

2017-10-28

Lithium Ion Hybrid Capacitor with High Energy Density

Xian-zhong SUN

Xiong ZHANG

Kai WANG

Yan-wei MA

Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, PR China; University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, PR China; ywma@mail.iee.ac.cn

Recommended Citation

Xian-zhong SUN, Xiong ZHANG, Kai WANG, Yan-wei MA. Lithium Ion Hybrid Capacitor with High Energy Density[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(5): 586-603.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170346

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss5/7>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170346

Artical ID:1006-3471(2017)05-0586-18

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(5): 586-603

Http://electrochem.xmu.edu.cn

高能量密度的锂离子混合型电容器

孙现众^{1,2}, 张 熊^{1,2}, 王 凯^{1,2}, 马衍伟^{1,2*}

(1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 锂离子混合型电容器兼具锂离子电池和超级电容器的优点, 在电化学储能领域具有广泛的应用前景, 但其产业化仍存在一系列的器件结构设计、电极材料筛选、预嵌锂工艺和电解液与电极的界面等基础及工艺方面的问题. 本文结合作者课题组的研究工作, 介绍了近年来高能量密度的锂离子混合型电容器的研究进展, 内容涉及锂离子电容器正/负极材料的筛选、预嵌锂工艺的优化、内并联结构的锂离子电池型超级电容器复合正极组成材料的调控、隔膜的选择、电解液的组成、以及器件的高/低温性能, 分析了锂离子电容器的容量衰减机制, 探讨了锂离子电池型超级电容器的储能机制, 并提出了未来对高能量密度的锂离子混合型电容器研究的展望.

关键词: 锂离子电容器; 锂离子电池型超级电容器; 预嵌锂工艺; 储能机制; 容量衰减行为; 高/低温性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

超级电容器是一种新型的功率型储能器件, 具有高功率密度、长循环寿命、高库仑效率和宽的工作温度范围等特点, 广泛应用于电动汽车、混合动力汽车和轨道交通的主动电源、启停系统和能量回收、光伏和风能并网发电的电能质量的提高以及智能电表等消费电子产品等^[1-2]. 图 1 所示为 2013 年先进电容器国际会议(ICAC2013)上提出的超级电容器技术储能路线图^[3]. 在 2000 年之前, 超级电容器研发的重点是对称型双电层电容器, 包括能量密度约为 $1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水系和 $2\sim 6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的有机系超级电容器, 通过提高电极活性材料的比表面积和器件的工作电压来提高器件的能量密度; 2000 年之后, 超级电容器的研究重点是新的储能机制和器件设计, 目标是发展高电压和高能量密度的超级电容器. 目前, 已经开始产业化的是非对称型的锂离子电容器, 能量密度可达 $10\sim 15 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 采用了活性炭正极材料、锂离子电解液和可插嵌锂的负极材料, 有望在未来 5 年内使器件的能量密度达到 $30 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、功率密度达到 $5 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 使超级电容器在电动汽车、轨道交通和智能电网等关键领域发挥更为重要的作用.

图 2 为几种典型电化学储能器件的结构示意图. 图 2A 为对称型双电层电容器的结构, 正负极

均为活性炭电极. 图 2B 为锂离子电池的结构, 正极为含锂过渡金属氧化物(如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, NCM 三元材料)、负极为储锂材料(如石墨). 图 2C 为锂离子电容器的结构, 负极为电池性储锂材料(如石墨、硬碳、软碳或钛酸锂), 正极为电容性材料(如活性炭、AC). 图 2D 为内并联结构的锂离子电池型超级电容器(简称锂离子电池电容), 其正极为电池材料和电容材料的复合电极, 负极为电池材料. 以正极为 NCM 三元材料和活性炭的复合电极、负极为石墨电极的锂离子电池电容为例, 可以看作是活性炭与石墨的锂离子电容器和 NCM 三元材料与石墨的锂离子电池的内部并联^[4]. 参照中国超级电容产业联盟 2017 年度工作计划会暨标准研讨会的定义, 本文中的锂离子电容器和锂离子电池型电容器(锂离子电池电容)统称为锂离子混合型电容器.

图 3A-D 所示为典型的双电层电容器、锂离子电容器和锂离子电池电容在首周充电过程中电极电位的变化曲线. 双电层电容器在充电前正负极的电位相等, 随着荷电量的增加正负极分别线性变化. 锂离子电容器在预先嵌入适量锂之后, 在充电过程中负极电位在平台电位附近较窄的区间内变化, 正极电位呈线性变化. 锂离子电池电容在充

收稿日期: 2017-04-12, 修订日期: 2017-05-12 * 通讯作者, Tel: (86-10)82547129, E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn

国家自然科学基金项目(No.51677182, No. 51472238)和北京市科委项目(No. Z17110000917007)资助

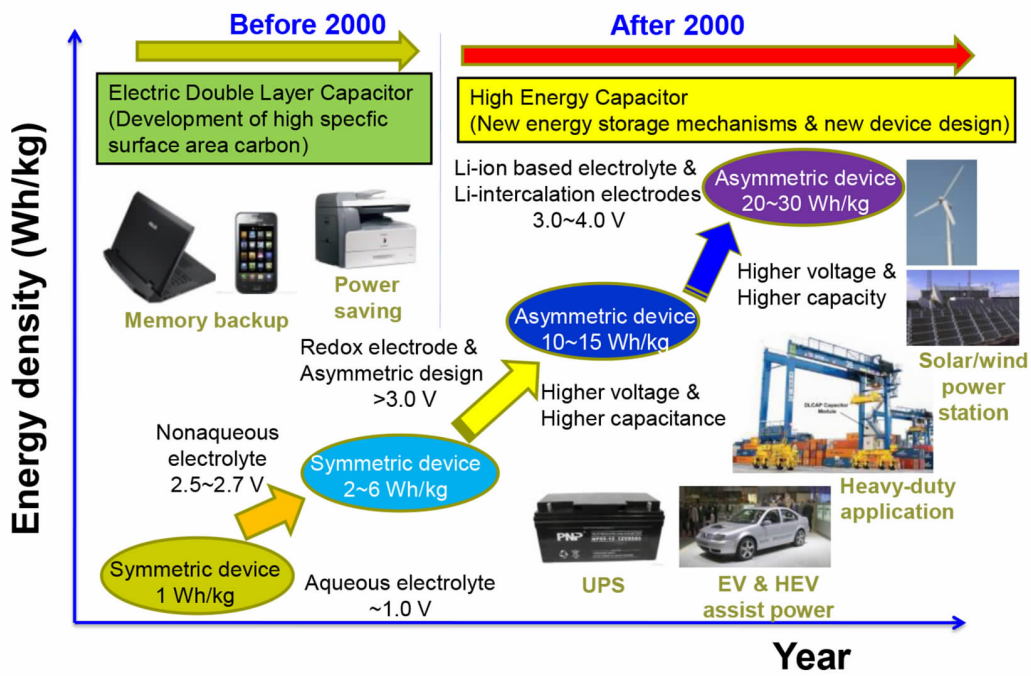


图 1 超级电容器技术储能路线图^[3]

Fig. 1 Roadmap of energy storage through supercapacitor technologies^[3]

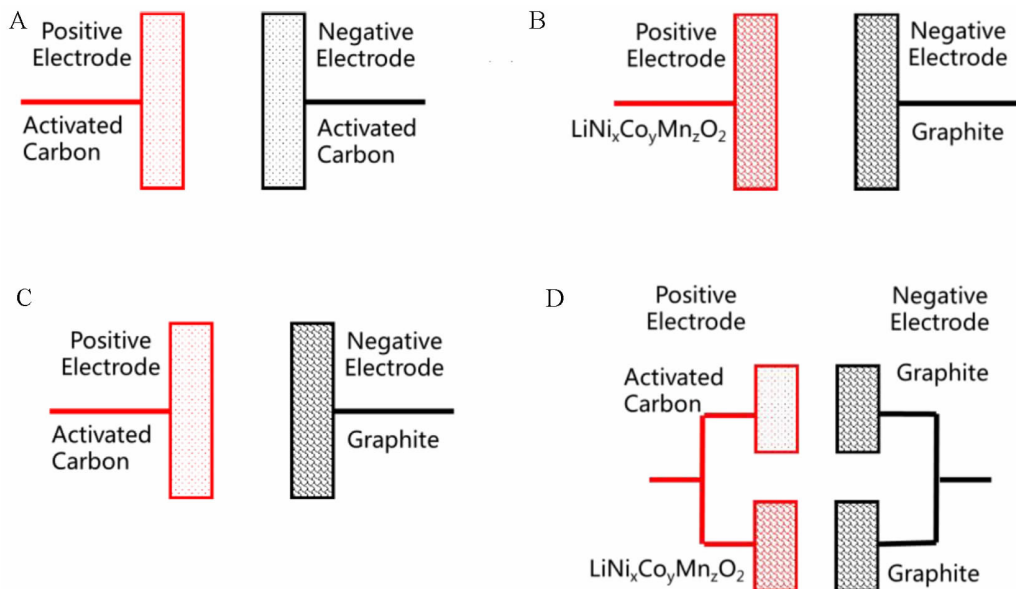


图 2 几种典型电化学储能器件的结构

A. 对称型双电层电容器; B. 锂离子电池; C. 锂离子电容器; D. 锂离子电池电容

Fig. 2 Several typical structures of electrochemical energy storage devices

A. Symmetrical electrical double layer capacitor; B. Lithium ion battery; C. Lithium ion capacitor; D. Lithium ion battery-type supercapacitor

电的初始阶段, 正极与负极的电位均有快速变化的过程, 此时, 负极会产生一定的不可逆容量, 而通过对负极预嵌锂后, 这部分不可逆容量亦可消

除. 本文结合作者课题组在锂离子电容器和锂离子电池电容方面的研究工作, 介绍了高能量密度的锂离子混合型电容器的研究进展.

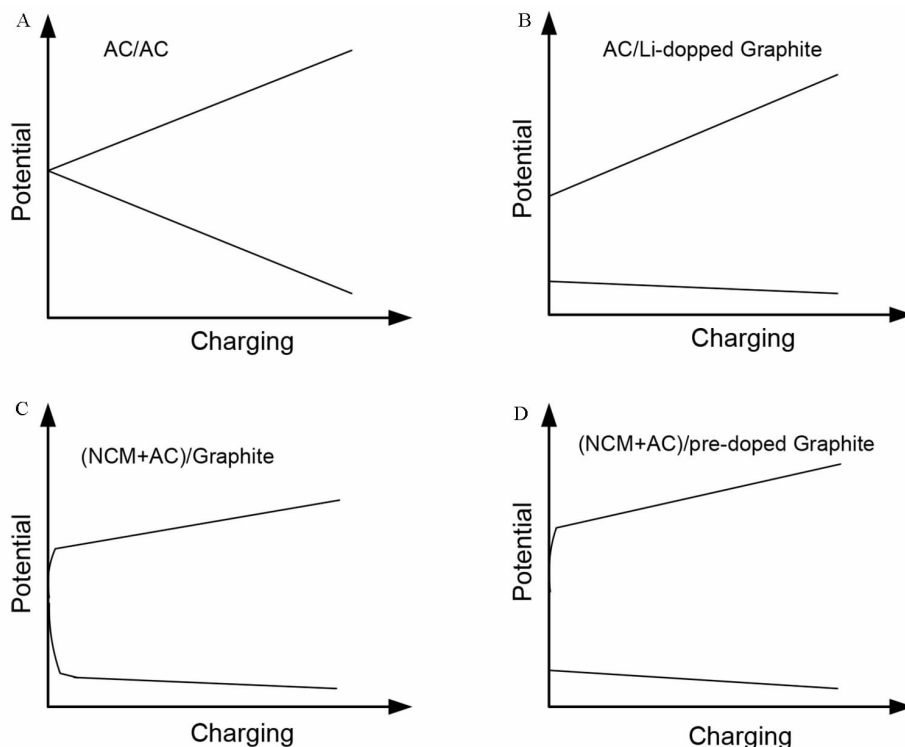


图 3 典型器件在充电过程中电极电位的变化曲线

A. 双电层电容器; B. 锂离子电容器; C-D. 锂离子电池电容

Fig. 3 Schematic diagrams showing electrode potential changes during the charging process

A. Electrical double layer capacitor; B. Lithium ion capacitor; C-D. Lithium ion battery-type supercapacitor

1 锂离子电容器

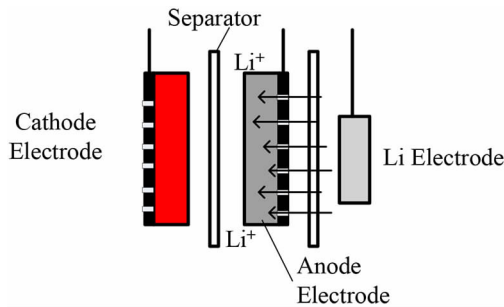
1.1 负极预嵌锂工艺

预嵌锂工艺是锂离子电容器的核心工艺,通过预嵌锂一方面可以降低储锂负极的电位,从而提高器件的工作电压和能量密度,同时在负极表面生成固态电解质膜(SEI),可以最大限度地消除不可逆容量及其对锂的消耗. 负极预嵌锂的方法主要有内部短路法^[5-6]、钝化锂粉补锂法^[7-8]、金属锂带补锂法^[9-10]、含锂化合物掺杂法^[11-15]和电化学嵌锂法^[16-20].

内部短路法主要为日本富士重工业和 JM Energy 等公司采用,通过在电容器内部放置金属锂电电极并使其与负极物理焊接在一起,注入电解液后在电化学势的驱动下金属锂逐渐溶解、锂离子输运至负极并嵌入负极活性材料中. 此方法嵌锂用时较长(10~30天),且嵌锂量是通过控制金属锂电电极的质量来实现的,嵌锂过程和负极电位无法直接监测. 钝化锂粉补锂法是由郑剑平等^[7-8]提出的,通过将钝化锂粉压覆在负极表面或在干法

制备极片时掺入负极达到锂掺杂的效果,该工艺目前存在的问题是仅有富美时(FMC)、3M 等少数几家欧美公司掌握钝化锂粉生产工艺,价格昂贵. 金属锂带补锂法起初是用于硅碳负极锂离子电池的制备,采用将金属锂箔覆盖在负极表面然后卷绕制成电池,此方法同样可用于锂离子电容器的补锂,但工艺控制比较困难、生产过程存在安全隐患. 需要注意的是,要控制好金属锂片的厚度和质量,如负极可存储的锂量远小于金属锂片提供的锂量时,会使补锂过量、电芯出现析锂和循环性能差等问题. 含锂化合物掺杂法是利用“摇椅机制”在正极掺入含锂化合物,充电后锂从正极脱出并嵌入负极达到锂掺杂的效果.

作者课题组提出三电极电化学预嵌锂工艺^[21-22],器件的结构示意图示于图 4. 在器件内设置金属锂箔作为准参比电极和锂源,注液和封口后以负极作为工作电极、以金属锂作为对电极,通过电化学放电的方法使锂从金属锂电电极输运至负极,达到预嵌锂的效果,最终封装时可将金属锂电电极的残余部分取出. 该工艺的优点是嵌锂量直观、可控,

图 4 三电极锂离子电容器结构示意图^[19]Fig. 4 Schematic structure of three-electrode lithium ion capacitor^[19]

并可以监测化成及电化学测试过程中正极和负极电位及其演变。作者课题组已采用这种方法制备了正极采用活性炭(AC)、负极采用硬碳(HC)的 170 F 和 900 F 原型器件,验证了这种预嵌锂工艺的可行性。李峰课题组^[18]研究了这种三电极的锂离子电容器,提出这种结构具备实时安全监测功能,并且使用过程中可通过金属锂电极对负极锂补偿实现智能再生。

石墨化中间相炭微球负极(MCMB)是一种具有较好倍率性能的储锂材料,可用作锂离子电容器的负极材料。时志强课题组^[23-25]采用半电池恒流放电嵌锂方式对 MCMB 电极进行嵌锂处理,研究了不同预嵌锂量对锂离子电容器电化学性能的影响,发现石墨类材料最佳嵌锂量应控制在晶体结构发生 2 阶石墨嵌锂化合物向 1 阶石墨嵌锂化合物转变的阶段。在低电压区存在两个充放电平台:MCMB 负极电位处于第一个嵌锂平台的锂离子电容器表现出较好的倍率性能和循环稳定性,处于第二个嵌锂平台的锂离子电容器具有更高的能量密度。作者课题组^[26]采用三电极软包装结构研究了 AC/MCMB 体系锂离子电容器的恒压预嵌锂工艺。当负极预嵌锂量为 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时锂离子电容器有较优的电化学性能,能量密度和功率密度最高可达 $83.7 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $8.8 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ (基于正负极材料),在 20C 倍率下循环 1000 周后能量密度保持率为 86.5%。

尖晶石结构的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)在锂离子插/脱嵌过程中几乎为零应变,具有良好的循环性能,但因嵌锂平台较高(1.55 V vs. Li^+/Li),锂离子电容器负极材料的应用受限^[27-31]。作者课题组^[32]采用两步法制备了 LTO 与石墨烯的复合电极材料

LTO-G,并将其应用于锂离子电容器。这种复合材料具有优异的倍率性能,在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量仍有 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通常 AC/LTO 体系的锂离子电容器不做预嵌锂处理。研究发现,通过对负极预嵌锂可以充分利用 LTO 材料充放电过程中的平台区域,扩展 AC 正极的有效电位区间,从而提高器件的容量。将 LTO-G 负极与 AC 正组组装成锂离子电容器,并对负极预嵌锂 $30 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 1.0 ~ 2.5 V 电压区间内对器件充放电,锂离子电容器在 $4 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下能量密度达 $15 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $1 \text{ kW} \cdot \text{g}^{-1}$ 下能量密度达 $30 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (基于正负极活性材料)。器件的比容量、电压和电极电位曲线如图 5 所示(比容量基于 LTO-G 的质量),制作了 10 片正极和 10 片负极、质量为 10 g 的大容量器件,能量密度达 $6.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

考虑到 LTO 电极材料具有典型的嵌锂平台,作者课题组^[33]提出了一个数学模型,对 AC/LTO-G 体系锂离子电容器的预嵌锂容量进行了理论模拟,并用软包装的锂离子电容器对理论结果进行验证,发现优化的预嵌锂容量范围与正/负极质量比 R 和 AC 正极的初始电位有关。随着正极质量的增加,LTO-G 平台利用率提高,但考虑到器件设计时需保证负极容量过量,正/负极质量比不应超过 $R = 3.6$ 。以正/负极质量比 $R = 2$ 、AC 正极初始电位 $V_{AC} = 3.0 \text{ V}$ 为例,预嵌锂容量的极值为: $C_{\text{pl,min}} = 10 + 43.5 \times R - (4.05 - V_{AC}) \times 30 \times R = 34 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $C_{\text{pl,max}} = 165 - (4.05 - V_{AC}) \times 30 \times R = 102 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用此数学模型计算的 AC/LTO-G 锂离子电容器的比容量与实验结果基本相符,如图 6 所示。

1.2 锂离子电容器的容量衰减行为

Sivakkumar 等^[34]研究了 AC/预嵌锂石墨体系锂离子电容器的充放电循环后容量衰减行为,将其归因于电荷存储阶段正极活性材料利用率的减少,而这是由于预嵌锂石墨负极的不稳定造成的。这种不稳定性缘于负极表面形成的 SEI 膜质量不高,使负极产生自放电现象。郑剑平等^[35]研究了活性炭/钝化锂粉-硬碳(AC/SLMP-HC)体系锂离子电容器的循环稳定性,认为 AC 正极的最高电位应当低于 4.5 V vs. Li^+/Li ,硬碳负极的电位不应当低于 0.1 V vs. Li^+/Li ,当负极电位低于此值时 SEI 膜迅速生长。

作者课题组^[36]采用三电极的软包装结构研究了 AC/HC 体系锂离子电容器的容量衰减行为。硬

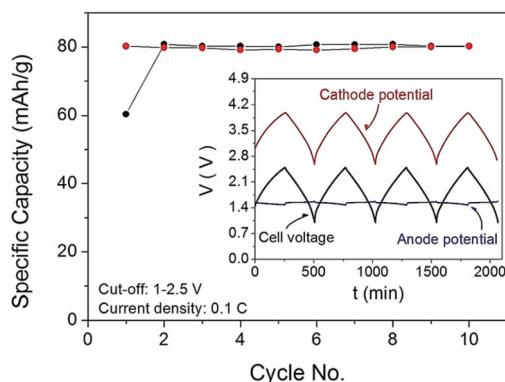


图 5 锂离子电容器的比容量和电压/电位曲线(插图)^[32]
Fig. 5 Specific capacity-cycle number curves and voltage/potential-time curves (the inset) of the AC/LTO-G lithium ion capacitor^[32]

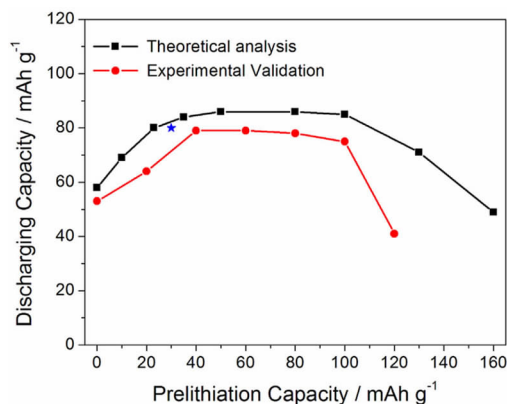


图 6 预嵌锂量对 AC/LTO-G 锂离子电容器容量的影响。
星标位置的 AC/LTO-G 锂离子电容器的性能参见文献^[33]
Fig. 6 Effect of pre-lithiation level on the performance of the AC/LTO-G capacitor. The data indicated by an asterisk symbol is taken from ref.^[33].

碳材料与石墨化材料不同之处在于其不存在明显的电位平台,容量集中在约 0.8 V vs. Li^+/Li 以下且与电位近似成线性关系,优点是倍率性能好、循环寿命高。图 7A 所示为制备的锂离子电容器在 2.0 ~ 4.0 V 电压区间内 0.5C 倍率下充放电的情况(在本文中, nC 倍率是指器件的标称容量在 1/n 小时完全充满或放完,能量密度和功率密度在未指明情况下均为基于器件的质量)。锂离子电容器的预嵌锂量为 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,正、负极电位区间分别为 2.28 ~ 4.02 V 和 0.03 ~ 0.27 V。图 7B 所示为器件的比容量随充放电倍率的变化情况,纵坐标分别基

于 AC 和(AC+HC)的质量。可以看到,随着充放电倍率的增大,器件的容量有所降低,但在 20C 倍率下容量保持率仍达 88.3%。如图 7C 所示,随着倍率的提高,正极电位区间变窄、负极电位区间展宽。由于正极电位窗口较宽而负极电位窗口较窄,这一变化对负极电位的影响较大,正负极电位的变化率分别为 1.5%和 31.7%(图 7D)。由于活性炭正极具有良好的动力学性能,因此锂离子电容器的倍率性能取决于硬碳负极,而负极电位窗口的展宽正是由于负极的极化引起的。

考虑到锂离子电容器的容量衰减主要发生在初始阶段,研究其在最初 500 周的循环稳定性,如图 8A-D 所示。充放电循环 500 周后,器件的容量衰减了 4.4%,与此相对应,正极电位窗口由 2.28 ~ 4.02 V 变化至 2.39 ~ 4.06 V,而负极电位窗口由 0.03 ~ 0.27 V 变化至 0.06 ~ 0.39 V。一方面,随着充放电过程中对负极所存储锂的消耗,正、负极电位发生正向漂移;另一方面,负极本征的衰退会导致内阻增大、极化增加和负极电位区间的展宽,这两种因素都会导致器件容量的衰减。研究了不同预嵌锂量对锂离子电容器性能的影响。随着预嵌锂量的增加,负极电位逐渐降低,器件的能量密度相应增大。负极预嵌锂量较高的器件在高倍率充电的情况下,负极电位会低至 0 V vs. Li^+/Li 以下,此时会导致 SEI 膜层变厚和针状金属锂析晶等现象的发生。

1.3 大容量锂离子电容器的制备

作者课题组^[30]采用 10 片双面的活性炭电极、9 片的硬碳电极和 2 片单面的硬碳电极叠片制备了大容量锂离子电容器,器件性能和照片如图 9A-D 所示。器件的总质量为 16.2 g,容量和电容分别为 96.5 mAh 和 173.7 F,可 260C 持续放电,能量密度和功率密度可分别达 $18.1 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3.7 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$,在 2.0 ~ 4.0 V 电压区间内 20C 倍率下循环 10000 周后电容保持率为 83%。器件可驱动功率为 750 mW 的电动马达超过 40 分钟。在后续的工作中,在硬碳负极加入少量的本课题组发明的高比表面积、高导电性的介孔石墨烯^[37],器件的能量密度和功率密度分别超过 $20 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。崔光磊课题组^[38]报道了最高容量 3500 F/4 V 型锂离子电容器,器件能量密度和功率密度分别达 $55 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ ($20.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)和 $5 \text{ kW} \cdot \text{L}^{-1}$,并采用该器件构建 48 V 模组用于电动自行车电源的示范。奥威科技^[39]也

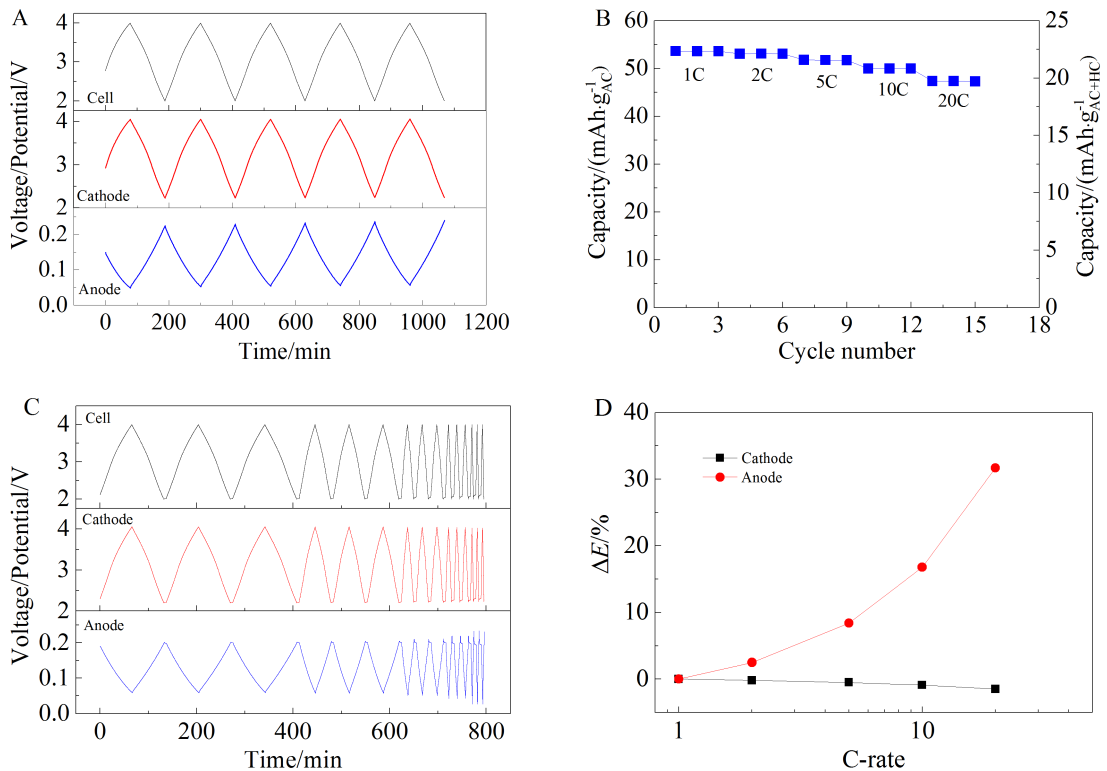


图 7 A. 锂离子电容器在 2.0~4.0 V 电压区间前 5 周器件电压及电极电位变化曲线;B. 比容量随充放电倍率变化曲线; C. 1~20C 倍率下充放电曲线;D. 正、负电位变化率曲线^[36]

Fig. 7 A. Charge-discharge profiles during the initial five cycles of the three-electrode cell in the voltage range of 2.0 ~ 4.0 V at a C-rate of 0.5C; B. Specific capacity of LIC cell as a function of C-rate in the voltage range of 2.0 ~ 4.0 V; C. Charge-discharge profiles of LIC at the C-rate of 1 ~ 20C; D. Changes of electrode potential window^[36]

报道了能量密度为 $20 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的锂离子电容器。

1.4 锂离子电容器的高/低温性能

作者课题组研究了锂离子电容器的高/低温性能^[40],如图 10 所示,对比了预嵌锂量为 60%(LAC60)、90%(LAC90)和预嵌锂 60%且采用(AC+25%NCM)复合正极(LAN)三种情况.在低温下器件的电化学阻抗会增加 1~2 个数量级,相应的容量显著降低;而预嵌入较多的锂后会导致低温下容量降低,则可能是由储锂活性位置减少引起的.这时要考虑的安全因素是快速充电条件下的锂析晶问题.而在高温条件下(60℃)需要注意电解液的分解和胀气问题.对于提高器件的低温性能,提出了如下解决思路:1) 通过添加碳纳米管或石墨烯等导电剂形成有效的导电网络,提高电极的电子和离子导电率;2) 采用多孔石墨类或非石墨类电极材料提高电解液的吸纳量、缩短离子传输路径,便于锂离子扩散至活性位置;3) 筛选适于低温的电解液提高锂离子的迁移率;4) 过量的负极容量可提供

较多的插嵌锂活性位置,提高器件的低温容量。

2 锂离子电池电容

2.1 锂离子电池电容组成与性能的调控

锂电池电容件采用了含有锂离子电池正极材料和电容炭的复合电极,解决了锂离子电池正极容量较低的问题,可以显著提高器件的能量密度^[41].国内外几家研究机构报道的锂离子电池电容结构与性能如表 1 所示。

作者课题组^[45]研究了在未预嵌锂的条件下正极采用三元材料 NCM 与活性炭的复合电极、负极采用石墨的锂离子电池电容.在复合正极活性材料中,NCM 三元材料所占的质量比为 $r = m_{\text{NCM}} / (m_{\text{NCM}} + m_{\text{AC}}) = 0 \sim 1.0$,石墨负极的容量过量,采用的电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ (EC:DEC:DMC = 1:1:1) 锂离子电解液,器件为两电极体系的铝塑膜软包装器件。

图 11 为锂离子电池电容的循环伏安、充放电比容量、倍率和循环寿命等电化学性能表征.从图

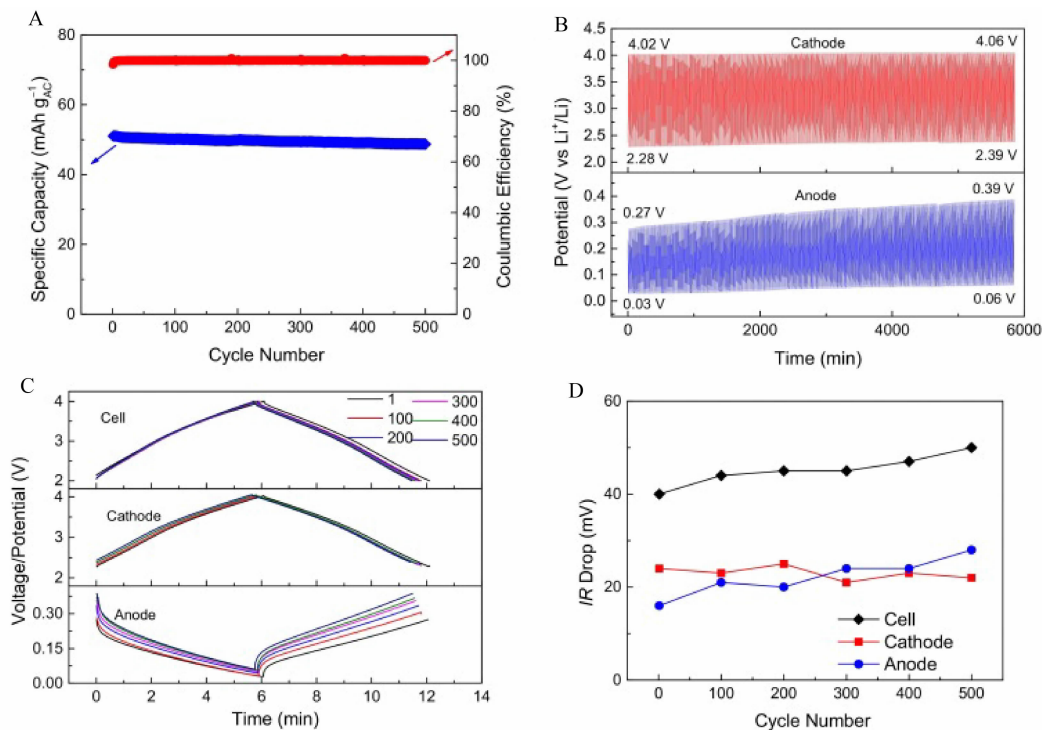


图 8 A. 锂离子电容器在 2.0~4.0 V 电压区间、10C 倍率下循环性能曲线;B. 循环过程中电极电位变化曲线;C. 在第 1、100、200、300、400 和 500 周电压/电位曲线;D. IR 降随循环周数变化曲线^[36]

Fig. 8 A. Capacity retention of LIC cell as a function of cycle number in the voltage range of 2.0 ~ 4.0 V at a C-rate of 10C; B. Electrode potential swings of LIC upon cycling; C. Voltage/potential profiles of LIC at 1st, 100th, 200th, 300th, 400th and 500th cycles; D. IR drops of cell and electrode as a functions of cycle number^[36]

11A 混合型器件的循环伏安曲线可以看到, NCM 含量 $r = 0, 0.25, 0.33$ 时, 循环伏安曲线没有明显的氧化还原峰, 在高电压范围显示近乎矩形的形状, 表明此时活性炭的电容行为占主导作用. 当 $r \geq 0.5$ 时, 正极电流在 3.2~4.0 V 电压范围内迅速增加, 并出现明显的氧化还原峰; 复合电极的电化学极化小于纯三元电极, 表明复合电极的倍率性能得到了增强. 由图 11B 可以看到, 器件的比容量 (基于正极活性材料) 随三元材料含量的增加而逐渐增加, NCM/石墨体系的锂离子电池的比容量最高可达 $125.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 AC/石墨体系由于未预嵌锂比容量仅 $15.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 由于负极容量过量, 第一周充电过程中在负极表面生成固态电解质膜 (SEI, Solid Electrolyte Interphase) 时消耗较多的锂, 在这些器件中均可观察到一定的不可逆容量. 由图 11C 可以看到, 随着三元材料 NCM 含量的增加, 复合正极的比容量和能量密度增加, 但是倍率性能下降. $r=1$ 时, 器件正极活性材料为 NCM 三元材料、负极为石墨, 这是一个锂离子电池, 相比

而言具有最高的比容量, 但是倍率性能较差, 放电倍率大于 10C 后容量急剧下降. $r = 0.25$ 时, 器件具有明显的电容性能, 放电比容量低、但倍率性能较好. $r = 0.75$ 时, 器件具有较好的综合电化学性能. 作者课题组制备了正极组成为 $r = 0.75$ 的锂离子电池电容器, 其总质量为 9.92 g、容量为 107.8 mAh, 能量密度和功率密度分别为 $36.2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.38 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$. 图 11D 所示为器件在 2.5~4.0 V 电压范围内恒流充放电 5000 周的循环寿命曲线, 初始倍率为 1C 时, 除 $r = 0$ 的锂离子电容器外, 其余样品都具有较高的容量保持率. 而正极为活性炭电极的情况则发生了较快的容量衰减并伴随胀气现象的产生, 原因是负极 SEI 膜形成阶段消耗锂后得不到有效的锂补偿, 导致正极电位较高和电解液在活性炭表面分解. 倍率为 5C 时, $r = 0.25$ 样品具有最高的容量保持率, 这与其优异的倍率性能是一致的. 在复合电极中, 活性炭的作用体现在以下 3 个方面: 1) 活性炭与 NCM 和导电炭黑之间形成导电网络, 增强了电极的电子导电率; 2) 活性炭

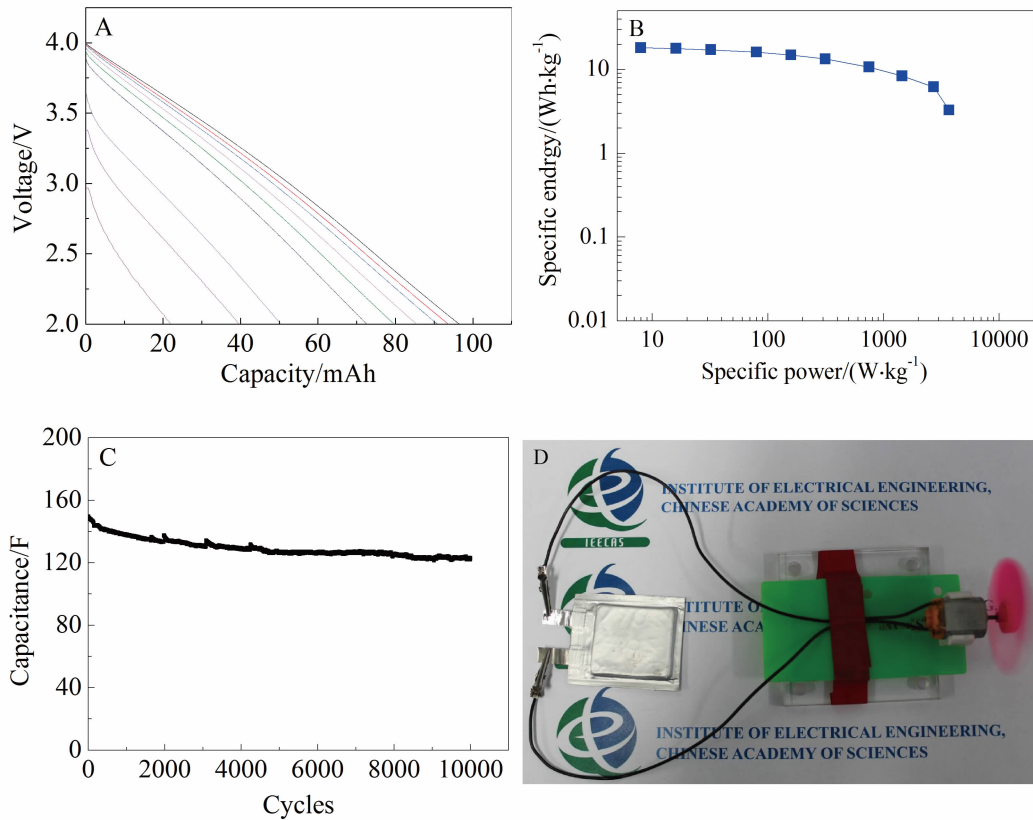


图 9 A. 锂离子电容器在 0.5 ~ 250C 倍率下放电曲线; B. Ragone 曲线; C. 2.0 ~ 4.0 V 电压区间内 20C 倍率下循环性能曲线; D. 锂离子电容器驱动马达的照片^[36]

Fig. 9 A. Discharge curves of LIC cell at C-rate varying from 0.5C to 250C; B. Ragone plots; C. Cycling performance of the LIC cell during the voltage range of 2.0 ~ 4.0 V at a C-rate of 20C; D. Digital photograph of a motor powered by the pouch cell^[36]

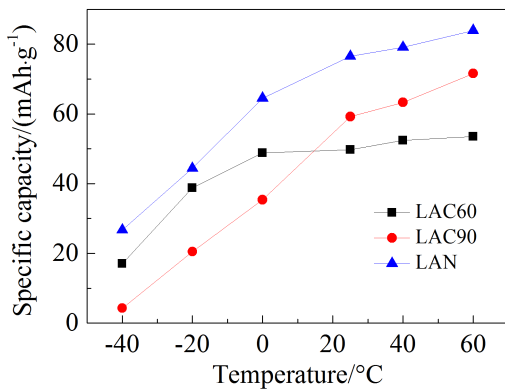


图 10 AC/HC 体系锂离子电容器的高/低温容量曲线^[40]

Fig. 10 Specific capacity versus temperature curves for AC/HC system lithium ion capacitor^[40]

的多孔结构可以吸附和保持电解液,从而缩短了离子的传输距离,方便活性位置锂离子的插嵌和脱出;3) 电池和电容的内并联结构可以产生协同

效应.

图 12 为锂离子电池电容最初 3 周的充放电曲线及对应的容量微分曲线. 对于首周的充电过程,器件的初始电压为 0 V,为便于比较选取了 2.5 ~ 4.0 V 的区间. 通过对实验的进一步分析发现,锂离子电池电容的首次充电容量接近于理论容量,而器件首周不可逆容量损失 (Irreversible Capacity Loss, ICL) 较高. 通过计算发现,软包装锂离子电池电容的容量远低于理论容量,原因是充电过程中锂离子从正极材料中脱嵌,在石墨表面消耗形成 SEI 膜,放电过程中这部分锂离子不再嵌回. 尤其是三元材料 NCM 含量为 25% 的情况,正极几乎完全是双电层机制,三元材料在首周充电过程中主要是作为锂源而消耗,因此在微分曲线中不能观察到 NCM 插嵌锂所对应的氧化还原峰. 随着 NCM 含量的增加,微分曲线中的氧化还原峰变得明显,而不可逆容量所占的相对比例也逐渐降低.

表 1 不同混合体系锂离子电池电容的结构与性能

Tab. 1 Structure and performance of lithium ion battery-type supercapacitor with different hybrid systems

Positive electrode	Negative electrode	Voltage/V	Energy density/ (Wh·kg ⁻¹)	Ref.
40%LiMn ₂ O ₄ +60%AC	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1.2~2.8	16.5	[42]
80%LiFePO ₄ +20%AC	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1.0~2.6	22	[43]
50%LiMn ₂ O ₄ +50%AC	50%Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ +50%AC	0.7~3.0	18	[4]
94% LiMn ₂ O ₄ +6% AC	94% Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ +6% AC	1.5~2.7	60	[44]
75%NCM+25%AC	Graphite	2.5~4.0	36.2	[45]

2.2 锂离子电池电容的高/低温性能

对于上述器件,作者课题组还研究了其高/低温性能,如图 13 所示.温度范围从 -40 ~ 60 °C,在每个温度下进行 1/2/5/10C 倍率测试.随着三元材料 NCM 含量的提高器件容量逐渐提高,NCM 低于 50%时器件的高/低温性能均不佳,NCM 含量为 67%、75%时器件的高/低温性能最好.对于所有样品,当温度低于 -40 °C 时容量都极低,表明此时电

解液已处于凝固状态,导致离子迁移率显著降低. NCM 含量为 25%和 33%的器件在高温条件下发生胀气现象,可归因于电解液在正极表面的分解.

2.3 锂离子电池电容隔膜材料

隔膜是锂离子电容器和锂离子电池电容的重要组成元件,但这方面的研究较少.作者课题组^[46]研究了不同类型隔膜的理化性能及其对锂离子电容电化学性能的影响.4 种隔膜分别为无纺布

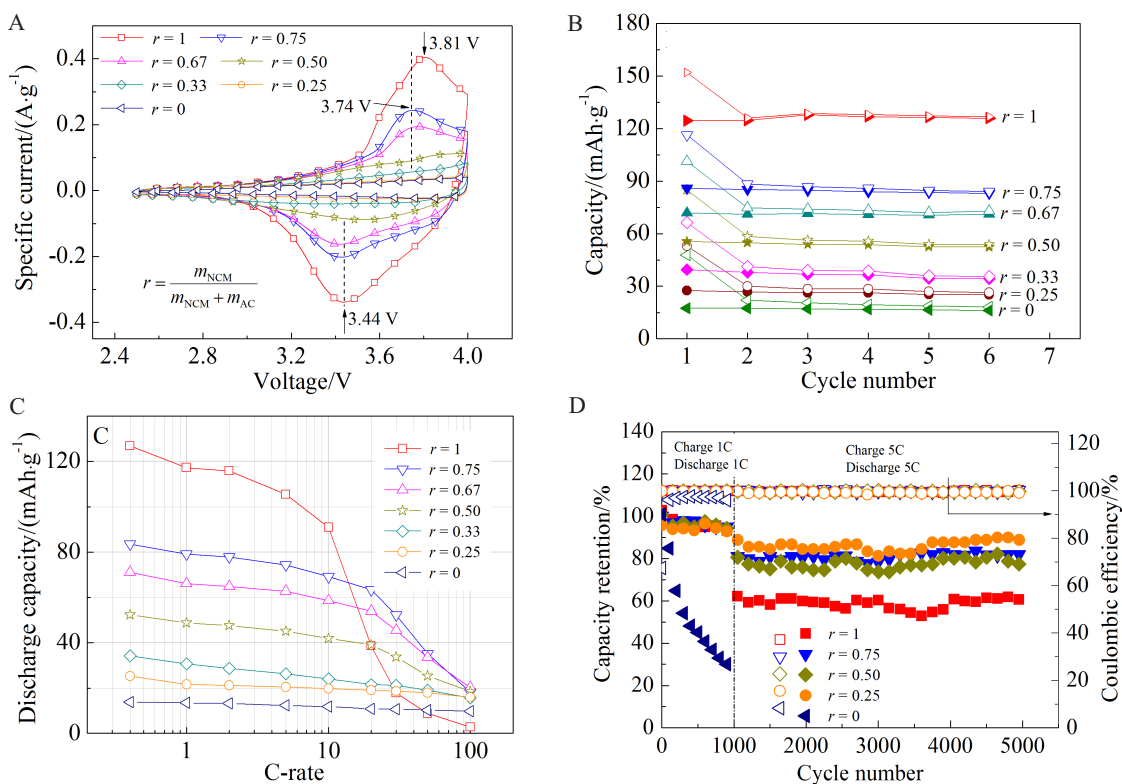


图 11 锂离子电池电容的电化学性能^[45]

A. 循环伏安曲线; B. 充放电比容量曲线; C-D. 倍率和循环寿命曲线

Fig. 11 Electrochemical performances of lithium ion battery-type supercapacitor^[45]

A. Cyclic voltammograms; B. charge and discharge capacity; C-D. Rate and cycle life performances

聚丙烯毡、多孔聚丙烯薄膜、 Al_2O_3 涂层的聚丙烯薄膜和纤维素纸隔膜,进行了表面形貌、差示扫描热、电解液吸液量和表观接触角测试表征. 电化学测试表明,采用聚丙烯薄膜和无纺聚丙烯毡隔膜器件的比容量比其它器件约高 20%,采用纤维素隔膜的器件内阻小但自放电率最高.

3 预嵌锂的锂离子电池电容

3.1 预嵌锂的锂离子电池电容的性能调控

对于 (AC+25%NCM)/石墨体系的锂离子电池电容,尝试对负极进行预嵌锂操作,并通过监测充放电过程中的正负极电位. 如图 14A、B 所示,负极电位得到显著降低并保持在一个稳定的电位区间内,基于正极活性材料的比容量提高了 37%. 考虑到石墨材料虽然具有较高的容量,但是石墨层间插嵌锂的动力学过程较为缓慢,作者课题组对器件的负极材料进行了筛选. 比较石墨、中间相炭微

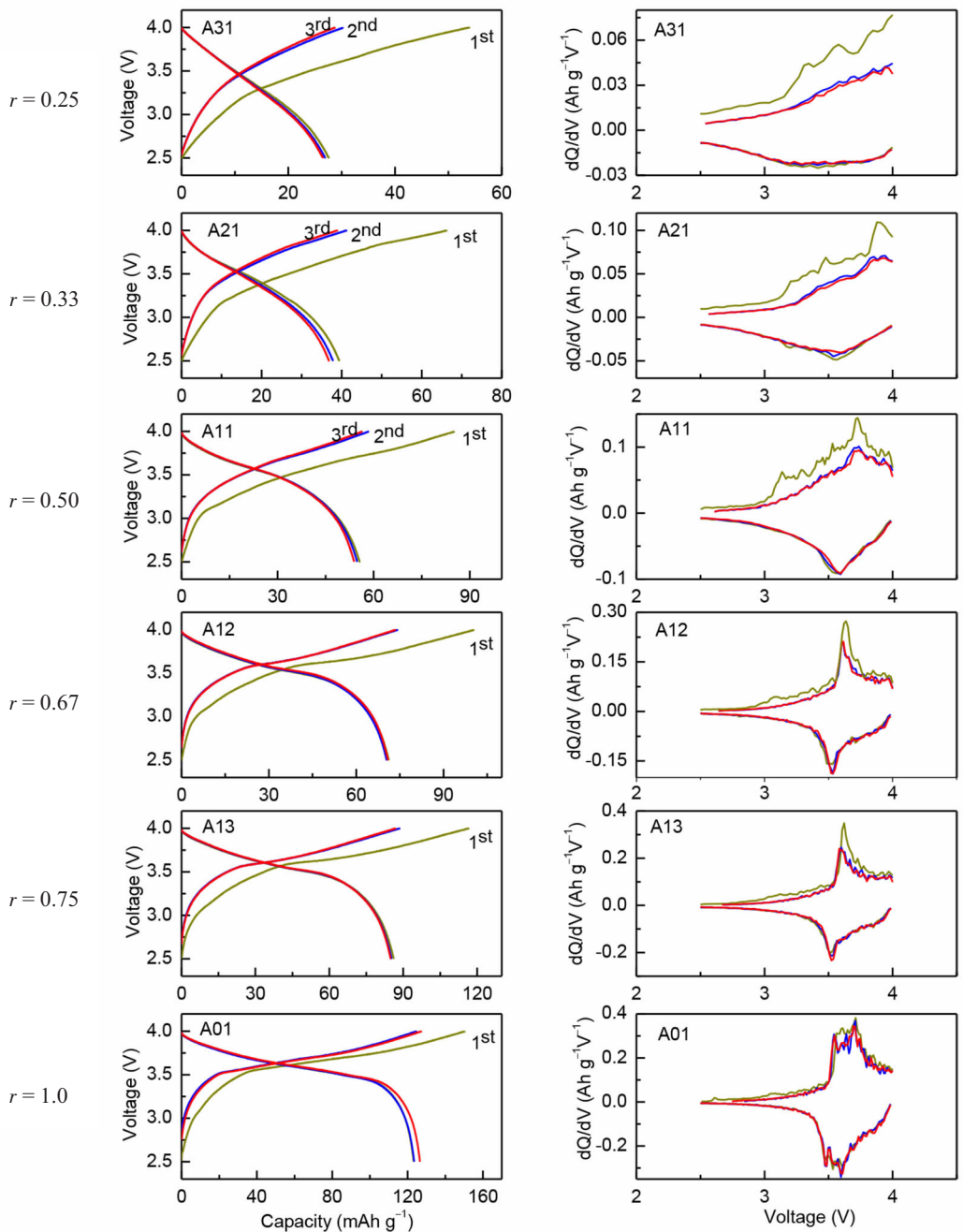


图 12 锂离子电池电容最初 3 周充放电曲线及对应的容量微分曲线

Fig. 12 Voltage profiles and the corresponding dQ/dV curves of lithium ion battery-type supercapacitor for the first three cycles

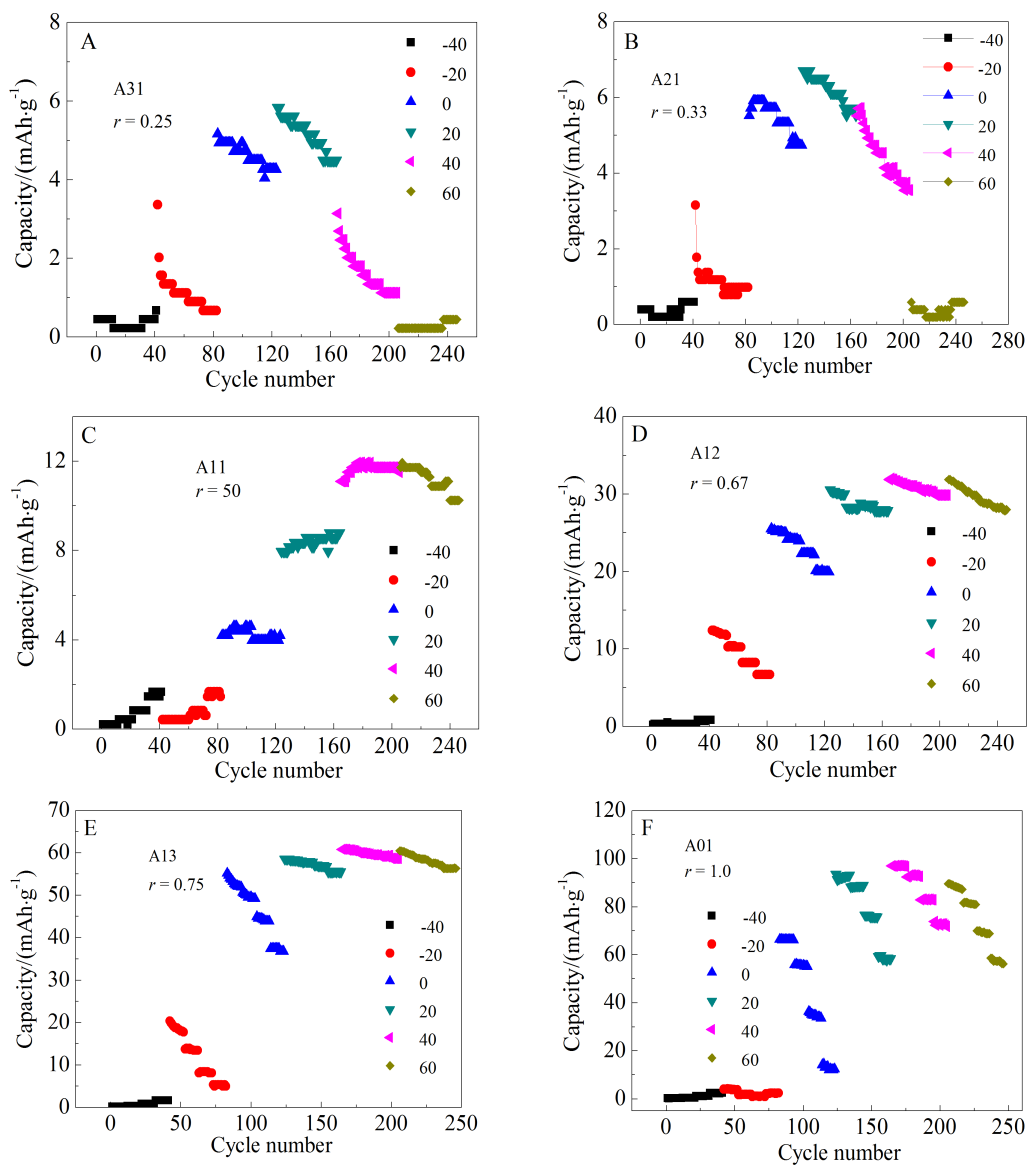


图 13 锂离子电池电容的高/低温性能曲线

Fig. 13 High- and low-temperature performances of lithium ion battery-type supercapacitors with different NCM contents

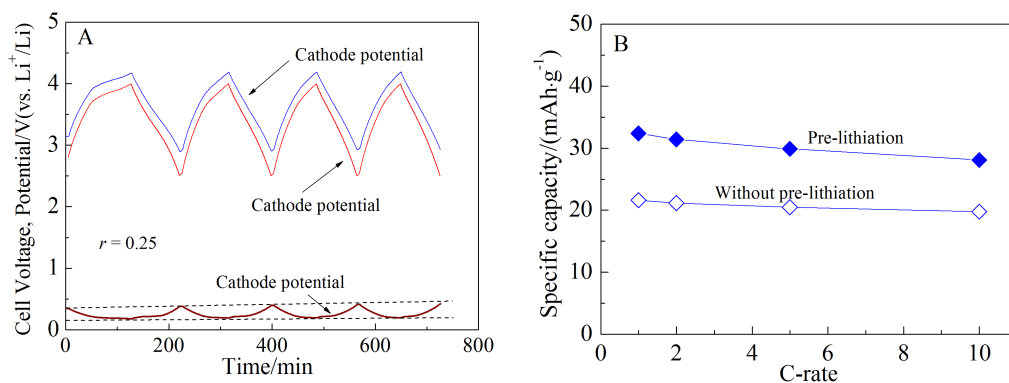


图 14 (AC+25%NCM)/预嵌锂石墨体系的锂离子电池电容充放电曲线(A)及预嵌锂工艺对器件容量的影响(B)

Fig. 14 Voltage profiles of the (AC+25%NCM)/pre-lithiated graphite system lithium ion battery-type supercapacitor (A), and the influence of pre-lithiation process on the capacity of device (B)

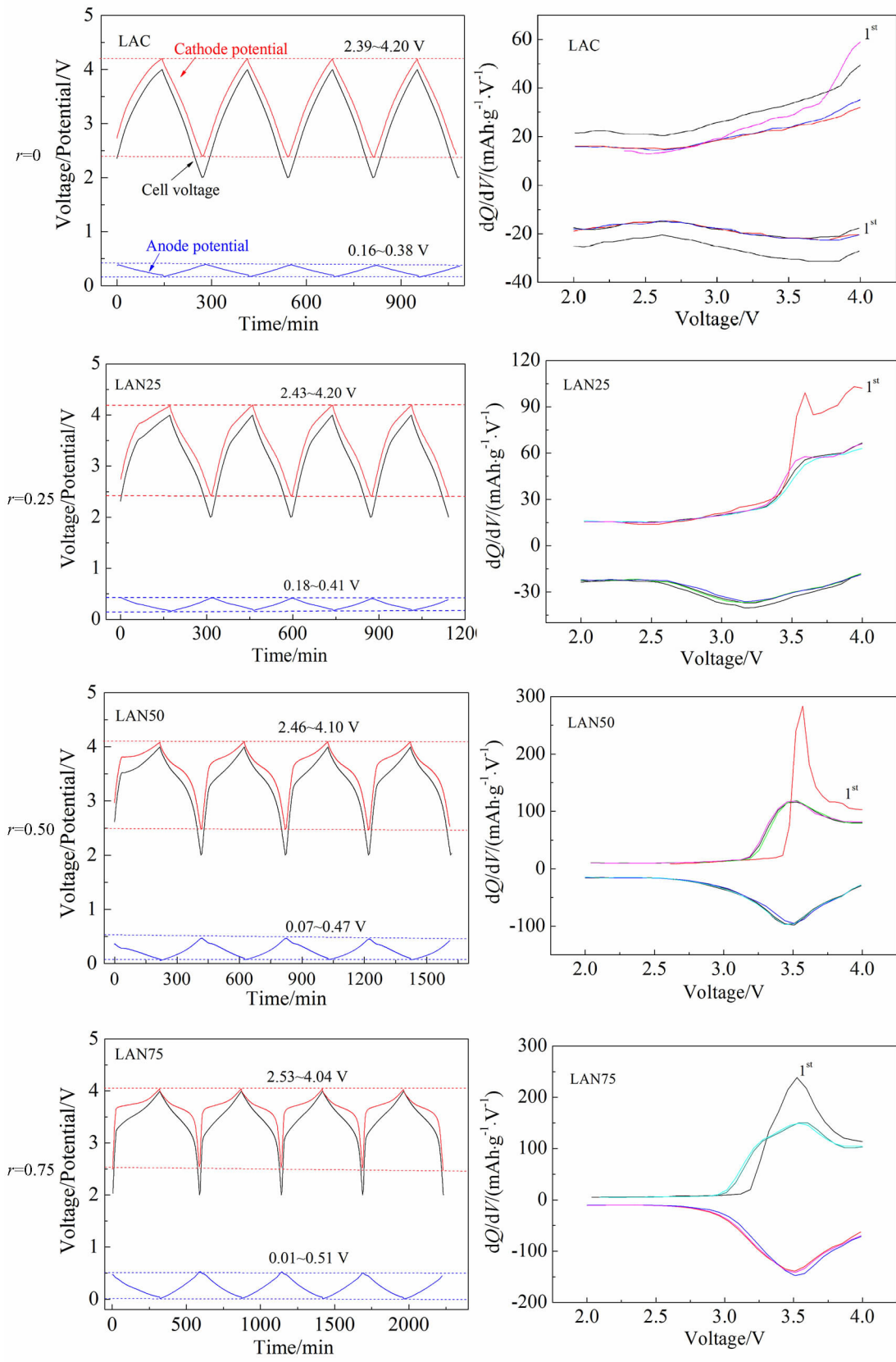


图 15 不同 NCM 含量的锂离子电池电容充放电曲线和容量微分曲线^[19]

Fig. 15 Voltage profiles (left) and the corresponding dQ/dV curves (right) of pre-lithiated lithium ion battery-type supercapacitors with different NCM contents^[19]

球和硬炭三种材料的电化学性能发现^[9],中间相炭微球具有最高的比容量,硬炭的比容量最低但是高倍率充放电和循环性能最优,且在特定的电位区间内电位随嵌锂量呈线性变化.因此,对基于硬炭负极的预嵌锂锂离子电池电容进行了研究.

图 15 所示为不同 NCM 含量锂离子电池电容预嵌锂后,在 2.0~4.0 V 电压区间内的充放电曲线和容量微分曲线^[9].由 AC/HC 体系可以看到,预嵌锂之后在首周充放电未观测到明显的不可逆容量,表明预嵌锂过程形成了良好的 SEI 膜,消除了器件的首周不可逆容量.正极和负极的电位区间分别为 2.39~4.20 V 和 0.16~0.38 V.对于 $r = 0.25$ 的器件,其容量微分曲线可以观察到 NCM 材料的氧化还原峰并在后续的循环中具有良好的可重复性,这表明 NCM 没有被消耗掉,NCM 与活性炭共同发挥了作用.对于 $r \geq 0.50$ 的混合型器件的容量微分曲线,3.0 V 以下的区域表现为电容的特性,高电压区域以 NCM 的法拉第过程占主导.在相同的负极极片厚度和预嵌锂量条件下,随着正极 NCM 含量的增加,充电过程中正极和负极的截止电位都出现下移,且负极的电位波动区间变宽.还注意到添加 NCM 材料的器件首周充放电有一定的不可逆容量,由于预嵌锂后消除了负极的不可逆容量,这部分不可逆容量可归结于 NCM 材料的活化过程.与未预嵌锂的内并联器件相比较,预嵌锂后器件的容量增加 34%,能量密度增加 37%.

3.2 锂离子电池电容的储能机制

还需要思考的一个问题是:在锂离子电池电容中,电容和电池各占多大的比例.为此,采用下述公式计算了复合正极的比容量:

$$C_{cal} = C_{cal-NCM} + C_{cal-AC} = (1 - r)C_{AC} + rC_{NCM}$$

其中, $C_{cal-NCM}$ 为 NCM 的电池容量贡献, C_{cal-AC} 为活性炭的电容贡献, r 为 NCM 的质量占比, C_{AC} 为活性炭的比容量 ($38.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), C_{NCM} 为 NCM 的比容量 ($132.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$).计算容量如图 16A 所示,比容量基于正极活性物质的质量.这一数值与扣式电池(对电极为金属锂电极)和软包装全电池的数值基本相符.图 16B 给出了 NCM 不同添加量时电容和电池的贡献量.当 $r = 0.25$ 时电容和电池的贡献相当,随着 r 值增加,电池容量占据主导地位.

4 新型电极材料与结构设计

为提高锂离子混合型电容器的电化学性能,诸多新的电极材料体系与新的器件结构设计,将其中的部分研究成果归纳如表 2 所示,包括电极材料的筛选,将纳米化的插嵌锂正极材料与碳纳米纤维(CNF)、碳纳米管(CNT)、石墨化碳、石墨烯等高导电性纳米材料进行复合,负极嵌锂材料与石墨烯、纳米碳纤维复合等,目的是提高材料的比容量和倍率充放电性能,从而提高锂离子混合型电容器的能量密度和功率密度.

5 锂离子混合型电容器电解液

电解液的选择是锂离子混合型电容器电化学性能的重要影响因素.电解液主要由电解质盐和有机溶剂组成,常用的电解质盐为 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 等,常用的溶剂有碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC)等.电解液的选择需要注意的几个问题是:1)具有较高离子电导率的电解液可提高器件的倍率性能;2)低熔点或低粘度的电解液可提高器件的低温性能;3)含有锂盐和双电层电容

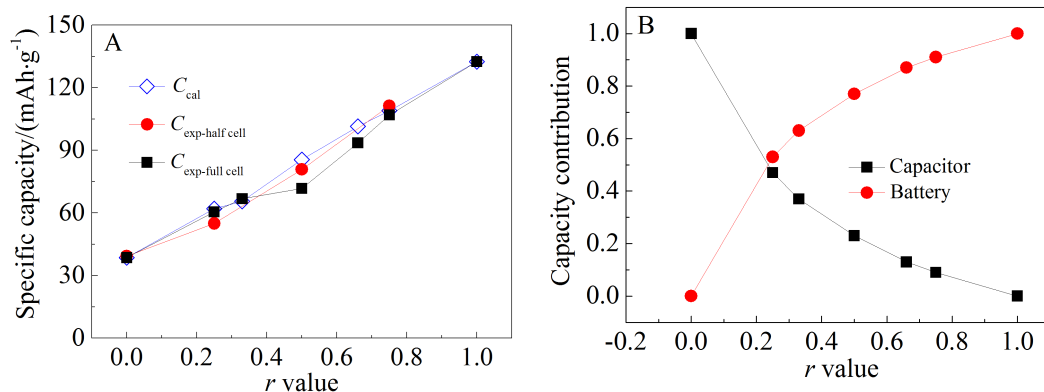


图 16 锂离子电池电容的比容量(A)及其构成(B)

Fig. 16 Specific capacity of lithium ion battery-type supercapacitor (A) and the ratio of capacitor and battery components (B)

表 2 新型电极材料与锂离子混合型电容器的结构设计

Tab. 2 Novel electrode materials and the structural designs of lithium ion hybrid capacitors

正极	负极	电压/V	能量密度/(Wh·kg ⁻¹)	Ref.
AC	Hard carbon + stabilized Li	2.0~3.9	31.5	[8]
AC	LiCrTiO ₄	1.0~3.0	23	[47]
AC	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ + CNF	1.5~3.0	55 ^a	[48, 49]
AC	Fe ₃ O ₄ + Graphene	1.0~4.0	120 ^a	[50]
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ + CNF	Li ^b	2.5~4.3	NA	[51]
Li ₃ V _{1.8} Al _{0.2} (PO ₄) ₃ + MWCNT	Li ^b	2.5~4.3	NA	[52]
LiMn _{0.792} Fe _{0.198} Mg _{0.010} PO ₄ + SWCNT	Li ^b	2.5~4.5	NA	[53]
LiFePO ₄ + Graphitic carbon	Li ^b	2.0~4.2	NA	[54, 55]
TiO ₂ (B) + CNT	Li ^b	1.0~3.0	NA	[56]
Li ₃ VO ₄ + MWCNT	Li ^b	2.5~0.76	NA	[57]
N-doped graphene	NbN	2.0~4.0	122.7 ^a	[58]
Mn ₃ O ₄ -PCR	Porous carbon rods (PCR)	0~4.0	174 ^a	[59]
PCR	VN-RGO	0~4.0	162 ^a	[60]
N-doped carbon	MnO + Graphene	1.0~4.0	127 ^a	[61, 62]

表 3 部分锂离子混合型电容器和锂离子电池的电解液体系

Tab. 3 Selected electrolyte systems for lithium ion hybrid capacitor and lithium ion battery

Positive electrode	Negative electrode	Lithium salt	Solvent	Ref.
AC	Hard carbon + Stabilized Li	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+DMC 1:1(w/w)	[67]
AC	Hard carbon	1.2 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+DEC 1:1 (v/v)	[68]
AC	Graphite	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+DMC 1:1 (w/w)	[34]
AC	Hard carbon	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+DMC+EMC 1:1:1 (v/v/v)	[36]
AC	Soft carbon	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	PC+ 2wt% VC	[64]
Nitrogen-doped hierarchical porous	Fe ₂ O ₃ @C	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+DEC 1:1(v/v)	[69]
25wt% LiMn ₂ O ₄ + 75wt% AC	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0.2 mol·L ⁻¹ Et ₄ NBF ₄ + 0.8 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+DMC+EMC 1:1:1 (w/w/w)	[63]
75wt% LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ + 25wt% AC	Graphite	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+DMC+EMC 1:1:1 (v/v/v)	[45]
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+EMC 3:7 (w/w) + 2wt% VC/FEC/ES+2wt%	[65]
LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	Graphite	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆	EC+EMC 3:7 (v/v)+ 2wt% PS	[66]

器用电解质盐的双功能电解液^[63];4)通过添加功能添加剂使电极材料表面形成稳定的钝化膜,防止负极石墨片层的剥落^[64]或提高正极的耐高电压性能^[65],添加剂包括碳酸亚乙烯酯(VC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和亚硫酸乙烯酯(ES);5)添加功能添加剂

提高器件高温性能^[66],如丙磺内酯(PS)、二氟二草酸硼酸锂(LiFOB)。部分锂离子混合型电容器和锂离子电池的电解液体系归纳如表3所示。

6 总结与展望

图17总结了双电层电容器(EDLC)、锂离子电

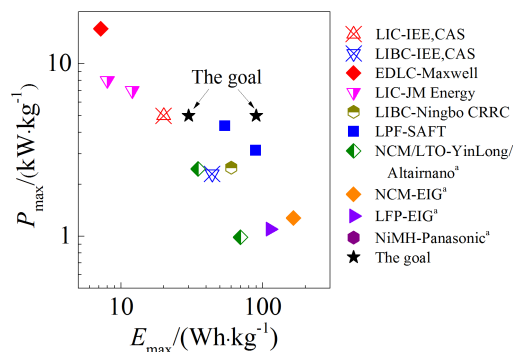


图 17 双电层电容器(EDLC)、锂离子电容器(LIC)、锂离子电池电容(LIBC)、锂离子电池(LPF, LTO/LNM, NCM)和镍/金属氢化物电池(NiMH)的最高能量密度与最大功率密度. 锂离子电池 LPF, NCM/LTO, NCM 分别代表 $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{graphite}$ 体系. a 数据引自文献^[70].

Fig. 17 Maximum energy density and Maximum power density plots of electrical double-layer capacitor (EDLC), lithium ion capacitor (LIC), lithium ion battery-type supercapacitor (LIBC), lithium ion battery (LPF, NCM/LTO, NCM, LFP), and nickel-metal hydride battery. Lithium ion battery LPF, NCM/LTO, NCM, represents $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{graphite}$ systems, respectively. a. Data from the literature^[70].

容器(LIC)、锂离子电池电容(LIBC)、锂离子电池(LPF, LTO/NCM, NCM, LFP) 和镍/金属氢化物电池(NiMH)的最高能量密度与最大功率密度. 双电层电容器具有良好的功率性能和高/低温性能, 安全性好, 循环寿命高等优点, 但双电层储能机制使其能量密度很难有大幅提高, 这很大程度上限制了双电层电容器应用的扩展. 作者课题组采用电容碳和预嵌锂负极制备锂离子电池, 实验室的原型器件能量密度可达 $20 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是双电层电容器的 2.5 倍, 功率密度和循环寿命与双电层电容器接近. 十三五期间国家超级电容器的发展目标是能量密度达到 $30 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 功率密度达到 $5 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在锂离子电池工艺稳定、成本降低后有望部分取代双电层电容器的市场, 在电力系统调频、风光电力并网、电动汽车、轨道交通和工程机械等领域发挥重要作用.

作者课题组在锂离子电池电容方面做了一些探索, 未预嵌锂的器件能量密度可达 $44 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 这项研究工作仍在进行中, 通过采用硬碳、软碳和

石墨烯复合材料等新材料以及预嵌锂/补锂新工艺等不断改进, 器件的能量密度和功率密度期望未来可达到 $90 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上. 能量密度和功率密度可比作“阿喀琉斯之踵”, 要兼顾两者之间的平衡, 必须使电池材料和电容材料有效复合、发挥协同效应, 同时, 材料的筛选、正/负电极容量与功率的匹配、预嵌锂/补锂工艺、新型电极材料与器件结构设计对于提高器件功率密度也至关重要.

致谢:

图 12 数据是在中科院物理研究所王兆祥研究员和申兰耀博士的帮助下取得的.

参考文献(References):

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [2] Zhang X, Zhang H, Li C, et al. Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications[J]. RSC Advances, 2014, 4(86): 45862-45884.
- [3] Hu C C. Important parameters of electrode materials in constructing supercapacitors of the asymmetric type[C]// International Conference on Advanced Capacitors, The Committee of Capacitor Technology & the Electrochemical Society of Japan, Osaka, Japan, May 27-30, 2013.
- [4] Cericola D, Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits [J]. Electrochimica Acta, 2012, 72:1-17.
- [5] Matsui K, Takahata R, Hato Y, et al. Lithium ion capacitor[P]. Japan, CN1954397A. 2007.04.25
- [6] Nansaka K, Taguchi M. Lithium ion capacitor[P]. Japan, CN103201803A. 2013.07.10
- [7] Zheng J P. High energy density electrochemical capacitors[P]. USA, CN 102971889A. 2013.03.13
- [8] Cao W J, Zheng J P. Li-ion capacitors with carbon cathode and hard carbon/stabilized lithium metal powder anode electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 213: 180-185.
- [9] Asanuma H, Inoue H, Maekawa Y, et al. Nonaqueous secondary battery having multiple-layered negative electrode [P]. Japan, CN1177417A. 1998.03.25
- [10] You C H(游从辉), Xu Y J(徐延杰), Cao F B(曹福彪), et al. Lithium ion battery and the Li-rich anode[P]. China, 103490041A. 2014.01.01
- [11] Utsunomiya T. Method of manufacturing lithium ion storage device[P]. CN 102738515A. 2012.10.17
- [12] Ando N, Kojima K. Electric storage device[P]. Japan, CN101350432A. 2009.01.21

- [13] Wu F(吴锋), Su Y F(苏岳锋), Chen S(陈实), et al. A method to pre-lithiate for lithium ion supercapacitor[P]. China (中国专利), CN101252043A. 2008.08.27
- [14] Park M S, Lim Y G, Kim J H, et al. A novel lithium-doping approach for an advanced lithium ion capacitor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(6): 1002-1006.
- [15] Zhang S S, Eliminating pre-lithiation step for making high energy density hybrid Li-ion capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 343: 322-328.
- [16] Han X, Han P, Yao J, et al. Nitrogen-doped carbonized polyimide microsphere as a novel anode material for high performance lithium ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 196: 603-610.
- [17] Zhang J, Wu H, Wang J, et al. Pre-lithiation design and lithium ion intercalation plateaus utilization of mesocarbon microbeads anode for lithium-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 156-164.
- [18] Shan X Y, Wang Y, Wang D W, et al. A smart self-regenerative lithium ion supercapacitor with a real-time safety monitor[J]. *Energy Storage Materials*, 2015, 1: 146-151.
- [19] Sun X, Zhang X, Zhang H, et al. High performance lithium-ion hybrid capacitors with pre-lithiated hard carbon anodes and bifunctional cathode electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 318-325.
- [20] Yuan M, Liu W, Zhu Y, et al. Electrochemical performance of pre-lithiated graphite as negative electrode in lithium-ion capacitors[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, 50(11): 1050-1057.
- [21] Sun X Z(孙现众), Ma Y W(马衍伟), Zhang X(张熊), et al. The pre-lithiation method for Li-ion capacitor[P]. China, CN105097293A. 2015.11.25.
- [22] Sun X Z(孙现众), Ma Y W(马衍伟), Zhang X(张熊), et al. The method to prepare Li-ion hybrid capacitor and the Li-ion hybrid capacitor[P]. China, CN104008893A. 2014.08.27.
- [23] Ping L N, Zheng J M, Shi Z Q, et al. Electrochemical performance of lithium ion capacitors using Li⁺-intercalated mesocarbon microbeads as the negative electrode[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(7): 1733-1738.
- [24] Zhang J, Shi Z, Wang C. Effect of pre-lithiation degrees of mesocarbon microbeads anode on the electrochemical performance of lithium-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125: 22-28.
- [25] Ping L N, Zheng J M, Shi Z Q, et al. Electrochemical performance of MCMB/(AC+LiFePO₄) lithium-ion capacitors[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58: 689-695.
- [26] Zhang S J(张世佳), Zhang X(张熊), Sun X Z(孙现众), et al. Effect of the pre-lithiation capacity of mesocarbon microbeads anode on the performances of a flexible package lithium ion capacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术)*, 2016, 5(6): 834-840.
- [27] Amatucci G G, Badway F, Du Pasquier A, et al. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148: A930-A939.
- [28] Yang B(杨斌), Fu G S(傅冠生), Chen Z R(陈照荣), et al. Preparation and performance of Li₄Ti₅O₁₂/AC hybrid capacitor[J]. *Battery Monthly(电池)*, 2015, 45(3): 149-152.
- [29] Dsoke S, Fuchs B, Gucciardi E, et al. The importance of the electrode mass ratio in a Li-ion capacitor based on activated carbon and Li₄Ti₅O₁₂[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 385-393.
- [30] Dong S, Wang X, Shen L, et al. Trivalent Ti self-doped Li₄Ti₅O₁₂: A high performance anode material for lithium-ion capacitors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 757: 1-7.
- [31] Leng K, Zhang F, Zhang L, et al. Graphene-based Li-ion hybrid supercapacitors with ultrahigh performance[J]. *Nano Research*, 2013, 6(8): 581-592.
- [32] Xu N, Sun X, Zhang X, et al. A two-step method for preparing Li₄Ti₅O₁₂-graphene as an anode material for lithium-ion hybrid capacitor[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(114): 94361-94368.
- [33] Xu N, Sun X, Zhao F, et al. The role of pre-lithiation in activated carbon/Li₄Ti₅O₁₂ asymmetric capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 236: 443-450.
- [34] Sivakkumar S R, Pandolfo A G. Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 65: 280-287.
- [35] Cao W J, Zheng J P. The effect of cathode and anode potentials on the cycling performance of Li-ion capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(9): A1572-A1576.
- [36] Sun X, Zhang X, Liu W, et al., Electrochemical performances and capacity fading behaviors of activated carbon/hard carbon lithium ion capacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235: 158-166.
- [37] Li C, Zhang X, Wang K, et al. Scalable self-propagating high-temperature synthesis of graphene for supercapacitors with superior power density and cyclic stability[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(7): 1604690.
- [38] Zeng F D, Ruan D B, Fu G S, Research progress of lithium ion capacitor industrial frontier technology[J]. *Chemistry(化学通报)*, 2015, 78(6): 518-524.
- [39] An Z X(安仲勋), Yan L L(颜亮亮), Xia H H(夏恒恒), et al. Reaearch progress and pilot application of lithium-ion

- capacitor[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2016, 35: 528-536.
- [40] Sun X, Zhang X, Wang K, et al. Temperature effect on electrochemical performances of Li-ion hybrid capacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19 (8): 2501-2506.
- [41] Wang B, Wang Q M, Xu B H, et al. The synergy effect on Li storage of LiFePO_4 with activated carbon modifications[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(43): 20024-20033.
- [42] Hu X B, Deng Z H, Suo J S, et al. A high rate, high capacity and long life ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{AC}$)/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid battery-supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187: 635-639.
- [43] Chen S L, Hu H C, Wang C Q, et al. ($\text{LiFePO}_4\text{-AC}$)/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid supercapacitor: The effect of LiFePO_4 content on its performance[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2012, 4(3): 033114.
- [44] Ruan D, Huang Y, Li L, et al. A $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{AC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{AC}$ hybrid battery capacitor with good cycle performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 1685-1690.
- [45] Sun X Z, Zhang X, Huang B, et al. ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 + \text{AC}$)/graphite hybrid energy storage device with high specific energy and high rate capability[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 243: 361-368.
- [46] Sun X Z, Zhang X, Huang B, et al. Effects of separators on electrochemical performances of electrical double layer capacitor and hybrid battery-supercapacitor[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(3): 485-491.
- [47] Aravindan V, Chuiling W, Madhavi S. High power lithium-ion hybrid electrochemical capacitors using spinel LiCrTiO_4 as insertion electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(31): 16026-16031.
- [48] Naoi K, Ishimoto S, Isobe Y, et al. High-rate nano-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (18): 6250-6254.
- [49] Naoi K, Ishimoto S, Miyamoto J I, et al. Second generation 'nanohybrid supercapacitor': evolution of capacitive energy storage devices[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9363-9373.
- [50] Zhang S, Li C, Zhang X, et al. High performance lithium-ion hybrid capacitors employing Fe_3O_4 -graphene composite anode and activated carbon cathode[J]. *ACS Applied Materials & Interface*, 2017: DOI: 10.1021/acsaami.7b03452.
- [51] Naoi K, Kisu K, Iwama E, et al. Ultrafast cathode characteristics of nanocrystalline- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /Carbon nanofiber composites[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(6): A827-A833.
- [52] Naoi K. Evolution of energy storage on the platform of supercapacitors[J]. *Electrochemistry*, 2013, 81(10): 775-776.
- [53] Kisu K, Iwama E, Onishi W, et al. Ultrafast nano-spherical single-crystalline $\text{LiMn}_{0.792}\text{Fe}_{0.198}\text{Mg}_{0.010}\text{PO}_4$ solid-solution confined among unbundled interstices of SGCNTs[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(48): 20789-20798.
- [54] Kisu K, Iwama E, Naoi W, et al. Electrochemical kinetics of nanostructure LiFePO_4 /graphitic carbon electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 72: 10-14.
- [55] Naoi K, Kisu K, Iwama E, et al. Ultrafast charge-discharge characteristics of a nanosized core-shell structured LiFePO_4 material for hybrid supercapacitor applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 2143-2151.
- [56] Naoi K, Kurita T, Abe M, et al. Ultrafast nanocrystalline- $\text{TiO}_2(\text{B})$ /carbon nanotube hyperdispersion prepared via combined ultracentrifugation and hydrothermal treatments for hybrid supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6751.
- [57] Iwama E, Kawabata N, Nishio N, et al. Enhanced electrochemical performance of ultracentrifugation-derived $\text{NC-Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$ composites for hybrid supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5398-5404.
- [58] Liu M, Zhang L, Han P, et al. Controllable formation of niobium nitride/nitrogen-doped graphene nanocomposites as anode materials for lithium-ion capacitors[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015, 32(11): 1006-1011.
- [59] Wang R, Liu P, Lang J, et al. Coupling effect between ultra-small Mn_3O_4 nanoparticles and porous carbon micro-rods for hybrid supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 6: 53-60.
- [60] Wang R, Lang J, Zhang P, et al. Fast and large lithium storage in 3D porous VN nanowires-graphene composite as a superior anode toward high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (15): 2270-2278.
- [61] Gu H, Zhu Y E, Yang J, et al. Nanomaterials and technologies for lithium-ion hybrid supercapacitors[J]. *Chem-NanoMat*, 2016, 2(7): 578-587.
- [62] Yang M, Zhong Y, Ren J, et al. Fabrication of high-power Li-ion hybrid supercapacitors by enhancing the exterior surface charge storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(17): 1500550.
- [63] Liu S Q, Liu S Q, Huang K L, et al. A novel Et_4NBF_4 and LiPF_6 blend salts electrolyte for supercapacitor battery[J].

- Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16 (4): 1631-1634.
- [64] Schroeder M, Winter M, Passerini S, et al. On the use of soft carbon and propylene carbonate-based electrolytes in lithium-ion capacitors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(8): A1240-A1245.
- [65] Qian Y, Niehoff P, Börner M, et al. Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ in half cells with Li metal counter electrode[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 31-40.
- [66] Deng B, Wang H, Ge W, et al. Investigating the influence of high temperatures on the cycling stability of a $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$ cathode using an innovative electrolyte additive[J]. Electrochimica Acta, 2017, 236: 61-71.
- [67] Cao W J, Shih J, Zheng J P, et al. Development and characterization of Li-ion capacitor pouch cells[J]. Journal of Power Sources, 2014, 257: 388-393.
- [68] Zhang J, Liu X, Wang J, et al. Different types of pre-lithiated hard carbon as negative electrode material for lithium-ion capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2016, 187: 134-142.
- [69] Yu X, Deng J, Zhan C, et al. A high-power lithium-ion hybrid electrochemical capacitor based on citrate-derived electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2017, 228: 76-81.
- [70] Burke A. Vehicle and renewable energy applications of supercapacitors: device characteristics and system considerations [C]//International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEE'Cap), Institute of Advanced Technology for Energy "Nicola Giordano" of the National Research Council (CNR-ITAE), Taormina, 3-7, June, 2013.

Lithium Ion Hybrid Capacitor with High Energy Density

SUN Xian-zhong^{1,2}, ZHANG Xiong^{1,2}, WANG Kai^{1,2}, MA Yan-wei^{1,2*}

(1. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Lithium ion hybrid capacitors are electrochemical energy storage devices combining the advantages of both Li-ion battery and electrochemical capacitor. They can be extensively used in many fields. However, the commercialization of lithium ion hybrid capacitor has been encountered several problems, e.g., the device structure design, the screening of materials, the pre-lithiation process, and the interface between electrolyte and electrode, etc. This review summarizes the recent research advances in lithium ion hybrid capacitor with high energy density, including the selection of the active materials in cathode/anode and the separator, the pre-lithiation method using the three-electrode structure, the high- and low-temperature performances, the capacity fading behaviors, the charge storage mechanisms and the device fabrication of lithium ion hybrid capacitor (including lithium ion capacitor and lithium battery-type supercapacitor). Finally, the perspectives and future developments of lithium ion hybrid capacitor are highlighted.

Key words: lithium ion capacitor; lithium ion battery-type supercapacitor; pre-lithiation process; energy storage mechanism; capacity fading behavior; high- and low-temperature performances