرد ابرخازن‌ها به این صورت قابل مقایسه نیستند. در اینجا دلایل این تناقض در تخمین لیست می‌شود.

(۱) تفاوت در دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری استفاده شده، برای مثال CV، CCED یا EIS. (۲) تفاوت در روش آزمایش: ساختار سه الکترودی یا دو الکترودی متقارن و غیر متقارن. (۳) تفاوت در ساخت الکترود: جرم بارگذاری شده، دانسیته و ضخامت الکترود. (۴) تفاوت در شرایط آزمایش اعمال شده: سرعت اسکن در CV، جریان شارژ/دشارژ بر حسب $A\ g^{-1}$ یا $mA\ cm^{-2}$ یا $mA\ F^{-1}$ در آزمایش CCED. (۵) تفاوت در Π پایه: جرم یا حجم، تنها مواد فعال، یا به همراه افزودنی، متصل کننده‌های تنها و یا دو الکترودی به همراه و یا بدون الکترولیت و یا کل سل. عوامل ۱، ۲ و ۳ قبلاً بحث شد. عامل ۴ و ۵ در ادامه بحث خواهد شد.

وابستگی سرعت (نرخ)

سرعت: میزان آمپر ساعت‌هایی که باطری در شرایط شارژ کامل با یک سرعت دشارژ معین تا رسیدن به یک ولتاژ نهایی مشخص تولید می‌کند. در خازن‌ها سرعت شارژ و دشارژ شدن در میزان انرژی و ظرفیت تولیدی مؤثر می‌باشد.^{۳۹-۴۰}

عملکرد دستگاه بر حسب خصوصیات مواد

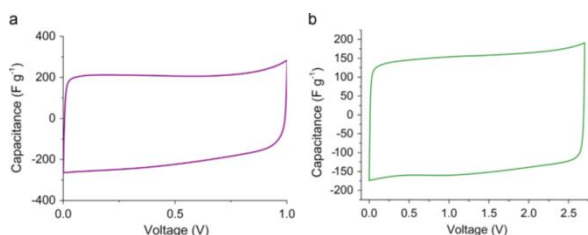
تفاوت بین عملکرد دستگاه و خصوصیات ماده بسیار زیاد است و می‌تواند نقش بحرانی در تخمین عملکرد هر سیستم EES بازی کند. با توجه به بررسی متون و نتایج به دست آمده بین تفاوت عملکرد و تفاوت مواد هیچ رابطه خاصی بین دیده نشده است.^{۴۱} در فصل بعد انواع مواد الکترود و تأثیر آنها بر عملکرد و پارامترهای خازن بحث می‌شود.

۵- مواد و ساختار الکترود

مهمترین مواد استفاده شده به عنوان الکترود در ابر خازن‌ها مختصراً در این قسمت معرفی می‌شوند. این قسمت به سه زیر مجموعه تقسیم می‌شود که شامل مواد بر پایه کربن، اکسیدهای فلزی و پلیمرهای رسانا می‌باشند.

۱- مواد کربنی

مواد برپایه کربنی از آنجایی که قیمت پایین و تولید صنعتی بالایی دارند و به آسانی در دسترس می‌باشند، کاربردهای فراوانی دارند. این مواد ولتاموگرام چرخه‌ای مستطیلی شکل را در الکترولیت‌های آبی و آلی نشان می‌دهد (شکل ۸).



شکل ۸: ولتاموگرام چرخه‌ای سل کربنی لایه مضاعف الکتریکی در (a) محلول آبی و (b) محلول الکترولیت آلی ۱ مولار تترا اتیل آمونیم تترا فلورو بورات

۲- پلیمرها

الکترودهای پلیمری رسانایی الکتریکی بالایی دارند که برای پلی استیلن پر شده تا $1\ Scm^{-1}$ می‌رسد و ولتاموگرام یک پلیمر مستطیلی نیست. به صورتی که برای یک خازن انتظار می‌رود، اما یک پیک جریان در پتانسیل ردوکس پلیمر نشان می‌دهد. در حالی که اکسیدهای فلزی یک سری از واکنشهای الکتروشیمیایی دارند که شکل ولتاگرام تقریباً مستطیلی را نشان می‌دهند. علاوه بر مطالعات سینتیکی شارژ/دشارژ بوسیله ولتامتری چرخه ای دستگاهها با این مواد شبیه باتری نیز می‌باشند. بنابراین شکل تست گالوانواستاتیک آنها مانند آنچه در خازن‌ها انتظار می‌رود مثلی نیست (شکل ۹).

کرونوپتانسیومتری و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارائه می کند.

سامانه‌های تبدیل/ذخیره انرژی حاصل، به زودی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه شده و بری غلبه بر چالش جهانی انرژی سودمند خواهند بود.

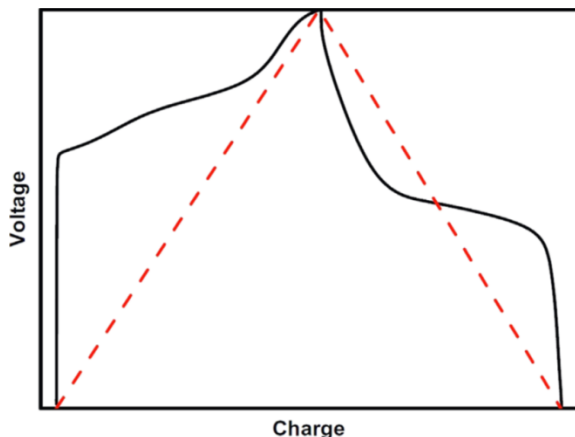
تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر هرگونه تعارض منافع بوده است.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

ر مطالعه حاضر، فرم‌های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی‌ها تکمیل شد.



شکل Error! No text of specified style in document. ۹-چرخه گالوانواستاتیکی با یک شبه خازن ایده آل خط (خط چین) و شبه خازن با پلیمر رسانا (خط یکنواخت)

۳ اکسیدهای فلزی

اکسیدهای فلزی به دلیل قابلیت ارائه‌ی ظرفیت بالا در مقاومتهای کم از جمله موادی هستند که آنها را برای ساخت الکتروود با انرژی و توان ابرخازنی بالا مناسب می‌سازد و به طور گسترده مورد مطالعه بوده و هستند. در این مواد ظرفیت شبه خازنی از واکنش‌های کاهشی سریع و برگشت پذیر در سطح ماده‌ی فعال ناشی می‌شود، برای رسیدن به تراکم انرژی و توان بالا باید مواد الکتروولیت واکنش‌های سریع و برگشت پذیر داشته باشند تا بتوانند ظرفیت شبه خازنی بالایی را در نزدیکی سطح مواد فعال بوجود بیاورند.

مزایا و معایب اکسیدهای فلزی در شبه خازن ها

به دلیل ظرفیت محدود گرافیت، تحقیقات بسیاری بر پیدا کردن جایگزین‌هایی با ظرفیت بالاتر متمرکز شدند. اکسیدهای فلزی با ظرفیت بیش از دو برابر گرافیت توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در ابرخازن‌ها، اکسیدهای فلزی از طریق واکنش‌های اکسایش-کاهش بالک در مقایسه با ذخیره‌سازی سطحی بار در مواد کربنی رفتار شبه خازنی بیشتری دارند. هر چند، تغییرات زیاد حجمی پایداری الکتروود را کم می‌کند.

جمع بندی:

به طور خلاصه این مقاله پیشینه تاریخی ابر خازن ها را مختصرا به عنوان یکی از سامانه های ذخیره انرژی ارائه می دهد. در این مقاله تکنولوژی عملکرد خازن‌ها شرح داده شده است. همچنین الکترودهایی مانند مواد کربنی، پلیمرها و اکسیدهای فلزی به طور مختصر مورد بررسی قرار گرفته اند. این مطالعه همچنین توضیحی جامع از تکنیک‌های ولتامتری چرخه ای، شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک /

References

¹

² L. L. Zhang , X. S. Zhao , Chem. Soc. Rev. 2009 , 38 , 2520 . L. L. Zhang , X. S. Zhao , Chem. Soc. Rev. 2009 , 38 , 2520 .
<https://doi.org/10.1039/B813846J>

³ M. A. Guerrero , E. Romero , F. Barrero , M. I. Milanes , E. Gonzalez , Prz. Elektrotech. 2009 , 85 , 188.

⁴ B. E. Conway , Electrochemical Supercapacitor: Scientific Fundamentals and Technological Applications , Kluwer Academic/Plenum Publishers , New York 1999.

⁵ H. Wang , L. Pilon , J. Phys. Chem. C 2011 , 115 , 16711 .

⁶ H. von Helmholtz , Ann. Phys. 1853 , 165 , 211 .

⁷ A. J. Bard , L. R. Faulkner , Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications , Wiley , New York 2000

⁸ H. I. Becker , (General Electric) U.S. Patent 2 800 616 , 1957.

⁹ S. Trasatti , G. Buzzanca , J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1971 , 29 , App. 1.

¹⁰ K. Naoi , P. Simon , Electrochem. Soc. Interface 2008 , 17 , 34 .

¹¹ J. P. Zheng , J. Electrochem. Soc. 2003 , 150 , A484 .

¹² K. Naoi , W. Naoi , S. Aoyagi , J.-i. Miyamoto , T. Kamino , Acc. Chem. Res. 2012 , 46 , 1075 .

¹³ K. Naoi , S. Ishimoto , J.-i. Miyamoto , W. Naoi , Energy Environ. Sci. 2012 , 5 , 9363 .

Naoi , S. Ishimoto , J.-i. Miyamoto , W. Naoi , Energy Environ. Sci. 2012 , 5 , 9363 .

. Naoi , S. Ishimoto , J.-i. Miyamoto , W. Naoi , Energy Environ. Sci. 2012 , 5 , 9363 .
<https://doi.org/10.1039/C2EE21675B>

¹⁴ M. R. Lukatskaya , O. Mashtalir , C. E. Ren , Y. Dall'agnese , P. Rozier , P. L. Taberna , M. Naguib , P. Simon , M. W. Barsoum , Y. Gogotsi , Science 2013 , 341 , 1502 . DOI: [10.1126/science.1241488](https://doi.org/10.1126/science.1241488)

¹⁵ F. Beguin , E. E. Frackowiak , Supercapacitors: Materials, Systems and Applications , Wiley-VCH , Weinheim, Germany 2013

¹⁶ S. Ardizzzone , G. Fregonara , S. Trasatti , Electrochim. Acta 1990 , 35 , 263.

¹⁷ T. Brezesinski , J. Wang , S. H. Tolbert , B. Dunn , Nat. Mater. 2010 , 9 , 146.

¹⁸ A. Burke , M. Miller , Electrochim. Acta 2010 , 55 , 7538.

¹⁹ J. R. Miller , R. A. Outlaw , B. C. Holloway , Science 2010 , 329 , 1637.

²⁰ X. Yang , C. Cheng , Y. Wang , L. Qiu , D. Li , Science 2013 , 341 , 534.

²¹ M. D. Stoller , R. S. Ruoff , Energy Environ. Sci. 2010 , 3 , 1294.

²² C. Huang , P. S. Grant , Sci. Rep. 2013 , 3 , 2393.

²³ J. Chmiola , C. Largeot , P. L. Taberna , P. Simon , Y. Gogotsi , Science 2010 , 328 , 480.

²⁴ Y. Gogotsi , P. Simon , Science 2011 , 334 , 917.

²⁵ J. Yan , Z. Fan , W. Sun , G. Ning , T. Wei , Q. Zhang , R. Zhang , L. Zhi , F. Wei , Adv. Funct. Mater. 2012 , 22 , 2632.

²⁶ J. H. Park , S. Kim , O. O. Park , J. M. Ko , Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2005 , 82 , 593.

²⁷ Z. Fan , J. Yan , T. Wei , L. Zhi , G. Ning , T. Li , F. Wei , Adv. Funct. Mater. 2011 , 21 , 2366.

²⁸ Maxwell Technologies , Test Procedures for Capacitance, ESR, Leakage Current and Self-Discharge Characterizations of Ultracapacitors, 2013.

²⁹ S. Zhao , F. Wu , L. Yang , L. Gao , A. F. Burke , Electrochem. Commun. 2010 , 12 , 242.

³⁰ P. Simon , A. Burke , Electrochem. Soc. Interface 2008 , 17 , 38.

³¹ Illinois Capacitors , Supercapacitor technical guide , http://www.illinoiscapacitor.com/pdf/Papers/supercapacitor_techguide.pdf(accessed September 2013).

³² V. Khomenko , E. Raymundo-Piñero , F. Béguin , J. Power Sources 2006 , 153 , 183 .

³³ Q. T. Qu , B. Wang , L .C. Yang , Y. Shi , S. Tian , Y. P. Wu , Electrochem.

Commun. 2008 , 10 , 1652 .

³⁴ Q. Gao , L. Demarconnay , E. Raymundo-Piñero , F. Béguin , Energy

Environ. Sci. 2012 , 5 , 9611 .

³⁵ A. Burke , M. Miller , J. Power Sources 2011 , 196 , 514.

³⁶ Idoho National Laboratory , FreedomCAR Ultracapacitor Test Manual , DOE/NE-ID-11173 , 2004.

³⁷ A. Burke , M. Miller , H. Zhao , Ultracapacitors in Hybrid Vehicle Applications: Testing of New High Power Devices and Prospects for Increased Energy Density , UCD-ITS-RR- 12 – 06 , 2012 .

³⁸ M. Uno , K. Tanaka , IEEE Trans. Ind. Electron. 2012 , 59 , 4704.

³⁹

⁴⁰ D. Doerffel , S. A. Sharkh , J. Power Sources 2006 , 155 , 395.

⁴¹ Maxwell Technologies Inc. , Product Comparison Matrix , <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/docs/maxwell> technologies product comparison matrix.pdf (accessed September 2013) .
