



A review of supercapacitor modeling

Sayed Mohammad Sajjadi^{1*}, Mohammad Montazeri¹

Abstract

Energy storage systems play a prominent role in diversifying the energy portfolio. Supercapacitors can be mentioned among the newest generations of energy storage. Supercapacitors are gaining a special place in the storage discussion due to their high energy density, good efficiency and long life without the need for special maintenance. These things have caused supercapacitors to become an attractive subject for research and study by researchers. This review article has examined the studies that have been done for the modeling of supercapacitors in order to better understand the behavior and utilization of supercapacitors in different conditions. Due to the great interest in modeling these systems, many articles have been published in this field in which modeling techniques are classified, explained and compared. Also, the strengths and weaknesses of each model are examined and the experimental techniques used to measure the properties of the model are described. Finally, the analyzes show the expansion of the supercapacitors market at present.

Keywords: Supercapacitor, storage, modeling, energy.

¹ Master's student in Renewable Energy Engineering, Faculty of Modern Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran



بررسی مروری مدل سازی ابرخازن ها

سید محمد سجادی^۱، محمد منتظری^۱

چکیده

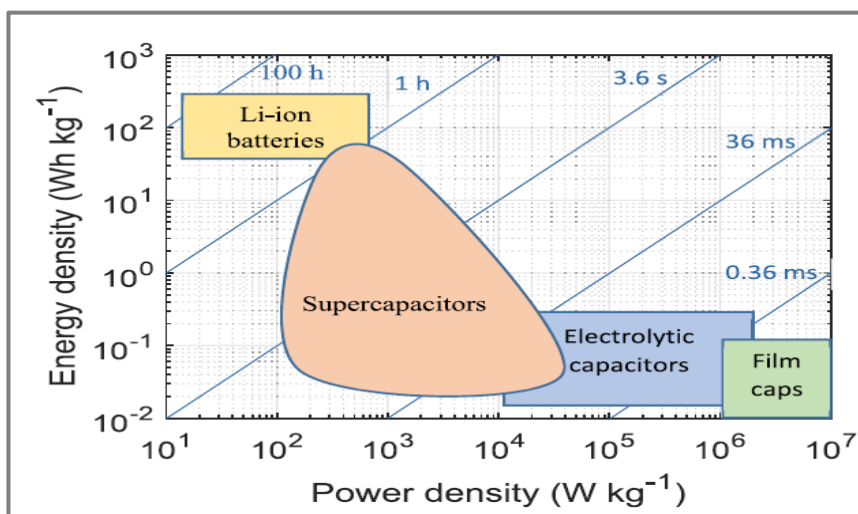
سیستم های ذخیره سازی انرژی، نقش پررنگی در تنوع بخشی به سبد انرژی ایفا می کنند. از میان جدیدترین نسل های ذخیره ساز انرژی می توان به ابرخازن ها اشاره نمود. ابرخازن ها به دلیل چگالی بالای انرژی، کارایی خوب و ماندگاری طولانی بدون نیاز به نگهداری خاص، در حال به دست آوردن جایگاهی ویژه در بحث ذخیره سازی هستند. همین موارد سبب شده تا ابرخازن ها به موضوعی جذاب برای پژوهش و مطالعه محققان تبدیل شوند. این مقاله مروری جهت شناخت بهتر رفتار و بهره برداری بیشتر ابرخازن ها در شرایط مختلف مطالعاتی که برای مدل سازی ابرخازن ها صورت گرفته است را مورد بررسی قرار داده است. با توجه به علاقه زیاد به مدل سازی این سیستم ها، مقالات بسیاری در این زمینه منتشر شده است که در آنها تکنیک های مدل سازی به صورت طبقه بندی، توضیح داده شده و مقایسه می شوند. همچنین نقاط قوت و ضعف هر مدل نیز مورد بررسی قرار می گیرد و تکنیک های تجربی مورد استفاده برای اندازه گیری خواص مدل شرح داده می شود. سرانجام تجزیه و تحلیل ها بیانگر گسترش بازار ابرخازن ها در حال حاضر است.

واژگان کلیدی: ابرخازن، ذخیره سازی، مدل سازی، انرژی.

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی انرژی های تجدیدپذیر، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۱. مقدمه

نگرانی در مورد تغییرات آب و هوا و مشکلاتی که وابستگی نفتی نظیر نوسانات قیمتی و بحرانهای نفتی برای بسیاری از کشورها، نشان از لزوم ایجاد تغییرات اساسی در سیستمهای تامین انرژی دارد. به دلیل گسترش استفاده از انرژیهای تجدیدپذیر و برقی سازی بخش حمل و نقل، سیستمهای ذخیره انرژی الکتریکی (ESS)^۱ در حال تبدیل شدن به یک موضوع مهم پژوهشی هستند. (Aneke and Wang 2016) ابرخازن ها سیستم هایی با چگالی توان و انرژی بالا می باشند که ارتباطی میان باتری ها و خازن های معمولی را ایجاد می کنند. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، انرژی مخصوص یک ابرخازن به مراتب بالاتر از یک خازن معمولی است و توان مخصوص آنها نیز از باتری های موجود بیشتر است. باتری های لیتیوم-یون برای کاربری هایی که نیاز به چرخه تخلیه چند ساعته دارند (به عنوان مثال خود مصرفی فتوولتائیک ها) مناسب هستند و خازن های سنتی دارای عملکرد بهینه با زمان چرخه میلی یا میکرو ثانیه (به عنوان مثال مبدل های برق) هستند. در این زمینه، ابرخازن ها (SC)^۲ به عنوان بهترین گزینه برای انواع کاربردهایی مطرح می شوند که نیازمند زمان چرخه شارژ-تخلیه از چند ثانیه تا چند دقیقه هستند.



شکل ۱: مشخصه چگالی توان و انرژی انواع ذخیره سازها

به طور کلی می توان ادعا کرد که این فناوری دارای چگالی توان و راندمان تخلیه بالا، چرخه عمر طولانی و نگهداری بسیار کم هزینه است. اصطلاحاتی توسط محققان، تولیدکنندگان و کاربران برای مراجعه به SC ها استفاده می شود. برخی از محققان با توجه به اینکه مکانیزم اصلی ذخیره انرژی در این تجهیزات یک میدان

¹ Energy Storage Systems

² Super Capacitors

الکتریکی ایجاد شده در لایه مضاعف بین الکترودها و الکترولیت است، آنها را خازن‌های الکتروشیمیایی (Li, Zhang et al. 2017) یا خازن‌های دو لایه الکتریکی می‌نامند. (Parida, Bhavanasi et al. 2017) از آنجا که رفتار SCها مشابه خازن‌های معمولی بوده و اغلب برای مدیریت پیک‌های پر قدرت مورد استفاده قرار می‌گیرند، دیگر نویسندگان آنها را خازن‌های قدرت می‌نامند. (Zhang, Wang et al. 2015) خازن‌های فوق العاده و خازن‌های طلا نیز نام‌هایی هستند که برای ارجاع به SCها استفاده می‌شوند. این اصطلاحات که منشأ آن در اولین تجهیزات قابل استفاده تجاری است، در اواخر دهه ۷۰ و اوایل دهه ۸۰ میلادی توسط شرکت‌هایی مانند شرکت الکتریکی نیپون (تحت عنوان "خازن فوق العاده") و پاناسونیک (تحت عنوان "خازن طلا") استفاده شده است. (Sharma and Bhatti 2010)

در سال‌های اخیر، مقالات تحقیقاتی متعددی در مورد مباحث مختلف مربوط به SC منتشر شده است. همچنین مقالات بازبینی بسیاری با هدف رفع نیاز به ساماندهی و جمع‌بندی بخش‌های تحقیقاتی با توجه به نیاز آشکار فعلی به این فناوری، انتظار رشد برای آینده و پتانسیل چشمگیر آن منتشر شده است.

ابرخازن‌ها به دلیل عملکرد پویای قدرت و طول عمر بالا در مقایسه با باتری‌های مورد استفاده در شرایط یکسان، مورد توجه قرار گرفتند. این تجهیزات را می‌توان با استفاده از مبدل‌های الکترونیکی با بسیاری از منابع تولید انرژی مانند نیروگاه‌های انرژی تجدیدپذیر مرتبط دانست. غالب SCها با استفاده از مدارهای معادل متشکل از مقاومت‌ها، خازن‌ها و عناصر القایی که ممکن است در فرکانس‌های بالاتر دارای اهمیت باشند، در حوزه‌های زمان و فرکانس مدل‌سازی می‌شوند. مدل خط انتقال اولیه الکترودهای متخلخل در الکترولیت‌ها با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سازگار است و برای درک رفتار ابرخازن‌ها استفاده شده است. نمایش یک ابرخازن از نظر مدار معادل متشکل از عناصر غیرفعال، نه تنها یک روش مناسب و محاسباتی کارآمد برای توصیف ابرخازن است، بلکه براساس فیزیک صدا نیز بنا شده است. در واقع، خطی شدن معادلات دیفرانسیلی جزئی که توصیف‌گر سیستم است، منجر به معادلات دیفرانسیل معمولی خطی می‌شود که می‌تواند با یک شبکه الکتریکی غیرفعال همراه باشد. برای درک بهتر عملکردها، مقایسه‌هایی بین مدارهای معادل انجام شده است و مدل‌هایی با چند مقیاس نشان داده شده است که طیف‌های امپدانس را به خوبی نشان می‌دهد. برای جابجایی دقیق پارامترهای مدل، استفاده از الگوریتم‌های بازگشتی برای به دست آوردن مناسب‌تر داده‌های تجربی توصیف‌کننده چرخه بار تخلیه مورد نیاز است.

۲. مدل‌سازی

مدل یک سیستم فیزیکی، بازنمایی ریاضی از جنبه‌های خاصی از رفتار آن است. با توجه به پیچیدگی فرایندهای حاکم بر رفتار هر سیستم و مقدار قابل توجهی از متغیرهایی که در عملکرد خود از تاثیر بیشتر یا کمتر برخوردار هستند، هر مدل برای دستیابی به اهداف خاصی طراحی



شده است. مدل‌سازی سیستم‌های الکتروشیمیایی و به ویژه ابرخازن‌ها، ابزاری اساسی برای بهره‌برداری، بهینه‌سازی ادغام و مدیریت ابرخازن در یک سیستم الکتریکی کامل است. به علاوه، این تعامل خوب بین علم مواد و مهندسی برق برای بهبود مواد SCها و فرایندهای تولید، پیش‌بینی عملکرد ابرخازن، استراتژی کنترل، پیش‌بینی طول عمر، محاسبات هزینه و انتظارات آینده مفید است. بررسی روند اصلی مدل‌سازی‌های مختلف در این بخش ارائه شده است، نقاط قوت و ضعف اصلی هر یک مشخص شده و به معقول‌ترین کارکردهای هر مدل می‌پردازیم. بیشترین استفاده از تکنیک‌های تعیین مشخصات برای هر مدل خلاصه می‌شود و نتایج برخی از آزمایش‌های تجربی به عنوان نمونه‌های مصور برای تسهیل درک مدل‌ها و فرایندهای توصیف ارائه می‌شود. با توجه به تمرکز ادغام سیستم در این بررسی، بر روند مدلی که حمایت بهتری از برنامه‌های مهندسی ابرخازن دارد، تاکید بیشتری صورت می‌گیرد.

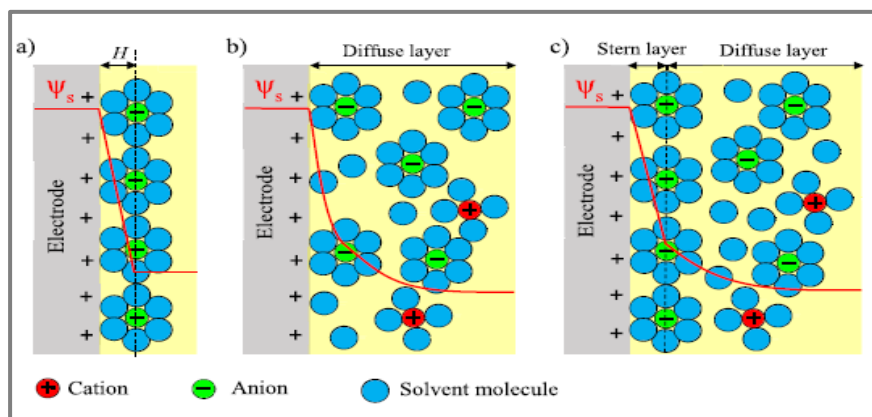
۲-۱. مدل‌سازی براساس رفتار دولایه

اثر دولایه در ابتدا توسط فیزیک‌دان آلمانی، هرمان ون هلملتز (Hermann von Helmholtz) توصیف شد. (Helmholtz 1879) هلملتز فهمید که یک الکترو د شارژ شده در یک الکترولیت، یون‌های مشابه را با همان بار دفع و یون‌های با بار مخالف را جذب می‌کند. (Wang and Pilon 2011) وی این پدیده را به عنوان خازن معمولی با فاصله برای جداسازی بار H که تقریباً شعاع یون‌های حل شده است، مدل نمود. (شکل a۲) ضعف اصلی این پیشنهاد عدم وجود هیچگونه وابستگی ظرفیت به ولتاژ است، که با اندازه‌گیری‌های واقعی تطابق ندارد.

پس از آن، گای و چاپمن به طور مستقل مدلی را برای لایه دوتایی ایجاد کردند که در آن تحرک یونی در نظر گرفته می‌شود. در این مدل، یون‌ها به عنوان نقطه‌ای در نظر گرفته می‌شوند و ترکیبی از انتشار و نیروهای الکترواستاتیکی به عنوان پدیده حاکم بر تحرک یونی پیشنهاد می‌شود. بنابراین، همانطور که در شکل (b۲) نشان داده شده است، یک لایه پخش شده در ناحیه الکترولیت نزدیک به الکترودها ارائه شد. با این حال، از آنجا که یون‌ها به عنوان بار نقطه‌ای در نظر گرفته می‌شوند، مقادیر ظرفیت پیش‌بینی شده توسط گای و چاپمن از اندازه‌گیری‌های واقعی بیشتر است زیرا در واقعیت یون‌ها اندازه محدود دارند و نمی‌توانند به طور دلخواه به سطح نزدیک شوند.

دانشمند دیگری به نام استرن مدل‌های هلملتز و گای-چاپمن را ترکیب کرد و لایه دوتایی را به عنوان ترکیبی از دو لایه توصیف کرد که در شکل (c۲) نشان داده شده است. وی یک لایه فشرده از یون‌های غیر متراکم را که به شدت در سطح الکترو د جذب می‌شوند، مشابه لایه هلملتز و یک لایه پراکنده با یون‌های متحرک را پیشنهاد کرد و از مدل گای-چاپمن استفاده نمود.





شکل ۲: مدل رفتار دولایه

این‌ها آثار اولیه‌ای هستند که اصول رفتار دو لایه در آنها برقرار و معادلات اساسی ارائه شده است. حتی اگر این ایده‌ها برای توسعه مدل‌های SC استفاده شوند اما به خودی خود به عنوان یک ابزار بنیادی برای مدل‌سازی مورد استفاده قرار نمی‌گیرند؛ زیرا تأثیر پدیده‌های دیگر نیز باید در یک مدل در نظر گرفته شود تا رفتار واقعی SC را پیش‌بینی کند.

۲-۲. مدل مولکولی

مدل‌سازی مولکولی ابزاری مفید برای طراحی SC و تجزیه و تحلیل خواص مواد است. به لطف این روش می‌توان پدیده‌های غیرقابل مشاهده در هیچ مجموعه آزمایشی مانند توزیع و جهت‌گیری یون‌های الکترولیت، تغییر در مورفولوژی الکتروود، تأثیر مقاومت یونی جداکننده در مورد عملکرد SC، مقاومت یونی و الکترونیک الکتروود متخلخل را پیش‌بینی کرد.

هر دو حالت تعادل و پدیده‌های دینامیکی که باعث کنترل رفتار SC می‌شوند، از طریق مدل‌سازی مولکولی مدل می‌شوند. با این هدف، رفتار مواد SC در سطح مولکولی با شروع از قوانین فیزیکی و شیمیایی حاکم بر ماده مورد مطالعه قرار می‌گیرد. برای اجرای این نوع مدل‌ها باید شبیه‌سازی‌های کاملاً پیچیده‌ای حل شود و نیاز به استفاده از تکنیک‌های شبیه‌سازی مانند روش‌های عنصر طیفی برای تفکیک معادلات مدل یا مونت کارلو، بر اساس مکانیک آماری یا پویایی مولکولی حرکت برای یک سیستم مولکولی در طی مدت زمانی کوتاه که معادله نیوتن را حل می‌کند، وجود دارد.

هر دو دقت و الزامات محاسباتی این مدل‌ها به طور عمده به مدل‌سازی الکتروود و الکترولیت بستگی دارد. در این راستا، می‌توان یک مدل ابتدایی انتخاب کرد که یون‌ها را کره‌های سخت و الکتروودها را به عنوان دیواره‌های ساده در نظر می‌گیرد که در نتیجه هزینه شبیه‌سازی را کاهش می‌دهد. با این حال، دقت مدل‌ها نیز به دلیل فرضیات ساختاری غیرواقعی آنها و عدم توانایی در محاسبه خواص الکترواستاتیکی کاهش می‌یابد. گزینه دیگر برای مدل‌سازی الکترولیت، که



دقت و هزینه محاسباتی مدل را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد، در نظر گرفتن مولکول‌های حلال به عنوان حوزه‌های سخت غیرقابل شارژ است. نیازهای محاسباتی این مدل‌های الکترولیت تمام اتمی، استفاده آنها را به ویژه در شبیه‌سازی سیستم‌های بزرگ محدود می‌کند. با هدف غلبه بر این محدودیت‌ها، مدل‌های نظم کاهش یافته و مدل‌های متحد یا دانه درشت ارائه شده است.

همچنین دو مدل اصلی برای مدل‌های الکتروود وجود دارد. از یک طرف، ولتاژ موجود در هر الکتروود در هر مرحله از دینامیک مولکولی را می‌توان برابر با یک مقدار خاص فرض کرد و از سوی دیگر، یک گزینه ساده محاسباتی ارزان‌تر یک شبیه‌سازی با در نظر گرفتن بارهای جزئی ثابت مختص هر اتم می‌باشد. همانطور که برخی محققان نتیجه گرفته‌اند، استفاده از شبیه‌سازی بار ثابت، هم ساختار جذب شده در رابط را تغییر می‌دهد و هم مقیاس‌های زمانی که پدیده‌های آرامش در آن روی می‌دهد.

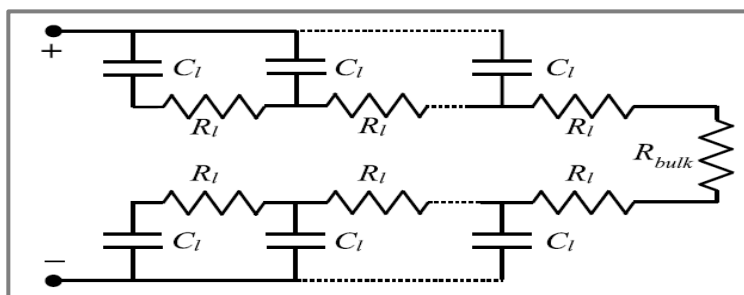
تکنیک‌های تجربی به تجزیه و تحلیل خواص مواد SC اختصاص داده شده است. قابلیت این تکنیک‌ها برای توصیف دستگاه‌های کار از اهمیت ویژه‌ای برای درک عملکرد این سیستم‌های ذخیره انرژی برخوردار است. به این معنا، از تکنیک‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و کوآرتز الکتروشمیایی در برخی تحقیقات استفاده می‌شود تا به طور مستقیم جمعیت گونه‌های آنیونی و کاتیونی در یک الکتروود SC را تعیین کند. با این حال، اغلب این روش‌ها تکنیک‌های خاصی هستند که آزمایش SC را به طور کلی امکان‌پذیر نمی‌کنند، زیرا دسترسی به مواد مورد نیاز لازم است. در این روش، ساختار منافذ و همبستگی آن با اندازه یون‌های الکترولیتی در توصیف مواد از اهمیت بالایی برخوردار است. تعدادی از مطالعات همچنین دلیل خرابی‌های SC را در شرایط مختلف سوء استفاده با هدف جلوگیری از خطرات، حفظ تمامیت سایر سیستم‌ها و محافظت از افراد مورد بررسی قرار داده‌اند. شرایط سوء استفاده معمولاً شامل درجه حرارت بالا یا پایین، ولتاژ زیاد و اتصال کوتاه است. پس از نابودی SC، این تجهیز جدا شده و وضعیت مواد آن در این مرحله اطلاعات ارزشمندی را برای افزایش عمر و جلوگیری از خرابی فاجعه‌بار فراهم می‌کند. بنابراین، آزمایش‌هایی که برای توصیف مواد استاندارد استفاده می‌شود برای تجزیه و تحلیل پس از نابودی نیز صورت می‌گیرند.

این تکنیک‌ها برجسته‌ترین رویکرد برای تجزیه و تحلیل مواد SC هستند. اولین خاصیت ماده‌ای که می‌توان اندازه‌گیری کرد، ساختار منافذ الکتروودها است که قطر آن در مقیاس نانومتر یا میکرومتر است. اندازه مناسب این منافذ تأثیر اولیه بر رفتار SC دارد و تکنیک‌های مختلفی برای توصیف این پارامتر ارائه شده است که سه مورد از پرکاربردترین آنها میکروسکوپ الکترونی روبشی، جذب گاز حجمی و اندازه‌گیری مایکروویو هستند. دومین ویژگی که معمولاً مشخص می‌شود، ساختار شبکه این منافذ می‌باشد که چندین مرتبه کوچکتر از اندازه منافذ است. آزمایش‌های پرکاربرد برای تجزیه و تحلیل ساختار شبکه، طیف‌سنجی اشعه ایکس و

رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هستند. سرانجام، سومین خاصیتی که معمولاً مورد توجه است، رابطه بین خواص مواد و عملکرد الکتریکی آنها است. این مسئله را می‌توان از طریق اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی برای سیستم‌های سه الکتروود به وسیله پتانسیواستات یا گالوانواستات بررسی کرد.

۳-۲. مدل‌های خط انتقال

مدل خط انتقال، اولین بار توسط د. لیوی معرفی شده و ابزاری برای مدل‌سازی امپدانس الکتریکی یک SC است (De Levie 1963). این مدل یک روش مفید برای تغییر از مقیاس منافذ موضعی به مقیاس ماکروسکوپی یک الکتروود است. خط انتقال یک نمایش الکتریکی مناسب از رفتار کلی یک الکتروود به جای در نظر گرفتن تمام مسیری است که هر یک از گونه‌های جاذب در آن دنبال می‌شوند. این مدل شامل یک توالی کامل برش الکتروود است که به عنوان یک مقاومت و یک خازن به منظور شبیه‌سازی نفوذ تدریجی بارها به الکتروود در نظر گرفته می‌شود. دو خط انتقال در شکل ۳ نشان داده شده است تا هر دو الکتروود را در یک SC مدل کنند. این دو خط انتقال و همچنین مقاومت عمده‌ای از الکتروولیت (R_{bulk}) با هم جمع شده‌اند تا رفتار یک SC کامل را نشان دهند.



شکل ۳: مدل خط انتقال

تعداد شاخه‌هایی که در یک مدل خط انتقال وجود دارد صحت مدل، پیچیدگی روش تعیین پارامتر و نیازهای محاسباتی را تعیین می‌کند. هرچه تعداد شاخه‌ها بیشتر باشد، تعداد ثابت‌های زمانی و نیازهای محاسباتی برای انجام شبیه‌سازی‌ها بیشتر می‌شود. بسته به نوع کاربرد، شاخه‌های کمتر و بیشتر ترجیح داده می‌شوند. پیشنهادات مربوط به خطوط انتقال با تعداد متغیر از ۵ تا ۱۵ در تحقیقات یافت شده است. بنابراین، محققانی وجود دارند که روش‌هایی را برای کاهش زمان شبیه‌سازی در مدل‌های خط انتقال با یک استراتژی تعادل شکل موج پیشنهاد می‌کنند تا ضمن حفظ صحت خوب، زمان شبیه‌سازی را کاهش دهند.

با توجه به تعداد زیاد مقاومت‌ها و خازن‌ها که بخشی از آنها را تشکیل می‌دهند، اتصالات پارامترها نیز در مدل‌های این نوع مدل‌سازی موضوع اصلی است. یک روش پارامترسازی برای یک مدل خط انتقال که فقط بر مبنای دینامیک مولکولی تعادل است، در یک پژوهش ارائه شده



است که در آن مقایسه مقداری بین شبیه‌سازی‌های مقیاس مولکولی و آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی ارائه شده است. (Péan, Rotenberg et al. 2016)

با توجه به اینکه مدل خط انتقال مبتنی بر ساختار فیزیکی رابط است، می‌توان رابطه بین خصوصیات فیزیکی الکترودها و رفتار الکتریکی SC را بررسی کرد. یک مدل خط انتقال با اطلاع در مورد توزیع اندازه منافذ برای شبیه‌سازی پاسخ فرکانسی کل الکترودها و بررسی رابطه وابستگی زمان استراحت با چندین پارامتر ترکیب شد. در نتیجه، محققان یک استراتژی را برای طراحی بهترین ماده مایع بین سایشی با توجه به انرژی و چگالی توان برای SC تعیین کردند. آنها از مدل خط انتقال همراه با آزمایش‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و تئوری عملکردی چگالی استفاده می‌کنند تا چگونگی واکنش‌های ردوکس که منجر به نابودی زودرس در هدایت پلیمرها می‌شود را درک کنند. به این ترتیب، آنها قادر به ارائه روش‌های جدید برای افزایش دوام این SCها و بهبود خواص الکتروشیمیایی این تجهیزات هستند.

اگرچه مدل‌های خط انتقال برای شبیه‌سازی امپدانس الکترودها مزایای بسیاری را ارائه می‌دهند، اما یکی از اشکالات اصلی آنها این است که وقتی چندین سلول به صورت سری یا موازی به یکدیگر متصل هستند، مقایسه سلول‌ها دشوار است. بنابراین، معمولاً هنگامی که یک سیستم SC واقعی نیاز به تجزیه و تحلیل دارد مدل‌های تحلیلی دیگری ترجیح داده می‌شوند که در قسمت بعد به آنها پرداخته می‌شود.

همانطور که در شکل (a4) نشان داده شده است، رفتارهای دینامیکی از SC زمانی مشاهده می‌شود که یک جریان پله روی آن اعمال شود. در این حالت پس از مرحله فعلی در طول $0/2$ ثانیه اول، یک شیب متغیر در پاسخ ولتاژ اندازه‌گیری می‌شود، که با شیب نهایی تفاوت دارد که با یک خط سبز نقطه‌دار نشان داده شده است. اما هنگامی که پاسخ لحظه‌ای و پدیده‌های دینامیکی نیاز به تفکیک دارند، تعیین دقیق مرز بین آنها دشوار است و پارامترهای محاسبه شده معمولاً به اندازه کافی دقیق نیستند. آزمایشاتی که به طور معمول برای توصیف این پدیده‌ها انجام می‌شود برای تعیین کمیت و بازنمایی مناسب از رفتار متغیر SC در فرکانس‌های مختلف است. جالب‌ترین دینامیک برای کاربرد SC در یک سیستم انرژی مربوط به پاسخ لایه دوتایی است که برای فرکانس‌های مختلف از چند هرتز تا صدها هرتز مشاهده می‌شود.

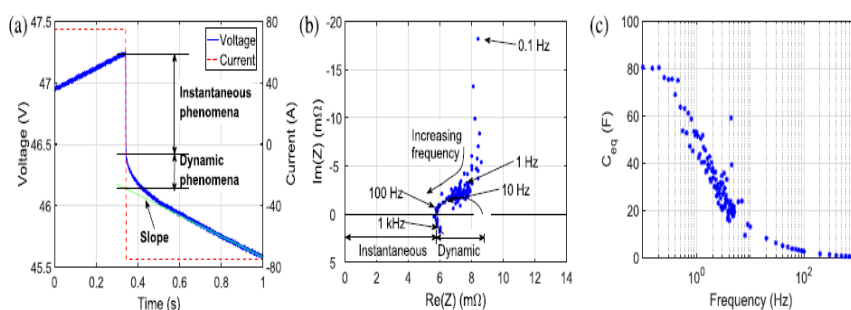
رایج‌ترین آزمایش برای این تجزیه و تحلیل، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۱ است که شامل کاربرد یک آشفتگی جریان سینوسی کوچک با فرکانس‌های مختلف در اطراف یک نقطه عامل حالت پایدار و اندازه‌گیری پاسخ ولتاژ است. به دلیل اینکه رفتار سیستم پس از آشفتگی در حالت پایدار خطی می‌شود، تنها یک آشفتگی کوچک مورد نیاز است. امپدانس پیچیده SC با استفاده از قانون اهم تعمیم یافته تعیین می‌شود و همانطور که در شکل (b4) قابل مشاهده است نتیجه آن در نمودار نایکوئیست نمایش داده شده است. توجه داشته باشید که

¹ Electrochemical impedance spectroscopy



محور فرضی معمولاً معکوس می‌شود تا رفتار ظرفیت را در محور عرض مثبت بکشد. از این نمودار، امپدانس مرتبط با پدیده‌های لحظه‌ای را می‌توان به عنوان نقطه‌ای که نمودار نایکوئیست در محور واقعی تقاطع داشته و هیچ رفتار خازنی وجود نداشته باشد، محاسبه کرد. امپدانس به دست آمده از این آزمایش که در شکل (b۴) نشان داده شده، ۵/۹۵ میلی اهم است. برای محاسبه تأثیر پدیده‌های پویای مرتبط با لایه مضاعف، باید یک نیم‌دایره یا نیمه بیضی در قسمت مرکزی نقشه نایکوئیست رسم شود. با توجه به ماهیت پویای لایه مضاعف مقاومت در برابر آن همانطور که در نمودار نایکوئیست نشان داده شده است با فرکانس متفاوت است.

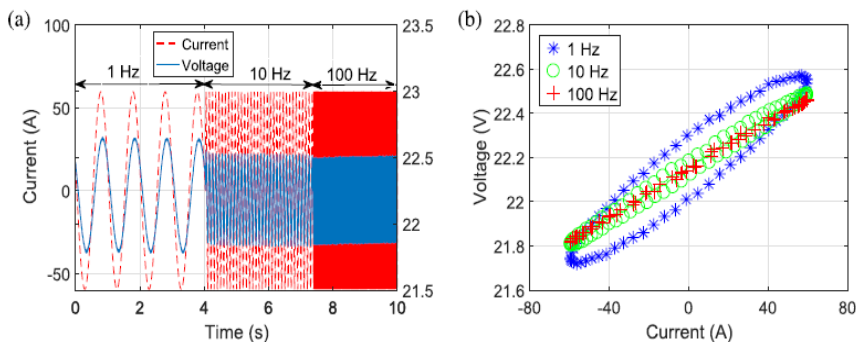
همانطور که در شکل (c۴) نشان داده شده است، از امپدانس به دست آمده با این آزمایشات می‌توان ظرفیت معادل ابرخازن C_{eq} را برای فرکانس‌های مختلف نیز محاسبه کرد. C_{eq} با فرکانس حدود ۱ هرتز کاهش می‌یابد، همچنین یک حد فرکانس بالا در آن وجود دارد که در آن هیچ رفتار خازنی اندازه‌گیری نمی‌شود. این حد فرکانس همزمان با نقطه‌ای است که در آن نمودار نایکوئیست در محور واقعی در EIS تلاقی پیدا می‌کند.



شکل ۴: رابطه فرکانس و ظرفیت خازن، مقاومت‌های حقیقی و غیرحقیقی، زمان و ولتاژ

علاوه بر آزمایش‌های فوق، تجزیه و تحلیل نوسانات بزرگتر در توان مدیریت شده نیز امکان‌پذیر است. با این هدف، جریان‌های سینوسی با دامنه و فرکانس‌های مختلف از SC خواسته می‌شوند. در آزمایش نشان داده شده در شکل (a۵)، یک جریان سینوسی با دامنه ۶۰ آمپر و فرکانس‌های ۱ هرتز، ۱۰ هرتز و ۱۰۰ هرتز به SC وارد و پاسخ ولتاژ اندازه‌گیری می‌شود. نمایشی از نتایج در منحنی‌های $v-i$ در شکل (b۵) نشان داده شده است. منحنی $v-i$ به دست آمده از فرکانس ۱ هرتز مساحت بزرگتری را محصور کرده و شیب بیشتری نسبت به دو منحنی دیگر دارد. اندازه‌گیری بزرگ به دلیل پدیده‌های پویا با فرکانس‌های مشخصه در حدود ۱ هرتز است که مطابق با EIS نشان داده شده در شکل (b۴)، جبران بین جریان و ولتاژ را تحریک می‌کند. شیب بزرگتر به دلیل مقاومت بالاتری است که SC در فرکانس‌های پایین‌تر نسبت به فرکانس‌های بالا دارد. منحنی $v-i$ اندازه‌گیری شده در ۱۰ هرتز به دلیل مقاومت معادل کمتر در این فرکانس از شیب کمتری برخوردار است و هنوز هم یک ناحیه کوچک را محصور می‌کند،

زیرا پدیده‌های پویای همراه با لایه مضاعف SC وجود دارد. همانطور که در شکل (b4) نشان داده شده است، منحنی مربوط به فرکانس ۱۰۰ هرتز دارای شیب کمتر بوده و مساحتی را در برنمی‌گیرد، زیرا هیچ اثر دینامیکی مربوط به فرکانس مشخصه را در این نقطه ندارد.



شکل ۵: ولتاژ و جریان در فرکانس‌های مختلف

۲-۴. مدل‌های تجزیه و تحلیل ساده

پس از مدل‌های خط انتقال، مدل‌های تحلیلی ساده برای معرفی عملکرد الکتریکی یک ابرخازن کامل هستند. در حالی که مدل‌های خط انتقال نشان دهنده امپدانس SC است، مدل‌های تحلیلی ساده شامل مفاهیم دیگری مانند کارایی کولومبی، تخلیه خود به خود و القائات پارازیتی هستند. این مدل‌ها معمولاً به عنوان مدارهای الکتریکی معادل نمایش داده می‌شوند و ابزاری مناسب برای برآورد عملکرد الکتریکی SC هستند. این گونه نمایش مدار معادل برای تجزیه و تحلیل تاسیسات توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است که SC یکی از سیستم‌های درگیر در آن بوده و تعامل همه این مدل‌ها به منظور شبیه‌سازی کل سیستم مورد نیاز است.

راهبردی که برای ساده‌سازی و نمایش پدیده‌های فیزیکی به عنوان یک مدار معادل دنبال می‌شود، موضوع مهمی است که باید در هنگام طراحی یک مدل تحلیلی ساده مورد بررسی قرار گیرد. (Meyers, Doyle et al. 2000) هرچه مدل ساده‌تر باشد، پیچیدگی و دقت ریاضی آن در پیش‌بینی عملکرد SC پایین می‌آید. هنگام انتخاب مناسب‌ترین مدل نیز دقت و دامنه فرکانس باید در نظر گرفته شود. توصیف رفتار SC و فرایند محاسبه مقادیر پارامترهای مدار معادل موضوع مهم دیگری است که تحقیقات مختلفی در این زمینه انجام می‌شود.

ظرفیت خازن، یکی از اصلی‌ترین پارامترهای دخیل در فرایند مدل‌سازی SC است. در بیشتر مدل‌های تحلیلی ساده، وابستگی ولتاژ به ظرفیت خازن SC در نظر گرفته می‌شود. برخی از محققان عبارت مماس را پیشنهاد می‌کنند که در معادله زیر نشان داده شده است:

$$C = Ca + Cb \cdot \tanh\left(\frac{v}{Ux} - Ux\right)$$

در معادله فوق عبارت U_x به معنای ولتاژ در نقطه انعطاف‌پذیری از مماس عبارت هایپربولیکی است، V نیز به معنای ولتاژ ابرخازن و Ca و Cb ضرایب متناسب هستند. سایر محققان از یک عبارت خطی متناسب با تغییر ولتاژ خازن استفاده می‌کنند: (Berrueta, San Martin et al. 2014)

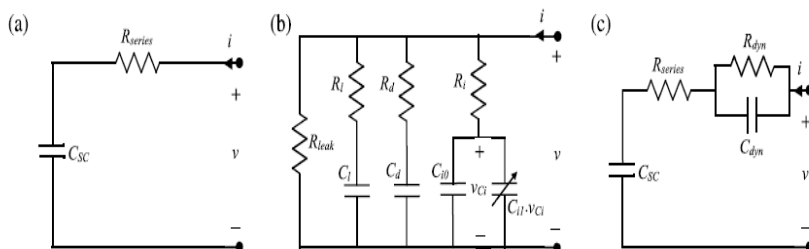
$$C = C_0 + kv$$

به علاوه، ظرفیت متغیر مدل‌های تحلیلی ساده نمایانگر پدیده‌های دیگری هستند که عملکرد الکتریکی ابرخازن را تعیین می‌کنند. متداول‌ترین مدارهای الکتریکی مورد استفاده برای این منظور عبارت‌اند از:

مدار RC: همانطور که در شکل (a6) نشان داده شده است، این مدل از یک خازن ایده‌آل و یک مقاومت سری تشکیل شده است که تمام پدیده‌های غیر ایده‌آل در SC را نشان می‌دهد. مزایای اصلی این مدار، سادگی در فرایند مناسب‌سازی دو پارامتر آن، شبیه‌سازی سریع کامپیوتر و دقت مناسب برای دینامیک سریع است که معمولاً برای اندازه‌گیری سیستم‌های ذخیره‌سازی و محاسبه تقریبی راندمان سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرد. با هدف بهبود قابل توجه دقت مدل‌های مدار RC ساده، برخی از روش‌های اتصالات آنالین در تحقیقات مختلف ارائه شده است.

مدل‌های چند شاخه‌ای: این مدل با اتصال موازی چندین شاخه RC با ثابت‌های زمانی مختلف ساخته می‌شود. این شاخه‌ها انتشار یون را از طریق منافذ الکترومدل می‌کنند. یک فرایند انتخاب مناسب برای زمان ثابت، توزیع مقاومت و ظرفیت در این شاخه‌ها در تحقیقات گوناگون تحلیل شده است که بیشتر محققان از سه شاخه استفاده می‌کنند. همانطور که در شکل (b6) نشان داده شده است مقاومت نشت (R_{leak}) سبب تخلیه خود به خودی ابرخازن می‌شود. این در حالی است که بعضی از پژوهشگران فقط دو شاخه موازی را پیشنهاد می‌کنند، اما باید مقاومت نشتی وابسته به زمان را شامل شوند. دینامیک آهسته (دها ثانیه یا بیشتر) و رفتار خود تخلیه‌ای توسط این مدل‌ها به طور دقیق پیش‌بینی شده است. مطالعات متعددی نتیجه می‌گیرند که مدل‌های چند شاخه‌ای بهترین میزان انرژی را برای انرژی ذخیره شده در یک SC (حالت شارژ و خود تخلیه) به دست می‌آورند.

مدل‌های دینامیکی: این مدل با اتصال سری یک خازن به نمایندگی از خازن اولیه SC و بعضی از گروه‌های RC ساخته شده است که در شکل (c6) نشان داده شده است. این کار در نتیجه باعث بهبود صحت مدل برای کاربردهای پر مصرف می‌شود که برای مدل‌سازی چرخه سریع تخلیه بار یا نوسان سریع در قدرت ابرخازن مناسب هستند. همچنین عملکرد معمولی SC در یک وسیله نقلیه الکتریکی بهتر است توسط یک مدل پویا مدل‌سازی شود.

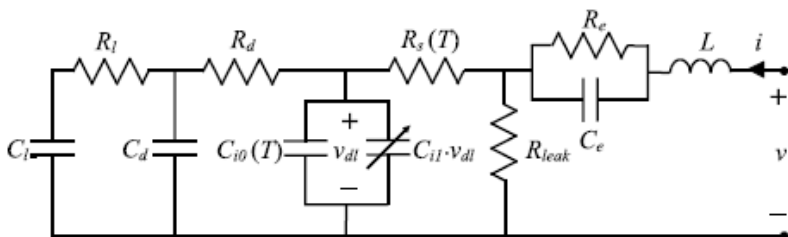


شکل ۶: متداول‌ترین مدارهای تجزیه و تحلیل ساده

برخی از تحقیقات ارائه شده، مدل‌های چند منظوره‌ای را ارائه می‌دهند که ویژگی‌های آنها ترکیبی از سه نوع توصیف شده در بالا است. در این تحقیقات یک مدل دستیابی به نتایج دقیق در پیش‌بینی رفتار SC برای فرکانس‌هایی به اندازه ۱ کیلوهرتز و توزیع مجدد شارژ و تخلیه خود به خودی که فقط در مدت زمان چند دقیقه قابل توجه هستند، ارائه شده است. یکی از مضرات این مدل، که در شکل ۷ نشان داده شده، پیچیده‌تر بودن آن از انواع ذکر شده قبلی است. به همین دلیل، روشی آزمایشی برای محاسبه پارامترهای مدار توسط محققان ارائه می‌شود. ظرفیت اولیه در این مدل توسط دو خازن واقعی در قسمت مرکزی شماتیک ارائه شده است.

$$C_{i0} = C_{i00} + C_{i0t}$$

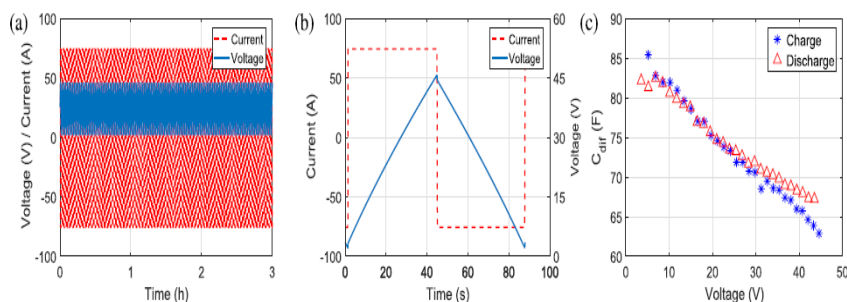
خازن‌های Cd و Cl ظرفیتی از منافذ الکتروکود کوچکتر از یون‌های حل شده را نشان می‌دهند. انرژی مورد نیاز برای فرایندهای صرفه‌جویی و فروپاشی، مربوط به مقاومت‌های Rd و Rl است که به صورت سری به هر یک از خازن‌ها وصل می‌شوند. علاوه بر این، مقاومت Rs نمایانگر پدیده‌های اهمی است که در SC اتفاق می‌افتد. Rleak نیز مقاومت نشتی بوده و بیانگر هدایت الکتریکی غشاء است. اتصال موازی Re و Ce نشان دهنده رفتار پویای الکترودهای متخلخل است. نتیجه ساختار متخلخل، پاسخ به مقاومت آنها در برابر حرکت الکترون و Ce خازن است. سرانجام، L نمایانگر القا به دلیل ارتباطات الکتریکی بین سلول‌هایی است که مازول را تشکیل می‌دهند.



شکل ۷: مدل چندمنظوره‌ای



با توجه به کاربرد این مدل‌ها، آزمایش‌های اختصاص داده شده به محاسبه پارامترها مورد توجه ویژه برنامه‌های مهندسی قرار گرفته است. پدیده‌های دیگری مانند اندازه‌گیری ساده خازن SC، کولومبیک و راندمان انرژی، توزیع بار در منافذ الکتروود و تخلیه خود به خودی نیاز به برخی از مدل‌های تحلیلی ساده دارند. مجموعه‌ای از دو آزمایش که به طور معمول در تحقیقات مورد استفاده قرار می‌گیرند برای توصیف این پارامترها در اینجا ارائه شده است. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، آزمایش اول شامل تعداد چرخه تخلیه کامل با یک بار جریان ثابت است. این آزمایش باید به اندازه کافی طولانی باشد تا دینامیک SC تثبیت شود. همانطور که در شکل (a) نشان داده شده است، آزمایش مذکور ۳ ساعت به طول انجامید. در نهایت جریان فعلی دارای یک پروفایل پله‌ای با مقادیر +۷۵ یا -۷۵ آمپر است که مستلزم شکل شبه مثلی در ولتاژ از ۳ تا ۴۵ ولت است که در یکی از آخرین چرخه‌های تخلیه بار برای دستیابی به عملکرد پایدار مانند نمونه نشان داده شده در شکل (b) ساخته شده است. جالب است که شیب ولتاژ هنگام افزایش آن، کاهش می‌یابد. از این شیب (dv/dt) و جریان اندازه‌گیری شده (i) می‌توان ظرفیت دیفرانسیل را محاسبه کرد. این ظرفیت متغیر در شکل (c) نشان داده شده است و در نتیجه باید بیان داشت که شیب پایین‌تر ولتاژ، مقادیر ظرفیت خازنی پایین‌تری را نشان می‌دهد.



شکل ۸: رابطه ظرفیت خازنی با ولتاژ و جریان

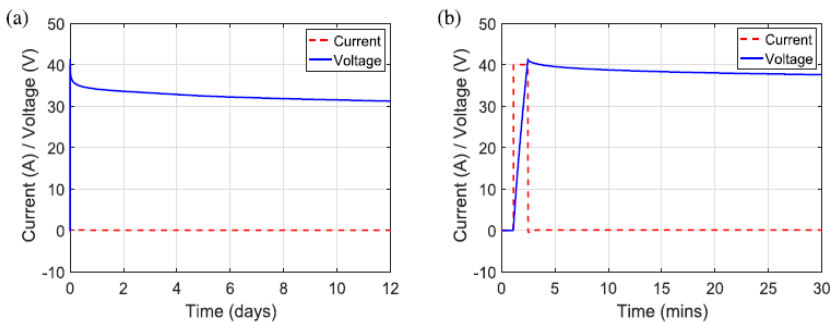
آزمایش دیگری همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، برای توصیف شارژ SC در ولتاژ نزدیک حداکثر ولتاژ مدار باز مجاز در طی چند روز انجام شده است. در شکل (a) توزیع بار در الکتروودها در اولین دقیقه یا ساعت‌های اندازه‌گیری و در شکل (b) جریان و ولتاژ در طول کل آزمایش نشان داده شده است. ولتاژ کاهنده خطی که پس از اولین ساعت‌های آزمایش ثبت شده است، ناشی از تخلیه خود به خود SC است. مقدار مقاومت نشت (R_{leak}) را می‌توان با توجه به خازن ایده‌آلی که به وسیله مقاومت تخلیه می‌شود، از طریق معادله زیر محاسبه کرد:

$$R_{leak} = \frac{v}{C_{dif} \cdot \frac{dv}{dt}}$$



مقدار مقاومت نشتی به دست آمده از این آزمایش ۱۹۳/۹ کیلو اهم است.

پدیده‌های پیری نیز اهمیت ویژه‌ای برای مدل‌های تحلیلی ساده شده SC و کاربردهای مهندسی آنها دارند. هنگامی که تأثیر پیری در SC مورد مطالعه قرار می‌گیرد، توصیف عملکرد الکتریکی این تجهیزات، آزمایش‌های بیان شده با روش‌های تسریع روند پیری به منظور نتیجه‌گیری آزمایش در یک بازه زمانی معقول ترکیب می‌شوند. در این حالت معمولاً دما و ولتاژ کار افزایش می‌یابد، زیرا در صورت افزایش ۱۰۰ میلی ولتی ولتاژ سلولی، یا افزایش دما به اندازه ۱۰ کلوین، میزان پیری دو برابر می‌شود. نکته قابل توجه این است که یک پدیده بازیابی عملکرد با قطع سیکل همراه است. این آزمایش اخیراً در مقاله‌ای گزارش شده است که در آن یک مدل تجربی برای پیش‌بینی وضعیت سلامت ارائه شده است. علاوه بر این، تأثیر جریان‌های موج‌دار موج زیاد در پیری SC به طور تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که موارد ذکر شده هیچ تأثیری بر پیری SC ندارند. اندازه‌گیری‌های تجربی از کاهش ظرفیت و افزایش مقاومت در برابر جریان پالس و دمای بالا در قسمت اول ارائه شده است. در نهایت به عنوان نتیجه گزارش می‌شود در حالی که کاهش ظرفیت خازن SC با جریان پالس افزایش یافته است، اما بر افزایش مقاومت تأثیر نمی‌گذارد. (Torregrossa and Paolone 2016)



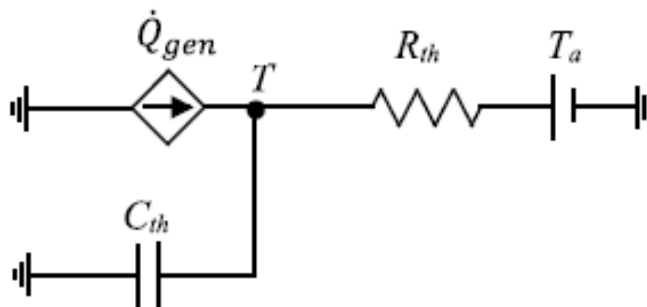
شکل ۹: تغییرات ولتاژ و جریان

۲-۵. مدل حرارتی

مدل‌سازی حرارتی از SC یک ابزار مفید برای محاسبه دمای کار (T) است. ورودی‌های این مدل‌ها معمولاً عملکرد الکتریکی SC و دمای محیط (Ta) است. آگاهی از دمای داخلی SC با توجه به اینکه تأثیرات زیادی روی خواص الکتریکی دستگاه دارد ضروری است. به طور خاص، افزایش T باعث افزایش ظرفیت و کاهش مقاومت سری SC می‌شود. علاوه بر این، مقادیر بالای T در تسریع تخلیه خود به خودی تجهیز و واکنش‌های شیمیایی پارازیتی مانند اکسیداسیون و پیروی از قانون Arrhenius به معنای پیر شدن سریع‌تر SC است. (Gualous, Chaoui et al. 2016) یک مدل حرارتی موارد زیر را دارا می‌باشد:

تولید گرما: در حین کار عادی SC دو نوع فرایند در این مدل، گرما را تولید می‌کنند. از یک طرف به دلیل مقاومت درونی تلفات اهمی وجود دارد که باعث افزایش کلی دما می‌شود و از طرف دیگر، تولید گرمای برگشت‌پذیر (آنتروپیک) معمولاً در مدل‌های حرارتی گنجانده شده است تا تغییرات آنتروپی را در لایه دوبعدی مدل کند و به دقت بیشتری برسد. مناسب‌ترین مدل برای این اصطلاح آنتروپیک هنوز بحثی باز در تحقیقات است اما بیشتر محققان تولید گرمای آنتروپیک خود را بر اساس مدل تقریبی ارائه شده که در آن یک لایه دو اتمی به صورت تک اتمی فرض شده است، پایه‌گذاری می‌کنند. با این حال، محققان نتیجه گرفته‌اند که اگر معادله پواسون-نرنست-پلانک با معادله گرما ترکیب شود، نتایج بهتری حاصل می‌شود.

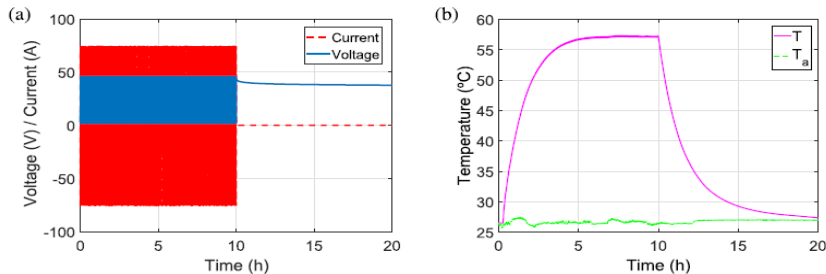
انتقال حرارت: علاوه بر تولید گرما، دمای SC به توانایی دستگاه در انتقال این گرما به هوای اطراف بستگی دارد. به طور کلی سه مکانیزم انتقال حرارت یعنی رسانایی، همرفت و تابش وجود دارد. براساس پدیده‌های رسانایی، گرما در داخل بخش جامد از دمای زیاد به دمای پایین منتقل می‌شود. پدیده همرفت (طبیعی یا اجباری) اجازه می‌دهد تا گرما از سطح دستگاه به هوای اطراف منتقل شود. یک مدل حرارتی که معادلات آن از قوانین اساسی انتقال حرارت است در کارهای تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفته شده است. با توجه به اختلاف دمای کم بین سطح SC و هوای محیط، بسیاری از محققان از تأثیر تابش به عنوان مکانیزم انتقال حرارت صرف نظر نمی‌کنند. مازول‌های محصور شده‌ای که شامل چندین سلول خنک شده توسط همرفت طبیعی هستند معمولاً به عنوان مدارهای معادل حرارتی مدل می‌شوند، مانند نمونه ارائه شده که در شکل ۱۰ که با استفاده از Cth و مکانیزم‌های انتقال و انتقال همبستگی با مقاومت حرارتی Rth طبقه‌بندی می‌شوند. در مواردی که جریان هوا در اطراف سلول‌ها مجبور به بهبود اتلاف گرما می‌شود، برخی از محققان پیشنهاد می‌دهند که این فرایند را با مدار حرارتی معادل مدل‌سازی کنند، در حالی که برخی دیگر نرم افزار Fluid Dynamic را برای افزایش دقت مدل ترجیح می‌دهند.



شکل ۱۰: مدل حرارتی



یک روش معمول برای توصیف تجربی عملکرد حرارتی یک SC با دستیابی به تولید تقریباً ثابت حرارت در دستگاه، ناشی از عملکرد طبیعی آن است. در صورتی که خصوصیات حرارتی با دمای محیط ثابت انجام شود، دقت نتایج افزایش می‌یابد، که می‌توان با قرار دادن SC در داخل آن به دست آورد. دمای داخلی و محیط باید اندازه‌گیری شود زیرا تفاوت بین این دو متغیر مربوط به پدیده اتلاف گرما است. با این هدف، آزمایش نشان داده شده در شکل ۱۱ تا زمانی که دمای SC تثبیت شود، چرخه تخلیه بار با یک جریان ثابت و پله و به دنبال آن تا زمانی که SC به دمای محیط برسد، یک دوره خنک کننده انجام می‌شود. گرمای تولید شده در دوره اول می‌تواند ثابت باشد و درجه حرارت به عنوان یک فرایند مرتبه اول تکامل می‌یابد. برای توصیف مناسب این پدیده لازم است تا T تثبیت شود که در شکل (b۱۱) نشان داده شده است. پس از این تثبیت، هنگامی که تقاضای فعلی متوقف شود SC تا دمای محیط سرد می‌شود. توان کالری تولید شده و پویایی روند تبادل گرما را می‌توان با این آزمایش تعیین کرد.



شکل ۱۱: رابطه دما با ولتاژ و جریان

۳. نتیجه‌گیری

ابرخازن‌ها سیستم‌های ذخیره‌سازی با چگالی توان و انرژی بالا هستند. بالا بودن همزمان چگالی انرژی و توان سبب ایجاد تمایز میان این نسل از خازن‌ها با خازن‌های معمولی و باتری‌ها گردیده است و همین تمایز بر کاربرد ابرخازن‌ها افزوده است. در این مطالعه ۵ نمونه مدل‌سازی ابرخازن‌ها بررسی گردید. در مدل‌سازی دولایه ابتدا مدل اولیه‌ای که توسط دانشمندان مطرح گردید بیان و سپس مدل‌های تکمیلی دیگر دانشمندان بررسی شد. در مدل مولکولی با کمک شبیه‌سازی‌های پیچیده، تجزیه و تحلیل خواص ماده می‌توان پدیده‌هایی که توسط دیگر انواع مدل‌سازی‌ها قابل بررسی نیست را پیش‌بینی نمود. در این روش مدل‌سازی بسته به نوع مدل کردن الکترولیت و الکتروود، دقت و پیچیدگی مدل‌سازی تغییر می‌کند. در مدل‌سازی خطوط انتقال، هر پایانه ابرخازن به صورت یک خط مشکل از شاخه‌های خازن و مقاومت مدل شده است و رابط بین این خطوط، مقاومت ناشی از الکترولیت بین آنها است. در این مورد هم میزان محاسبات بسته به تعداد شاخه‌ها متغیر است. مدل تجزیه و تحلیل ساده نیز همچون مدل خطوط انتقال، ابرخازن را به صورت مدارهای الکترونیکی مدل می‌کند. هر یک از اجزای این



مدار نشان‌دهنده جزئی از ابرخازن هستند. مدل‌سازی تجزیه و تحلیل ساده دارای انواع حالت تشکیل مدار معادل بوده که هر کدام از مدارهای معادل با توجه به نیاز شبیه‌سازی استفاده می‌شوند. مدل حرارتی به بررسی تأثیرات دما بر ابرخازن می‌پردازد و با ارائه یک مدار الکتریکی، تأثیرات دمایی را مدل می‌کند. در مجموع می‌توان گفت هر یک از انواع مدل‌ها دارای مزایایی بوده که با توجه به نیاز محققین مورد استفاده قرار می‌گیرند.

- Aneke, M. and M. Wang (2016). "Energy storage technologies and real life applications—A state of the art review." *Applied Energy* 179: 350-377.
- Berrueta, A., et al. (2014). "Electro-thermal modelling of a supercapacitor and experimental validation." *Journal of Power Sources* 259: 154-165.
- De Levie, R. (1963). "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects." *Electrochimica Acta* 8(10): 751-780.
- Gualous, H., et al. (2016). Supercapacitor calendar aging for telecommunication applications. 2016 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), IEEE.
- Helmholtz, H. v. (1879). "Studien über electrische Grenzsichten." *Annalen der Physik* 243(7): 337-382.
- Li, J., et al. (2017). "Facile preparation of nitrogen/sulfur co-doped and hierarchical porous graphene hydrogel for high-performance electrochemical capacitor." *Journal of Power Sources* 345: 146-155.
- Meyers, J. P., et al. (2000). "The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles." *Journal of The Electrochemical Society* 147(8): 2930.
- Parida, K., et al. (2017). "Fast charging self-powered electric double layer capacitor." *Journal of Power Sources* 342: 70-78.
- Péan, C., et al. (2016). "Multi-scale modelling of supercapacitors: From molecular simulations to a transmission line model." *Journal of Power Sources* 326: 680-685.
- Sharma, P. and T. Bhatti (2010). "A review on electrochemical double-layer capacitors." *Energy conversion and management* 51(12): 2901-2912.
- Torregrossa, D. and M. Paolone (2016). "Modelling of current and temperature effects on supercapacitors ageing. Part I: Review of driving phenomenology." *Journal of Energy Storage* 5: 85-94.
- Wang, H. and L. Pilon (2011). "Accurate simulations of electric double layer capacitance of ultramicroelectrodes." *The Journal of Physical Chemistry C* 115(33): 16711-16719.
- Zhang, L., et al. (2015). "A comparative study of equivalent circuit models of ultracapacitors for electric vehicles." *Journal of Power Sources* 274: 899-906.

