

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.006

# 超级电容器寿命预测的研究进展

于金山<sup>1</sup>, 苏展<sup>1</sup>, 裴锋<sup>2</sup>, 赵鹏<sup>1</sup>, 董浩<sup>3</sup>, 王宏智<sup>3,\*</sup>

(1. 国网天津市电力公司电力科学研究院, 天津 300384; 2. 国网江西省电力有限公司电力科学研究院, 江西 南昌 330077; 3. 天津大学 化工学院, 天津 300350)

**摘要:** 超级电容器有着充放电速度快、功率密度高、循环寿命长等优点, 因此被串并联应用于大规模储能领域。使用过程中超级电容器单体性能的下降和失效将会对整个系统的运转带来影响。本文综述了超级电容器的老化机理以及影响其性能衰退的因素, 对近些年寿命模型的建立方法进行了总结, 展望了超级电容器寿命预测的未来发展趋势。

**关键词:** 超级电容器; 老化特征; 寿命测试; 健康状态

## Research Progress on Life Prediction of Supercapacitors

YU Jinshan<sup>1</sup>, SU Zhan<sup>1</sup>, PEI Feng<sup>2</sup>, ZHAO Peng<sup>1</sup>, DONG Hao<sup>3</sup>, WANG Hongzhi<sup>3</sup>

(1. Tianjin Electric Power Research Institute, State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300384, China; 2. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330077, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** Supercapacitors have the advantages of fast charging and discharging speed, high power density and long cycle life, so they are used in the field of large-scale energy storage in the form of series and parallel. But the performance degradation and failure of the supercapacitor will affect the operation of the entire system. In this paper, the aging mechanism of supercapacitors and the factors that affect their performance degradation are reviewed, and the methods for establishing life models in recent years are summarized. Furthermore, the future development trend of supercapacitor life prediction is prospected.

**Keywords:** supercapacitor; aging characteristics; life test; health state

随着全球能源危机和环境污染的进一步发展, 科研工作者越来越重视电化学储能设备的研究和发展。现阶段, 充电电池、燃料电池和超级电容器已在电动车、混合动力电动汽车以及智能电网等方面得到广泛应用<sup>[1]</sup>。镍氢电池、铅酸电池和锂离子电池等可充电电池作为电化学储能装置和系统也得到了大力发展<sup>[2]</sup>。然而, 现阶段大多数电池输出

功率较低, 不能满足更快、更高功率的能源需求。相比于传统的化学电源, 超级电容器介于传统电容器与电池之间, 具有功率密度高、充放电速度快、循环稳定性高、工作温度范围宽等优势。因此, 超级电容器的应用十分广泛, 在国防、新型能源汽车、电力以及交通运输等方面的应用受到各国的广泛关注, 如与电池组合构成混合动力储能系统以提高技

收稿日期: 2019-09-29

修回日期: 2019-10-24

作者简介: 于金山, 男, 高级工程师, Email: pinfan10@126.com

收稿日期: 王宏智, 男, 教授, 主要从事化学电源、金属电沉积技术研究, Email: wanghz@tju.edu.cn

术经济指标<sup>[3]</sup>;提供电力电子系统的峰值电力需求;在混合动力汽车中,超级电容器可以在瞬态状态下提供峰值功率需求,并存储再生能量。

超级电容器虽然具有良好的电性能,但由于其终端电压不超过3 V,为了获得合适的电压,需要将其串并联进行使用。因此,超级电容器存储系统是由一组基本单元组成的,称为存储串、包或堆栈。而在大规模储能应用中,超级电容器模块由于内部单体的参数不一致、充电电压不均衡以及内部温度的差异导致其性能下降较快,加速器件老化。

因此,为了精确评估储能系统的工作状态和可靠程度,减少故障和意外的发生,对于超级电容器的工作寿命和健康状态的研究就显得尤为重要。然而目前对于超级电容器的寿命预测以及健康状态监控的研究相对较少。究其原因,一是因为超级电容器作为新兴的储能器件,现阶段对其的研究主要集中于对电极材料和电解液的研究以改善其性能;二是由于现阶段超级电容器应用范围相比于传统电池较小,导致其老化数据缺乏,难以用于预测超级电容器的健康和寿命状态<sup>[4]</sup>;三是由于厂商宣称超级电容器在高速率深度循环50万个循环后还能保持原状<sup>[5]</sup>,且使用过程中不需要维护,优于传统的蓄电池,这导致人们对其寿命和健康状态的关注较少。

## 1 超级电容器的老化机理研究

### 1.1 超级电容器的储能机理

亥姆霍兹(Helmholtz)在1879年首先发现了电化学双电层界面的电容性质,并在此基础上提出了双电层理论,构建了双层模型。该模型指出,在电极与电解质界面处会形成两层相反的电荷,相距一个原子大小的距离,这与传统的平板电容器的模型相似。这种简单的Helmholtz双电层模型由Gouy和Chapman进一步修改,提出了扩散层的概念。后来,Stern将Helmholtz模型与Gouy-Chapman模型结合起来,将其分为紧密层或Stern层和分散层。

超级电容器可根据储能机理分为双电层电容器和法拉第电容器。前者使用碳材料作为电极,依靠界面双电层理论,通过在电极和电解液之间所形成的亥姆霍兹层,以静电方式储存电能。而法拉第电容器又称为赝电容器,它使用金属氧化物和导电

聚合物作为电极,通过发生氧化还原反应从而以电化学方式储存电能<sup>[6]</sup>。因此,电极材料和电解液会对超级电容器的电化性带来巨大的影响。

### 1.2 超级电容器的老化因素

一般来说,超级电容器器件由电极材料、集流体、隔膜及电解液组成,根据电极材料的种类是否相同,可分为对称型超级电容器和非对称型超级电容器。超级电容器往往很难达到额定的使用寿命,一方面是因为在使用过程中会受到外部应力的影响,另一方面器件本身材料性质的差异也会对器件的寿命产生影响,此外使用不当带来的自加速效应也往往使器件单体过早老化。

#### 1.2.1 外部应力

在超级电容器的使用过程中,外部应力例如充放电电压、电流和温度都会对超级电容器的健康状态和老化速率带来影响<sup>[7-9]</sup>。

以电压对超级电容器的老化速度的影响为例,Ruch等<sup>[8]</sup>研究了活性炭电极和乙腈基电解质组合的超级电容器在2.75~4.0 V电压区间各个恒定电压下的老化机理,结果发现当电压 $\geq 3.25$  V时全对称电容器的老化完全由正极的老化决定,正极老化速率的提高导致了容量的损失,并增加了正极和整个电容器的内阻。基于碳酸丙烯酯电解质的经验规则表明<sup>[10]</sup>,电压在2.5~3.0 V之间每增加0.1 V,电容器的老化加速1.5~2倍。

Torregrossa等<sup>[11]</sup>研究了过电流对老化机制的影响,提出电流应力对寿命影响的主要参数是均方根电流(RMS)值、电流峰值和电流的波形。此外,超级电容器充放电电流强度增加可能会引起超级电容器发热,加速其老化。He等<sup>[12]</sup>发现超级电容器的老化过程电容随着外加电流的增加而减小,而随着电流的增加,电容器内阻先减小后增大。

使用碳酸丙烯酯作为电解液,温度介于-40℃和70℃之间时,温度每升高10℃将导致老化加速1.7~2.5倍。因此,可以用上述方法粗略估计超级电容器的老化速度<sup>[10]</sup>。尽管温度的升高可以提高电解质电导率,但是对于有机电解液来说,由于超级电容器通常不是完全密封的,电解液温度的升高会导致溶剂蒸发。在这种情况下,溶剂和溶质之间的化学计量比不再保持原样,会有一定数量的盐没有被溶解,并产生杂质导致用来转移电荷的离子减

少。因此, Galla 等<sup>[13]</sup>提出用温度增加程度和噪声强度分布来评估超级电容器的退化状况。

### 1.2.2 器件材料的影响

电极材料作为超级电容器的重要组成部分, 它的状态制约着超级电容器的健康和寿命状态。现阶段对双电层超级电容器的研究比赝电容电容器更加完善, 这导致双电层电容器的应用更加广泛, 因此目前对电极材料的研究主要集中在碳材料上。当使用碳材料作为电极材料时, 表面官能团、孔径分布均会影响电极的老化, Liu 等<sup>[14]</sup>为了揭示电化学双层电容器(EDLC)的老化机理, 在乙腈中的四乙基四氟硼酸铵( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ )中研究了 Kuraray 公司的 YP-50F 活性炭和用于水净化的多孔碳的老化机制。利用前者制备得到的超级电容器在整个老化过程中经历了一个正常的老化过程, 并在整个老化过程中电极材料不断进行改性, 而后者在老化过程中形成了一层具有离子导电性和电子电阻性的无源层。Mishra 等<sup>[15]</sup>利用原位溶剂热法成功制备得到的分级的  $\text{MoS}_2$  电极材料, 解决了  $\text{MoS}_2$  层作为电极材料可能遭受聚集、体积膨胀和循环稳定性差的缺点, 在加速老化测试 150 h 后, 电容保留率为 70.3%。此外, 制作电极时所使用的粘合剂对超级电容器的使用寿命和循环性能也有所影响。

除了电极材料的影响外, 电解质溶液对超级电容器寿命衰减也存在着一定的影响。例如, 碘化物水溶液因其氧化还原活性( $\text{I}_2/\text{I}^-$ )而被认为是碳基电化学电容器高电容的来源<sup>[16]</sup>。Platek 等<sup>[17]</sup>已经确定并讨论了采用氧化还原活性电解质(1 mol/L KI 溶液)的电化学电容器性能下降的可能原因, 即副反应产生的碘化物/多碘化物阴离子降低了正极和负极电极上的孔隙率。因此, 阻止碘化物向负极移动可以改善超级电容器的性能。

### 1.2.3 串联使用所产生的自加速效应

超级电容器由于其终端电压的限制, 往往需要串联使用, 系统温度分布不均使得超级电容器单元老化速度不同, 距离热源较近的单元老化程度会明显更高, 因此它们的串联电阻和孔隙阻力也随之增加。而更高的电阻将导致电容器自放热的程度更高, 使得老化速度进一步加快。其次, 老化会造成超级电容器的电容减小, 因此在充电期间, 具有最低电容的单元达到最高电压, “最老的”单元具有最

低的电容和最高的充电电压, 由此形成的正反馈将再次导致器件加速老化<sup>[18]</sup>。

### 1.3 超级电容器老化机理

研究表明, 电极材料的变化是造成碳基双电层电容器电容下降的首要因素, 电极材料的比表面积以及材料的结构变化, 甚至是活性物质失活均会导致超级电容器的老化。

超级电容器的电容值与电极材料的比表面积成正比, 因此, 电极材料的变化往往造成比表面积的下降进而导致超级电容器的容量减少。He 等<sup>[12]</sup>采用 1 mol/L 的  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  电解液并使用活性炭电极作为材料, 在恒流循环和稳压条件下对超级电容器的老化状况进行了实验研究。实验发现在恒电流循环或恒压过程中, 正极碳电极的比表面积减小, 这是因为电极氧含量的增加导致  $\text{CO}/\text{CO}_2$  气体的析出, 表示正极被腐蚀造成了比表面积的下降。相反, 在负极上的碳电极的比表面积反而有所增加, 这是因为负极上的氢吸附或析氢导致  $\text{OH}^-$  的形成, 这为多孔结构的形成提供了活化剂。

Huang 等<sup>[19]</sup>也证明了在老化过程中阳极的质量损失远大于阴极的质量损失, 这两个电极的非同步老化可能是由于阳极中副反应产生的含氟化合物和氮化合物更多, 这不仅可以破坏碳电极的孔结构, 还会蚀刻铝基电极, 同时也会破坏集电极与多孔活性炭的结合。除此之外, 作为导电添加剂的炭黑粒子的团聚、碳材料结晶度都会造成等效串联电阻(ESR)的增加, 使得电极表面孔隙结构变小, 影响了离子正常的嵌入和脱嵌, 使得超级电容器的性能下降。

除了电极材料发生变化以及孔隙直径下降所造成的比表面积下降外, 超级电容器的老化情况也会受到电极材料的表面官能团的影响。在电极材料的制备过程中, 经常会使用物理或化学方法对其进行活化处理, 这个过程使得电极表面残留少量的杂质以及含氧官能团<sup>[20, 21]</sup>。在超级电容器的使用过程中, 材料表面残留的官能团会发生氧化还原反应, 产生的一些杂质分子沉积在电极表面影响了电子的传输, 这会导致超级电容器在老化的初期阶段电容值下降的速度较快<sup>[22]</sup>。

此外, 现阶段已经商业化应用的超级电容器制造过程的不完善, 生产过程中材料的选取以及工艺



制造的差别<sup>[23, 24]</sup>对寿命同样存在一定的影响,这也使得不同批次的超级电容器单体的寿命存在一定的差异。

## 2 超级电容器的寿命研究

### 2.1 超级电容器的寿命测试方法

超级电容器的重要参数是电容和等效串联电阻,它们应分别尽可能高和低并且恒定,而超级电容器寿命终止的标准为电容减少20%、等效串联电阻值翻倍<sup>[25]</sup>。为确保超级电容器在其使用寿命期间的性能,可通过加速老化测试来量化其可靠性,通常使用的方法有日历寿命测试和功率循环测试,这两种方式往往是同时使用的。

日历寿命测试是指在各种浮动电压和环境温度下对几个超级电容器进行测试,从而量化偏置电压、工作温度等因素对超级电容器老化的影响。日历寿命测试具有电流小、自发热不明显的优势,但也有着没有验证脉冲电流的影响以及需要极高的检测精度的缺点。Teuber等<sup>[26]</sup>利用日历寿命测试测试了39个商用超级电容器,更精确地确定了寿命对温度和电压的依赖性,其中温度对寿命的影响比电压强,而且电压越高,温度对寿命的影响越大。

循环寿命测试则基于周期性的充放电电流脉冲,通过记录参数随充放电次数的变化趋势,从而确定自加热、放电深度等因素对器件寿命的影响。但由于循环寿命测试的持续时间很长,因此日历老化也可能对超级电容器的性能下降有所贡献。

### 2.2 超级电容器的寿命预测

研究人员和工程师所需要的一个用于描述和分析系统的通用框架被称为数学建模。对于超级电容器来说,模型对于器件在大规模应用中的设计预测和健康状态的监测都至关重要。由于模型充其量只是实际系统的替代品,其准确性取决于假设和要求,因此必须为特定目的生成模型。因此,文献中已经报道了许多用于不同目的的超级电容器模型,包括捕获电学行为、热行为、自放电、老化模拟等<sup>[27]</sup>。

而对于超级电容器的寿命预测方法目前有基于模型的预测方法和智能建模两种<sup>[27]</sup>。前者是根据超级电容器的电气性能或者储能原理建立等效电路模型,是一种能评估超级电容器寿命的有效

方法,依据理论研究和数据统计可分成经验模型、半经验模型和机理模型三类。等效电路模型采用参数化RC(电容器-电阻器)网络来模拟超级电容器的电气行为,在模型公式中使用常微分方程,因为它们具有简单性和易于实现的特点<sup>[28]</sup>。智能建模则是根据超级电容器老化过程的历史数据以及状态数据对老化过程中器件参数变化趋势进行预测的方法,例如人工神经网络、模糊逻辑等。

#### 2.2.1 基于模型的预测方法

现阶段国内外研究者依据超级电容器老化过程中的参数变化趋势所建立的模型主要有:基于故障机理的老化模型、超级电容器梯形等效电路模型、阿仑尼乌斯模型、基于Weibull失效统计理论函数的超级电容器老化模型等。

German等<sup>[29]</sup>将老化动力学与电极表面和电解质之间的界面层的生长联系起来,构建了超级电容器老化的物理模型,通过不同电压和温度下的浮动老化测试,研究了超级电容器的实验老化结果,并对固体电极界面层的老化规律进行了拟合,建立了超级电容器容量衰减的故障机理模型,确定了温度和电压对固体电极的界面老化规律参数的影响。

Formica等<sup>[30]</sup>将Eshelby-Mory-Tanaka等效连续体方法和Weibull方法相结合,采用一种原始的框架来研究碳纳米管电极的演化过程,研究了应变循环对新型碳纳米管高柔性超级电容器疲劳寿命的影响,构建了超级电容器疲劳寿命的非线性力学模型。

Uno等<sup>[9]</sup>在各种循环条件下对超级电容器进行充放电循环试验3.8年,发现电容的衰减主要受温度影响,并通过Arrhenius方程获得电容衰退的活化能量值以确定加速因子。作者通过结合外推和加速因子,建立了循环寿命预测模型,实验结果和预测的循环寿命趋势一致。文献<sup>[31]</sup>除了探索温度变量对老化趋势的影响外,还引入了电压和电流等变量,提高了模型的预测精度。

#### 2.2.2 智能建模

由于超级电容器内部十分复杂且在使用时相关参数在时刻变化,因此要建立相应的模型以详细描述其老化特征和健康状态就非常困难。如果对相关参数进行适当的简化,则预测精度就会有所下降,在实际应用中有所限制。而利用数据驱动的方法

法则不需要对组件进行物理建模,旨在模拟测量数据与组件退化之间的关系,可以有效的解决这个问题,能够有效预测储能寿命和放电行为而无需详细研究内部化学物质的变化和副反应的干扰。

人工神经网络是由大量处理单元互联组成的非线性、自适应信息处理系统。现阶段人工神经网络在锂电池的寿命预测方面已经获得较为广泛的应用,文献<sup>[27]</sup>开发了两个神经网络模型来预测两种不同的锂离子电池类型的循环寿命,所开发的模型对电池健康状态的预测误差小于0.5%。文献<sup>[32]</sup>利用人工神经网络找到了一种预测电池-超级电容器混合系统的寿命的方法。预测寿命所需的关键信息可以在放电数据本身中获得,实验表明仅依靠一小部分放电数据(小于4%),人工神经网络就可以非常精确地预测这些设备和系统的健康状态。

人工神经网络自身存在一些缺点,例如人工神经网络是黑盒子,不能解释分析输入和输出之间的关系、人工神经网络容易过度拟合。因此,为了克服这些弱点,研究人员将人工神经网络与模糊逻辑相结合,以获得神经模糊系统。Soualhi等<sup>[33]</sup>提出了一种基于神经模糊系统模型的超级电容器的健康监测模型。得到的结果表明,在该时间序列中引入温度和电压可以较好的进行等效串联电阻和电容预测进而准确估计剩余使用寿命,但是该方法需要花费很多精力来构建数据库。

### 3 结论与展望

超级电容器在大规模储能应用方面有着较大优势,常与蓄电池结合使用,在储能市场上的占比连年增加,超级电容器的寿命预测问题也日益受到人们重视。现阶段超级电容器在寿命预测和健康状态的管理上已经取得了一定的成就,但是仍然存在许多问题亟待解决。例如,由于现阶段蓄电池的使用更加广泛,寿命研究更集中于蓄电池而非超级电容器,而且由于现阶段双电层电容器的更为广泛的商业化应用,大家对于超级电容器的寿命测试研究往往集中在碳基对称型有机电解液双电层电容器,赝电容电容器的寿命预测和企业标准则比较少见。因此现有的老化机理和健康状态的研究已无法满足超级电容器在大规模储能应用上的需求。综上所述,超级电容器的寿命预测仍然将会今后科

研的重点。

### 参考文献

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488 (7411): 294-303.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414 (6861): 359-367.
- [3] Zhou T, Sun W. Optimization of battery - supercapacitor hybrid energy storage station in wind/solar generation system [J]. *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, 2014, 5(2): 408-415.
- [4] Inthamoussou F A, Pegueroles-Queralt J, Bianchi F D. Control of a supercapacitor energy storage system for microgrid applications [J]. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2013, 28(3): 690-697.
- [5] Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 91(1): 37-50.
- [6] Tliha M, Khaldi C, Boussami S, et al. Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(3): 577-593.
- [7] Zhu M, Weber C J, Yang Y, et al. Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes [J]. *Carbon*, 2008, 46(14): 1829-1840.
- [8] Ruch P W, Cericola D, Foelske-Schmitz A, et al. Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(15): 4412-4420.
- [9] Uno M, Tanaka K. Accelerated charge - discharge cycling test and cycle life prediction model for supercapacitors in alternative battery applications [J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2012, 59(12): 4704-4712.
- [10] Kötz R, Hahn M, Gallay R. Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 154(2): 550-555.
- [11] Torregrossa D, Paolone M. Modelling of current and temperature effects on supercapacitors ageing. Part I: Review of driving phenomenology [J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 5: 85-94.
- [12] He M, Fic K, Frackowiak E, et al. Towards more dura-

- ble electrochemical capacitors by elucidating the ageing mechanisms under different testing procedures [J]. *ChemElectroChem*, 2018, 566-573.
- [13] Galla S, Szewczyk A, Smulko J, et al. Methods of assessing degradation of supercapacitors by using various measurement techniques[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(11): 2311-2320.
- [14] Liu Y, Soucaze-Guillous B, Taberna P, et al. Understanding of carbon-based supercapacitors ageing mechanisms by electrochemical and analytical methods [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 366: 123-130.
- [15] Mishra R K, Krishnaih M, Kim S Y, et al. Binder-free, scalable hierarchical MoS<sub>2</sub> as electrode materials in symmetric supercapacitors for energy harvesting applications [J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 167-170.
- [16] Chun S, Evanko B, Wang X, et al. Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1):7818.
- [17] Platek A, Piwek J, Fic K, et al. Ageing mechanisms in electrochemical capacitors with aqueous redox-active electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 311: 211-220.
- [18] Bohlen O, Kowal J, Sauer DU, et al. Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors Part II: Lifetime simulation model for dynamic applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1): 626-632.
- [19] Huang Y, Zhao Y, Gong Q, et al. Experimental and correlative analyses of the ageing mechanism of activated carbon based supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 228: 214-225.
- [20] Yang C, Nguyen Q D, Chen T, et al. Functional group-dependent supercapacitive and aging properties of activated carbon electrodes in organic electrolyte [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 6(1): 1208-1214.
- [21] Liu Y, Réty B, Matei Ghimbeu C, et al. Understanding ageing mechanisms of porous carbons in non-aqueous electrolytes for supercapacitors applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 434: 226734.
- [22] El Brouji E H, Briat O, Vinassa J M, et al. Impact of calendar life and cycling ageing on supercapacitor performance[J]. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 2009, 58(8): 3917-3929.
- [23] El Brouji H, Briat O, Vinassa J, et al. Analysis of the dynamic behavior changes of supercapacitors during calendar life test under several voltages and temperatures conditions[J]. *Microelectronics Reliability*, 2009, 49(9-11): 1391-1397.
- [24] Shili S, Hijazi A, Sari A, et al. Online supercapacitor health monitoring using a balancing circuit[J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 7: 159-166.
- [25] Chaari R, Briat O, Delétage J Y, et al. How supercapacitors reach end of life criteria during calendar life and power cycling tests [J]. *Microelectronics Reliability*, 2011, 51(9-11): 1976-1979.
- [26] Teuber M, Strautmann M, Drillkens J, et al. Lifetime and performance assessment of commercial electric double-layer capacitors based on cover layer formation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(20): 18313-18322.
- [27] Zhang L, Hu X, Wang Z, et al. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 1868-1878.
- [28] Hu X, Li S, Peng H. A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 359-367.
- [29] German R, Sari A, Venet P, et al. Prediction of supercapacitors floating ageing with surface electrode interface based ageing law [J]. *Microelectronics Reliability*, 2014, 54(9-10): 1813-1817.
- [30] Formica G, Lacarbonara W. A nonlinear mechanical model for the fatigue life of thin-film carbon nanotube supercapacitors [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 80: 299-306.
- [31] Kreczanik P, Venet P, Hijazi A, et al. Study of supercapacitor aging and lifetime estimation according to voltage, temperature, and RMS current[J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2014, 61(9): 4895-4902.
- [32] Weigert T, Tian Q, Lian K. State-of-charge prediction of batteries and battery - supercapacitor hybrids using artificial neural networks [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(8): 4061-4066.
- [33] Soualhi A, Makdessi M, German R, et al. Health monitoring of capacitors and supercapacitors using the neo-fuzzy neural approach[J]. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 2018, 14(1): 24-34.