

超级电容器关键材料与器件专刊



## 锂离子电容器关键材料与器件技术研究进展

李莎妮<sup>1,2</sup>, 王 凯<sup>1,2,3</sup>, 马衍伟<sup>1,2,3</sup>

(<sup>1</sup>高密度电磁动力与系统全国重点实验室, 中国科学院电工研究所, 北京 100190; <sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049; <sup>3</sup>电气工程与先进电磁驱动技术研究所, 山东 济南 250013)

**摘要:** 锂离子电容器是一种介于传统双电层电容器和锂离子电池之间的新型混合储能器件, 兼具高功率密度、高能量密度、超长循环寿命、宽温适应性及低安全风险等优势, 在风力变桨、轨道交通与汽车制动能量回收、电力调频及电磁弹射装备等领域具有重要应用前景。然而, 该器件中电池型负极与电容型正极之间存在的热力学特性差异及动力学速率不匹配问题, 严重制约了其能量密度与循环稳定性。同时, 为匹配正负极差异化的电荷存储机制, 电解液需兼具良好的正负极兼容性、电化学稳定性以及高效的锂离子传导能力, 这一严苛要求限制了锂离子电容器综合性能的突破。近年来, 该领域在电极材料改性、电解质优化与器件关键技术等方面取得一系列突破, 协同提升了功率密度与能量密度。区别于现有综述多聚焦于单一材料体系改进的局限, 本文以界面兼容与动力学匹配为切入点, 系统梳理了锂离子电容器核心材料与关键技术的研究进展, 揭示了各组件协同作用机制, 分析了不同技术路径对器件性能的影响。综合分析表明, 优化材料结构、改善界面兼容性及调控动力学匹配性是提升器件综合性能的关键。同时还展望了其研究前沿与产业趋势, 为该技术规模化应用提供理论与技术参考。

**关键词:** 锂离子电容器; 正极; 负极; 电解质; 预锂化技术

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0165

中图分类号: TQ 15

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1824-24

## Research progress of key materials and device technology for lithium ion capacitor

LI Shani<sup>1,2</sup>, WANG Kai<sup>1,2,3</sup>, MA Yanwei<sup>1,2,3</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of High Density Electromagnetic Power and Systems, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; <sup>2</sup>School of Engineering Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; <sup>3</sup>Institute of Electrical Engineering and Advanced Electromagnetic Drive Technology, Qilu Zhongke, Jinan 250013, Shandong, China)

**Abstract:** Lithium-ion capacitor is a new hybrid energy storage device which lies between traditional double-layer capacitors (EDLCs) and lithium-ion batteries (LIBs). They integrate the advantages of high power density, high energy density, ultra-long cycle life, wide temperature adaptability and low safety risks, thus holding important application prospects in fields such as wind turbine pitch control, energy recovery from rail transit and automobile braking, power frequency regulation, and electromagnetic ejection equipment. However, the thermodynamic

收稿日期: 2026-02-25; 修改稿日期: 2026-04-13。

基金项目: 北京市自然科学基金 (Z230018), 国家自然科学基金 (52207250、52377218)。

第一作者: 李莎妮 (1998—), 女, 博士研究生, 主要从事锂离子电容器负极材料研究, E-mail: lishani@mail.iee.ac.cn; 通信作者: 王凯, 研究员, 主要从事能源材料研究, E-mail: wangkai@mail.iee.ac.cn; 马衍伟, 研究员, 主要从事能源材料研究, E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn。

引用本文: 李莎妮, 王凯, 马衍伟. 锂离子电容器关键材料与器件技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1824-1847.

**Citation:** LI Shani, WANG Kai, MA Yanwei. Research progress of key materials and device technology for lithium ion capacitor[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1824-1847.

characteristic differences and kinetic rate mismatch between the battery-type anode and capacitor-type cathode in such devices have severely restricted the further improvement of their energy density and cycling stability. Meanwhile, to match the differentiated charge storage mechanisms of the anode and cathode, the electrolyte is required to simultaneously possess excellent electrochemical stability, good anode-cathode compatibility and high-efficiency lithium-ion conductivity; this stringent requirement has further limited the breakthrough in the comprehensive performance of LICs. In recent years, a series of breakthroughs have been achieved in this field regarding electrode material modification, electrolyte optimization and key device technologies, which have jointly promoted the improvement of power density and energy density of LICs. Distinguished from existing reviews that predominantly focus on single-material system improvements, this study adopts interface compatibility and kinetic matching as key analytical approaches. It systematically reviews research progress in core materials and key technologies for lithium-ion capacitors, elucidates synergistic mechanisms among component elements, and evaluates the impact of diverse technical pathways on device performance. Comprehensive analysis demonstrates that optimizing material structures, enhancing interfacial compatibility, and regulating kinetic matching are critical for improving overall device performance. Additionally, the study outlines emerging research frontiers and industrial trends, providing theoretical and technical references for large-scale application of this technology.

**Keywords:** lithium-ion capacitor; cathode; anode; electrolyte; pre-lithiation technology

在全球能源结构向清洁能源加速转型的背景下，储能技术作为稳定电网、平抑可再生能源出力的关键支撑，其性能提高和产业化备受瞩目。锂离子电池凭借高能量密度的优势主导了消费电子与动力电池市场，而双电层超级电容器则以高功率密度和超长循环寿命在瞬时功率补偿领域占据重要地位，但两者均存在性能短板：前者功率密度低、循环寿命有限，后者能量密度不足，难以满足新能源汽车再生制动、电网高频调频等对能量与功率特性均有严苛要求的应用场景<sup>[1-2]</sup>。锂离子电容器作为融合超级电容器正极与锂离子电池负极的混合型储能器件，凭借高功率密度（可达 10 kW/kg 以上，实验室最佳值）、高能量密度（10~40 Wh/kg，已商业化产品）和长循环寿命（≥50 万次，已商业化产品）的协同优势，填补了传统储能技术的性能空白，成为新一代储能体系的关键研究方向之一<sup>[3-5]</sup>。

然而，受材料特性、制备工艺与储能机制的固有局限，锂离子电容器在性能突破和规模化应用方面仍面临诸多瓶颈问题，这些问题直接制约其从实验室走向产业化落地。从储能机理本质来看，锂离子电容器的核心问题源于正负极不同储能机制的

固有矛盾。正极采用双电层物理吸附储能机理，仅依靠电解质离子在电极表面的可逆吸附/脱附实现电荷存储，该机制下电荷承载容量受电极比表面积上限约束，限制了器件整体能量密度；同时，正负极储能机理的动力学速率差异显著。正极双电层吸附/脱附反应属于表面过程，动力学响应迅速，可支撑高功率密度需求；而负极依赖锂离子嵌入/脱嵌的体相储能机理，锂离子需穿透电极体相扩散并嵌入晶格结构，动力学速率远低于正极表面吸附，这种机理层面的动力学不匹配，使得器件在高倍率下，负极锂离子嵌入/脱嵌速率无法跟上正极电荷转移速度，导致容量大幅损失且加剧了正负极电位协同失衡。因此，对正负极材料的改性是非常重要的<sup>[6-8]</sup>。

当前，国内外研究围绕材料创新、结构优化及应用场景拓展展开了大量探索，相关成果极大地提升锂离子电容综合性能。但在迈向规模化应用的过程中仍面临诸多挑战：材料层面，正极活性炭的容量限制、负极预嵌锂材料的稳定性优化、适配性电解液体系的开发均需突破；工艺层面，预嵌锂效率和规模化、电极界面阻抗的降低以及低成本量产技

术的成熟度有待提高；应用层面，其与锂电池的协同储能策略、智能管理系统的适配性仍需深入研究。本文系统梳理了锂离子电容的核心工作原理与技术特性，综述近年来在电极材料、电解液、关键技术等方面的研究进展（如图1），分析当前存在的关键技术瓶颈并展望未来发展方向，为该技术的进一步优化与产业化应用提供参考。

## 1 锂离子电容器的原理

如图2所示，按照正负极储能机制的差异，可将混合型电容器分为3类：①电容型正极+电池型负极体系，其在正极上发生离子吸附脱附过程，负极上发生氧化还原反应该体系常表现出较好的功率密度和循环寿命；②电池型正极+电容型负极体系，锂离子从正极脱出进入电解液中，同时电解液中的锂离子吸附在负极表面，该体系工作电压较低，能量密度远低于其他类型的混合电容器；③电池电容型正极+电池型负极，该体系基于第一种体系在正极上引入了电池材料，有效地提高了器件的能量密度，但往往会损失功率密度和循环寿命，通常称为电池电容<sup>[9-11]</sup>。目前的锂离子电容器，通常是指第一种

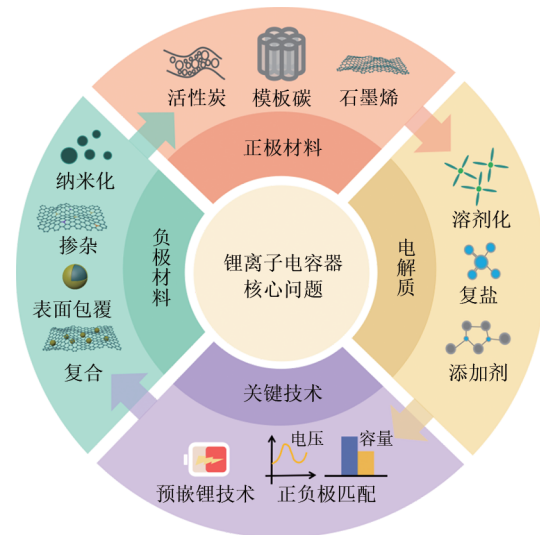


图1 锂离子电容器关键材料与器件技术  
Fig. 1 The key materials and device technology of lithium ion capacitor

体系，即有机系电解质，电容型正极和预嵌锂的电池型负极组成的混合型电容器（如图3所示）。这是因为器件的能量密度、功率密度和循环寿命等综合性能较其他的混合电容器更优异，因此是目前研究的主流方向<sup>[2, 7]</sup>。

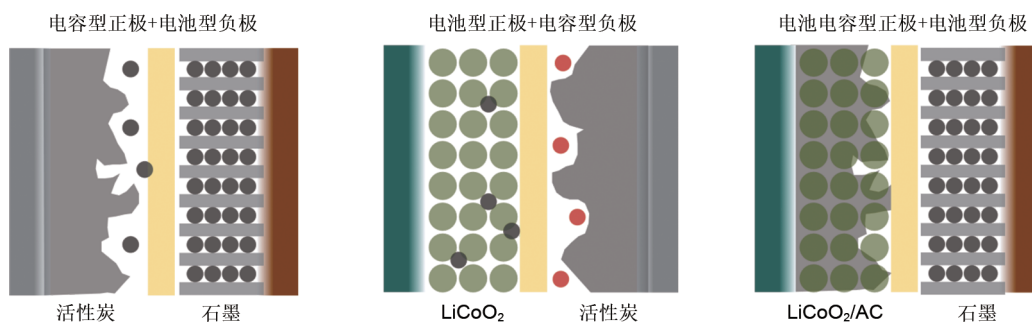


图2 不同类型锂离子电容器示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of different types of lithium-ion capacitors

结合恒电流充放电曲线，有机系锂离子电容器的充放电原理如图4所示：在充电过程中， $\text{PF}_6^-$ 向正极迁移并在其表面吸附，同时锂离子嵌入负极。放电时相反，负极释放 $\text{Li}^+$ ，同时 $\text{PF}_6^-$ 从正极表面解吸。其储能机制兼具双重特性，既包含锂离子与电极材料间的可逆法拉第反应，也涉及电化学活性材料对离子的可逆吸附-解吸过程。但两个过程的动力学和储锂容量完全不同。电容行为的动力学较快，电池型负极能存储更多的锂离子<sup>[12-14]</sup>。因此，由于电容型正极的容量远低于电池型负极，根据总

容量公式（ $1/C=1/C_1+1/C_2+\dots$ ），总容量主要取决于正极，因此锂离子电容器的能量特性主要由电容性正极材料的电荷吸附-脱附行为决定，而功率特性则主要依赖于锂离子在电池型负极材料体相及界面处的扩散动力学性能。由此可见，电极材料、电解质的性能以及电极/电解质界面的稳定性，对锂离子电容器的容量输出与功率特性具有关键调控作用<sup>[15-16]</sup>。

## 2 正极

正极材料是支撑锂离子电容器高功率密度的关

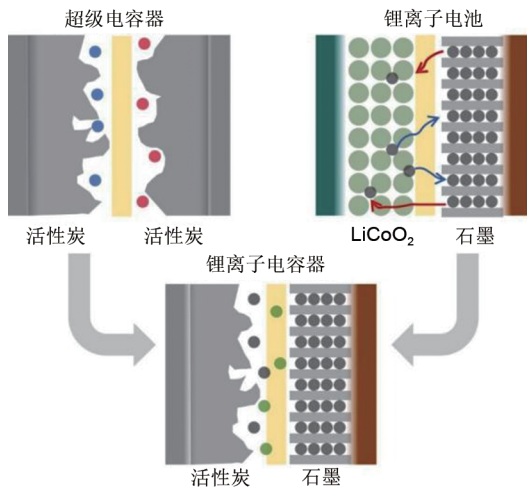


图3 锂离子电容器组成示意图

Fig. 3 Schematic diagram of lithium-ion capacitor

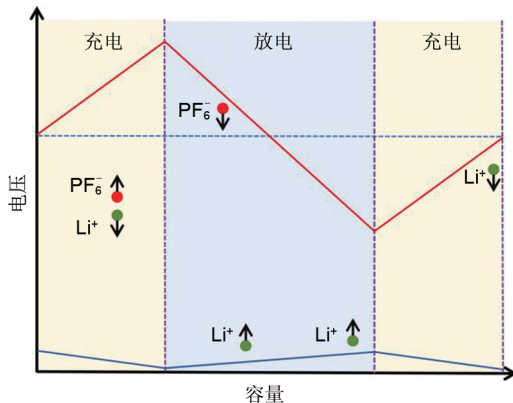


图4 锂离子电容器的机理示意图

Fig. 4 Mechanism schematic of lithium ion capacitor

键，也是限制锂离子电容器能量密度的重要因素。在充放电过程中，为了保持电极/电解液的电中性，正极的界面处能迅速形成双电层以存储/释放能量，从而提供了较高的功率特性和倍率特性。这种基于物理吸附/脱附离子的储能方式，可实现比负极更快的动力学性能。优异的正极材料需要具有较好的导电性、高比表面积、发达的孔隙结构、高体积密度和良好的电化学惰性来保证锂离子电容器的突出性能。目前，锂离子电容器正极多采用多孔炭材料，主要包括活性炭和模板炭材料，还有一些具有独特结构的材料，如石墨烯、碳纳米管等<sup>[15, 17-18]</sup>。

## 2.1 活性炭

活性炭是一类具有发达的孔隙结构、超大比表面积的多孔炭材料。通过高温的方式物理或化学活化前驱体（如木炭、木屑、果壳和煤炭等），在其内部刻蚀出孔，从而使炭产物有发达的孔隙结构和

较大的比表面积。在微观结构上，活性炭是由细微的石墨状结晶区域和非晶质的无定形碳区域相互无序地连接而成，一般具有发达微孔结构。但微孔较多会增加离子扩散阻力，限制高倍率性能。同时，活性炭的物理吸附储能远小于负极储能容量，因此提高活性炭的容量是提高锂离子电容器能量密度的关键<sup>[19-20]</sup>。

通过调控孔结构可以提高活性炭的孔容，单一孔径的孔隙结构难以兼顾孔容最大化与空隙利用率：仅存在微孔时，虽孔隙数量多，但孔径过小易致离子传输受阻且连通性差，实际可利用孔容有限；仅存介孔或大孔时，则孔隙空间利用率低，单位质量孔容提升受限。因此，构建“微孔-介孔-大孔”多级连通体系是优化关键<sup>[21-22]</sup>。但关于微孔的作用机制，还需关注其尺寸效应与占比的平衡：并非所有微孔均不利于性能。当孔径处于0.5~1 nm的特定微孔区间时，电解液离子可借助脱溶剂化效应突破溶剂化壳层束缚，顺利进入孔道并显著提升容量[图5(a)]；然而，若微孔过量或过小（如<0.5 nm），则会显著增加离子扩散阻力，制约高倍率性能。因此，微孔对容量和倍率的影响存在明确平衡点，需通过精准调控其尺寸分布与比例，在发挥小尺寸微孔脱溶剂化储能优势的同时，规避过量微孔导致的扩散阻滞，并结合多级孔道协同优化整体性能。例如Tabewrna等<sup>[23]</sup>基于不同煅烧温度合成了不同平均孔径和比表面积的碳材料，如图5(a)所示，在孔径小于1 nm以下的微孔中，由于脱溶剂化效应，电解液离子能顺利进入微孔道内，容量明显提高。而随着孔径增加，容量先下降后上升，且容量与孔径的关系并非线性的。Ahn等<sup>[24]</sup>通过调整KOH浓度，合成具有定制多孔结构的活性炭（CNAC）。如图5(b)(c)所示，随着KOH浓度的提高，活性炭的介孔占比提高，微孔和大孔占比减少，含有丰富介孔的CNAC16表现出最高的比电容，在10 A/g的电流密度下比电容超过132 F/g。Cao等<sup>[25]</sup>使用新型升温速率诱导法制备玉米芯衍生分级多孔活性炭（C-ACs）。该方法通过调控KOH活化过程中的升温速率（1~20°C/min的升温速率），实现了对材料比表面积、孔道结构和石墨化程度的精准调控。如图5，较低加热速率下形成的C-ACs-1和C-ACs-5几乎都是微孔，而较高加热速率下形成的C-ACs-12和C-ACs-20则出现大量表面开口孔和坍塌的三维

互联多孔结构。C-ACs-8表现出最佳的分级多孔结构，微孔、中孔和大孔比例合适（微孔为主，介孔其次，大孔最少），比表面积达  $1154 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比容量提高至  $158 \text{ F/g}$ 。

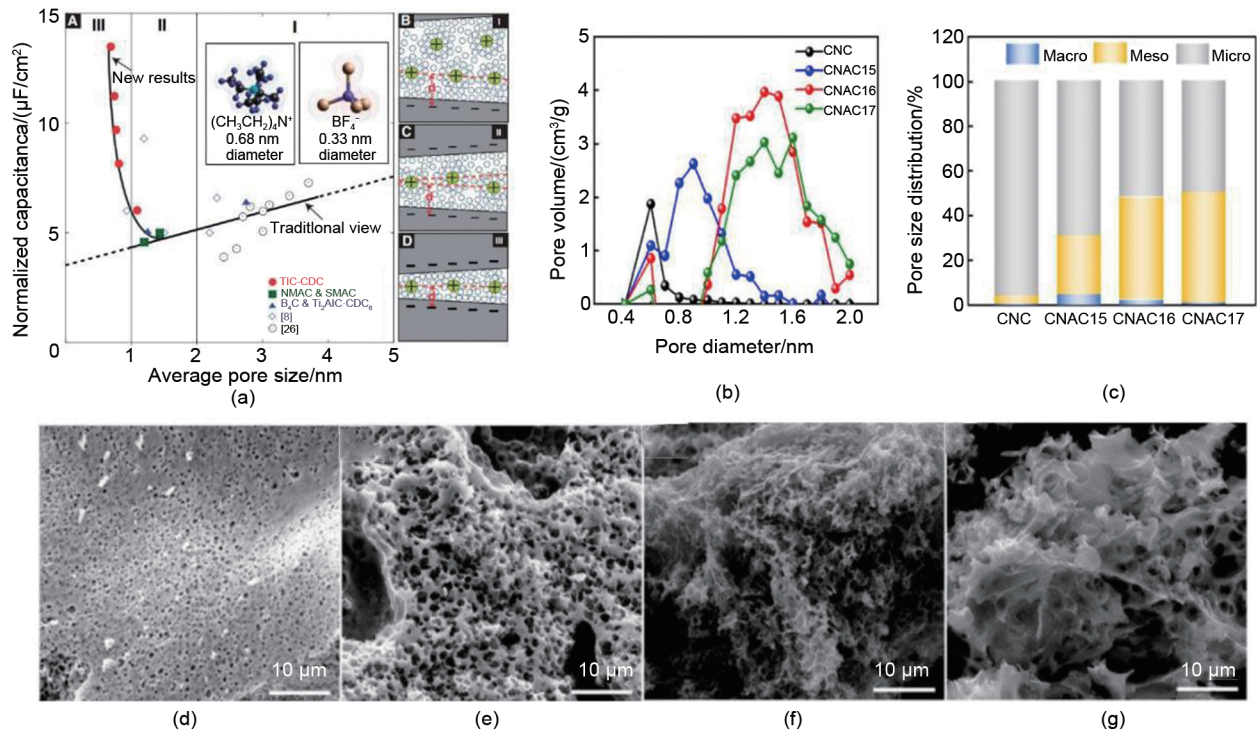


图5 (a) 比电容随孔径变化关系图和电解液离子在不同尺寸孔中的状态图；(b) 孔径范围为  $0.4\sim 2 \text{ nm}$  的孔隙分布图；(c) 根据 CNC、CNAC15、CNAC16 和 CNA 孔径大小的孔隙体积占比；所有玉米芯衍生活性炭的 SEM 图像：(d) C-ACs-1；(e) C-ACs-5；(f) C-ACs-12；(g) C-ACs-20

Fig. 5 (a) The relationship between specific capacitance and pore size and the state of electrolyte ions in different pore sizes; (b) BJH plots in a pore diameter range of  $0.4\sim 2 \text{ nm}$ ; (c) pore volume fractions according to the pore sizes of CNC, CNAC15, CNAC16, and CNA; SEM images of all the corncob-derived activated carbons: (d) C-ACs-1; (e) C-ACs-5; (f) C-ACs-12, and (g) C-ACs-20

杂原子掺杂也是提高活性炭电容的有效方法。通过化学改性向活性炭碳骨架中引入异质原子，能打破碳材料本身的电中性和化学惰性，在保留其高比表面积、发达孔结构等原有优势的基础上，引入额外的赝电容<sup>[26]</sup>。例如，掺杂 N 原子易与 C 原子形成稳定的 C—N 共价键，增加的赝电容主要源自吡啶 N 的可逆氧化还原反应。Chen 等<sup>[27]</sup>以植酸为交联剂和磷源，与吡咯/苯胺共聚物前驱体结合，经碳化和  $\text{KHCO}_3$  活化后得到具有 N、P 共掺杂的 NP-HPC 材料。相比未掺杂的原始材料，掺杂了 N、P 的材料比表面积从  $1602 \text{ m}^2/\text{g}$  提高到  $2750 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且微孔含量更多[如图 6(a) (b)]。同时层间距扩展到  $0.377 \text{ nm}$ ， $I_p/I_c$  从 1.19 提高到 1.30，表明掺杂引入更多缺陷。DFT 计算也揭示了 N、P 掺杂的电子效应，其吸附能进一步降低，提高了锂离子的存储能力。该材料作为电容型正极，在半电池中表现出  $89 \text{ mAh/g}$

的高比容量和优异的循环稳定性（ $1.0 \text{ A/g}$  下 10000 次循环后容量保持率达  $88.6\%$ ）。表面官能团修饰是另外一种提高电容的方法。修饰后的表面官能团（如羟基、羧基、氨基、硫氧基等），其杂原子（如 O、N、S 等）具有可变的氧化态，在充放电过程中可发生可逆的电子转移，伴随电解质离子的吸附与脱附，产生法拉第赝电容，这是官能团修饰提升赝电容的直接原因。与杂原子掺杂相比，表面官能团修饰的活性位点主要分布在孔隙表面，更易与电解质离子接触，反应速率更快，可逆性更优。Shaw 等<sup>[28]</sup>用硫酸-过硫酸铵（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-APS}$ ）溶液化学处理法对商用 AC 粉末进行表面修饰，如图 6(c) (d)，成功引入含氧官能团（主要为 C=O），显著增强了材料的赝电容特性。X 射线光电子能谱进一步显示 C=O 基团比例上升  $17.3\%$ ，成为赝电容反应的主要活性位点。功能化使 AC 在非水电解质中的比电容从  $18\sim 35 \text{ F/g}$  提升至  $80\sim 140 \text{ F/g}$ ，

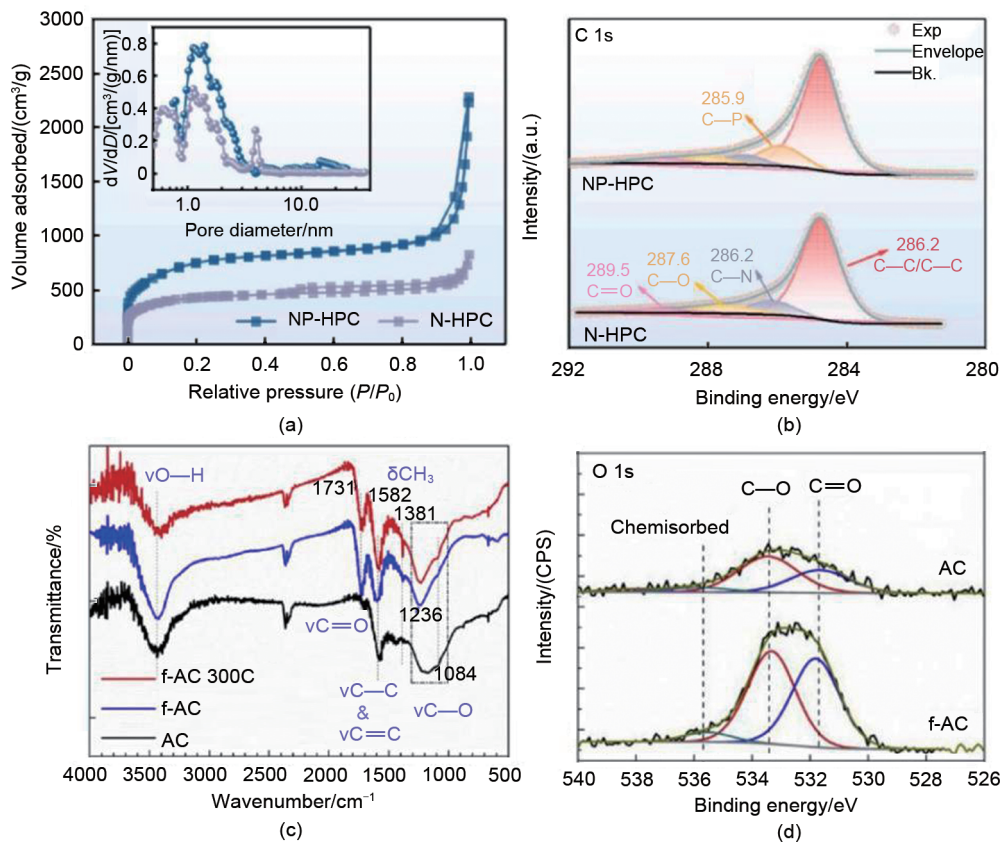


图6 (a) N-HPC和NP-HPC的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线；(b) N-HPC和NP-HPC的C 1s高分辨率XPS光谱；(c) AC、f-AC及f-AC300C的红外光谱分析；(d) N-HPC和NP-HPC的O 1s高分辨率XPS光谱

Fig. 6 (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the N-HPC and NP-HPC; (b) High-resolution XPS spectra of C 1s of the N-HPC and NP-HPC; (c) FTIR analysis of AC, f-AC and f-AC 300C; (d) High resolution scans of O 1s of the N-HPC and NP-HPC

单位BET表面积的面积比电容从3.6 F/cm<sup>2</sup>增至74.8 F/cm<sup>2</sup>。

## 2.2 模板碳

模板碳是指根据需要，通过选择具有不同结构的模板剂，在微米级水平甚至纳米级水平来设计和裁剪孔结构形状，从而制备出常规方法无法制备的具有独特孔隙结构的碳材料。不同类型模板剂诱导形成的孔隙结构差异显著，根据模板剂的材质和结构，可分为硬模板剂和软模板剂两大类，二者的选用会直接导致模板碳孔隙结构的本质<sup>[29-30]</sup>。硬模板剂，比如SiO<sub>2</sub>纳米颗粒、氧化锌等，其自身具有明确的孔径、孔型和孔道连通性，适合制备具有特定孔径（尤其是介孔、大孔）的规整孔隙结构。软模板剂通常为具有特定形貌的有机分子或聚合物（如表面活性剂、聚合物微球、凝胶），其自身无固定刚性结构，可通过调控浓度、温度等条件改变自身聚集形态，进而诱导形成不同孔隙结构的模板碳，

适合制备孔径可调、孔型多样的介孔或微孔模板碳。而这类多孔材料的孔隙结构是影响锂离子传输路径的关键因素。大孔主要作为电解液的储存库和缓冲空间，但比表面积贡献很小。介孔虽然尺寸略小，但是比表面积较大，可缩短离子从电解液到微孔活性位点的传输路径，降低高电流下的极化效应。而微孔贡献了最大的比表面积，但孔径过小会增加离子扩散阻力，限制高倍率性能。在实际充放电过程中，比电容与孔隙和比表面积并不是单一的线性关系。因此，选择合适的模板剂是实现对碳材料的孔隙结构调控是一种有效的改性方法<sup>[18]</sup>。

Ma等<sup>[31]</sup>在碳化过程中，使用柠檬酸镁分解产生的氧化镁(MgO)纳米颗粒作为模板，形成具有有序的孔结构的正极材料。通过调控碳化温度(600℃、800℃、1000℃)，得到系列MCs材料(MC600、MC800、MC1000)。如图7(a)，构建了不同碳化温度制备的MCs的结构示意图，其中，

MC800表现出最优异的综合性能：比表面积高达 $1673\text{ m}^2/\text{g}$ ，介孔体积占比高，且孔径集中分布于 $1.2\text{ nm}$ 和 $4\text{ nm}$ 左右，有利于离子快速迁移。如图7(b)，Li等<sup>[32]</sup>以蛋清为生物质前驱体，氯化钠(NaCl)为双功能模板，通过冷冻干燥、高温碳化和

KOH活化成功制备出分级多孔碳(a-EW-NaCl)。其中NaCl模板引入的 $150\text{ nm}$ 至微米级大孔作为离子缓冲库，进一步优化体相离子传输效率。在 $0.1\text{ A/g}$ 的电流密度下，a-EW-NaCl的比容量为 $118.8\text{ mAh/g}$ ，且在高电流密度下表现出优异的倍率性能。

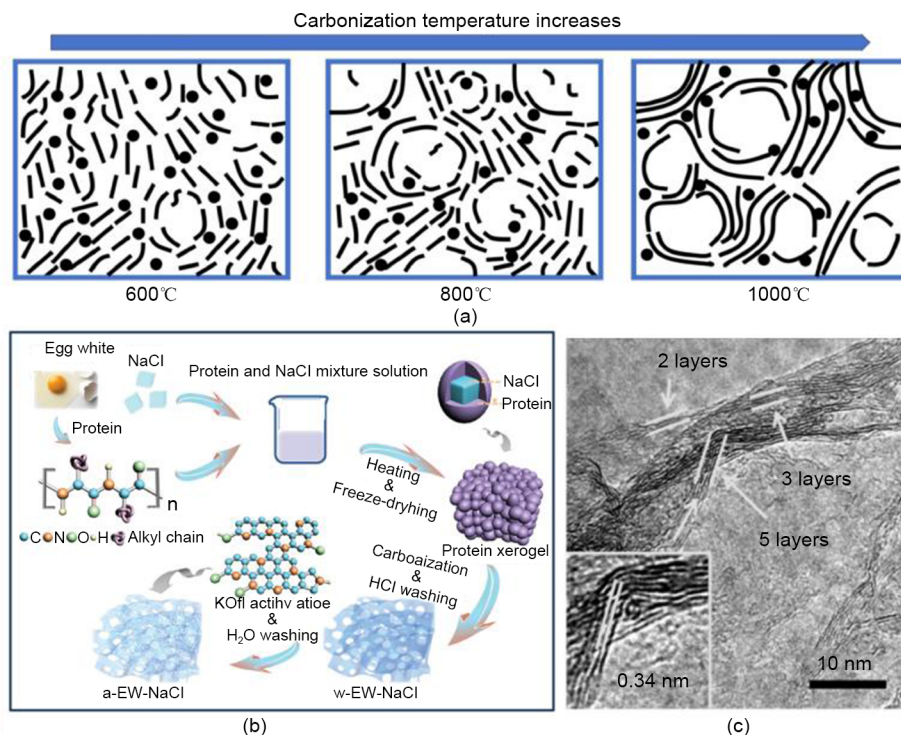


图7 (a) MCs的结构演化模型示意图；(b) a-EW-NaCl详细制备流程示意图；(c) SHSG-8的高分辨透射电子显微镜图像  
Fig. 7 (a) Proposed structural evolution models for MCs; (b) Schematic diagram for the detailed preparation process of a-EW-NaCl; (c) HR-TEM of SHSG-8 with an inset demonstrating its few-layer feature

### 2.3 石墨烯

石墨烯是由单层 $\text{sp}^2$ 杂化碳原子构成的二维蜂窝状晶体结构，晶格中每个碳原子以 $\sigma$ 键和相邻碳原子连接，同时贡献出 $\pi$ 轨道形成扩展的离域电子网络。这种独特的化学结构（又称狄拉克费米子）使得石墨烯具有线性能量分布，以及高电子-空穴对称和高内部自由度（伪自旋）等特征，从而表现出有异于其他碳材料的理化性质。而且其第一布里渊区有两个不平衡点（狄拉克点），从而产生能带交叉，这种能带结构使得石墨烯具有半导体和金属的性质，因而可被视为无费米面的金属或无带隙的半导体，其载流子迁移率可达到 $20000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[33-34]</sup>。另一方面，石墨烯具有 $2630\text{ m}^2/\text{g}$ 的超高理论比表面积和 $550\text{ F/g}$ 的理论比电容，锂离子不仅可吸附在单层石墨烯的内/外表面，还可以吸附在随机排列的由石墨烯形成的纳米孔隙中。这种吸附形式提供了电

子和几何的不平衡位点，不存在明显的电压平台，而是往往呈现斜坡状，且主要发生在低电压下（ $0.5\text{ V}$ ），体现出双电层电容与复合赝电容的双重储能机制<sup>[35-36]</sup>。

尽管石墨烯具备优异的理化性能，在能源存储等领域展现出广阔的应用前景，但在实际产业化应用层面，仍面临许多关键挑战，严重制约了其规模化落地与性能发挥。首先是成本高昂的问题，目前石墨烯的制备成本居高不下，无论是传统的机械剥离法（虽能获得高质量石墨烯，但产量极低、耗时费力，难以满足工业化需求），还是化学剥离法、气相沉积法等，均存在原料成本高、反应过程复杂、能耗较大等问题，导致石墨烯产品价格远超常规碳材料，限制了其中低端领域的广泛应用，也增加了高端产品的商业化门槛<sup>[37]</sup>；其次是规模化制备困难，现有制备技术难以实现“高质量”与“规

模化”的兼顾：气相沉积法可制备大面积石墨烯，但对设备要求极高、反应条件苛刻，且产物易出现缺陷；化学还原氧化石墨烯法虽能实现批量制备，但还原过程中易产生杂质，导致石墨烯结晶度下降、电学和力学性能受损；其他制备方法或是产量有限，或是产物质量不稳定，无法满足工业生产中对石墨烯产量、纯度、结构一致性的规模化需求。最为突出的问题是石墨烯片层易堆叠的问题。石墨烯片层间存在较强的范德华作用力，这种作用力会导致片层发生不可逆团聚堆叠，使得其原本超高的理论比表面积被严重压缩，活性位点大量减少，进而显著降低电荷存储的有效界面面积，制约其电化学性能（如电容、载流子迁移率）的充分发挥。此外，片层堆叠还会导致石墨烯分散性变差，难以均匀分散在基体材料中，影响其在复合材料、器件制备中的应用效果。因此，目前一方面，通过精准的结构设计抑制片层堆叠，例如构建石墨烯基复合材料、引入多孔结构、修饰官能团等，破坏片层间的范德华作用力，保留其高比表面积和活性位点；另一方面，开发低成本、可规模化且能保证产物质量的制备工艺，降低产业化门槛<sup>[38-39]</sup>。

Su等<sup>[40]</sup>通过热还原和氧化蚀刻相结合的方法，构建了一种具有多孔结构的还原石墨烯氧化物（HRGO）框架。首先将氧化石墨烯转化为导电的还原石墨烯网络，恢复其共轭结构和机械强度，随后对其进行刻蚀，形成了连续的石墨电子网络、丰富的通孔通道以及适度扩展的层间间距，从而实现了Li<sup>+</sup>的快速传输和机械应力的缓冲。Watchararnaisakul等<sup>[41]</sup>以低成本的农业废弃物（如甘蔗渣、棕榈束、玉米芯等）为原料，通过直流长脉冲焦耳

加热技术，仅需要1.5 s便将生物质废弃物转化为高质量湍层石墨烯，且能耗极低（10 kJ/g），实现了废弃资源的高值化利用，并大幅降低石墨烯的生产成本。Li等<sup>[42]</sup>首次报道了利用自蔓延高温合成（SHS）技术将二氧化碳转化为高质量石墨烯的方法，该方法以Mg和CO<sub>2</sub>为反应物，通过调控MgO/Mg质量比，在秒级时间内完成反应，无需外部能量输入，具备绿色、可控、可规模化的优势。如图7(c)，SHS制备的石墨烯具有少层结构（层数8~10层）、高比表面积（709 m<sup>2</sup>/g）和单分散介孔结构（孔径约4 nm）。其氧含量低至1.2%，电导率高达13000 S/m，显著优于化学还原氧化石墨烯。

除了多孔碳外，锂离子电容器正极也会采用生物质炭、碳气凝胶等具有特殊结构的碳材料，以及Li插层化合物。生物质炭是以生物质（如农作物秸秆、坚果壳、木材等）为前驱体，经低温炭化（300~800℃）、无需复杂活化或仅简单活化处理，制备得到的碳材料。其优点是前驱体来源广泛、绿色可再生、制备成本极低，且天然具有多级孔结构（微孔-介孔-大孔）和丰富的表面官能团。碳气凝胶的前驱体是有机气凝胶，其具有三维连续的孔结构，极高的比表面积，但这类材料成本高昂，难以满足工业化量产的经济性要求<sup>[43-45]</sup>。而锂插层化合物通过Li<sup>+</sup>在化合物晶格中的可逆嵌入与脱嵌，发生法拉第氧化还原反应，能产生大量赝电容，大幅提升正极比容量，解决传统碳材料能量密度偏低的问题，但其成本高、导电率低、循环稳定性差，制约其实际应用<sup>[20]</sup>，如表1，总结了近些年来对锂离子电容器正极材料的制备改性研究。

表1 正极材料的制备改性和性能对比

Table 1 Preparation, modification and performance comparison of cathode materials

正极材料	制备改性方法	容量	参考文献
N掺杂分级多孔活性炭	KOH加氨水活化处理	64 mAh/g (2 A/g)	[46]
玉米芯衍生分级多孔活性炭	硫酸辅助水热预处理的KOH活化	149 mAh/g (0.3 A/g)	[47]
活性炭-硒复合材料	硒熔融扩散掺杂	90 mAh/g (0.5 mA/cm <sup>2</sup> )	[48]
活性炭/rGO复合材料	KNO <sub>3</sub> 氧化改性	140 mAh/g (0.4 A/g)	[49]
π共轭微孔碳氢化合物	共价连接PAHs, 引入C(sp <sup>2</sup> )-H位点	222 mAh/g (0.05 A/g)	[50]
活性炭	氢氨热处理	96 mAh/g (0.05 A/g)	[51]
椰子壳制备的生物质炭	磷酸、KOH多步活化激活	139.1 mAh/g (0.1 A/g)	[52]

### 3 负极

负极材料是保障锂离子电容器高能量密度的核心，也是制约器件倍率性能的关键因素。在充放电

过程中，负极通过法拉第氧化还原反应实现锂离子的嵌入/脱嵌以存储/释放能量，这种基于化学作用的储能方式赋予了器件较高的电荷存储能力，但动力学过程相对迟缓。与正极的物理吸附/脱附机制相比，

负极的反应速度较慢,其动力学过程主要受控于电子传输与离子扩散行为,直接决定了器件的整体功率上限。优异的负极材料需具备良好的电子导电性与离子扩散能力、合适的锂嵌入电位以及优异的结构稳定性,以兼顾器件的高能量密度、高倍率性能与长循环寿命<sup>[5,8,53]</sup>。目前,锂离子电容器负极多采用电池型材料,主要包括嵌入型材料(如石墨、钛基氧化物)、转化型材料(如过渡金属氧化物)和合金型材料(如硅基、锡基材料),同时也通过纳米结构设计或复合高导电材料对这类材料进行改性优化<sup>[54-55]</sup>。

插入型负极以碳材料(石墨等)及钛基氧化物( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)为主,通过锂离子嵌入/脱嵌晶格实现储能。优点是结构稳定性强,且电压平台低而平稳,安全性优异。但这类材料比容量偏低,石墨理论容量仅372 mAh/g,硬碳虽可达400 mAh/g以上,但存在初始库仑效率差的问题,且高石墨化材料易出现锂离子共嵌入现象,制约倍率性能<sup>[21,56]</sup>。合金型负极主要包括Si、Sn、Sb等金属/半金属材料,通过与Li形成合金化合物存储电荷。其突出优

势是理论比容量极高,硅基材料可达4200 mAh/g,远超插入型材料,但是充放电过程中体积膨胀剧烈(硅膨胀率超300%),易导致电极粉化、界面SEI膜破裂,造成容量快速衰减,循环稳定性差,且动力学反应速率较慢,倍率性能欠佳<sup>[57]</sup>。转化型负极多为过渡金属氧化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 等),通过与Li发生可逆氧化还原反应生成金属单质与 $\text{Li}_2\text{O}$ 实现储能。这类材料比容量中等(200~1000 mAh/g)且原材料来源广泛、成本较低<sup>[58]</sup>。但存在电子导电性差、离子扩散速率慢的问题,导致倍率性能不佳;同时,反应过程中伴随一定体积膨胀(通常50%~100%),长期循环易出现结构坍塌,且初始库仑效率较低<sup>[59-61]</sup>。

针对上述问题,如表2,最近几年的改性研究主要集中在以下几种方法:纳米结构化改性、掺杂改性、复合改性和表面包覆改性。通过上述单一或协同改性方法,负极材料的倍率性能、循环寿命及能量密度得到显著优化,为其在高功率锂离子电池、锂离子电容器等储能器件中的广泛应用奠定了基础。

表2 负极材料的制备改性和性能对比

Table 2 Preparation, modification and performance comparison of anode materials

负极材料	制备改性方法	容量	循环寿命	参考文献
m-Si@NDC	纳米化+碳包覆	2482 mAh/g (0.2 A/g)	200圈 (8 A/g)	[81]
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ @CNTs	碳材料复合	325 mAh/g (0.2 A/g)	4000圈 (3 A/g)	[82]
POMOF@PPy/RGO	纳米化+碳材料复合	985 mAh/g (0.05 A/g)	100圈 (0.05 A/g)	[83]
硫共价键合多孔石墨碳	硬模板法+S掺杂	457 mAh/g (0.2 A/g)	—	[84]
CoP@C	碳复合+纳米化	983 mAh/g (0.1 A/g)	3000圈 (10 A/g)	[74]
Sb@BP/C	碳复合+Sb掺杂改性	1495 mAh/g (0.05 A/g)	100圈 (0.2 A/g)	[85]
多孔Si	造孔改性	559 mAh/g (2 A/g)	100圈 (2 A/g)	[86]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	纳米化+氧空位	671 mAh/g (2 A/g)	500圈 (1 A/g)	[87]

### 3.1 纳米结构化

纳米结构化是负极材料的通用改性策略之一,通过将材料制备为低维纳米结构,从结构维度优化材料的电化学性能。该改性策略的优点表现在:缩短离子/电子传输路径,纳米尺度的材料结构可大幅降低锂离子在材料内部的扩散距离,同时减小电子传输阻力,显著提升材料的离子/电子传导效率,改善倍率性能;增大界面接触面积,纳米结构具有高比表面积,能提升电极与电解液的接触面积,增加反应活性位点,加速电化学反应动力学;缓冲体积效应与缓解结构破坏,纳米材料的尺寸效应及空心、多孔等特殊结构可提供充足的空间,有效吸收

材料在嵌锂/脱锂(插入、合金化、转化反应)过程中产生的体积膨胀,避免材料颗粒团聚、粉化或电极结构脱落,增强结构稳定性与循环寿命<sup>[45,62]</sup>。

不同类型负极材料应用该策略时针对性略有差异:插入型材料的反应机制是离子嵌入/脱嵌,反应过程中材料体积变化较小(通常低于10%),因此纳米结构化策略的重点是提升离子扩散效率与活性位点利用率,而不是缓解体积膨胀。通过将插入型负极材料制备成纳米片、纳米管等结构,可缩短离子在材料内部的扩散路径,降低扩散阻力,同时增加材料比表面积以暴露更多离子嵌入位点,解决传统块体插入型材料离子扩散速率慢、高倍率性能

不佳的问题，同时避免纳米颗粒团聚导致的界面阻抗升高，进一步优化材料的电化学稳定性。Jiang 等<sup>[63]</sup>制备了碳纳米管（CNTs）链状结构的锂钛酸锂（LTO）纳米复合材料。纯 LTO 为密集的亚微米球体，直径为 300~500 nm。加入 CNTs 后，利用 CNTs 网络的空间位阻效应抑制了 LTO 晶粒的生长，随着 CNTs 含量的增加，LTO 颗粒逐渐减小[如图 8 (a)~(c)]（小于 200 nm），且分散性提高。因为 Li<sup>+</sup> 在 LTO 颗粒内部的扩散是固相扩散，颗粒尺寸越小、扩散路径越短，扩散速率呈指数级提升，从而缩短了锂离子扩散路径。而且 CNTs 可形成三维连续网络，替代 LTO 颗粒之间的绝缘接触，将 LTO 纳米颗粒“链式”连接，提升复合材料整体电导率。当 CNTs 含量为 11%（质量分数）时，复合材料的倍率性能达到最高[如图 8(d)]。转化型材料通

过氧化还原反应实现离子的存储与释放，反应过程中伴随显著的体积膨胀（部分超 200%），且传统块体材料活性位点利用率低、反应动力学迟缓。因此，纳米结构化策略对其有两方面的优化：一方面通过纳米尺度结构（如纳米多孔、核壳纳米颗粒）暴露大量活性位点，降低反应活化能、加速转化反应动力学；另一方面利用纳米结构的缓冲作用，分散体积膨胀产生的内部应力，抑制颗粒团聚、裂纹产生，缓解体积膨胀副作用，兼顾材料的高容量与长循环稳定性。Fan 等<sup>[64]</sup>将 MnO 纳米颗粒包裹在氮掺杂的碳层中，并将其均匀地锚定在互联的石墨烯带上，如图 8(e)和(f)。MnO 纳米颗粒具有更大的比表面积，可以与电解液充分接触，提供更多的活性位点，从而提高负极容量。而且通过减小颗粒尺寸，分散体积膨胀应力，结合石墨烯的约束可抑制

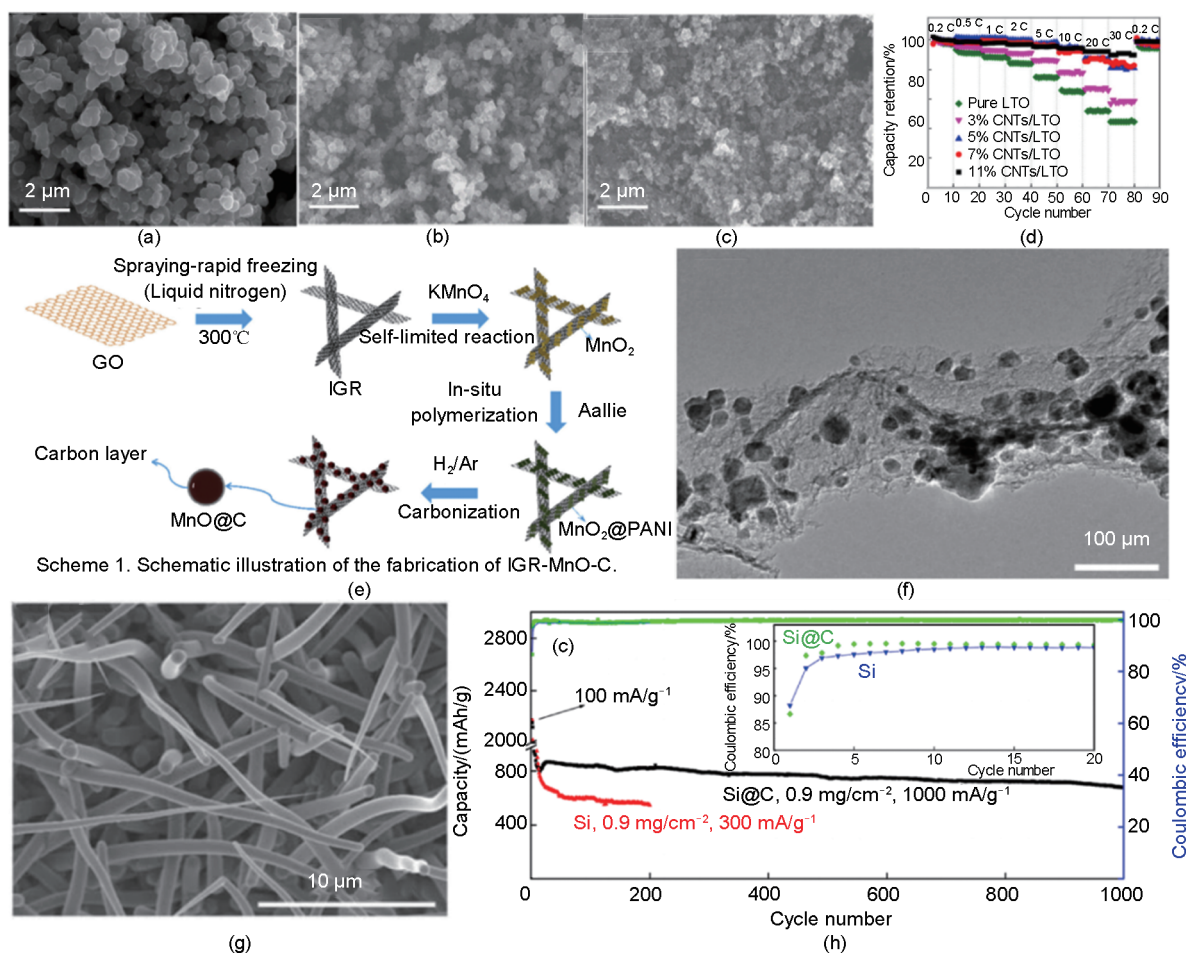


图 8 (a) LTO 的 SEM 图；(b) 5% CNTs/LTO 的 SEM 图；(c) 11% CNTs/LTO 的 SEM 图；(d) 不同含量 CNT 的倍率性能；(e) IGR-MnO-C 的制备示意图；(f) B 掺杂 SiNWs 的 TEM 图像；(g) IGR-MnO-C 的 SEM 图像；(h) Si@C 的循环寿命  
 Fig. 8 (a) SEM image of LTO; (b) SEM image of 5% CNTs/LTO; (c) SEM image of 11% CNTs/LTO; (d) Rate performance of different CNT contents; (e) Schematic diagram of IGR-MnO-C preparation; (f) TEM image of B-doped SiNWs; (g) SEM image of IGR-MnO-C; (h) capacity stability of the Si@C

颗粒团聚和破裂。在 0.1 A/g 电流密度下表现出高达 1055 mAh/g 的可逆容量，显著高于未处理的 MnO (739 mAh/g) 和仅碳包覆的 MnO (774 mAh/g)，而且循环寿命超过了 500 圈。合金型材料通过与锂离子形成合金实现高容量存储，但其体积膨胀效应最为显著（硅的体积膨胀率约 300%），且反复的体积形变易导致材料粉化脱落，是限制其应用的关键问题。针对此类材料，纳米结构化策略主要从构建缓冲空间与增强界面韧性两方面入手，以缓解体积膨胀并提升结构稳定性。首先是一维纳米结构（如纳米线、纳米管）凭借高长径比和连续结构，能够将体积膨胀沿轴向或径向分散，避免局部应力集中导致的颗粒破裂。例如，Bae 等<sup>[69]</sup>制备了硼掺杂硅纳米线作为储锂负极材料。硅纳米线的大长径比和一维连续结构为体积膨胀提供了轴向和径向的缓冲空间，充放电时 Si 的体积膨胀可沿纳米线的轴向或径向分散，避免局部应力集中导致的颗粒破裂或粉化，而且硅纳米线的大比表面积增加了与电解液的接触界面，同时分散了体积膨胀对电极结构的局部冲击，减少结构坍塌风险。如图 8(g)，SEM 显示 B-doped SiNWs 呈现锥形结构，其柔性表面层可有效适应锂化/脱锂过程的体积变化，100 次循环后容量保持率为 96%。此外，核壳结构与空心/多孔结构也是缓解体积膨胀的有效设计。核壳结构通常利用导电聚合物（如聚多巴胺 PDA）或碳材料包覆在活性颗粒表面，形成一层具有机械弹性的“盔甲”。这层外壳不仅能抑制活性物质在循环过程中的过度粉碎，还能维持电极结构的完整性，防止活性物质与集流体失去电接触。空心或多孔结构则通过在颗粒内部预留空腔或孔隙，为合金化反应产生的体积膨胀提供物理存储空间，显著降低内应力，避免因内部压力过大导致材料崩解。相比于实心纳米线，这些结构在空间利用率和机械约束方面表现出更强的针对性，能够更彻底地解决由剧烈体积膨胀引起的循环稳定性下降问题。例如，Wang 等<sup>[69]</sup>通过自聚合多巴胺在 800°C 下碳化在硅纳米棒表面涂覆了一层碳，形成 Si@C 纳米棒。致密的碳涂层不仅硅的电子导电性，还通过稳定的界面层减少了体积变化引起的应力。该纳米棒在 1000 个循环后仍能保持约 700 mAh/g 的容量，容量衰减率为每循环 0.02%，具有较好的循环性能[如图 8(h)]。Zhang 等<sup>[70]</sup>通过引入二氧化碳作为绿色碳源，在镁热还原过程中原

位构建互联碳网络，从而合成互联空心 Si/C 纳米球。Si/C 纳米球的壳层由晶体硅和高度褶皱的非晶碳层组成，这种结构有助于缓解硅的体积膨胀和机械应力，表现出优异的高倍率性能和良好的循环稳定性。

### 3.2 掺杂改性

掺杂改性是在材料晶格中引入异质原子（金属离子、非金属元素或复合离子），通过调控材料的电子结构、晶体缺陷浓度，实现电化学性能的优化<sup>[67]</sup>。

插入型负极材料在反应过程中晶格结构基本保持稳定，体积变化较小，但其离子扩散速率较慢、电子导电性不足，导致高倍率性能不佳。针对此类材料，引入非金属元素（如 N、B）可优化材料的电子云密度，降低电子传输阻力，提升电子导电性；同时，异质原子的引入会打破晶格的完整性，产生适量晶体缺陷（如空位、位错），这些缺陷可作为离子嵌入/脱嵌的“通道”，缩短离子扩散路径、降低扩散能垒，进而提升材料的离子扩散效率，最终优化高倍率放电与循环稳定性，无需重点调控体积膨胀问题。Gao 等<sup>[68]</sup>通过模板导向的 CVD 方法制备氮掺杂介孔石墨烯，N 掺杂通过引入吡啶氮和吡咯氮等官能团，为电极表面提供额外的电化学活性位点。同时，N 掺杂还通过调控碳骨架的电子结构，提高了材料的导电性，使其具有更快的反应动力学。作为负极，氮掺杂介孔石墨烯在 0.5 A/g 下的可逆容量为 220 mAh/g，在 3 A/g 下为 152 mAh/g，表现出优异的倍率性能。利用掺杂原子与基体原子的半径差异，还可引发晶格畸变并形成缺陷（如空位、位错），拓宽锂离子扩散通道。Cheng 等<sup>[69]</sup>设计并合成一种具有氧空位的二维 LTO 纳米片 (Vo-LTO-NS)。通过密度泛函理论 (DFT) 计算证实，随着氧空位含量增加（从 0% 提升至 10%），Li<sup>+</sup> 的扩散能垒从 694 meV 显著降低至 388 meV，扩散系数 ( $D_{Li}$ ) 也呈指数级增长。氧空位还通过改变材料的电子结构，将原本绝缘的 LTO（带隙 2.6 eV）转变为 n 型半导体，显著提升电子迁移效率。转换型或合金型材料通过引入非金属元素（如 N、S、P）或金属离子（如 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>），可优化材料电子结构、降低电子传输阻抗，同时加速锂离子的吸附与扩散，缓解反应动力学迟缓的问题。Urena 等<sup>[70]</sup>选择 Ni<sup>2+</sup> 作为掺杂离子替代 TMO 中 Co<sup>2+</sup> 的位置，形成 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合相。由于 Ni<sup>2+</sup> 与 Co<sup>2+</sup> 的离子半

径相近 ( $\text{Ni}^{2+}$ 更易占据晶格位点), 其掺杂程度最高 (原子替换率达 25.3%, 高于 Zn 的 21.1% 和 Mn 的 16.9%)。这种取代引入晶格畸变, 但未破坏尖晶石结构, 反而通过形成双金属氧化物提升了材料的本征电导率, 如表 3, 改善了倍率性能, 电流密度从 25 mA/g 升至 500 mA/g 时容量保持率 40%。

表 3 欧姆压降和阻抗

Table 3 IR drops and Internal Resistance

材料	欧姆压降/mV	内阻/ $\Omega$
Undoped	67	0.134
Zn-Doped	55	0.110
Mn-Doped	64	0.128
Ni-Doped	58	0.113

### 3.3 复合材料

形成复合材料是将两种或两种以上具有互补性能的材料进行复合, 构建多相协同的复合体系, 通过组分间的性能互补与协同效应, 解决单一材料存在的导电性差、体积膨胀大、循环稳定性差等问题。常使用石墨烯、碳纳米管等具有特殊结构的碳材料改善其他材料锂离子扩散慢、体积膨胀与电子传导差的问题<sup>[71]</sup>。

Ma 等<sup>[72]</sup>通过静电自组装策略, 将 MnO 纳米卷心菜负载在带负电荷的还原氧化石墨烯 (rGO/MnO) 上[如图 9(a)]。纳米结构为锂离子提供了更多的吸附/反应位点, 同时石墨烯的 3D 网络结构为 MnO 纳米颗粒提供了稳定的载体, 其褶皱特性有效

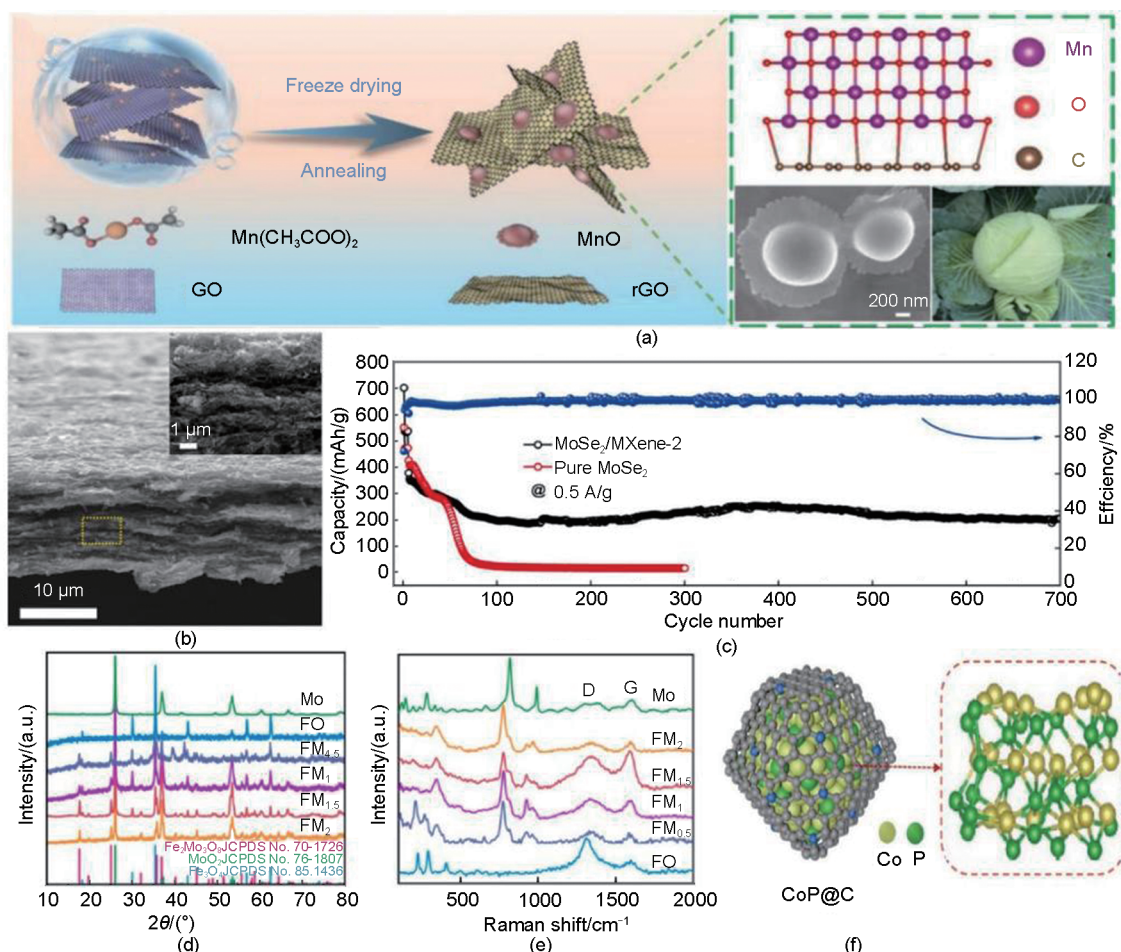


图 9 (a) rGO/氧化锰的制备和结构示意图; (b)  $\text{MoSe}_2/\text{MXene-2}$  薄膜的 SEM 图像; (c)  $\text{MoSe}_2/\text{MXene-2}$  膜和  $\text{MoSe}_2$  的对锂半电池长循环图; (d) 不同 Fe : Mo 摩尔比的 XRD 图; (e) 不同 Fe : Mo 摩尔比的 Raman 图; (f)  $\text{CoP}@C$  的制备和结构示意图

Fig. 9 (a) Schematic diagram of the synthetic route for rGO/MnO heterostructure; (b) SEM image of the  $\text{MoSe}_2/\text{MXene-2}$  film; (c) long-term cycling performances of the  $\text{MoSe}_2/\text{MXene-2}$  film and  $\text{MoSe}_2$  at the current densities of 0.5 A/g; (d) XRD patterns of different Fe : Mo molar ratios; (e) Raman patterns of different Fe : Mo molar ratios; (f) Schematic illustration of preparation of  $\text{CoP}@C$  heterostructure

缓解了MnO在锂化/脱锂过程中的体积膨胀,抑制了颗粒粉化和团聚,从而提升循环稳定性(500次循环后容量保持778 mAh/g)。如图9(b),Wang等<sup>[73]</sup>将MoSe<sub>2</sub>纳米颗粒嵌入MXene片层之间形成了层状复合电极材料。MXene作为导电骨架,提供机械支撑并防止MoSe<sub>2</sub>团聚,且提高了MoSe<sub>2</sub>的导电率。同时MoSe<sub>2</sub>的插入使MXene层间距扩大,促进电解质渗透,从而协同提高了复合材料的性能。在对锂半电池中,MoSe<sub>2</sub>/MXene薄膜在0.5 A/g下,经过700次循环后,放电容量为204.9 mAh/g,表现出优异的性能。而作为载体,碳基质凭借其可调的多孔结构、大比表面积及良好的分散性,还能够将过渡金属磷化物等活性组分均匀锚定在其表面或孔道内部,有效抑制活性颗粒的团聚与迁移,最大化暴露活性位点,提升材料的电化学活性。Ma等<sup>[74]</sup>基于金属有机框架制备了CoP@C的复合材料[如图9(e)],通过Co-P-C的键合作用固定过渡金属磷化物,在10 A/g的电流密度下将其循环性能提高至3000圈(容量保持率80%以上)。除此之外,还有通过其他金属元素的复合调整材料的微观结构来改善材料的性能。例如,Wang等<sup>[75]</sup>通过调节Fe:Mo的摩尔比,设计合成了一系列Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>复合负极材料。如图9(d)和(e)所示,随着Fe:Mo摩尔比的降低,XRD衍射峰向小角度偏移,晶格膨胀,随着Mo的含量提高,材料的石墨化程度提高,导电性增强。当Fe:Mo的摩尔比为1:1.5时,具有最高的比容量695 mAh/g。

### 3.4 表面包覆

表面包覆是通过物理或化学方法,在活性材料颗粒表面包覆一层或多层功能性化合物,构建稳定的界面保护层,从而优化材料的电化学性能。对于碳基负极,Li等<sup>[76]</sup>将EVOH溶解在二甲基亚砷溶剂中,形成均匀溶液后,将EVOH溶液喷涂到石墨负极表面,经过快速干燥后在石墨负极表面涂覆了一层EVOH薄膜[如图10(a)]。这层EVOH膜通过其电子阻碍能力钝化了负极表面,阻止锂在表面的优先沉积,同时亲锂性—OH基团可以调节Li<sup>+</sup>的通量分布,促进均匀的锂沉积行为,从而抑制了锂枝晶生长,提高了首次库仑效率。但该方法其实主要针对的是合金型和转化型负极材料,通过调控界面特性,解决电极与电解液间的副反应、离子/电子传输受阻、体积膨胀引发的结构失效等问题<sup>[77-78]</sup>。

对于转化型负极,例如Zhang等<sup>[79]</sup>通过化学聚合在CuO表面覆盖了聚吡咯[如图10(b)],裸CuO作为负极时,因结构应力、SEI膜不完全可逆转化及相变不完全等问题,200次循环后容量保持率仅27.9%。而聚吡咯包覆后,循环稳定性大幅改善,200圈后容量保持率接近100%[如图10(c)]。

对于合金型负极,例如Kurbanov等<sup>[80]</sup>通过简单的喷雾干燥技术结合碳包覆工艺[如图10(d)],制备具有微纳结构的Si@rGO@NC复合材料。rGO空心球不仅建立了电极内部的高效电子传输路径,提高了电导率,还缓冲了电极在反复锂化/去锂化循环中的体积变化,保证了长期稳定性。在0.5 A/g的电流密度下循环100圈后,Si@rGO@NC电极的放电容量仍保持1277.6 mAh/g。Lu等<sup>[81]</sup>合成了富含介孔的硅纳米颗粒并与氮掺杂碳复合[如图10(e)],这些纳米颗粒具有优异的循环稳定性,在4 A/g的电流密度下循环超过200圈容量后保持率在80%以上。

## 4 电解质

锂离子电容器的电解质以有机体系为主,通常由锂盐、有机溶剂和添加剂组成。作为连接正负极的离子导电介质,电解质不仅承担锂离子在电极间快速迁移传输的功能,更通过调控电极/电解质界面的离子扩散动力学行为,直接影响器件的倍率性能与循环稳定性。理想的电解质应该具有宽且稳定的电化学窗口、优异的热稳定性、宽温域内的高离子电导率以及与正负极材料的良好界面相容性<sup>[15,88]</sup>。但目前电解质仍然面临很多问题,常通过溶剂调控、复盐策略、添加剂改性等策略进一步展开研究。

### 4.1 溶剂调控

溶剂调控是指构建合适的溶剂化环境,从溶剂层面改善锂离子的传输效率与界面反应特性。不同结构的溶剂(如醚类、酯类)因分子极性、黏度和配位能力等差异,对电解液性能的调控作用存在显著区别。酯类溶剂是电解液中应用最广泛的类型,按分子结构可分为环状碳酸酯、线性碳酸酯及羧酸酯。环状碳酸酯(如EC、PC)含强极性C=O基团,介电常数高(EC约为89.6、PC约为64.9),能高效解离锂盐、提供充足自由Li<sup>+</sup>,但黏度较高(EC在25℃时约1.92 mPa·s),制约离子迁移速率。线性碳酸酯(如DMC、DEC)黏度极低(DMC在25℃时约0.62 mPa·s),可提升Li<sup>+</sup>迁移速

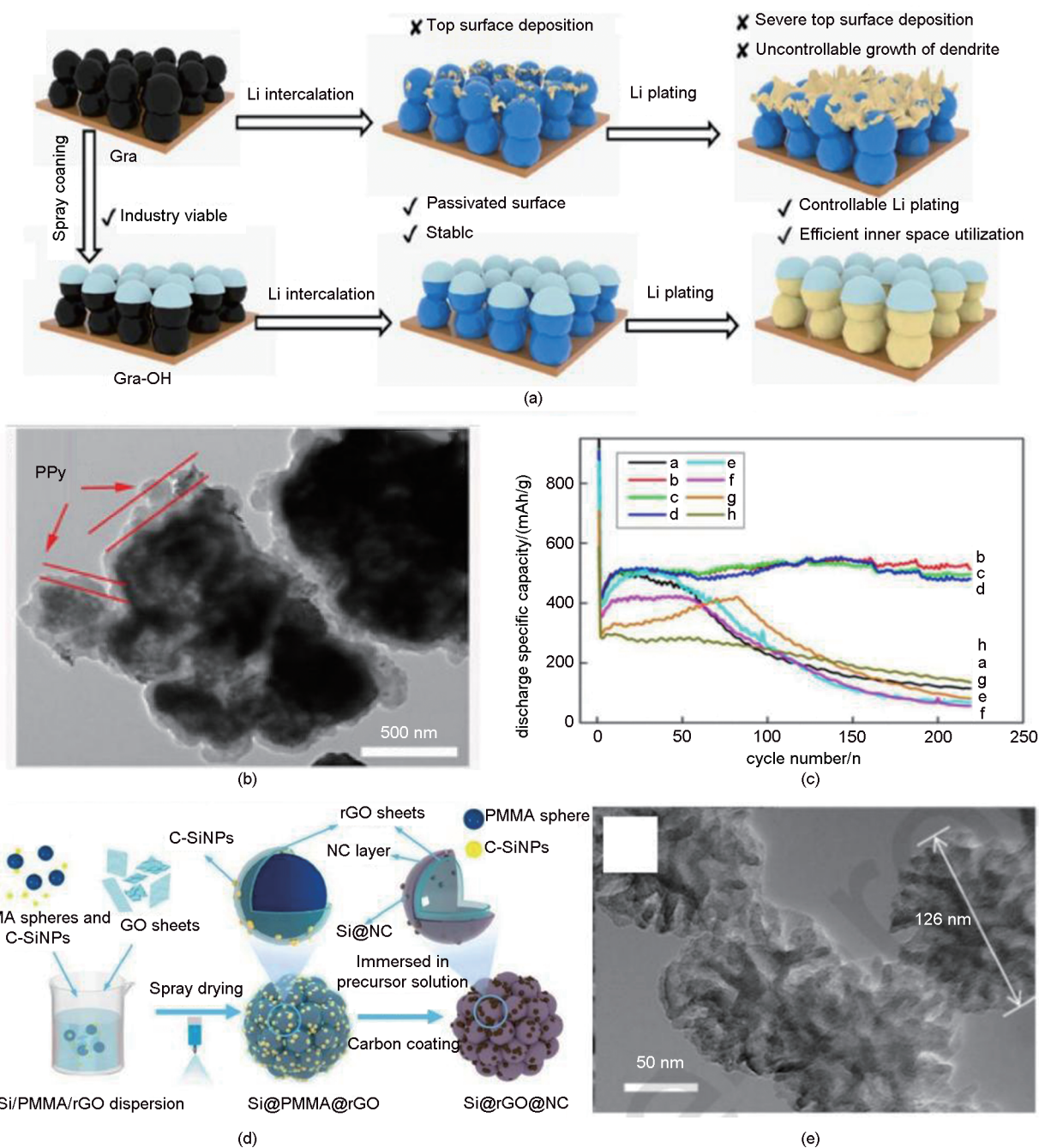


图 10 (a) 普通石墨和有镀层石墨的锂沉积示意图；(b) 氧化铜@PPy 纳米材料的 TEM 图；(c) CuO 和 CP-x 的充放电性能图；(d) Si@rGO@NC 复合材料制备示意图；(e) m-Si@NDC 材料的 TEM 图

Fig. 10 (a) Schematic illustrations of Li plating on typical graphite host and graphite host with head-mounted architecture; (b) TEM of CuO@PPy hybrid nanomaterials; (c) Charge-discharge performance of CuO, CP-x; (d) Schematic illustration for the fabrication of the Si@rGO@NC composite; (e) TEM of m-Si@NDC

率，但介电常数低（DMC 约 3.1），锂盐解离能力弱，单独使用导电率偏低。羧酸酯（如 EA、PP）可改善电解液低温流动性，但介电常数低、化学稳定性差，易水解影响循环稳定性。醚类溶剂（如 DME、THF、DOL）含 C—O—C 官能团，介电常

数适中（THF 约为 7.6），黏度低（DME 在 25℃ 时约 0.45 mPa·s），利于 Li<sup>+</sup> 迁移和低温导电，且与锂金属相容性好、可抑制锂枝晶。但其介电常数远低于环状碳酸酯，单独使用导电率不足且氧化稳定性差，高电压下易分解破坏 SEI 膜。基于不同溶剂的

性能差异,合理配比是溶剂调控的核心,主流策略分为两类:一是“高介电+低黏度”复配体系,以环状碳酸酯与线性碳酸酯/醚类复配(如EC与DMC)为典型,二者互补,既保证锂盐高效解离,又提升离子迁移速率,优化SEI膜质量,通过调控配比(如EC:DMC=1:1、1:2)可适配不同应用需求;二是弱溶剂化共溶剂体系,将弱极性醚类、酯类共溶剂(如DME、EA)与主溶剂(如环状碳酸酯)复配,可削弱主溶剂与Li<sup>+</sup>的配位作用,抑制界面副反应,通过调整配比平衡溶剂化能力与黏度,提升电解液综合性能,例如EC/PC体系中加入适量DME,可改善低温性能及电极相容性<sup>[89-90]</sup>。

Yoon等<sup>[91]</sup>使用不同体积比的丙烯碳酸酯(PC)和乙腈(AN)(7:3、5:5、3:7)作为溶剂,配制了1 mol/L LiPF<sub>6</sub>的电解液。纯PC的介电常数高,利于Li<sup>+</sup>溶剂化,但黏度极高、电导率低,导致离子传输慢、内阻大,功率性能差。而纯AN的黏度低、电导率高,利于离子快速传输,但介电常数较低,且高温下循环稳定性差。两者协同作用,能弥补单一溶剂的缺陷。在60℃下,PA73(PC:

AN体积比7:3)混合溶剂的混合电容器表现出最佳的循环稳定性。经过2200次循环后,放电容量保持率为64%,初始放电容量为88 mAh,2200次循环后为56.4 mAh,远优于其他比例混合的溶剂。如图11(a),Zhao等<sup>[92]</sup>设计了一系列具有四元环配位结构的弱溶剂化电解质。传统线性醚溶剂与Li<sup>+</sup>形成五元环螯合结构,会导致溶剂共插层进入石墨层间,破坏石墨结构并降低循环寿命。而四元环配位结构的螯合能力更弱,从根源上抑制了溶剂共插层,使得溶剂能够在中等盐浓度下实现无共插层行为,同时—O—CH<sub>2</sub>—O—一段使得锂离子形成弱四元环配位结构,增加了溶剂被锂离子锚定的数量,而不显著牺牲离子的解离能力,对石墨负极表现出良好的化学稳定性和反应动力学。

#### 4.2 复盐策略

复盐策略通过复配两种及以上不同阳离子或阴离子的电解质盐,实现电解液离子传导、界面稳定性、高低温耐受性与安全性能的协同提升,从而突破单盐体系难以同时兼顾多项关键性能的固有瓶颈<sup>[15]</sup>。复盐体系并非盐类的简单物理混合,而是依

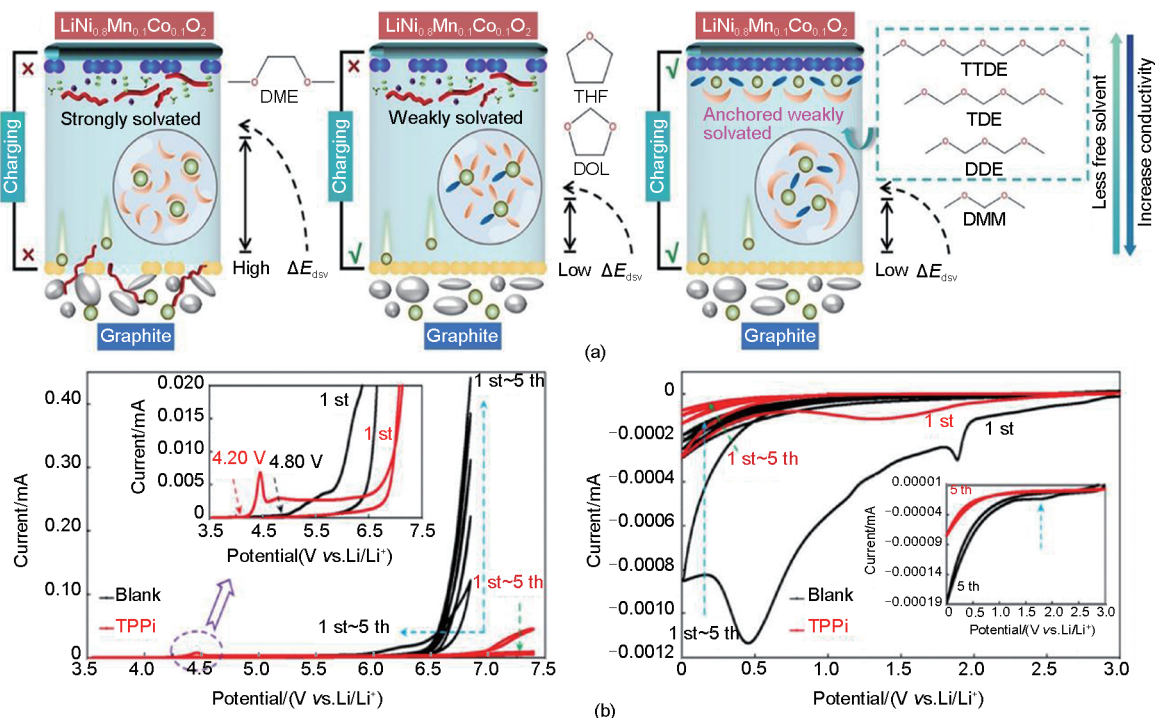


图 11 (a) 构建 AWSEs 的机制: 强溶剂化与弱溶剂化电解质对比; (b) 在阳极和阴极电位区域以 0.5 mV/s 速率于 GC 电极上获得的空白电解质与含 0.2% (质量分数) TPPI 电解质的循环伏安曲线

Fig. 11 (a) Proposed mechanism for constructing AWSEs with the comparison of strongly-solvated and weakly solvated electrolyte; (b) CV curves of the blank and 0.2% TPPI-containing electrolytes obtained at GC electrodes at 0.5 mV/s in the anodic and cathodic potential regions

据离子配位环境、溶剂化结构、界面分解特性及电化学稳定性进行理性匹配,使不同组分在作用机制上形成互补与协同,避免副反应加剧、阻抗升高或离子电导率下降等负面效应<sup>[93]</sup>。

在阴离子调控方面,相同阳离子(多为Li<sup>+</sup>)体系中,不同阴离子的复配是目前最主流的优化方式。PF<sub>6</sub><sup>-</sup>具有综合电化学稳定性好、产业化成熟度高的优势,但易水解产生HF、高温稳定性差、SEI膜致密性不足;TFSI具有优异的热稳定性与离子解离能力,可构建高韧性、低阻抗的界面膜,显著改善高低温性能,但其阴离子易腐蚀铝集流体;BF<sub>4</sub><sup>-</sup>离子半径小、迁移速度快,有利于提升低温倍率性能,且能形成稳定的界面钝化层,但自身解离度较低,高浓度下易导致电解液黏度上升、电导率下降。将三者进行二元或三元复配时,可通过阴离子协同实现优势互补:PF<sub>6</sub><sup>-</sup>保证本体电解液的离子传导与常规工况稳定性,TFSI强化高温与长循环稳定性并优化界面,BF<sub>4</sub><sup>-</sup>侧重改善低温离子传输与倍率性能,从而在不显著牺牲电导率的前提下,同时提升界面兼容性与热稳定性。在阳离子调控方面,以Li<sup>+</sup>为主导电离子,复配少量Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等碱金属离子,可从界面结构与电解液配位层面进一步优化电解液性能。Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>离子半径更大、溶剂化层更疏松,在成膜过程中可优先参与界面反应,构建更均匀、高韧性的无机-有机复合界面层,抑制锂枝晶生长、提升器件安全特性;同时,异价阳离子的引入可扰动Li<sup>+</sup>溶剂化结构,降低脱溶剂化能垒,改善倍率与低温性能。与纯锂盐体系相比, Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>复配体系在软包、大功率等对安全性要求严苛的场景中优势更显著<sup>[94]</sup>。

Fang等<sup>[95]</sup>设计了一种全氟双盐电解质,通过改变Li<sup>+</sup>的溶剂化环境,推动阴离子(TFSI<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)从自由态进入Li<sup>+</sup>溶剂化鞘层,形成聚集体结构,削弱了溶剂与Li<sup>+</sup>的配位,使阴离子更易参与界面反应,从而提高了离子导电性,离子电导率达11.63 mS/cm。Wang等<sup>[96]</sup>是用LiPF<sub>6</sub>与LiTFSI双盐,溶解于FEC/DMC(3:7)溶剂,双盐协同维持了离子对与阳离子-阴离子聚集体的独特结构。Li<sup>+</sup>同时与PF<sub>6</sub><sup>-</sup>和TFSI配位,减少了自由溶剂分子的数量,降低了溶剂的最高占据分子轨道能量,提升了电解质的氧化稳定性。LiPF<sub>6</sub>还可解决Al集流体钝化问题(LiTFSI单独使用会导致Al腐蚀),而LiTFSI提高了界面稳定性(即增强CEI/SEI

的无机成分),协同提高了电解质的性能。Rangom等<sup>[97]</sup>在LiPF<sub>6</sub>电解质中分别添加了NaPF<sub>6</sub>和KPF<sub>6</sub>,结果显示,K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>的阳离子复配均提高了容量保持率。具体来说,KPF<sub>6</sub>在早期阶段减少了容量损失,而NaPF<sub>6</sub>在长期循环中表现出更有效的性能提升。这是因为在高电流密度下KPF<sub>6</sub>和NaPF<sub>6</sub>优化了SEI层的形成,可以进一步提高初始库仑效率并缩短充电时间,同时不牺牲SEI层的稳定性。

### 4.3 添加剂改性

电解质添加剂在电解液中占比虽小(通常质量分数为0.1%~5%),但能通过靶向调控界面反应或体相性质,在不大幅改变基础溶剂和锂盐体系的条件下,显著提升器件的综合电化学性能与安全性。根据功能机制,添加剂体系主要可分为5类<sup>[98]</sup>:首先是成膜添加剂,如碳酸亚乙烯酯(VC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC),它们具有比基础溶剂更低的还原电位,能优先在负极表面还原分解,形成一层薄而致密、富含LiF等无机成分的SEI膜,有效抑制电解液持续分解并保障锂离子的高效传输;其次是高压添加剂,针对高压正极材料(>4.3 V)易引发的电解液氧化分解问题,常用含硼(如硼酸三甲酯)或含磷的有机化合物,通过在正极表面构建稳固的CEI膜或清除酸性副产物,提升电解液的高压抗氧化稳定性;第三是高温添加剂,针对高温环境下SEI膜破裂重组导致的产气与阻抗增长,常引入烷基磷酸酯类化合物,利用其热稳定性高的特点,在高温下修复或强化SEI膜,抑制电解液的高温分解与自放电;第四是低温添加剂,如低熔点的乙二醇二甲醚(DME)等线性醚类衍生物,通过降低液相凝固点与黏度、调节溶剂化结构,促进锂盐解离,从而在-40℃等极端条件下维持足够的离子导电率;最后是阻燃添加剂,如磷酸三甲酯(TMP)和有机氟代化合物,利用P—F、P—O等高键能基团受热分解时捕捉自由基及释放惰性气体的双重机制,有效抑制电解液燃烧蔓延,大幅提升电池的安全可靠性<sup>[99-100]</sup>。

Sawangphruk等<sup>[101]</sup>研究了不同电解质添加剂对LTO电极在碳酸盐基电解质中的影响。添加MMDS或FEC的LTO//Li半电池在标准碳酸盐电解质中表现出显著的性能提升。MMDS通过中和电解质分解反应,抑制LTO电极的气体生成,同时形成的SEI层钝化LTO活性表面,减少后续电解质消耗,使500次循环的平均库仑效率高达99.98%。FEC分解产生HF和VC,形成的SEI层导电且稳

定,降低了SEI电阻和电荷转移电阻,提升界面电荷传输效率。Dai等<sup>[102]</sup>使用三苯基磷酸酯(TPPI)作为多功能电解质添加剂,开发了高电压锂离子电容器。如图11(b),在阳极电位区域,含TPPI的电解质在第一次循环中表现出不可逆的氧化,形成CEI膜,显著延迟了电解质的分解。在阴极电位区域,含TPPI的电解质在第一次循环中表现出较小的还原电流,表明其能有效清除杂质。

## 5 关键技术

锂离子电容器的性能还取决于正负极精准匹配与预嵌锂技术应用,正负极的匹配能够充分发挥锂离子电容器关键材料的性能,预嵌锂技术则能降低不可逆锂损失、提高器件的能量密度。

### 5.1 正负极匹配

除了正极材料、负极材料和电解质外,锂离子电容器器件整体的性能还取决于正负极的精准匹配,包括需实现工作电压窗口协同、动力学速率匹配、热力学稳定兼容及容量平衡适配。

工作电压窗口是决定锂离子电容器能量密度的关键参数,但电压窗口取决于电极和电解液体系的稳定性。合适的电压窗口需要满足:负极的锂离子嵌入/脱嵌电位需显著低于正极的双电层吸附电位,确保全电池形成有效电压差;正负极各自的稳定电位区间无重叠,避免在充放电过程中出现电极过度氧化/还原;匹配后的器件电压窗口需与电解液稳定窗口适配(通常锂离子电容器电解液稳定窗口为3.0~4.5 V)。这也同时包括了正负极的热力学匹配要求,即在工作电压范围内,正负极与电解液间无自发副反应且电极材料晶体结构稳定。只有实现多方面的协同适配,才能在提升器件能量密度的同时,保障其循环稳定性、安全性与循环寿命。

锂离子电容器正极以双电层吸附/脱附锂离子为主,其动力学速率快,响应时间达到毫秒级,而负极以锂离子嵌入/脱嵌为主,动力学速率远慢于正极。因此,要提高负极的动力学,避免因动力学失衡导致的容量衰减与极化增大。常通过对负极材料的改性、界面调控设计来提高负极的电子/离子扩散速率。例如,Zhang等<sup>[103]</sup>通过简单的绿色水热退火法制备了富含氮的生物碳涂覆的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 量子点( $\text{T-Nb}_2\text{O}_5\text{@NC}$ )。构建的纳米级量子点(约4 nm)可显著缩短锂离子迁移路径,而且生物碳包覆可形成三维多孔结构可增

强电子传导能力,氮掺杂碳进一步缩小带隙,提高了材料的本征电导率。通过动力学分析发现,电极的 $b$ 值达0.92,表明其储能机制以表面赝电容为主。在0.1 mV/s扫描速率下,电容贡献占比达81.2%,这种电容主导行为保障了快速电荷存储。

除了电压窗口和动力学匹配之外,正负极容量匹配也是决定器件能量密度、倍率性能与循环稳定性的关键。由于锂离子电容器的整体容量由正负极中容量较低的一侧决定,因此,容量匹配需尽可能使正极双电层容量与负极嵌锂容量相等,同时需要避免因一侧过充/过放防止副反应加剧或容量浪费。电极总容量为活性物质比容量与负载质量的乘积,由于锂离子电容器中正极碳材料的双电层比容量通常远低于负极嵌入型材料的赝电容/嵌锂比容量,即便通过杂原子掺杂、孔结构调控、复合导电网络等材料设计策略对正极进行改性,其比容量提升幅度仍相对有限。因此,在器件层面必须通过精准调控正负极活性物质质量比来实现容量匹配。在实际研究中,最佳质量比通常不能仅凭理论计算确定,而需要结合实验测试与数值模拟综合确定:一方面通过三电极体系分别测试正极与负极在目标电压窗口内的倍率性能、循环伏安曲线与恒流充放电曲线,获得不同电流密度下的真实可用比容量;另一方面可通过等效电路模型或有限元模拟,分析离子传输动力学、界面阻抗分布与极化特性,进一步优化质量匹配关系。在器件组装工艺上,可通过精确控制涂布厚度、面密度与压实密度,实现正极活性物质负载量的精准调控,同时保证电极平整度、电解液浸润性与离子传输通道通畅,避免因局部负载不均或界面接触不良导致实际容量偏离理论匹配值。通过上述材料设计与工艺调控相结合的方式,可实现正负极容量的精准匹配,从而最大限度发挥锂离子电容器的能量密度与功率密度优势<sup>[104-105]</sup>。

### 5.2 预嵌锂技术

通常来说,在首次充电过程中,电解液中的锂离子会与电极表面发生界面反应生成SEI膜,会不可逆地消耗锂离子。而且,锂离子电容器的电容型正极不携带锂源,其电化学反应完全依赖电解质中的锂离子来提供电荷载体,这一本质特征决定了电解液中的锂离子会随循环过程持续消耗,降低库仑效率。因此可通过预锂化技术主动补充锂源,有效补偿这部分不可逆容量损失;同时,该技术能够降

低负极的初始电位，从而拓宽器件的工作电压窗口，最终实现能量密度的提高<sup>[106-107]</sup>。如图 12 所示，预嵌锂技术主要包括金属锂法、正极添加剂辅助预锂化和电解液预锂化<sup>[108]</sup>。

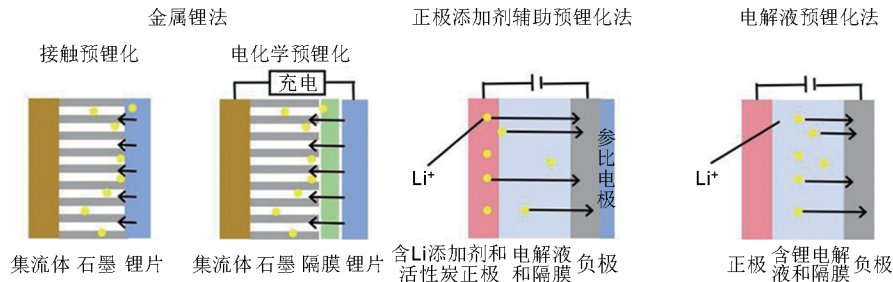


图 12 不同预锂化方法示意图

Fig. 12 Schematic diagram of different pre-lithiation methods

金属锂法是最直接、也是应用最广泛的预锂化技术，利用金属锂的高还原性，通过物理接触或电化学驱动的方式，将金属锂中的锂原子直接转化为锂离子并注入负极材料<sup>[109]</sup>。如图 13(a)，Ryu 等<sup>[110]</sup>使用锂箔对软碳负极进行直接接触预锂化，预锂化 24 h 后在 20℃ 和 50℃ 下，锂离子电容器的容量和循环稳定性均得到了显著提升。但该方法嵌锂精确度较低，不易控制。电化学驱动的方法会更精确可控。如图 13(b)，Ma 等<sup>[111]</sup>通过开路电位循环 (OPC) 方法来进行预锂化。该方法能够加速  $\text{Li}^+$  在电极之间的扩散，从而缩短预锂化时间，同时通过实时监测电压-容量曲线，即当放电容量稳定于 20.4 mAh/g 时判定锂化完成，能避免过度或不足锂化<sup>[106]</sup>。

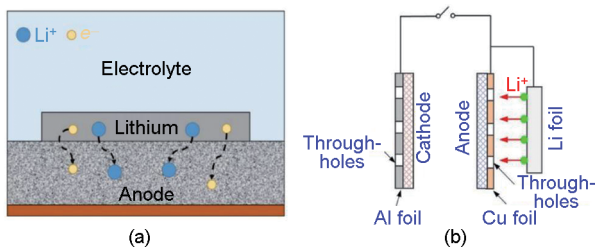


图 13 (a) 直接接触预锂化过程示意图；(b) 开路电位循环法 (OPC)

Fig. 13 (a) Schematic diagram of direct contact pre-lithiation process; (b) Open-circuit Potential Cycling (OPC) method

正极添加剂辅助预锂化是指将具备补偿锂功能的化合物作为添加剂混入正极活性材料中。Zhang 等<sup>[112]</sup>通过在正极中添加少量  $\text{Li}_2\text{S}$  来实现原位锂化，成功消除了对预锂化负极的需求。XPS 结果证明，活性炭电极中的硫物种主要以硫化碳、 $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 、

$\text{Li}_2\text{SO}_4$  等形式存在，这表明  $\text{Li}_2\text{S}$  成功地在正极中释放了  $\text{Li}^+$ ，并使正极保持了 128 F/g 的特定比电容。

电解液预锂化是通过首周充电将电解液中的锂盐嵌入负极中，虽然方法简单，但很难找到满足条件的电解液（低黏度、高溶解度、电化学性质稳定），且预锂化后锂盐浓度变化大，阻抗会变大。而化学溶液预锂化是通过将电极浸入有机溶液中来实现嵌锂，该方法刚起步，还需进一步研究其机理<sup>[109]</sup>。

尽管预锂化技术能有效解决锂离子电容器不可逆容量损失、能量密度偏低的问题，但该技术产业化应用中仍面临成本、安全性及规模化生产三大突出挑战。成本方面，金属锂资源稀缺、制备复杂，高性能预锂化添加剂与专用锂盐合成难度高、成本偏高，难以满足规模化低成本需求；安全性上，金属锂法易引发短路、锂枝晶生长等隐患，部分预锂化试剂反应活性高，且预锂化程度难以精准控制；规模化生产中，现有方法精准度、均匀性不足，流程复杂且对无水无氧环境要求严苛，增加了设备投入与工艺难度。因此，目前预锂化主要向原位化、绿色化、精准化与低成本化发展原位预锂化技术无需在器件组装前对电极进行单独预锂化处理，可在器件首次充放电过程中实现锂源的原位释放与嵌入，不仅能简化器件组装工艺、降低生产成本，还能避免预锂化电极储存过程中的锂流失与安全风险，显著提升规模化生产的可行性。目前，原位预锂化的研究重点集中在新型原位预锂化添加剂的开发与工艺优化，例如将可原位分解释放  $\text{Li}^+$  的化合物（如  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  等）与电极材料复合，或设计具有自预锂化功能的负极材料，实现锂源的缓

慢、均匀释放, 兼顾预锂化效果与器件安全性。在新型预锂化试剂方面, 研发方向主要包括低反应活性、高锂含量、低成本的新型预锂化剂, 替代传统高成本、高危险性的试剂——例如开发新型有机锂复合物、锂基共价有机框架材料等, 既具备高锂补偿能力, 又能提升与电解液、电极材料的兼容性, 降低安全风险; 同时, 新型预锂化试剂还需具备易合成、易分散的特点, 适配规模化生产需求。此外, 未来还需结合数值模拟与实验测试, 优化预锂化工艺参数(如预锂化时间、温度、电流密度等), 提升预锂化精准度; 开发高效、低成本的预锂化设备, 解决规模化生产中的均匀性与效率问题; 并探索预锂化技术与正负极材料设计、器件组装工艺的协同优化路径, 实现锂离子电容器综合性能与产业化可行性的同步提升<sup>[113]</sup>。

## 6 结论

由电容型正极和电池型负极构成的锂离子电容器兼具高能量密度与高功率密度的优势, 已成为新型储能器件的重要研究方向, 而且其商业化应用潜力在多个特定领域已逐步显现, 相较于锂离子电池和超级电容器具有独特竞争优势。在电动汽车领域, 锂离子电容器可作为辅助储能器件用于启停、制动能量回收, 弥补锂离子电池功率密度不足、超级电容器能量密度偏低的短板, 提升车辆动力响应并延长主电池寿命; 在智能电网领域, 其快速充放电能力与长循环寿命, 相较于锂离子电池更具运维优势, 相较于超级电容器更具体积优势, 可高效适配电网调峰调频、分布式能源消纳需求。本文从锂离子电容器的工作原理、正负极材料、电解质、电极匹配和预锂化关键技术对其进行了全面的阐述。虽然基于这种非对称的结构能够实现储能器件综合性能的协同提高, 但也会导致电极之间存在显著的动力学与热力学差异, 以及一系列的匹配问题, 因此改进正负极材料、电解质以及关键技术迫在眉睫。

在正极方面, 尽管传统碳材料凭借其超大比表面积、可控孔径分布和良好的化学稳定性等优势, 仍是当前锂离子电容器的主流正极材料, 但其本征比容量偏低的短板, 显著限制了整体能量密度的提升。为此, 普遍通过孔隙结构调控、掺杂改性或复合化策略构建正极材料, 通过调控材料的电子结构

与表面特性, 有效提升正极的比容量与电荷存储能力, 进而推动器件能量密度的突破。在负极方面, 对嵌锂动力学、倍率性能和循环稳定性提出了更高的要求, 需充分匹配正极的电荷存储与传输特性, 才能实现器件综合性能的协同提升。目前, 硬碳是主要的商业负极材料, 但其初始库仑效率偏低, 必须额外进行预锂化处理以补偿容量损失。而预锂化处理的引入, 不仅增加了器件的制备成本, 还使得生产流程更为复杂, 降低了生产效率, 限制了其规模化应用。除此之外, 其他潜在的负极材料(如软碳、过渡金属化合物和硅基材料等)或是长期循环稳定性不足, 或是高倍率性能较差, 难以兼顾各项核心指标, 仍需通过材料改性、结构设计等方式进一步优化改进, 才能满足高性能锂离子电容器的应用需求。

在电解质方面, 开发新型电解液组分或在现有电解液中添加功能型添加剂, 是改善电解液理化特性、优化电极/电解液界面性能、提升器件综合性能的简便可行方法。这类方式无需对现有生产设备进行大幅改造, 即可针对性解决电解液离子导电率、高低温适应性和界面稳定性等方面的问题。但随着市场对锂离子电容器能量密度、安全性及长期稳定性的要求不断提高, 传统液态电解液易漏液、易燃烧、界面稳定性有限的弊端逐渐凸显, 开发凝胶电解质或固态电解质已成为当前电解质领域的主流研究方向。凝胶/固态电解质不仅能有效解决液态电解液的安全隐患, 还能进一步优化电极-电解液界面接触, 抑制副反应发生, 同时为高能量密度器件的研发提供支撑, 是未来高性能锂离子电容器电解质的核心发展方向。

预锂化技术作为弥补负极初始容量损耗、提升器件能量密度与首次库仑效率的关键技术, 其发展直接影响锂离子电容器的商业化竞争。当前预锂化技术仍存在诸多未解决的问题, 未来需朝着精准控制、易量产、低成本的方向稳步推进。一方面, 需建立标准化的预锂化工艺控制体系与严格的质量检测标准, 精准调控预锂化剂量, 避免预锂化不足导致容量损耗过大或预锂化过量引发锂枝晶析出等安全隐患。另一方面, 需开发高效、稳定的预锂化专用设备, 实现预锂化过程的自动化、闭环控制, 降低人工干预带来的误差, 提升生产效率与产品一致性, 推动预锂化技术的规模化应用, 为锂离子电容

器性能全面提升提供保障。

与此同时，先进表征技术为锂离子电容器的性能优化与机理研究提供了重要支撑，近年来应用于能源领域的前沿表征技术，包括原位X射线衍射、原位透射电子显微镜、X射线光电子能谱、电化学阻抗谱和原子力显微镜等。这些表征技术能够实时监测锂离子电容器充放电过程中电极材料的晶体结构变化、离子嵌入/脱嵌行为、界面反应过程及表面形貌演变，清晰揭示离子传输机制、容量衰减机制及界面失效机制，为电极材料改性、电解质优化及器件结构设计提供了精准实验依据，有效推动了锂离子电容器基础研究的深入开展。目前，随着人工智能（AI）的普及，与先进表征技术协同应用，能够对锂离子电容器的研究提供更有力的技术支撑。传统电极材料研发依赖大量实验试错，周期长达数月至数年，成本高昂。而AI技术通过构建“跨尺度模拟+算法预测”的智能化平台，实现材料配方与电芯结构的高效优化。通过原位、高分辨的先进表征技术还可精准捕捉材料原子尺度的微观结构、界面相组成等精细化数据，为构建结构-性能关系提供依据。这些新的机遇将进一步优化锂离子电容器的性能表现，推动其向更高能量密度、更长循环寿命和更低成本的方向迈进。

综上所述，锂离子电容器作为一种兼具锂离子电池高能量密度与超级电容器高功率密度、长循环寿命的新型储能器件，在新能源汽车、智能电网、便携式电子设备和储能电站等领域具有广阔的应用前景。当前锂离子电容器的研究已取得了显著进展，但在正负极材料高性能匹配、电解质优化和预锂化技术规模化应用等方面仍面临诸多挑战。未来，应加强正负极材料的复合改性与精准匹配，推进电解质体系的高性能化与安全化发展，优化预锂化工艺并降低成本；同时，重视先进表征技术的应用与创新，基于其精准监测与机理揭示能力，结合AI技术，与锂离子电容器研发、生产深度融合，实现器件性能、成本与安全性的协同提升，加速锂离子电容器的产业化进程。

### 参考文献

- [1] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561. DOI:10.1002/adma.201800561.
- [2] YUN T G, CHEN X, CHEONG J Y. Research in electrochromic supercapacitor-a focused review[J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6(3): e202200454. DOI:10.1002/batt.202200454.
- [3] WANG H W, ZHU C R, CHAO D L, et al. Nonaqueous hybrid lithium-ion and sodium-ion capacitors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1702093. DOI:10.1002/adma.201702093.
- [4] SEMIENIUK G, TAYLOR L, REZAI A, et al. Plausible energy demand patterns in a growing global economy with climate policy [J]. *Nature Climate Change*, 2021, 11(4): 313-318. DOI:10.1038/s41558-020-00975-7.
- [5] SHAIKH N S, KANJANABOOS P, LOKHANDE V C, et al. Engineering of battery type electrodes for high performance lithium ion hybrid supercapacitors[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(24): 4686-4724. DOI:10.1002/celec.202100781.
- [6] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854. DOI: 10.1038/nmat2297.
- [7] JAGADALE A, ZHOU X, XIONG R, et al. Lithium ion capacitors (LICs): Development of the materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19: 314-329. DOI:10.1016/j.ensm.2019.02.031.
- [8] LAI S Y, CAVALLO C, ABDELHAMID M E, et al. Advanced and emerging negative electrodes for Li-ion capacitors: Pragmatism vs. performance[J]. *Energies*, 2021, 14(11): DOI:10.3390/en1413010.
- [9] MA Y B, LI S Q, AN Y B, et al. A practical high-energy lithium-ion capacitor enabled by multiple conducting bridges triggered electrode current reallocation[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 62: 102946. DOI:10.1016/j.ensm.2023.102946.
- [10] SIVAKKUMAR S R, PANDOLFO A G. Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 65: 280-287. DOI:10.1016/j.electacta.2012.01.076.
- [11] HUANG J F, LU X, SUN T, et al. Boosting high-voltage dynamics towards high-energy-density lithium-ion capacitors[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(4): e12505. DOI: 10.1002/eeem2.12505.
- [12] MA Y F, CHANG H C, ZHANG M, et al. Graphene-based materials for lithium-ion hybrid supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5296-5308. DOI: 10.1002/adma.201501622.
- [13] AJURIA J, REDONDO E, ARNAIZ M, et al. Lithium and sodium ion capacitors with high energy and power densities based on carbons from recycled olive pits[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 17-26. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.04.107.
- [14] SCHROEDER M, MENNE S, SÉGALINI J, et al. Considerations about the influence of the structural and electrochemical properties of carbonaceous materials on the behavior of lithium-ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 266: 250-258. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.05.024.
- [15] HAN P X, XU G J, HAN X Q, et al. Lithium ion capacitors in organic electrolyte system: Scientific problems, material development, and key technologies[J]. *Advanced Energy*

- Materials, 2018, 8(26): 1801243. DOI:10.1002/aenm.201801243.
- [16] UNO M, KUKITA A. Cycle life evaluation based on accelerated aging testing for lithium-ion capacitors as alternative to rechargeable batteries[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2016, 63(3): 1607-1617. DOI:10.1109/TIE.2015.2504578.
- [17] ZHAO Jigang, WANG He, ZHENG Junsheng. Research of cathode materials for lithium ion capacitor[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(9): 28-36.
- [18] NISHIHARA H, KYOTANI T. Templated nanocarbons for energy storage[J]. Advanced Materials, 2012, 24(33): 4473-4498. DOI: 10.1002/adma.201201715.
- [19] SUI D, CHANG M J, PENG Z X, et al. Graphene-based cathode materials for lithium-ion capacitors: A review[J]. Nanomaterials, 2021, 11(10): DOI:10.3390/nano11102771.
- [20] CAO L Y, WANG C W, HUANG Y X. Structure optimization of graphene aerogel-based composites and applications in batteries and supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140094. DOI:10.1016/j.cej.2022.140094.
- [21] WANG X J, LIU L L, NIU Z Q. Carbon-based materials for lithium-ion capacitors[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2019, 3(7): 1265-1279.
- [22] LI N W, DU X Y, SHI J L, et al. Graphene@hierarchical meso-/microporous carbon for ultrahigh energy density lithium-ion capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2018, 281: 459-465. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.147.
- [23] CHMIOLA J, YUSHIN G, GOGOTSI Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer[J]. Science, 2006, 313(5794): 1760-1763. DOI: 10.1126/science.1132195.
- [24] KIM H R, JO M H, AHN H J. Tailoring macro/meso/microporous structures of cellophane noodle-derived activated carbon for electric double-layer capacitors[J]. Materials, 2024, 17(14): DOI: 10.3390/ma17143474.
- [25] SUN J, YANG S H, AI J G, et al. Hierarchical porous activated carbon obtained by a novel heating-rate-induced method for lithium-ion capacitor[J]. ChemistrySelect, 2019, 4(18): 5300-5307. DOI:10.1002/slct.201900366.
- [26] FU R S, CHANG Z Z, SHEN C X, et al. Surface oxo-functionalized hard carbon spheres enabled superior high-rate capability and long-cycle stability for Li-ion storage[J]. Electrochimica Acta, 2018, 260: 430-438. DOI:10.1016/j.electacta.2017.12.043.
- [27] CAO C H, HU H M, DUAN J F, et al. Phytic acid mediated N, P Co-doped hierarchical porous carbon with boosting capacitive storage for dual carbon lithium-ion capacitor[J]. Electrochimica Acta, 2023, 470: 143310. DOI:10.1016/j.electacta.2023.143310.
- [28] LIU C H, KOYYALAMUDI B B, LI L, et al. Improved capacitive energy storage *via* surface functionalization of activated carbon as cathodes for lithium ion capacitors[J]. Carbon, 2016, 109: 163-172. DOI:10.1016/j.carbon.2016.07.071.
- [29] INAGAKI M. Pores in carbon materials-importance of their control [J]. New Carbon Materials, 2009, 24(3): 193-232. DOI:10.1016/S1872-5805(08)60048-7.
- [30] KADO Y, SONEDA Y, HATORI H, et al. Advanced carbon electrode for electrochemical capacitors[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2019, 23(4): 1061-1081. DOI:10.1007/s10008-019-04211-x.
- [31] LIU H Q, ZHANG X, LI C, et al. Self-templating synthesis of mesoporous carbon cathode materials for high-performance lithium-ion capacitors[J]. ChemSusChem, 2025, 18(3): e202401365. DOI:10.1002/cssc.202401365.
- [32] SHI R Y, HAN C P, LI H F, et al. NaCl-templated synthesis of hierarchical porous carbon with extremely large specific surface area and improved graphitization degree for high energy density lithium ion capacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(35): 17057-17066.
- [33] WEN L, LIU C M, SONG R S, et al. Lithium storage characteristics and possible applications of graphene materials [J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(3): 333. DOI: 10.6023/a13090986.
- [34] LIAN P C, ZHU X F, LIANG S Z, et al. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12): 3909-3914. DOI:10.1016/j.electacta.2010.02.025.
- [35] LIU Tengyu, ZHANG Xiong, AN Yabin, et al. Research progress on the application of graphene for lithium-ion capacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(4): 1030-1043.
- [36] LI Zhao, SUN Xianzhong, LI Chen, 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.
- [37] YU Q M, LIU Q R, LI X X, et al. Research on preparation process of graphene by modified ball milling and its thermal properties[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 735(1): 012011. DOI:10.1088/1757-899X/735/1/012011.
- [38] HUANG X, ZENG Z Y, FAN Z X, et al. Graphene-based electrodes[J]. Advanced Materials, 2012, 24(45): 5979-6004. DOI: 10.1002/adma.201201587.
- [39] XU C H, XU B H, GU Y, et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(5): 1388-1414.
- [40] NGUYEN T, CHANG J K, CHUNG S H, et al. Interplanar spacing modulation and holey graphene architecture for enhanced lithium storage in silicon anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 530: 173516. DOI:10.1016/j.cej.2026.173516.
- [41] WATCHARAMAISAKUL S, JANPHUANG N, CHUEANGAM W, et al. Synthesis of turbostratic graphene derived from biomass waste using long pulse joule heating technique[J]. Nanomaterials, 2025, 15(6): DOI:10.3390/nano15060468.
- [42] LI C, ZHANG X, WANG K, et al. Scalable self-propagating high-temperature synthesis of graphene for supercapacitors with superior power density and cyclic stability[J]. Advanced Materials, 2017, 29(7): 1604690. DOI:10.1002/adma.201604690.
- [43] WANG J, NIE P, DING B, et al. Biomass derived carbon for energy storage devices[J]. Journal of Materials Chemistry A,

- 2017, 5(6): 2411-2428.
- [44] SHEN X Y, HE J J, WANG N, et al. Graphdiyne for electrochemical energy storage devices[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(9): 1029-1047. DOI: 10.3866/pku.whxb201801122.
- [45] ZHANG X H, ZHANG K L, ZHANG W K, et al. Carbon nanion-encapsulated Ni nanoparticles for high-performance lithium-ion capacitors[J]. *Batteries*, 2023, 9(2): DOI: 10.3390/batteries9020102.
- [46] MARY A J C, NANDHINI C, BOSE A C. Hierarchical porous structured N-doped activated carbon derived from *Helianthus Annuus* seed as a cathode material for hybrid supercapacitor device[J]. *Materials Letters*, 2019, 256: 126617. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126617.
- [47] YANG S H, ZHANG L, SUN J, et al. Corn-cob-derived hierarchical porous activated carbon for high-performance lithium-ion capacitors[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 16885-16892. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03508.
- [48] ZHANG Y Y, XU M S, YAN H C, et al. AC/Se composite cathode for asymmetric Li-ion capacitors[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 16: 100374. DOI:10.1016/j.mtener.2019.100374.
- [49] LI B, ZHANG H Y, ZHANG C M. Agricultural waste-derived activated carbon/graphene composites for high performance lithium-ion capacitors[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(50): 29190-29194.
- [50] WEI C Y, ZHANG S C, XU M, et al.  $\pi$ -conjugated microporous hydrocarbon electrodes for high-capacity and high-voltage lithium-ion capacitors[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(30): 2501493. DOI:10.1002/adma.202501493.
- [51] AN Y B, SUN Y, ZHANG K L, et al. Tuning surface functional groups and crystallinity in activated carbon for high-voltage lithium-ion capacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2025, 40(5): 1085-1097. DOI:10.1016/S1872-5805(25)61003-1.
- [52] ZHU H T, LI J Y, WU D C, et al. Construction of the hierarchical porous biochar with an ultrahigh specific surface area for application in high-performance lithium-ion capacitor cathode[J]. *Biochar*, 2023, 5(1): 46. DOI:10.1007/s42773-023-00245-7.
- [53] GUO Z, LIU Z E, CHEN W, et al. Battery-type lithium-ion hybrid capacitors: Current status and future perspectives[J]. *Batteries*, 2023, 9(2): DOI:10.3390/batteries9020074.
- [54] HAN C P, LI H F, SHI R Y, et al. Nanostructured anode materials for non-aqueous lithium ion hybrid capacitors[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2018, 1(2): 75-87. DOI: 10.1002/eem2.12009.
- [55] XU Z T, MA Y W. Recent advances in iron-based superconducting coated conductors[J]. *Elektrichestvo*, 2022(8): 4-15. DOI:10.24160/0013-5380-2022-8-4-15.
- [56] AJURIA J, ARNAIZ M, BOTAS C, et al. Graphene-based lithium ion capacitor with high gravimetric energy and power densities[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 422-427. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.096.
- [57] THANGAVEL R, AHILAN V, MOORTHY M, et al. Flexible quasi-solid-state lithium-ion capacitors employing amorphous  $\text{SiO}_2$  nanospheres encapsulated in nitrogen-doped carbon shell as a high energy anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 484: 229143. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.229143.
- [58] YIN Jian, DONG Jiling, DING Hao, et al. Research progress of transition metal oxide anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(3): 996-1001.
- [59] LI F F, GAO J F, HE Z H, et al. Engineering novel  $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}$  structures for high performance lithium-ion storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 20-34. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.03.007.
- [60] LEI D, HOU Z D, LI N, et al. A homologous N/P-codoped carbon strategy to streamline nanostructured MnO/C and carbon toward boosted lithium-ion capacitors[J]. *Carbon*, 2023, 201: 260-268. DOI:10.1016/j.carbon.2022.09.019.
- [61] ZHAO Xingru, AN Qi, MA Xiangdong, et al. Research progress of metal oxides as anode materials for lithium ion capacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(4): 555-564.
- [62] CHEN J T, YANG B J, LIU B, et al. Recent advances in anode materials for sodium-and potassium-ion hybrid capacitors[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 18: 1-8. DOI:10.1016/j.coelec.2019.07.003.
- [63] YE Z X, ZHONG F F, CHEN Y F, et al. Unique CNTs-chained  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles as excellent high rate anode materials for Li-ion capacitors[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 20237-20244. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.03.303.
- [64] SHENG L Z, JIANG H, LIU S P, et al. Nitrogen-doped carbon-coated MnO nanoparticles anchored on interconnected graphene ribbons for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397: 325-333. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.021.
- [65] LI M, SONG S, LI Y, et al. Binder-free boron-doped Si nanowires toward the enhancement of lithium-ion capacitor[J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(35): 355401. DOI:10.1088/1361-6528/acd702.
- [66] WANG J, MENG X C, FAN X L, et al. Scalable synthesis of defect abundant Si nanorods for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6576-6586.
- [67] HEMMATI S, LI G, WANG X L, et al. 3D N-doped hybrid architectures assembled from 0D  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  embedded in carbon microtubes toward high-rate Li-ion capacitors[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 118-126. DOI:10.1016/j.nanoen.2018.10.048.
- [68] MA X L, YU Z Q, ZHAO L, et al. N-doped mesoporous graphene with superior capacitive behaviors derived from chemical vapor deposition methodology in the fluidized bed reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(48): 16327-16334.
- [69] LIU Z J, HUANG Y D, CAI Y J, et al. Oxygen vacancy enhanced two-dimensional lithium titanate for ultrafast and long-life bifunctional lithium storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(16): 18876-18886.
- [70] GONZÁLEZ-BANCIELLA A, MARTINEZ-DIAZ D, DE HITA A, et al. M-doped (M=Zn, Mn, Ni) co-MOF-derived transition metal oxide nanosheets on carbon fibers for energy storage applications[J].

- Nanomaterials, 2024, 14(22): DOI:10.3390/nano14221846.
- [71] WANG H B, ZHANG C J, LIU Z H, et al. Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(14): 5430-5434.
- [72] LIU W J, ZHANG X, XU Y N, et al. 2D graphene/MnO heterostructure with strongly stable interface enabling high-performance flexible solid-state lithium-ion capacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(30): 2202342. DOI: 10.1002/adfm.202202342.
- [73] YIN F X, YANG P, YUAN W J, et al. Flexible MoSe<sub>2</sub>/MXene films for Li/Na-ion hybrid capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 488: 229452. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229452.
- [74] LI S N, XU Y N, ZHANG X D, et al. CoP quantum dots embedded in carbon polyhedra through Co—P—C bonding enabling high-energy lithium-ion capacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24): 2314870. DOI:10.1002/adfm.202314870.
- [75] DING J, HUANG Y D, LIU Z J, et al. Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/MoO<sub>2</sub>@C composites with pseudocapacitive properties and fast diffusion kinetics for the anode of Lithium-Ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133984. DOI:10.1016/j.cej.2021.133984.
- [76] SONG Z C, XUE J, WEI C H, et al. Head-Mounted coating on graphite host enabling highly reversible Li Plating/Stripping in lithium-ion/lithium metal hybrid anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151618. DOI:10.1016/j.cej.2024.151618.
- [77] ZHENG J S, XING G G, ZHANG L Y, et al. A minireview on high-performance anodes for lithium-ion capacitors[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(6): 897-908. DOI:10.1002/batt.202000292.
- [78] LI H R, LI D, SHI J, et al. Carbon coated 3D Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hollow nanospheres with superior performance as an anode for high energy Li-ion capacitors[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(9): 4868-4877.
- [79] FENG L L, ZHANG W, WANG R, et al. Preparation of CuO@PPy hybrid nanomaterials as high cyclic stability anode of lithium-ion battery[J]. *Micro & Nano Letters*, 2020, 15(7): 441-445. DOI: 10.1049/mnl.2019.0409.
- [80] WANG Y T, WANG Q Y, ZHOU X Y, et al. Construction of micro-nano structured Si/C anode armed with rGO hollow spheres for high-performance lithium-ion hybrid capacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1004: 175873. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175873.
- [81] WU Y J, CHEN Y, HUANG C L, et al. Small highly mesoporous silicon nanoparticles for high performance lithium ion based energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125958. DOI:10.1016/j.cej.2020.125958.
- [82] ZHU S Y, XU P H, LIU J Q, et al. Atomic layer deposition and structure optimization of ultrathin Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films on carbon nanotubes for high-rate and long-life lithium ion storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331: 135268. DOI:10.1016/j.electacta.2019.135268.
- [83] YANG X Y, SHA J Q, LI W J, et al. Ternary cross-vanadium tetra-capped POMOFs@PPy/RGO nanocomposites with hybrid battery-supercapacitor behavior for enhancing lithium battery storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(11): 4667-4675.
- [84] SUN Y, MA J P, YANG X Y, et al. Sulfur covalently bonded to porous graphitic carbon as an anode material for lithium-ion capacitors with high energy storage performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(1): 62-68.
- [85] MA Y B, WANG K, XU Y N, et al. Black phosphorus covalent bonded by metallic antimony toward high-energy lithium-ion capacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(18): 2304408. DOI:10.1002/aenm.202304408.
- [86] BAEK J, SUH S, KIM H, et al. Improving electrochemical performances of lithium-ion capacitors employing 3D structured Si anodes[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 126: 204-213. DOI:10.1016/j.jiec.2023.06.010.
- [87] WANG Y T, LI M X, LI H, et al. Oxygen vacancies introduced to iron oxide by melamine assist to improve lithium storage performance[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024, 193: 112176. DOI:10.1016/j.jpics.2024.112176.
- [88] SIVARAMAN P, THAKUR A, KUSHWAHA R K, et al. Poly(3-methyl thiophene)-activated carbon hybrid supercapacitor based on gel polymer electrolyte[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(9): A435. DOI:10.1149/1.2213357.
- [89] ZANG X N, SHEN C W, SANGHADASA M, et al. High-voltage supercapacitors based on aqueous electrolytes[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(4): 976-988. DOI:10.1002/celec.201801225.
- [90] CHOUDHURY N A, SAMPATH S, SHUKLA A K. Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: An overview [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(1): 55-67.
- [91] LEE B, YOON J R. Influence of mixed solvent on the electrochemical property of hybrid capacitor[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(11): 8849-8853. DOI:10.1166/jnn.2015.11542.
- [92] LIU X, ZHANG J W, YUN X Y, et al. Anchored weakly-solvated electrolytes for high-voltage and low-temperature lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(36): e202406596. DOI:10.1002/anie.202406596.
- [93] MENG F C, LONG T, XU B, et al. Electrolyte technologies for high performance sodium-ion capacitors[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 652. DOI:10.3389/fchem.2020.00652.
- [94] CHIDIAC J, TIMPERMAN L, ANOUTI M. Role of FTFSI anion asymmetry on physical properties of AFTFSI (A=Li, Na and K) based electrolytes and consequences on supercapacitor application[J]. *ChemPhysChem*, 2021, 22(18): 1863-1879. DOI: 10.1002/cphc.202100439.
- [95] LI X, LUO F, YU M M, et al. Enhancing lithium metal battery performance with a perfluorinated bisalt electrolyte achieving high-voltage stability up to 4.8 V[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 104048. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104048.
- [96] WANG Tianyang. Advancement in electrolyte design and interface stability for enhanced performance of highvoltage lithium-ion and lithium metal batteries[D]. Columbus: The Ohio

- State University, 2024.
- [97] RAHBARIASL S, RANGOM Y. Facile SEI improvement in the artificial graphite/LFP Li-ion system: Via  $\text{NaPF}_6$  and  $\text{KPF}_6$  electrolyte additives[J]. *Energies*, 2025, 18(15): DOI: 10.3390/en18154058.
- [98] 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(17): 1705670. DOI: 10.1002/adma.201705670.
- [99] NASRIN K, GOKULNATH S, KARNAN M, et al. Redox-additives in aqueous, non-aqueous, and all-solid-state electrolytes for carbon-based supercapacitor: A mini-review[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(8): 6465-6482.
- [100] ZHANG S S. Dual-carbon lithium-ion capacitors: Principle, materials, and technologies[J]. *Batteries & Supercaps*, 2020, 3(11): 1137-1146. DOI:10.1002/batt.202000133.
- [101] APHIRAKARAMWONG C, WUAMPRAKHON P, SANGSANIT T, et al. Optimizing electrode efficiency in lithium titanate: Investigating the impact of electrolyte additives on cylindrical Li-ion capacitor cells[J]. *Energy Technology*, 2024, 12(9): 2301661. DOI:10.1002/ente.202301661.
- [102] YANG X P, CHENG F, KA O, et al. High-voltage lithium-ion capacitors enabled by a multifunctional phosphite electrolyte additive[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 431-442. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.01.036.
- [103] LIAN Y, XU Z Y, WANG D W, et al.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  quantum dots coated with biomass carbon for ultra-stable lithium-ion supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850: 156808. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156808.
- [104] GUO X, GONG R Q, QIN N, et al. The influence of electrode matching on capacity decaying of hybrid lithium ion capacitor[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 845: 84-91. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.05.046.
- [105] HUANG J, ZHANG J B. Theory of impedance response of porous electrodes: Simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(9): A1983-A2000. DOI:10.1149/2.0901609jes.
- [106] ARNAIZ M, AJURIA J. Pre-lithiation strategies for lithium ion capacitors: Past, present, and future[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(5): 733-748. DOI:10.1002/batt.202000328.
- [107] ZHONG Ming, YAN Wei, WANG Jiachao, et al. Research progress on pre-lithiation in carbon-based lithium-ion capacitor[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(4): 639-645.
- [108] JIN L M, SHEN C, SHELLIKERI A, et al. Progress and perspectives on pre-lithiation technologies for lithium ion capacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(8): 2341-2362.
- [109] SU K, WANG Y, YANG B, et al. A review: Pre-lithiation strategies based on cathode sacrificial lithium salts for lithium-ion capacitors[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6): e12506. DOI:10.1002/eem2.12506.
- [110] KANG M J, JEONG S, HWANG G, et al. Study on direct-contact prelithiation of soft carbon anodes using lithium foil for lithium-ion capacitors[J]. *Energies*, 2025, 18(9): DOI: 10.3390/en18092276.
- [111] SUN X Z, WANG P L, AN Y B, et al. A fast and scalable pre-lithiation approach for practical large-capacity lithium-ion capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(11): 110540. DOI:10.1149/1945-7111/ac38f7.
- [112] ZHANG S S. A cost-effective approach for practically viable Li-ion capacitors by using  $\text{Li}_2\text{S}$  as an *in situ* Li-ion source material [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14286-14293.
- [113] JIANG J M, LI Z W, ZHANG Z T, et al. Recent advances and perspectives on prelithiation strategies for lithium-ion capacitors [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(10): 3322-3335. DOI:10.1007/s12598-022-02050-w.