综述与专论

DOI：10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1026

有机介质体系锂离子电容器

叶成玉，颜冬，陆安慧，李文翠
（大连理工大学化工学院，辽宁 大连 116024）

摘要：锂离子电容器（lithium ion capacitor，LIC）是一种新型的电化学储能器件，可以填补锂离子电池和超级电容器两者之间的性能空白，是下一代高能量密度超级电容器的前进方向。本文首先介绍了锂离子电容器的储能原理分为电解液消耗机制、锂离子交换机制以及混合机制，并围绕高能量密度的有机介质体系锂离子电容器，着重阐述了各类电容及电池型正负极材料的性质特点、优化方向及其研究现状，指出不同材料的优缺点及改性方法。同时叙述了与产业应用相关的预嵌锂技术、隔膜、电解液以及体系匹配等方面的研究现状，总结归纳了这些部件的研究对于比能量、功率、安全、稳定性等性能的提升。在产业化应用方面，针对锂离子电容器不同于锂离子电池和传统超级电容器的性能指标，总结其在智能物流、起重机电源、机器人电源及轨道交通等方面独特的应用前景。最后展望了电极材料微观结构优化及功能集成、电解液专用化，预嵌锂成本进一步压缩、以及检测及原位表征方法的开发等锂离子电容器未来的发展方向。

关键词：锂离子电容器；电极材料；预嵌锂；体系匹配
中图分类号：O646.2；TM912.9 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-6613（2019）03-1283-14

Lithium ion capacitors with organic electrolyte

YE Chengyu，*YAN Dong*，*LU Anhui*，*LI Wencui*
(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024，Liaoning，China)

Abstract: The lithium ion capacitor (LIC) is a new type of electrochemical energy storage device. It can fill the performance gap between supercapacitors and lithium ion batteries. Therefore, it is the way forward for the next generation of high energy density supercapacitors. This review first introduces the energy storage mechanisms of LIC, which are divided into electrolyte consumption mechanism, lithium ion exchange mechanism and a hybrid mechanism. Then, it focuses on the research progress of lithium ion capacitor with high energy density in organic electrolyte systems and elaborates on the characteristics, optimization direction and research status of various types of cathode and anode materials. It also points out advantages and drawbacks as well as modification ways of different materials and describes the pre-lithiated technology, separators, electrolytes, and system matching, which are relevant to industrial applications and summarizes these aspects′ impacts on the improvement of the performances of LIC such as specific energy, power density, safety, stability, *etc*. The unique application prospects in intelligent equipment, energy recovery, transportation, are generalized according to LIC performance, which is better

收稿日期：2018-05-17；**修改稿日期**：2018-07-25。
基金项目：国家科学自然基金（21776041）。
第一作者：叶成玉（1995—），女，硕士研究生，研究方向为锂离子电容器。E-mail：ycy950705@mail.dlut.edu.cn。颜冬（1993—），男，博士研究生，研究方向为锂离子电容器。E-mail：yandong0418@mail.dlut.edu.cn。
通信作者：李文翠，教授，博士生导师，研究方向为炭基高性能超级电容器的制备及应用。E-mail：wencuili@dlut.edu.cn。
引用本文：叶成玉，颜冬，陆安慧，等. 有机介质体系锂离子电容器[J]. 化工进展, 2019, 38(3): 1283-1296.
Citation：YE Chengyu, YAN Dong, LU Anhui, et al. Lithium ion capacitors with organic electrolyte[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(3): 1283-1296.

than those of LIBs and supercapacitors. Finally, it looks forward to the future development of electrode structure optimization and functional integration, electrolyte specialization, cost reduction of pre-lithiation, and development of detection and *in-situ* characterization methods.

Keywords: lithium ion capacitor; electrode materials; pre-lithiation; system matching

伴随着化石能源的大量使用以及人类消费需求的不断增长，能源短缺和环境污染问题日趋严重，研究和开发节能减排、能源有效利用以及二次能源捕集等技术成为实现可持续发展的必经之路。电化学储能器件作为电能与化学能之间转化的重要中间载体，近年来在电动汽车、可再生能源储存及智能电网调节等领域得到快速发展。其中，锂离子电池作为一种二次电池，它主要依靠锂离子在正极和负极之间来回嵌入脱出来进行充放电，也被称为“摇椅电池”。由于高容量的氧化还原反应及有机电解液稳定的电化学窗口使其具有优良的能量密度，在移动电子器件及电动汽车等领域备受关注；但在脱嵌锂过程中，正负极材料会发生不可逆的结构及相转变，大大降低了锂离子电池的循环寿命。同时电化学反应及锂离子固相扩散的动力学有一定限度，这使得锂离子电池难以实现较大的功率性能，难以满足某些高功率负载的需求。传统超级电容器，又称双电层电容器，其能量存储过程由电极与电解质之间形成的双电层实现，属于物理过程。由于电荷在电极表面的吸脱附高度可逆，对电极材料几乎没有影响，其循环寿命远远大于锂离子电池；并且双电层的充放电速度远远大于锂离子电池电极反应速度，因此具有较高的功率密度。传统超级电容器通常应用于大功率输出的场合，但极低的能量密度限制了其应用范围。锂离子电容器（LIC），又称锂离子混合型超级电容器，是一种电池及电容相杂化的非对称型超级电容器，通常是由一极为电容型材料，另一极为电池型材料搭配组成，最初主要包括以多孔炭为电容正极，钛酸锂、石墨或硬炭为电池负极的体系，后来研究者们将其演变包括电池//电容型[$LiFePO_4$//AC[1]、$Li_3V_2(PO_4)_3$//AC[2]]以及电池+电容//电池型（AC/$LiFePO_4$//AC[3]）等搭配，在本文中将以上体系均称为锂离子电容器。

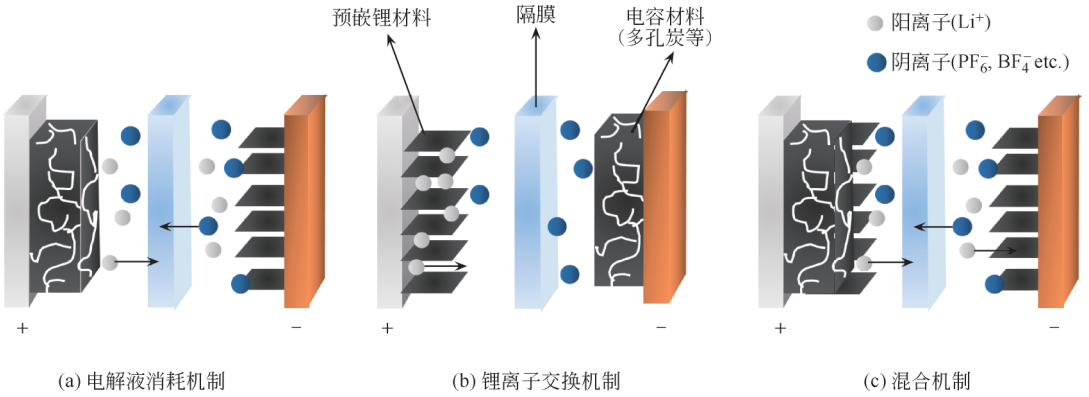
锂离子电容器作为下一代超级电容器的前进方向，是一种结合了锂离子电池与超级电容器双重储能机制的新型储能器件，同时兼具以上二者各自的一部分优点。在功率密度和循环稳定性方面均优于锂离子电池，而能量密度比传统超级电容器至少高两倍以上，可弥补二者之间的性能空白，能够满足一些领域中用电器对电源功率密度和能量密度的整体要求。锂离子电容器根据电解液的溶剂分类可分为有机介质体系及水介质体系，其中有机介质体系的电化学稳定窗口更宽，能量密度远高于水介质体系，更符合锂离子电容器未来发展需求，同时在商业化锂离子电容器中也被广泛采用。本文根据国内外学者目前关注的研究热点，基于有机介质体系，围绕锂离子电容器的储能原理、体系分类、正负极材料的选用及改性以及体系的匹配等方面进行了阐述和讨论。

1 锂离子电容器的储能原理

由于锂离子电容器的电容-电池杂化特性，电极材料往往在锂离子电池的嵌锂材料和超级电容器的电容材料之间进行正负极搭配组合或在单电极中混合使用，因此器件的能量储存过程包含了可逆嵌脱锂反应和电解液离子在固体表面的静电吸脱附过程。其中，前者在锂离子电池材料体相中发生，后者在高比表面积的电容材料表面发生。在能量密度方面，由于电池材料的引入，拓宽了电化学窗口，提高了能量密度，但由于含有容量较低的电容材料，其能量密度低于锂离子电池。在功率密度方面，由于一极具有动力学相对缓慢的锂离子电池材料，锂离子电容器的功率密度较超级电容器稍低，但与锂离子电池相比，功率密度和快速充放电能力都得到了显著的提升[4]。在锂离子电容器中，各项性能往往由短板的一极决定。因此，锂离子电容器的功率性能受限于电池材料中缓慢的锂离子体相扩散，而能量密度受限于储能位点较少的双电层电容材料，这些是LIC电极材料进一步改性的研究依据。

根据充电过程是否消耗电解液，郑宗敏等[5]将锂离子电容器的充放电机制分为电解液消耗机制、锂离子交换机制和混合机制3种（图1）。

（1）电解液消耗机制　如图1(a)所示，当电容器充电时，电解液中的阴离子在扩散和电场的共同作用下迁移并吸附在正极表面。与此同时，电解液中的Li^+向负极方向迁移，嵌入到负极材料中，电



(a) 电解液消耗机制　　(b) 锂离子交换机制　　(c) 混合机制

图 1　锂离子电容器储能原理

子通过外电路由正极转移到负极。放电时，以上过程按反向进行。该体系的正极采用电容活性材料(例如活性炭)，负极采用能可逆嵌脱锂的材料，其中典型的体系包括活性炭//石墨体系、活性炭//钛酸锂体系等。

(2)锂离子交换机制　如图 1(b)所示，充电时，正极材料中的 Li^+脱出并在电容活性负极的表面吸附，产生双电层电容，放电过程反之。该体系的正极一般为锂离子嵌入化合物，负极为电容活性材料。因为电解质在充放电过程中只发挥传输锂离子的作用，所以浓度保持不变，这与锂离子电池的“摇椅式”反应类似。该机制锂离子电容器典型的体系包括：锰酸锂//活性炭体系等。

(3)混合机制　如图 1(c)所示，充电时，正极材料中的 Li^+脱出进入电解液并向负极迁移，在负极形成嵌锂化合物，同时正极电容活性材料表面吸附电解液中的阴离子。放电时，Li^+从负极材料脱出，部分重新嵌入正极，使正极恢复嵌锂态，另一部分 Li^+则进入电解液中，与正极材料表面脱附的阴离子形成电荷平衡。该体系的特点是：正极材料为电容活性材料和嵌锂化合物的混合物，负极为嵌锂材料。其中，典型的锂离子电容器体系包括活性炭-磷酸铁锂//中间相碳微球体系、活性炭-锰酸锂//钛酸锂体系等。混合机制相当于将两种材料并联，有时也被称为电容型锂离子电池，能够帮助抑制大电流脉冲对体系的影响，在一些短时大功率应用领域已经得到了实际应用。

电解液消耗机制还可以按照是否需要预嵌锂分为两类。其中，需要预嵌锂的锂离子电容器一般负极电位较低，电容器电压窗口较高，容易获得较高的能量密度，在有机体系下较为常见，符合高能量密度锂离子电容器的发展需要；无需预嵌锂的体系一般首次库仑效率很高，但电压窗口受到SEI膜形成的限制，所以能量密度一般达不到电解液消耗机制，但成本较低，普及起来相对容易。

2　锂离子电容器的研究现状

锂离子电容器混合了能可逆嵌脱锂的锂离子电池活性材料和基于双电层机理的电容活性材料，两种材料各种电化学性能彼此互补。由于电荷储存活性位点的位置不同，在表面储存电荷的电容材料在容量上往往远低于在材料体相内储存电荷的电池材料。在可逆性方面，电化学反应的可逆性远低于基于静电吸附的电容机制，因此电容材料的倍率性能和稳定性远高于电池材料。将二者混合虽然提高了器件的综合性能，但上述性质造成了正负极材料在容量及功率都存在不匹配的问题，这也是LIC在材料设计选用以及正负极搭配方面所需解决的核心问题。除了电极材料以外，电解液种类及配方、预嵌锂方式、隔膜以及体系的匹配等其他因素也同样影响锂离子电容器的综合性能。

2.1　正极材料

锂离子电容器正极既可以使用电容型材料又可以使用嵌锂型材料，或将二者混合使用。其中，电容型材料主要以高比表面积的碳基材料为主，其制备工艺与研究方法同常见的水介质超级电容器材料十分相似。当采用碳基电容材料时，由于较低的容量密度，更高的比表面积、优良的导电性、发达的孔道结构是其追求的主要物理性质。然而，高比表面积和发达的孔道结构往往增加了碳材料的缺陷，降低了导电性，对电化学性能的发挥造成影响。此外，常作为锂离子电池正极的嵌锂型材料具有较高的质量比容量，但较差的导电、缓慢的锂离子晶间扩散速度和材料的结构稳定性不佳制约了电容器的

循环稳定性和功率密度。两类材料在容量、倍率及稳定性等方面的表现各有优劣，下面将针对二者所包含的各种材料分类加以介绍及分析。

2.1.1 碳基正极材料

（1）活性炭 活性炭的孔隙发达、比表面积大，具有优良的双电层储能特性，基于电解液离子在炭壁表面可逆的静电吸附来实现能量储存，是最早采用的超级电容器活性材料。由于原材料来源广泛、价格相对低廉，活性炭是目前最常用的锂离子电容器正极材料。由于表面储能始终难以比及体相储能的容量密度，容量较低的正极往往会使其成为全电容器的容量短板。为了提高能量密度，提高比表面积是活性炭制备研究的重中之重，研究者们通过使用不同的物理/化学活化法及调变活化参数，在炭壁表面制造丰富的微孔和介孔以获得高比表面积，以获得高容量的正极材料。Jain 等[6]用物理和化学水热法对椰壳进行炭化活化处理得到的活性炭作为正极，负极为钛酸锂，组装出的锂离子电容器比能量可达 69W·h/kg，其工作电压范围为 1~3V，循环稳定性良好，充放电循环 2000 次后仍保持较高的容量。郭华军等[7]用水热法制得剑麻纤维活性炭材料，并以该材料为正极，组装的锂离子电容器质量比能量可达 110W · h/kg，比功率可达 5700W/kg。Shi 等[8]通过电纺丝技术合成了具有多孔结构和较高石墨化程度的活性炭纳米纤维，并作为正极材料，与碳包覆的 Fe_3O_4 负极组装成的锂离子电容器，具有 103.7W·h/kg 的能量密度，此时功率密度为 4687.5W/kg。目前，商品化活性炭的比表面积约为 700~2200m^2/g，在有机电解液中比电容为 50~120 F/g。在文献中，采用正极为活性炭，负极为嵌锂化合物的锂离子电容器体系最为常见。

（2）石墨烯 石墨烯是一种二维碳材料，理论比表面积高达 2630m^2/g，具有优异的导电性，是非常理想的电容活性材料。然而，石墨烯的 π−π 堆叠效应导致其实际比表面积较低，并且化学法制备的石墨烯往往含有大量的含氧官能团，不仅影响导电性，而且在高电压下会促进电解液的氧化分解，导致容量的快速衰减。开发和改进石墨烯的制备方法是其作为锂离子电容器正极材料的研究重点。Jang 等[9]将化学还原氧化石墨烯材料作为正极，使用锂离子电解液，组装出的锂离子电容器能量密度理论上可达 160W·h/kg，功率密度可达 100kW/kg。Zhang 等[10]组装的锂离子电容器正极采用三维石墨烯基多孔炭材料，负极选用石墨烯的氧化物，电解液为 1.0mol/L 的 $LiPF_6$−EC/DMC/DEC 溶液，结果表明，其工作电压最高可以达到 4.2V，比能量最高可达 148.3W·h/kg，比功率可达 7800W/kg，循环稳定性良好。宗军等[11]组装的锂离子电容器正极材料为振实密度较高的氧化石墨烯，在 50mA/g 的电流密度下能达到 120mA·h/g；在 100mA/g 的电流密度下，比容量能稳定在 85mA·h/g 左右。氧化石墨烯的比容量高于活性炭，这是因为除了双电层以外，含氧官能团还提供了额外的赝电容，但同时氧化石墨烯导电性差，倍率性能不佳，并且此种赝电容提供的容量并不稳定。杂原子掺杂可改变材料的物理、化学性质，杂原子掺杂引入的缺陷和活性位有利于增加储锂的容量，从而提高电化学性能。Song 等[12]定向构建了 S、N 共掺杂的石墨烯（SNDG），同时作为锂离子电容器的负极和正极，其最大的功率密度和能量密度分别可达到 13.548kW/kg 和 143W·h/kg。

（3）模板炭 用普通活化方法制备的炭材料难以精准地控制材料内部的孔道结构，采用软硬模板法可实现对孔径和杂原子含量的准确调控。Yu 等[13]用软模板法制备了含氮多孔炭和石墨烯的纳米复合材料，将其作为正极，负极为预嵌锂的石墨材料，获得了较好的导电性和倍率性能，在工作电压区间 2.2 ~ 4.2V 内，质量比能量达 80W·h/kg，并且在 4000 次充放电循环后容量能够保持 93%。本文作者课题组[14]采用管状有序介孔炭 CMK−5 作为正极，负极采用在介孔炭中浸渍负载的 SnO_2，以此组装的锂离子电容器体系在 200W/kg 的功率密度下获得了 110W·h/kg 的能量密度。综合考虑，模板法的主要问题在于软硬模板的价格较高，开发具有实际应用价值的模板是这种方法未来研究的方向。

2.1.2 嵌锂型正极材料

嵌锂型正极材料包括含锂金属氧化物和聚阴离子化合物两种，具有比电容型材料更高的容量，缺点是循环稳定性和倍率相对较差。就研究潜力而言，聚阴离子化合物由于自身结构特点具有良好的稳定性、安全性能和环境友好性，更符合锂离子电容器所针对的应用需求。嵌锂型正极材料的改性方式主要包括控制材料微观形貌、包覆碳材料及掺杂其他原子，但当采用嵌锂型正极材料时，负极多采用高比表面积的电容型材料，由于 SEI 膜生成电位的限制，电容器的电压窗口往往无法突破 3V，使体系的能量密度相对较低。

（1）含锂过渡金属氧化物 锂离子电池中研究

最早的正极材料之一就是含锂过渡金属氧化物，其分子式为$LiMO_x$（M=过渡金属，Co，Ni，Mn等）。按照晶体结构不同，可将其分为层状结构和尖晶石结构。毕文英[15]用高温固相法制备的$LiMn_2O_4$具有尖晶石结构，将其用作锂离子电容器的正极材料，负极选用活性炭，体系的质量比容量可达30.8mAh/g，当电流密度从50mA/g增大到200mA/g，容量保持率为95.3%。杨柳等[16]采用溶胶凝胶法合成$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，将其用作锂离子电容器的正极，并以活性炭为负极，对该电容器进行电化学性能测试，发现调整正负极质量比和控制充放电截止电压能有效改善电容器性能。

（2）聚阴离子化合物　聚阴离子化合物被认为是最有前景的下一代锂电正极材料，其分子通式为$Li_xM_y(XO_4)$（M=金属；X=Si，P，S，Mo，W等）。Karthikeyan等[17]采用两步固相法合成Li_2CoPO_4F用于锂离子电容器的正极，比能量可达47W · h/kg，循环性能好，在1.1A/g的充放电条件下，3万次循环后，容量保持率为92%。该课题组采用固相法合成炭包覆的$LiMnSiO_4$，并将其作为正极，负极选用多孔炭，该锂离子电容器的质量比能量可达54W·h/kg，比功率达1500W/kg，充放电循环1000次后容量为初始容量的85%[18]，这一数值相比锂离子电池有较大提高，但对锂离子电容器而言仍相差较远。Satish等[2]研究了炭包覆的$Li_3V_2(PO_4)_3$分别作为锂离子电容器的正、负极时的电化学性能，结果表明，该材料做正极时的性能优于作为负极时的性能。杨梦[19]研究了Co含量对$LiFePO_4$电化学性能的影响，结果表明，$LiFe_{0.96}Co_{0.04}PO_4$/C//AC体系的锂离子电容器性能最佳，比功率最大可达到1050.5W/kg，最大比能量为51W·h/kg。

2.2　负极材料

在锂离子电容器负极材料方面，多数采用嵌入型锂离子电池负极材料，而采用活性炭等电容材料的研究较为少见。这是由于电解液在电位小于1V（*vs* Li/Li^+）时会在电极表面发生还原分解生成SEI膜，导致具有高比表面积的活性炭会造成较大的不可逆容量损失，大幅度限制负极的最低工作电位，从而限制了全电容器的电压上限。对于嵌入型负极材料有如下几点要求：具有良好的导电性；锂离子在材料体相中扩散快；结构稳定，能够满足长期的循环要求；嵌锂碳、钛酸锂、纳米硅负极、金属氧化物等材料是目前在文献中被广泛报道的一些负极材料，其中钛酸锂和碳负极材料在实际应用中最具有商业化前景，纳米硅负极由于极高的容量有望成为下一代LIC负极材料。

（1）碳负极材料　石墨由于具有平坦的嵌锂平台和极低的嵌锂电位而成为锂离子电池工业应用最广的碳负极材料，当外来的原子、分子插入其范德瓦尔斯间隙时，会形成石墨层间化合物。在锂化石墨中，LiC_6是由锂原子嵌入石墨层间形成，其最大理论质量比容量可达372mA · h/g[20]。Sivakkumar等[21]研究了不同类型商业石墨的电化学性能，发现减小石墨层的厚度能在一定限度上提升锂离子电容器的倍率性能；减小石墨颗粒的尺寸也能提高其倍率性能，但会增加不可逆的容量损失。

天然石墨的问题在于，在大电流下，其各向异性的性质容易造成表面析锂反应，安全性差，同时扩散路径长，倍率性能不理想。而中间相碳微球不仅具有石墨类材料的一般特征，在形态和结构方面还具有其他独特的优势：较小的比表面积能够减少因SEI膜形成造成的不可逆容量损失，间接地提高了电池的电化学性能；球状结构使其堆积密度大，从而填充得更紧密，电池的体积比容量更高，同时能实现大电流充放电；有利于锂离子脱嵌的层状平行排列结构；这些优势使其成为石墨化碳中最具代表性的成员之一。平丽娜等[22]以预锂化的中间相碳微球为负极，活性炭为正极，进行锂离子电容器的组装。该锂离子电容器工作电压区间为1.5~3.8V，最高质量比能量可达97.9W·h/kg，但功率密度依然有所不足，这可能与石墨较低的锂离子扩散系数有关。郭雪飞[23]组装的锂离子电容器正极为活性炭，负极为中间相碳微球，在50mA/g的充放电条件下，放电比容量为30.4mA·h/g，首次充放电效率能够达到91.6%。

相比高度结晶化的石墨，无定形的硬炭材料具有更大的层间距，其锂离子扩散系数高，有利于快速发生锂离子的嵌入脱出反应，可实现大电流放电，且嵌锂电位低，原材料来源广泛，是一种理想的锂离子电容器负极材料。硬炭具有斜坡式的充放电曲线，虽然比石墨组装成的全电容器能量密度有所下降，但避免了析锂，提高了安全性。硬炭一般是高分子聚合物热解后得到的炭，属于难石墨化炭。常见的硬炭有树脂炭、炭黑、有机聚合物热解炭等。刘嫄嫄等[24]以预锂化硬炭和活性炭分别做锂离子电容器的负极和正极，该体系的质量比能量最高可达97.2W·h/kg，比功率可达5412W/kg，在1A/g的充放电条件下循环1000次后，能量保持约

91.2%。李钊等[25]在硬炭中加入介孔石墨烯与炭黑复合的导电剂后与活性炭正极组装的锂离子电容器，其表现出较高的能量性能和功率性能以及优异的循环稳定性。

总的来说，碳材料由于较低的嵌锂电位、稳定的结构和较高的理论容量，作为负极时相比钛酸锂能够获得较高的能量密度，但因为SEI膜导致首次库仑效率较低的问题往往需要预嵌锂，使得器件的制作工艺复杂。除此之外，石墨由于过低的嵌锂电位，大电流下容易极化造成锂枝晶，安全性能还有待提高。

（2）钛酸锂　钛酸锂（$Li_4Ti_5O_{12}$）具有优良的离子扩散系数（$2\times10^{-8}cm^{-2}\cdot s^{-1}$，比石墨负极高一个数量级）、独特的零应变特性、较高的首次库仑效率、工作温度范围宽（−30 ~ 60℃）等优点，是锂离子电容器负极材料的研究热点之一。但是该电极材料的电子导电性较差，同时离子扩散系数还不能满足对其倍率性能的更高要求。针对电子导电性差的问题，主要通过使其与高导电性碳复合的方法解决。Xu 等[26]将钛酸锂与具有良好导电性的石墨烯材料复合，并以该材料作为锂离子电容器的负极，正极采用活性炭，该锂离子电容器体系的可逆比容量达80mA·h/g。Ye 等[27]以3D多孔石墨烯为正极，采用$Li_4Ti_5O_{12}$−C材料为负极，考察了正负极材料最优的质量比为2，该锂离子电容器在650W/kg功率密度下达到最高能量密度为72W·h/kg，工作电压区间为1.0~3.0V，此外，当比功率8.3kW/kg时，质量比能量最高可达40W·h/kg。提高钛酸锂离子扩散系数的方法主要有两种，一种是通过表面修饰和离子掺杂增强离子扩散，提高电导率，从而加速电荷转移反应；另一种是制备纳米级的钛酸锂材料，缩短锂离子在固体中的扩散路径。Zhang 等[28]研究了焙烧温度和石墨烯添加量对多孔钛酸锂负极的影响，发现在低温（600℃）烧结可获得具有多孔微结构的钛酸锂细颗粒，随着温度升高，钛酸锂的电化学性能降低；石墨烯添加剂的加入能增大钛酸锂的表面积，孔体积以及导电性。碳纳米管（CNTs）由于其优良的电子导电性和机械强度被广泛应用于电化学储能设备，因此碳纳米管的加入也能提高钛酸锂负极的电化学性能，同时碳纳米管能限制钛酸锂体积改变，对钛酸锂负极高电流密度下的电化学性能有所改善。Lee 等[29]以LTO/CNTs为负极，活性炭为正极，结果表明，加入3%的CNTs时，组装的锂离子电容器性能较好，在195.4W/kg的功率密度下，能量密度可达84.2W·h/kg。然而，钛酸锂的本质缺陷是嵌锂电位相对较高，这限制了锂离子电容器能量密度的提升。

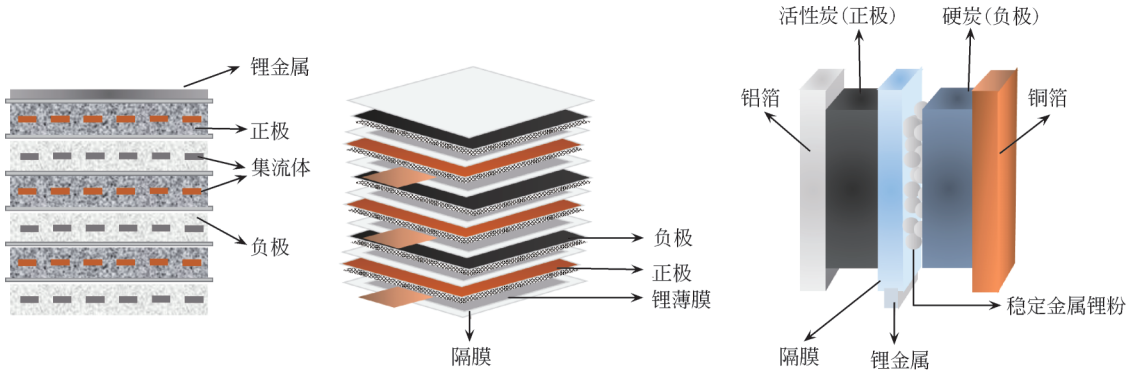
（3）过渡金属氧化物　过渡金属氧化物负极材料是指3d族过渡金属（Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Sn等）与氧元素组成的化合物，嵌锂机理一般是基于锂离子与氧化物可逆的转化反应或锂化合金化反应，由于它们极高的理论比容量而倍受研究者们关注。但由于此类材料一般属于半导体，导电性能较差，且嵌脱锂过程体积变化大，材料在循环过程中容易粉化衰退[30]。研究者们往往通过设计均匀分散的微观结构来克服材料稳定性差的问题；将纳米材料和高导电材料有效复合，增加材料的导电性；纳米化结构不仅能够使其与电解质充分接触，而且可以缩短电子和锂离子的传输路径，同时构造非锂离子固相扩散控制的赝电容反应。Yang 等[31]将MnO与石墨烯复合并且MnO纳米晶均匀分散3D结构中，作为负极时其循环伏安曲线的峰电流呈现出近似电容的行为，在功率密度高达25kW/kg时，全电容的能量密度仍可达到83.25W·h/kg。Zhang 等[32]合成Fe_3O_4−石墨烯材料作为负极，正极采用活性炭，组装成软包型锂离子电容器后，在45.4kW/kg的高功率密度下可获得60.5W·h/kg，这可能与石墨烯的高导电率、大比表面积的性质有关。Yu 等[33]分别以廉价的柠檬酸镁及柠檬酸锰制备了氮掺杂的多孔炭正极和Fe_2O_3@C负极，在比功率为368W/kg和9200W/kg时，得到的能量密度分别为65W·h/kg和31W·h/kg，在1A/g的条件下1000次循环的容量保持率约为84.1%，其性能低于前面二者，这可能是由于纳米化程度不足以及没有使用昂贵的高导电性石墨烯材料。An 等[34]以介孔的氮掺杂炭胶囊（HNC）为正极，将Fe_3O_4纳米颗粒填充的HNC作为负极，在28kW/kg的高比功率下，能量密度仍可达95W·h/kg，这是由于自下而上法制备的15nm单分散Fe_3O_4纳米颗粒被碳层均匀地包覆，从而促进了负极的倍率性能及循环稳定性。Zhao 等[35]以生物质为前体，制备了二维片状炭正极，并在纳米片上浸渍获得了MnO−C负极，虽然浸渍法也能获得纳米化的颗粒，但不均匀的粒径影响了负极倍率性能，使其在20kW/kg的功率下，仅能发挥30W·h/kg的能量密度。另外，氧化钼[36]、氧化钨[37]等过渡金属也同样受到了研究者的关注。除了倍率及稳定性问题，由于嵌脱锂过程的应变较大、转化机理的反应可逆性低，过渡金属氧化物负极的存在严

重的电位滞后现象，造成全电容的能量效率相对较低，这也大大影响了此类材料的实际应用。

（4）纳米化硅　硅电极材料由于具有低的嵌锂电位（<0.5V *vs* Li/Li^+）和较高的理论比容量（>3500mAh/g），能够降低负极的质量，是理想的下一代锂离子电池负极材料。与锡基负极类似，其嵌锂机理是基于锂离子与硅的合金化反应，硅负极的主要问题也是嵌脱锂过程中较大的体积变化造成的容量损失和较低的导电性导致其倍率性能受到限制。将硅的限制在一定的尺寸以下（纳米化）及包覆缓冲物质能够有效避免嵌锂过程中应力带来的粉碎，获得良好的循环稳定性。由于硅负极和过渡金属氧化物负极存在相似的问题，硅负极的优化思路与过渡金属氧化物类似。Yi 等[38]制备了硼掺杂的硅基负极，将纳米 Si 封装在无定形 SiO_2 网络中，以多孔炭为正极，组装出的锂离子电容器具有良好的循环稳定性和倍率性能，工作电压范围为 2.0~4.5V，在 1229W/kg 的功率密度下，比能量为 128W·h/kg。即使硅基负极的结构稳定性相对较低，但在一些研究中，由于正负极质量比大于电荷平衡的质量比，负极并不会全充全放，因而嵌锂的膨胀率低于其理论膨胀率，也会获得相对优良的全电容循环稳定性。同理，在该正负极质量比下，由于纳米硅负极的容量高，在相同功率密度的前提下，对其倍率性能要求也相对较低。考虑其极高的理论容量和合适的嵌锂电位，纳米硅负极对于高能量型锂离子电容器具有一定的研发前景。

2.3　预嵌锂工艺

预嵌锂工艺是将首次库仑效率较低的负极用于锂离子电容器中的非常重要的制作环节，由于工艺复杂，成本相对较高，是锂离子电容器大规模商品化的主要限制因素，因此寻找有效的预嵌锂技术对于锂离子电容器至关重要。导致首次库仑效率低的主要原因往往是由于：在首次充放电过程中，负极在较低的电位下表面会形成 SEI 膜，并且负极发生了一定量的不可逆嵌锂，这些都消耗了电解液中的锂离子，使电解液本体中锂离子浓度降低，导致电容器的电化学性能大幅度衰减。防止体系中锂离子浓度降低的最直接有效的方法是将一定量的锂预先嵌入到炭负极材料中，因此也被称为预嵌锂工艺。最初预嵌锂的方式主要是将负极与锂金属短路，使锂离子自发地进入负极材料之中。如图 2(a)所示，日本富士重工将一片锂箔放置在与最外层负极相对的位置，电极集流体为多孔金属箔，锂离子则通过集流体在电极层叠单元的负极材料中嵌入。但是该方法对环境的要求比较严格，并且难以控制锂的嵌入量及嵌入的均一性[39]。三星电机株式会社研究出了一种通过隔膜进行预嵌锂的方法，如图 2(b)所示[32]。隔膜表面沉积的一层锂薄膜由真空气相沉积法制得，再将其与负极直接接触，该方法能有效提高预嵌锂的效率。如图 2(c)所示，Cao 等在硬炭负极材料表面辊压上一层具有钝化膜的稳定金属锂粉（SLMP）作为锂源，正极采用活性炭，组装成锂离子电容器单体[4]。该过程相比于富士重工使用锂金属箔的方法对制作环境的要求更低，只需要在干燥环境下进行即可。钝化锂粉是通过滴乳液法将金属锂粉与硅油混合而成的，含有 97% 的金属锂及 3% 的碳酸锂钝化层。可以提供大约 3600mA · h/g 的容量，是目前最经济有效的预嵌锂方法。主要通过提前在电池浆料中混合及涂覆及碾压在极片上的方式实现预嵌锂[40]。除了使用金属锂作为预嵌锂的锂源将其嵌入到负极外，Zhang[41]提出原位锂化的概念，即在电容器正极引入富锂的金属氧化物作为锂源，当首次充放电循环中，额外的锂离子从正极脱出进



(a) 富士重工专利[39]　(b) 三星电机专利[32]　(c) 稳定金属锂粉（SLMP）法[4]

图 2　3 种预嵌锂方式

入负极，即可完成锂化。除此之外，Zhang[42]还在正极活性炭材料中引入少量Li_2S，以石墨为负极，进行原位锂化，在活性炭表面含氧官能团的作用下，Li_2S不可逆释放Li^+，大部分S形成稳定的SCs，另一小部分S最终氧化成Li_2SO_4，结果表明，生成的SCs和Li_2SO_4并不会显著影响正极的性能，但大量使用富锂金属氧化物或Li_2S都会占据正极的质量，导致电容器能量密度降低，所以最好在首次库仑效率相对较高的负极中进行。

与此同时，研究者们还对预嵌锂工艺进行了研究，锂源的选择及引入、嵌锂方式、嵌锂程度等同样影响锂离子电容器后续的电化学性能。刘嫄嫄等[24]以不同预锂化时间的硬炭为负极，组装出锂离子电容器，并比较其比容量。发现比容量随着预锂化时间增加先增大后减小，并且最佳预锂化时间为15h。张世佳等[43]研究了不同嵌锂量的中间相碳微球在软包装锂离子电容器中的性能，发现电容器基于活性物质质量的比能量最高为83.7W·h/kg，此时负极的预嵌锂容量为200mA·h/g。在120C的充放电倍率下，比能量为40.3W·h/kg，比功率达8835.4W/kg。在倍率为20C时，经过500次充放电循环之后，比能量保持约91.6%，1000次充放电循环之后，比能量为初始值的86.5%。袁美蓉等[44]分别用短路嵌锂方式、恒电流单次嵌锂、恒电流三次嵌锂方式研究了不同嵌锂方式对锂离子电容器性能的影响。结果表明，在电压区间为0.05 ~ 2V时，以0.05C嵌锂速率恒电流循环三次为最佳嵌锂工艺。Ren等[45]采用三次恒电流充放电的方式对石墨烯纳米片（GNSs）进行预嵌锂，并最后控制70%的锂离子进入电极材料并组装出锂离子电容器，其在222.2W/kg的比功率下，比能量为61.7W·h/kg。

2.4 隔膜和电解液

目前研究者们关注的重点主要集中在电极材料方面，与电解液及隔膜有关的报道相对较少。现阶段，锂离子电容器往往采用锂离子电池的隔膜和电解液，但由于在倍率和自放电等方面比锂离子电池要求更高，因此将隔膜和电解液合理选用并加以改进是锂离子电容器未来实现大规模应用的必经之路。

2.4.1 隔膜

电池、双电层电容器及混合型电池-电容器等储能器件的重要组成元件都包括隔膜，其实际作用是将正负极相隔离，使他们电子绝缘，同时多孔的结构为液态电解质中的离子传输提供了通路。在保证低自放电的前提下，选择孔隙较大及润湿能力好的隔膜能够降低LIC的等效串联电阻（ESR），提高功率性能，但目前为止，关于隔膜在锂离子电容器中的应用研究还很少。孙现众等[46]采用1mol/L $LiPF_6$锂离子电解液，制备的锂离子电容器体系为$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$-AC//石墨，分别研究了该电容器使用4种不同隔膜时的性能。结果表明，锂离子电容器的隔膜采用无纺布聚丙烯毡隔膜和多孔聚丙烯隔膜时的比容量比用其他隔膜高约20%，而采用纤维素纸隔膜时，电容器的自放电率最高。

2.4.2 电解液

锂离子电池常用的锂盐-碳酸酯基有机溶剂电解液是目前被锂离子电容器广泛研究和使用的电解液，在此基础上研究新的电解质和溶剂体系以及采用新型添加剂能够改善锂离子电容器的电化学性能。对于锂离子电容器的电解液，首先要同时满足超级电容器和锂离子电池的工作原理要求（含有锂离子，且阴离子电容性能良好），其次要具有良好的导电性和较宽的电势窗口，兼顾稳定的SEI膜生成，才能实现锂离子电容器的高功率特性、高能量特性及安全特性[47]。

刘胜奇等[48]以$LiMn_2O_4$-AC材料为正极，负极采用钛酸锂，研究了季铵盐Et_4NBF_4对该体系电容器性能的影响。结果发现，当Et_4NBF_4与$LiPF_6$浓度比为4∶1时，即含量分别为0.8mol/L和0.2mol/L时，在4C的充放电倍率下，锂离子电容器循环5000次后容量保持率为96.23%，这说明季铵盐Et_4NBF_4的加入能有效优化电容器的性能。颜亮亮等[49]制备的LIC正极材料为$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$，并以活性炭为负极，研究了溶质$Et_4NBF_4$和$LiBF_4$在乙腈电解液中的配比对该体系性能的影响。结果表明，在电容器的线性放电区间内，容量随着电解液中$LiBF_4$和Et_4NBF_4比值的增大逐渐变大，循环稳定性变好，当电解液采用1mol/L的$LiBF_4$/AN时性能最好。

锂离子电容器中液态电解质容易发生电解质的泄漏，导致严重的安全问题，因此准固态锂离子电容器也吸引了研究者的目光。张一凡等[50]制备的含硼聚合物电解质P(GMA-*co*-OEGMA)-B具有良好的力学性能和耐热性，电位区间大，离子电导率可达1.63×10^{-3}S/cm。Wang等[51]以Li_3VO_4-碳纳米纤维为负极，电化学剥离石墨烯为正极，合成锂离子导电凝胶聚合物作为电解质，组装成的锂离子电容器能量密度为110W·h/kg，并有良好的循环性能。与全

固态电解质和传统液态电解质相比，该电解质在使用中可以避免易燃易爆、漏液等安全性问题，且电导率在室温下较高，能满足锂离子电容器应用的要求。

2.5　体系的匹配

体系的匹配包括正负极材料及电解液的选用匹配以及正负极质量的匹配。作为一种不对称全电容器，锂离子电容器可以通过正、负电极材料的搭配及电解液的选用来实现电化学性能优化，而合理的正负极质量匹配是发挥其全部性能的关键。本文作者对不同体系下的锂离子电容器性能进行了总结和对比（表1），可以发现，即使是相同种类电极材料的锂离子电容器，性能也会有所不同。同时不同搭配体系的最高和最低截至电压也有所不同，这与正负极各自的工作电位及电解液的电压窗口有关。

合理考虑不同正负极的优缺点，进行取优补短的搭配组合，是锂离子电容器材料匹配的中心思想。总的来说，电池型活性材料的特点是容量大、倍率低、稳定性不佳，而电容型活性材料的特点是容量小、倍率高、稳定性优良，基于短板效应，全电容器性能往往由其短板的一极决定。因此，依照“木桶效应”来选用正负极材料，避免正负极的某一性能（容量、稳定性等）相差过大导致的短板限制，是优化锂离子电容器综合性能的主要原则。王亚彬等[52]分别制备了 $LiMn_2O_4$-AC//AC、$LiFePO_4$-AC//AC、$LiMn_2O_4$-AC//$Li_4Ti_5O_{12}$-AC 和 $LiFePO_4$-AC//$Li_4Ti_5O_{12}$-AC 体系的锂离子电容器，对其进行电化学性能进行研究，结果显示：电化学性能最佳的体系为 $LiFePO_4$-AC//$Li_4Ti_5O_{12}$-AC，当工作电压为3.2V 时，比能量可达 124.6W·h/kg，比功率为461.7W/kg，库仑效率为93.1%。毕文英[15]组装的锂离子电容器正极为 $LiMn_2O_4$，负极为活性炭 YK，电解液分别为 1mol/L $LiPF_6$/(EC+EMC+DMC)和 Li_2SO_4 水溶液，结果表明水系锂离子电容器体系在容量上与有机系已相差不大，但其大电流充放电性能明显较差，循环寿命也更短。除此之外，基于能量计算

表1　不同体系锂离子电容器性能总结

电极材料	电解液	电压/V	比能量/W·h·kg^{-1}	比功率/kW·kg^{-1}	文献
磷酸钒锂-炭//活性炭	$LiPF_6$-EC/DEC	1~3	27	0.325	[2]
活性炭//钛酸锂	$LiPF_6$-EC/DMC	1~3	69	0.38	[6]
活性炭//硬炭	$LiPF_6$-EC/DMC/DEC	2~4	110	5.7	[7]
活性炭//四氧化三铁	$LiPF_6$-EC/DEC	2~4.5	103.7	4.687	[8]
石墨烯//氧化石墨烯	$LiPF_6$-EC/DMC/DEC	1.8~4.2	148.3	7.8	[9]
多孔炭-石墨烯//石墨	$LiPF_6$-EC/DEC	2.2~4.2	80	352	[11]
硫氮共掺杂石墨烯//硫氮共掺杂石墨烯	$LiPF_6$-EC/DEC	1.5~4.5	143	13.548	[12]
介孔炭//二氧化锡-炭	$LiPF_6$-EC/DMC/EC	0~4.5	110	2.96	[14]
氟磷酸钴锂//活性炭	$LiPF_6$-EC/DMC	0~3	47	1.607	[17]
硅酸锰锂//多孔炭	$LiPF_6$-EC/DMC	0~3	54	1.5	[18]
活性炭//中间相碳微球	$LiPF_6$-EC/DEC	1.5~3.8	97.9	0.53	[22]
活性炭//硬炭	$LiPF_6$-EC/DEC	2~4	97.2	5.412	[23]
活性炭//硬炭	$LiPF_6$-EC/DMC/DEC	2~4	81.1	22.3	[24]
多孔石墨烯// 钛酸锂-炭	$LiPF_6$-EC/DMC	1~3	72	8.3	[26]
活性炭//钛酸锂-碳纳米管	$LiPF_6$-EC/DMC	1.5~2.8	84.2	0.195	[28]
多孔氮掺杂炭//氧化锰-石墨烯	$LiPF_6$-EC/EMC/DMC	1~4	83.25	25	[30]
活性炭//四氧化三铁-石墨烯	$LiPF_6$-EC/DMC/DEC	1~4	120	45.4	[31]
多孔炭//三氧化二铁@炭	$LiPF_6$-EC/DEC	1~4	65	9.2	[32]
多孔氮掺杂炭//四氧化三铁@炭	$LiPF_6$-EC/EMC/DMC	1~4	185	28	[33]
碳纳米片//氧化锰-炭	$LiPF_6$-EC/DMC	1~4	100	20	[34]
多孔炭//B-Si/SiO_2/C	$LiPF_6$-EC/DMC/DEC	2~4.5	128	9.704	[37]
活性炭//中间相碳微球	$LiPF_6$-EC/DMC/DEC	2~4	83.7	8.8	[41]
活性炭//石墨烯纳米片	$LiPF_6$-EC/EMC/DMC	2~4	61.7	0.222	[44]
石墨烯//钒酸锂-碳纳米纤维	$LiClO_4$-EC/DMC/DEC	0~3.8	110	3.87	[50]
磷酸铁锂-活性炭//钛酸锂-炭	$LiPF_6$-EC/DMC/DEC	0~3.2	124.6	0.46	[51]

公式，综合考虑正负极材料的充放电电位，促使全电容器电压的最大化利用，能够获得较高的能量密度。

与锂离子电池和超级电容器不同，锂离子电容器正负极材料的比容量和倍率性能往往相差较大，其正负极材料质量比不能仅仅基于正负极材料的理论容量计算，但目前对于不同锂离子电容器体系的质量配比还没有统一的计算方法，研究者们往往通过大范围地改变质量比例进行筛选测试。Wang 等[53]研究了电容器的活性炭正极和石墨负极之间的质量比对其容量和循环寿命的影响，结果表明活性炭对石墨的质量比越大，单体电容越大，然而循环性能变差。Dsoke 等[54]研究了在锂离子电容器中，正极活性炭与负极碳酸锂的质量比的重要性。发现，当 $m_+ : m_-$=0.72 时，锂离子电容器表现出 31 W·h/L 的最高能量密度，几乎是质量比为 4.17 时的 10 倍，并且其循环寿命约为质量比为 4.17 时的 4.8 倍。

锂离子电容器的正负极质量配比的原则应该是基于锂离子电池的配比原则改进而来的。首先要正负极总容量相等或相近，这需要通过半电池法测得的正负极质量比容量来预估正负极质量比。但同时还要考虑到嵌锂材料相对严重的高倍率容量衰减及长循环容量衰减问题，因而嵌锂材料的质量相对于预估质量需要过量，其过量的程度与嵌锂材料倍率性能及稳定性有关，可以通过三电极考察体系来精准表征。三电极考察体系（包括实验室模拟电池、软包电池）是在原有的正负极基础上增加金属锂参比电极，通过参比电极监测正负极的电位循环范围及其长循环变化趋势，获得性能衰减的具体原因，能够指导正负极质量比的优化。

3 锂离子电容器的应用及发展趋势

作为一种新型储能器件，锂离子电容器能同时满足高能量密度和高功率密度的要求。相比传统超级电容器和锂离子电池，锂离子电容器的有如下几个优点[55]。

（1）锂离子电容器的功率性能优于锂离子电池，能量性能优于传统超级电容器。

（2）锂离子电容器的安全性能比锂离子电池更高，使用寿命更长。

（3）锂离子电容器的温度性能好，能适应绝大多数的工作环境，自放电相比传统超级电容器小。

（4）锂离子电容器的充放电效率高，充放电时间远远低于锂离子电池，其快速充放电能力与超级电容器几乎相当。

3.1 锂离子电容器的应用

尽管锂离子电容器的相关研究还不够成熟，尤其在国内仍处于起步阶段，但当前已有公司研制的锂离子电容器在诸多领域开始了示范应用，如智能物流[56]、轨道交通[57]、新能源汽车等领域。

（1）智能物流领域　LIC 由于具有比传统超级电容器更高的体积及质量能量密度，有望被广泛应用在智能物流领域。由于其极佳的快充快放性能，能够大大提升无人搬运车的运行速度（加速度 6m/s²）及充电速度（15 ~ 20s），全程无需更换电池，提高物流效率。同时，锂离子电容器具有超长的使用寿命，可以为企业减少使用及维护成本，这是锂离子电池所无法实现的。

（2）轨道交通领域　轨道交通中储能型再生制动能量回收技术由于其特有的优势受到了广泛的关注。锂离子电容器具有能量储存和释放速度快的优点，其功率密度高，在能量回收系统中替代车载制动电阻，在短时间内吸收车辆制动时产生的能量，能起到稳定电压、节约能源、提高列车运行和牵引特性等作用。同时，使用温度范围宽、自放电低等优点提高了运行中的安全性和可靠性。与传统超级电容器相比，锂离子电容器的能量密度更高，能够降低设备的占地面积，提升节能效率。同时 LIC 还可被用于储能式充电站，利用 LIC 可慢充快放的特点，无需对现有的电网进行较大改动，即可满足有轨电车快速充电的要求。

（3）电动汽车领域　高功率密度、高比能量、低成本、倍率性能好、安全性能高等特点是电动汽车对电源系统基本的要求。若要简单地提高动力二电池电源系统的功率及安全性能，可将其与锂离子电容器并联组成混合型电源系统，且能降低成本，同时满足电动汽车的经济和技术要求。其中电动汽车正常行驶所需的能量由二次电池供给，锂离子电容器则为电动汽车的加速和爬坡提供瞬间的大功率。相比于传统超级电容器，锂离子电容器的自放电低，并且能更多地储存电动汽车制动时产生的再生能量，使电动汽车在行驶时获得的起步速度和加速度更大，从而增强其爬坡能力。

（4）其他领域　在电网调频领域[58]，LIC 与锂离子电池、超级电容以及铅炭电池相比较，在体积、寿命、高功率三大方面具有绝对优势，体积小能够减少整个系统的设计成本以及占地成本，长寿命能

够保证整个系统长时间的运行，高功率的特性非常适合短时高电流放电工况。在轮胎式起重机方面，与锂离子电池体系相比较，LIC的绝对优势在于体积重量、循环寿命、高功率放电方面。其体积、重量仅为锂离子电池的80%左右，循环寿命是锂离子电池的2倍，对于需要频繁充放电的港口起重机能够起到良好的节能效应。在机器人电源领域[59]，电源需要满足多种严苛的工况要求，LIC具有高体积及能量密度、快充能力、极宽的温度窗口以及免维护等性能，相比其他传统电源具有独特的应用优势。

3.2　锂离子电容器的发展趋势

虽然针对锂离子电容器的研究日益增多，但从商品化角度来讲，锂离子电容器还不够成熟。尤其针对高性能电极材料的开发、锂离子电容器专用电解液的研究、预嵌锂工艺的优化以及单体性能的测试等方面仍需要大量研究来促进其商品化[60]。

(1)高性能电极材料的开发　目前，研究者们一般采用常见的锂离子电池负极材料作为锂离子电容器的负极，在此基础上针对锂离子电容器高功率、长循环的性能进行改进。现阶段商业化LIC负极一般以石墨及无定形碳为主，开发低成本、高能量密度、长循环寿命的负极材料是未来的主流方向。硅负极具有较大的理论比容量，能够满足锂离子电容器未来高能量密度的发展要求，但是具有充放电过程中粉化剧烈、导电性差、倍率性能不佳等缺陷，往往需要与碳材料进行复合，从纳米层次精准构造和复合针对LIC性能特点的负极材料是未来的研究方向。

在正极材料方面，容量和操作电压仍然是限制能量密度提升的一个关键因素，而活性炭材料比表面积的提升空间有限，同时过高比表面积会带来低导电性等问题，无法满足锂离子电容器未来的发展需求。通过引进赝电容（包括碳材料中的有益杂原子和纳米化电池材料）是解决正极容量问题的新方案，但赝电容毕竟属于电化学反应，循环稳定性还有待提高。

(2) 锂离子电容器专用电解液的研究　目前电极材料和制作技术是锂离子电容器的研究热点，但电解液也是决定锂离子电容器能量密度的重要因素。若要进一步提高其电化学性能，不能仅仅采用常规的锂离子电池电解液，研制针对锂离子电容器性能要求所优化的专用电解液是其商品化过程中的重中之重。开发含锂量高、离子电导率高的电解液是未来锂离子电容器电解液重要的研究方向。同时需要研究开发新型添加剂，提高循环寿命和安全性，改善高低温性能，以满足其大电流充放电的特性以及应对恶劣的工作条件。

(3)预嵌锂工艺的优化　由于正极不含锂离子，LIC比锂离子电池在成本方面的主要增加了预嵌锂工艺来弥补负极的不可逆容量损失。在各种预嵌锂方法中，电化学预嵌锂及真空沉积锂等方式难以实现大批量生产，而原位锂化或加入过锂化金属氧化物的方法会影响器件的能量密度。涂覆钝化锂粉由于同电解液有限的副反应以及仅需干燥间的操作环境，是现阶段最为经济和吸引人的方法。从研究及开发角度，钝化锂粉未来仍有一些问题需要解决：钝化锂粉依然占据了一定的死体积，钝化锂粉喷洒及混料的均匀性还有待优化；引入金属锂对于电容器安全性的影响；钝化锂粉的成本还有待下降等问题。

(4)检测及表征方法的开发　锂离子电容器虽然集锂离子电池和超级电容器的优点于一体，但它仍非常有别于此两者。由于对锂离子电容器的研究还不够成熟，针对该储能器件的性能检测方法目前还不完善，评价锂离子电容器的储能性能的方法可以以锂离子电池和超级电容器的评测方法为参考，开发专门用于检测锂离子电容器储能性能的方法，对于正确评价其单体电容器性能有着重要意义。在电化学测试手段方面，传统的测试方法主要是通过半电池测试获得电容侧或电池侧电极的电化学性能，对于面向实际应用的全电容器测试方法还有待开发。而锂离子电容器作为一种不对称电容器可以参考锂离子电池，引入三电极体系（包括在模拟电池或软包电池中），在循环过程得到实时的电化学信息，这对于全电容器的电化学性能考察具有重要意义。在材料研究方面，现阶段的原位表征手段（XRD、拉曼光谱等）往往无法满足锂离子电容器快速充放的要求，未来开发能够快速采样的表征技术及基于单体（软包电池等）的测试模具能够使原位表征更接近现场的实际情况。

4　结语

综上所述，LIC作为一种介于锂离子电池和超级电容器之间的混合型储能器件，虽然诞生时间不长，但其市场需求日益增加，应用领域不断扩展。从市场方面考虑，LIC主要面向替代能量密度较低的传统超级电容器。近期来看，以石墨化碳及无定

形碳（硬碳及软碳）做负极，活性炭做正极的搭配，仍将是商业化LIC的主流搭配方式，但未来深入了解全电容器性能衰减和受限原因及有针对性地发掘和完善更多的材料搭配体系，将是LIC性能进一步突破的主要途径。在保证功率密度的前提下，特别需要提高LIC的能量密度，通过材料复合及构筑材料微观形貌的方法进一步优化正负极材料，弥补二者之间的动力学不匹配，尽可能将提高其实际器件的能量密度至60W·h/kg以上。在功率密度方面，加强功率型隔膜的开发、提高锂离子在负极的固相扩散速度以降低电容器等效电阻，同时能够提高电容器循环寿命。在电解液及隔膜方面，研发专用化电解液及隔膜是未来商业化的主要趋势，而优化负极SEI膜稳定性、提高电解液高电压稳定性或者采用聚合物电解质有利于LIC的安全性能。随着锂离子电池的规模化生产的提高，LIC的成本也有望进一步下降。相比锂离子电池，LIC在生产上主要增加了预嵌锂过程，降低以钝化锂粉为代表的一系列预嵌锂工艺的成本，进一步取代双电层电容器和部分特殊用途的锂离子电池，能够促进其规模化生产的扩大。促进LIC性能多样化的开发，由于一般商业化LIC的寿命能够达到30万次以上，针对一些无需过高寿命的应用领域，可以通过牺牲部分循环性能来提高LIC的能量密度及功率密度，实现全寿命周期的利益最大化。

参考文献

[1] 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 Environ. Sci., 2016, 9(6): 2143-2151.

[2] SATISH R, ARAVINDAN V, LING W C, et al. Carbon-coated $Li_3V_2(PO_4)_3$ as insertion type electrode for lithium-ion hybrid electrochemical capacitors: an evaluation of anode and cathodic performance[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 310-317.

[3] BÖCKENFELD N, KÜHNEL R S, PASSERINI S, et al. Composite $LiFePO_4$/AC high rate performance electrodes for Li-ion capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(8): 4136-4142.

[4] 张进, 王静, 时志强. 炭基锂离子电容器的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(6): 807-815.
ZHANG J, WANG J, SHI Z Q. Research progress of carbon-based lithium ion capacitor[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(6): 807-815.

[5] 郑宗敏, 张鹏, 阎兴斌. 锂离子混合超级电容器电极材料研究进展[J]. 科学通报, 2013, 58(31): 3115-3123.
ZHENG Z M, ZHANG P, YAN X B. Progrss in electrode materials for lithium ion hybrid supercapacitor[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(31): 3115-3123.

[6] JAIN A, ARAVINDAN V, JAYARAMAN S, et al. Activated carbons derived from coconut shells as high energy density cathode material for Li-ion capacitors[J]. Scientific Reports, 2013, 3(1): 3002.

[7] 郭华军, 杨哲伟, 王志兴, 等. 一种剑麻纤维活性炭的制备方法及该剑麻纤维活性炭在锂离子电容器中的应用: CN 106365163 A [P]. 2017-02-01.
GUO H J, YANG Z W, WANG Z X, et al. Preparation of sisal fiber activated carbon and its application in lithium ion capacitor: CN 106365163 A [P]. 2017-02-01.

[8] SHI R Y, HAN C P, XU X F, et al. Electrospun N-doped hierarchical porous carbon nanofiber with improved graphitization degree for high performance lithium ion capacitor[J]. Chemistry: A European Journal, 2018, 24(41): 10460-10467.

[9] JANG B Z, LIU C G, NEFF D, et al. Graphene surface-enabled lithium ion-exchanging cells: next-generation high-power energy storage devices[J]. Nano Letters, 2011, 11(9): 3785-3791.

[10] ZHANG T F, ZHANG F, ZHANG L, et al. High energy density Li-ion capacitor assembled with all graphene-based electrodes[J]. Carbon, 2015, 92: 106-118.

[11] 宗军, 刁玉琦, 丁飞, 等. 锂离子电容器用氧化石墨正极材料研究[J]. 电源技术, 2017, 41(4): 592-594.
ZONG J, DIAO Y Q, DING F, et al. Study on cathode material of graphite oxide in lithium-ion capacitor[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2017, 41(4): 592-594.

[12] SONG X Y, MA X L, NING G Q, et al. The orientation construction of S and N dual-doped discoid-like graphene with high-rate electrode property[J]. Applied Surface Science, 2018, 442: 467-475.

[13] YU X L, ZHAN C Z, LV R, et al. Ultrahigh-rate and high-density lithium-ion capacitors through hybriding nitrogen-enriched hierarchical porous carbon cathode with prelithiated microcrystalline graphite anode[J]. Nano Energy, 2015, 15: 43-53.

[14] QU W H, HAN F, LU A H, et al. Combination of a SnO_2-C hybrid anode and a tubular mesoporous carbon cathode in a high energy density non-aqueous lithium ion capacitor: preparation and characterisation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(18): 6549.

[15] 毕文英. $LiMn_2O_4$/AC体系电化学混合电容器的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
BI W Y. Study on $LiMn_2O_4$/AC electrochemical hybrid capacitor[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.

[16] 杨柳, 齐力, 王宏宇. 活性炭/$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$电容器性能及活性炭负极的劣化分析[J]. 应用化学, 2015, 32(11): 1327-1334.
YANG L, QI L, WANG H Y. Properties of activated carbon / $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ capacitors and degradation analysis of activated carbon anode[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2015, 32(11): 1327-1334.

[17] KARTHIKEYAN K, AMARESH S, KIM K J, et al. A high performance hybrid capacitor with Li_2CoPO_4F cathode and activated carbon anode[J]. Nanoscale, 2013, 5(13): 5958-5964.

[18] 曲文慧. 高比能量锂离子电容器的构筑及其电化学性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
QU W H. Construction of lithium ion capacitor with high specific energy density and its electrochemical performance[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.

[19] 杨梦. 基于磷酸铁锂/多孔炭体系的锂离子电容器电极材料的性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
YANG M. The performance of electrode materials of lithium ion capacitors based on the system of lithium ion phosphate/porous carbon [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.

[20] 平丽娜. 石墨负极锂离子电容器性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.

PING L N. Study on performance of lithium-ion capacitor using graphite as negative electrode[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.

[21] SIVAKKUMAR S R, NERKAR J Y, PANDOLFO A G. Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(9): 3330-3335.

[22] 平丽娜, 郑嘉明, 时志强, 等. 以预锂化中间相碳微球为负极的锂离子电容器的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(7): 1733-1738.
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] 郭雪飞. AC/$Li_4Ti_5O_{12}$电化学混合电容器性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
GUO X F. Study on performance of AC/$Li_4Ti_5O_{12}$ electrochemical hybrid capacitor[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.

[24] 刘嫄嫄, 时志强, 乔志军, 等. 大容量锂离子电容器用锂化硬炭负极[J]. 化学工业与工程, 2015, 32(6): 36-40.
LIU Y Y, SHI Z Q, QIAO Z J, et al. High energy lithium ion capacitor with pre-lithiated hard carbon anode[J]. Chemical Industry and Engineering, 2015, 32(6): 36-40.

[25] 李钊, 孙现众, 李晨, 等. 介孔石墨烯/炭黑复合导电剂在锂离子电容器负极中的应用[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(6): 1264-1272.
LI Z, SUN X Z, LI C, et al. Application of mesoporous graphene/carbon black composite conductive additive in lithium-ion capacitor anode[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(6): 1264-1272.

[26] XU N S, SUN X Z, ZHANG X, et al. A two-step method for preparing $Li_4Ti_5O_{12}$ - graphene as an anode material for lithium-ion hybrid capacitors[J]. Royal Society of Chemistry, 2015, 5: 94361-94368.

[27] YE L, LIANG Q H, LEI Y, et al. A high performance Li-ion capacitor constructed with $Li_4Ti_5O_{12}$/C hybrid and porous graphene macroform[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 174-178.

[28] ZHANG X, LU C X, PENG H F, et al. Influence of sintering temperature and graphene additives on the electrochemical performance of porous $Li_4Ti_5O_{12}$ anode for lithium ion capacitor[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 1237-1247.

[29] LEE B G, LEE S H, AHN H J, et al. High performance hybrid supercapacitors using granule $Li_4Ti_5O_{12}$ / Carbon nanotube anode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 748: 882-888.

[30] 张宇斐. 新型过渡金属化合物液相制备及其电化学储能性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2017.
ZHANG Y F. Synthesis of novel transition metal compounds in liquid phase and their performance in energy storage[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2017.

[31] YANG M, ZHONG Y R, REN J J, et al. Fabrication of high-power Li-ion hybrid supercapacitors by enhancing the exterior surface charge storage[J]. Adv. Energy Mater., 2015, 5: 1500550.

[32] ZHANG S J, 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 Apple. Mater. Interfaces, 2017, 9 (20): 17136-17144.

[33] YU X L, DENG J J, ZHAN C Z, et al. A high-power lithium-ion hybrid electrochemical capacitor based on citrate-derived electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2017, 228: 76-81.

[34] AN C H, LIU X Z, GAO Z, et al. Filling and unfilling carbon capsules with transition metal oxide nanoparticles for Li-ion hybrid supercapacitors: towards hundred grade energy density[J]. Science China Materials, 2017, 60(3): 217-227.

[35] ZHAO Y M, CUI Y P, SHI J, et al. Two-dimensional biomass-derived carbon nanosheets and MnO/carbon electrodes for high-performance Li-ion capacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 15243-15252.

[36] FLEISCHMANN S, ZEIGER M, QUADE A, et al. Atomic layer-deposited molybdenum oxide/carbon nanotube hybrid electrodes: the influence of crystal structure on lithium-ion capacitor performance[J]. Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(22): 18675-18684.

[37] XU J, LIAO Z H, ZHANG J B, et al. Heterogeneous phosphorus-doped WO_{3-x}/nitrogen-doped carbon nanowires with high rate and long life for advanced lithium-ion capacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 6916-6921.

[38] YI R, CHEN S, SONG J X, et al. High-performance hybrid supercapacitor enabled by a high-rate Si-based anode[J]. Advanced Functional Materials. 2014, 24: 7433-7439.

[39] 安仲勋, 颜亮亮, 夏恒恒, 等. 锂离子电容器研究进展及示范应用[J]. 中国材料进展, 2016, 35(7): 528-536.
AN Z X, YAN L L, XIA H H, et al. Research progress and pilot application of lithium-ion capacitor[J]. Materials China, 2016, 35(7): 528-536.

[40] ARAVINDAN V, LEE Y S, MADHAVI S. Best practices for mitigating irreversible capacity loss of negative electrodes in Li-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(17): 1602607.

[41] 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.

[42] ZHANG S S. A cost-effective approach for practically viable Li-ion capacitors by using Li_2S as an *in situ* Li-ion source material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(27): 14286-14293.

[43] 张世佳, 张熊, 孙现众, 等. 中间相炭微球负极预嵌锂量对软包装锂离子电容器性能的影响[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(6): 834-840.
ZHANG S J, ZHANG X, SUN X Z, et al. Effect of the pre-lithiation capacity of mesocarbon microbeads anode on the performances of a flexible packaging lithium ion capacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(6): 834-840.

[44] 袁美蓉, 刘伟强, 朱永法, 等. 负极预嵌锂方式对锂离子电容器性能的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 14-16.
YUAN M R, LIU W Q, ZHU Y F, et al. Influence of Li intercalation mode on the performance of lithium ion capacitors[J]. Materials Review, 2013, 27(8): 14-16.

[45] REN J J, SU L W, QIN X, et al. Pre-lithiated graphene nanosheets as negative electrode materials for Li-ion capacitors with high power and energy density[J]. Journal of Power Sources, 2014, 264: 108-113.

[46] 孙现众, 张熊, 黄博, 等. 隔膜对双电层电容器和混合型电池-超级电容器的电化学性能的影响[J]. 物理化学学报, 2014, 30(3): 485-491.
SUN X Z, ZHANG X, HUANG B, et al. Effects of separator on the electrochemical performance of electrical double-layer capacitor and hybrid battery-supercapacitor[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(3): 485-491.

[47] LI B, ZHENG J S, ZHANG H Y, et al. Electrode materials, electrolytes, and challenges in nonaqueous lithium-ion capacitors[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1705670.

[48] 刘胜奇. 混合盐($LiPF_6$+Et_4NBF_4)用于超级电容电池($LiMn_2O_4$+AC/$LiTi_5O_{12}$)电解液的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
LIU S Q. Blend Salts ($LiPF_6$+Et_4NBF_4) used in electrolyte for super-capacitor batteries ($LiMn_2O_4$ + AC / $LiTi_5O_{12}$) [D]. Changsha: Central South University, 2012.

[49] 颜亮亮, 安仲勋, 吴明霞, 等. 不同电解质对$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/AC超级电容器性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(9): 19-22.
YAN L L, AN Z X, WU M X, et al. Influences of different electrolytes

on performance of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/AC supercapacitor[J]. Electronic Components & Materials, 2013, 32(9): 19-22.

[50] 张一凡, 袁平, 杨佩瑜, 等. 新型锂离子超级电容器用聚合物电解质研究[J]. 上海航天, 2017, 34(3): 148-154.
ZHANG Y F, YUAN P, YANG P Y, et al. Study on polymer electrolyte for lithium ion supercapacitor[J]. Aerospace Shanghai, 2017, 34(3): 148-154.

[51] WANG F, LIU Z, YUAN X, et al. A quasi-solid-state Li-ion capacitor with high energy density based on Li_3VO_4 / Carbon nanofibers and electrochemically-exfoliated graphene sheets [J]. J. Mater. Chem. A, 2017, 5(28): 14922-14929.

[52] 王亚彬, 聂俊平, 李文生, 等. 锂盐/活性炭混合电极电池-电容器研究[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(9): 64-69.
WANG Y B, NIE J P, LI W S, et al. Lithium salt /activated carbon hybrid electrode capacitor-battery[J]. Electronic Components & Materials, 2016, 35(9): 64-69.

[53] WANG H, YOSHIO M. Performance of AC/graphite capacitors at high weight ratios of AC/graphite[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177: 681-684.

[54] 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 $Li_4Ti_5O_{12}$[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 385-393.

[55] 张进. 高比能锂离子电容器的设计与电化学性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
ZHANG J. Design of high specific energy lithium ion capacitors and its electrochemical performance[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2016.

[56] 上海展枭新能源科技有限公司. 智能装备[EB/OL]. http://www.capenergycn.com/blank 13.html. 2018-07-21.
Shanghai Capenergy Technology Co., Ltd. Intelligent equipment[EB/OL]. http://www.capenergycn.com/blank 13.html. 2018-07-21.

[57] 上海展枭新能源科技有限公司. 轨道交通[EB/OL]. http://www.capenergycn.com/nav/9/html. 2018-07-21.
Shanghai Capenergy Technology Co., Ltd. Rail transit[EB/OL]. http://www.capenergycn.com/nav/9/html. 2018-07-21.

[58] 上海展枭新能源科技有限公司. 储能[EB/OL]. http://www.capenergy.com/blank 12.html. 2018-07-21.
Shanghai Capenergy Technology Co.,Ltd. Energy storage[EB/OL]. http://www.capenergy.com/blank 12.html. 2018-07-21.

[59] 上海展枭新能源科技有限公司. 新兴业务[EB/OL]. http://www.capenergycn.com/blank 131.html. 2018-07-21.
Shanghai Capenergy Technology Co., Ltd. Emerging business[EB/OL]. http://www.capenergycn.com/blank 131.html. 2018-07-21.

[60] 曾福娣, 阮殿波, 傅冠生. 锂离子电容器产业前沿技术研究进展[J]. 化学通报, 2015, 78(6): 518-524.
ZENG F D, RUAN D B, FU G S. Research progress of lithium capacitor industrial frontier technology[J]. Chemistry, 2015, 78(6): 518-524.