

# 锂离子电容器电极材料的研究进展

杨恩东<sup>1,2,3</sup>, 许检红<sup>1,2,3</sup>, 丁佳佳<sup>2</sup>, 丁继华<sup>3</sup>, 刘立忠<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>上海亿金电子技术有限公司, 上海

<sup>2</sup>南通江海储能技术有限公司, 江苏 南通

<sup>3</sup>南通江海电容器股份有限公司, 江苏 南通

<sup>4</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年9月2日; 录用日期: 2023年10月26日; 发布日期: 2023年11月1日

## 摘要

锂离子电容器作为一种新型非对称电容器, 在电极材料上结合使用了锂离子电池的负极材料和超级电容器的正极材料, 具有比锂离子电池更高的功率密度和更长的循环次数, 比超级电容器更高的能量密度, 可满足实际应用中负载对电源系统电化学性能的整体要求, 有望应用于电动汽车、电气设备、军事和航空领域等高能大功率型的电子产品设备。本文旨在介绍锂离子电容器在电极材料方面的研究进展和提出实现商业化过程中面临的瓶颈问题。

## 关键词

锂离子电容器, 阴极材料, 阳极材料

# Research Progress in Electrode Materials for Lithium-Ion Capacitors

Endong Yang<sup>1,2,3</sup>, Jianhong Xu<sup>1,2,3</sup>, Jiajia Ding<sup>2</sup>, Jihua Ding<sup>3</sup>, Lizhong Liu<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Shanghai Yijin Electronic Technology Co., Ltd., Shanghai

<sup>2</sup>Nantong Jianghai Energy Storage Technology Co., Ltd., Nantong Jiangsu

<sup>3</sup>Nantong Jianghai Capacitor Co., Ltd., Nantong Jiangsu

<sup>4</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Sep. 2<sup>nd</sup>, 2023; accepted: Oct. 26<sup>th</sup>, 2023; published: Nov. 1<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

As a new type of asymmetric capacitor, lithium-ion capacitor combines the negative electrode

\*通讯作者。

文章引用: 杨恩东, 许检红, 丁佳佳, 丁继华, 刘立忠. 锂离子电容器电极材料的研究进展[J]. 分析化学进展, 2023, 13(4): 397-409. DOI: 10.12677/aac.2023.134043

material of lithium-ion batteries with the positive electrode material of supercapacitors. It has higher power density, longer cycle times, and higher energy density than supercapacitors, which can meet the overall requirements of loads on the electrochemical performance of power systems in practical applications. It is expected to be applicable to high-energy and high-power electronic products and devices, such as electric vehicles, electrical equipment, military, and aerospace sectors. This article mainly introduces the research progress in electrode materials of lithium-ion capacitors and proposes the bottleneck problem in the commercialization process.

## Keywords

Lithium-Ion Capacitors, Cathode Material, Anode Materials

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

传统能源过度开发和低效利用所导致的能源危机、环境污染和气候变化等问题已成为当下社会面临的两大挑战,太阳能、风能、潮汐能、生物质能等可再生能源正逐渐成为对抗该挑战的强有力武器。但这些可再生能源通常具有间歇性和不确定性,必须通过有效的电储能技术作为解决。常见的储能系统有铅酸电池、镍铬电池、锂离子电池(LIBs)和超级电容器(ECs)等。其中,锂离子电池和超级电容器由于性能可靠、动态功率响应好和能源效率高而备受关注[1]。锂离子电池具有高能量密度、高工作电压和无记忆效应等特点,但其功率密度( $<1000\text{ W/kg}$ )和生命周期( $<1000$ 次循环)较差。相反超级电容器具有高功率密度( $>5000\text{ W/kg}$ )、高寿命( $>100,000$ 次)和安全性的优势,但其能量密度较低(仅 LIBs 的 1/10) [2]。在汽车动力储存、电动货船储存、电网储能等系统的实际应用中,通常需要同时具有高能量密度,高功率密度和长循环寿命[3]。因此 LIBs 和 ECs 都不能满足诸多实际应用中对高能量密度、高功率密度和极好循环性能的要求。锂离子电容器(LICs)是一种比超级电容器具有更高能量密度和比锂离子电池具有更好功率密度和更长循环寿命的新型储能器件,克服 LIBs 和 ECs 的内在缺陷,被认为是最有发展前途的能量储存系统之一。然而电极材料的电化学特性仍然还未达到 LICs 的商业要求,其生产和市场目前并不成熟,成本也比 LIBs 和 ECs 高的多。本文主要综述了 LICs 类别、作用机理以及其电极材料的制备、形态、结构与电化学性能关系等内容,并讨论了 LICs 存在的挑战和未来的研究方向。希望此综述能够为开发出高性能 LICs 先进电极材料提供一些参考。

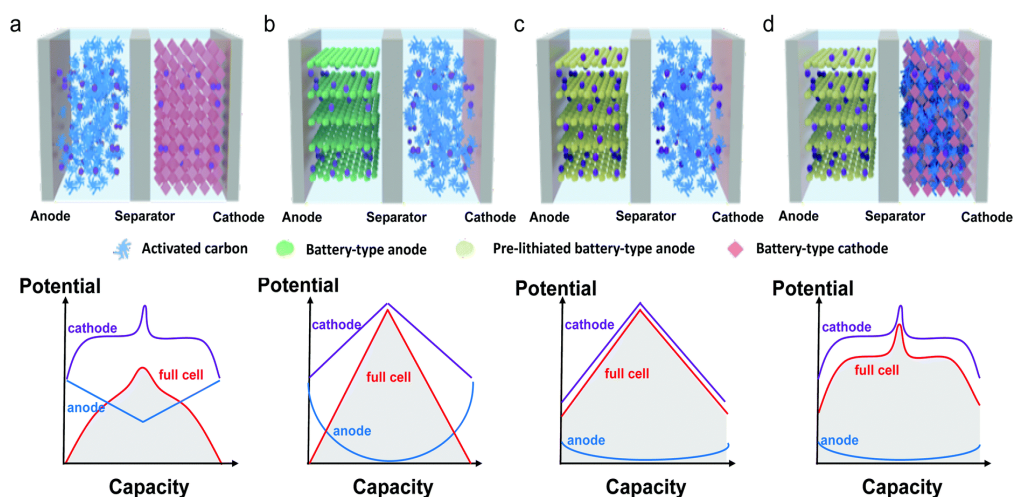
## 2. 锂离子电容器基本分类

LICs 是一种具有几种储能机制的混合设备,根据阳极和阴极的结构和储能机理的不同可分为四类混合结构[4],如图 1 所示。

a. 电化学嵌入(+)||物理吸附(-)。

此混合结构由 LIB 式阴极和 EC 式阳极组成,其阴极和阳极分别进行化学嵌入和物理吸附[5] [6]。如图 1(a)所示,此系统的电压图表现与容量近乎线性的关系,类似于 ECs 特性。充电过程中,锂离子从阴极转移至电解液中,同时电解液中的锂离子被阳极吸附,即电解液实则起到了锂离子载体作用而非系统中的活性材料。由于多孔碳的高比表面积会促使阳极具有更高的工作电位下限,因此此种 LIC 容量的关键限制因素是其较低的电压输出和较弱的循环稳定性。若多孔碳电极超过电压下限,与高比表面积

相关的固体电解质膜(SEI)将会快速生长,导致循环稳定性变差。比如 AC 阳极的工作电压一般高于 2.0 V, 所以此种 LIC 输出工作电压(<2.0 V)和能量密度均低于其他类型 LICs。



**Figure 1.** The structures and corresponding potential profiles of four typical energy storage systems commonly termed “lithium ion capacitors”: (a) Battery-type cathode and capacitive anode; (b) Capacitive cathode and battery-type anode; (c) Capacitive cathode and pre-lithiated battery-type anode; and (d) Hybrid cathode (capacitive and battery-type cathode) and pre-lithiated anode [4]

**图 1.** 锂离子电容器四种典型储能系统的结构和对应电压图: (a) 电池式阴极和电容式阳极; (b) 电容式阴极和电池式阳极; (c) 电容式阴极和预锂化电池式阳极; 和(d) 混合阴极(电容式和电池式阴极)和预锂化阳极[4]

b. 物理吸附(+)||电化学嵌入或赝电容机制(-)。

此类混合结构一般由 EC 式阴极和 LIB 式阳极组成,其阴极进行物理吸附,阳极进行化学嵌入或赝电容过程[7] [8]。如图 1(b)所示,这些系统的电压图也接近线性关系。此系统最有前景的阳极材料是  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和赝电容阳极材料(即  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiC}$  等),这些材料具有较高的放电平台(>1.0 V),比商业碳材料(即石墨,硬碳,软碳等)具有更好的高倍率性能和循环特性,因此其和 AC 阴极配对时能够确保高功率密度和长生命周期。然而电解液中的阴离子和阳离子浓度在连续变化的电压下会产生显著改变。充电过程中,电解液中的阴离子吸附到阴极上,同时锂离子嵌入到阳极中。在这个过程中电解液是电荷载体,同时也是重要的活性材料,因此电解液浓度随着电压增加而逐渐减少,表明此种 LIC 电容量不仅取决于电极的特性(包括电位和电容量),也与电解液的初始离子浓度相关联。放电过程中离子传输机制是相反,电解液中离子浓度能够得到逐渐恢复。因此,类似于 EC 器件对于 1M 离子浓度电解液,其基于电极材料和电解液质量的能量密度不能超过大约 30 Wh/kg。

c. 物理吸附(+)||预锂化电化学嵌入或转化(-)。

此类 LIC 的电极结构和 b 中 LIC 的一致,区别在于其循环前的阳极已经预锂化[9] [10]。如图 1(c),由于此单体充放电时发生了两种传输现象,所以其离子传输机制尤为复杂。比如充电过程中,当 LIC 在开路电压达到最大工作电压时,阴离子吸附到阴极表面且锂离子嵌入到阳极中,其与 b 中 LIC 一样,此时电解液浓度同样持续减少。而当单体电压从最低电压增加到最大工作电压时,锂离子从阴极解吸附并扩散到电解液中,而锂离子持续从电解液嵌入到阳极中。相较于 b 中 LICs,阳极预锂化处理导致了额外充放电过程,使得 LIC 设备具有更高电压输出和更高能量密度及更大功率密度。

d. 物理吸附 + 电化学嵌入(+)||电化学嵌入或转化(-)。

此种混合配置是 c 中 LIC 结构和 LIBs 的结合,其由一个 LIB 式和 EC 式阴极材料的混合阴极和预锂化 LIB 式阳极组成[11] [12]。加入电池式材料到阴极中会增加系统能量密度,但也不可避免的减少功率密

度和循环寿命。如图 1(d)所示, 此种混合结构的电压图和电容量不再呈线性关系, 因此严格来说不能归类为电容器。

### 3. 锂离子电容器储能机制

LICs 结合了不同机制在一个配置中, 其中阴极进行的是物理吸附/解吸附过程以及预锂化阳极进行了化学插层/去插层或嵌入/脱嵌过程。图 2 为 AC(+)||预锂化硬碳(HC)(-)系统的充放电电压分布简图[13]。由于阳极预锂化处理, HC 的开路电势(OCP)相对较低( $\sim 0.2\text{V}$ ), LICs 的开路电压(OCV)接近于 AC 的 OCP ( $\sim 3.0\text{V}$ )。在首次充电过程中, 电解液中阴离子(比如  $\text{PF}_6^-$ )吸附到阴极上, 同时阳离子(比如  $\text{Li}^+$ )嵌入到阳极中。此过程中电解液作为载荷子和重要活性材料工作, 与 ECs “离子消耗机制” 类似。随着电压增加, 电解液浓度逐渐减少, 表明此种 LICs 电容量并不取决于电极特性, 主要依赖于电解液的初始离子浓度。随后放电过程中的离子传输机制相反, 电解液中离子浓度逐渐得以恢复。当电压低于 OCV 时就会发生额外锂离子传输机制, 随着电压从 OCV 降低到最低电压, 锂离子从阳极转出至电解液中, 与此同时相应的锂离子从电解液中转出吸附到阴极上, 以此保持整体电解液浓度不变。在下次充电过程中, 此过程完全相反。LIC 充放电过程中阴离子和阳极对于能量储存和转化都起到了重要作用[14]。

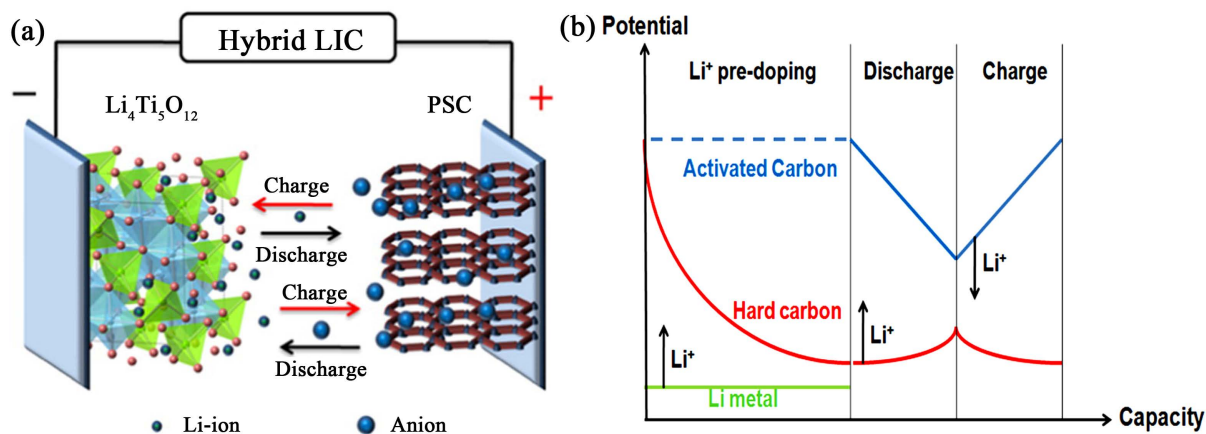


Figure 2. Energy storage mechanism of lithium-ion capacitor [13]

图 2. 锂离子电容器的储能机制[13]

### 4. 锂离子电容器阴极材料

阴极是 LICs 的重要组成部分, 为了确保 LICs 的高功率密度和高能量密度, 需要阴极具有良好的导电性和高工作电压耐受性。阴极材料可分为碳材料, 锂离子嵌入化合物和复合材料。

#### 4.1. 碳材料

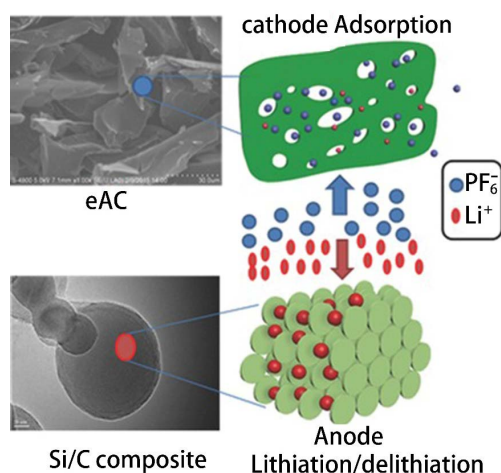
目前用作 LICs 阴极材料主要是多孔碳, 其具有高比表面积( $> 1000\text{ m}^2/\text{g}$ )、良好的离子和粒子间导电性、电解液易于到达碳材料的离子内空间等特性, 常用碳材料主要包括活性炭(AC), 石墨(GE)和碳纳米管(CNTs) [15]。

##### ① 活性炭

相比其他多孔碳材料, AC 具有低成本、耐化学腐蚀性好、热膨胀系数低、工作温度范围宽、循环稳定性好、来源充足、无毒性、加工容易、表面功能团和微观结构容易控制等优势, 但其存在低导电性和低比电容量的缺陷。为了解决这些问题, 学者们主要使用石墨化以及其他具有高导电性的材料相复合的方法, 如通过将 AC 和具有丰富官能团、高比表面积、良好的纳米结构的材料进行复配提升电容量。



Amatucci 等[16]采用 AC 作为阴极材料和纳米  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为阳极材料, 其中 AC 通过以聚丙烯腈作为前驱体合成。他们实验结果表明, 在 5000 次循环后, 电容量损耗仅 10%~15%, 展现出了良好的循环稳定性。Cho 等[17]合成了多重结构的部分石墨化活性炭, 其能够同时通过浅插层和电双层来传输电容量。此外, 也有很多其他学者利用资源丰富的生物质废料进行活性炭合成。生物质衍生的活性炭材料具有良好的电化学性能, 包括良好的化学稳定性、可调节的微观结构和表面功能团, 其被认为是最有前景的电极材料。如 Li 等[18]报道了蛋白衍生的 AC, 其具有高达  $3250 \text{ m}^2/\text{g}$  的高表面积, 传输了  $184 \text{ F/g}$  ( $128 \text{ mAh/g}$ ) 的高初始比电容量, 以及以半单体形态  $0.4 \text{ A/g}$  电流下 1000 次循环后 $\approx 92\%$ 的电容量保持率。如图 3 所示, 由蛋白衍生的 AC 阴极和 Si/C 纳米复合材料阳极组成的混合系统在 867 到  $29,893 \text{ W/kg}$  功率密度下表现了  $257\sim 147 \text{ Wh/kg}$  的高能量密度, 以及 15,000 次循环后 79.2% 的电容量保持率。



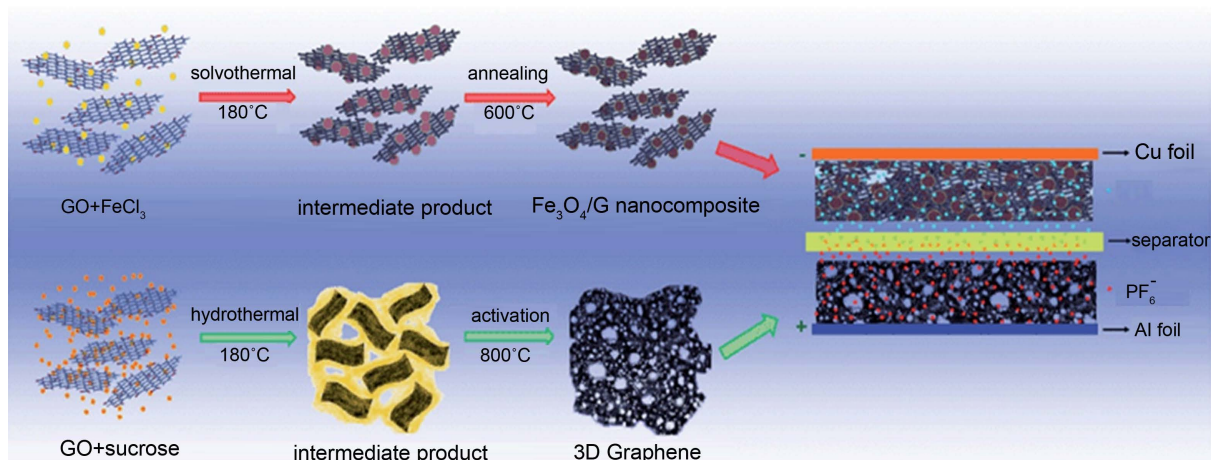
**Figure 3.** Hybrid system consisting of protein-derived activated carbon cathode and Si/C nanocomposite anode [18]  
**图 3.** 蛋白衍生的活性炭阴极和 Si/C 纳米复合材料阳极组成的混合系统[18]

## ② 石墨烯

石墨烯具有独特的二维纳米结构, 具有优越导电性、电荷迁移率和化学稳定性, 其由六角晶格中的碳原子组成, 理论比表面积高达  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ , 片层间的微孔有益于电解液渗透和电子传输。如图 4 所示, Zhang 等[19]制备了一种具有高比表面积的三维石墨烯阴极电极材料和具有高比电容量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ ) 纳米复合阳极材料。三维石墨烯的比电容量是  $148\sim 187 \text{ F/g}$ , 并且  $0\sim 2.7 \text{ V}$  电压、 $5.0\sim 0.05 \text{ A/g}$  电流密度下能量密度能达到  $37.5\sim 47.3 \text{ Wh/kg}$ , 而  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ //三维石墨烯结构的 LICs 在  $55\sim 4600 \text{ W/kg}$  功率密度下具有  $204\sim 65 \text{ Wh/kg}$  的能量密度。此外, 具有酰胺官能团的尿素还原氧化石墨烯[19]、石墨烯纳米片[20]、和还原石墨烯[21]等都表现出了优异的电化学性能, 但大规模生产高质量石墨烯的方法还有待进一步开发。

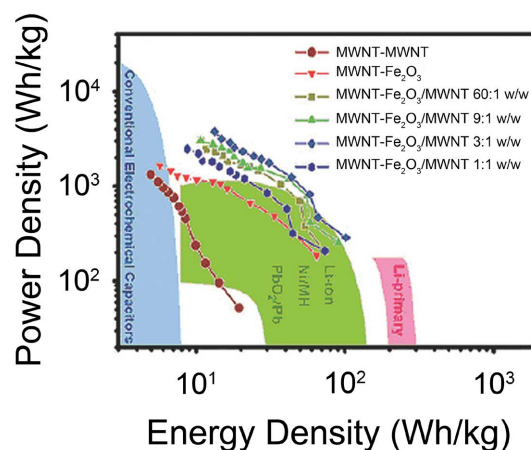
## ③ 碳纳米管

由于独特的空心结构、良好的导电性、合适的孔径和能够形成纳米网络结构, 碳纳米管被认为是 LICs, 特别是高功率 LICs 的理想化电极材料。Zhao 等通过低温水热和喷雾沉积的方法制备了基于薄膜多壁碳纳米管(MWNT)阴极和赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )/MWNT 复合材料阳极的新型 LIC [22]。如图 5 所示, 赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )/MWNT 复合材料结合了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米微球高能量密度和 MWNTs 良好导电性的优势提升锂离子传输动力学和循环性能。基于无粘结剂 MWNT 和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWNT 薄膜复合材料电极, LICs 在  $0\sim 2.8 \text{ V}$  电压、 $1000 \text{ W/kg}$  功率下获得了  $50 \text{ Wh/kg}$  的能量密度。MWNTs 的加入使得 LICs 内阻减少, 有力提升了离子传输。虽然碳纳米管具有良好的额定性能, 但较低的比表面积限制了其在 LICs 中应用, 并且复杂的纯化工艺和高生产成本使其难于实现商业化。



**Figure 4.** Schematic show of the synthesis of the negative electrode material  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$  nanocomposite and the positive electrode material 3D graphene, together for the configuration of a Li-ion containing organic hybrid supercapacitor [19]

**图 4.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$  纳米复合阳极材料和三维石墨烯阴极材料的合成及与 LIC 配置简图[19]



**Figure 5.** Ragone plot of power density versus energy density for supercapacitors with a MWNT cathode and various anode arrangements, together with other energy storage technologies

**图 5.** 具有 MWNT 阴极和各种阳极配置以及其他储能技术的超级电容器的功率密度与能量密度的拉格涅图

#### ④ 其他碳材料

Lei 等[23]合成了一种由多孔非晶态碳组成的新型“核壳”多孔石墨化碳(PGC)。其外壳是由石墨化碳组成的导电性网络,其大大促进了电子传输。内核中多孔非晶态碳具有充足孔隙和高比表面积。PGC 材料提供充足的反应位置来物理储存电荷。它也能加速离子传输到反应位置和液体电解质渗透到电极中。基于 PGC 阴极和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  阳极的 LIC 传输能量密度和功率密度分别高达  $55 \text{ Wh/kg}$  和  $6474.7 \text{ W/kg}$ 。此外,二维过渡金属碳化物 Mxenes 和三维碳矩形管也可以作为 LICs 阴极材料[24] [25]。

## 4.2. 锂插层复合材料

电极之间的质量平衡是实现 LICs 高能量密度的必要条件。因此,一些用于 LIBs 的电极材料,如  $\text{Li}^+$  插层化合物也成为 LICs 的潜在应用。锂离子插层化合物主要是锂金属氧化物,比如  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  [26] 和  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  [27]。金属氧化物的电容量主要来自赝电容,插层赝电容和电池性能。虽然其理论电容量,初始电容量和电势较高,但低导电性和低锂离子扩散效率限制了其功率密度。由于金属氧化物中的

Jahn-Teller 效应以及锂离子插拔过程中其晶体结构的变化, 阴极材料的相变和溶解导致充放电循环中容量严重衰减[28]。目前克服这些缺陷的方法可以分为三种策略: (i) 调整粒子大小和形态; (ii) 掺杂金属离子; (iii) 加入碳涂层, 这些方法的具体原理和 LIBs 相似。

### 4.3. 复合材料

为了结合不同材料的优势, 便合成了具有更好电化学特性的复合材料。如 Yu 等[29]使用三嵌段共聚物 F127 作为软模板和氧化石墨烯(GO)作为基底物合成了新型富氮介孔碳纳米微球/石墨烯(N-GMCS)纳米复合材料, 此碳微球同时具有分级多孔结构, 三维导电网络和高质量密度的特点(图 6)。基于 N-GMCS 阴极和预锂化微晶石墨(PLMG)阳极的 LICs 在 152 W/kg 功率下表现出高质量和体积能量密度(分别 80 Wh/kg 和 68.6 Wh/L)以及良好的循环稳定性, 其在 2 A/g 电流下 1000 和 4000 次充放电循环后依然具有 97.3%和 93.1%的电容保持率[29]。同时 LICs 表现出高的功率密度(352 kW/kg, 292 kW/L), 突破了缓慢法拉第反应和锂离子体扩散的限制, 并提供了超快类似电容器的电化学响应, 在 116kW/kg 极高功率密度下表现出了 32 Wh/kg 的高能量密度。Hu 等[29]合成了(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + AC)/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 混合材料, 其中复合材料阴极中 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量为 15、22.5 和 30wt%。经过 5000 次循环, 相应(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + AC)/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 混合电池超级电容器的电容量损耗分别为 4.72%, 7.19%和 7.95%。

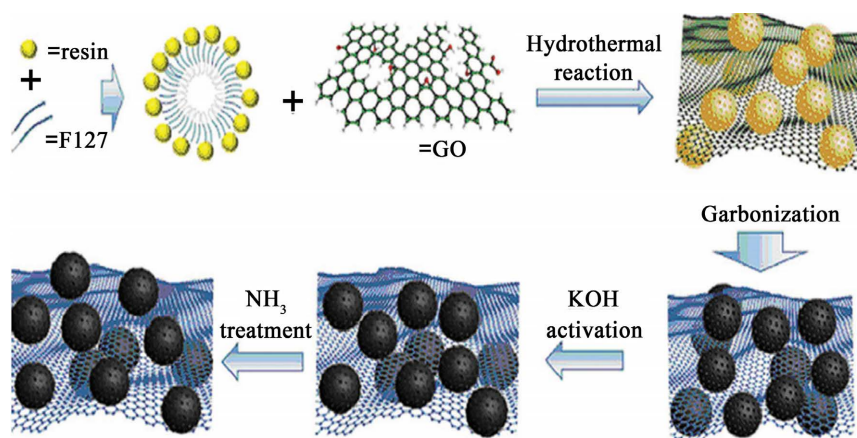


Figure 6. Synthesis of N-GMCS nanocomposites [29] [30]  
图 6. N-GMCS 纳米复合材料的合成[29] [30]

### 4.4. 导电聚合物

导电聚合物(CPs)是一种很有前景的赝电容材料, 已经在电化学系统中的应用得到了广泛关注。由 CPs 制成的赝电容电极表现出灵活性好、导电性好、成本低、制备简单等优点。但它们的实际应用还存在一些问题。为了提升电极性能, 纯 CPs 常和其他材料复合(如金属氧化物和碳), 如 PANi/MnO<sub>2</sub>、PANi/CuO、PPy/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PTh/TiO<sub>2</sub>、PANi/CNTs、PANi/GO 和 PANi/碳纳米纤维[31]-[37]。虽然基二元复合材料作为伪电容器材料已经取得了实质性的进展, 但其电导率、功率和能量密度以及循环稳定性等电化学性能仍不能达到最佳水平。

## 5. 锂离子电容器阳极材料

近年来, 为了实现 LICs 的高能量密度、高功率密度、良好循环性能和可靠安全性, 众多研究将目光转向了阳极材料的构建改性。若要确保 LICs 的高功率密度和高能量密度, 阳极材料需要具有较低的工作



电压和良好的导电性。目前 LICs 广泛使用的商业化材料主要分成以下三类：(i) 人造石墨或自然改性石墨；(ii) 具有尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ；(iii) 硬碳。

## 5.1. 碳材料

用作 LICs 阳极的碳材料可分成石墨化碳和非石墨化碳，同时非石墨化碳又可分成软碳和硬碳。

### ① 石墨化碳

天然石墨具有成本优势，并且理论容量达到了 372 mAh/g，是一种很好的 LIC 负极材料。由于锂离子在石墨中的插/脱电位略高于 0 V，石墨在放电过程中仍能保持较低的电位。因此，在有机电解质中，含石墨的 LIC 的工作电压可以达到 3.8~4.5 V。石墨作为负极材料的主要缺点是对电解质敏感，在放电过程中，由于电解液的化学反应，在负极表面形成 SEI，造成不可逆容量损失。由于石墨层状结构，在锂离子嵌入过程中，锂离子和溶剂可以共嵌到石墨片中，而插入石墨层的有机溶剂很容易被还原生成气体，导致石墨片剥落。因此，SEI 将会不断破坏和再生。此外，锂离子的脱嵌和嵌层不仅会导致石墨片的体积膨胀和收缩，还可能导致石墨粉化。所以对天然石墨进行改性是其作为负极材料应用的前提。如 Park 等[37]研究了包含双氧水改性的天然石墨 LICs，其表现了 370 mAh/g 的电容量。LICs 的库伦效率从 89.0% 减少到 89.4%，但电容量保持率大大增加了。为了实现更宽电势窗口，掺杂锂离子能够减少石墨初始充电过程电势。比如通过热分解三聚氰胺形成碳基体材料制备氮掺杂石墨，发现氮官能团影响了石墨中预掺杂的锂成分，改善了其循环性能和放电容量，预掺杂锂离子的氮掺杂石墨达到 84% 的初始库伦效率和 400 mAh/g 的比电容量[38]。

### ② 非石墨化碳

针对系统循环性能会受到重复充放电过程中体积膨胀的影响，一些研究者提出用非石墨化碳替代石墨的方法，比如碳黑、软碳和硬碳。无定形碳不仅在高倍率下比石墨具有更好的性能，在长期循环中也具有更高的电容量保持率。但是相比石墨，无定形碳具有更高的初始不可逆电容量损耗[39]。有学者以碳酸丙烯酯(PC)为电解液，金属锂为参比电极，并以 AC、石墨和硬碳(HC)为 LICs 阳极电极进行电化学测试时，发现 AC/HC 的 LICs 具有更好的倍率和更高的容量[40]。在充放电过程中，与球形 HC 相比，不规则 HC 表现出明显的锂离子插层平台。LIC 在 2.0~4.0 V 工作电压范围，7.8、7.6 和 6.2 kW/kg 的功率密度下，能量密度分别达到了 80.9、85.7 和 100.5 Wh/kg，以及在 2C 倍率下 5000 次循环后依然有 96% 的保持率[41]。通过掺杂可进一步提升了电极材料的性能。比如氮掺杂碳化聚酰亚胺微球(CPIMSS) [42]和富氮碳球(NRCSs) [43]。此外，由于其高度无序的非晶态结构和各向同性的结构，一些碳材料表现出比其他碳质材料更有利的速率能力和循环性能，同时没有明显的平台，提供相对较低的容量。还有一些具有较高  $\text{Li}^+$  离子存储容量，但表现出相对较差的循环寿命和缓慢的反应动力学。因此，这些材料被组合在混合动力车中以提高性能。比如硬碳包覆的石墨电极表现出增强的循环性能，其在 10,000 次循环后电容量保持率可达 74.6% [44]。CNTs/无定形碳复合材料在 60C 下表现出 81 mAh/g 的脱嵌能力，在 1C 放电/充电倍率下循环 600 次后的脱嵌能力相当稳定，约为 200 mAh/g [45]。因此，使用前的预循环可能是维持后续容量稳定的有效方法。

## 5.2. 非碳材料

### ① 钛基材料

LICs 中  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  表现出优越的循环稳定性、倍率，其理论比电容量可达 177 mAh/g。一般而言，电解液分解电压在 1.2 V 以下，锂插层转化为  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的相变电位在 1.55 V 左右。因此，可以认为 SEI 的生长不会发生在这个势区间内。其初始循环库仑效率可达 98.8%。作为 LICs 负极材料， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在插/



脱插过程中体积变化通常要小于 1%。此外,它是一种相对罕见的零应变材料,有利于增强 LICs 的结构稳定性,提高循环寿命[46]。由于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的导电性和锂离子迁移率较低,其在高功率下的能量密度依然有待提高。根据 LIBs 的相关研究,离子掺杂和与导电材料结合可以有效地改善离子和电子的传导,结构设计和晶粒尺寸的减小有利于缩短锂离子从电解质到活性材料本体相的传输距离。Lee 等[47]发现掺杂  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ 到  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的晶格结构中并没有引起结构特征的变化。由于 Al-O 键比 Ti-O 键更强,  $\text{Al}^{3+}$ 的取代提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电容。此外,由于  $\text{Cr}^{3+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ 掺杂取代  $\text{Li}^+$ 离子,形成  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 混合价态, Mg 和 Cr 掺杂提高了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的导电性。此外还有尖晶石类的  $\text{LiCrTiO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -纳米线、铌掺杂 HTO、 $\text{AlPO}_4$  改性 HTO 都表现了提升的电容量和循环性能[48] [49]。

### ② Si 和 Sn 基材料

由于硅具有高比电容量(>3500 mAh/g)和低锂化电势(<0.5 V),其作为阳极材料已经吸引了许多学者关注。然而,在锂化/析出过程中体积变化大(>300%),容量衰减快,并且因其固有半导体性质及低导电性限制了其速率能力。Liu 等[50]使用微穹顶结构材料控制电极材料和集流体的形状以保持 LICs 的高电压。该方法可以使得活性材料和锂离子之间发生长时间的可逆反应;在 60 A/g 电流密度下, LICs 初始电容量达到 42 F/g,循环次数可达 15,000 次。Yi 等[51]通过掺杂硼提升了硅基阳极(B-Si/SiO<sub>2</sub>/C)的倍率,在半单体配置中, B-Si/SiO<sub>2</sub>/C 在 6.4 A/g 电流密度下,其传输电容量达到了 685 mAh/g。二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)由于具有天然丰富性、环境友好性和高理论容量(782 mAh/g),被认为是一种非常有前途的阳极材料。

与 Si 类似, SnO<sub>2</sub> 在充放电过程中也会发生较大体积膨胀,导致电极材料大面积极化, SnO<sub>2</sub> 颗粒聚集后易形成不稳定的 SEI 膜,造成性能严重衰减。目前解决上述问题主要有两种方法:一种有效的方法是合成具有特定纳米结构的 SnO<sub>2</sub>, 包括 1D 纳米棒/管/线, 2D 纳米片和 3D 空心或多孔纳米结构;另一种方法是将高活性 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒嵌入导电碳网络中,形成复合纳米结构[42]。如 Qu 等以管状介孔碳为阴极,以 SnO<sub>2</sub>-C 杂化物为阳极制备了 LIC,该 LIC 的最大能量密度为 110 Wh/kg,最大功率密度为 2960 W/kg,在 2000 次循环后电容保留率为初始值的 80% [43]。

### ③ 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物分成两种,第一种如 TiO<sub>2</sub>,在循环过程只改变结构,并不会形成 Li<sub>2</sub>O 材料。另一种具有 M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 形式,并且在锂离子的嵌入和脱嵌过程中会成 Li<sub>2</sub>O。Li<sub>2</sub>O 既不是电子导体,也不是离子导体,在室温下不能参与电化学反应。由于这些氧化物的晶体具有岩盐结构,没有额外的空位, Li<sup>+</sup>的嵌入和脱嵌非常困难。此外,这些三维过渡金属不能与 Li 反应生成合金,因此无法完成两步氧化还原反应。Li<sup>+</sup>插层后形成纳米级络合物,过渡金属和 Li<sub>2</sub>O 的粒径均小于 5 nm,如此小的尺度对动力学非常有利,可促使其在室温下表现出较高的电化活性[52]。

从应用的角度来看,过渡金属氧化物的可逆容量高于碳基负极材料。然而,过渡金属氧化物的实际应用还存在一些障碍:(i) 高的 Li<sup>+</sup>脱插平均电压(1.0~2.5 V vs Li<sup>+</sup>/Li);(ii) 实质极化(≈1 V);(iii) 初始库仑效率低(<80%);(iv) 放电和充电过程中较大的体积变化;(v) 形成的 SEI 厚;(vi) 循环稳定性不佳。目前,已有大量研究通过材料优化来提高循环寿命和速率性能,如通过掺杂和涂层提高过渡金属氧化物的导电性并抑制纳米颗粒团聚、对过渡金属氧化物的形貌和结构进行设计、将过渡金属氧化物与其他功能材料复合等[53] [54] [55]。如 Byeon 等[56]合成了直径 20~40 nm 和长度 1~5 μm 的 TiO<sub>2</sub>-B 纳米线,并将纳米线在 500℃ 的热处理中进行氢化,有效提升了锂离子扩散,使得电容量从 148 增至 194 F/g,能量密度从 23 增至 30 Wh/kg,在 2 A/g 电流密度下 1000 次循环后能达到初始电容量的 80%。

### ④ 聚阴离子

焦磷酸盐化合物为碱离子提供了有多个位点的三维框架,可促使其具有高的化学稳定性、多维离子

传导通道以及丰富结构形貌。如纳米尺寸( $\leq 100$  nm)的  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ 、碳包覆的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiTi}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$  纳米颗粒和  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  等[57]。

## 6. 总结与展望

近来, 锂离子电容器(LICs)是一种新兴的先进混合电化学储能系统种类, 能够同时满足高能量密度、高功率密度和极好循环性能的要求。LICs 由电容式阴极和电池式阳极组成, 结合了 LIBs 和 ECs 各自的优点。充放电时阴极和阳极分别进行物理(吸附/解吸附)和化学(嵌入/脱嵌或转化)过程, 以此储存和释放能量。由于在单个配置中结合了两种储能机制, LICs 具有出如下几点优势: (1) 比 ECs 具有更高的单体电容量和能量密度; (2) 比 LIBs 具有更高的功率密度; (3)  $-20^\circ\text{C}$  到  $70^\circ\text{C}$  的大工作温度范围; (4) 比 ECs 更低的自放电特性。目前已有许多研究通过修改阴极材料、阳极材料和电解液, 以及使用预锂化或其他技术来提升 LICs 的能量密度、功率密度和生命周期。但在实现商业化过程中, LICs 仍面临几个瓶颈: (1) 阳极反应动力学和稳定性依然不能与阴极相匹配, 导致制备得成单体的功率密度和寿命难以达标; (2) 在改性电解液性能方面未有重大突破, 电解液中较低的离子浓度导致 LICs 的能量密度仍然较低( $<30$  Wh/kg); (3) 预锂化处理(包括锂源和环境条件)阻碍了 LICs 电极的规模化制备, 不利于 LIC 设备的业化。因此, LICs 的阴极材料、阳极材料、LICs 中电极匹配规则和工作机理等关键材料技术仍然需要进一步研究。

## 基金项目

国家自然科学基金(22302102), 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(22KJB610022), 江苏省重点研发计划项目(BE2022767), 2020 年江苏省科技成果转化专项资金项目(BA2020060)。

## 参考文献

- [1] Wang, K., Yang, H., Wang, Q., Yu, J., He, Y., Wang, Y., Song, S. and Wang, Y. (2023) Electronic Enhancement Engineering by Atomic Fe- $\text{N}_4$  Sites for Highly-Efficient PEMFCs: Tailored Electric-Thermal Field on Pt Surface. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2204371. <https://doi.org/10.1002/aenm.202204371>
- [2] Wen, N., Zhang, D., Zhao, X., Jiao, X., Xia, Y. and Chen, D. (2023) Polarization Manipulation of NiO Nanosheets Engineered with Fe/Pt Single Atoms for High-Performance Electrocatalytic Overall Alkaline Seawater Splitting. *ACS Catalysis*, **13**, 7868-7878. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c01101>
- [3] Laxman Mani Kanta, P., Venkatesh, M., Yadav, S.K., Das, B. and Gopalan, R. (2023) High Energy-Power Characteristics of Microstructurally Engineered Sodium Vanadium Phosphate in Full Cell Level. *Applied Energy*, **334**, Article ID: 120665. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.120665>
- [4] Jin, L., Shen, C., Shellikeri, A., Wu, Q., Zheng, J., Andrei, P., Zhang, J.G. and Zheng, J.P. (2020) Progress and Perspectives on Pre-Lithiation Technologies for Lithium Ion Capacitors. *Energy & Environmental Science*, **13**, 2341-2362. <https://doi.org/10.1039/D0EE00807A>
- [5] Arun, N., Jain, A., Aravindan, V., Jayaraman, S., Chui Ling, W., Srinivasan, M.P. and Madhavi, S. (2015) Nanostructured Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as New Insertion Anode for Advanced Li-Ion Capacitors with High Power Capability. *Nano Energy*, **12**, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.006>
- [6] Karthikeyan, K., Amaresh, S., Aravindan, V., Kim, H., Kang, K.S. and Lee, Y.S. (2013) Unveiling Organic-Inorganic Hybrids as a Cathode Material for High Performance Lithium-Ion Capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 707-714. <https://doi.org/10.1039/C2TA00553K>
- [7] Deng, B., Lei, T., Zhu, W., Xiao, L. and Liu, J. (2018) In-Plane Assembled Orthorhombic  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Nanorod Films with High-Rate  $\text{Li}^+$  Intercalation for High-Performance Flexible Li-Ion Capacitors. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1704330. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704330>
- [8] Wang, R., Lang, J., Zhang, P., Lin, Z. and Yan, X. (2015) Fast and Large Lithium Storage in 3D Porous VN Nanowires-Graphene Composite as a Superior Anode toward High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, **25**, 2270-2278. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404472>
- [9] Sun, X., Zhang, X., Liu, W., Wang, K., Li, C., Li, Z. and Ma, Y. (2017) Electrochemical Performances and Capacity

- Fading Behaviors of Activated Carbon/Hard Carbon Lithium Ion Capacitor. *Electrochimica Acta*, **235**, 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.110>
- [10] Yang, Z., Guo, H., Li, X., Wang, Z., Yan, Z. and Wang, Y. (2016) Natural Sisal Fibers Derived Hierarchical Porous Activated Carbon as Capacitive Material in Lithium Ion Capacitor. *Journal of Power Sources*, **329**, 339-346. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.088>
- [11] Jin, L., Zheng, J., Wu, Q., Shellikeri, A., Yturriaga, S., Gong, R., Huang, J. and Zheng, J.P. (2018) Exploiting a Hybrid Lithium Ion Power Source with a High Energy Density over 30Wh/Kg. *Materials Today Energy*, **7**, 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.12.003>
- [12] Shellikeri, A., Yturriaga, S., Zheng, J.S., Cao, W., Hagen, M., Read, J.A., Jow, T.R. and Zheng, J.P. (2018) Hybrid Lithium-Ion Capacitor with LiFePO<sub>4</sub>/AC Composite Cathode—Long Term Cycle Life Study, Rate Effect and Charge Sharing Analysis. *Journal of Power Sources*, **392**, 285-295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.002>
- [13] Dong, S., Wang, X., Shen, L., Li, H., Wang, J., Nie, P., Wang, J. and Zhang, X. (2015) Trivalent Ti Self-Doped Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: A High Performance Anode Material for Lithium-Ion Capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **757**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.09.002>
- [14] Shellikeri, A., Hung, I., Gan, Z. and Zheng, J. (2016) *In Situ* Nmr Tracks Real-Time Li Ion Movement in Hybrid Supercapacitor—Battery Device. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 6314-6323. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11912>
- [15] Wang, Y., Song, Y. and Xia, Y. (2016) Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5925-5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>
- [16] Amatucci, G.G., Badway, F., Du Pasquier, A. and Zheng, T. (2001) An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, A930. <https://doi.org/10.1149/1.1383553>
- [17] Cho, M.Y., Kim, M.H., Kim, H.K., Kim, K.B., Yoon, J.R. and Roh, K.C. (2014) Electrochemical Performance of Hybrid Supercapacitor Fabricated Using Multi-Structured Activated Carbon. *Electrochemistry Communications*, **47**, 5-8. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.07.012>
- [18] Li, B., Dai, F., Xiao, Q., Yang, L., Shen, J., Zhang, C. and Cai, M. (2016) Activated Carbon from Biomass Transfer for High-Energy Density Lithium-Ion Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1600802. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600802>
- [19] Zhang, F., Zhang, T., Yang, X., Zhang, L., Leng, K., Huang, Y. and Chen, Y. (2013) A High-Performance Supercapacitor-Battery Hybrid Energy Storage Device Based on Graphene-Enhanced Electrode Materials with Ultrahigh Energy Density. *Energy & Environmental Science*, **6**, 1623-1632. <https://doi.org/10.1039/c3ee40509e>
- [20] Aravindan, V., Mhamane, D., Ling, W.C., Ogale, S. and Madhavi, S. (2013) Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors with High Energy Densities Using Trigol-Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Cathode-Active Material. *ChemSusChem*, **6**, 2240-2244. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300465>
- [21] Tu, F., Liu, S., Wu, T., Jin, G. and Pan, C. (2014) Porous Graphene as Cathode Material for Lithium Ion Capacitor with High Electrochemical Performance. *Powder Technology*, **253**, 580-583. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.008>
- [22] Zhao, X., Johnston, C. and Grant, P.S. (2009) A Novel Hybrid Supercapacitor with a Carbon Nanotube Cathode and an Iron Oxide/Carbon Nanotube Composite Anode. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 8755-8760. <https://doi.org/10.1039/b909779a>
- [23] Lei, Y., Huang, Z.H., Yang, Y., Shen, W., Zheng, Y., Sun, H. and Kang, F. (2013) Porous Mesocarbon Microbeads with Graphitic Shells: Constructing a High-Rate, High-Capacity Cathode for Hybrid Supercapacitor. *Scientific Reports*, **3**, Article No. 2477. <https://doi.org/10.1038/srep02477>
- [24] Byeon, A., Glushenkov, A.M., Anasori, B., Urbankowski, P., Li, J., Byles, B.W., Blake, B., Van Aken, K.L., Kota, S., Pomerantseva, E., Lee, J.W., Chen, Y. and Gogotsi, Y. (2016) Lithium-Ion Capacitors with 2D Nb<sub>2</sub>CTX (Mxene)—Carbon Nanotube Electrodes. *Journal of Power Sources*, **326**, 686-694. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.066>
- [25] Li, B., Zheng, J., Zhang, H., Jin, L., Yang, D., Lv, H., Shen, C., Shellikeri, A., Zheng, Y., Gong, R., Zheng, J.P. and Zhang, C. (2018) Electrode Materials, Electrolytes, and Challenges in Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1705670. <https://doi.org/10.1002/adma.201705670>
- [26] Wu, H., Rao, C.V. and Rambabu, B. (2009) Electrochemical Performance of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Prepared by Improved Solid State Method as Cathode in Hybrid Supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, **116**, 532-535. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.028>
- [27] Karthikeyan, K., Amaresh, S., Son, J.N. and Lee, Y.S. (2012) Synthesis and Performance of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> as an Electrode Material for Hybrid Supercapacitor Applications. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, **3**, 72-79. <https://doi.org/10.33961/JECST.2012.3.2.72>

- [28] Gummow, R.J., de Kock, A. and Thackeray, M.M. (1994) Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V Lithium/Lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cells. *Solid State Ionics*, **69**, 59-67. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90450-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90450-2)
- [29] Yu, X., Zhan, C., Lv, R., Bai, Y., Lin, Y., Huang, Z.H., Shen, W., Qiu, X. and Kang, F. (2015) Ultrahigh-Rate and High-Density Lithium-Ion Capacitors through Hybridizing Nitrogen-Enriched Hierarchical Porous Carbon Cathode with Prelithiated Microcrystalline Graphite Anode. *Nano Energy*, **15**, 43-53. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.001>
- [30] Hu, X., Deng, Z., Suo, J. and Pan, Z. (2009) A High Rate, High Capacity and Long Life (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+AC)/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Hybrid Battery-Supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **187**, 635-639. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.033>
- [31] Anu Prathap, M.U., Satpati, B. and Srivastava, R. (2013) Facile Preparation of Polyaniline/MnO<sub>2</sub> Nanofibers and Its Electrochemical Application in the Simultaneous Determination of Catechol, Hydroquinone, and Resorcinol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **186**, 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.076>
- [32] Ates, M., Serin, M.A., Ekmen, I. and Ertas, Y.N. (2015) Supercapacitor Behaviors of Polyaniline/CuO, Polypyrrole/CuO and Pedot/CuO Nanocomposites. *Polymer Bulletin*, **72**, 2573-2589. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1422-4>
- [33] Sun, X., Li, Q. and Mao, Y. (2015) Understanding the Influence of Polypyrrole Coating over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanofibers on Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta*, **174**, 563-573. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.026>
- [34] Ambade, R.B., Ambade, S.B., Shrestha, N.K., Nah, Y.C., Han, S.H., Lee, W. and Lee, S.H. (2013) Polythiophene Infiltrated TiO<sub>2</sub> Nanotubes as High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Chemical Communications*, **49**, 2308-2310. <https://doi.org/10.1039/c3cc00065f>
- [35] Imani, A. and Farzi, G. (2015) Facile Route for Multi-Walled Carbon Nanotube Coating with Polyaniline: Tubular Morphology Nanocomposites for Supercapacitor Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 7438-7444. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3377-5>
- [36] Sun, H., She, P., Xu, K., Shang, Y., Yin, S. and Liu, Z. (2015) A Self-Standing Nanocomposite Foam of Polyaniline@Reduced Graphene Oxide for Flexible Super-Capacitors. *Synthetic Metals*, **209**, 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.001>
- [37] Tran, C., Singhal, R., Lawrence, D. and Kalra, V. (2015) Polyaniline-Coated Freestanding Porous Carbon Nanofibers as Efficient Hybrid Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **293**, 373-379. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.054>
- [38] Lee, S.Y., Kim, J.L., Rhee, K.Y. and Park, S.J. (2015) Facile Synthesis of Pre-Doping Lithium-Ion into Nitrogen-Doped Graphite Negative Electrode for Lithium-Ion Capacitor. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, **15**, 7109-7112. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10517>
- [39] Kim, J.H., Kim, J.S., Lim, Y.G., Lee, J.G. and Kim, Y.J. (2011) Effect of Carbon Types on the Electrochemical Properties of Negative Electrodes for Li-Ion Capacitors. *Journal of Power Sources*, **196**, 10490-10495. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.081>
- [40] Yuan, M., Liu, W., Zhu, Y. and Xu, Y. (2014) Electrochemical Performance of Lithium Ion Capacitors with Different Types of Negative Electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, **50**, 594-598. <https://doi.org/10.1134/S1023193514020074>
- [41] Zhang, J., Liu, X., Wang, J., Shi, J. and Shi, Z. (2016) Different Types of Pre-Lithiated Hard Carbon as Negative Electrode Material for Lithium-Ion Capacitors. *Electrochimica Acta*, **187**, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.055>
- [42] Li, X., Meng, X., Liu, J., Geng, D., Zhang, Y., Banis, M.N., Li, Y., Yang, J., Li, R., Sun, X., Cai, M. and Verbrugge, M.W. (2012) Tin Oxide with Controlled Morphology and Crystallinity by Atomic Layer Deposition onto Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage. *Advanced Functional Materials*, **22**, 1647-1654. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101068>
- [43] Qu, W.H., Han, F., Lu, A.H., Xing, C., Qiao, M. and Li, W.C. (2014) Combination of a SnO<sub>2</sub>-C Hybrid Anode and a Tubular Mesoporous Carbon Cathode in a High Energy Density Non-Aqueous Lithium Ion Capacitor: Preparation and Characterisation. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 6549-6557. <https://doi.org/10.1039/c4ta00670d>
- [44] Lim, Y.G., Park, J.W., Park, M.S., Byun, D., Yu, J.S., Jo, Y.N. and Kim, Y.J. (2015) Hard Carbon-Coated Natural Graphite Electrodes for High-Energy and Power Lithium-Ion Capacitors. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **36**, 150-155. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10036>
- [45] Sivakkumar, S.R. and Pandolfo, A.G. (2014) Carbon Nanotubes/Amorphous Carbon Composites as High-Power Negative Electrodes in Lithium Ion Capacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*, **44**, 105-113. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0606-6>
- [46] Ohzuku, T., Ueda, A. and Yamamoto, N. (1995) Zero-Strain Insertion Material of Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> for Rechargeable



- Lithium Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 1431-1435. <https://doi.org/10.1149/1.2048592>
- [47] Lee, B. and Yoon, J.R. (2013) Preparation and Characteristics of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with Various Dopants as Anode Electrode for Hybrid Supercapacitor. *Current Applied Physics*, **13**, 1350-1353. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.04.002>
- [48] Wang, Y., Hong, Z., Wei, M. and Xia, Y. (2012) Layered  $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Nanowires: A New Promising Pseudocapacitive Material in Non-Aqueous Electrolyte. *Advanced Functional Materials*, **22**, 5185-5193. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200766>
- [49] Lee, S.H., Lee, S.G., Yoon, J.R. and Kim, H.K. (2015) Novel Performance of Ultrathin Alpo4 Coated  $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$  Exceeding  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  in Cylindrical Hybrid Supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **273**, 839-843. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.090>
- [50] Liu, X., Jung, H.G., Kim, S.O., Choi, H.S., Lee, S., Moon, J.H. and Lee, J.K. (2013) Silicon/Copper Dome-Patterned Electrodes for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Scientific Reports*, **3**, Article No. 3183. <https://doi.org/10.1038/srep03183>
- [51] Yi, R., Chen, S., Song, J., Gordin, M.L., Manivannan, A. and Wang, D. (2014) High-Performance Hybrid Supercapacitor Enabled by a High-Rate Si-Based Anode. *Advanced Functional Materials*, **24**, 7433-7439. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402398>
- [52] Dedryvère, R., Laruelle, S., Grugeon, S., Poizot, P., Gonbeau, D. and Tarascon, J.M. (2004) Contribution of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of the Electrochemical Reactivity of CoO toward Lithium. *Chemistry of Materials*, **16**, 1056-1061. <https://doi.org/10.1021/cm0311269>
- [53] Zhang, W.M., Wu, X.L., Hu, J.S., Guo, Y.G. and Wan, L.J. (2008) Carbon Coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanospindles as a Superior Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **18**, 3941-3946. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801386>
- [54] Zhang, P., Guo, Z.P., Kang, S.G., Choi, Y.J., Kim, C.J., Kim, K.W. and Liu, H.K. (2009) Three-Dimensional  $\text{Li}_2\text{O-NiO-CoO}$  Composite Thin-Film Anode with Network Structure for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **189**, 566-570. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.107>
- [55] Wu, Z.S., Ren, W., Wen, L., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Zhou, G., Li, F. and Cheng, H.M. (2010) Graphene Anchored with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. *ACS Nano*, **4**, 3187-3194. <https://doi.org/10.1021/nn100740x>
- [56] Byeon, A., Boota, M., Beidaghi, M., Aken, K.V., Lee, J.W. and Gogotsi, Y. (2015) Effect of Hydrogenation on Performance of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  Nanowire for Lithium Ion Capacitors. *Electrochemistry Communications*, **60**, 199-203. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.09.004>
- [57] Aravindan, V., Gnanaraj, J., Lee, Y.S. and Madhavi, S. (2014) Insertion-Type Electrodes for Nonaqueous Li-Ion Capacitors. *Chemical Reviews*, **114**, 11619-11635. <https://doi.org/10.1021/cr5000915>