

超级电容器关键材料与器件专刊



## 基于预钠化NVP正极和干法AC负极的钠离子电容器

裴梦凡<sup>1</sup>, 樊智健<sup>1</sup>, 孙冉<sup>1</sup>, 蹇锡高<sup>1,2</sup>, 胡方圆<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>大连理工大学材料科学与工程学院; <sup>2</sup>大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 通过干法涂布工艺提高电极负载是一种提高钠离子电容器电化学性能的有效方法。然而, 当使用高负载干法活性炭(AC)电极作为负极时, 电极中的聚四氟乙烯(PTFE)黏结剂在低电势下的不可逆反应会造成钠损失。本工作以干法活性炭电极片为负极, 电化学预钠化的磷酸钒钠[Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NVP]为正极组装了高负载量的钠离子电容器, 并通过X射线衍射、扫描电镜、球差校正透射电子显微镜和恒流充放电测试等表征, 研究了预钠化的NVP正极在充放电过程中的补钠机制及其对钠离子电容器电化学的影响。结果表明, 在恒流充放电的过程中, NVP正极在1.6 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na)处的额外储钠平台比容量约为50 mAh/g, 通过电化学预钠化可以有效地激活该平台, 在有效补钠的同时提高了器件的AC电极负载量。当采用预钠化的NVP正极与负载为10 mg/cm<sup>2</sup>的AC负极组装钠离子电容器时, 基于正极活性物质质量的能量密度最大可达165 Wh/kg, 功率密度最大可达4.15 kW/kg。同时, 在50 C的电流密度下, 循环20000次后容量保持率为75%。本研究的正极预钠化策略有助于推动高性能钠离子电容器的应用。

**关键词:** 钠离子电容器; 干法电极; 预钠化; 活性炭; 磷酸钒钠

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0174

中图分类号: TM 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1660-11

## Pre-sodiated NVP cathode coupled with dry-coated AC anode for high-performance sodium ion capacitors

PEI Mengfan<sup>1</sup>, FAN Zhijian<sup>1</sup>, SUN Ran<sup>1</sup>, JIAN Xigao<sup>1,2</sup>, HU Fangyuan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** Enhancing electrode loading through dry coating is a promising strategy for improving the electrochemical performance of sodium-ion capacitors (SICs). However, when high-loading dry-processed activated carbon (AC) electrodes serve as anodes, the irreversible reaction of the polytetrafluoroethylene binder at low potentials causes considerable sodium loss. To address this issue, high-loading SICs were assembled in this work using a dry-processed AC anode paired with an electrochemically pre-sodiated sodium vanadium phosphate [Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NVP] cathode. The sodium compensation mechanism of the pre-sodiated NVP cathode during charge/discharge cycling and its influence on the electrochemical

收稿日期: 2026-02-27; 修改稿日期: 2026-03-26。

基金项目: 教育部中央高校青年教师科研创新能力支持项目 (ZYGXQNJSKYCXNLZCXM-M4); 国家自然科学基金优秀青年基金 (52222314); 大连市杰出青年科技人才项目 (2023RJ006)。

第一作者: 裴梦凡 (1998—), 男, 博士, 研究方向为高性能钠离子电容器, E-mail: peimengf@126.com; 通信作者: 胡方圆, 教授, 研究方向聚合物基电化学能源材料, E-mail: hufangyuan@dlut.edu.cn。

引用本文: 裴梦凡, 樊智健, 孙冉, 等. 基于预钠化NVP正极和干法AC负极的钠离子电容器[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1660-1670.

Citation: PEI Mengfan, FAN Zhijian, SUN Ran, et al. Pre-sodiated NVP cathode coupled with dry-coated AC anode for high-performance sodium ion capacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1660-1670.

performance of SICs were systematically investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, spherical aberration-corrected transmission electron microscopy, and galvanostatic charge/discharge measurements. The findings reveal that the NVP cathode displays an additional sodium storage plateau at 1.6 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) during galvanostatic cycling, delivering a specific capacity of approximately 50 mAh/g. Electrochemical pre-sodiation effectively activates this plateau, thereby compensating for sodium loss while increasing the practical loading of the AC electrode. The SIC assembled with the pre-sodiated NVP cathode and an AC anode at a high loading of 10 mg/cm<sup>2</sup> delivered a maximum energy density of 165 Wh/kg and a maximum power density of 4.15 kW/kg, calculated based on the cathode active material mass. Moreover, the device exhibited excellent cycling stability, retaining 75% of its initial capacity after 20,000 cycles at a current rate of 50 C. The cathode pre-sodiation strategy proposed herein offers a viable pathway for advancing the development of high-performance SICs.

**Keywords:** sodium ion capacitors; dry electrode; pre-sodiation; activated carbon; sodium vanadium phosphate

人工智能大模型的快速发展及图形处理单元 (GPU) 算力的持续提升, 正在重塑能源系统的设计需求<sup>[1-2]</sup>。以不间断电源 (UPS) 为核心的大功率供电系统急需更高的功率密度与容量, 以应对算力系统峰值运行带来的瞬时供电波动<sup>[3-4]</sup>。然而, 以锂离子电池和钠离子电池为代表的二次离子电池受限于响应速率和功率输出能力方面的问题, 难以满足 GPU 在电力尖峰场景下的快速供能需求<sup>[5-6]</sup>。相比之下, 超级电容器 (电双层电容器, EDLCs) 具有极高的功率密度、快速充放电特性和优异的循环寿命, 是理想的短时功率调节器件<sup>[7-8]</sup>。但由于其储能机制依赖电双层电荷吸附, 其能量密度通常较先进二次离子电池低一个数量级, 限制了其在高功率能源系统中的应用。

为弥补超级电容器与二次离子电池在能量密度与功率密度之间的差距, 混合离子电容器被提出并受到广泛关注<sup>[9-10]</sup>。该体系通过耦合电池型电极与电容型电极, 将法拉第氧化还原反应与电双层吸附储能机制结合, 在同一器件中实现了较高的能量密度与快速动力学响应<sup>[11-12]</sup>。其中, 钠离子电容器 (SICs) 因钠资源丰富、成本低廉及安全性较高而成为研究热点。根据正负极储能机理不同, 典型 SICs 主要包括两类体系: 电容型碳正极与预钠化电池型硬碳 (HC) 负极构成的活性炭 (AC) || HC 电容器, 以及电池型正极与电容型碳负极构成的磷酸钒钠 (NVP) || AC 电容器<sup>[13-15]</sup>。通过调控两极的

储能机制, 这两类体系能够在一定程度上实现能量密度与功率密度的协同优化。

在不改变电极材料本征性质的前提下, 提高活性物质在电极中的负载量是提升钠离子电容器能量密度最直接的策略。较高的面载量能够显著提高单位面积内电荷存储能力, 而黏结剂在高负载量电极构筑中起关键作用, 其既需要维持活性颗粒与导电组分之间的稳定电接触, 又需要保证电极与集流体之间的结构完整性<sup>[16]</sup>。聚四氟乙烯 (PTFE) 因其优异的黏附性和纤维化特性, 在干法涂布工艺中可在不需要溶剂的条件下构筑结构致密且高负载量的电极<sup>[17-18]</sup>。对于活性炭 (AC) 等高比表面积材料, 传统湿法涂布难以兼顾结构稳定与高面载量, 因此 PTFE 基干法工艺成为制备高负载量 AC 电极的重要方法<sup>[19-22]</sup>。然而, PTFE 在低电势环境下的电化学稳定性有限, 其可能与金属钠发生还原反应并导致链段断裂, 生成无定形碳和氟化钠, 从而引发不可逆容量损失并降低器件能量密度<sup>[23-24]</sup>。

为弥补 PTFE 在低电势下分解所导致的不可逆钠损失, 本工作以活性炭为负极、磷酸钒钠为正极构建钠离子电容器体系, 并通过电化学预钠化策略对 NVP 正极进行补钠。通过电化学测试确定了 NVP 的适宜预钠化放电电势; 随后系统研究了预钠化 NVP 在后续充放电过程中的钠释放行为及其补钠机制, 并评估了该过程对器件电化学性能的影响。结果表明, 经过预钠化处理后, 采用高面载量

干法AC负极与预钠化NVP正极组装的钠离子电容器在比容量和能量密度方面均显著提升。此外,该器件在高倍率条件下仍表现出优异的循环稳定性:在50 C电流密度下循环20000次后,容量保持率仍达到75%。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本研究所使用的磷酸钒钠、活性炭、导电炭黑(SP)、聚偏氟乙烯(PVDF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、羧甲基纤维素钠(CMC)以及聚四氟乙烯均由商业供应商(东莞市科路得新能源科技有限公司)直接提供,除非另有说明,所有材料在使用前均未进行额外处理。

### 1.2 电极制备

将NVP、PVDF和SP按质量比(93:3.5:3.5)分散于NMP中,充分搅拌形成均匀的浆料后涂覆于涂碳铝箔集流体表面,并在100°C真空烘箱中干燥过夜以去除残余溶剂。随后,经辊压和冲切得到所需尺寸的正极片。负极的湿法制备工艺与正极类似,但黏结剂替换为CMC与丁苯橡胶(SBR),溶剂为去离子水,活性物质、导电剂与黏结剂的质量比为90:5:5。干法负极采用PTFE作为黏结剂,活性物质、导电剂与黏结剂的质量比同样为90:5:5,通过干法涂布制备高负载量电极。在半电池测试中,NVP与AC电极的活性材料面负载量均为2~3 mg/cm<sup>2</sup>。用于全电池组装的NVP正极活性材料的负载量为7~8 mg/cm<sup>2</sup>;湿法AC负极与干法AC负极的活性材料负载量分别为5.5 mg/cm<sup>2</sup>和10 mg/cm<sup>2</sup>。

### 1.3 电容器组装

电化学测试采用CR2032型扣式电池。所有电池的组装与拆解均在高纯氩气手套箱中完成,其中水和氧的含量均低于0.01 mg/kg。NVP和AC半电池均以金属钠片为对电极和参比电极,电解液为1 mol/L NaPF<sub>6</sub>/乙二醇二甲醚(DME)溶液。电池封装后在40°C下静置12 h,以确保电解液充分浸润电极。Na||NVP和Na||AC半电池的测试电压范围分别为2~3.8 V和0.05~3 V。在组装钠离子电容器之前,首先对NVP正极进行电化学预钠化处理:以0.1 C电流密度将Na||NVP半电池恒流放电至截止电压1.0 V(vs. Na<sup>+</sup>/Na)后立即停止,无额外恒压放电过程。该电压窗口主要对应于Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

的转化过程,因此预钠化后NVP电极的化学式可近似表示为Na<sub>3+x</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(x≈1),即接近Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的状态。随后,拆解电池,取出预钠化后的NVP正极,并与干法AC负极组装成NVP||AC钠离子电容器,其工作电压范围为0~3.4 V。

### 1.4 性能测试

电极形貌采用Tescan公司CLARA型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征,预钠化NVP的晶格结构通过JEOL公司JEM-ARM300F2型球差校正透射电子显微镜观察,晶体结构采用Rigaku公司SmartLab 9 kW型X射线衍射仪(XRD)进行分析。电化学性能通过恒流充放电(GCD)测试评估,用于研究预钠化前后NVP正极与AC负极中钠离子的嵌入/脱出行为。所有电化学测试均在蓝电电池测试系统上完成。

## 2 结果与讨论

为提高钠离子电容器的能量密度,必须提升电极的面容量,而这直接依赖于活性材料的面负载量。对以AC为负极的体系而言,其高比表面积特性使电极在不同涂布工艺下的成膜行为和可实现负载量存在显著差异。如图1(a)所示,采用湿法涂布工艺制备的AC电极,其最大面负载量约为5 mg/cm<sup>2</sup>,对应的面容量不足1 mAh/cm<sup>2</sup>,难以与商业化NVP正极实现容量匹配。这主要源于湿法浆料体系中溶剂挥发引起的结构塌陷与孔隙收缩,从而限制了厚电极的稳定构建。相比之下,干法涂布工艺更易实现高负载量电极的构筑。当AC负载量提升至10 mg/cm<sup>2</sup>时,其在NVP||AC钠离子电容器中的面容量可达1.5 mAh/cm<sup>2</sup>,明显优于湿法电极,为提升器件能量密度提供了结构基础。

为系统比较湿法与干法AC负极的电化学行为,在相同负载条件下,在0.05~3 V电压窗口内进行了Na||AC半电池的首次充放电测试,结果如图1(b)、(c)所示。湿法AC电极表现出较好的容量可逆性,其首圈库仑效率(ICE)为80.2%。相比之下,干法AC电极的ICE仅为58.5%,但在第二圈循环后,其库仑效率迅速提升至99.5%。这一现象源于首次放电过程中,当电势下降至1.2 V时,电极中的PTFE黏结剂开始与Na发生反应,导致不可逆钠消耗,该副反应仅发生于首圈放电阶段。值得注意的是,PTFE的分解并未显著影响AC的实际储钠能

力。干法 AC 电极的比容量为 146 mAh/g，与湿法体系相当，表明活性材料本身的电化学性能未受到明显损伤。差分电容 ( $dQ/dV$ ) 曲线进一步验证了上述机理。如图 1(d) 所示，干法 AC 在 Na||AC 半电池中前两圈的差分电容曲线显示，首圈放电过程中在 1.2 V 处出现明显峰值，对应 PTFE 的电化学分

解反应；而该峰在第二圈完全消失，说明随着首次深度放电的完成，PTFE 已基本与 Na 反应完全，后续循环中不再出现额外不可逆反应。综上，干法 AC 电极虽然能够实现更高面负载量和更高面容量，但其首圈不可逆钠损失显著增加，这一问题在高能量密度钠离子电容器体系中尤为关键。

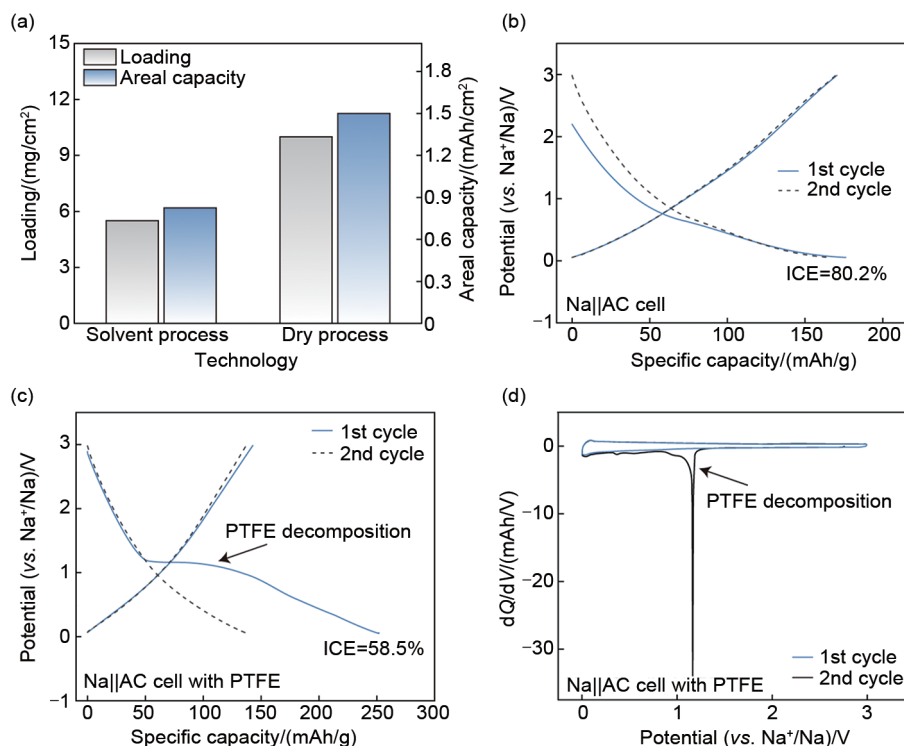


图 1 (a) 不同涂布工艺的 AC 的负载量和面容量；Na||AC 半电池的比容量-电压曲线 (b) 湿法 AC 电极、(c) 干法 AC 电极；(d) 干法 AC 电极的差分电容曲线

Fig. 1 (a) the mass loading and areal capacity of AC with different coating processes, specific capacity-voltage curves of Na||AC half-cell, (b) wet AC electrode and (c) dry AC electrode, (d) differential capacitance curve of dry AC electrode

在钠离子电池体系中，当 NVP 作为正极材料时，其常规充放电电势窗口为 2.5~3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na)。图 2(a) 给出了 NVP 正极在该电压区间，以 0.1 C 电流密度 (1 C=110 mAh/g) 进行首圈充放电的电压曲线。可以观察到，在约 3.4 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na) 处存在明显的储钠平台，对应两个 Na<sup>+</sup> 的可逆脱嵌过程，实现 Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 与 NaV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Na<sub>1</sub>VP) 间的相转变。当进一步将电压窗口拓展至 0~3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na) 时，NVP 在低电势区域出现两个额外的储钠平台，分别位于 1.6 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na) 和 0.4 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na) 附近，对应于 Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 Na<sub>5</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 之间的连续相转化。图 2(b) 所示的首圈充放电曲线表明，Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

→Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的转化可提供约 50 mAh/g 的额外容量，而 Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>→Na<sub>5</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的转化可进一步贡献约 40 mAh/g 的额外容量。这部分低电势储钠容量可作为可调控的钠源，通过预钠化过程补偿干法 AC 负极中 PTFE 首圈分解所造成的不可逆钠损失。

为确定合理的预钠化电势窗口，对 Na||NVP 半电池在不同放电截止电压 (2.0 V、1.5 V、1.0 V、0.5 V 和 0 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na)) 下的库仑效率 (CE) 进行了测试，如图 2(c) 所示。随着放电截止电压降低，平均 CE 呈逐渐下降趋势。当截止电压高于 1.0 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na) 时，CE 始终保持在 97% 以上，表明反应具有较好的可逆性；而当截止电压降至 0.5 V (vs. Na<sup>+</sup>/

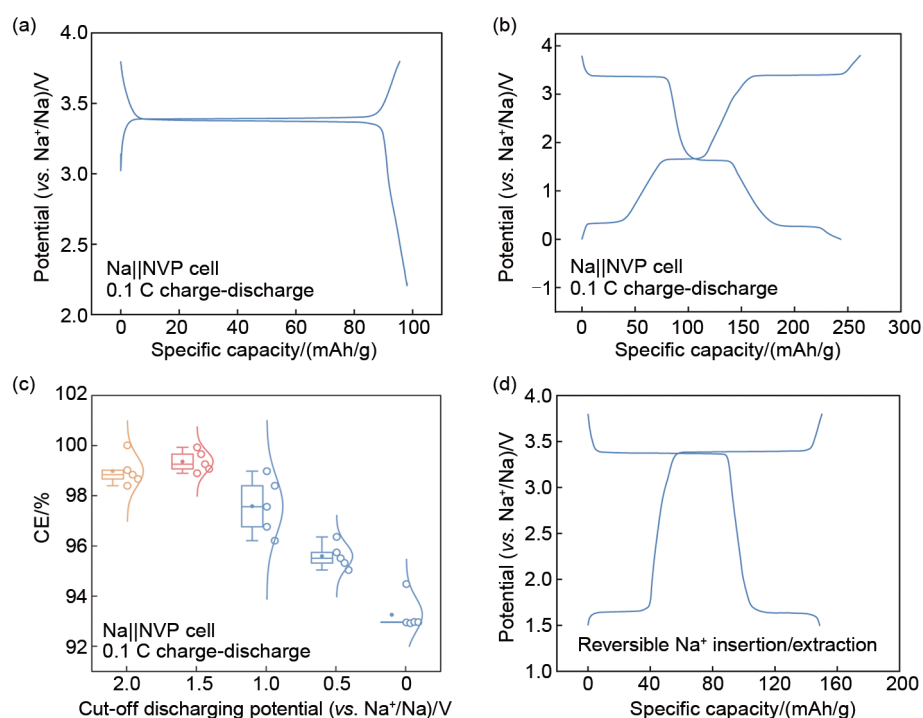


图2 在0.1 C电流密度下NVP正极在不同电势窗口下的比容量-电压曲线 (a) 电势窗口为2~3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na); (b) 电势窗口为0~3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na); (c) 不同截止电压下的NVP正极的库仑效率; (d) 电势窗口为1.5~3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na)的NVP正极的比容量-电压曲线

Fig. 2 Specific capacity-voltage curves of the NVP cathode at 0.1 C under different potential windows (a) 2—3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na), (b) 0—3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na), (c) Coulombic efficiency of the NVP cathode at different cutoff voltages, (d) Specific capacity-voltage curves of the NVP cathode within the 1.5—3.8 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na) window

Na)和0 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na)时, CE分别下降至95.6%和93.5%,说明低电势区域存在明显的不可逆副反应。这一现象很可能源于PVDF黏结剂在低电势下与Na反应。综合考虑钠离子可逆脱嵌行为与副反应,本研究将预钠化放电截止电压设定为1.0 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na) [图2(d)],以实现额外储钠平台的有效引入,同时避免过度预钠化对电极结构的破坏。

通过电化学放电方式对NVP正极进行预钠化处理,得到预钠化的NVP(记为PNVP)。图3(a)显示,预钠化前后电极的形貌保持完整,且首次充电至3.8 V后,未观察到颗粒破碎或结构塌陷,表明所选电势窗口材料具有良好的结构稳定性。为进一步分析局域结构变化,采用球差校正透射电子显微镜进行原子尺度表征。图3(b)中可见约0.63 nm的晶格条纹,对应PNVP的(012)晶面。相比文献中报道的Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的(012)晶面间距(0.60~0.61 nm),该晶面间距略有增大,表明预钠化过程中Na<sup>+</sup>的进一步嵌入引起了晶格膨胀。选区电子衍射图中同时出现(104)、(1 $\bar{2}$ 0)、(1 $\bar{2}$ 0)和(1 $\bar{0}$ 4)等晶面衍射斑点,说明材料仍保持良好的钠

离子超快离子导体型(NASICON)晶体结构,表明预钠化过程属于拓扑保持反应。XRD结果进一步验证了结构演变。如图3(c)所示,PNVP在30.8°、33.1°和36.1°处出现新的衍射峰,表明形成了富钠相Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。因此,PNVP中出现Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>与Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>两相共存的结构特征,与约1.6 V (vs. Na<sup>+</sup>/Na)处出现的额外储钠平台相对应,证明预钠化过程成功引入了可释放钠源。

为评估预钠化对电化学性能的影响,将PNVP与NVP分别与Na金属组装为半电池,并在1 C条件下进行循环测试。如图4(a)所示,两者均可稳定循环100圈,容量保持率分别为99%和98.4%,说明预钠化过程未破坏材料结构。倍率性能测试结果[图4(b)]显示,两者在不同电流密度下的容量变化趋势几乎一致,表明预钠化对动力学性能影响有限。NVP在0.5~100 C电流密度下的充放电曲线如图4(c)所示,其可逆容量从108.7 mAh/g(0.5 C)逐步下降至96 mAh/g(100 C),展现出优异的高倍率性能。图4(d)进一步揭示了PNVP的工作机理:在首次充放电过程中,PNVP在约1.6 V处开始转化

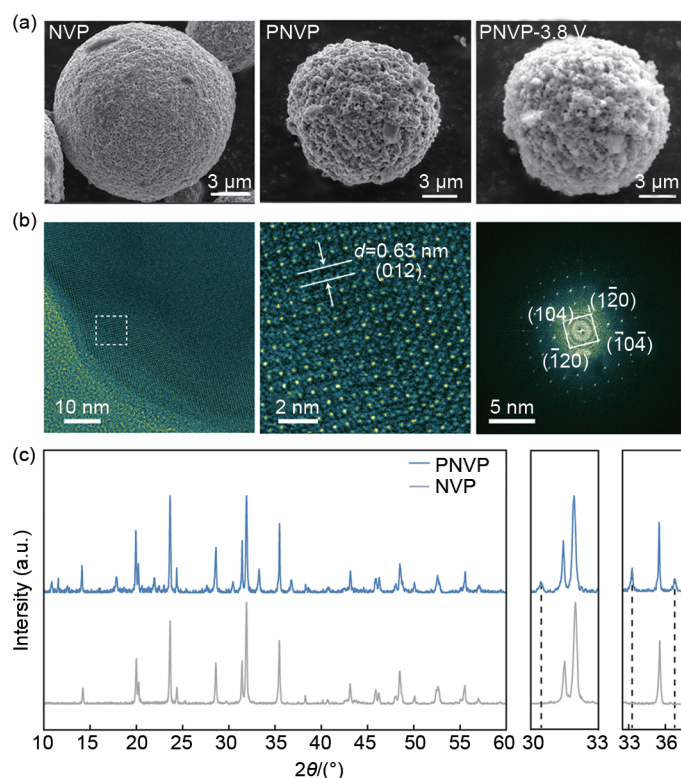


图 3 (a) NVP 和充电至 3.8 V 前后 PNVP 的扫描电镜图; (b) PNVP 的球差电镜图; (c) NVP 和 PNVP 的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 (a) Scanning electron microscope images of NVP and PNVP, (b) spherical aberration-corrected transmission electron microscope images of PNVP, (c) X-ray diffraction patterns of NVP and PNVP

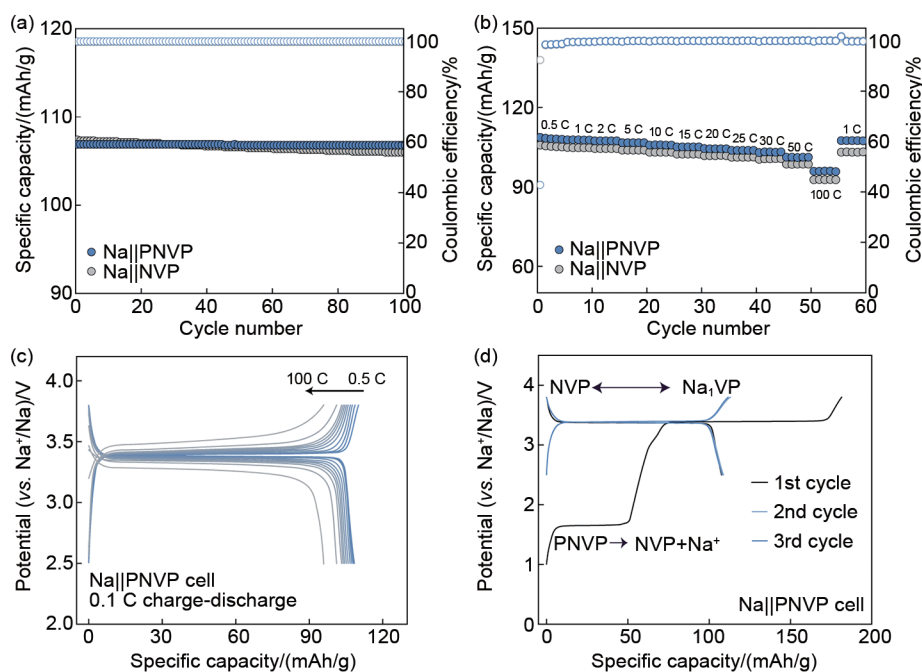


图 4 (a) 1 C 电流密度下 PNVP 和 NVP 正极的循环性能; (b) PNVP 和 NVP 正极的倍率性能; (c) 预钠化后不同电流密度下的 PNVP 正极的比容量-电压曲线; (d) PNVP 正极比容量-电压曲线

Fig. 4 (a) Cycling performance of the PNVP and NVP cathodes at 1 C, (b) rate performance of the PNVP and NVP cathodes, (c) specific capacity-voltage curves of the PNVP cathode at different current densities after pre-sodiation, (d) specific capacity-voltage curves of the PNVP cathode

为NVP，并释放额外 $\text{Na}^+$ ，用于补偿PTFE分解造成的钠损失；在随后的循环中，电极在2.5~3.8 V区间进行 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 之间的可逆转化，稳定工作。因此，如图5所示，NVP的正

常工作电势为2.5~3.8 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ )，而1.0~1.5 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ )为适宜的预钠化区间，既能激活额外储钠平台，又可避免过度预钠化引起的结构损伤。

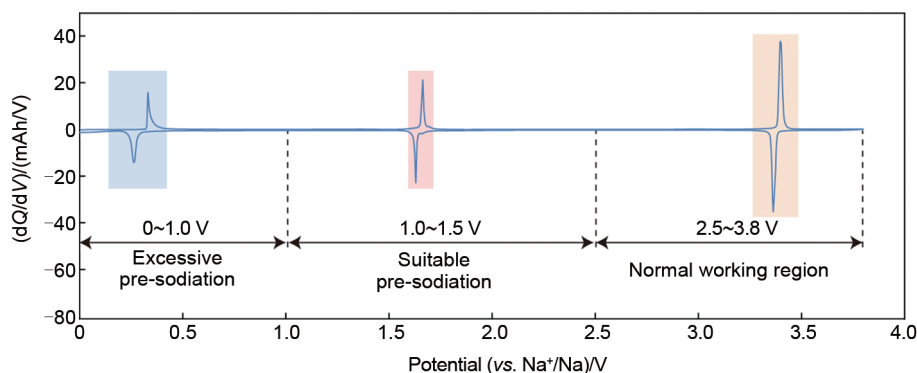


图5 在0~3.8 V电势窗口下NVP正极的差分电容曲线

Fig. 5 Differential capacitance curves of the NVP cathode within the 0—3.8 V potential window

如图6(a)、(b)所示，为验证PTFE在低电位条件下的分解行为，对AC电极循环前后进行了X射线光电谱(XPS)表征。循环前，C 1s在约292 eV处出现典型的 $(\text{CF}_2)_n$ 特征峰，F 1s在约689 eV处对应C—F键。循环后，该 $(\text{CF}_2)_n$ 峰消失，同时出现 $\text{CF}_2\text{—CH}_2$ 相关峰，表明C—F键发生断裂并伴随碳结构重构。此外，F 1s谱图中在约684.8 eV处出现新的特征峰，可归属于NaF，说明PTFE在还原条件下分解生成NaF及碳基物种。该过程会消耗 $\text{Na}^+$ 并参与固体电解质界面膜(SEI)的形成，从而导致不可逆钠损失。

随后，将预钠化前后的NVP正极与面负载量为 $10 \text{ mg/cm}^2$ 的干法AC负极组装成钠离子电容器，并测试其电化学性能。图7(a)、(b)显示，PNVP||AC电容器的开路电压为-1.19 V，而NVP||AC开路电压为0.02 V，表明预钠化有效降低了正极电势。充电过程中在约2.2 V处出现平台，对应AC负极中PTFE的分解反应。由于PNVP提供了额外的钠源，PNV||AC在首圈循环后仍可获得 $102.9 \text{ mAh/g}$ 的放电容量和约1.5 V的平均放电电压；相比之下，NVP||AC因不可逆的钠损失，其容量和电压分别下降至 $66.9 \text{ mAh/g}$ 和1.18 V。倍率性能测试[图7(c)]表明，PNVP||AC在0.1~100 C下的容量分别为 $101.6 \text{ mAh/g}$ 、 $99.2 \text{ mAh/g}$ 、 $96.9 \text{ mAh/g}$ 、 $95.1 \text{ mAh/g}$ 、 $92.6 \text{ mAh/g}$ 、 $86.8 \text{ mAh/g}$ 、 $74.4 \text{ mAh/g}$ 、 $50.7 \text{ mAh/g}$ 、 $25 \text{ mAh/g}$ 和 $1.4 \text{ mAh/g}$ 。基于正极活

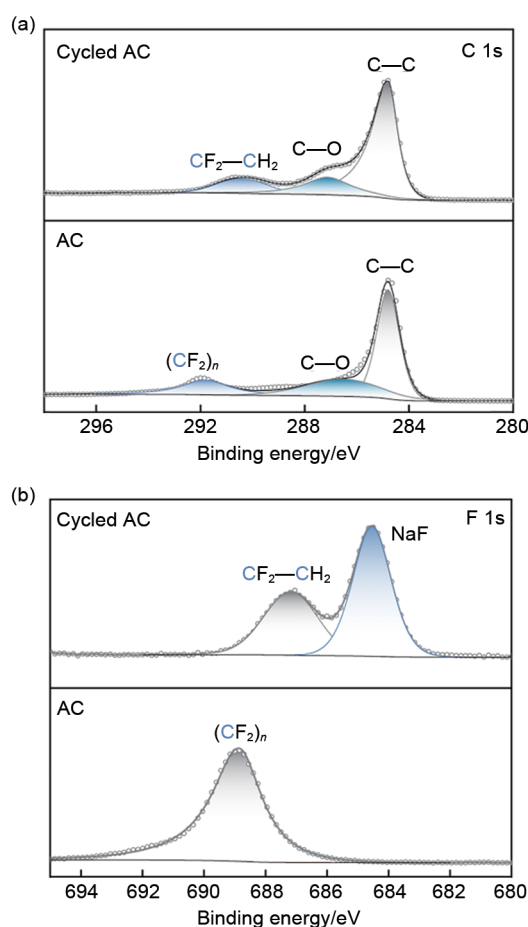


图6 (a) 循环前后AC负极的C 1s高分辨谱；(b) 循环前后AC负极的F 1s高分辨谱

Fig. 6 (a) High-resolution C 1s spectra, (b) high-resolution F 1s spectra

性物质计算, 器件最大能量密度和功率密度分别达到 165 Wh/kg 和 4.15 kW/kg。在低电流密度 (0.1~10 C) 下, 由于正负极动力学匹配, 容量保持率超过 85%; 当电流密度高于 10 C 时, 受限于 NVP 中  $\text{Na}^+$  脱嵌动力学, 容量逐渐下降。特别是在 20 C 条件下, 器件仅需约 75 s 即可完成充电, 其能量密度仍达 65.18 Wh/kg, 对应功率密度为 3.13 kW/kg (均基于正极活性物质质量得到)。循环寿命测试 [图 7(d)] 进一步证明了预钠化的有效性。在 0~3.4 V、50 C 条件下, 未预钠化的 NVP||AC 电容器容量仅为 4.6 mAh/g; 而 PNVP||AC 在相同条件下容量可达到 25 mAh/g, 并在 20000 圈后仍保持 75% 的容量, 展现出优异的高倍率长循环稳定性。同时, 为进一步评估电极/电解液界面的稳定性, 图中补充给出了对应的库仑效率变化曲线。结果表明, 在整个循环过程中器件的平均库仑效率为 99%, 说明体系中副反应受到有效抑制, 电极/电解液界面具有良好的稳定性。这一结果与其稳定的容量输出相一致, 表明器件具有高度可逆的储能行为。

为进一步探究预钠化对体系动力学行为的影响, 在器件电化学性能分析之后, 对材料及器件的扩散动力学和界面特性进行了系统表征。首先, 通过恒电流间歇滴定技术 (GITT) 测试对比了预钠化前后 NVP 电极的  $\text{Na}^+$  扩散行为。如图 8(a)、(b) 所示, 预钠化前后 NVP 的  $\text{Na}^+$  扩散系数均在  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  量级, 且未观察到明显变化, 表明预钠化过程并未显著改变材料的本征离子扩散动力学。进一步地, 通过电化学阻抗谱 (EIS) 对 NVP 与 PNVP 电极在循环前后的电荷传输特性进行了分析 [图 8(c)]。结果表明, 预钠化前后 NVP 电极的电荷转移电阻变化较小, 即使在循环 100 圈后, 其阻抗仍保持相近水平, 说明预钠化并未显著影响 NVP 材料的本征电荷传输动力学。相比之下, AC 电极在预钠化后表现出明显降低的界面阻抗, 尤其是 SEI 相关阻抗明显减小。这一现象可归因于 PTFE 在低电位下分解生成 NaF, 从而形成富集 NaF 的 SEI 层。该 SEI 层具有更高的结构稳定性和更优的离子传输特性, 有助于降低界面阻抗并抑制副反应 [图 8(d)]。

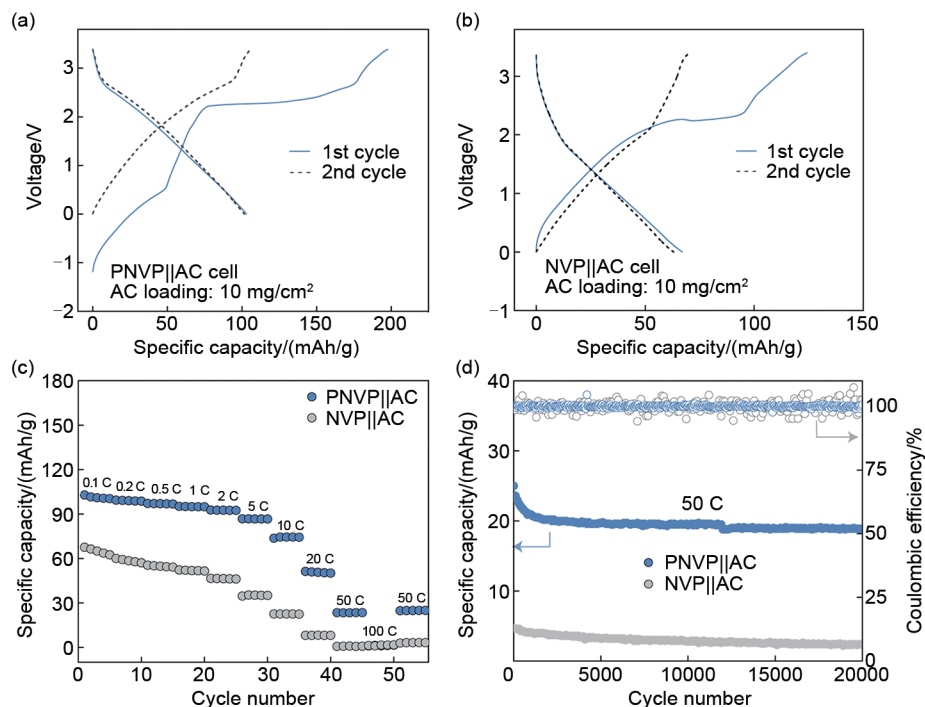


图 7 (a) PNVP||AC 电容器在 0.1 C 电流密度下的比容量-电压曲线; (b) NVP||AC 电容器的比容量-电压曲线; (c) PNVP||AC 和 NVP||AC 电容器的倍率性能; (d) PNVP||AC 和 NVP||AC 电容器在 50 C 电流密度下的循环性能以及对应的库仑效率

Fig. 7 (a) Specific capacity-voltage curves of the PNVP||AC capacitors at a current density of 0.1 C, (b) specific capacity-voltage curves of the NVP||AC capacitor, (c) rate performance of the PNVP||AC and NVP||AC capacitors, (d) cycling performance of the PNVP||AC and NVP||AC capacitors with corresponding Coulombic efficiency at a current density of 50 C

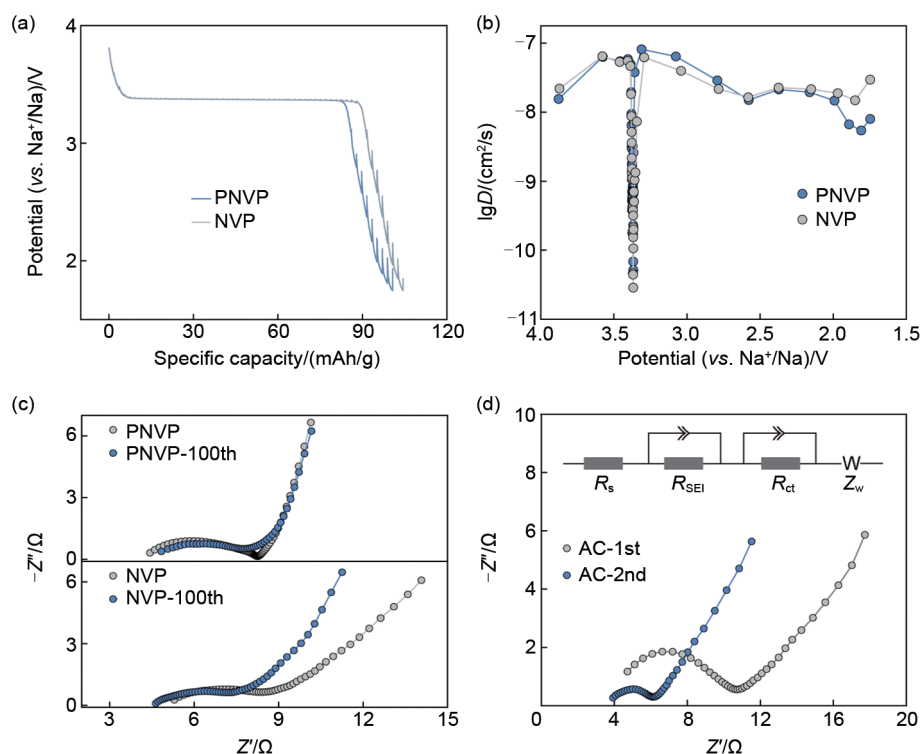


图8 (a) NVP和PNVP的GITT曲线; (b) NVP和PNVP的钠离子扩散系数; (c) NVP和PNVP在循环100圈前后的EIS; (d) AC电极的EIS谱, 其中 $R_s$ 、 $R_{SEI}$ 和 $R_{ct}$ 分别代表欧姆电阻、SEI电阻和电荷转移电阻  
 Fig. 8 (a) GITT profiles of NVP and PNVP, (b)  $\text{Na}^+$  diffusion coefficients of NVP and PNVP, (c) EIS spectra of NVP and PNVP before and after 100 cycles, (d) EIS spectra of AC electrodes, where  $R_s$ ,  $R_{SEI}$  and  $R_{ct}$  represent the ohmic resistance, SEI resistance, and charge-transfer resistance, respectively

为进一步探究器件在长循环后的结构稳定性, 分别对循环500圈后的PNVP||AC的正负极进行了SEM表征[图9(a)]。结果显示, 循环后两种电极材料的颗粒形貌均未发生明显变化, 未观察到明显的颗粒破碎或结构塌陷, 说明预钠化过程及后续循环对材料整体结构影响较小。该结果表明PNVP和AC在高倍率长循环过程中具有良好的结构稳定性, 有助于维持器件的长期循环稳定性。在器件层面,

PNVP||AC器件表现出更低的整体阻抗, 并在循环100圈后仍维持较低阻抗水平, 说明其界面稳定性和电荷传输特性优于NVP||AC器件[图9(b)]。上述结果表明, 预钠化过程并未明显改变NVP的本征扩散动力学和电荷转移行为, 而PNVP||AC器件在高倍率下性能的提高主要归因于Na补偿效应以及界面稳定性的提升, 从而有效减弱极化, 而非源于扩散动力学的显著增强。

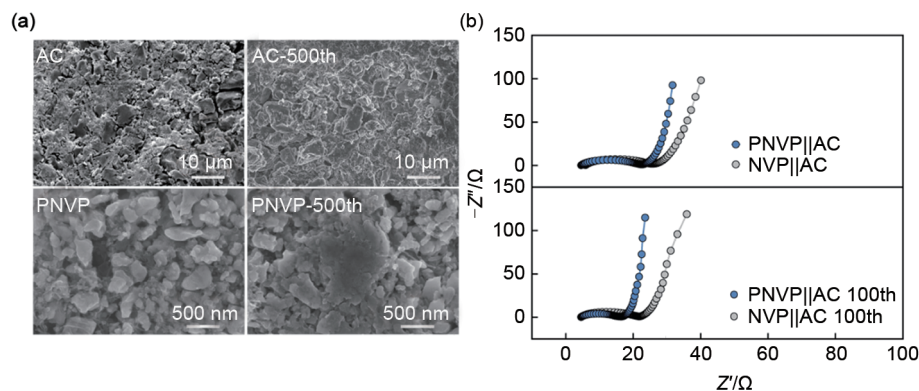


图9 (a) 循环前后PNVP||AC电容器正负极的SEM形貌; (b) 循环前后NVP||AC和PNVP||AC电容器的EIS谱  
 Fig. 9 (a) SEM images of the cathode and anode, (b) EIS spectra of the capacitors

### 3 结论

通过电化学预钠化对NVP正极进行补钠,并系统研究了不同放电截止电势下NVP的电化学性能。结果表明,在优化的预钠化条件下,NVP正极形成的额外储钠平台能够有效弥补干法AC负极中PTFE首圈分解造成的不可逆钠损失,从而提升器件的容量与能量密度。将高负载量干法AC负极与预钠化NVP正极组装成钠离子电容器,相比未预钠化的NVP||AC器件,其比容量显著提升,同时能量密度和功率密度分别提升至165 Wh/kg和4.15 kW/kg(基于正极活性物质质量)。在50 C电流密度下循环20000圈后,容量保持率仍达75%。本研究表明,通过对NVP正极进行预钠化,可有效补偿高负载量干法AC负极的钠损失,明显改善NVP||AC电容器的电化学性能,为高能量密度、大容量钠离子电容器的研发提供了理论支撑。

### 参考文献

- [1] GULRAIZ A, AL BASTAKI A J, MAGAMAL K, et al. Energy advancements and integration strategies in hydrogen and battery storage for renewable energy systems[J]. *iScience*, 2025, 28(3): 111945. DOI:10.1016/j.isci.2025.111945.
- [2] LI Y Z, DING Y Z, HE S Y, et al. Artificial intelligence-based methods for renewable power system operation[J]. *Nature Reviews Electrical Engineering*, 2024, 1(3): 163-179. DOI: 10.1038/s44287-024-00018-9.
- [3] 彭鹏, 赵宇鑫, 李福, 等. 数据中心储能型不间断电源系统及其控制技术[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(5): 1574-1583. PENG P, ZHAO Y X, LI F, et al. Energy storage type of UPS and its control method in Internet data centers[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(5): 1574-1583.
- [4] ALE L, ZHANG N, KING S A, et al. Empowering generative AI through mobile edge computing[J]. *Nature Reviews Electrical Engineering*, 2024, 1(7): 478-486. DOI: 10.1038/s44287-024-00053-6.
- [5] HU Y J, WU M M, CHI F Y, et al. Ultralow-resistance electrochemical capacitor for integrable line filtering[J]. *Nature*, 2023, 624(7990): 74-79. DOI:10.1038/s41586-023-06712-2.
- [6] KANG B, CEDER G. Battery materials for ultrafast charging and discharging[J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 190-193. DOI:10.1038/nature07853.
- [7] XIAO C L, WANG H G, USISKIN R, et al. Unification of insertion and supercapacitive storage concepts: Storage profiles in titania [J]. *Science*, 2024, 386(6720): 407-413. DOI: 10.1126/science.adi5700.
- [8] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6037): 1537-1541. DOI:10.1126/science.1200770.
- [9] JEŹOWSKI P, CROSNIER O, DEUNF E, et al. Safe and recyclable lithium-ion capacitors using sacrificial organic lithium salt[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(2): 167-173. DOI: 10.1038/nmat5029.
- [10] SIMON P, GOGOTSI Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(11): 1151-1163. DOI:10.1038/s41563-020-0747-z.
- [11] LIU S Y, CHENG H T, MAO R Y, et al. Designing zwitterionic gel polymer electrolytes with dual-ion solvation regulation enabling stable sodium ion capacitor (adv. energy mater. 18/2023) [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(18): 2370072. DOI: 10.1002/aenm.202370072.
- [12] PEI M F, JIN X, MAO R Y, et al. Decoupling self-matching effect between cathode and anode in hybrid electrochemical capacitors [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(32): 2507061. DOI: 10.1002/adma.202507061.
- [13] YAN Z R, FAN S C, SONG Y T, et al. Scaleup sodium-ion capacitor ah-level pouch cells enable 100 C ultrafast charging capabilities[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(3): e18339. DOI:10.1002/anie.202518339.
- [14] PEI M F, LIU D M, JIN X, et al. Na<sub>2</sub>S *in-situ* infiltrated in activated carbon as high-efficiency presodiation additives for sodium ion hybrid capacitors[J]. *Carbon Neutralization*, 2024, 3(3): 461-470. DOI:10.1002/cnl2.127.
- [15] FAN S C, YAN Z R, WANG B H, et al. Unlocking limited electric double-layer capacity via electrochemically-driven continuous partial desolvations in carbon nanopores[J]. *Nature Communications*, 2026, 17: 363. DOI:10.1038/s41467-025-66433-0.
- [16] BUQA H, HOLZAPFEL M, KRUMEICH F, et al. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 617-622. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.073.
- [17] MA F F, ZHANG N, WEI X, et al. Blend-electrospun poly(vinylidene fluoride)/polydopamine membranes: Self-polymerization of dopamine and the excellent adsorption/separation abilities[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14430-14443. DOI: 10.1039/c7ta02845h.
- [18] LI Y X, WU Y J, WANG Z X, et al. Progress in solvent-free dry-film technology for batteries and supercapacitors[J]. *Materials Today*, 2022, 55: 92-109. DOI:10.1016/j.mattod.2022.04.008.
- [19] TAO R M, STEINHOFF B, SUN X G, et al. High-throughput and high-performance lithium-ion batteries via dry processing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144300. DOI:10.1016/j.cej.2023.144300.
- [20] CHOI N S, HA S Y, LEE Y, et al. Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2015, 6(2): 35-49. DOI: 10.5229/jecst.2015.6.2.35.
- [21] GAO S Y, SU Y F, BAO L Y, et al. High-performance LiFePO<sub>4</sub>/C electrode with polytetrafluoroethylene as an aqueous-based

- binder[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 298: 292-298. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.074.
- [22] TAO R M, STEINHOFF B, SAWICKI C H, et al. Unraveling the impact of the degree of dry mixing on dry-processed lithium-ion battery electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 580: 233379. DOI:10.1016/j.jpowsour.2023.233379.
- [23] WEI Z Q, KONG D W, QUAN L J, et al. Removing electrochemical constraints on polytetrafluoroethylene as dry-process binder for high-loading graphite anodes[J]. *Joule*, 2024, 8 (5): 1350-1363. DOI:10.1016/j.joule.2024.01.028.
- [24] LI G B, XUE R J, CHEN L Q. The influence of polytetrafluoroethylene reduction on the capacity loss of the carbon anode for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 90(1/2/3/4): 221-225. DOI:10.1016/S0167-2738(96)00367-0.