

## 锂离子电容器电极材料研究进展

李尧, 宋家旺, 刘庆雷, 顾佳俊, 朱申敏, 张旺, 张荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

**摘要:** 锂离子电容器的负极多为发生电池型反应的材料, 正极则多选用具有电容特性的材料, 结合锂离子电池和电化学电容器各自的优点, 具有能量密度高、功率密度高、使用寿命长等优势, 是极具前景的储能器件, 有望应用于新能源汽车等领域。然而锂离子电容器也存在发生电池型反应的负极与发生离子可逆吸附脱附的正极间动力学与比电容不匹配、使用过程中形成固态电解质膜、首次充放电不可逆容量损失高等问题, 这限制了锂离子电容器进一步发展。为进一步提高锂离子电容器的使用性能, 研究者们一直致力于开发新的电极材料。按照电容器负极发生反应的类型, 将负极材料大致分为嵌入型、转化型、合金型三类并逐一介绍其研究进展。此外, 简要总结了目前碳基正极材料研究的几个热点方向, 展望了未来对锂离子电容器的进一步研究和应用。

**关键词:** 电极材料; 锂离子电容器; 电化学; 储能器件

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)06-0428-09

## Research Progress on Electrode Materials for Lithium Ion Capacitor

LI Yao, SONG Jiawang, LIU Qinglei, GU Jiajun, ZHU Shenmin, ZHANG Wang, ZHANG Di  
(State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** With battery type anode and capacitive cathode, lithium ion capacitor combines advantages of lithium ion batteries and electrochemical capacitors and shows nice performance in terms of high energy density, power density and lifespan. It is regarded as one of the most promising energy-storage devices for new energy vehicles. However, in addition to the formation of solid electrolyte interface and high irreversible capacity loss in the first cycle, lithium ion capacitor also suffers from kinetic and capacity mismatch between anode and cathode, which hinders its further development. To enhance its energy storage performance, researchers have been committed to develop novel electrode materials. Depending on the electrochemical reactions, anode materials are roughly divided into three types, which are insertion type, conversion type and alloying type, respectively. Here, besides anode materials, several research focuses on carbonous cathode materials for lithium ion capacitor are also briefly summarized. A perspective concerning further research and application of lithium ion capacitor is presented in the end.

**Key words:** electrode materials; lithium ion capacitor; electrochemistry; energy storage device

### 1 前言

随着人们对环境保护和可再生资源开发越来越重视, 开发清洁的储能器件日益成为研究的热门领域。锂离子电池(lithium ion battery, LIB)具有较高的能量密度(130~200 Wh/kg), 是目前通讯、交通等领域的主要储能器件, 然而其功率密度较低(<1000 W/kg)、使用寿命较短(<1000次)并存在体相反应产生锂枝晶带来的安全问题。相比于锂离子电池, 电化学电容器(electrochemical capacitor, EC)具有更高的功率密度(>10 kW/kg)和极长的使用寿命( $10^4 \sim 10^5$ 次), 然而其较低的能量密度( $5 \sim$

收稿日期: 2017-12-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51572169, 51672173);  
上海市科委“启明星计划”项目(16QA1402400); 上海市科委资助项目(17JC1400700)

第一作者: 李尧, 男, 1983年生, 助理研究员  
宋家旺, 男, 1995年生, 硕士研究生

通讯作者: 张旺, 男, 1981年生, 副研究员, Email:  
wangzhang@sjtu.edu.cn  
张荻, 男, 1957年生, 教授, 博士生导师, Email:  
zhangdi@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.06.04

10 Wh/kg)严重阻碍了其进一步应用<sup>[1, 2]</sup>。由图 1 可见,兼具锂离子电池高能量密度特性和电化学电容器高功率密度特性的储能器件成为迫切需求<sup>[3]</sup>。在此背景下,科研人员对氧化还原材料体系组成的混合电容器进行了很多研究,其中锂离子电容器(lithium ion capacitor, LIC)尤为引人注目。

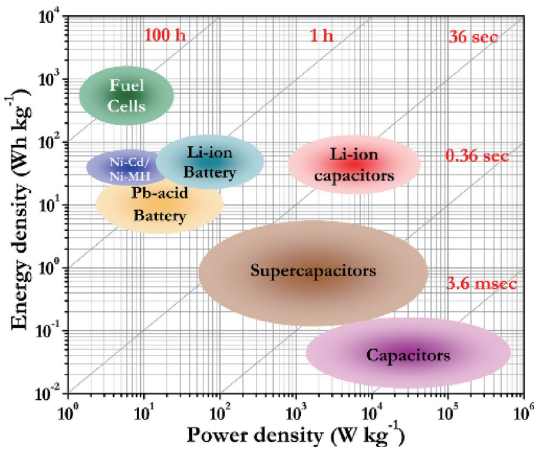


图 1 各类储能器件的 Ragone 图<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Ragone plot of various energy storage devices<sup>[3]</sup>

2001 年,Amatucci 等<sup>[4]</sup>提出锂离子电容器的原型装置具有类似锂离子电池可嵌锂的负极材料和类似电化学电容器电容性的正极材料,从而具有比锂离子电池更高的功率密度、比电化学电容器更高的能量密度和可靠性以及更宽的服役温度区间和更低的自放电率。

然而,锂离子电容器也存在一些问题,主要的不足

是正极与负极间动力学和容量的不匹配,这会影响锂离子电容器的倍率性能、功率密度和能量密度。发生体相嵌锂反应的负极比容量往往高于主要依靠表面双电层储存电荷的正极,而也正由于表面双电层的存在正极能实现离子更快速的吸附脱附。

由于锂离子电容器可看作正负极 2 个电容器串联而成,满足式(1)。正极较低的比电容会影响电容器整体的电容,因而有必要在保证高功率密度和长循环寿命的条件下改善电极材料(尤其是正极材料)的比电容,可考虑对传统的碳基材料进行结构优化和组分修饰,或者选择新的替代材料。

$$\frac{1}{C_{\text{总}}} = \frac{1}{C_{\text{正极}}} + \frac{1}{C_{\text{负极}}}$$

(1)

关于正负极间动力学不匹配的问题,主要有两种解决思路:① 纳米结构的电极材料有助于工作离子在电解液和电极间快速运动,实现高效传质;② 在电极材料中加入导电性优异的成分(如碳基材料)也有助于解决该问题。

本文将针对锂离子电容器存在的问题就其电极材料方面的研究情况做一些详细讨论,分为正极材料、负极材料两个部分进行梳理。

2 LIC 电极材料国内外研究情况

2.1 负极材料

锂离子电容器的负极材料种类很多,根据负极的反应类型,大致可以分为嵌入型、转化型和合金型 3 类,如图 2 所示<sup>[5]</sup>。

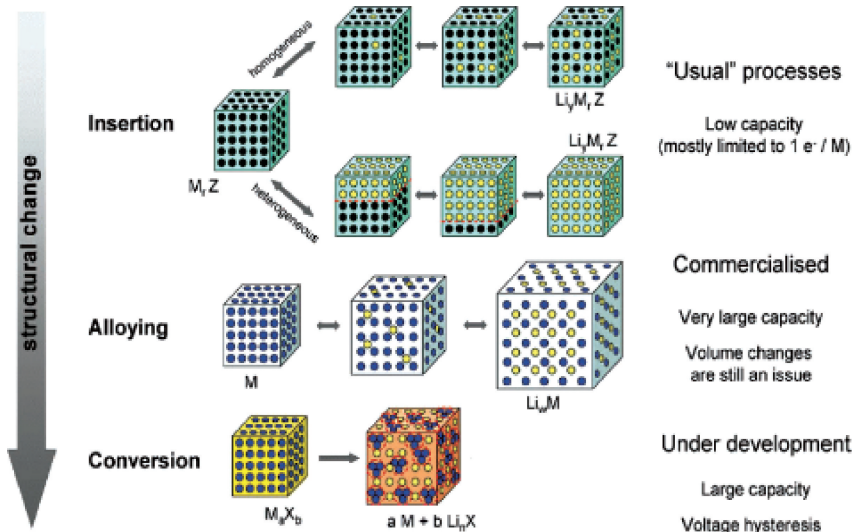


图 2 LIC 正极的 3 类反应机理<sup>[5]</sup>

Fig. 2 Three types of anode reactions in LIC<sup>[5]</sup>

### 2.1.1 嵌入型材料

对于嵌入型电极材料,在充电过程中,电解液中的锂离子被嵌入其中,放电时相反,如图 2。嵌入型电极材料有石墨、过渡金属氧化物、聚阴离子等,下面将依次介绍。

石墨是碳的一种同素异构体,被广泛地用作锂离子储能器件的负极材料。石墨具有层状结构,当锂离子嵌入石墨层间时,层间堆叠形式改变,层间间距也会略微变大,形成石墨嵌锂化合物。锂离子嵌入石墨时会发生“电位阶跃”现象,这说明在锂离子浓度较低时嵌锂反应分阶段进行<sup>[6]</sup>。根据计算,石墨的理论容量为 372 mAh/g。使用石墨作为电极活性材料的方法最初由 Yoshio 等<sup>[7]</sup>提出,后来,研究者们又对石墨电极进行了进一步的研究和优化<sup>[8,9]</sup>。使用石墨作锂离子储能器件负极可以提供 3.8~4.0 V (*vs.* AC) 的电压,具有较高的能量密度,然而过高的工作电压也会导致电解质分解产生固态电解质膜 (solid electrolyte interphase, SEI),影响电容器性能。另外,由于石墨本身并非锂源,需要对石墨电极进行预嵌锂处理。关于预嵌锂(包括变相嵌锂)的工艺有不少研究,常见工艺包括在电容器中增加牺牲金属锂电极<sup>[10,11]</sup>、在正极中添加锂化的过渡金属氧化物作为锂源<sup>[12-14]</sup>等。Jezowski 等<sup>[13]</sup>利用  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  (LReO) 不可逆电容较高的特点,提出在正极活性碳中添加 LReO 作为牺牲材料在初始循环中对石墨负极进行预嵌锂,该工艺简化了预嵌锂步骤,同时也提高了安全性。Sennu 等<sup>[11]</sup>使用预嵌锂的石墨作负极、活性炭作正极,组装的锂离子电容器能量密度可达 162.3 Wh/kg,具有良好的循环稳定性(充放电 7000 次容量保持 79%)。他们认为石墨的纳米多孔网络为锂离子提供充足位点,使得 LIC 具有良好的电化学性能。然而相比于传统石墨,众多新开发的负极材料,往往具有更低的不可逆容量损耗 (irreversible capacity loss, ICL)、更少的锂沉积和电解液分解等更优异的性能,因此更多的研究者将重点放在这类材料上。

$\beta$ -FeOOH 是一种典型的氢氧化物类电极材料。晶态  $\beta$ -FeOOH 为四方相,内部具有较大的孔道可供锂离子嵌入,理论容量约 300 mAh/g。Cheng 等<sup>[15]</sup>通过传统的水热法制备出  $\beta$ -FeOOH 纳米棒,制成的电极在 1.5~4.2 V 和 1.5~3.3 V (*vs.* Li) 的电位范围内以 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流恒流充放电,初始放电容量分别为 237 mAh/g 和 200 mAh/g。以此负组装的锂离子电容器展现出较好的循环稳定性和较高的能量密度,10C 速率下循环充放电 800 次容量保持 96%,能量密度为 45 Wh/kg。Liu 等<sup>[16]</sup>采用沉淀离心的方法制备出无定形的 FeOOH 量子点并将其固定在石墨烯表面,制得的 FeOOH/石墨烯复合电极具有比晶态

氧化铁或者氢氧化铁更高的容量。

二氧化钛、钛酸锂 (lithium titanate oxide, LTO) 等是研究较多的过渡金属氧化物。二氧化钛具有多种同质异形体 (锐钛矿、青铜相、金红石、板钛矿等),几种同质异形体具有相同的理论比电容 (335 mAh/g)。由于其制备工艺简单、价格低廉、环境友好,二氧化钛具有较好的应用前景。

在几种同质异形体中,锐钛矿型二氧化钛作嵌锂电板的研究最多。锐钛矿型二氧化钛中的嵌锂反应机制较为复杂,通过多步完成,体积变化较低 (约 3.7%)。理论上 1 mol 二氧化钛可以嵌入 1 mol 锂离子,但实际上可逆嵌锂量大约为 0.5 mol<sup>[17,18]</sup>。为了提高其可逆电容,研究者提出在表面能更高的 (001) 面 (0.9 J/m<sup>2</sup>) 上进行嵌锂。Chen 等<sup>[19]</sup>提出了一种通过自组装制备 (001) 面比例接近 100% 的锐钛矿二氧化钛纳米片的方法; Nguyen 等<sup>[20]</sup>进一步通过半电池测试证实高反应活性的 (001) 面的嵌锂量可以达到 0.65 mol。为了解决二氧化钛本身导电性较差的问题,研究者们研究了镀碳或与碳纳米管 (carbon nanotube, CNT)、还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 复合等方法。Kim 等<sup>[21]</sup>通过微波辅助强制水解工艺制备  $\text{TiO}_2$ -rGO 纳米复合材料,并以活性炭 AC 为正极组装了 LIC,该电容器最高能量密度为 50 Wh/kg,并具有良好的循环性能。Wang 等<sup>[22]</sup>制备出裹有石墨烯纳米片的空心二氧化钛微球 (如图 3),纳米空心结构不仅可以缓解嵌锂反应产生的应变,还可以确保电解液快速渗透,以此为负组组装成的准固态 LIC 具有 72 Wh/kg 的能量密度,可在 1 min 内完成充放电,且循环寿命超过 1000 次。

相比锐钛矿型二氧化钛,青铜型二氧化钛嵌锂反应电势更低 (1.55 V *vs.* Li),反应机制简单<sup>[18,23]</sup>,首次充放电 ICL 更小。Byeon 等<sup>[24]</sup>探究了氢化对青铜型二氧化钛电容量的影响,通过在 500 °C 氢气氛围下加热 4 h,二氧化钛纳米线电容量提升 30%,能量密度也有所提升。Tang 等<sup>[25]</sup>将近年来研究者针对  $\text{TiO}_2$  作为负极材料存在的离子扩散困难和电导率低等问题的解决方法大致分为 3 种,减小颗粒尺寸并优化颗粒间接触,掺入导电物质提升导电率以及在晶体中引入缺陷和氧空位。他将 3 种思路结合起来,设计出具有分级三维结构的氢化  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒/聚吡咯/单壁碳纳米管三元体系,该电极可逆充放电容量达到 213 mAh/g,以此为负极、AC 为正极组装的 LIC 最大能量密度和功率密度分别为 31.3 Wh/kg 和 4 kW/kg。Naoi 等<sup>[26]</sup>通过将超速离心和水热法结合起来,制备出了分散度超高的青铜相二氧化钛纳米晶和碳纳米管复合负极体系,在 1C 速率下比容量为 275 mAh/g,在 300C 速率下容量仍可达 235 mAh/g,倍率性能极佳。

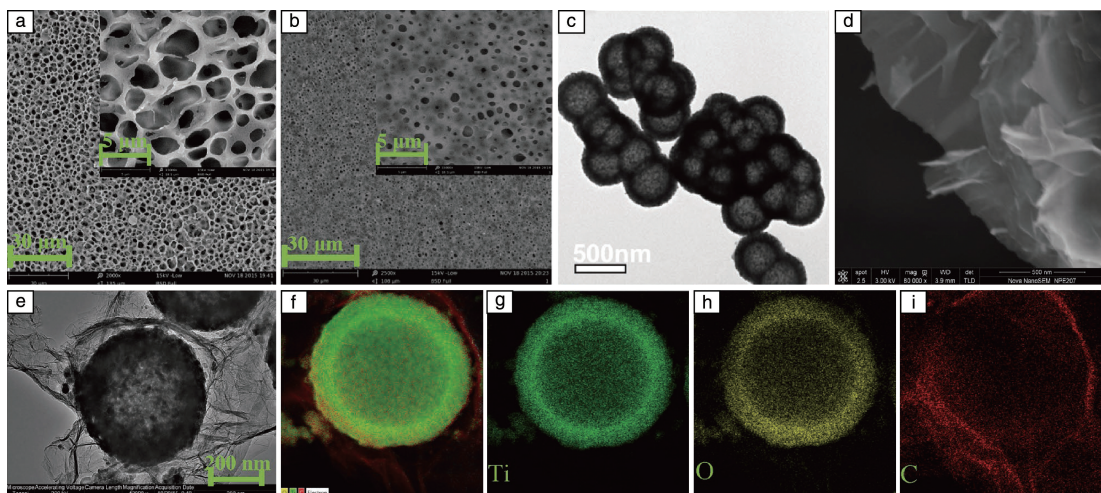


图3 凝胶化前聚合物基体的SEM照片(a~b), 多孔TiO<sub>2</sub>空心微球的TEM照片(c), 石墨烯纳米片的SEM照片(d), 裹有石墨烯纳米片TiO<sub>2</sub>微球的TEM照片(e); 元素分布图(f), 钛元素(g), 氧元素(h), 碳元素(i)<sup>[22]</sup>

Fig. 3 SEM images of the polymer matrix before gelling (a~b), TEM image of the porous TiO<sub>2</sub> hollow microspheres (c), SEM image of the graphene nanosheets (d), TEM image of the porous TiO<sub>2</sub> hollow microspheres wrapped with graphene nanosheets (e); the related elemental mapping images (f), titanium (g), oxygen (h), carbon (i)<sup>[22]</sup>

针对具有尖晶石结构、符合AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>结构式(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>可写为Li(Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>)O<sub>4</sub>)的材料的研究也有很多。LTO理论容量为175 mAh/g, 且由于其具有不形成明显SEI膜、嵌锂过程中无体积变化、ICL低、制备方便、价格便宜等优势, 被视为很有前景的LIC负极材料。Amatucci等<sup>[4]</sup>最先提出的锂离子电池的原型也是以纳米相的尖晶石Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>为负极材料。纯LTO作为负极材料最大的问题在于锂离子扩散系数和电导率均较低, 这导致LIC功率密度不高, 很多研究者试图通过纳米化LTO、与碳材料复合或者掺杂其他元素的方式解决这一问题。Ye等<sup>[27]</sup>通过水热和高温碳化的方法制得LTO/C复合电极材料, 以此为负极、多孔的石墨烯为正极组装的电容器在650 W/kg的功率密度下能量密度为72 Wh/kg, 在10 A/g下循环充放电1000次容量保持60%, 显示出较好的循环稳定性。

其他的常用作LIC负极的嵌入型材料还有Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>[28, 29]</sup>、α-MnO<sub>2</sub><sup>[30, 31]</sup>、VO<sub>x</sub><sup>[32, 33]</sup>、LiCrTiO<sub>4</sub><sup>[34, 35]</sup>、TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[36, 37]</sup>、LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>[38, 39]</sup>等。

### 2.1.2 转化型材料

转化型负极材料通常是过渡金属的化合物(MX<sub>y</sub>, X=P, S, O, F, Cl等), 其在充放电过程中发生可逆的电化学反应, 放电过程中被还原为金属(M<sup>0</sup>), 充电过程中又被氧化到初始状态(MX<sub>y</sub>), 如图2。由于反应为多电子反应, 这类电极材料可以提供比嵌入型负极更高的可逆电容。然而与石墨类似, 使用转化型负极的电容器首次充放电会出现电解液部分分解并在活性材料表面形成

SEI膜的现象, 会造成较大的ICL。此类电极还存在充放电过程体积变化大、反应电势高、循环稳定性不佳、电极极化严重等问题。同样地, 与碳材料复合或者对电极进行预嵌锂可以减轻这些问题。

赤铁矿α-氧化铁作为负极材料, 理论容量高达1008 mAh/g, 且其价格低廉、环境友好。磁铁矿Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的理论容量为926 mAh/g, 可以通过Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>间进行电子交换, 电导率稍优于α-氧化铁。然而这两种电极材料电导率仍然较低, 且电容器充放电时体积变化较大, 存在倍率性能不佳、循环稳定性较差等问题。Brandt等<sup>[40]</sup>首先将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负极引入LIC中, 使用的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极镀有碳, 组装的电容器在0.12 A/g下具有90 Wh/kg的能量密度, 但随着充放电次数增加, 能量密度衰退严重。研究表明, 与导电物质(如导电聚合物<sup>[41, 42]</sup>、碳纳米管<sup>[43]</sup>等)复合可以有效改善材料的电化学性能。其中, 石墨烯由于结构独特、电导率高和稳定性好, 故被认为是一种理想的复合体。Kim等<sup>[44]</sup>通过微波辅助的溶剂热合成法制备嵌有纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒的rGO, 以此为负极、AC为正极组装成的LIC能量密度达到114 Wh/kg, 循环充放电2000次后能量密度保持70%。Zhang等<sup>[45]</sup>通过350℃下惰性气氛加热的方法制备出类似的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene复合体系, 以AC为正极组装的LIC最高能量密度达到120 Wh/kg, 最高功率密度达到45.4 kW/kg, 10 000次循环后容量保持81.4%, 性能优异。

氧化锰储量丰富, 价格较低, 环境友好, 理论容量为756 mAh/g, 其氧化还原电势较低(~0.5 V vs. Li), 低于其他的金属氧化物电极材料<sup>[46]</sup>。与MnO类似, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也具

有较低的氧化还原电势,理论容量为 1018 mAh/g。Liu 等<sup>[47]</sup>通过控制溶液中生长速度制备出厚度可控的 MnO 纳米壳层结构,实验表明,空心纳米壳层结构比实心结构的 MnO 电极具有更高的比容量和循环稳定性。Zhao 等<sup>[48]</sup>以木棉纤维为原料,通过图 4 所示的步骤组装出负极为 MnO/C、正极为碳纳米片(carbon nanosheet, CNS)的 LIC,在 83 W/kg 的功率密度下能量密度为 100 Wh/kg,在 20 kW/kg 的功率密度下为 30 Wh/kg,由于原料来源广泛,因此具有较好的应用前景。Yang 等<sup>[49]</sup>制备了纳米 MnO/石墨烯纳米片(graphene nanosheet, GNS)复合体系,以此

为负极、掺氮的碳为正极组装的 LIC 能量密度达到 127 Wh/kg,在 25 kW/kg 的功率密度下能量密度为 83.25 Wh/kg。Ulaganathan 等<sup>[50]</sup>通过水热法制备出  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /graphene 复合材料,并以 AC 为正极组装成 LIC,最高能量密度达到 142 Wh/kg,并且循环 9000 次后容量保持 80%,具有较好的应用前景。Wang 等<sup>[51]</sup>通过氢气还原法将 MnO 固定在三维的碳纳米片上作为负极材料,正极采用 CNS,组装的 LIC 最高能量密度达到 184 Wh/kg(83 W/kg 的功率密度下),在功率密度为 15 kW/kg 时能量密度仍达 90 Wh/kg,循环 5000 次容量保持 76%,性能出众。

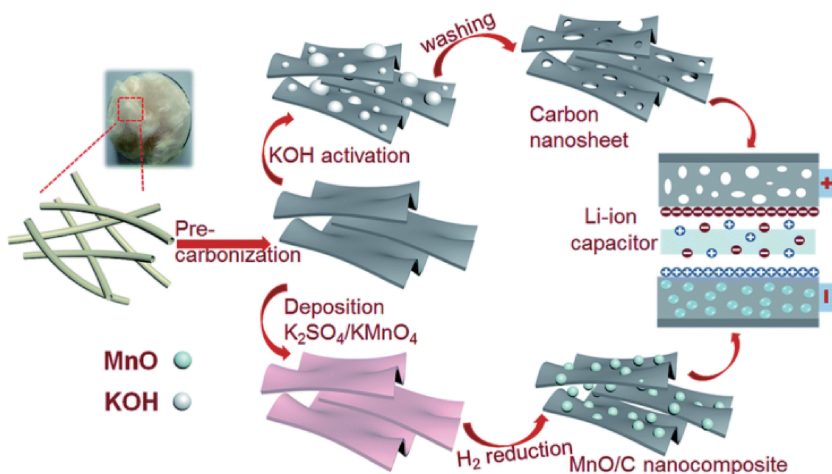


图 4 以木棉纤维为原料制备正负极材料并组装成锂离子电容器的过程图解<sup>[48]</sup>

Fig. 4 Illustration of the process of synthesizing electrodes and assembling LIC<sup>[48]</sup>

片状的二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )层间距较大(0.62 nm),理论容量为 669 mAh/g。充放电过程中,聚硫穿梭效应和生成单质硫引起的电导率降低等因素使得电极倍率性能和循环稳定性不佳。Wang 等<sup>[52]</sup>通过水热法制备出  $\text{MoS}_2$ -C-rGO 复合体系,以此为负极、AC 为正极组装的 LIC 在 200 W/kg 的功率密度下具有 188 Wh/kg 的能量密度,在 40 kW/kg 下能量密度为 45.3 Wh/kg,倍率性能较好,且循环稳定性优秀(充放电 10 000 次容量保持 80%)。

其他转化型负极材料还有  $\text{CuO}$ <sup>[53, 54]</sup>、 $\text{CoO}_x$ <sup>[55, 56]</sup>、 $\text{FeS}$ <sup>[57]</sup>等,近年来也都有不少研究。

### 2.1.3 合金型材料

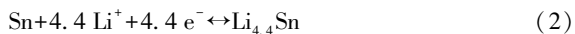
合金型电极材料在充放电过程中发生合金化反应,如图 2,这种反应在准金属或者金属化合物中广泛存在,在电化学过程中电极材料与 Li 形成的合金和通过冶金方法得到的合金并无二致<sup>[58]</sup>。这类材料电容量高、工作电势低,吸引了众多研究者的关注。一些二元或三元的金属氧化物,如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_x$  等在充放电过程中不仅发生合金化反应,还发生转化型反应,理论容量进一步提高。

硅是一种很重要的第 IV 族元素,其工作电势较低,

理论比容量极高(9786 mAh/cm<sup>3</sup>),储量巨大。然而作为负极材料,硅基材料也存在一些问题,其在充放电过程中体积变化过大(无定形硅为 434%,结晶硅为 399%)<sup>[59]</sup>,这使得工作过程中活性材料容易脱离基体而造成严重的容量衰退。作为负极材料,硅还存在电导率低、易形成不稳定 SEI 膜<sup>[60]</sup>、首次充放电 ICL 较大等问题。硅基电极材料与其他材料(如导电性较好的碳、空心结构材料<sup>[61]</sup>)复合可缓和充放电过程中的体积变化。此外,研究者还试图通过加入胶粘剂或添加剂形成稳定的 SEI 膜来提升循环性能<sup>[62, 63]</sup>。Chan 等<sup>[64]</sup>制备出一种无需胶粘剂直接在导电基体上生长的硅纳米线,硅纳米线既可以促进锂离子的传输,也可以提高负极材料的循环稳定性。Magasinski 等<sup>[65]</sup>通过自下而上的方法在炭黑基体上实现纳米硅球的大规模制备,这种电极在 C/20 下比容量达到 3670 mAh/g,接近硅的理论容量(4200 mAh/g),Si-C 复合体系的比容量也达到 1950 mAh/g,在 1C 和 8C 下分别为 1590 和 870 mAh/g,显示出良好的倍率性能。Yi 等<sup>[66]</sup>设计并制备出掺硼的  $\text{Si/SiO}_2/\text{C}$  复合材料体系,在 0.6 A/g 的电流密度下循环充放电 100 次后,该电极材

料比容量仍达 1279 mAh/g (保持率为 92.7%), 循环稳定性较好。以此为负极、多孔碳微球为正极组装的锂离子电容器在 1229 W/kg 的功率密度下能量密度为 128 Wh/kg, 9704 W/kg 的功率密度下能量密度仍高达 89 Wh/kg, 循环充放电 6000 次后容量保持 70%, 性能优异。

锡的反应电势很低 (0.3 V *vs.* Li), 理论比容量较高 (993 mAh/g), 在充放电过程中, 锡与锂发生合金化反应, 如式(2):



式(2)与硅类似, 作为负极材料的锡也存在体积变化过大(无定形锡为 305%, 结晶态为 259%)和形成不稳定 SEI 膜的问题<sup>[59]</sup>。将锡与碳基材料复合可以有效提升电极材料的循环稳定性及可逆电容量, 锡的一个复合体系 Sn-Co-Ti-C 已经被 Sony 公司商业化。Wang 等<sup>[67]</sup>通过将

纳米锡颗粒(2~5 nm)与 GNS 混合构筑出三维纳米复合结构, 该复合体系具有 795 mAh/g 的比容量, 循环 100 个周期后比容量降为 508 mAh/g。最近, Sennu 等<sup>[68]</sup>受海藻结构的启发, 通过沉淀法制备出团簇状的 SnO<sub>2</sub> 纳米柱, 以此为负极(预嵌锂)、活性炭为正极组装的 LIC 具有极好的循环稳定性, 循环 10 000 次容量保持 80%, 在 3.7 kW/kg 的功率密度下, 能量密度为 90 Wh/kg, 这表明 SnO<sub>2</sub> 作为负极材料具有较好的前景。Sun 等<sup>[2]</sup>制备出 Sn/C 复合体系(见图 5), 该体系中锡纳米颗粒与富氮碳框架紧密结合, 以此为负极、多孔活性炭(porous activated carbon, PAC)为正极组装的 LIC 在 731 W/kg 的功率密度下能量密度达到 195.7 Wh/kg, 功率密度为 24.375 kW/kg 时能量密度仍有 84.6 Wh/kg, 循环稳定性也较优秀, 在 0.2 A/g 下充放电 100 次后容量保持 92%。

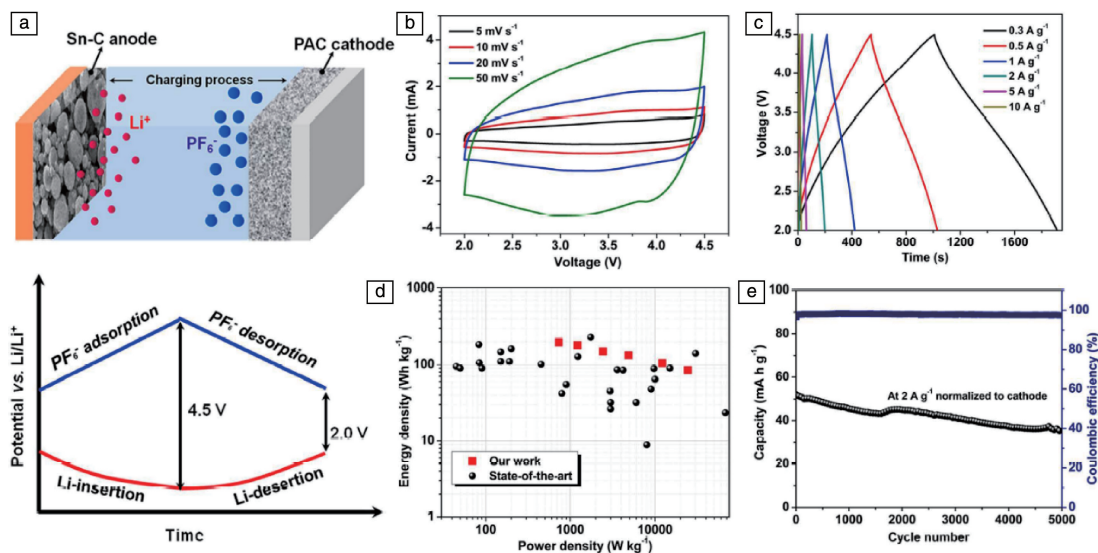


图5 Sn-C//PAC 式 LIC 的工作机制与电化学行为: (a) 工作机制示意图, (b) 不同扫描速率下的循环伏安曲线, (c) 不同电流密度下的充放电曲线, (d) Ragone 图, (e) 2 A/g 下的循环性能曲线<sup>[2]</sup>

Fig. 5 Mechanism and electrochemical performance of Sn-C//PAC LIC: (a) schematic illustration of work mechanism, (b) cyclic voltammograms (CVs) within the range of 2.0~4.5 V at various scan rates, (c) galvanostatic charge-discharge curves at various current densities, (d) Ragone plot in comparison with literature, (e) cycling performance at 2 A/g<sup>[2]</sup>

将合金型的组分加入常规的转化型二元金属氧化物可以提高体系可逆电容量和电极稳定性, 这类电极既具有转化型反应, 又具有合金型反应, 常见的有 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[69]</sup>、ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[70]</sup>、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[71, 72]</sup>等。以 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为例, 由于具有 9 个电子参与反应, 其理论比容量为 1000 mAh/g<sup>[46, 73]</sup>。

## 2.2 正极材料

与目前负极材料的研究相比, 对正极材料的专门研究较少。锂离子电容器正极材料仍主要采用具有高比表面积的碳基材料, 其中石墨烯基材料、金属有机框架碳材料、生物质碳材料等值得关注。前已提及, 为补充充

放电过程损耗的锂, 有研究者提出在正极中添加含锂的过渡金属化合物(如 Li<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub><sup>[74, 75]</sup>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[76, 77]</sup>、LiFePO<sub>4</sub><sup>[78, 79]</sup>等)作为锂源。Ping 等<sup>[78]</sup>通过在活性炭正极中加入 30% 的 LiFePO<sub>4</sub>, 并以此为正极、炭微球为负极组装成锂离子电容器, 相比全活性炭的电容器, 虽然新 LIC 倍率性能有所降低, 但放电容量得到提高, 比容量提高 34%。

### 2.2.1 石墨烯基材料

石墨烯由于表面积大、导电率高、热稳定性好和强度高特性而受到广泛关注, 不少研究者着力开发石墨

烯基 LIC 正极材料。需要指出的是, 石墨烯基材料大多密度较低, 这对提高其比体积性能不利<sup>[80]</sup>。开发具有三维结构的石墨烯材料是当前电极研究中的热点。Wang 等<sup>[81]</sup>通过水热法制备石墨烯水凝胶, 0.5 A/g 的电流密度下电极比容量为 52 mAh/g, 在 10 A/g 下, 比容量保持 75%, 在 10 A/g 下循环充放电 1000 次后容量仅损失 4%。Fan 等<sup>[82]</sup>通过溶胶凝胶聚合法制备出掺氮的石墨烯气凝胶, 比表面积为 1608 m<sup>2</sup>/g, 半电池测试表明该电极在 0.1 A/g 下比容量为 76 mAh/g, 在 0.1 A/g 下循环 1000 次容量保持 93%。Ajuria 等<sup>[83]</sup>以经过热膨胀和活化处理的 rGO 为正极、修饰有纳米氧化锡颗粒的 rGO 为负组组装的 LIC 在 142 W/kg 的功率密度下, 能量密度为 186 Wh/kg, 该电容器循环 5000 次容量保持 70%, 具有很好的应用前景。Sun 等<sup>[84]</sup>以单壁碳纳米管/石墨烯复合材料作为负极(预嵌锂)和正极材料, 组装的 LIC 在 410 W/kg 的功率密度下能量密度为 222 Wh/kg, 然而循环稳定性不佳, 充放电 1000 次容量即降至 75%。

### 2.2.2 金属有机框架碳材料

结构多样、性质可调、应用广泛的金属有机框架材料(metal-organic framework, MOF)逐渐受到研究者们的关注。由于可设计性和具有多孔框架的特点, MOF 在储能材料方面颇有前景。不少研究集中在通过 MOF 制备具有理想孔径分布的碳材料。Xu 等<sup>[85]</sup>通过碳化 Zn-MOF 得到掺氮的多孔碳, 以此制得的电极在 0.2 A/g 下比容量为 269.9 F/g, 在 6 A/g 下循环充放电 2000 次容量保持 92.4%, 显示出较好的循环稳定性, 组装的 LIC (以 WO<sub>3</sub>/C 复合体系为负极)性能优异。

### 2.2.3 生物质碳材料

通过修饰和碳化自然界植物得到的活性炭由于其独特的精细结构、本身含有给电子杂原子以及来源丰富且方便废物利用而被认为是很有前景的正极材料。Sennu 等<sup>[11]</sup>以牧豆树为前驱体制备了具有丰富孔道结构的活性炭, 该电极初始放电容量为 96 mAh/g, 有很好的循环稳定性, 以此为正极、石墨为负组组装成 LIC, 最大能量密度达到 162.3 Wh/kg, 循环充放电 7000 次后容量保持 79%。基于图 6 的循环利用理念, Ajuria 等<sup>[86]</sup>热解回收的橄榄核得到半石墨化的硬炭, 再将其活化并用作正极, 以硬炭为负极材料组装成电极完全源于生物质的 LIC, 该电容器在 150 W/kg 的功率密度下能量密度为 100 Wh/kg。Li 等<sup>[87]</sup>以玉米芯为前驱体制成的掺氮活性炭为正极、Si/C 复合体系为负组组装 LIC, 该电容器在 1747 W/kg 的功率密度下能量密度为 230 Wh/kg, 循环稳定性也很出色, 显示出生物质碳材料的巨大应用潜力。



图 6 以橄榄核为例阐释自然资源的循环利用: 太阳提供使橄榄生长的能量, 橄榄成熟后用于烹饪产生生物垃圾, 将这些废弃物回收并转化成碳用以储存来自太阳的能量<sup>[86]</sup>

Fig. 6 Sustainable use of natural resources with olive pit case as example: the sun provides the energy to grow the olives, which are used for culinary purposes, generating tons of biowaste that once recycled and converted into carbons are used to store the energy coming from the sun<sup>[86]</sup>

## 3 结 语

考虑到正负极电极体系不匹配对其性能的约束, 锂离子电池电容器性能仍有很大的提升空间。合理设计锂离子电池电容器电极材料能够有效提升其能量密度、功率密度等性能, 有望用于未来混合动力汽车等储能系统。本文总结了目前研究中涉及到的各种正极和负极材料, 单一组分的电极材料往往存在问题, 复合体系的思路广为采用。

在关于锂离子电池电容器电极材料的进一步研究中, 以下几点值得注意:

(1) 正极和电解液: 锂离子电池的整体性能不仅与负极有关, 也受正极和电解液的影响, 需要更关注正极材料和电解液与负极材料的匹配问题。

(2) 纳米空心结构: 纳米空心结构不仅可以加快锂离子和电子在电极内的传输速率, 还可以增加电极与电解液和集流体的接触面积, 确保电解液快速渗透电极、降低接触电阻, 以及有效缓解嵌锂反应带来的应变。

(3) 引入氧空位: 通过氢化等方法可以在金属氧化物中引入氧空位, 从而拓宽晶体中层间距, 提高传质速率, 提高能量密度。

(4) 关注经济性: 在设计制备新型电极材料时, 应更关注原料、工艺的成本及规模化可行性等实际问题, 从而加快技术转化。

## 参考文献 References

- [1] Wang H, Zhu C, Chao D, *et al. Advanced Materials* [J], 2017, 29 (46): 1702093.
- [2] Sun F, Gao J, Zhu Y, *et al. Scientific Reports* [J], 2017, 7: 40990.
- [3] Aravindan V, Gnanaraj J, Lee Y S, *et al. Chemical Reviews* [J], 2014, 114(23): 11619–11635.
- [4] Amatucci G G, Badway F, Pasquier A D, *et al. Journal of the Electrochemical Society* [J], 2001, 148(8): A930–A939.
- [5] Palacin M R. *Chemical Society Reviews* [J], 2009, 38(9): 2565–2575.
- [6] Hazrati E, De Wijs G A, Brocks G. *Physical Review B* [J], 2014, 90 (15): 5448.
- [7] Yoshio M, Nakamura H, Wang H. *Electrochemical and Solid-State Letters* [J], 2006, 9(12): 662–661.
- [8] Acznik I, Lota K, Sierczyńska A. *MRS Communications* [J], 2017, 7 (2): 245–252.
- [9] Cai M, Sun X, Chen W, *et al. Journal of Materials Science* [J], 2018, 53(1): 749–758.
- [10] Cao W J, Luo J F, Yan J, *et al. Journal of the Electrochemical Society* [J], 2017, 164(2): A93–A98.
- [11] Sennu P, Aravindan V, Ganesan M, *et al. Chemsuschem* [J], 2016, 9 (8): 849.
- [12] Zhang S S. *Journal of Power Sources* [J], 2017, 1(343): 322–328.
- [13] Jeżowski P, Fic K, Crosnier O, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2016, 4(32): 12609–12615.
- [14] Jezowski P, Crosnier O, Deunf E, *et al. Nature Materials* [J], 2018, 17(2): 167–173.
- [15] Cheng L, Li H Q, Xia Y Y. *Journal of Solid State Electrochemistry* [J], 2006, 10(6): 405–410.
- [16] Liu J, Zheng M, Shi X, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2016, 26(6): 919–930.
- [17] Mukai K, Ariyoshi K, Ohzuku T. *Journal of Power Sources* [J], 2005, 146(1–2): 213–216.
- [18] Aravindan V, Shubha N, Ling W C, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1(20): 6145–6151.
- [19] Chen J S, Tan Y L, Li C M, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2010, 132(17): 6124.
- [20] Nguyen L H, Aravindan V, Kulkarni S A, *et al. Chemelectrochem* [J], 2014, 1(3): 539–543.
- [21] Kim H K, Mhamane D, Kim M S, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2016, 1(327): 171–177.
- [22] Wang F, Wang C, Zhao Y, *et al. Small* [J], 2016, 12(45): 6207.
- [23] Ren Y, Liu Z, Pourpoint F, *et al. Angewandte Chemie* [J], 2012, 51 (9): 2164.
- [24] Byeon A, Boota M, Beidaghi M, *et al. Electrochemistry Communications* [J], 2015, 60: 199–203.
- [25] Tang G, Cao L, Xiao P, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2017, 1 (355): 1–7.
- [26] Naoi K, Kurita T, Abe M, *et al. Advanced Materials* [J], 2016, 28 (31): 6751.
- [27] Ye L, Liang Q, Lei Y, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2015, 1 (282): 174–178.
- [28] Villevieille C, Van Thournout M, Scoyer J, *et al. Electrochimica Acta* [J], 2010, 55(23): 7080–7084.
- [29] Cho W, Park M S, Kim J H, *et al. Electrochimica Acta* [J], 2012, 63: 263–268.
- [30] Wang C, Liu H, Jiang M, *et al. Applied Surface Science* [J], 2017, 416: 402–410.
- [31] Kong D, Luo J, Wang Y, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2014, 24(24): 3815–3826.
- [32] Aravindan V, Yan L C, Mak W F, *et al. Chemphyschem* [J], 2012, 7 (7): 570–575.
- [33] Yan L C, Aravindan V, Madhavi S. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2013, 5(8): 3475.
- [34] Aravindan V, Chuiling W, Madhavi S. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22(31): 16026–16031.
- [35] Aravindan V, Ling W C, Madhavi S. *Chemphyschem* [J], 2012, 13 (14): 3263–3266.
- [36] Li H, Shen L, Wang J, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(32): 16785–16790.
- [37] Wang X, Shen G. *Nano Energy* [J], 2015, 15: 104–115.
- [38] Aravindan V, Chuiling W, Reddy M V, *et al. Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2012, 14(16): 5808–5814.
- [39] Aravindan V, Ling W C, Hartung S, *et al. Chemistry Asian Journal* [J], 2014, 9(3): 878–882.
- [40] Brandt A, Balducci A. *Electrochimica Acta* [J], 2013, 108: 219–225.
- [41] Lu X F, Chen X Y, Zhou W, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(27): 14843.
- [42] Jeong J M, Choi B G, Lee S C, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25(43): 6250–6255.
- [43] Tang Q, Wang W, Wang G. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(41): 27701–27709.
- [44] Kim H K, Aravindan V, Roh M H K, *et al. Chemelectrochem* [J], 2017, 4(10): 2626–2633.
- [45] Zhang S, Li C, Zhang X, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(20): 17136–17144.
- [46] Reddy M V, Rao G V S, Chowdari B V R. *Chemical Reviews* [J], 2013, 113(7): 5364–5457.
- [47] Liu X C, Piao J Y, Bin D S, *et al. Chemical Communications* [J], 2017, 53(19): 2846–2849.
- [48] Zhao Y, Cui Y, Shi J, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(29): 15243–15252.
- [49] Yang M, Zhong Y, Ren J, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2015, 5(17): 2416–2420.
- [50] Mani U, Aravindan V, Chuiling W, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2016, 4(39): 15134–15139.
- [51] Wang H, Xu Z, Li Z, *et al. Nano Letters* [J], 2014, 14(4): 1987.
- [52] Wang R, Wang S, Jin D, *et al. Energy Storage Materials* [J], 2017,

- 9; 195–205.
- [53] Zhang W X, Ma G, Gu H Y, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2015, 1(273): 561–565.
- [54] Lu Y, Liu X M, Qiu K W, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(18): 9682–9690.
- [55] Chen F S, Liu X H, Zhang Z, *et al. Dalton Transactions* [J], 2016, 45(38): 15155–15161.
- [56] Nguyen T T, Nguyen V H, Deivasigamani R K, *et al. Solid State Sciences* [J], 2016, 53: 71–77.
- [57] Xu C, Zeng Y, Rui X H, *et al. ACS Nano* [J], 2012, 6(6): 4713–4721.
- [58] Dey A N. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1971, 118(10): 1547–1549.
- [59] Chou C Y, Kim H, Hwang G S. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(40): 20018–20026.
- [60] Zhang W J. *Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(1): 13–24.
- [61] Liu N, Lu Z D, Zhao J, *et al. Nature Nanotechnology* [J], 2014, 9(3): 187–192.
- [62] Ren J G, Wu Q H, Hong G, *et al. Energy Technology* [J], 2013, 1(1): 77–84.
- [63] Mazouzi D, Lestriez B, Roué L, *et al. Electrochemical and Solid-State Letters* [J], 2009, 12(11): A215–A218.
- [64] Chan C K, Peng H, Liu G, *et al. Nature Nanotechnology* [J], 2007, 3(1): 187–191.
- [65] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, *et al. Nature Materials* [J], 2010, 9: 353.
- [66] Yi R, Chen S, Song J, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2015, 24(47): 7433–7439.
- [67] Wang G, Wang B, Wang X, *et al. Journal of Materials Chemistry* [J], 2009, 19(44): 8378–8384.
- [68] Sennu P, Aravindan V, Lee Y S. *Chemical Engineering Journal* [J], 2017, 324: 26–34.
- [69] Varzi A, Bresser D, Von Zamory J, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2014, 4(10): 1–9.
- [70] Li S, Chen J, Cui M, *et al. Small* [J], 2017, 13(6): 1602893.
- [71] Liu B, Zhang J, Wang X F, *et al. Nano Letters* [J], 2012, 12(6): 3005–3011.
- [72] Liu B, Wang X F, Liu B Y, *et al. Nano Research* [J], 2013, 6(7): 525–534.
- [73] Bresser D, Paillard E, Kloepsch R, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2013, 3(4): 513–523.
- [74] Park M S, Lim Y G, Kim J H, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2011, 1(6): 1002–1006.
- [75] Park M S, Lim Y G, Park J W, *et al. The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2013, 117(22): 11471–11478.
- [76] Hu X, Deng Z, Suo J, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2009, 187(2): 635–639.
- [77] Cericola D, Novák P, Wokaun A, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(23): 10305–10313.
- [78] Ping L, Zheng J, Shi Z, *et al. Chinese Science Bulletin* [J], 2013, 58(6): 689–695.
- [79] Chen S, Hu H, Wang C, *et al. Journal of Renewable and Sustainable Energy* [J], 2012, 4(3): 033114.
- [80] Ke Q, Wang J. *Journal of Materiomics* [J], 2016, 2(1): 37–54.
- [81] Wang H, Guan C, Wang X, *et al. Small* [J], 2015, 11(12): 1470–1477.
- [82] Fan Q, Yang M, Meng Q, *et al. Journal of the Electrochemical Society* [J], 2016, 163(8): A1736–A1742.
- [83] Ajuria J, Arnaiz M, Botas C, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2017, 1(363): 422–427.
- [84] Sun Y, Tang J, Qin F, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(26): 13601–13609.
- [85] Xu J, Li Y, Wang L, *et al. Nanoscale* [J], 2016, 8(37): 16761–16768.
- [86] Ajuria J, Redondo E, Arnaiz M, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2017, 1(359): 17–26.
- [87] Li B, Dai F, Xiao Q, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2016, 9(1): 102–106.

(编辑 吴 锐)