

超级电容器关键材料与器件专刊



基于 LFP/AC 复配正极的混合型锂离子电容器材料优化

张玉曼^{1,2}, 杨重阳^{1,2}, 夏恒恒^{1,2,3}

(¹上海奥威科技开发有限公司, 上海 201203; ²国家车用超级电容器系统工程技术研究中心, 上海 201203; ³上海大学理学院, 上海 200444)

摘要: 混合型锂离子电容器 (HyLICs) 兼具高能量密度、高倍率性能以及长循环寿命等优点, 是近年来短时高频储能领域的研究热点。磷酸铁锂 (LiFePO₄, LFP) 作为低成本、长寿命的电池材料, 是参与构筑 HyLICs 复配正极的极佳选择。以 LFP/AC 复配正极为基础, 探究石墨、硬碳 (HC) 两种负极体系在 HyLICs 电性能测试过程中的性能差异和电位变化, 并对循环后的电极进行表征。结果证实, 相较于石墨, 硬碳表现出优异的倍率、循环性能以及更快的离子扩散动力学特性; 石墨负极体系, 循环会引起负极电位过低, 诱发锂枝晶现象并造成负极严重损伤; 而硬碳负极体系虽会引起正极电位升高, 但并未对正极结构产生影响。在 (LFP/AC) || HC (AC 为活性炭) 体系下, 进一步对三款代表性商业化 LFP 材料进行测评并选出性能最佳的 LFP-3, 其参与构筑的 HyLICs 基于正负极活性物质的能量密度为 183.5 Wh/kg、功率密度为 10.4 kW/kg, 倍率性能为 94.5%@30C、83.7%@60C, 9C 循环 9000 次后容量保持率高达 86.5%。本工作不仅系统性地探究了 LFP 基 HyLICs 在不同负极体系下的电性能差异与电位变化, 更为商业化高功率、长寿命 HyLICs 的开发提供了理论支撑和实验依据。

关键词: 混合型锂离子电容器; 磷酸铁锂; 复配正极; 石墨; 硬碳

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0176

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1626-14

Investigation on material optimization of hybrid lithium-ion capacitor based on LFP/AC composite cathode

ZHANG Yuman^{1,2}, YANG Chongyang^{1,2}, XIA Hengheng^{1,2,3}

(¹Shanghai Aowei Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201203, China; ²National Engineering Research Center for Supercapacitor for Vehicles, Shanghai 201203, China; ³College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Hybrid Li-ion capacitors (HyLICs), combining high energy density, high-rate performance, and long cycle life, have recently emerged as a research hotspot in the field of new energy storage. Owing to its cost-effectiveness and long cycle life, lithium iron phosphate (LiFePO₄, LFP) is the preferred battery material for constructing hybrid cathodes in HyLICs. Employing LFP/activated carbon (AC) composite cathodes, the potential variations of graphite and hard carbon (HC) anode systems during the electrochemical testing of HyLICs are investigated, after which the cycled electrodes were characterized. The results confirm that HC exhibits an excellent rate, cycling performance, and faster ion-diffusion kinetics compared

收稿日期: 2026-02-28; 修改稿日期: 2026-03-31。

第一作者: 张玉曼 (1997—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为高功率储能器件, E-mail: zym@aowei.com; 通信作者: 夏恒恒, 高级工程师, 研究方向为高功率化学电源技术开发及产业应用, E-mail: xia_hheng@163.com。

引用本文: 张玉曼, 杨重阳, 夏恒恒. 基于 LFP/AC 复配正极的混合型锂离子电容器材料优化[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1626-1639.

Citation: ZHANG Yuman, YANG Chongyang, XIA Hengheng. Investigation on material optimization of hybrid lithium-ion capacitor based on LFP/AC composite cathode[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1626-1639.

with graphite. Moreover, the graphite anode system suffers from excessively low anode potentials during cycling, and this induces Li dendrite formation, causing severe damage to the anode. Conversely, although the HC system increases cathode potential, it does not affect the cathode structure. Employing the (LFP/AC)||HC system, various LFP materials are also evaluated, with LFP-3 emerging as the optimal candidate. The HyLICs assembled with LFP-3 exhibit a specific energy of 183.5 Wh/kg, a specific power of 10.4 kW/kg based on the cathode and anode active materials, rate capabilities of 94.5%@30C and 83.7%@60C, and a significantly high capacity-retention rate of 86.5% after 9000 cycles at 9C. This work systematically explores the differences in the electrical performances and potential variations of LFP-based HyLICs across different anode systems, providing theoretical support and experimental basis for developing commercial high-power and long cycle life HyLICs.

Keywords: hybrid Li-ion capacitor; LiFePO₄; composite cathode; graphite; hard carbon

在化石等不可再生能源逐渐枯竭且全球积极推进碳达峰和碳中和（“双碳”）战略的背景下，太阳能、潮汐能、风能等清洁能源的规模化应用成为必然趋势。能源存储技术作为清洁能源高效利用的核心支撑，其市场需求与性能要求日益提升。锂离子电容器（LICs）凭借兼顾锂离子电池（LIBs）高能量密度与传统双电层电容器（EDLC）高功率密度的独特优势，成为短时高频储能领域的研究热点之一^[1-3]。传统LICs采用典型的非对称电极结构，通常以活性炭（AC）等电容型材料作正极，以石墨（Gr）、硬炭（HC）等碳基材料作负极，其储能机制呈现明显的非对称性：正极与电解液界面形成稳定的双电层，通过PF₆⁻等阴离子的快速吸附/脱附过程实现器件的高功率输出；负极通过锂离子的嵌入/脱嵌反应提升器件的能量密度^[4-5]。例如，Cappetto等^[6]设计了AC正极与HC/Gr复配负极的LICs体系，同时开发了一种以碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/丁酸甲酯为混合溶剂、二氟草酸硼酸锂为添加剂的宽温电解液，该器件在室温下循环5000次、-20℃低温下循环45次后容量未出现明显衰减，验证了LICs在宽温场景中的应用潜力。

尽管传统LICs具备长循环寿命、高功率密度的优势，但其在实际应用中存在核心短板：一是正极、负极容量匹配性差、硬炭负极的首次库仑效率偏低，导致LICs需要额外进行预锂化，增加了器件制备工艺的复杂性与生产成本^[7-8]；二是由于电容型电极吸附/脱附的储能机制的限制，LICs的能量密度普遍较低（约30 Wh/kg），难以满足中高端储能场景的需求。为改善单一电极（电容型电极或电

池型电极）的固有缺陷，同时显著提升器件能量密度，基于“LICs+锂离子电池”内部并联设计的混合型锂离子电容器（HyLICs）应运而生^[9]。这种内部并联设计协同电容型和电池型电极的储能机制，在保持高功率密度、长循环寿命特性的基础上，将能量密度提升至传统LICs的3~5倍，部分先进HyLICs体系的能量密度甚至达到200 Wh/kg^[10-11]。国内外研究团队围绕HyLICs的电极改性与体系优化开展了大量工作，取得了一系列突破。例如，Wu等^[12]设计了层状MXene纳米片与双金属有机骨架的Ti₃C₂@Co₃O₄/ZnO负极，与AC正极构筑的HyLICs表现出196.8 Wh/kg的高能量密度和3500 W/kg的高功率密度，且在6000次循环后容量保持率仍达75%。夏恒恒等^[13]构筑了基于AC/LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂复合正极的HyLICs，器件功率密度可达6500 W/kg，且在50 C超高倍率下循环1000次，容量保持率高达96.45%，凸显了HyLICs优异的高倍率循环稳定性。

电池材料作为HyLICs的核心组成部分，是提升能量密度的关键。相比镍铁锰酸锂、锰酸锂等材料，磷酸铁锂（LiFePO₄, LFP）具有理论比容量高（170 mAh/g）、循环稳定、成本低廉、安全性高等显著优势^[14]。然而，LFP本征电子电导率低、离子扩散速率低，限制了其在高功率场景下的应用。将LFP与AC复合构筑复配正极可有效解决这一问题：AC兼具高导电性与高比表面积，既能构建连续的离子/电子传输网络，又能提供大量电解液吸附位点，显著降低LFP的电荷转移电阻，提升倍率性能^[15-16]。张世明等^[17]构筑了LFP/AC为正极、

石墨为负极的HyLICs,在10 C大倍率充放电制度下循环5000次容量保持率为75%。Li等^[18]以75% AC与25% (质量分数) LFP为复配正极,搭配预锂化中间相碳微球负极,实现了100次循环后容量无衰减,证实了LFP/AC复合体系的可行性。Böckenfeld等^[19]、Feng等^[20]对不同AC/LFP复配比例的电极电性能进行了研究,分别探究了复配电极的电性能提升原因和电荷平衡现象。袁峻等^[21]探究了不同负极(钛酸锂、石墨、硬炭、软炭)体系下LFP基混合型电容器的循环伏安曲线(CV)和充放电曲线特征,以及倍率性能差异。以上研究均着重关注基础电性能差异,并未涉及电性能测试过程中的电极电位变化。

然而,要实现HyLICs的性能最优化,厘清电极材料选择、明确正负极容量与电位匹配机制尤为关键。正负极电位匹配特性直接决定电化学器件的能量密度、功率密度与循环寿命:电位差过小会显著降低器件输出能量,电位差过大则易引发电解液分解、电极界面副反应加剧,进而降低器件稳定性与安全性。在HyLICs负极选型中,碳材料(如石墨、硬炭等)凭借来源广泛、成本低廉、环境友好等优势,成为产业化应用中最具竞争力的负极材料体系之一。两类碳基负极各有优劣:石墨的嵌锂电位较低[0.1~0.2 V (vs. Li/Li⁺)],可与正极形成较大电位差,有利于提升器件能量密度,但低嵌锂电位易导致锂离子沉积析出锂枝晶,严重威胁器件的循环性能与安全性能^[22]。硬炭则呈现“斜坡区+低压平台”的双重储锂特征,其储锂电位主要分布在0.35 V (vs. Li/Li⁺)以上,可从根本上抑制锂枝晶析出,保障器件安全;同时,硬炭层间距更大,充放电过程中体积应变更小,能够提供快速的离子传输通道,更适配HyLICs高倍率、长循环的性能需求^[23-24]。但硬炭的高储锂电位也使其在固定的器件电位窗口下,正极工作电位被动抬高,进而对正极/电解液体系的稳定性提出更高要求,在大倍率HyLICs器件中的适用性需要验证。

基于此,本工作围绕HyLICs电极体系优选展开研究,在三电极体系下对比(LFP/AC)||Gr与(LFP/AC)||HC两类器件在倍率、循环过程中的正极、负极电位演化规律,阐明Gr和HC负极的电位特性差异与优势;进一步筛选并对比三款代表性商业化LFP的电化学性能,探究了材料本征特性与

HyLICs电化学性能的构效关系。本工作旨在构建协同优化的正负极匹配体系,提升LFP基HyLICs的综合电化学性能,为其规模化、商业化应用提供理论依据与技术支持。

1 实验

1.1 电极制备及器件组装

将磷酸铁锂、活性炭、碳纳米管(CNT)、聚偏氟乙烯(PVDF)按83.7:9.3:2:0.5:4.5的质量比均匀分散在*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中(其中LFP/AC复配比例参考以往报道^[25]),之后按140 g/m²的涂覆量将其涂覆于腐蚀铝箔上,获得正极片。负极则按照90:10恒定比例将石墨/硬炭、PVDF均匀混合于NMP中,按照90 g/m²的涂覆量将其涂覆于铜箔上,负极/正极面容量比值为1.5。正极/负极片经过干燥、辊压、制片一系列流程后,按照“Z”字层压叠片法制备得到电芯。随后,将其注入溶质为1 mol/L LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)(按体积比25:40:35混合)的电解液,构筑得到三电极和两电极软包电芯。其中,三电极电芯制备过程中需要额外将未经处理的锂箔置于电芯旁用作参比电极。三电极电芯的理论容量为0.3 Ah(1 C=0.3 A),两电极电芯的理论容量为5 Ah(1 C=5 A),达到商业化产品容量规格。

1.2 性能测试

微观形貌表征采用ZEISS Sigma 300扫描电子显微镜(SEM)进行测试,结构分析采用Rigaku Miniflex 600设备进行X射线衍射(XRD)测试,元素含量测试采用Agilent 5800(OES)设备进行电感耦合等离子体发射光谱(ICP)测试。化成、充放电、倍率、高低温、循环寿命等电性能测评采用Arbin BT2000、NEWARE充放电设备,循环伏安曲线和电化学阻抗谱(EIS)采用Parstat 4000电化学工作站测试,电位监测采用Hoiki LR8431-30日置表,高低温性能测评在林频LRHS-1000C-LJS恒温环境试验箱中完成。除化成、循环测试外,其余电化学性能测试均在2.0~3.65 V内进行。化成采用“两步法”,以0.05 C充电3 h,再以0.2 C恒电流充放电,电压区间为2.0~3.5 V。充放电测试:测试倍率为5 C。CV测试:采用0.5 mV/s扫描速率。电化学阻抗测试:振幅为5 mV、测试频率为

0.05~100000 Hz。倍率测试：三电极电芯，以 0.05 C/0.1 C/0.2 C/0.5 C/1 C/3 C/5 C/8 C/10 C 进行恒电流充放电；两电极电芯，以 1 C/3 C/5 C/10 C/15 C/20 C/30 C/40 C/50 C/60 C 进行恒电流充放电。循环测试：以 9 C 恒定倍率充电至 3.5 V，之后恒流、恒压 3 min，再以 9 C 恒定倍率放电至 2.2 V。低温放电：在 -20℃ 环境下静置 12 h 后，以 5 C 进行充放电测试。高温存储：60℃ 环境下搁置 30 天之后，以 5 C 倍率进行容量内阻测试。

2 结果与讨论

2.1 LFP/AC 复配正极与 Gr、HC 负极匹配的电性能对比研究

为构筑高性能 LFP 基混合型锂离子电容器，选择 Gr、HC 作为负极活性物质，并利用金属锂箔作为参比电极构筑得到三电极软包电池，对不同负极与 LFP/AC 复配正极的电位匹配特性进行系统分析。表 1 对比了不同负极活性物质 Gr 和 HC 的基本性能参数，Gr 和 HC 具有相同的放电比容量 (330 mAh/g) 和相近的粒径尺寸 (D_{50} 分别为 6.4 μm 和 5.7 μm)。不同的是，Gr 具有 91% 的首次库仑效率和 1.06 g/m^3 的振实密度，比表面积仅为 2.0 m^2/g ；而 HC 的首次库仑效率和振实密度明显偏低，分别为 87% 和 0.85 g/m^3 ，而比表面积是 Gr 的 3.5 倍 (7.0 m^2/g)。图 1(a)、(b) 展示了 (LFP/AC) ||Gr 和 (LFP/AC) ||HC 在 0.05 C 恒定倍率下的充放电曲线和正负极电位曲线，能够发现 Gr、HC 不同负极的 HyLICs 正极电位曲线形状几乎相同，均在 3.45 V 附近出现明显的电压平台。而由于 Gr 和 HC 储锂机制不同，相应的负极电位曲线明显不同，(LFP/AC) ||Gr 负极电位曲线在充放电过程中 Gr 平台电位维持在 0.1~0.2 V，对应锂离子进入石墨层间形成不同的锂层间化合物 ($\text{LiC}_{30} \rightarrow \text{LiC}_{12} \rightarrow \text{LiC}_6$) 阶段^[26]；(LFP/AC) ||HC 的负极电位曲线不存在明显的电位

平台，整体呈现为类三角形，表明该 HyLICs 主要利用其恒电流段的斜坡容量，HC 具有无序的晶体结构，这种结构使锂离子以吸附、嵌入、填充的形式完成能量存储^[27]。负极电位曲线特征不同，导致 (LFP/AC) ||Gr 和 (LFP/AC) ||HC 的恒电流充放电曲线形状不同，呈现耦合叠加的现象，前者形状与正极电位曲线类似，电芯在 3.25 V 附近表现出明显的电压平台，后者则与 HC 负极电位曲线特征相似，表现出类三角形。

图 1(c) 展示了 (LFP/AC) ||Gr 和 (LFP/AC) ||HC 在 0.05~10C 的倍率性能。由于 HC 存在大量的空位和缺陷位点，其在首次充放电过程中锂离子存在更多的不可逆损失，故在 0.05 C 倍率下，(LFP/AC) ||HC 的比容量仅为 111.1 mAh/g，比 (LFP/AC) ||Gr (119.7 mAh/g) 低 7.2%。当倍率增大至 10 C 时，(LFP/AC) ||Gr 和 (LFP/AC) ||HC 表现出 74.9 mAh/g 和 77.2 mAh/g 的比容量，分别为初始容量的 62.6% 和 69.5%。充放电过程中，离子动力学过程涉及离子的迁移、吸附/解吸，嵌入/脱嵌等步骤，相关研究表明，提升离子传输特性是改善倍率的有效方式，HC 的层间距 (0.395 nm) 比 Gr 的层间距 (0.335 nm) 大，能够拓宽离子传输通道、降低离子扩散阻力^[28-29]，故基于 HC 负极的 HyLICs 表现出优异的倍率特性。图 1(d) 展示了 (LFP/AC) ||Gr 以 0.05~10 C 倍率放电时的正极和负极电位曲线，显然在不同倍率下，其正极、负极电位平台无明显变化，分别维持在 3.4~3.5 V 和 0.1~0.2 V。而 (LFP/AC) ||HC 在不同倍率下的正极电位平台和负极电位平台随电流增大出现显著增大的现象[图 1(e)]，正极电位平台由 3.4 V 增大至 3.8 V，负极的电位平台由 0.1 V 增大至 0.55 V。由于电容储能行为贡献在大倍率制度下占比更高，当放电倍率超过 1 C 时，(LFP/AC) ||HC 的正极电位平台特征减弱。

表 1 石墨、硬炭的基本性能参数

Table 1 Basic performance parameters of graphite and hard carbon

样品	$D_{50}/\mu\text{m}$	比表面积/ (m^2/g)	0.1 C 下放电比容量/ (mAh/g)	首次库仑效率/%	振实密度/ (g/m^3)
Gr	6.4	2.0	330	91	1.06
HC	5.7	7.0	330	87	0.85

对 (LFP/AC) ||Gr、(LFP/AC) ||HC 进行 CV 测试，由图 2(a) 可知，两者均表现出明显的氧化还原峰，并且前者峰形更尖锐，氧化峰和还原峰分别

位于 3.5 V 和 3.1 V，而后者呈现出较宽的氧化还原峰，双峰位置位于 3.5 V 和 3.3 V。图 2(b) 为不同 HyLICs 的正极、负极对锂 Nyquist 图，由于正极面

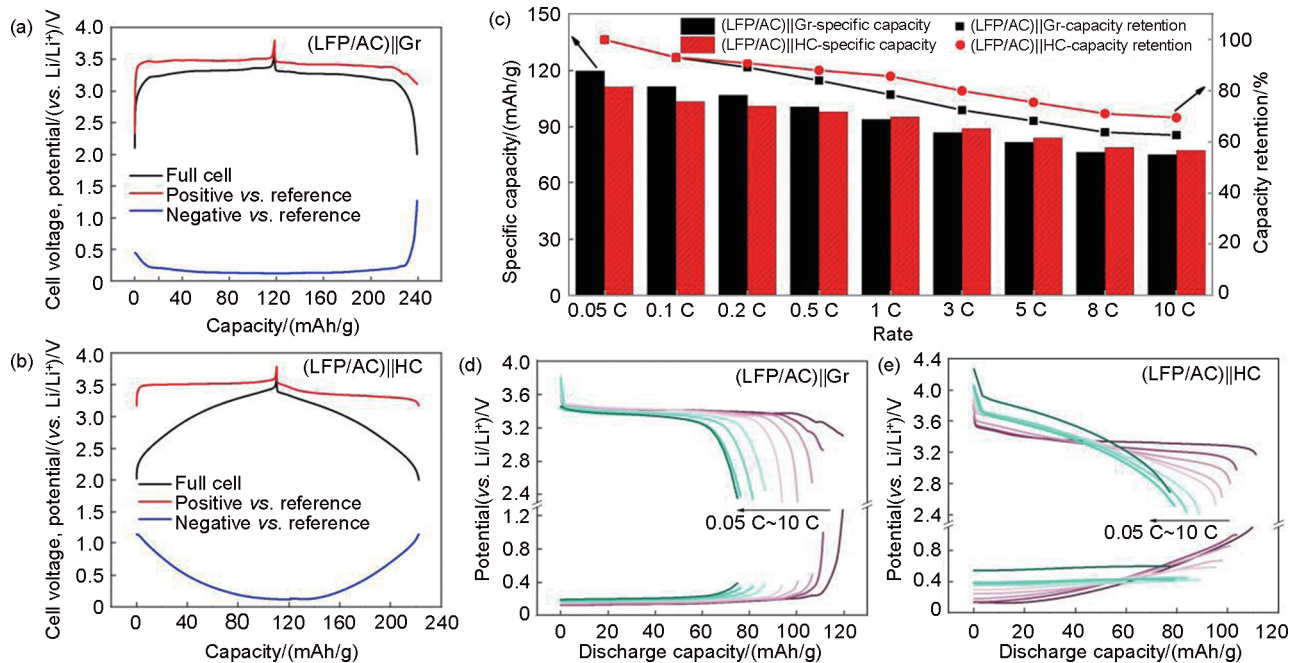


图1 0.05 C 倍率下, (LFP/AC)||Gr (a)、(LFP/AC)||HC (b) 的恒电流充放电曲线和正极/负极电位曲线; (c) (LFP/AC)||Gr、(LFP/AC)||HC 的倍率性能; 不同电流条件下, (LFP/AC)||Gr (d)、(LFP/AC)||HC (e) 的电位曲线
 Fig. 1 Galvanostatic charge-discharge curves and positive/negative potential curves of (LFP/AC)||Gr (a) and (LFP/AC)||HC (b) at a current of 0.05 C, (c) rate performance of (LFP/AC)||Gr and (LFP/AC)||HC, potential curves of (LFP/AC)||Gr (d) and (LFP/AC)||HC (e) under different current conditions

密度一致、电解液体系也相同, 两种体系下正极对锂阻抗曲线表现出较高的一致性, 而负极对锂阻抗曲线则存在显著差异, HC 负极表现出较优的阻抗特性。图 2(c) 展示了 Gr、HC 负极 HyLICs 在高倍率 (9 C) 下的循环稳定性。1500 次循环后, (LFP/AC)||Gr 的放电容量由 241.9 mAh 衰减至 178.8 mAh, 容量保持率仅为 73.9%, 而 (LFP/AC)||HC 容量由 193.4 mAh 降低至 182.9 mAh, 容量保持率高达 94.6%。图 2(d)、(e) 分别展示了 Gr、HC 负极 HyLICs 在循环前后的 Nyquist 图, 按插图中的等效电路进行拟合 (插图中 R_{Ω} 、 R_f 、 R_{CT} 指接触电阻、界面膜电阻、电荷转移电阻, 反映离子传输过程中不同位置、不同物理过程的阻抗; C_{SEI} 、 Q_0 指 SEI 膜电容和常相位拟合参数, 反映离子穿越 SEI 膜的充电行为和非理想界面的电容行为)。循环前, (LFP/AC)||Gr 和 (LFP/AC)||HC 的 $R_{\Omega}/R_f/R_{CT}$ 分别为 8.42、2.20、4.55 和 8.62、3.34 和 3.99 m Ω , HC 体系的 R_{CT} 较低。循环后, 前者的 R_{Ω} 、 R_f 、 R_{CT} 分别增长至 9.30、6.86 和 9.00 m Ω , 对应增长率分别为 10.5%、211.8%、97.8%; 而后者各部分阻抗值和增长率分别为 9.08、9.93 和 7.42 m Ω ,

5.34%、197.3% 和 86.0%。 R_{Ω} 主要与隔膜、电解液、集流体等因素有关, 故 Gr、HC 不同负极 HyLICs 的 R_{Ω} 接近, 且循环对 R_{Ω} 的影响较小; Gr 晶格缺陷少, HC 比表面积高、表面缺陷多, 故 HC 负极 HyLICs 在循环前、后 R_f 比 Gr 分别高 51.8%、44.8%; HC 能够提供充足的离子通道和反应活性位点, 故 (LFP/AC)||HC 的 R_{CT} 比 (LFP/AC)||Gr 低 12.3%, 且 HC 体积膨胀小, 高倍率、长循环对 R_{CT} 的影响程度较小, 而 Gr 电位低, 易引起锂沉积现象, 高倍率、长循环会显著增大 R_{CT} 。

为分析循环过程中不同负极的离子扩散动力学, 通过对低频区的阻抗进行拟合来获得不同循环次数后的 Warburg 系数 (A_w)。如图 2(f)、(g) 所示, 循环前, Gr、HC 负极的 A_w 分别为 0.0214、0.0181, 根据锂离子扩散系数 (D_{Li^+}) 计算公式 $D_{Li^+} = 0.5[RT/(n^2F^2AC_{Li^+}A_w)]^2$ (其中, R 、 F 为常数, T 为温度, n 为反应中传递的电子数, A 为极片面积, C_{Li^+} 为锂离子浓度), 可知 D_{Li^+} 与 A_w 的平方成反比, 故循环初始阶段, HC 负极的锂离子扩散速度是 Gr 负极的 1.4 倍。此外, 不同负极体系下 500 次循环后 A_w 出现明显降低, 这证明锂离子嵌入/脱嵌

过程中，具有自增强扩散的能力^[30]，而 1000 次、1500 次循环后的 A_w 与 500 次循环后的 A_w 的几乎一致，这说明该自增强现象有限，且持续循环并未对离子扩散造成影响^[31]。对比循环初始和末期阶段 HyLICs 的正极、负极电位情况[图 2(h)、(i)]，发现 Gr 用作负极时，循环末期 HyLICs 的正极、负极电位均呈下降趋势，正极最高电位由 3.659 V 降低至 3.621 V，负极最低电位则由循环初期的 0.137 V 降低至 0.105 V，负极电位的降低使锂沉积风险增大；与 Gr 负极不同，HC 作为负极时，HyLICs 的正极、

负极电位随着循环次数的增加出现一定程度的上升，正极、负极电位分别由 3.867、0.378 上升至 3.876、0.392 V。锂离子嵌入/脱嵌难度决定了电极电位的变化趋势，嵌锂困难时需要通过降低电位来提供更强的电场驱动离子嵌入，脱锂困难时则需要升高电位驱动离子脱嵌^[32-33]。Gr 电位低，锂沉积占据了大量的反应活性位点，导致离子嵌入困难；HC 具有丰富的缺陷位点，可提供充足的离子嵌入位点，然而随着循环次数的增加，活性锂离子数量减少，为维持器件的放电容量，需要提供足够的驱动力促使离子脱嵌。

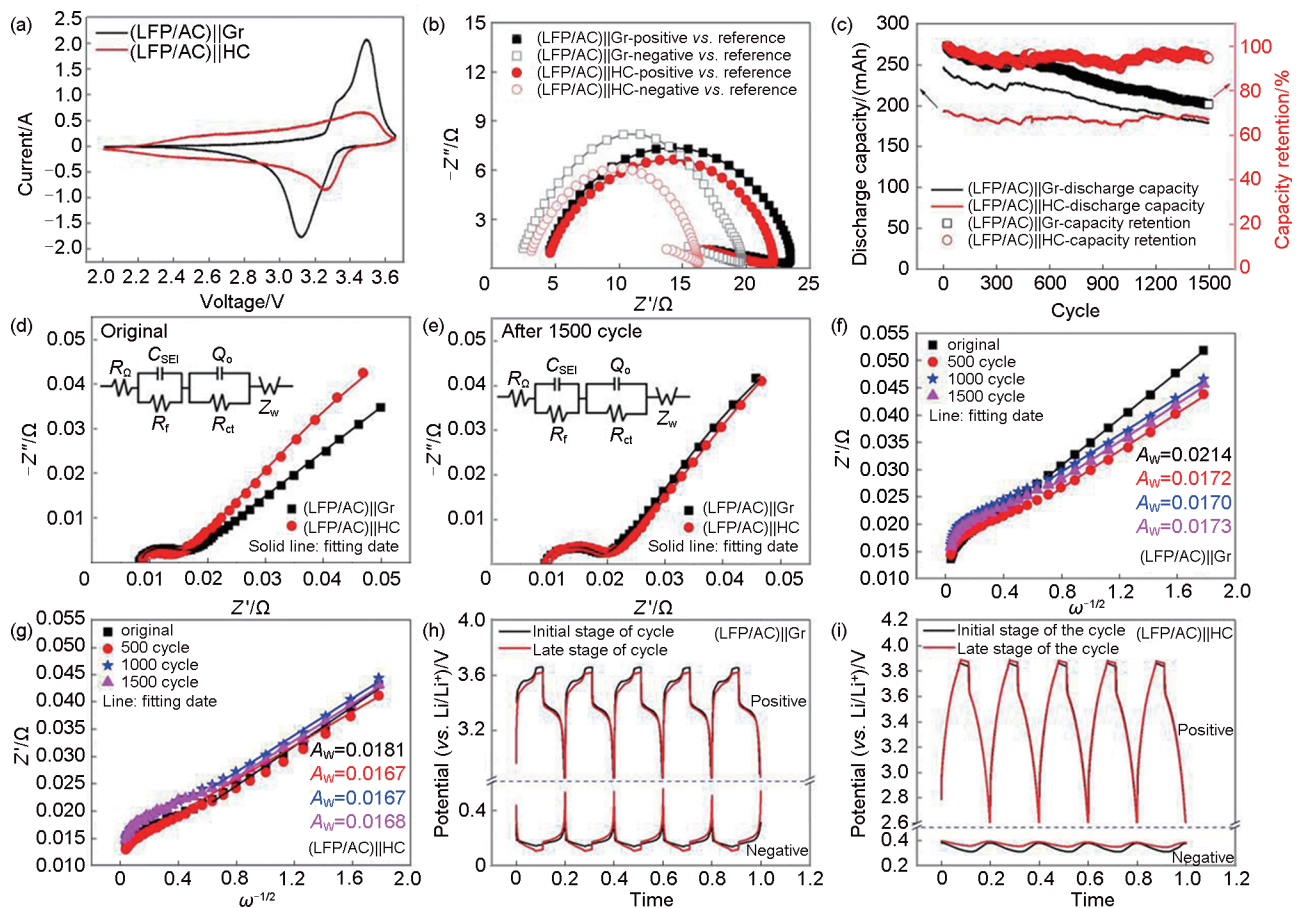


图 2 (LFP/AC)||Gr、(LFP/AC)||HC 的 CV 曲线 (a)、正极/负极对锂 Nyquist 图 (b)、循环寿命 (9 C) (c)、(d) (e) 循环前、循环后的 Nyquist 图 (插图为等效拟合电路)，(f) (g) 循环过程中的 Warburg 阻抗与角频率方根 ($\omega^{-1/2}$) 关系图，(h) (i) 初期、末期的正极、负极电位 (充放电时间经过归一化处理)

Fig. 2 The electrochemical performance of (LFP/AC)||Gr and (LFP/AC)||HC, CV curves (a), Nyquist plots of positive/negative vs. Li/Li⁺ (b), cycle life (9 C) (c), (d) (e) Nyquist plots before and after cycle (inserts: equivalent fitting circuit), (f) (g) relationship between Warburg impedance and reciprocal square root of angular frequency ($\omega^{-1/2}$) during cycling, (h) (i) positive and negative potentials at the initial and end stages of the cycle (charge-discharge time was normalized)

对循环后的 HyLICs 进行拆解，如图 3(a)所示。Gr 负极表面出现疑似锂枝晶的金属沉积物，负极活性物质与集流体之间发生剥离，而 HC 负极表面

光滑且活性物质与集流体之间的黏结性良好。不同负极的 HyLICs 经循环测试后，相应正极片的 XRD 谱图如图 3(b)所示。与 FePO₄ (PDF#29-0715) 和

LFP (PDF#83-2092) 标准卡片对比可知, FePO_4 在 31.4° 和 65.0° 处存在区别于 LFP 的特征衍射峰, LFP 则在 17.1° 、 29.7° 处存在独特晶面^[34-35]。此外, 采用 HC 做负极的 HyLICs, 其正极 LFP 特征峰强度略高于 Gr 负极体系, 而脱锂相 FePO_4 的特征峰强度更低, 故推测 HC 作为负极时, 长时间循环对正极活性物质的结构损伤更小。对循环后的负极进行 ICP 测试, 如图 3(c) 所示。Gr/HC 负极活性物质中 Li 元素和 Fe 元素含量分别为 $44.02 \text{ mg/L}/31.47 \text{ mg/g}$ 和 $0.11 \text{ mg/L}/0.13 \text{ mg/g}$, 这进一步证实了 Gr 作为

HyLICs 负极时, 出现了锂枝晶, HC 作为负极时虽提升了正极电位, 但并不会使 Fe 溶解加剧。图 3(d)~(g) 展示了 HyLICs 在循环后正极、负极的 SEM, 正极 LFP 颗粒完整, 与导电网络之间的接触良好; 相较于 HC, Gr 负极表面沉积的锂更多。综上, Gr 作为负极时, 大倍率循环会导致负极锂沉积现象加剧, 而 HC 作为负极时虽然导致电极电位升高, 但并未对正极材料本征结构造成破坏, 故相较于 Gr, HC 更适合用作大功率 HyLICs 的负极。

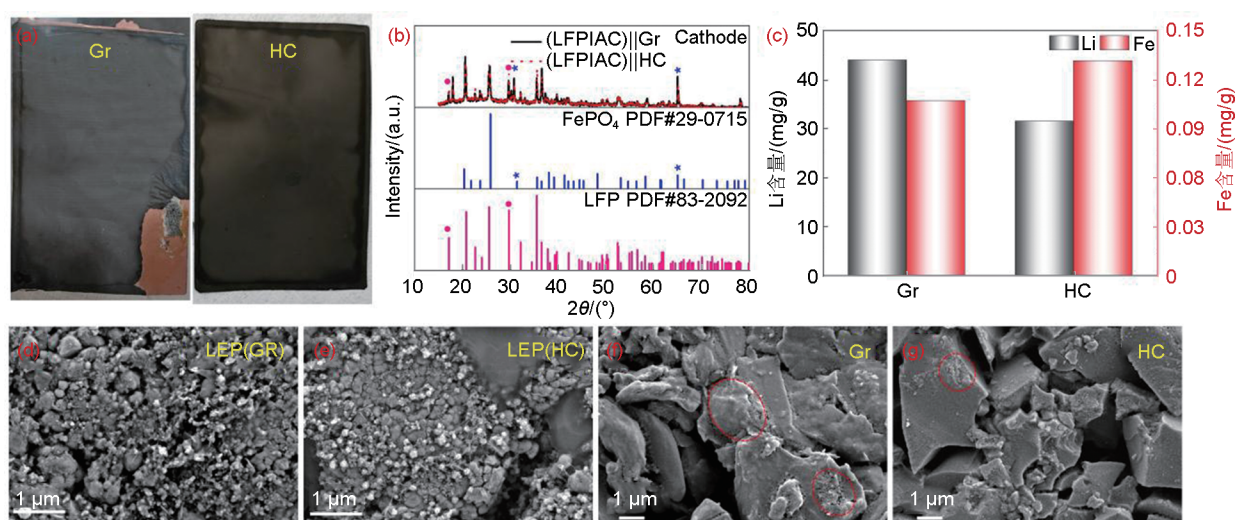


图3 (a) (LFP/AC)||Gr、(LFP/AC)||HC循环后的负极极片实物图, (b) 正极XRD谱图以及 FePO_4 、 LiFePO_4 标准卡片, (c) 负极的Li、Fe元素含量, (d)~(g) 正负极的SEM

Fig. 3 The cathode and anode characterization after cycling of (LFP/AC)||Gr and (LFP/AC)||HC, (a) digital photos of anodes, (b) XRD patterns of cathode and FePO_4 , LiFePO_4 standard cards, (c) the content of Li and Fe elements in anodes, (d)~(g) SEM of cathodes and anodes

2.2 基于LFP/AC复配正极的LFP材料选型

相较于石墨, 硬炭用作LFP负极时具有优异的倍率和循环性能, 故后续电芯设计采用HC作为负极活性物质。LFP作为构筑高性能HyLICs的关键材料, 其粒径、电导率、比表面积等物理性能会直接影响电芯的倍率性能和循环寿命。理论上, 粒径越小、比表面积越大、离子扩散路径越短、活性位点越多, 越有利于提升容量和倍率性能; 电导率则是提升电荷转移效率、降低电极内阻的关键; 压实密度的提升有利于提高体积能量密度、增加电极活性物质之间的接触从而提高导电性, 但过度压实会导致材料之间的孔隙堵塞, 导致离子扩散阻抗增大^[36-37]。基于此, 研究了三款基于典型商业化LFP材料的HyLICs电化学性能, 材料详细参数如表2

所示。LFP-1、LFP-2、LFP-3的比容量分别为 156.0 、 161.9 和 162.0 mAh/g , 比表面积分别为 12.4 、 7.9 和 $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 碳含量分别为 1.25% 、 1.54% 、 1.37% 。LFP-1具有最小的粒径 ($0.94 \mu\text{m}$)、最大的电导率 ($5.56 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) 和最高的压实密度 (2.4 g/cm^3), 而LFP-3具有最大的粒径 ($10.62 \mu\text{m}$)、最低的电导率 ($7.17 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) 以及最低的压实密度 (2.0 g/cm^3), LFP-2的结构参数位于二者之间。图4(a)~(f)展示了三款材料在不同放大倍率下的SEM图, LFP-1的微观形貌表明该材料由粒径较小的棒状结构和一次颗粒团聚形成的球状颗粒组成; LFP-2为球形颗粒形貌, 结构表面包覆网状碳结构, 可显著改善其电导率; LFP-3则是由棒状和片状基本单元构筑的球形颗粒和块状

颗粒共同组成的，丰富的孔隙结构使其具有较高的比表面积。图 4(g)展示了三款 LFP 的 XRD 谱图，三款 LFP 相应的特征峰与 LFP 标准卡片 (PDF#83-2092) 均能一一对应，仅部分特征峰的强度有所差异，可归因于制备和处理工艺导致材料之间的结晶度存在差异。图 4(h)展示了三款 LFP 材料的粒径分布曲线，其中 LFP-1 粒径分布整体范围较窄，且

呈现双峰状态，分别集中于 0.6 μm 与 3 μm 处，这证明样品中存在两种尺寸的颗粒：亚微米级的一次颗粒和团聚的次级颗粒，与 SEM 结果相对应；LFP-2 和 LFP-3 的粒径分布范围较宽且伴随拖尾特征，这种宽分布范围证实材料制备过程中存在尺寸异质性，相较于 LFP-2，LFP-3 的主峰移至 11 μm ，表明 LFP-3 的颗粒尺寸更大。

表 2 不同 LFP 材料的基本信息

Table 2 Basic information of different LFP materials.

样品	$D_{50}/\mu\text{m}$	电导率/(S/cm)	比表面积/(m^2/g)	碳含量/%	压实密度/(g/cm^3)	0.1 C 下比容量/(mAh/g)
LFP-1	0.94	5.56×10^{-2}	12.4	1.25	2.4	156.0
LFP-2	6.81	2.53×10^{-2}	7.9	1.54	2.2	161.9
LFP-3	10.62	7.17×10^{-3}	15.8	1.37	2.0	162.0

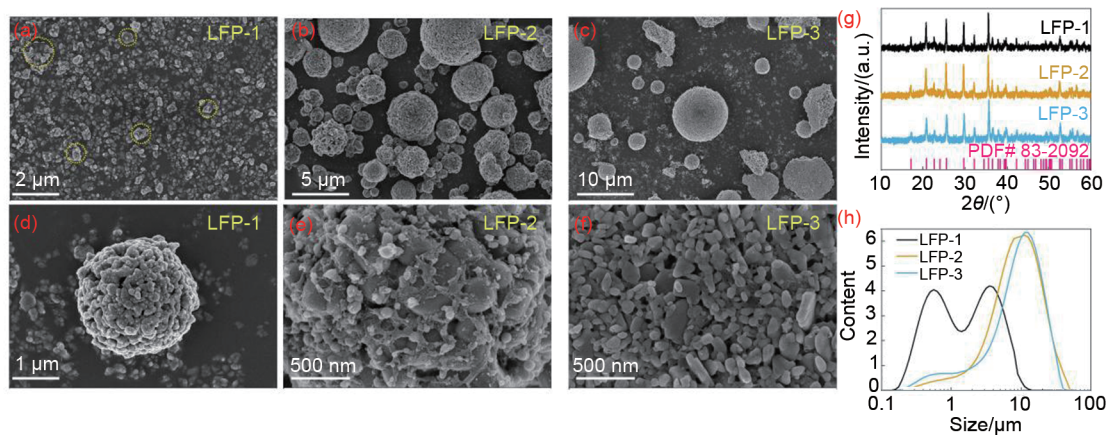


图 4 不同 LFP 材料的 SEM (a)~(f)、XRD 谱图 (g) 和粒径分布曲线 (h)

Fig. 4 SEM (a)~(f), XRD patterns (g) and particle size distribution curves (h) of different LFP materials

图 5(a)呈现了不同正极材料在“两步法”化成过程中的充放电曲线。“两步法”指将充电过程按充电电流分为小电流和大电流两个阶段，其中小电流充电阶段的目的是在负极构筑稳定的固体电解质界面膜 (SEI 膜)，在该阶段电压上升的速率取决于 SEI 形成时的动力学反应。在该阶段，相较于其他两款 LFP，LFP-1 的电压上升速度相对较为平缓；对比 LFP-2 和 LFP-3，前者在小电流充电初期电压增长速度更快，但充电后期两者的电压变化趋势一致，故可推断出 LFP-1 的表面结构稳定，形成 SEI 膜时发生的副反应较少；LFP-2 的表面活性较高，在构筑 SEI 时消耗的活性锂离子较多、电解液分解产物较多；而 LFP-3 在 SEI 构筑时的界面副反应介于 LFP-1、LFP-2 之间，三款材料的首次库仑效率分别为 77.28%、76.44% 和 76.95%。“两步法”大电流阶段电压上升速度取决于锂离子扩散动

力学，故三款正极材料在该阶段的电压变化趋势一致。图 5(b)展示了不同 LFP 材料 HyLICs 的交流内阻 (ACR) 和放电容量，LFP-1、LFP-2、LFP-3 的 ACR 分别为 0.746、0.582 和 0.607 $\text{m}\Omega$ ，放电容量分别为 4.935、4.962 和 5.089 Ah，容量与内阻差异推测与材料的基础特性相关。三款正极材料在 5 C 倍率下的恒电流充放电曲线如图 5(c)所示，与 LFP 电池不同，LFP 基 HyLICs 的充放电曲线无明显电压平台，而是呈现类三角形状，具有典型的电容特征，三款 LFP 材料中，LFP-1 与 LFP-2 的曲线一致性较高，而 LFP-3 具有更高的放电容量和更低的电压降 (IR 降)。根据 IR 降计算直流内阻 (DCR)，如插图所示，LFP-3 的 DCR 仅为 0.804 $\text{m}\Omega$ ，比 LFP-1 (0.976 $\text{m}\Omega$)、LFP-2 (0.994 $\text{m}\Omega$) 分别低 17.6% 和 19.1%。

图 5(d)、(e)为三款 LFP 材料在 1~60 C 的倍率

性能,三款材料按容量衰减速率均可将倍率测试过程划分为快速衰减和缓慢衰减两部分,其中LFP-1、LFP-2在小倍率(1~15 C)下容量衰减较快,容量衰减趋势也相同,放电容量由5.49、5.46 Ah,容量衰减率分别为7.8%、7.5%;而在大倍率(20~60 C)下,LFP-1几乎无衰减,在50 C、60 C大倍率下容量保持率维持在91.8%和90.1%,LFP-2在20~60 C倍率下仅表现为容量衰减速度变缓,容量保持率由92.6%@15 C降低至87.2%@60 C。LFP-3在1~30 C倍率下容量衰减缓慢,放电容量由5.47 Ah衰减至5.17 Ah,容量衰减率仅5.5%,在40~60 C下放电容量则快速衰减至4.57 Ah,容量保持率仅83.5%。LFP-1、LFP-2在1~15 C倍率下容量快速衰减的原因为:电流增大引起极化增强以及离子嵌入/脱嵌不完全,导致放电容量大幅度降低。大倍率下离子存储更多

依赖于离子扩散与吸脱附,而小粒径的正极活性物质缩短了离子的扩散路径、降低了电荷转移阻抗,故LFP-1在大倍率下表现出优异的功率特性。LFP-3在1~30 C倍率下容量衰减慢的原因分析为:材料比表面积增大会驱动储能机制由离子体相嵌入/脱嵌主导逐步向离子表面吸附/脱附主导转变^[38],故具有较高比表面积的LFP-3在1-30 C中高倍率下具有优异的倍率特性,较大粒径的材料在充放电过程中相对较高的产热量一定程度上也会改善中倍率特性;40~60 C容量衰减快则可归因于其较大的粒径尺寸和较低的电导率。图5(f)展示了LFP-3基HyLICs基于正极、负极活性物质计算的能量-功率关系(Ragone图),LFP-3在165.1 W/kg功率密度下能量密度为183.5 Wh/kg;在功率密度高达10.4 kW/kg时能量密度仍能保持120.7 Wh/kg,高于以往报道的相关锂离子储能器件^[17,39-43]。

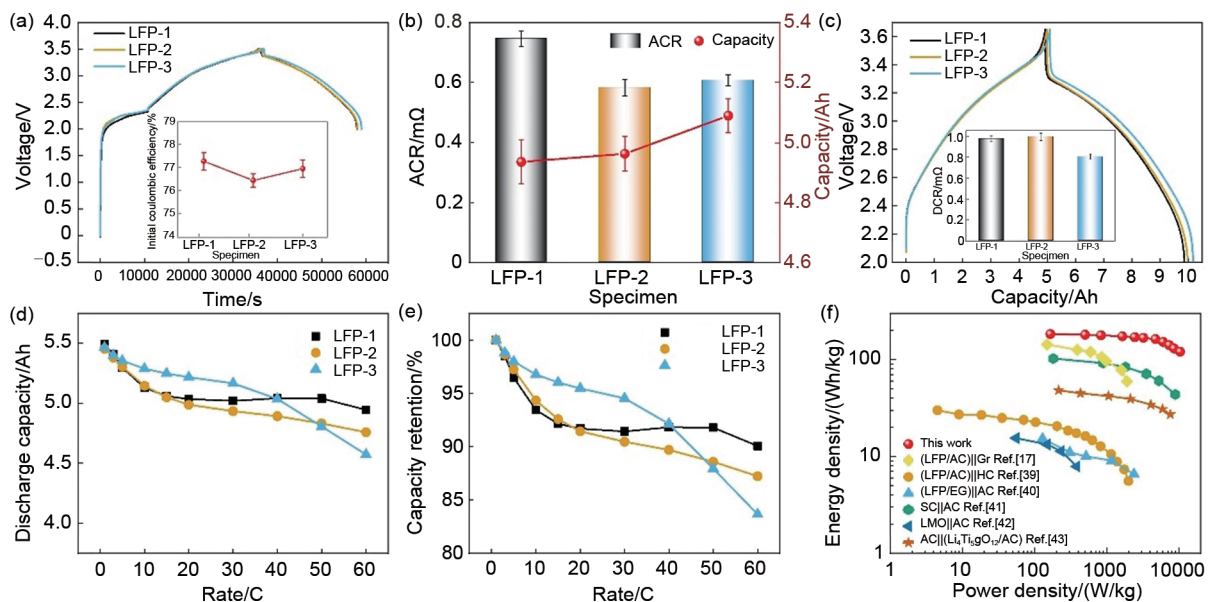


图5 (a) 首次充放电曲线(插图为首次库仑效率);(b) ACR和放电容量;(c) 恒电流充放电曲线(插图为DCR);1~60 C倍率下的放电容量(d)和容量保持率(e);(f) LFP-3和以往报道过的锂离子储能器件的Ragone图

Fig. 5 (a) Initial charge discharge curve (inserts: initial Coulombic efficiency), (b) ACR and discharge capacity, (c) galvanostatic charge-discharge curves (inserts: DCR), discharge capacity (d) and capacity retention (e) at 1~60 C rate; (f) Ragone plot of LFP-3 and previously reported Li-ion energy storage devices

为验证三款LFP基HyLICs在极端环境下的电化学性能,对其进行-20℃的低温充放电测试。图6(a)为25℃/-20℃环境下的恒电流充放电曲线,可以发现,在低温环境下,由于离子迁移受限、极化现象加剧,三款LFP材料放电曲线的IR降出现了不同程度的降低。为详细分析出现该现象的内在

机制,引入微分电压(dV/dQ)曲线研究放电过程中特征峰的变化,从而有效解释电极在不同环境下的反应动力学差异。如图6(b)所示,在低温环境下,不同LFP材料的特征峰均出现向低电位偏移的现象,其中LFP-1、LFP-2的特征峰由3.556 V偏移至3.364 V,而LFP-3的特征峰由3.575 V偏移至

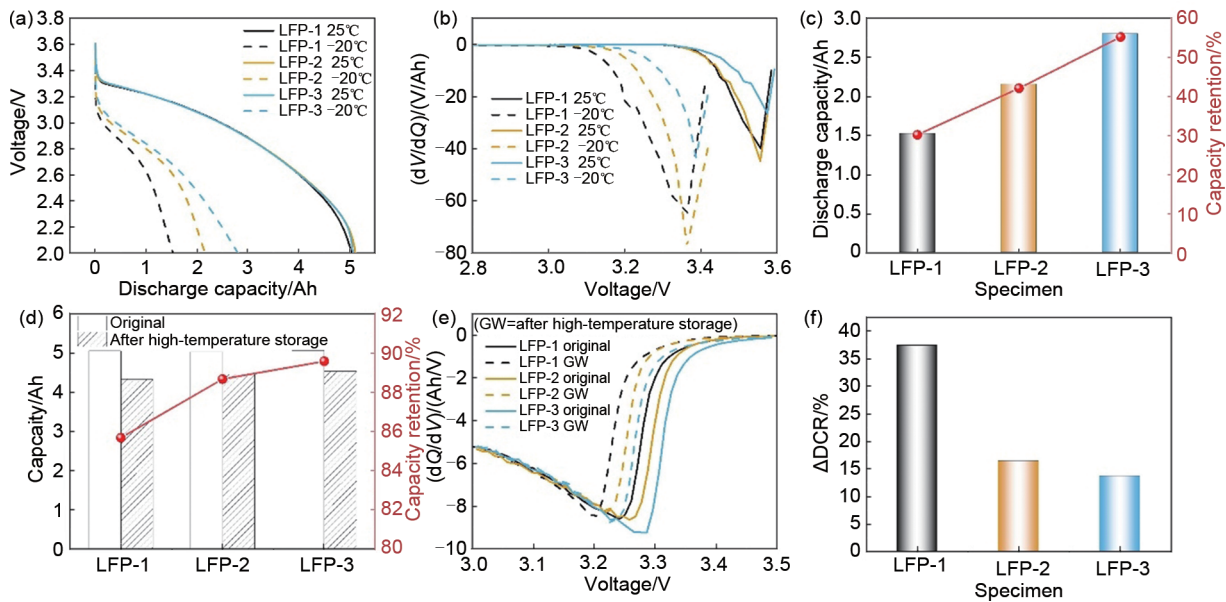


图 6 25°C/-20°C 下的放电曲线 (a)、 dV/dQ 曲线 (b) 及放电容量和容量保持率 (c); 高温存储前后的放电容量和容量保持率 (d)、 dQ/dV 曲线 (e)、直流内阻增长率 (f)

Fig. 6 The discharge curves (a), dV/dQ (b) curves and discharge capacity and capacity retention (c) at 25°C/-20°C, the capacity and capacity retention (d) dQ/dV and growth rate of DCR (e) (f) before and after high-temperature storage

3.387 V。 dV/dQ 特征峰的偏移可归因于锂离子扩散受限、电极极化加剧以及电荷转移电阻增大，而 LFP-3 的峰值偏移程度略低且峰值电位略高，可推测其在低温时的离子动力学反应速度更快，有利于提高容量。故在 -20°C 环境下，LFP-3 具有 2.802 Ah 的放电容量和 55.2% 的容量保持率，其低温性能优于 LFP-1 (1.524 Ah, 30.2%) 和 LFP-2 (2.155 Ah, 42.1%) [图 6(c)]。图 6(d)~(f) 展示了不同 LFP 材料的 HyLICs 在 60°C 存储 30 天后的电化学性能，LFP-1、LFP-2、LFP-3 在存储后的容量恢复率分别为 85.7%、88.7% 和 89.6%，DCR 增长率分别为 37.4%、16.4% 和 13.6%。此外，利用微分容量 (dQ/dV) 曲线分析高温存储前后 HyLICs 的放电曲线，可以发现高温存储后， dQ/dV 曲线的特征峰偏移且峰强度减弱，该现象可归因于高温老化引发的正极活性物质衰减、活性锂离子损失及电极极化增大等多重因素^[44]。

大倍率下循环寿命是 HyLICs 的关键性能，也是其区别于锂离子电池的重要技术差异所在。图 7(a) 展示了不同 LFP 材料在 9 C 大倍率下的循环稳定性，LFP-1、LFP-2 的循环寿命一致，在 9000 次循环后，容量保持率分别为 78.8% 和 77.0%，LFP-3 在前期循环稳定性与 LFP-1、LFP-2 一致，9000 次循环后，容量衰减速度减缓，循环末期输

出容量维持在初始容量的 86.5%。分析循环过程中的库仑效率和能量效率，如图 7(a) 插图所示，接近 100% 的库仑效率证实这三款 LFP 材料在充电、放电过程中具有优异的可逆性。此外，在循环过程中，LFP-1 的能量效率随循环次数增加逐渐降低，由初始的 94% 降低至 91.5%，而 LFP-2、LFP-3 的能量效率稳定维持在 94%。进一步分析循环寿命测试过程中不同 LFP 基 HyLICs 的 DCR [图 7(b)]，LFP-1、LFP-2、LFP-3 在循环初期 DCR 分别为 1.0 mΩ、1.0 mΩ、0.8 mΩ，这与充放电测试的结果一致，随着循环次数的增加，LFP-1 的 DCR 大幅度上升，循环末期其 DCR 增长至 2.0 mΩ，内阻增长率达 100%，而 LFP-2 和 LFP-3 的 DCR 仅小幅度增加了 35.6% 和 25%。循环引起 LFP-1 能量效率降低、DCR 大幅度增大，推测循环造成了活性物质出现开裂、粉化，产生不可逆的容量损失，导致其稳定性较差；具有较小比表面积的 LFP-2 在离子存储过程中机制以离子嵌入/脱嵌为主^[38]，重复充放电过程引起活性物质晶格周期性胀缩、应力累积，故其循环稳定性比 LFP-3 差。

图 7(c)、(d) 展示了 HyLICs 在循环前、循环后的 Nyquist 图，并对插图中的等效拟合电路进行分析，结果如图 7(e) 所示。LFP-1、LFP-2 和 LFP-3

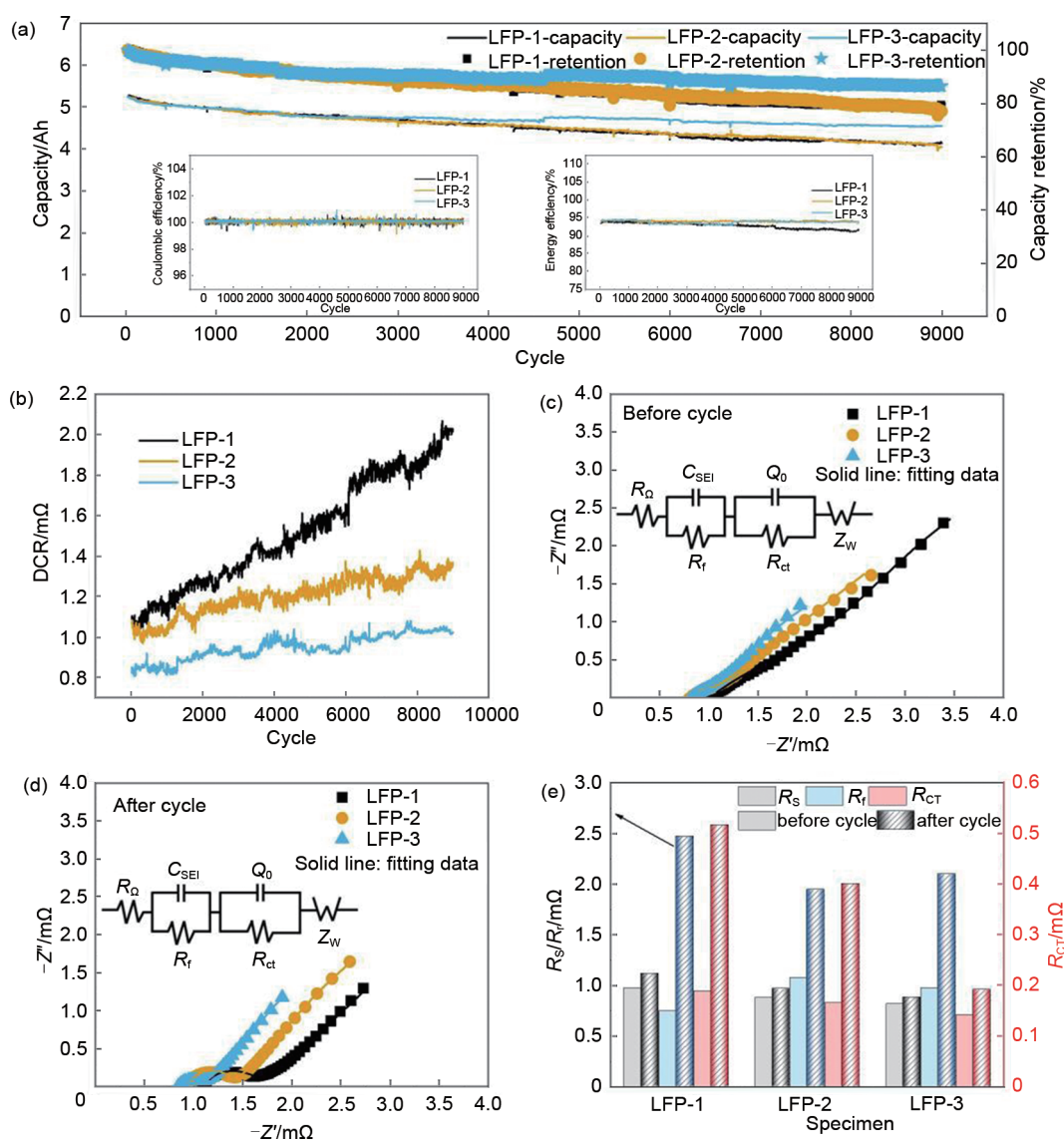


图7 (a) 循环寿命 (插图为库仑效率、能量效率); (b) 循环过程的DCR; (c) (d) 循环前后的Nyquist图和等效拟合电路图 (插图); (e) 根据EIS分析得到的拟合数据

Fig. 7 (a) Cycle life (inserts: Coulombic efficiency and energy efficiency), (b) DCR during the cycle, (c) (d) Nyquist plots and equivalent fitting circuit before and after cycle (inserts), (e) fitting data from EIS analysis

在循环前, R_{Ω} 分别为 0.976 m Ω 、0.880 m Ω 、0.820 m Ω , 多次充放电引起活性物质体积膨胀导致其与集流体的接触性变差, 循环后三款材料的 HyLICs R_{Ω} 增长率分别为 14.1%、9.7% 和 7.4%。电极/电解质界面的副反应会导致 SEI 膜、(CEI 膜) (正极电解质界面膜) 结构劣化、厚度增大, 具有相对较高比表面积的 LFP-1、LFP-3 由于提供了充足的反应活性位点, 循环后其 R_f 分别由 0.749、0.979 m Ω 增长至 2.471、2.100 m Ω , 增幅为 230.0%、114.5%, LFP-1 增幅更明显, 可归因于颗粒结构粉化暴露更多的反应活性位点; 具有低比表

面积的 LFP-2, R_f 增幅仅为 80.1%。循环导致 LFP-1、LFP-2 的 R_{CT} 大幅度增加, 分别由 0.189、0.167 m Ω 增长至 0.516、0.400 m Ω , 其增幅 (173%、139.5%) 远远高于 LFP-3 (0.143 m Ω 增长至 0.192 m Ω , 增幅 34.3%), 界面动力学恶化导致 R_{CT} 持续增加是导致循环性能衰减的主要原因, LFP-3 的 R_{CT} 增幅最小, 推测是因为其具有稳定的晶体结构, 大倍率、长时间循环对其结构造成的损伤最小、对界面动力学的不利影响最弱。

综上分析, LFP-1 材料粒径较小, 在 20~60 C 倍率下表现出优异的功率特性, 然而较高的电荷转

移电阻限制了离子的迁移速度，导致其表现出较差的高低温性能和循环寿命；LFP-2的结构为球形单元构筑的球形颗粒，比表面积相对较低，在1~40 C倍率下的容量保持率较低、9 C倍率下的循环性能衰减较快；LFP-3虽为大粒径球形团聚体，但棒状颗粒的基本单元提供了较大的比表面积和反应活性位点，此外较低的材料压实密度保障了电极内开放的孔道结构，为离子迁移预留了充足的空间，其在1~30 C下倍率性能更好，低温性能以及9 C倍率下的循环性能最优。

3 结论

本工作以LFP/AC复配正极为研究对象，对比石墨、硬炭两种负极体系下的电位匹配和电性能差异，并在(LFP/AC)||HC体系中优选LFP材料，得到以下核心结论。在不同电流放电过程中，Gr体系的正负极电位曲线相对稳定，而HC体系电极电位则随电流增大而升高；HC表现出更优的循环稳定性，循环后负极电位上升，避免了锂沉积的风险；循环末期的电极表征佐证了Gr负极出现了锂枝晶，HC体系电位抬升并不会对正极造成损伤。优选出 D_{50} 为10.62 μm 、比表面积为15.8 m^2/g 、理论比容量为162.0 mAh/g 的LFP-3，其与HC负极共同构建的HyLICs具有183.5 Wh/kg 的高能量密度和10.4 kW/kg 的功率密度，出色的倍率性能（30 C倍率下容量保持率为94.5%，60 C倍率下容量保持率为83.7%）和高低温特性（60 $^{\circ}\text{C}$ 存储30天容量恢复率为89.6%，-20 $^{\circ}\text{C}$ 放电容量保持率为55.2%），保障了极端条件下器件的稳定运行，在9 C大倍率下循环9000次，容量保持率高达86.5%。综上，(LFP-3/AC)||HC体系在电位匹配、结构稳定性及综合电化学性能上具有显著优势，为高性能锂离子电容器的实际应用提供了可行的技术方案。

参考文献

- [1] KARIMI D, BEHI H, VAN MIERLO J, et al. A comprehensive review of lithium-ion capacitor technology: Theory, development, modeling, thermal management systems, and applications[J]. *Molecules*, 2022, 27(10): DOI:10.3390/molecules27103119.
- [2] LIANG J X, WANG D W. Design rationale and device configuration of lithium-ion capacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25): 2200920. DOI: 10.1002/aenm. 202200920.
- [3] 张晓虎, 孙现众, 张熊, 等. 锂离子电容器在新能源领域应用展望[J]. *电工电能新技术*, 2020, 39(11): 48-58. DOI:10.12067/AETEE2001022. ZHANG X H, SUN X Z, ZHANG X, et al. Prospect of lithium-ion capacitor application in new energy field[J]. *Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy*, 2020, 39(11): 48-58. DOI:10.12067/AETEE2001022.
- [4] 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.
- [5] LAMB J J, BURHEIM O S. Lithium-ion capacitors: A review of design and active materials[J]. *Energies*, 2021, 14(4): DOI: 10.3390/en14040979.
- [6] CAPPETTO A, CAO W J, LUO J F, et al. Performance of wide temperature range electrolytes for Li-ion capacitor pouch cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 205-214. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.071.
- [7] 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.
- [8] LI Y H, FAN Z J, LI S P, et al. A successive intercalation-deposition mechanism induced by hard carbon for hybrid lithium-ion/lithium metal batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 106: 20-30. DOI:10.1016/j.jechem.2025.01.009.
- [9] XING F F, BI Z H, SU F, et al. Unraveling the design principles of battery-supercapacitor hybrid devices: From fundamental mechanisms to microstructure engineering and challenging perspectives[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(26): 2200594. DOI:10.1002/aenm.202200594.
- [10] THANGAVEL R, KALIYAPPAN K, KANG K, et al. Going beyond lithium hybrid capacitors: Proposing a new high-performing sodium hybrid capacitor system for next-generation hybrid vehicles made with bio-inspired activated carbon[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(7): 1502199. DOI:10.1002/aenm.201502199.
- [11] DUBAL D P, AYYAD O, RUIZ V, et al. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(7): 1777-1790.
- [12] WU W L, ZHAO C H, LIU H, et al. Hierarchical architecture of two-dimensional Ti_3C_2 nanosheets@metal-organic framework derivatives as anode for hybrid li-ion capacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 216-225. DOI:10.1016/j.jcis.2022.05.038.
- [13] 夏恒恒, 安仲勋, 黄廷立, 等. 基于活性炭/镍钴锰酸锂(AC/LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂)复合正极的锂离子超级电容电池的构建及其电化学性能[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1233-1241. DOI: 10.12028/j.issn.2095-4239.2018.0142. XIA H H, AN Z X, HUANG T L, et al. Construction of Li-ion supercapacitor-type battery using active carbon/LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ composite as cathode and its electrochemical performances[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1233-1241. DOI:10.12028/j.issn.2095-4239.2018.0142.

- [14] LI Z H, ZHANG D M, YANG F X. Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO_4 as one promising cathode material[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(10): 2435-2443. DOI:10.1007/s10853-009-3316-z.
- [15] BÖCKENFELD N, KÜHNEL R S, PASSERINI S, et al. Composite $\text{LiFePO}_4/\text{AC}$ high rate performance electrodes for Li-ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(8): 4136-4142. DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.11.042.
- [16] SHELLIKERI A, YTURRIAGA S, ZHENG J S, et al. Hybrid lithium-ion capacitor with $\text{LiFePO}_4/\text{AC}$ composite cathode—Long term cycle life study, rate effect and charge sharing analysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 392: 285-295. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.002.
- [17] 张世明, 车海英, 杨柯, 等. 基于 LiFePO_4 和活性炭的混合型电化学储能器件研究[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(2): 86-93.
ZHANG S M, CHE H Y, YANG K, et al. Development of hybrid electrochemical energy storage device based on LiFePO_4 and activated carbon[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(2): 86-93.
- [18] LI J, GUO J Q, LI P Y, et al. Pre-lithiated mesocarbon microbeads anode and bifunctional cathode for high performance hybrid lithium-ion capacitors[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(4): 3212-3220. DOI:10.20964/2017.04.59.
- [19] BÖCKENFELD N, PLACKE T, WINTER M, et al. The influence of activated carbon on the performance of lithium iron phosphate based electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 76: 130-136. DOI:10.1016/j.electacta.2012.04.152.
- [20] FENG J, CHERNOVA N A, OMENYA F, et al. Effect of electrode charge balance on the energy storage performance of hybrid supercapacitor cells based on LiFePO_4 as Li-ion battery electrode and activated carbon[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 22(4): 1063-1078. DOI: 10.1007/s10008-017-3847-1.
- [21] 袁峻, 乔志军, 傅冠生, 等. 负极材料对磷酸铁锂电容器性能的影响[J]. *广东化工*, 2015, 42(7): 70-71.
YUAN J, QIAO Z J, FU G S, et al. Effects on the performance of LiFePO_4 capacitor battery by cathode materials[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(7): 70-71.
- [22] CHEN B, HOPE-GLENN N, WRIGHT A, et al. Mechanistic understanding of lithium-ion adsorption, intercalation, and plating during charging of graphite electrodes[J]. *ACS Electrochemistry*, 2025, 1(5): 574-587.
- [23] NI J F, HUANG Y Y, GAO L J. A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223: 306-311. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.09.047.
- [24] XIE L J, TANG C, BI Z H, et al. Hard carbon anodes for next-generation Li-ion batteries: Review and perspective[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(38): 2101650. DOI: 10.1002/aenm.202101650.
- [25] WU M X, XIE S N, ZHOU Y R. Enhancing safety and performance of hybrid supercapacitors through material system optimization[J]. *Ionics*, 2024, 30(12): 8417-8440. DOI: 10.1007/s11581-024-05895-6.
- [26] DINKELACKER F, MARZAK P, YUN J, et al. Multistage mechanism of lithium intercalation into graphite anodes in the presence of the solid electrolyte interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(16): 14063-14069.
- [27] SAJU S K, CHATTOPADHYAY S, XU J N, et al. Hard carbon anode for lithium-, sodium-, and potassium-ion batteries: Advancement and future perspective[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2024, 5(3): 101851. DOI:10.1016/j.xcrp.2024.101851.
- [28] BOZ B, DEV T, SALVADORI A, et al. Review—Electrolyte and electrode designs for enhanced ion transport properties to enable high performance lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(9): 090501. DOI: 10.1149/1945-7111/ac1cc3.
- [29] CHEN K H, GOEL V, NAMKOONG M J, et al. Enabling 6C fast charging of Li-ion batteries with graphite/hard carbon hybrid anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(5): 2003336. DOI:10.1002/aenm.202003336.
- [30] 唐新村, 黄伯云, 贺跃辉. LiMn_2O_4 中锂离子扩散系数与充/放电次数的关系[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(9): 957-960.
TANG Xincun, HUANG Boyun, HE Yuehui. Dependence of Li^+ diffusion coefficients in LiMn_2O_4 on charge/discharge cycles[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2005, 21(9): 957-960.
- [31] HÜGER E, SCHMIDT H. The meaning of Li diffusion in cathode materials for the cycling of Li-ion batteries: A case study on $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ thin films[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2025, 163(2): 024706. DOI:10.1063/5.0272991.
- [32] ZHANG Y R, FRAGGEDAKIS D, GAO T, et al. Lithium-ion intercalation by coupled ion-electron transfer[J]. *Science*, 2025, 390(6768): eadq2541. DOI:10.1126/science.adq2541.
- [33] CHENG M Z, CHEN A Y, ZHANG Z J, et al. Regulating lithium intercalation/plating competition to enhance low-temperature performance of Li-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(44): 40776-40787. DOI: 10.1021/jacs.5c13810.
- [34] LI Y, WANG L, ZHANG K Y, et al. Optimized synthesis of LiFePO_4 cathode material and its reaction mechanism during solvothermal [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(6): 2097-2105. DOI: 10.1016/j.apt.2021.04.019.
- [35] KUMAR J, SHEN X, LI B, et al. Selective recovery of Li and FePO_4 from spent LiFePO_4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO_4 [J]. *Waste Management*, 2020, 113: 32-40. DOI:10.1016/j.wasman.2020.05.046.
- [36] 张小洪, 王明灿, 班宵汉, 等. 不同粒径正极材料对锂离子电池性能的影响[J]. *电源技术*, 2024, 48(12): 2368-2373. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2024.12.006.
ZHANG X H, WANG M C, BAN X H, et al. Effects of different particle sizes of cathode materials on electrochemical performance of lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2024, 48(12): 2368-2373. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2024.12.006.
- [37] CHANG Y C, PENG C T, HUNG I M. Effects of particle size and

- carbon coating on electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(20): 6907-6916. DOI: 10.1007/s10853-014-8395-9.
- [38] AHMADABADI V G, RAHMAN M M, CHEN Y. A study on high-rate performance of graphite nanostructures produced by ball milling as anode for lithium-ion batteries[J]. *Micromachines*, 2023, 14(1): DOI:10.3390/mi14010191.
- [39] JIN L M, ZHENG J S, WU Q, et al. Exploiting a hybrid lithium ion power source with a high energy density over 30 Wh/kg[J]. *Materials Today Energy*, 2018, 7: 51-57. DOI: 10.1016/j.mtener.2017.12.003.
- [40] LV S X, ZHANG X G, ZHANG P X, et al. One-step fabrication of nanosized LiFePO_4 /expanded graphite composites with a particle growth inhibitor and enhanced electrochemical performance of aqueous Li-ion capacitors[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(25): 14407-14416.
- [41] JEON S, LM S, KANG I, et al. Solution-based deep prelithiation for lithium-ion capacitors with high energy density[J]. *Small*, 2024, 20(30): 2401295. DOI:10.1002/smll.202401295.
- [42] 陈雷, 杨光伟, 马千里, 等. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 质量比对混合超级电容器性能影响的研究[J]. *汽车工艺与材料*, 2015(7): 65-68.
- CHEN L, YANG G W, MA Q L, et al. Study on the influence of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AC}$ mass ratio on the performance of hybrid supercapacitors[J]. *Automobile Technology & Material*, 2015(7): 65-68.
- [43] JIANG C H, ZHAO J, WU H Q, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /activated-carbon hybrid anodes prepared by *in situ* copolymerization and post- CO_2 activation for high power Li-ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 401: 135-141. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.08.103.
- [44] 王岩松, 陈顺, 范国栋, 等. 微过充下三元镍钴铝锂离子电池的老化机理[J]. *电池*, 2024, 54(2): 154-159. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2024.02.003.
- WANG Y S, CHEN S, FAN G D, et al. Aging mechanism of ternary NCA Li-ion battery under slight overcharge[J]. *Dianchi (Battery Bimonthly)*, 2024, 54(2): 154-159. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.02.003.