



# 锂离子混合超级电容器电极材料研究进展

郑宗敏, 张鹏, 阎兴斌\*

中国科学院兰州化学物理研究所清洁能源化学与材料实验室, 兰州 730000

\* 联系人, E-mail: xbyan@licp.cas.cn

2013-06-27 收稿, 2013-08-08 接受, 2013-09-09 网络版发表

中国科学院“百人计划”(090218YBR1)资助

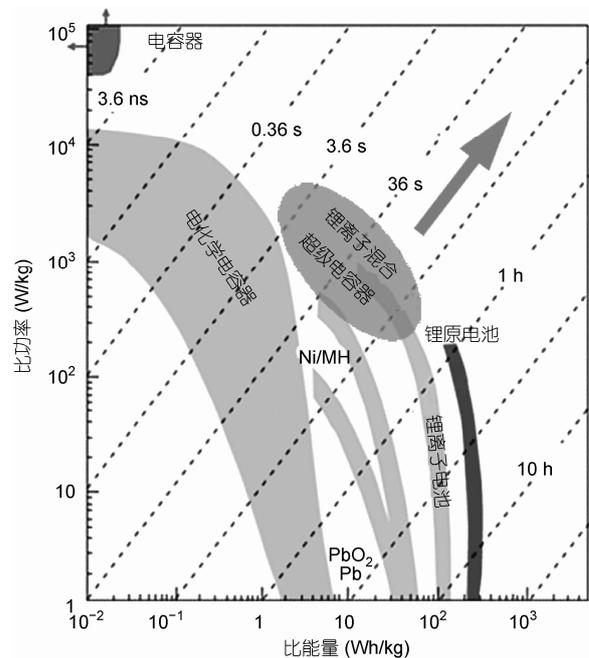
**摘要** 新能源体系的建设和电子设备的飞速发展对储能器件提出了更高的要求. 锂离子混合超级电容器是一种基于锂离子电池和超级电容器双重储能机制的储能器件, 由于具备高的能量密度和功率密度, 长寿命以及高安全性, 有望应用于纯电动和混合动力汽车领域. 针对如何提高能量密度和功率密度, 本文简要概括了锂离子电池和超级电容器的特点和研究趋势, 归纳了锂离子混合超级电容器的特点和3种典型的充放电机制, 并根据不同的电极材料体系综述了近年来基于有机锂离子电解液的混合超级电容器的研究进展.

## 关键词

储能  
锂离子混合  
超级电容器  
锂离子电池  
电极材料

化学储能装置是能源体系的重要组成部分, 其中锂离子电池和电化学超级电容器由于性能优异备受人们关注<sup>[1,2]</sup>, 如图1所示. 锂离子电池工作电压高(商用电池可达3.6 V), 具有能量密度高(150~200 Wh/kg)、安全性好、无污染、体积小等优势, 常用于便携电子设备, 也是电动汽车的首选储能器件. 但锂离子电池同时也存在功率密度较低、低温特性较差、循环寿命短等问题<sup>[3]</sup>. 电化学超级电容器是一种依靠双电层或法拉第准电容原理工作的储能器件, 其最大的优点是具有优良的脉冲充放电性能和快速充放电性能, 功率密度可达数10 kW/kg, 同时具有循环寿命长(可达数10万次)、工作温度范围宽等特性. 与锂离子电池相比, 其能量密度较低, 但由于其可实现离子的快速吸脱附而具有较长的循环寿命, 广泛应用于移动备用电源、电动汽车启动装置和脉冲电源等领域. 随着混合动力汽车的发展以及其对高能量密度和高功率密度储能器件的需求, 锂离子混合超级电容器是近年来逐渐被关注的一种新型储能元件<sup>[4,5]</sup>. 由于同时使用了锂离子电池和超级电容器的电极材料, 锂离子混合超级电容器拥有电池和电容的双重特性, 具有比常规电容器能量密度大, 比锂离子

电池功率密度高的优点. 因此, 锂离子混合超级电容器有望应用于电动汽车、电气设备军事和航空航天设施等高能量大功率型的电子产品领域.

图1 不同化学储能体系比较<sup>[2]</sup>

**引用格式:** 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. 科学通报, 2013, 58: 3115-3123

Zheng Z M, Zhang P, Yan X B. Progress in electrode materials for lithium ion hybrid supercapacitors (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3115-3123, doi: 10.1360/972013-760

## 1 锂离子电池及超级电容器的特点

锂离子二次电池依靠锂离子作为传输介质,通过正负极材料在充放电过程中发生可逆的法拉第氧化还原反应(或锂离子脱嵌反应)来实现能量的存储和释放.与其他元素(如Mg, Al, Zn, Pb等)相比,锂具有最轻的原子质量和最负的氧化还原电位(-3.0 V vs. SCE),根据法拉第定律及能斯特方程,锂离子二次电池相对于其他二次电池可储存更多的能量和具备更高的工作电压,这也决定了锂离子电池具有高的能量密度.目前商业锂离子电池的能量密度可达到100 Wh/kg,通过对高比容量电极材料和高电压正极材料的研发以及新型电池体系的设计,能量密度有望达到200 Wh/kg<sup>[6]</sup>.如果用硫或氧气等代替传统的锂过渡金属氧化物正极材料,并金属锂作为负极,正极材料的理论能量密度可分别达到2600或3500 Wh/kg<sup>[7]</sup>.但对于实际电池反应而言,往往要牺牲一定的能量来实现功率密度的提升.这是因为锂离子电池的充放电速率主要受电解液离子扩散速率、电子电极材料中的迁移速率及锂离子在电极体相中的扩散速率的影响.锂离子电池在充放电过程中,锂离子需要在电极材料体相中反复的嵌入和脱出,而该过程受到锂离子在材料体相中的传输速率和材料结构的稳定性控制,因此锂离子在电极体相中的扩散速率是影响电池充放电快慢的关键因素.近年来,为提高电池的快速充放电性能,开发具有快速充放电性能的电极材料以及对现有活性材料的改性一直是动力锂离子电池研究的重点.例如通过提高减小活性材料粒径或设计多孔结构来缩短锂离子从电解液到活性物质体相的传输路径,通过调控材料的晶面取向来暴露更多的快速锂离子传输通道等方法来提高材料在大电流密度下的容量保持率.

超级电容器按照储能机理可分为双电层电容器和法拉第准电容器.按照正负电极是否为同一种物质可分为对称型电容器和非对称型电容器.双电层电容器是最早出现的电化学电容器,依靠双电层形式的静电吸附和脱附来实现储能,可实现快速充放电,因此具备高的功率密度.双电层电容器两极主要由具有高比表面积活性炭(AC)电极材料组成,能量密度一般小于10 Wh/kg.根据超级电容器能量密度公式:  $E=1/2CV^2$ , 超级电容器能量密度的提高可通过提高比电容(C)和工作电压(V)来实现.超级电容器

的比电容取决于电极材料,超级电容器的工作电压受限于所采用电解液的可用电压窗口.提高超级电容器能量密度一直是该领域的重点研究工作.一方面需要开发高容量的电极活性材料,如某些电极材料(如金属氧化物、有机半导体聚合物等)可在电极表面或体相中的二维或准二维空间上,发生氧化还原反应或通过表面掺杂不同电荷的离子而产生与电极充电电位有关的准电容<sup>[8]</sup>;另一方面,开发高电位窗口的电解液,如有机电解液可将电容器的工作电压从0.9 V提高到2.7 V;第三是利用不同活性材料对电荷或离子吸脱附电位窗口的不同组装成非对称电化学电容器(又叫混合超级电容器),尤其在有机电解液中可进一步提高电容器的能量密度.

总体来看,对于理想的电化学储能器件而言,其电极材料一方面需要发生类似电池的氧化还原反应来存储更高的容量,另一方面需要具有类似双电层的电荷吸脱附的机制来实现能量的快速释放和存储,才能兼备高的能量密度和功率密度.鉴于混合超级电容器在有机电解液中具有较高的能量密度,2001年Amatucci等人<sup>[9]</sup>报道了以锂离子电池电极材料和超级电容器活性电容材料组合而成的混合超级电容器,在锂离子有机电解液体系中能量密度可达到20 Wh/kg,接近目前铅酸蓄电池的能量密度,而功率密度远高于锂离子电池.从此锂离子混合超级电容器体系的设计引起了各国广泛的研究和开发,也为纯电动及混合动力汽车的发展提供了新的思路.

## 2 锂离子混合超级电容器

锂离子混合超级电容器的电极材料既包含具有电荷吸附活性的高比表面积电容活性材料,又包含可与锂离子发生可逆脱嵌或氧化还原反应的电池材料.其能量存储过程既包含锂离子与电极材料体相发生的可逆法拉第化学反应,又包括电化学活性材料对离子的可逆吸脱附过程.锂离子混合超级电容器的能量特性取决于电容活性材料对电荷吸脱附行为,功率特性取决于Li<sup>+</sup>在电池材料体相中的扩散动力学.与锂离子电池相比,电容活性材料的使用一方面会降低体系的比能量密度,但另一方面使锂离子混合超级电容器实现快速充放电,因而具有更高的比功率密度.与法拉第准超级电容器相比,锂离子混合超级电容器中锂离子与电池材料体相发生的法拉第氧化还原反应较慢,会使其功率密度稍有降低,

但同时会提供更高的存储容量。因此, 锂离子混合超级电容器是介于锂离子电池和超级电容器之间的储能装置, 通过电池材料和电容材料的匹配来实现高的能量密度和功率密度。

传统超级电容器在有机电解液中的平均工作电位相对于  $\text{Li}^+/\text{Li}$  为 3.0 V 左右, 电位工作区间为 1.5~4.5 V。根据电极材料与  $\text{Li}^+$  反应电位的高低, 可分别充当负极(如碳负极材料,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiO}_2$  等)和正极(如  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  等)材料。锂离子混合超级电容器的充放电机制根据电解质是否消耗可分为电解质消耗机制、锂离子交换机制以及混合机制, 如图 2 所示(以  $\text{LiPF}_6$  有机电解液为例)。我们结合文献总结了有机体系锂离子混合超级电容器 3 种典型的充放电机制, 并根据不同的电极材料来分析各个体系的特点和近年来电极材料的研究进展。

(1) 电解质消耗机制。该体系一般以锂脱嵌化合物或金属氧化物作为负极, 电容活性材料(一般为活性炭)作为正极。同超级电容器双电层机理类似, 在充电过程中, 电解液中的阴阳离子会在电场的作用下分别向正负极移动, 不同的是在该体系中仅在正极产生双电层, 而负极发生锂离子的嵌入或还原反应。内部反应机理如图 2 所示: 充电时, 电解质中的阴离子向正极(如活性炭)迁移并产生吸附电容, 同时  $\text{Li}^+$  向负极(如钛酸锂、石墨等)迁移并发生嵌入反应; 放电时, 负极材料中的  $\text{Li}^+$  脱出回到电解液中, 同时正极也释放吸附的阴离子, 达到电解液电荷的平衡。属于电解质消耗机制的典型混合电容器体系有钛酸锂/活性炭体系、石墨/活性炭体系等。

(2) 锂离子传输机制。该体系由正极材料提供锂离子源, 负极一般为电容活性材料, 在充放电过程中电解质浓度不变, 只充当传输锂离子的作用, 类似锂离子电池的“摇椅式”反应。与传统锂离子电池不同的是, 该体系能量的存储和释放过程既包含双电

层机理又包含氧化还原反应(或锂离子脱嵌)机理。内部反应机理如图 2 所示: 充电时,  $\text{Li}^+$  从正极材料(如锰酸锂)中脱出进入电解液, 同时电解质中的  $\text{Li}^+$  向负极(如活性炭)迁移并产生双电层电容; 放电时, 负极活性炭释放吸附的  $\text{Li}^+$ , 并经过电解液嵌入到正极材料体相中。属于锂离子传输机制的典型混合电容器体系有活性炭/锰酸锂体系、石墨/活性炭等。

(3) 混合机制。该体系的特点是, 其中的一极或两极既包含电池材料又包含电容材料。内部反应机理如图 2 所示: 充电时,  $\text{Li}^+$  从正极材料中脱出进入电解液, 同时正极材料中的活性炭吸附电解液中游离的阴离子, 脱出的  $\text{Li}^+$  和电解液中解离的  $\text{Li}^+$  同时嵌入负极材料; 放电时, 正极中活性炭释放吸附的阴离子进入电解液, 同时负极材料中的一部分  $\text{Li}^+$  脱出也进入电解液与之达到电荷平衡, 而负极脱出的另一部分  $\text{Li}^+$  则嵌入到正极材料中, 使正极材料恢复到嵌锂态。属于混合机制的典型混合电容器体系有钛酸锂/(活性炭+锰酸锂)体系、MCMB(中间相碳微球)/(活性炭+磷酸铁锂)体系等。

## 2.1 基于电解质消耗机理的锂离子混合电容器体系

(1) 锂离子嵌入化合物负极/电容活性正极体系。尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  理论比容量为 177 mAh/g, 在锂离子脱嵌过程中几乎为零应变材料, 在锂离子电池中表现出极好的循环性能和倍率性能, 但因平均锂脱嵌电位较高(1.55 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), 相对于其他负极材料并没有表现出太多的能量密度优势, 限制其作为商用锂离子电池负极材料的应用。Amatucci 等人<sup>[9]</sup>首次报道了在 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的 EC (ethylene carbonate) 和 DMC (dimethyl carbonate) 电解液中, 以  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  为负极, 活性炭为正极材料组成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AC}$  混合超级电容器。体系的工作电压窗口为 1.0~3.0 V, 处于超级电容器在有机电解液中的稳定工作区间内, 不易

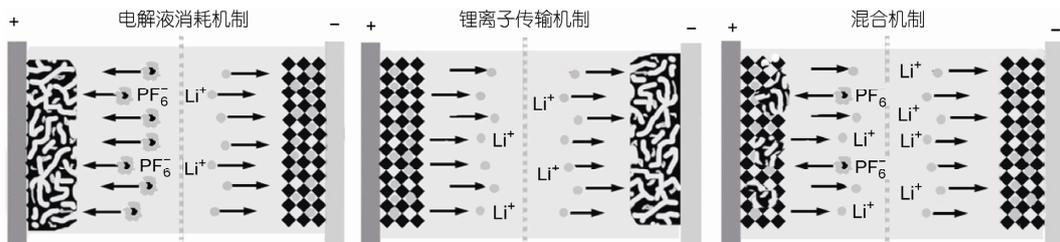


图 2 3 种典型的锂离子混合超级电容器充放电机制(充电过程)

造成有机电解液的还原分解和形成阻抗较高的固体电解质膜, 能量密度可达到 20 Wh/kg(基于混合电容器整体质量计算, 后文中如无特殊说明则按照电极材料质量计算). 在该体系中,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极的离子和电子传导速率决定了整个电容器的快速充放电性能, 而活性炭能储存的电荷数决定了整个电容器的能量密度. 由于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料本身电子电导率和锂离子迁移率较低, 在短时间的充放电反应中, 很难实现锂离子的完全脱嵌, 因此其能量密度还有待提高.

根据锂离子电池的相关研究, 通过对电极材料进行体相离子掺杂或者与导电材料进行复合可有效提高离子和电子的传导, 孔结构设计及减小粒径可以有效缩减电解液中锂离子到活性材料体相中的传输距离. 例如 Lee 等人<sup>[10]</sup>通过对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  进行离子掺杂发现,  $\text{Al}^{3+}$  的掺杂可有效促进锂离子在体相中的传输, 提高了其快速充放电性能. 对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  进行简单碳包覆就可将电容器整体的能量密度提高到 35 Wh/kg, 并显著改善了其循环性能<sup>[11]</sup>. 如果将  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米管与活性炭复合后整体作为负极, 活性炭作为正极, 在提高快速充放电的同时, 可在负极上增加一定的吸附容量, 最高能量密度可达到 90 Wh/kg, 即使功率密度为 6 kW/kg, 能量密度也有 35 Wh/kg<sup>[12]</sup>. Naoi 课题组<sup>[13]</sup>将 70wt%(质量分数)的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米晶与碳纳米纤维(CNF)进行复合后, 在 1 mol/L  $\text{LiBF}_4$ /(EC:DMC)电解液中, 体积比能量密度最高可达到 44 Wh/L, 功率密度最高可达 7.5 kW/L, 功率密度与双电层超级电容器相当. 在该体系中, 碳纳米纤维除了促进电子传导外, 也能保持整个电极结构的稳定性和防止  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米晶的团聚, 在 9000 次充放电循环后, 容量保持率仍能达到 90%. 同时该课题组又以单壁碳纳米管(SWCNT)来代替碳纳米纤维, 即使负载约 80wt%的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米晶仍表现出较高的功率密度<sup>[14]</sup>. 最近, Chen 课题组<sup>[15]</sup>同时对正负极进行优化, 以  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨烯复合材料作为负极, 多孔石墨烯作为正极, 在有机锂离子电池电解液中将该电极材料体系的能量密度提高到 95 Wh/kg.

除  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  外, 其他嵌锂型含钛化合物也可作为混合超级电容器的负极材料.  $\text{TiO}_2(\text{B})$  是一种区别于锐钛矿、板钛矿和金红石的一种斜方晶型, 每单位的  $\text{TiO}_2(\text{B})$  可嵌入 0.25~0.35 单位的  $\text{Li}^+$ .  $\text{TiO}_2(\text{B})$  与锂的反应平台在 1.4~1.8 V, 但与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  不同, 该平台较为平缓. 与活性炭组成的混合超级电容器在

0.0~2.7 V 电位区间内, 电极材料整体的能量密度和功率密度分别达 45~80 Wh/kg 和 240~420 W/kg, 但是循环寿命较差<sup>[16]</sup>. 许多研究者通过调节  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的形貌(如纳米线、纳米管、纳米棒)或者以碳纳米管代替活性炭正极, 一方面提高了体系在高倍率下的充放电性能, 另一方面改善了体系的循环稳定性.

$\text{LiCrTiO}_4$  的平均锂脱嵌平台电位与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  相近, 为 1.5 V 左右, 但导电性较高. Rambabu 课题组<sup>[17]</sup>将化学超声法制备的  $\text{LiCrTiO}_4$  纳米晶作为负极与活性炭正极组成电容器后, 在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DMC (1:2) 电解液中, 在 1 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 表现出极好的循环性能, 1000 次循环后容量保持 92%, 比容量可达 59 mAh/g. 随后, Madhavi 课题组<sup>[18]</sup>发展了一种简单的固相方法来制备  $\text{LiCrTiO}_4$ , 在高倍率下表现出较高的能量密度, 在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DEC (diethyl carbonate) 电解液中, 功率密度为 4 kW/kg 时以混合电容器整体质量计算能量密度可达 23 Wh/kg, 因此该体系有望在工业上实现应用.

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  具有 NASICON 结构, 平均锂脱嵌平台电位约 2.5 V. Madhavi 课题组<sup>[19]</sup>研究了碳包覆的  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  复合材料负极与活性炭正极体系在有机电解液中的电化学性能, 当功率密度为 180 W/kg 时能量密度为 14 Wh/kg (基于混合电容器整体质量). 但是  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  在有机体系中循环性能较差, 对于容量衰减机理还有待进一步研究. 该课题组还研究了活性炭/ $\text{TiP}_2\text{O}_7$  体系<sup>[20]</sup>, 能量密度也能达到 13 Wh/kg (基于混合电容器整体质量). 另外也有研究报道  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  作为负极, 活性炭为正极的锂离子有机混合超级电容器体系在快速充放电和循环性能上较传统的锂离子电池都有很大的提升<sup>[21]</sup>.

(2) 碳(石墨、硬碳、软碳)负极/电容活性正极体系. 由于石墨负极材料发生锂离子脱嵌的电位相对于  $\text{Li}/\text{Li}^+$  略高于 0 V, 且比电容明显高于正极材料比电容, 在放电过程负极电位仍旧能够保持在较低的电位, 因此在有机电解液体系中, 采用锂离子电池负极碳材料可使混合超级电容器的工作电位达到 3.8~4.5 V. 但也正是由于高的工作电位, 该体系对电解液要求较为苛刻, 一般以碳酸酯类电解液体系为主. 例如以石墨作为负极, 活性炭作为正极, 当功率密度小于 100 W/kg 时, 该电极材料体系的能量密度可达 100 Wh/kg 左右, 功率密度最高可达 10 kW/kg<sup>[22]</sup>. 与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  负极材料不同的是, 为获得较宽的工作电

位窗口, 碳负极需要通过在首次充电过程中的预掺杂锂离子来降低电位, 但该过程会易造成有机电解液的还原分解和形成阻抗较高固体电解质膜, 进而会影响混合超级电容器体系的循环稳定性和安全性。Schroeder 等人<sup>[23]</sup>以软碳作为负极材料在 0.0~4.0 V 的电位区间内, 通过在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 PC (propylene carbonate) 电解液中加入 2wt% 的 VC (vinylene carbonate) 可有效地减少固体电解质膜的形成。由于石墨负极在多次充放电过程中体积会发生膨胀, 进而影响体系的循环性能。Cao 等人<sup>[24]</sup>以硬碳来代替石墨负极将混合超级电容器的循环性能, 研究证明该体系在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DMC(1:3) 电解液中, 在 400 mA/g 的电流密度下, 循环 3000 次容量依然能够保持 90.4%。

负极材料的预嵌锂过程对碳/活性炭体系的混合超级电容器至关重要, 预掺杂锂离子的方式会影响混合超级电容器的工作电位窗口和容量。如图 3(a) 所示, 最常用的预掺杂锂方法是以金属锂为锂源, 在一定的电压条件下使碳材料发生电化学嵌锂, 但该过程金属锂往往过量, 剩下的锂金属在混合超级电容器体系中容易存在安全隐患。而 Kim 课题组<sup>[25]</sup>创新性地以  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  材料作为锂源(如图 3(b) 所示)。根据  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  首次放电容量高且不可逆性, 同时脱锂后的  $\text{Li}_{2-x}\text{MoO}_3$  存在正极中, 对接下来的充放电过程几乎没有影响, 而且可以根据  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  的加入量来对负极的嵌锂程度进行控制, 使碳/活性炭体系混合超级电容器的预嵌锂过程非常简单, 也提高了体系的安全性。

电容材料能够存储的能量决定了整个混合体系的能量密度, 但由于活性炭储存能量是有限的, 除了对混合超级电容器负极进行设计和改性以外, 开发高容量的活性正极尤为必要。石墨烯(graphene)为二维片层结构, 具有高的比表面积和电导率, 通过表面

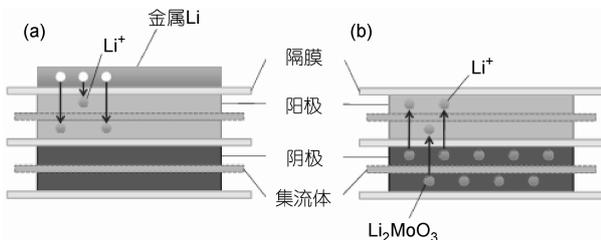


图 3 以锂金属和  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  为锂源对碳负极进行预嵌锂的示意图<sup>[25]</sup>

掺杂或孔结构设计, 比电容可达 200 F/g<sup>[26]</sup>。Stoller 等人<sup>[27]</sup>以活性石墨烯材料替代商业活性炭, 负极仍然为石墨, 在 2.0~4.0 V 电位窗口内最高获得 147.8 Wh/kg 的比能量密度, 基于电池包质量计算能量密度高达 53.2 Wh/kg。通过对石墨烯表面功能化可有效提高表面的活性吸附或反应位点, 在 4.2 kW/kg 的功率密度下, 将混合电容器整体的能量密度提高至 82 Wh/kg, 充放电 1000 次后容量基本保持稳定<sup>[28]</sup>。在一定程度上, 活性石墨烯或功能化石墨烯除了提供吸附容量外, 表面的官能团可以与  $\text{Li}^+$  发生可逆的类氧化还原反应, 提供额外的容量<sup>[29]</sup>。与一般氧化物混合超级电容器不同的是,  $\text{Li}^+$  与石墨烯表面官能团的反应速率远远大于与氧化物发生的氧化还原反应速率, 因此, 因容量提升带来的功率密度损失较小。根据目前的研究, 如果能够降低石墨烯的成本, 以活性石墨烯代替活性炭, 将有助于推动超级电容器的发展。

对于以碳负极材料为负极的混合超级电容器, 能量密度高, 但碳负极需要在充电之前预掺杂锂离子, 这使材料的制备和混合超级电容器组装成本更高。另外碳负极材料本身的特点, 如低温性下易形成锂枝晶, 锂离子脱嵌较慢等问题使得基于碳负极的电极体系在工业上应用还需要很长的时间。

(3) 过渡金属氧化物复合负极/电容活性正极体系。同法拉第准电容器一样, 过渡金属氧化物可与锂离子发生氧化还原反应, 会为混合超级电容器体系提供一定的法拉第准电容。由于氧化物一般导电性较差, 而且充放电过程中体积变化较大, 因此氧化物与碳或导电聚合物的复合材料引起了大家的研究兴趣。目前对于氧化物复合材料与活性炭组成的混合超级电容器在水系锂盐电解液中研究较多, 材料能量密度仅约 30 Wh/kg<sup>[30,31]</sup>。过渡金属氧化物负极在锂离子电池中具有较高的比容量, 据此研究者展开了对在有机锂离子电解液中过渡金属氧化物复合负极/电容活性正极体系混合超级电容器的研究。例如, Zou 等人<sup>[32]</sup>以 PANI(聚苯胺)/ $\text{MnO}_2$  复合材料作为负极, 活性炭为正极, 在 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的 AN (Acetonitrile) 电解液中能量密度可达到 61 Wh/kg。Zhao 等人<sup>[33]</sup>以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs 为负极, MWCNTs 为正极, 在 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的 EC/DMC 电解液中, 电位窗口为 0.0~2.8 V 时能量密度可达 50 Wh/kg, 此时功率密度为 1 kW/kg。Chen 课题组<sup>[34]</sup>开发了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /

graphene 复合材料作为负极, 三维多孔石墨烯为正极的混合超级电容器体系.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$  复合材料在锂离子半电池测试中表现出较高的比容量和倍率性能, 而三维多孔石墨烯也在对称电容器中表现出较好的电容活性, 因此组装成混合超级电容器体系后, 在有机锂离子电解液中能量密度最高可达 204 Wh/kg, 即使在功率密度为 2857 W/kg 时能量密度也有 86 Wh/kg. 该电极体系的能量密度几乎可与石墨负极相媲美, 但功率密度却要高很多, 可见正负极材料的优化和体系的设计对整个体系能量密度和功率密度的同时提高起着至关重要的作用.

以过渡金属氧化物复合材料为负极的混合超级电容器在有机锂离子电解液中表现出较高的能量密度和功率密度, 但是循环寿命远不及超级电容器. 因此提高过渡金属氧化物复合材料的循环性能将是该体系研究的重点.

## 2.2 基于锂离子传输(交换)机理的锂离子混合超级电容器体系

(1) 电容活性负极/锂离子嵌入化合物正极体系. 锂离子电池嵌入型正极材料一般具有较多的  $\text{Li}^+$  传输通道, 充放电电压平台一般在 2.8~4.7 V 区间内, 与活性炭负极配对组成的混合超级电容器工作窗口一般在 0.0~3.0 V 之间. 该体系在充放电过程中无需消耗电解质, 依靠  $\text{Li}^+$  在正极材料体相的嵌入脱出以及活性炭负极对  $\text{Li}^+$  的可逆吸脱附来实现. 层状及尖晶石结构的锂过渡金属氧化物如  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  以及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等, 因均具有较快的锂离子扩散速率而成为锂离子混合超级电容器理想的正极材料. 由于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在充放电过程中表现出显著的 Jahn-Teller 效应, 随着循环的进行容量衰减严重. Kim 等人<sup>[35]</sup>通过制备富锂相  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  有效改善了其循环性能, 并将其比能量密度提高到约 40 Wh/kg. 另外, 通过  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂可获得高电压的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料, 以活性炭为负极, 在有机锂离子电解液中能量密度可达到 56 Wh/kg<sup>[36]</sup>. 在正极材料中添加一定比例的电容材料可有效提高整体的循环和大倍率充放电性能. 张宝宏课题组<sup>[37]</sup>研究发现: 当  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  或  $\text{LiCoO}_2$  含量为 50wt% 时, 两者与活性炭之间存在良好的协同作用, 同时具有双电层电容和氧化还原准电容, 电容性能优于单纯的活性炭或离子嵌入型化合物. 同样, Lee 课题组<sup>[38]</sup>研究了  $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}$ -

$\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$  与聚苯胺的复合材料, 聚苯胺的加入显著提高了复合材料在大电流密度下的容量, 功率密度为 3 kW/kg 时能量密度可达 49 Wh/kg.

锂离子电池聚阴离子型正极材料及其衍生物由于具有较高的理论比容量和稳定的晶体结构, 在锂离子电池中表现出优异的电化学性能. 但  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  等嵌锂电位相对较低, 而其他材料中的锂离子较难脱出, 聚阴离子型正极材料在能量密度上并无太大优势, 因此直接作为混合超级电容器体系正极的研究较少. 其中 Lee 课题组报道<sup>[39]</sup>的  $\text{AC}/\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  体系, 能量密度最高为 47 Wh/kg, 在电流密度为 1100 mA/g 下, 循环 3 万次, 容量依然能有首次容量的 92%. 可见, 嵌入化合物材料结构的稳定性在一定程度上提高了混合超级电容器体系的循环性能.

由于活性炭负极/锂离子脱嵌正极材料体系工作窗口较窄(一般小于 3 V), 在有机电解液中并没有表现出能量优势, 因此该类正极材料在水系锂盐电解液中研究较多<sup>[40-43]</sup>, 均表现出较传统电容器更高的能量密度. 从性能成本和环境影响的综合方面来分析, 新型水系锂离子混合型电容器的综合性能具有独特的优势, 也将是未来储能体系重要的发展方向.

(2) 石墨烯复合负极/锂饱和的石墨烯复合正极体系. 该体系能量的存储和释放依靠  $\text{Li}^+$  在正负极材料表面交替的吸脱附或与表面官能团的氧化还原反应来实现, 相比较于传统的嵌入化合物或氧化物, 该反应更迅速更完全. 为使体系中有剩余的锂离子, 需要在充放电之前对正极进行预反应, 使正极表面被锂离子饱和. 其内部工作原理是: 充电时,  $\text{Li}^+$  从正极材料表面脱出进入到电解液中, 并经电解液在负极材料表面发生反应; 放电时过程则相反. 由于反应主要发生在电极表面, 要求电极材料要具有高的比表面积和多的反应活性位点, 并且电极的厚度对锂离子传输的快慢有很大影响.

石墨烯基活性材料通过锂离子与表面官能团的氧化还原反应可获得接近锂离子电池的能量密度, 同时高的比表面积可以更好地与电解液相接触, 缩短了电解液中锂离子的传输距离, 是一种理想的双活性电极材料, 即兼具双电层的电容特性和氧化还原的电池特性. Jang 等人<sup>[44]</sup>构建了在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC 和 DMC 电解液中的 graphene/Li-graphene 电

极体系,并提出了“锂离子交换机理”。首次放电时,置于隔膜负极一侧的金属锂氧化产生过量的锂离子透过隔膜进入到正极材料表面,在接下来的充放电过程中,由于正负极材料丰富的孔结构和高的比表面积,该部分锂离子能够迅速地在正负极材料表面释放和存储。通过比较不同碳材料在 1.5~4.5 V 电位窗口内充放电,化学法还原的氧化石墨烯表现出最好的性能,在 100 W/kg 功率密度下,最高能量密度可达 160 Wh/kg(基于整体质量计算),与锂离子电池相当。最高功率密度可达 100 kW/kg,十倍于超级电容器。该研究表明,石墨烯表面较多的-COOH 和  $>C=O$  可与锂离子发生可逆氧化还原反应,从而提高了体系的能量密度。而且在该体系中,锂离子只需要经过电解液的传输就可到达电极材料表面与含氧官能团的反应,相比于传统锂离子电池电极材料的体相反应,可大大提高其功率密度。

按照类似的方法,Han 等人<sup>[45]</sup>通过在石墨烯电极中添加 35.4wt%的 TiN 来提高复合电极导电性和防止石墨烯片层的团聚,在 0.005~3.0 V 电位区间内,当功率密度为 150 W/kg 时能量密度可达 162 Wh/kg。同样作者制备了含 10wt%石墨烯的 graphene/MoO<sub>2</sub> 复合电极,在 150 W/kg 功率密度下也获得了 142.6 Wh/kg 比能量密度<sup>[46]</sup>。根据以上研究我们可以知道,石墨烯作为该体系的电极材料一方面石墨烯片层之间不能团聚,要保证较高的比表面积和孔结构,使电解液能够充分地浸润;另一方面石墨烯表面或边界需要有一定数量的羰基或羧基作为与锂离子反应的活性位点;当然,电极材料还必须要有一定的导电性,在反应过程中可快速地将电子导入或导出。

### 2.3 基于混合机理的锂离子混合超级电容器体系

正极材料中活性炭的比例以及正负极材料的质量比对整个体系的能量密度和功率密度有很大的影响。一般来说,提高活性炭的含量可以促进电子的传导和电解液的浸润,进而提高整个体系的功率密度;提高嵌入化合物的质量可以在某种程度上提高体系的平均工作电位和比容量。DuPasquier 等人<sup>[5]</sup>研究了 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/(AC+LiCoO<sub>2</sub>)体系在 2 mol/L LiBF<sub>4</sub>的 AN 电解液中, LiCoO<sub>2</sub> 比例的高低对体系能量密度的影响。研究发现,当正极中含有 55wt% LiCoO<sub>2</sub> 和 10wt% 的活性炭, LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 质量比高于 1.5 时,在 20 C (3 min 完成一次充电过程)充放电时能量密度达到最

大值 40 Wh/kg。鉴于 Co 资源匮乏且昂贵,越来越多的研究转向 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 LiFePO<sub>4</sub> 等正极材料。比如 Deng 课题组<sup>[47]</sup>研究了 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+AC)体系,在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的 EC/DMC/EMC (ethylmethyl carbonate)电解液中,电位窗为 1.2~2.8 V 时,循环 5000 次容量仅损失约 8%。Yang 课题组<sup>[48]</sup>报道了 MCMB/(AC+LiFePO<sub>4</sub>)体系,研究发现当正极中添加 30wt% 的 LiFePO<sub>4</sub> 时具有最高的容量,在 4 C 倍率下充放电能量密度可达 69.02 Wh/kg。相较于传统的锂离子电池,在一极中加入活性炭虽然牺牲了一些电池容量,但却可以有效地提高循环寿命和倍率性能,因此可以根据不同的市场需求来对商用的锂离子电池进行调节,该体系也是目前最容易实现实际应用的体系。也可以根据这个特点对电极材料进行设计,如果混合电容器体系能够实现功率可调,这将会给电动汽车领域带来新的机遇。

## 3 总结与展望

综上所述,锂离子混合型电化学超级电容器是一种介于超级电容器和锂离子二次电池之间的一种优异的储能装置。电极材料的选择和设计、正负极的质量匹配以及电位窗口的选择均会直接影响锂离子混合超级电容器的能量密度、功率密度或循环寿命。通过使用有机电解液以及正负极体系的设计,目前锂离子混合超级电容器的能量密度已接近锂离子电池,但相比于超级电容器,体系在大电流充放电时仍有一定的容量衰减,功率密度还有一定的提升空间,体系在大电流充放时仍有一定的容量衰减。从电极材料方面来讲,这主要是因为相对于快速的超级电容器双电层吸脱附,锂离子混合超级电容器体系的充放电速率是由锂离子在电极体相中的扩散和电子的传递控制的,因此促进锂离子在电极体相中的扩散和提高电导率将是未来提高混合超级电容器体系功率密度和能量密度的重要研究方向。根据已有的研究报告,钛酸锂/活性炭体系以及石墨烯复合材料体系具有较大的应用潜力和提升空间。另一方面在追求高能量密度和功率密度的同时,电容器正负极材料的匹配以及有机电解液的安全性也是不容忽视的。总之,锂离子混合超级电容器体系各方面的研究还不够成熟,如果能够借鉴锂离子电池和超级电容器的理论和行业经验将会有更好的发展。

## 参考文献

- 1 陶占良, 陈军. 智能电网储能用二次电池体系. 科学通报, 2012, 57: 2545–2560
- 2 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*, 2008, 7: 845–854
- 3 Yoshino A. The birth of the lithium-ion battery. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5798–5800
- 4 DuPasquier A, Plitz I, Gural J, et al. Power-ion battery: Bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries. *J Power Sources*, 2004, 136: 160–170
- 5 刘海晶, 夏永姚. 混合型超级电容器的研究进展. 化学进展, 2011, 23: 595–604
- 6 Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3243–3262
- 7 Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater*, 2012, 11: 19–29
- 8 Wang G P, Zhang L, Zhang J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828
- 9 Amatucci G G, Badway F, Du Pasquier A, et al. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A930–A939
- 10 Lee B, Yoon J R. Preparation and characteristics of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> with various dopants as anode electrode for hybrid supercapacitor. *Curr Appl Phys*, 2013, 13: 1350–1353
- 11 Ni J F, Yang L X, Wang H B, et al. A high-performance hybrid supercapacitor with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C nano-composite prepared by *in situ* and *ex situ* carbon modification. *J Solid State Electrochem*, 2012, 16: 2791–2796
- 12 Choi H S, Im J H, Kim T, et al. Advanced energy storage device: A hybrid BatCap system consisting of battery-supercapacitor hybrid electrodes based on Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-activated-carbon hybrid nanotubes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16986–16993
- 13 Naoi K, Ishimoto S, Isobe Y, et al. High-rate nano-crystalline Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors. *J Power Sources*, 2010, 195: 6250–6254
- 14 Naoi K, Naoi W, Aoyagi S, et al. New generation “nanohybrid supercapacitor”. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1075–1083
- 15 Leng K, Zhang F, Zhang L, et al. Graphene-based Li-ion hybrid supercapacitors with ultrahigh performance. *Nano Res*, 2013, 6: 581–592
- 16 Brousse T, Marchand R, Taberna P L, et al. TiO<sub>2</sub>(B)/activated carbon non-aqueous hybrid system for energy storage. *J Power Sources*, 2006, 158: 571–577
- 17 Rao C V, Rambabu B. Nanocrystalline LiCrTiO<sub>4</sub> as anode for asymmetric hybrid supercapacitor. *Solid State Ion*, 2010, 181: 839–843
- 18 Aravindan V, Chuiling W, Madhavi S. High power lithium-ion hybrid electrochemical capacitors using spinel LiCrTiO<sub>4</sub> as insertion electrode. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16026–16031
- 19 Aravindan V, Chuiling W, Reddy M V, et al. Carbon coated nano-LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> electrodes for non-aqueous hybrid supercapacitors. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 5808–5814
- 20 Aravindan V, Reddy M V, Madhavi S, et al. Hybrid supercapacitor with nano-TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as intercalation electrode. *J Power Sources*, 2011, 196: 8850–8854
- 21 Chen F, Li R G, Hou M, et al. Preparation and characterization of ramsdellite Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> as an anode material for asymmetric supercapacitors. *Electrochim Acta*, 2005, 51: 61–65
- 22 Khomenko V, Raymundo-Piñero E, Béguin F. High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte. *J Power Sources*, 2008, 177: 643–651
- 23 Schroeder M, Winter M, Passerini S, et al. On the use of soft carbon and propylene carbonate-based electrolytes in lithium-ion capacitors. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A1240–A1245
- 24 Cao W J, Zheng J P. Li-ion capacitors with carbon cathode and hard carbon/stabilized lithium metal powder anode electrodes. *J Power Sources*, 2012, 213: 180–185
- 25 Park M S, Lim Y G, Kim J H, et al. A novel lithium-doping approach for an advanced lithium ion capacitor. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1002–1006
- 26 Zhu Y, Murali S, Stoller M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 27 Stoller M D, Murali S, Quarles N, et al. Activated graphene as a cathode material for Li-ion hybrid supercapacitors. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 3388–3391
- 28 Lee J H, Shin W H, Ryou M H, et al. Functionalized graphene for high performance lithium ion capacitors. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2328–2333
- 29 Lee S W, Yabuuchi N, Gallant B M, et al. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 531–537
- 30 Yu G H, Xie X, Pan L J, et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2013, 2: 213–234
- 31 Zhi M J, Xiang C C, Li J T, et al. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review. *Nanoscale*, 2013, 5: 72–88

- 32 Zou W Y, Wang W, He B L, et al. Supercapacitive properties of hybrid films of manganese dioxide and polyaniline based on active carbon in organic electrolyte. *J Power Sources*, 2010, 195: 7489–7493
- 33 Zhao X, Johnston C, Grant P S. A novel hybrid supercapacitor with a carbon nanotube cathode and an iron oxide/carbon nanotube composite anode. *J Mater Chem*, 2009, 19: 8755–8760
- 34 Zhang F, Zhang T F, Yang X, et al. A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1623–1632
- 35 Kim H, Sun Y K, Shin K H, et al. Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  and its application to the non-aqueous hybrid capacitor. *Physica Scripta*, 2010, T139: 014053
- 36 Wu H M, Rao C V, Rambabu B. Electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  prepared by improved solid state method as cathode in hybrid supercapacitor. *Mater Chem Phys*, 2009, 116: 532–535
- 37 殷金玲, 张宝宏, 孟祥利, 等. 插入型化合物作为超级电容器电极材料. *材料导报*, 2006, 20: 303–305
- 38 Karthikeyan K, Amaresh S, Aravindan V, et al. Unveiling organic-inorganic hybrids as a cathode material for high performance lithium-ion capacitors. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 707–714
- 39 Karthikeyan K, Amaresh S, Kim K J, et al. A high performance hybrid capacitor with  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  cathode and activated carbon anode. *Nanoscale*, 2013, 5: 5958–5964
- 40 Wang Y G, Luo J Y, Wang C X, et al. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and Lithium-ion intercalated compounds II. Comparison of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , and  $\text{LiCoO}_2$  positive electrodes. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1425–A1431
- 41 Hao Y J, Wang L, Lai Q Y. Preparation and electrochemical performance of nano-structured  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  for supercapacitor. *J Solid State Electrochem*, 2010, 15: 1901–1907
- 42 Hao Y J, Lai Q Y, Wang L, et al. Electrochemical performance of a high cation-deficiency  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ /active carbon supercapacitor in  $\text{LiNO}_3$  electrolyte. *Synthetic Met*, 2010, 160: 669–674
- 43 Tang W, Hou Y Y, Wang F X, et al.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanotube as cathode material of second-level charge capability for aqueous rechargeable batteries. *Nano Lett*, 2013, 13: 2036–2040
- 44 Jang B Z, Liu C, Neff D, et al. Graphene surface-enabled lithium ion-exchanging cells: Next-generation high-power energy storage devices. *Nano Lett*, 2011, 11: 3785–3791
- 45 Han P X, Yue Y H, Wang X G, et al. Graphene nanosheet-titanium nitride nanocomposite for high performance electrochemical capacitors without extra conductive agent addition. *J Mater Chem*, 2012, 22: 24918–24923
- 46 Han P X, Ma W, Pang S P, et al. Graphene decorated with molybdenum dioxide nanoparticles for use in high energy lithium ion capacitors with an organic electrolyte. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5949–5954
- 47 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 Power Sources*, 2009, 187: 635–639
- 48 Ping L N, Zheng J M, Shi Z Q, et al. Electrochemical performance of  $\text{MCMB}/(\text{AC}+\text{LiFePO}_4)$  lithium-ion capacitors. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 689–695

## Progress in electrode materials for lithium ion hybrid supercapacitors

ZHENG ZongMin, ZHANG Peng & YAN XingBin

*Laboratory of Clean Energy Chemistry and Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*

Nowadays, the rapid development of new energy system and electronic devices drives an increasing demand for energy storage equipments. Lithium ion hybrid supercapacitors, combining two different storage mechanisms of lithium-ion batteries and supercapacitors, have exhibited excellent properties such as high energy and power density, long cycling life and high safety. Due to these advantages, lithium ion hybrid supercapacitors have become a promising energy storage device for next generation of electric vehicles and hybrid electric vehicles. In this paper, we introduced respectively the characteristics and future study trend of lithium ion batteries and supercapacitors, and summarized the inherent characteristics of lithium ion hybrid supercapacitors and the corresponding three typical charge/discharge mechanisms. In addition, according to the different hybrid systems, we also summarized the research progress of non aqueous lithium ion hybrid supercapacitors in recent years.

**energy storage, lithium ion hybrid supercapacitors, lithium-ion battery, electrode material**

doi: 10.1360/972013-760