

АСИММЕТРИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.И. Беляков
ЗАО «ЭЛИТ», г. Курск, Российская Федерация
[elit@sovtest.ru]

*Представлено на 3^м Европейском ежегодном симпозиуме по
суперконденсаторам и их применениям (ESSCAP`08),
Рим, Италия, 6-7 ноября, 2008 г.*

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические суперконденсаторы по-прежнему являются одним из наиболее интересных развивающихся типов источников тока. Высокая удельная мощность, срок службы, простота адаптации в объекты техники и легкость использования расширяют сферы их применения и открывают новые, где использование традиционных ХИТ невозможно или экономически неоправданно.

В последние 3-4 года усилилась тенденция в разработках и применении т.н. «асимметричных» суперконденсаторов, которые по сравнению с известными углерод-углеродными «симметричными» суперконденсаторами обладают более высокой удельной энергией.

Краткий взгляд в историю показывает начало этих разработок в России в 1988...1990 г.г. (1, 2). Были выполнены базовые НИОКР по никель-углеродной и свинец-углеродной системам и производился мелкосерийный выпуск достаточно больших суперконденсаторных комплектов ~600 кДж для электротранспорта с фиксированным маршрутом движения (электроробокары) (3).

Усиленное патентование этих систем происходило в 1992-1998 г.г. (4, 5, 6, 7). В это же время началось и серийное производство асимметричных электрохимических суперконденсаторов системы $Ni(OH)_2|KOH|C$ для пуска двигателей внутреннего сгорания и электротранспорта (8). В 2006-2007 г.г. отмечено использование асимметричных суперконденсаторов системы

$PbO_2|H_2SO_4|C$ для решения проблем качества электроэнергии (9, 10). Интересно применение смешанной батарейно-конденсаторной электрохимической системы $PbO_2|H_2SO_4|Pb \cdot C$ в качестве основного источника энергии для разгона-торможения гибридного автомобиля (11).

Несмотря на то, что в разработке и мелкосерийном выпуске уже имеются асимметричные суперконденсаторы с неводными электролитами и интеркалируемыми активными материалами, удельная энергия которых выше, чем у асимметричных суперконденсаторов с водными электролитами, последние имеют преимущества по удельной мощности, эффективности зарядно-разрядного цикла, безопасности.

В настоящей статье приведены данные собственных исследований асимметричных систем и анализ других исследований. Сделан акцент на индустриальное использование асимметричных электрохимических суперконденсаторов с водными растворами электролитов и возможность крупносерийного выпуска. Показано, что на уровне промышленных образцов для конкретного применения, асимметричные системы имеют преимущества по функциональным показателям даже по сравнению с углерод-углеродными системами с электролитами на основе ацетонитрила.

2 АНАЛИЗ АСИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ СИСТЕМ

2.1 Общее понятие системы, механизм накопления заряда, преимущества и недостатки

Терминологическая неопределенность по новой суперконденсаторной системе закончилась примерно в 2002 году. И сейчас принято считать, что «*асимметричным*» суперконденсатором является суперконденсатор, на электродах противоположной полярности которого происходят различные по природе процессы (12). К примеру: окислительно-восстановительная реакция на одном из электродов и заряд-разряд двойного электрического слоя (ДЭС) на другом. Другое распространенное название таких систем – «гибридные» суперконденсаторы.

Таким образом, в асимметричном электрохимическом суперконденсаторе (ЭК) реализуются 2 различных механизма накопления заряда: ДЭС и электрохимическая реакция.

Не может считаться асимметричным конденсатор, у которого электроды отличаются по массе, но изготовлены из одинаковых материалов (углерод-углеродные суперконденсаторы с различной навеской положительного и отрицательного электродов). Асимметричные ЭК отличаются от симметричных наличием т.н. «неполяризуемого» электрода. Именно на нем протекает электрохимическая реакция, характеризующаяся малой величиной изменения потенциала, т.е. используется пологий участок разрядной кривой Фарадеевского электрода.

Общий вид разрядного процесса приведен на рис. 1

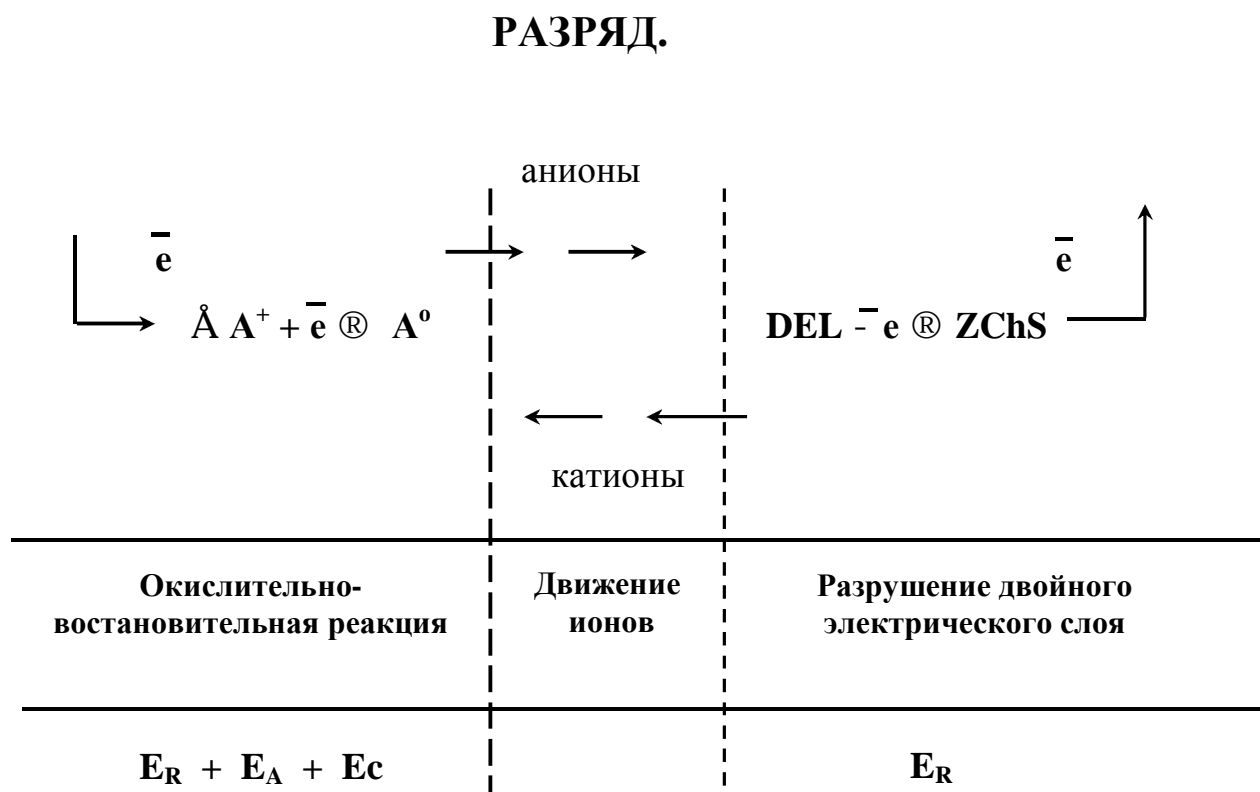


Рис. 1 Разрядный процесс асимметричной электрохимической системы: A^+ , A^0 восстановленная или окисленная формы активного материала; DEL – двойной электрический слой; $ZChS \rightarrow$ состояние нулевого заряда поляризуемого электрода; E_R , E_A , E_c – активационная и концентрационная поляризации.

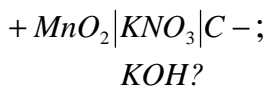
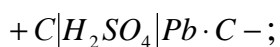
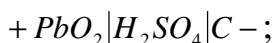
Использование неполяризуемого электрода повышает напряжение единичного элемента и увеличивает рабочее окно напряжения ЭК. Увеличивается также общая электрическая емкость конденсатора, т.к. в эквивалентной схеме замещений убирается второй, последовательно включенный конденсатор (13). Эта совокупность изменений увеличивает удельную энергию в 2-5 раз по сравнению с симметричной конструкцией. К преимуществам асимметричной системы следует также отнести низкую абсолютную величину саморазряда, т.к. в ячейке остается только один углеродный электрод вместо двух как в симметричном конденсаторе. А именно он в основном отвечает за саморазряд системы. Если говорить о сроке службы, то существует один слабый момент в асимметричной системе – циклируемость Фарадеевского неполяризуемого электрода. Общеизвестно, что «батарейные» электроды имеют ресурс от сотен до максимум нескольких тысяч зарядно-разрядных циклов. Это, безусловно, меньше ресурса углеродных конденсаторных электродов – миллионы циклов. Однако удельная емкость неполяризуемого электрода во много раз выше, чем у поляризуемого, и правильный подбор соотношения емкостей позволит значительно снизить глубину разряда Фарадеевского электрода. В реальных изделиях она составляет 5-25%. При такой глубине разряда достаточно легко реализуются сотни тысяч зарядно-разрядных циклов. *Но следует отметить, что в абсолютной величине циклического ресурса асимметричные конденсаторы все таки уступают симметричным углерод-углеродным (ориентировочно 1.000.000 против 20.000.000).* Хотя правильный конструкторский выбор энергозапаса в эксплуатации позволяет решить проблемы срока службы.

К недостаткам асимметричных систем следует отнести низкое быстродействие в интервале разрядов длительностью до 0,5 сек., к примеру: если углерод-углеродный конденсатор выходит на пик максимальной мощности через 20-40 мксек. (14), то асимметричные системы начинают проявлять себя позже в миллисекундном интервале. Бóльшая инертность асимметричных систем определяется относительно медленной электрохимической реакцией на неполяризуемом электроде (15). Одна из самых быстрых электрохимических

реакций – протонообмен в твердом теле, все же медленней, чем процесс формирования ДЭС на границе раздела фаз твердое тело/электролит.

Поэтому постоянная времени разряда серийно-выпускаемых асимметричных ЭК (RC) более 1 сек., в то время как у углерод-углеродных конденсаторов RC составляет 50-300 мсек.

Далее будут проанализированы следующие асимметричные суперконденсаторы электрохимических систем:



Электроды на основе смешанных оксидов (RuOx) не принимались для анализа из-за их высокой стоимости и практической неприменимости в крупносерийном производстве.

2.2 Система $+ NiOOH|KOH|C -$

Это одна из самых старых и хорошо изученных электрохимических систем, имеющих серийное производственное освоение и массовое использование.

В качестве неполяризуемого электрода здесь используется в большинстве случаев металлокерамический оксидоникелевый электрод, толщиной 0,3-0,7 мм. В принципе это хорошо известный электрод никель-кадмиевой авиационной батареи, отличающийся высокой мощностью разряда и большим сроком службы. В отдельных применениях, в частности в электротяге используются более емкие металловолоконные электроды.

Отрицательные электроды в большинстве изготавливаются из тканых активированных углетканей и реже из композитов активированного угля со связующим. Конструктивное исполнение также аналогично батареям: используются единичные элементы высокой емкости, соединенные в батарею на требуемое

напряжение. Серийно выпускаются модули на часто используемые номиналы напряжений: 12-24-36-48 Вольт. Изделия для мощных разрядов имеют удельную энергию 1,2-2 Вт·ч/кг при удельной мощности 1000...2000 Вт/кг (16). Напряжение единичного элемента 1,4-1,5 Вольт находится на границе начала газовой выделения в системе (водород), поэтому элементы оснащены клапанами аварийного сброса давления.

Интересно использование т.н. «водородной» емкости углеродного электрода. Т.к. при разложении воды на отрицательном электроде имеется адсорбционная стадия для водорода на поверхности углерода, то при этом потенциале наблюдается аномально высокая емкость (несколько сотен Фарад на грамм активного материала). Напряжение элемента в этой системе 1,5-1,7 Вольт. Использование «водородной» емкости углеродного электрода повышает удельную энергию асимметричного ЭК системы $NiOOH|KOH|C$ до 10 Вт·час/кг, но удельная мощность редко превышает значение 200 Вт/кг. Циклический ресурс таких систем достаточно высок – десятки тысяч зарядно-разрядных циклов.

Недостаток вышеуказанной системы – постоянное газовыделение. Т.к. практически невозможно одновременно достичь потенциала адсорбционной водородной стадии на нескольких (или нескольких десятках) последовательно включенных элементах одновременно в процессе заряда, то элементы с меньшей емкостью постоянно «водородят».

Для нормальной эксплуатации такой системы требуется хорошая вентиляция и оборудование для доливки воды, т.е. алгоритм очень схож с «открытой» тяговой аккумуляторной батареей.

Основное применение «открытых» суперконденсаторных систем – электротранспорт с фиксированным маршрутом движения. Закрытые системы с более низким уровнем удельной энергии, но условно герметичные, эксплуатируются в системах пуска ДВС и могут применяться в разгонных системах т.н. «тяжелых» гибридах (троллейбус).

В развитие этой электрохимической системы были предприняты попытки создания биполярных электродов, где биполярным коллектором служила никелевая

фольга (17). При этом получены достаточно высокие показатели: ~ 5 Вт·ч/кг и более 800 Вт/кг. Однако работы не дошли до производства, вероятно из-за постоянно повышающихся цен на никель и его соединения.

Проводились также исследования по применению токопроводящих полимеров для биполярного коллектора, которые дали неоднозначные результаты из-за невоспроизводимости коррозионных свойств пластика в условиях потенциала заряженного оксидно-никелевого электрода.

Как уже говорилось, система $NiOOH|KOH|C$ достаточно распространена и применяется для пуска ДВС и электротранспорта, *однако более широкое распространение будет вероятно сдерживаться растущими ценами на никель и его соединения и ограничениями потенциального роста удельных параметров. В ряде случаев применение ограничено «неабсолютной» герметичностью системы.*

Вполне вероятно, что эта система получит «вторую долгую жизнь» с развитием промышленности наносистем.

2.3 Система $+PbO_2|H_2SO_4|C-$

Потенциально, по соотношению цена/качество, это вероятно одна из самых лучших электрохимических систем для асимметричных суперконденсаторов.

Анализ различных литературных источников показывает широких разброс удельных параметров по энергии и по мощности.

Самым большим значением удельной энергии (практически достигнутой) следует считать величину ~ 24 Вт·ч/кг (18), однако уровень удельной мощности не превышает 100 Вт/кг. Кроме того, RC этой системы – часы. Так что трудно назвать такие устройства конденсаторами, хотя вид разрядной кривой типичен для ЭК. Имеются сведения (10), что удельная мощность таких ЭК в несколько раз больше чем стартерной батареи, т.е. более 150 Вт/кг.

Проблема повышения удельной мощности лежит в снижении толщины коллектора положительного электрода. В вышеприведенных публикациях, в конструкции элемента используются стандартные положительные электроды, как

для стартерных SLi батарей, т.е. толщиной 0,9-1,2 мм. Варьируются составы сплава решеток или используются специальные антикоррозионные покрытия.

Уменьшение толщины решеток, а значит увеличение количества пар + и – в заданном объеме могло бы снизить внутреннее сопротивление и увеличить мощность. Однако, свинец и его сплавы термодинамически неустойчивы при потенциале заряженного диоксидносвинцового электрода. Поэтому решетка ⊕ корродирует всегда, т.е. срок службы ЭК определяется толщиной решетки положительного электрода. При толщинах менее 0,8 мм срок службы диоксидносвинцового электрода катастрофически падает из-за потери механической устойчивости решетки вследствие ее коррозии.

Собственные эксперименты ЗАО «ЭЛИТ» с использованием «сплошных» (нерешетчатых) коллекторов показали достижимость величины удельной мощности ~570 Вт/кг при отданной удельной энергии ~6,9 Вт·ч/кг (без учета веса корпуса батареи). В этом случае использовались коллекторы из бессурьмянистого сплава толщиной ~0,2 мм, срок службы которых составлял примерно 2 месяца. Более практичными оказались элементы с решеткой-токоотводом и толщиной положительного электрода 0,6-0,7 мм, где были достигнуты следующие показатели:

15 Вт·ч/кг при 191 Вт/кг;

10 Вт·ч/кг при 450 Вт/кг;

3,2 Вт·ч/кг при 660 Вт/кг;

(без учета веса корпуса батареи).

Но следует отметить, что срок службы этой конструкции не превышает 3-4 месяцев.

Механизм хранения заряда на отрицательном углеродном электроде является комбинированным: двойной электрический слой и «водородная» псевдоемкость (19). При эксплуатации ЭК системы $PbO_2 | H_2SO_4 | C$ при том же напряжении, что и свинцовая аккумуляторная батарея: 2,1-2,33 В, углеродный электрод всегда «водородит» в конце заряда, расходуя электролит, т.е. система не является замкнутой.

Другой неприятной особенностью перезаряда отрицательного электрода является увеличение контактного сопротивления на границе активный материал/коллектор. Это определяется проникновением водорода с заряженной активной массы на поверхность металлического коллектора и наводороживанием ее.

Простое техническое решение – снизить рабочее напряжение элемента до 2,0 В в состоянии полного заряда (19), одновременно снижает потенциалы положительного и отрицательного (углеродного) электрода при правильном соотношении емкостей. При этом увеличивается ресурс системы и уменьшаются потери электролита. Однако в этом случае уменьшается и удельная энергия элемента.

Вероятно, следует говорить о значениях 8-12 Вт·ч/кг при 100-200 Вт/кг для промышленно выпускаемого изделия.

Анализируя вышеописанное можно сделать вывод, что пока не создан высокоэффективный ЭК системы $PbO_2|H_2SO_4|C$ с приемлемым ресурсом.

Это доказывается отсутствием на рынке источников тока промышленных образцов мощных ЭК этой системы.

С другой стороны ЭК системы $PbO_2|H_2SO_4|C$ со стандартными положительными электродами обладают высоким циклическим ресурсом от 5000 до 150000 циклов в зависимости от глубины разряда. 5000 глубоких циклов (1 раз в сутки) означает срок службы ~13 лет. Поэтому такие суперконденсаторные системы хорошо вписываются в области применения качества электроэнергии. К примеру – накопление энергии ночью и отдача днем. Некритичность к сульфатации поверхности электродов, малообслуживаемость и низкая удельная стоимость позволит ЭК системы $PbO_2|H_2SO_4|C$ успешно конкурировать с другими источниками тока на рынке крупных энергетических систем.

Несколько слов о биполярной конструкции этого вида ЭК. Стремясь уменьшить пассивный вес элемента, желательно уменьшить толщину биполярного коллектора, но эффективная толщина ~0,1 мм (из сплава свинца) не препятствует коррозии и система практически не работоспособна. Другая проблема – образование

пассивного слоя $PbO \cdot PbSO_4$ на границе раздела коллектор/ PbO_2 и резкое повышение внутреннего сопротивления. Пока не разработана надежная биполярная конструкция ЭК этой системы.

2.4 Система $+C|H_2SO_4|Pb \cdot C$

Эта система относительно мало изучена. Низкая привлекательность объясняется по-видимому невозможностью достичь высокого зарядного потенциала на положительном углеродном электроде – выше +0,5 В (НВЭ), т.к. начинается необратимое окисление угля в серной кислоте. Кроме того, отсутствуют Фарадеевские реакции на угольном электроде в этой области потенциалов, которые могли бы дать значительную псевдоемкость. Поэтому способ хранения заряда на +С – чисто двойной электрический слой.

НРЦ этой системы в зависимости от степени заряженности свинцового электрода 1,3-1,4 В.

Несмотря на невысокое значение рабочего напряжения элемента, эта система ЭК обладает рядом практических, конструкционных преимуществ:

- *низкий потенциал положительного углеродного электрода расширяет спектр конструкционных материалов для коллектора \dot{A} , в т.ч. для биполярной системы, включая стеклоуглерод и наполненные углеродом пластики;*

- *отрицательный металлический Pb электрод морфологически более устойчив при циклировании, чем оксидный PbO_2 ;*

- *всегда имеется значительный запас H_2SO_4 для реакции на Pb, как за счет углерода в массе, так и за счет нерасходуемого избытка H_2SO_4 в \dot{A} углеродном электроде;*

- *отсутствие контактных сопротивлений на положительном электроде и высокая проводимость отрицательного Pb электрода предполагают низкое внутреннее сопротивление и высокую мощность.*

Все перечисленные преимущества дают возможность создания высокоомощного, недорогого ЭК с большим сроком службы.

Нами исследовались стандартные flat-pack ячейки (рис. 2) и биполярные блоки, собранные из этих ячеек.

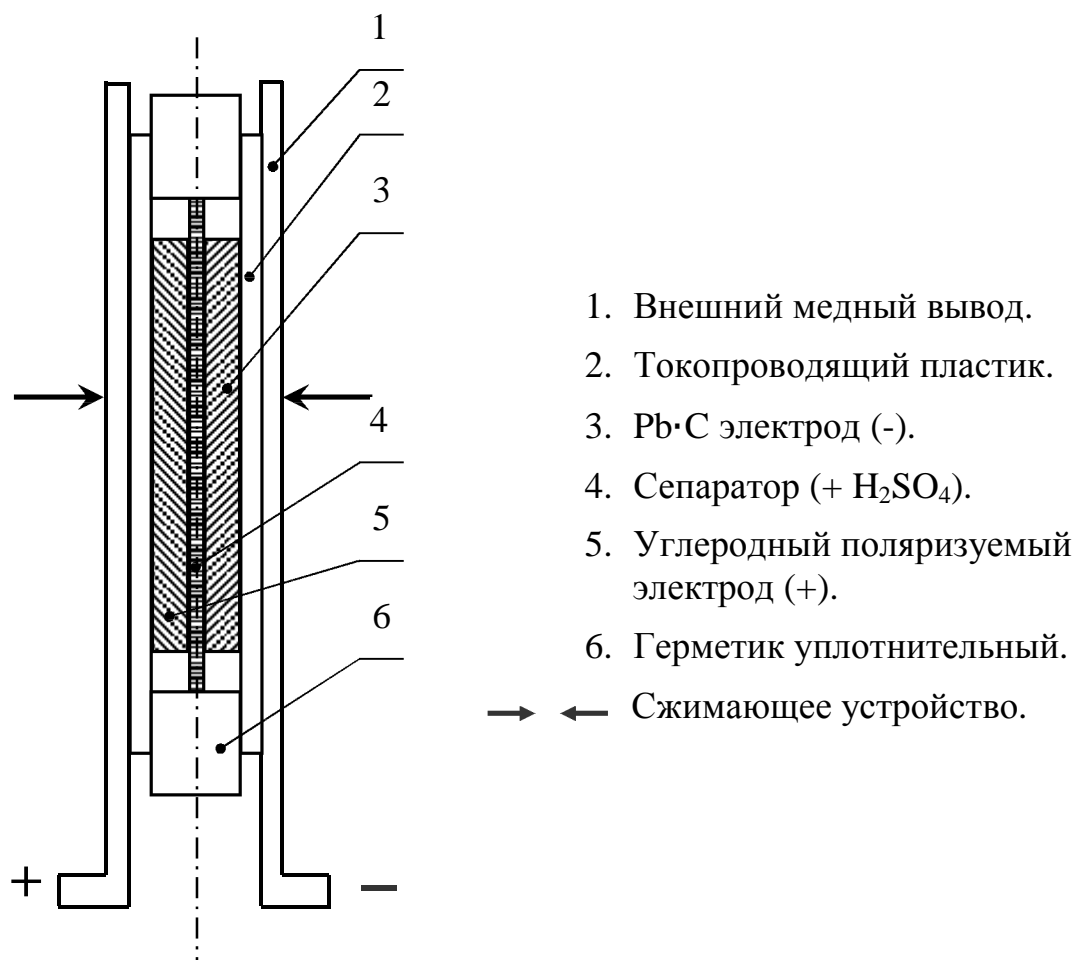


Рис. 2. Общий вид испытательной ячейки.

Толщина исследуемой ячейки 1,2 мм, вес 36 гр. (без внешних коллекторов). Семейство разрядных кривых этой ячейки приведено на рис. 3.

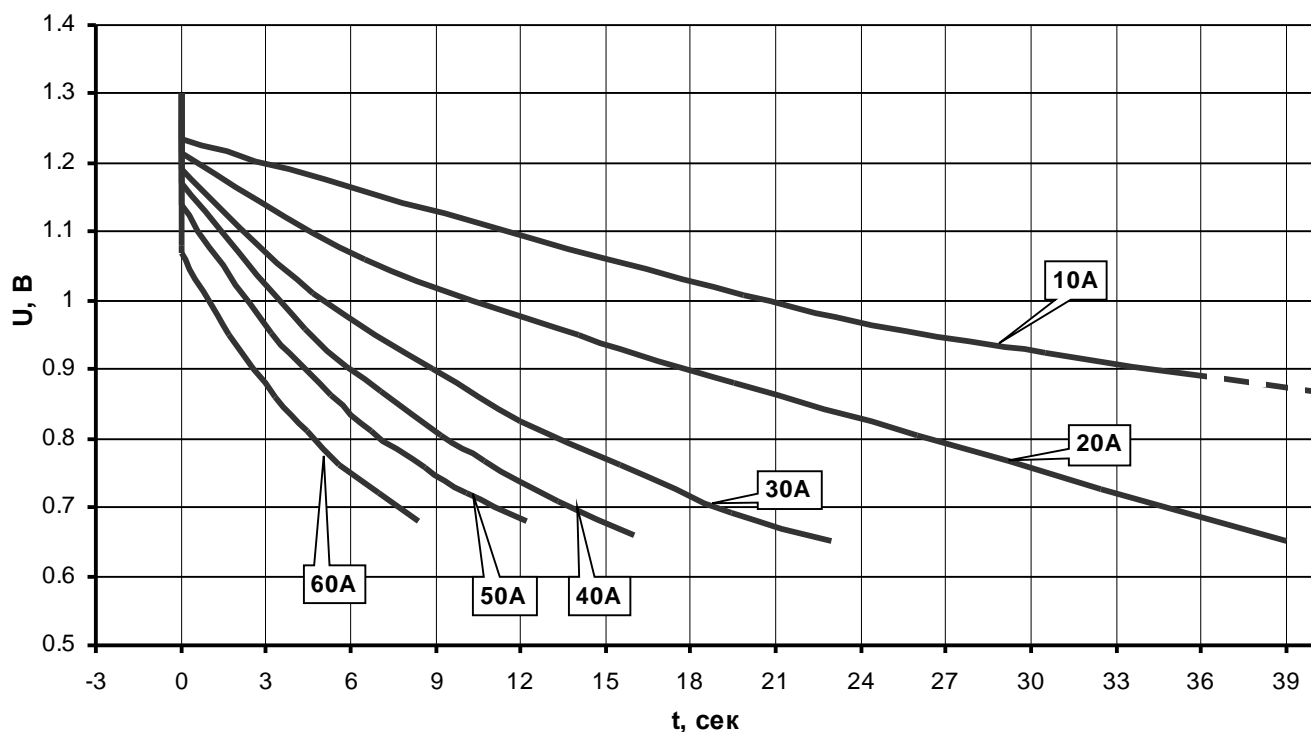


Рис. 3. Семейство разрядных кривых ячейки асимметричного ЭК системы $+C|H_2SO_4|Pb \cdot C$.

Анализ вида кривых демонстрирует «конденсаторную» прямолинейность на малых токах с незначительным «провисанием» линии на больших токах.

Собраны и исследованы биполярные блоки, состоящие из вышеописанных ячеек, соединенных последовательно наложением друг на друга и зафиксированных с некоторым усилием.

Блоки исследовались в режимах разряда постоянными токами, после этого производился перерасчет удельной энергии и мощности. Зависимость Рагони для одного из разновидностей блоков (14 В, 144 Ф) приведена на рис. 4 (без учета веса корпуса блока). Постоянная времени разряда RC (1 кГц) – 1,62 сек.

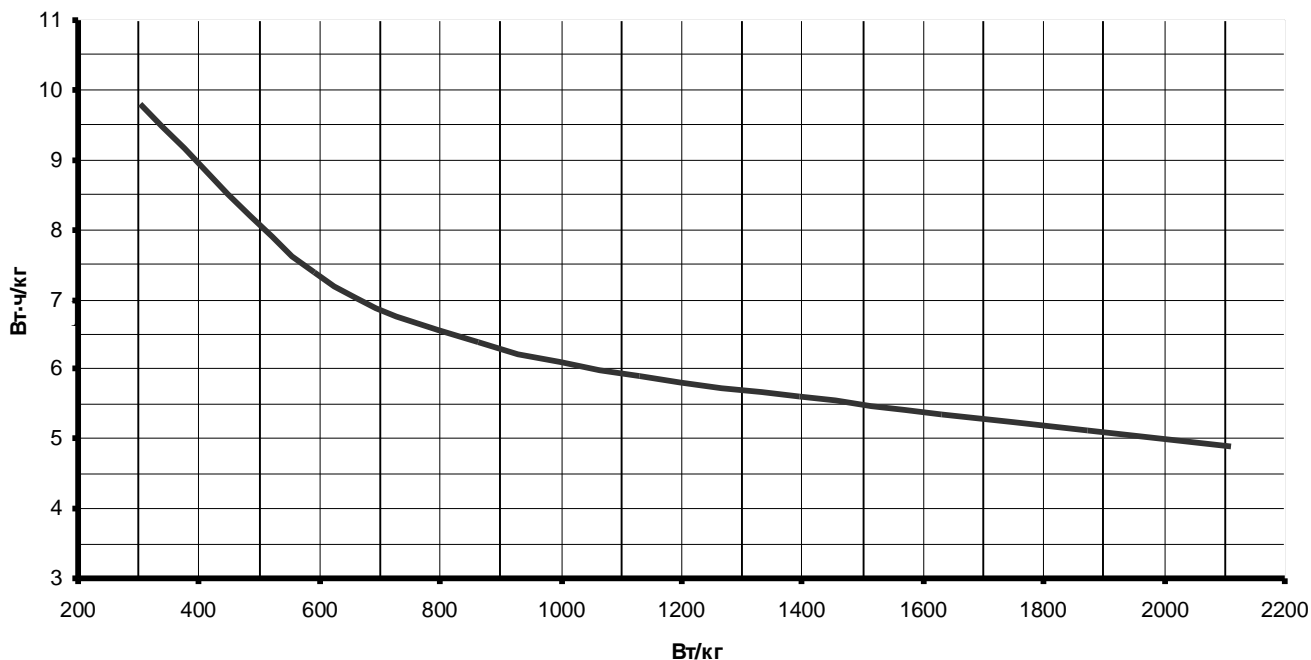


Рис. 4. Зависимость Рагони для блока 14 В, 144 Ф системы $+C|H_2SO_4|Pb \cdot C$.

Кривая зависимости Рагони очень характерна для асимметричных систем с Фарадеевским электродом: в области низких мощностей – высокие удельные энергии, гораздо выше, чем таковые у симметричных конденсаторов. Здесь наиболее сильно проявляется влияние электрохимической реакции и ее основной вклад в токообразующий процесс. Затем – явный перегиб (500-700 Вт/кг) и более пологая зависимость, где неполяризуемый электрод работает с перегрузкой по току и снижением отдаваемой энергии.

Анализ этой зависимости показывает, что на отметке мощности 500 Вт/кг блок отдает 8 Вт·ч/кг полезной энергии, а при 1000 Вт/кг – 6 Вт·ч/кг.

Предварительные эксперименты показали, что полученные результаты по удельной энергии и мощности для ЭК системы $C|H_2SO_4|Pb \cdot C$ очень близки к параметрам суперконденсаторных систем с неводными электролитами на основе ацетонитрила.

Для более объективного сравнения были проведены расчеты и рабочее проектирование комплекта ЭК для применения в тяжелом гибридном электротранспорте – трамваи (троллейбусы).

Сравнительные данные имеющегося аналога (НТМ, 125 V) и расчетные данные комплекта системы + $C|H_2SO_4|Pb \cdot C$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

ПАРАМЕТРЫ	НТМ Power 125 V Module (США, Maxwell)	Комплект ЭК системы $C H_2SO_4 Pb \cdot C$ 15 модулей, 125 V
1	2	3
1 Номинальное напряжение эксплуатации	125 В	125 В
2 Максимальное напряжение эксплуатации	130 В	130 В
3 Кратковременная перегрузка по напряжению	134 В	140 В
4 Выводимая энергия, (150 А)	101, 7 Вт·ч	458 Вт·ч
5 Внутреннее сопротивление на постоянном токе разряда	18 мОм	22 мОм
6 Внутреннее сопротивление на переменном токе (1 КГц)	14 мОм	11 мОм
7 Максимальный разрядный ток	750 А	1200 А
8 Вес	58 кг	85 кг
9 Объем	85 литр.	97 литр.
Удельные параметры		
10 Удельная энергия (выведенная) - по весу:	1,76 Вт·ч/кг	5,39 Вт·ч/кг
- по объему:	1,18 Вт·ч/л	4,72 Вт·ч/л
11 Удельная эксплуатационная мощность ($J_{max} \times U_{раб/m(v)}$) по массе:	1616 Вт/кг	1764 Вт/кг
по объему:	1092 Вт/л	1546 Вт/л

1	2	3
Специфические требования, потенциальные опасности		
12 Содержание пожаровзрывоопасных и токсичных компонентов	Содержит ацетонитрил	Не содержит
13 Необходимость использования дополнительных систем мониторинга и безопасности	Требуется система контроля и аварийного пожаротушения	Не требуется

Вышеприведенные данные таблицы 1 демонстрируют превосходство ЭК системы $C|H_2SO_4|Pb \cdot C$ над ЭК с неводными электролитами на основе ацетонитрила по удельной энергии (при близком уровне удельной мощности) и безопасности в эксплуатации и утилизации.

2.5 Система $\oplus MnO_2|KNO_3|C - KOH?$

Интерес к этой системе возник с появления щелочных перезаряжаемых $MnO_2|KOH|C$ элементов на фоне суперконденсаторной системы $NiOOH|KOH|C$. Преследовалась цель получения более дешевой электрохимической системы для ЭК, не содержащей никель.

Длительные исследования неполяризуемого электрода этой системы – $MnO_2(MnOOH)$ показывали ограниченную обратимость этого электрода при циклировании. Это объяснялось изменением морфологии активного материала и потерей контакта с токопроводящим «скелетом» в объеме электрода.

С другой стороны кинетика электродной реакции катодного восстановления MnO_2 сильно лимитирована активационной стадией и транспортом ионов. Достаточно хорошо работают электроды, содержащие 60-80% электрохимически пассивной добавки (сажа, графит). Но и в этом случае их удельная емкость не превосходит 150 Ф/г, т.е. ниже таковой для имеющихся дешевых порошковых активированных углей.

Делались попытки использования окси-гидроксидных электродов, полученных совместным соосаждением солей: $\text{NiOOH} \cdot \text{MnOOH}$.

Ресурс таких систем не подтвержден, хотя начальные данные были довольно обнадеживающими.

Дальнейшее развитие этой электрохимической системы продолжилось с появлением наноматериалов. Модифицированные нанотрубками электроды достигают значений удельной емкости 140 Ф/г (197 Ф/г для MnO_2) (20). Последние данные наномодифицированных активных масс MnO_2 показывают значения 250 Ф/г в начале циклирования ~ 120 Ф/г к 1000 циклу (21).

На сегодняшний день можно резюмировать, что ЭК на основе MnO_2 неполяризуемого электрода, это инертные устройства с ограниченным сроком службы и удельной энергией, не превышающей таковую для систем с NiOOH электродом.

Промышленный выпуск ЭК этой системы не освоен, хотя исходные материалы отличаются доступностью и невысокой стоимостью.

Необходимо отметить, что многие исследователи изучают морфологию и работоспособность MnO_2 в сульфатных (Na_2SO_4), нитратных (KNO_3) электролитах, которые никогда не будут применяться в промышленности из-за их ничтожной проводимости. А данные, полученные в КОН электролитах, к сожалению, отличаются низкой удельной емкостью.

3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы 4 основные электрохимические системы для асимметричных суперконденсаторов с водными растворами электролитов, имеющих потенциально широкую практическую применяемость и возможность крупносерийного производства.

Сейчас наиболее распространены ЭК системы $\text{NiOOH}|\text{KOH}|C$, но их развитие ограничивается ростом стоимости входящих материалов.

Наиболее перспективны системы: $PbO_2|H_2SO_4|C$ и $C|H_2SO_4|Pb \cdot C$. Первая из них – маломощна, но обладает большим ресурсом; вторая – высокомоощная с большим ресурсом.

Показано, что асимметричные конденсаторы системы $C|H_2SO_4|Pb \cdot C$ в виде модулей и законченных устройств в объектах заказчиков, имеют параметры близкие или превосходящие таковые для суперконденсаторов с неводными электролитами (в т.ч. на основе ацетонитрила).

При этом имеются преимущества по экологичности и безопасности эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1 J.R. Miller “A brief history of supercapacitors”, BEST, autumn 2007, ISSN1741-8666.

2 Report of testing on estimation of efficiency of use energy capacitors made by MP ”Pulsar”, Kursk, in vehicles, MAMI-MP Pulsar, 8.04.91.

3 Report of testing of prototype of an energy capacitors set(600kj) in electric robocar ETR-1002, payload 1000 kj, VNII Electrotransport-MP ”Pulsar, Kursk, Russia; 22.10.91.

4 I.N. Varakin, A.B. Stepanov, Patent RU2058054, June 3, 1992.

5 A.I. Belyakov, A.M. Brintsev, Patent RU 2063085, 1993.

6 A. Belyakov, S. Razumov, A. Klementov, S. Litvinenko, US Patent 6,222,723 B1, 2001.

7 A.I. Beliakov, O.G.Dashko, V.A. Kazarov, S.A. Kazaryan, S.V. Litvinenko, V. Kutyanin, P.A. Shmatko, V.I. Vasechkin and J.M. Volkovich, Pat. PCT/RU 9700353, 1997.

8 A.D. Klementov, I.Varakin, S. Litvinenko, N. Starodubtsev and A. Stepanov; “New ultracapacitors developed by JSC “ESMA” for various applications”, in proc. of “The 8th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices”, Dec. 7-9., 1998, Deerfield Beach., Fl., USA.

9 S. Kazaryan, "Characteristics of the $\text{PbO}_2(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{C}$ EC_s by Universal Supercapacitors LLC", in Proc. of "Advanced Capacitor World Summit 2007", July 23-25, SanDiego, CA, USA.

10 J. Woolf, "Theory into practice" (Axion Power), BEST, autumn 2006, ISSN 1741-8666.

11 J. Woolf, "Is anyone out there listening" (p.88,CSIRO),BEST, autumn 2005, ISSN 1741-8666.

12 B. Conway, W. Pell, "Peculiarities and advantages of hybrid capacitor devices on combination of capacitor and battery type electrodes", in Proc. of "The 12th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices", Dec. 9-11, 2002, Deerfield Beach, FL, USA.

13 A. Beliakov," Investigation and developing of DLC's for start of internal combustion engines and of accelerating systems of hybrid electrical drive", in Proc. of "The 6th International Similar on DLC and Seminar Energy Storage Devices", Dec. 9-11, 1996, Deerfield Beach, FL, USA.

14 A.I. Belyakov, A.M. Brintsev, "Transient processes in high power discharge of electrochemical capacitors", in Proc. of "The 13th International Seminar on DLC and Hybrid Energy Storage Devices", Dec. 8-10, 2003, Deerfield Beach, FL, USA.

15 A.I. Beliakov, "Asymmetric type electrochemical capacitors", in Proc. Volume 2002-7, ECS, ISBN 1-56677-325-3.

16 [http:// www.esma-cap.com](http://www.esma-cap.com)

17 M. Bursell, A. Landblad and P. Bjornbom, "Ultra thin nickel electrodes for hybrid supercapacitors", in Proc. Volume 2002-7, ECS, ISBN-156677-325-3.

18 S.A. Kazarian, S.N. Razumov, S.V. Litvinenko, G.G. Kharisov and V.I. Kogan "Mathematical model of heterogeneous electrochemical capacitors and calculation of their parameters", in Journal of ECS, 153 (9), 2006.

19 E. Buiel, "Axion Power: Update on hybrid battery/supercapacitor development", in Proc. of "Advanced Capacitor World Summit 2006", July 17-19, SanDiego, CA, USA.

20 V. Khomenko, E.R. Pinero, F. Beguin, "Hybrid supercapacitors based on $\alpha\text{-MnO}_2$ /Carbon nanotubes composites", in book "New Carbon Based Materials for

Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cell". Springer, NATO Science Series, Vol-229, 2006, ISBN -101-4020-4811-4(PB).

21 P. Ragnpathy, H.N. Vasan and Munichandraiah, "Synthesis and characterization of nano-MnO₂ for electrochemical supercapacitor studies", in journal of ECS, 155 (1), 2008.