

超级电容器关键材料与器件专刊



高倍率赝电容储钠材料与钠离子电容器

燕泽锐, 魏湫龙

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 赝电容储钠材料凭借高比容量和高倍率性能的综合电化学特性, 对实现兼具高功率与高能量密度的钠离子电容器具有重要应用价值。本文系统综述了赝电容材料的电荷存储机制、电化学性能及其动力学特性, 并总结了基于赝电容储钠材料所组装钠离子电容器的研究进展。重点围绕钛基、钒基、锰基等典型赝电容储钠材料的储钠机制、结构调控与电化学性能之间的构效关系展开讨论, 深化对赝电容材料“储钠机制-性能协同”规律的理解, 创新提出了“高容量电池型正极-高倍率赝电容负极”的新型混合器件设计方案, 进而推动实现钠离子电容器在高功率密度下的高能量密度以及长循环寿命性能。最后, 面向未来高功率需求场景, 对高性能钠离子电容器的产业化发展方向作出展望。

关键词: 赝电容; 钠离子电容器; 反应机制; 高倍率

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0168

中图分类号: TM 911; TM 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1797-15

High rate pseudocapacitive materials toward sodium-ion capacitors

YAN Zerui, WEI Qiulong

(Collage of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Pseudocapacitive sodium ion storage materials, characterized by their combined high specific capacity and superior rate capability, are of significant value for the realization of sodium-ion capacitors with both high power and high energy density. This review systematically summarizes the charge storage mechanisms, electrochemical performance, and kinetic characteristics of pseudocapacitive materials, and provides an overview of the research progress in sodium-ion capacitors assembled using pseudocapacitive materials. The discussion primarily focuses on the structure-activity relationships between sodium ion storage mechanisms, structural regulation, and electrochemical performance in typical pseudocapacitive materials such as titanium-based, vanadium-based, and manganese-based. By deepening the understanding of the "sodium ion storage mechanism-performance synergy" in pseudocapacitive materials, this review innovatively proposes an advanced hybrid device design that couples high capacity battery-type positive electrodes with high-rate pseudocapacitive negative electrodes, thereby promoting the achievement of high energy

收稿日期: 2026-02-26; 修改稿日期: 2026-03-31。

基金项目: 国家自然科学基金 (22479123, 22179113)。

第一作者: 燕泽锐 (1999—), 女, 博士研究生, 研究方向为高性能钠离子电容器的设计开发, E-mail: 20720240156369@stu.xmu.edu.cn; 通信作者: 魏湫龙, 副教授, 研究方向为高比能与高功率电化学储能材料与器件, E-mail: qlwei@xmu.edu.cn。

引用本文: 燕泽锐, 魏湫龙. 高倍率赝电容储钠材料与钠离子电容器[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1797-1811.

Citation: YAN Zerui, WEI Qiulong. High rate pseudocapacitive materials toward sodium-ion capacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1797-1811.

density at high power densities and long cycle life in sodium-ion capacitors. Finally, an outlook on the future industrialization of high-performance sodium-ion capacitors is presented, targeting the demands of high-power application scenarios.

Keywords: pseudocapacitance; sodium-ion capacitor; reaction mechanism; high-rate capability

随着全球双碳战略与智能化浪潮的蓬勃发展,人工智能数据中心(artificial intelligence data center, AIDC)、新能源汽车快充与智能电网调频等高功率密度、高动态响应场景对储能技术提出了前所未有的新挑战^[1-3]。储能技术通过能量的存储与释放可将间歇性可再生能源转化为稳定与安全输出的电力,是智能电网关键支撑技术。构网型储能系统为新能源并入电网提供调峰、调频、备用、黑启动及需求响应等多样化服务,是提升电力系统灵活性、经济性与安全性的核心手段^[4]。面对AIDC等场景中毫秒级、兆瓦级的瞬时功率剧烈波动,储能系统不仅需要具备大容量能量存储能力,对功率响应速度、循环寿命及安全性也提出了极致要求^[5]。

锂离子电池(lithium-ion battery, LIB)或钠离子电池(sodium-ion battery, SIB)受限于缓慢的离子扩散速率与巨大的电压迟滞,在应对瞬时巨量功率冲击、频繁尖峰负荷以及超长循环寿命需求时,面临着功率不足、循环寿命衰减加剧的问题,甚至存在潜在的热失控风险^[6-10]。特别是在AIDC这类应用场景中,算力集群的功耗呈现剧烈的“锯齿状”波动,图形处理器(graphics processing unit, GPU)可在极短时间内产生兆瓦级的功率需求变化,这对储能系统的动态响应能力构成了严峻挑战^[1,4]。超级电容器(supercapacitor, SC)作为功率型储能器件,能够高效、快速地吸收或释放这些瞬态功率,但其能量密度低是长期制约其发展的瓶颈^[11-13]。混合离子电容器(hybrid ion capacitor, HIC)^[14]包括锂离子电容器(lithium-ion capacitor, LIC)^[15-16]和钠离子电容器(sodium-ion capacitor, SIC)^[14],通过引入高比容量的电池型反应提升器件的整体能量密度,为电化学储能系统提供了兼具能量与功率的解决方案(图1)。但是由于锂资源稀缺(地壳丰度约0.0017%)、分布不均且价格波动剧烈,其难以完全支撑全球能源转型对储能系统亿千瓦级时的装机需求^[17]。相比之下,钠资源丰富(地壳丰度约2.3%)且分布广泛,为构建低成本、

可持续的电化学储能体系提供了战略性的资源基础^[18-19]。然而,基于法拉第电荷转移反应的电池型储钠材料仍面临因钠离子嵌入/脱出受扩散限制导致材料倍率性能差的问题。通过利用赝电容反应独特的快速反应动力学优势,突破钠离子储能材料倍率性能差的瓶颈,能够获得兼具高功率、高能量、长寿命、低成本的钠离子电容器。

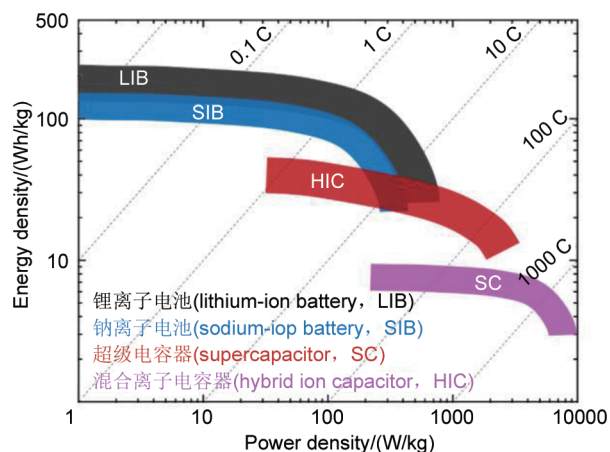


图1 锂离子电池(LIB)、钠离子电池(SIB)、超级电容器(SC)、混合离子电容器(HIC)的拉贡图

Fig. 1 Typical Ragone plots of lithium-ion battery (LIB), sodium-ion battery (SIB), supercapacitors (SC), and hybrid ion capacitor (HIC)

本文通过梳理赝电容反应机理以及相关动力学分析方法,简要综述了赝电容材料的电化学储钠机理及其用于钠离子电容器的相关研究进展。首先,详细介绍了赝电容反应机理、电化学行为及反应动力学特性,系统性探讨了赝电容型关键正负极材料,包括钛基、钒基、锰基等赝电容储钠材料在储钠机理、结构设计与性能上的重要突破。其次,全面总结了基于赝电容储钠机制衍生出的新型钠离子混合电容器,包括赝电容型负极||双电层电容型正极、赝电容型负极||电池型正极以及电池型负极||赝电容型正极的三种构型。最后,提出了钠离子电容器应用于功率型储能场景(如大规模AIDC及大

规模储能体系)的一些思考和展望。

1 赝电容储钠反应机理

基于法拉第反应的电化学储钠机理主要包括电池型反应和赝电容反应^[20]。电池型反应的特点是基于一相变反应,并伴随着电极材料的体相内部化学价态变化[图2(a)]。赝电容反应涉及快速的法拉第电荷转移且无晶体学相变,这与具有相变和半无限扩散特征的电池型插层不同^[20]。赝电容储钠主要包括欠电位沉积、表面氧化还原赝电容和嵌入型赝电容。由于关于欠电位沉积储钠的报道较少,本综述仅涉及表面氧化还原赝电容和嵌入型赝电容机理。表面氧化还原赝电容[图2(b)]一般指基于法拉第氧化还原反应发生在活性材料表面/近表面(数纳米内)的有限区域,钠离子能够快速吸附/脱附在电极材料的表面,并伴随着电极材料的表面化学价态的连续改变^[21]。嵌入型赝电容[图2(c)]一般指离子不受体相扩散限制,主要发生钠离子在材料体相内部沿一维、二维或三维扩散通道的快速传输,并伴随着电极材料的体相内部化学价态的连续改变,该过程材料无相变反应发生,可实现分钟级别的快速电荷存储^[21]。赝电容反应具有同电池型反应一样的法拉第电荷转移过程,但具有不受离子扩散限制的动力学特征,兼具有高倍率和高比容量的优点。

赝电容储钠材料与电池型储钠材料的电化学行为存在差异,可以通过对比分析其电化学行为和动力学特征区分。基于循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)有助于识别这些动力学机制的差异性特征。其中,电池型的插层反应过程遵循半无限扩散控制行为,根据Randles-Sevcik方程[式(1)],其峰值电流(i_p)与扫描速率的平方根($v^{1/2}$)呈正比:^[26]

$$i_p = 0.4463nFAcD^{1/2}v^{1/2}\left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)^{1/2} \quad (1)$$

式中, n 为电子转移数; F 为法拉第常数; A 为电极材料表面积; c 为电极材料表面浓度; D 为扩散系数; v 为扫描速率; α 为传递系数; R 为气体摩尔常数; T 为温度。

电容型电荷存储过程对应的响应电流(i)与扫描速率(v)呈线性关系,如式(2)^[26]所述:

$$i = vCA \quad (2)$$

通过采用幂律关系[式(3)]^[26]关联响应电流(即

b 值分析法):

$$i(v) = av^b \quad (3)$$

式中, a 为常数; b 为幂律指数。由此可通过计算 b 值定性分析电荷存储过程的动力学特征: $b=0.5$ 对应扩散控制过程, $b=1$ 对应电容型电荷存储过程。部分材料的 b 值介于0.5~1之间,这可能源于扩散控制与电容反应的共存,或受限于材料较差的电子导电性所引发的电子传输受限效应^[26]。

活性材料的总容量(Q_{total})可分解为表面控制容量与扩散控制容量[式(4)]^[21]:

$$Q_{total} = Q_{v=\infty} + \text{constant}(v^{-1/2}) \quad (4)$$

来自表面控制(电容型)的容量不随扫描速率变化,即使在高扫描速率下仍保持恒定,记为 $Q_{v=\infty}$;而遵循半无限扩散控制过程的容量则与 $v^{-1/2}$ 呈线性关系。因此,在CV测试中,响应电流的主要来源可以认为分为表面电容贡献与扩散控制贡献,如式(5)^[26]所示:

$$i(v) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (5)$$

式中, k_1v 项代表表面电容贡献; $k_2v^{1/2}$ 项代表扩散控制贡献^[26]。该定性分析方法为深入理解电荷存储过程提供了重要依据。众所周知,电容过程本质上是快速动力学过程,对扫描速率不敏感;而扩散控制过程则显著依赖于扫描速率。采用该方法评估电极材料的电荷存储机制时,建议选择相对较低的扫描速率范围内(例如 ≤ 1 mV/s),更体现基于离子扩散特征导致的电化学行为差异性。

以电池型储钠材料、氧化还原赝电容储钠材料、嵌入型赝电容储钠材料为例[图2(d)~(i)]。作为电池型储钠材料,磷酸钒钠[$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP],通过钠离子可逆的脱出嵌入过程进行两相转变反应。其循环伏安曲线[图2(d)]表现出氧化还原峰,且峰位随扫描速率的增加而发生明显偏移,表明过电势的增大。图2(e)显示NVP的峰值电流与扫描速率平方根($v^{1/2}$)呈线性关系,对应 b 值为0.5,符合电池型动力学特征^[22]。相比之下,二氧化钛(TiO_2)是典型的表面氧化还原赝电容储钠材料,其循环伏安曲线呈现出镜像对称的氧化还原峰,峰位随扫描速率变化极小[图2(f)],对应 b 值为0.93和0.91[图2(g)]^[23];层状钒铁酸盐是典型的嵌入型赝电容储钠材料,其CV曲线表现出准矩形形状并伴有宽化的氧化还原峰,峰位随扫描速率变化极小[图2(h)]^[24]。计算得到的氧化峰(标记为峰2与2'),对应 b

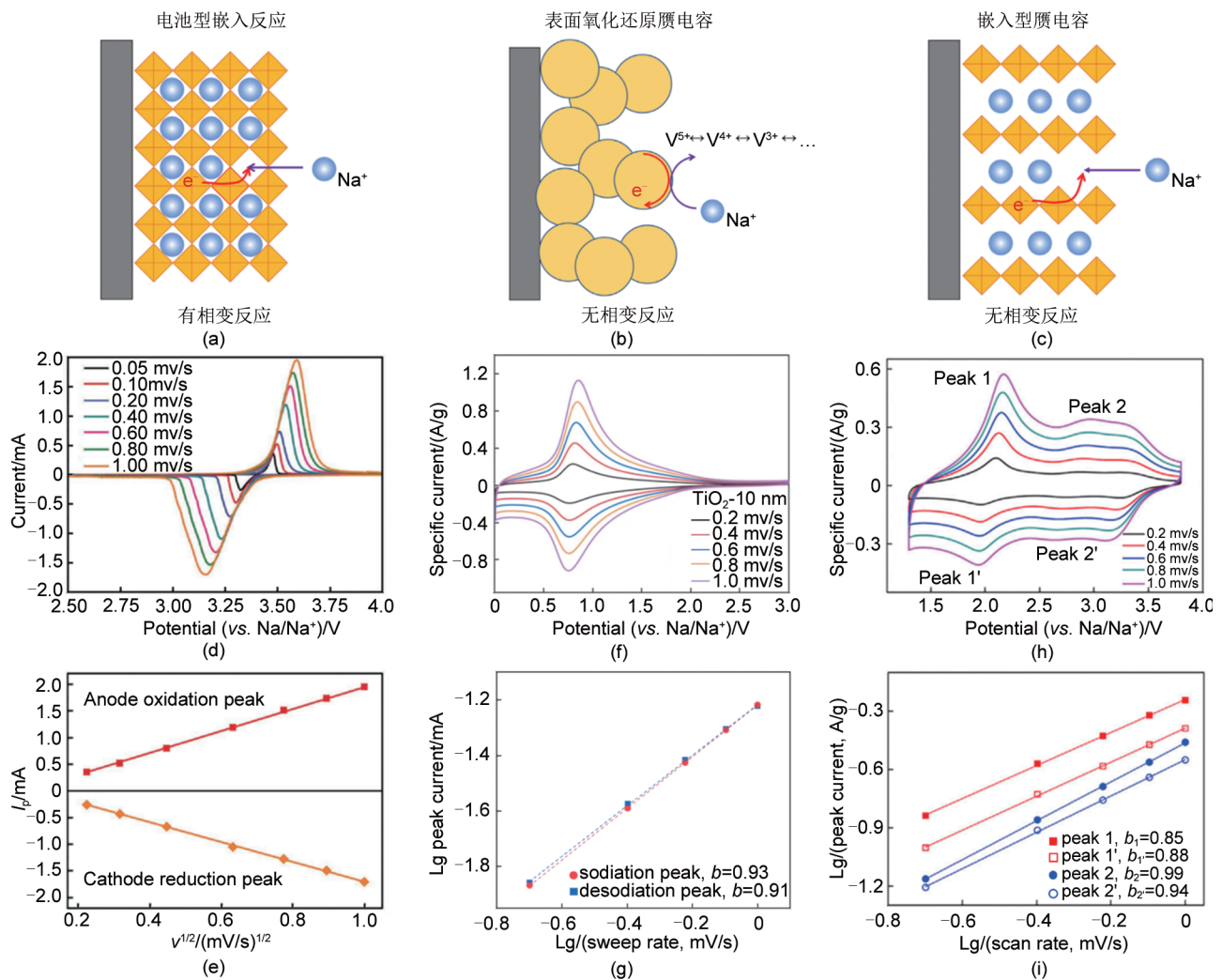


图2 (a) 电池型嵌入反应机制; (b) 表面氧化还原赝电容反应机制; (c) 嵌入型赝电容反应机制^[21]; (d) 电池型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环伏安曲线; (e) 峰电流 (i_p) 与扫描速率平方根 ($v^{-1/2}$) 的线性拟合^[22]; (f) 表面氧化还原赝电容型锐钛矿相二氧化钛的循环伏安曲线; (g) b 值分析^[23]; (h) 嵌入型赝电容铁钒酸盐的循环伏安曲线; (i) b 值分析^[24]

Fig. 2 Schematic illustration of (a) battery-type intercalation; (b) surface redox pseudocapacitance; and (c) intercalation pseudocapacitance^[21]; (d) CV curves of battery-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; (e) Linear fitting of the peak current (i_p) vs. square root of sweep rate ($v^{-1/2}$); (f) CV curves of surface redox pseudocapacitance in anatase titanium dioxide^[22]; (g) Profiles of $\log(\text{peak current})$ vs. $\log(\text{sweep rate})$ to determine b -value of anodic and cathodic peaks^[23]; (h) CV curves of intercalation pseudocapacitance in iron vanadate; (i) Profiles of $\log(\text{peak current})$ vs. $\log(\text{sweep rate})$ to determine b -value of anodic and cathodic peaks^[24]

值分别为0.99和0.94[图2(i)], 表明氧化过程表现出电容型动力学特征; 而还原峰(标记为峰1与1'), 对应 b 值分别为0.85和0.88, 表明还原过程同时包含扩散控制与赝电容混合机制。此外, 将电极材料进行纳米化设计可以缩短离子和电子的传输距离、增加表面活性位点, 提升电化学反应动力学。甚至当颗粒尺寸减少到几纳米时, 其电化学行为从扩散限制($b \approx 0.5$)转向表面控制过程($b \approx 1$), 这一类材料也被称之为“非本征”赝电容

材料^[27-28]。

2 赝电容储钠材料

诸多的赝电容储钠负极材料得到了系统的研究, 本综述将主要从钛基、钒基、锰基三大类赝电容储钠材料介绍, 对应的电化学性能总结于表1。

2.1 钛基赝电容储钠材料

钛在地壳元素丰度中排名第九, 较锂离子电池中使用的锰、镍、钴等元素含量还更高, 使得其应

表 1 钛基、钒基、锰基材料的储钠比容量、首次库仑效率、倍率性能及循环稳定性

Table 1 Specific capacity, initial coulombic efficiency (ICE), rate performance and cycling stability of titanium-based, vanadium-based and manganese-based materials for sodium-ion storage

电极材料	电压窗口(vs. Na ⁺ /Na)/V	可逆比容量/(mAh/g)	首次库仑效率/%	倍率性能	循环性能
c-a'-RS-NaTiO ₂ ^[29]	3.0~0.01	253	—	200 mAh/g at 4 A/g	72% at 2 A/g after 5000 cycles
Rutile TiO ₂ (R) -10 nm ^[30]	3.0~0.01	216	82.6%	97 mAh/g at 10 A/g	87% at 2 A/g after 3000 cycles
meso-TiO ₂ -500 ^[31]	3.0~0.01	220	76.0%	88 mAh/g at 10 A/g	80% at 1 A/g after 5000 cycles
SP-MC-TiO ₂ ^[32]	3.0~0.01	244	82.3%	111 mAh/g at 10 A/g	82% at 1 A/g after 2000 cycles
Co _x Ti _{1-x} O _y ^[33]	3.0~0.01	310	—	136 mAh/g at 5 A/g	82% at 1 A/g after 2000 cycles
DRS-Na ₃ V ₂ O ₅ ^[34]	1.4~0.01	210	—	168 mAh/g at 4 A/g	80% at 1 A/g after 10000 cycles
2D meso-TiN ^[35]	3.0~0.01	160	80%	93 mAh/g at 10 A/g	100% at 4 A/g after 10000 cycles
VN-10 nm ^[36]	3.0~0.01	187	—	106 mAh/g at 20 A/g	100% at 1 A/g after 5000 cycles
FeV ₃ O _{8.7} ·1.7H ₂ O ^[37]	4.0~2.0	118	—	60 mAh/g at 4 A/g	71.6% at 1 A/g after 5000 cycles
FeVO UNS ^[38]	3.4~0.8	292	93.86%	80 mAh/g at 20 A/g	74.6% at 4 A/g after 4000 cycles
Na _{0.4} MnO ₂ ·0.53H ₂ O ^[39]	4.0~1.5	185	—	101 mAh/g at 10 A/g	—

用于低成本的钠离子储能体系具有很好的成本和资源优势。通过图 3(a)对比可以看到，二氧化钛负极的储钠比容量高达 265 mAh/g，其平均电位约在 0.75 V (vs. Na⁺/Na)，倍率和循环性能优异，可有效降低钠枝晶的形成风险^[29,32,40-41]。此外，二氧化钛热稳定优异，有助于降低电芯因热失控所导致的安全隐患^[42]。因此，具有高容量、高倍率、长寿命、低成本、高安全、环境友好的二氧化钛是极具应用

前景的高功率储钠负极材料^[43-44]。自然界中二氧化钛包括多种晶体结构[图 3(b)~(d)]，其钛氧八面体通过共顶、共边、共角或混合的方式连接^[42]，形成了锐钛矿相[图 3(b), anatase TiO₂, TiO₂ (A)，四方晶系，空间群 *I41/amd*]、金红石相[图 3(c), rutile TiO₂, TiO₂ (R)，四方晶系，空间群 *P4₂/mnm*]、单斜相[图 3(d), bronze TiO₂, TiO₂ (B)，单斜晶系，空间群 *C2/m*]等。

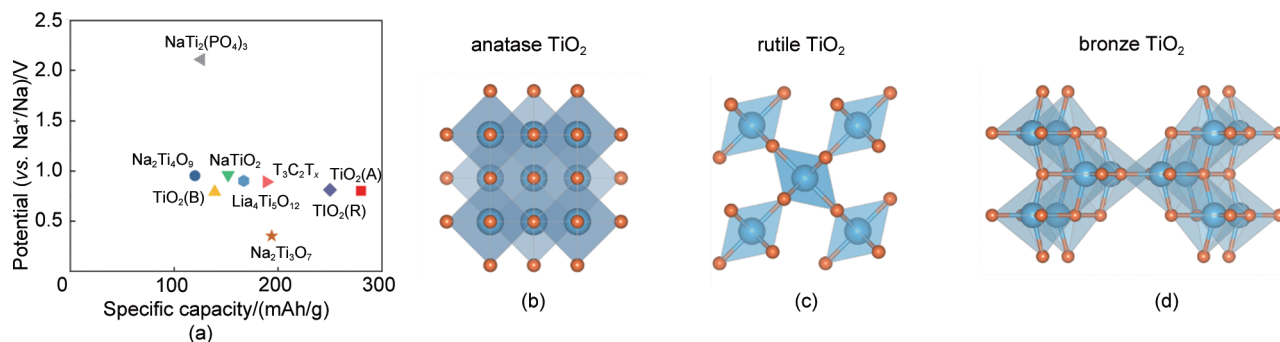


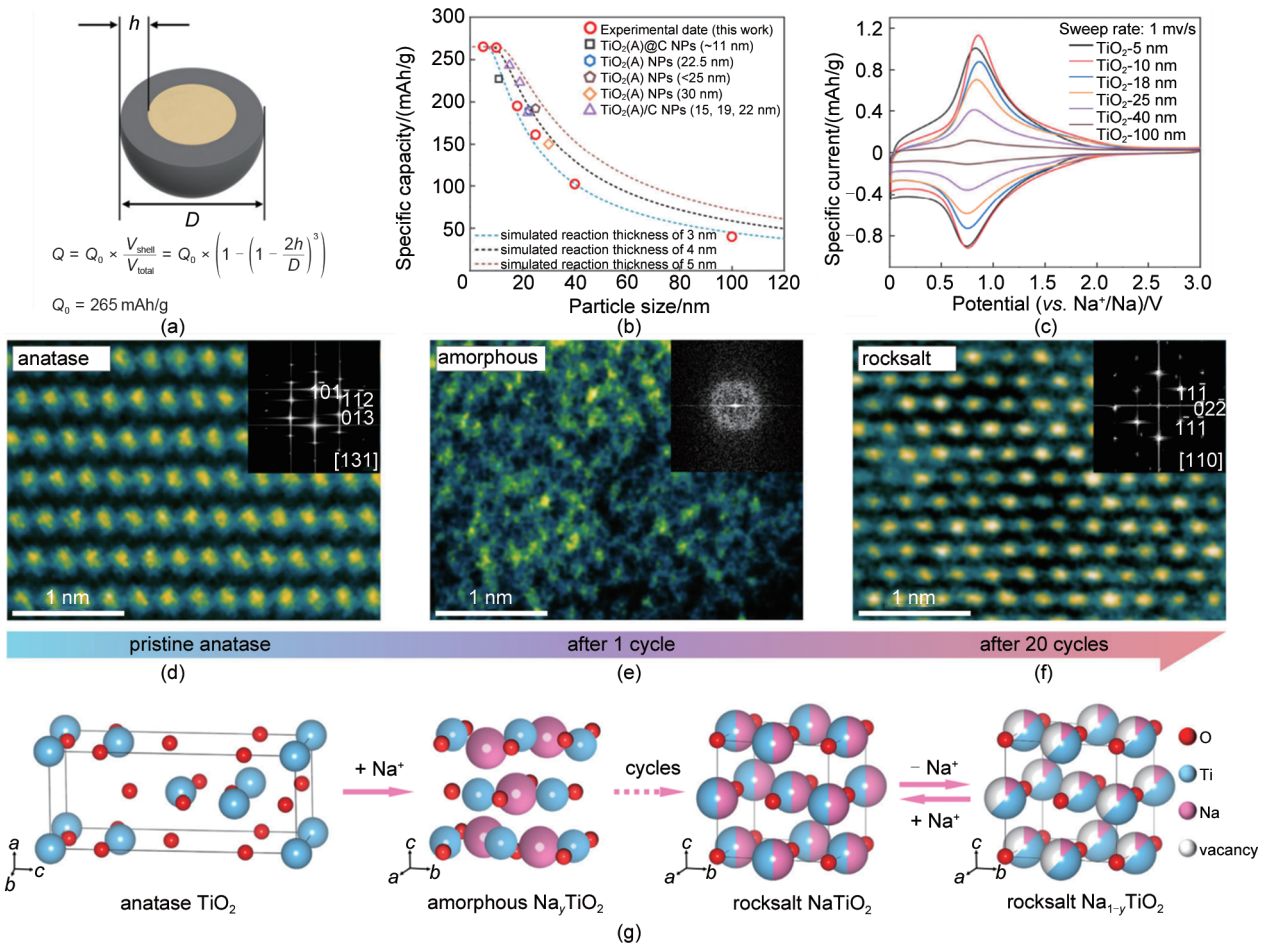
图 3 (a) 钛基负极材料的储钠反应平均电位与容量曲线; (b) 锐钛矿相; (c) 金红石相; (d) 青铜矿相二氧化钛的晶体结构
Fig. 3 (a) Operation potential vs. capacity profiles of Ti-based negative electrode materials; Crystal structure of (b) anatase TiO₂(A); (c) rutile TiO₂(R); and (d) bronze TiO₂(B)

二氧化钛的储钠反应机制受到了长期广泛的关注与深入研究，但其反应机制一直存在着争议。例如对于 TiO₂ (A) 的储钠机理主要包括两种观点：一是基于非原位 X 射线衍射 (XRD) 说明 TiO₂ (A) 在储钠过程中晶体结构并未发生变化，认为 TiO₂ (A) 储钠是基于可逆的嵌入反应机理，并未发生相变反应^[45]；另一观点是通过原位 XRD 发现在首圈放电时 TiO₂ (A) 的衍射峰完全消失，并在后续的循环也未恢复，

认为 TiO₂ 储钠是基于转化反应机理。此外，TiO₂ (A) 的储钠比容量与其一次颗粒尺寸具有显著的关联性。但是，经典的嵌入或转化反应机理均无法合理解释储钠比容量与一次颗粒尺寸之间的复杂关系。

Wei 等^[23]系统研究了不同颗粒尺寸 TiO₂ (A) 的储钠行为与结构演变，提出了表面氧化还原储钠反应模型[图 4(a)]，揭示了颗粒尺寸和比容量之间的关系，证明了晶态 TiO₂ (A) 在储钠过程中表面 3~5 nm 厚

度层发生了无定形化[图4(b)]。基于循环伏安法的动力学分析表明, TiO_2 (A) 电极储钠表现为本征的表



面氧化还原反应, 属于典型的赝电容反应动力学特征, 且该行为与其颗粒尺寸无关[图4(c)]。

图4 (a) TiO_2 纳米颗粒的粒径、储钠比容量以及反应厚度三者之间的构效关系模型, TiO_2 颗粒的比容量取决于反应厚度 (h) 与总球形直径 (D) 的比例; (b) 不同尺寸的 TiO_2 的储钠可逆比容量与反应厚度 (3~5 nm) 的拟合结果, 与实验观测结果一致; (c) TiO_2 纳米颗粒在扫描速率为 1.0 mV/s 条件下的 CV 曲线^[23]; 扫描透射电子显微镜下观察到的高角环形暗场成像以及快速傅里叶变换插图分别对应于 (d) 初始锐钛矿相; (e) 经过第 1 圈循环后; (f) 经过第 20 圈循环后; (g) 锐钛矿相 TiO_2 (A) 储钠机制: 电化学驱动下 c-a'-RS 相转变过程以及原位形成的 RS- NaTiO_2 纳米颗粒的固溶反应^[29]

Fig. 4 (a) Structure-activity relationship model among particle size, sodium storage specific capacity and reaction thickness of TiO_2 nanoparticles (NPs). Specific capacity of entire TiO_2 particle depends on proportion of reaction thickness (h) to total spherical diameter (D); (b) Measured reversible specific capacity of different-sized TiO_2 fit well with reaction thickness of 3—5 nm, which is consistent with experimental observations; (c) CV curves of TiO_2 NPs at sweep rate of 1.0 mV/s^[23]; High-Angle Annular Dark-Field-Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM) images and inset Fast Fourier Transformation (FFT) patterns of (d) pristine anatase; (e) after 1 cycle; and (f) after 20 cycles, respectively; (g) Schematic of sodium-ion storage mechanism of anatase TiO_2 (A): electrochemically driven c-a'-RS transformation and solid-solution reaction of *in situ* formed RS- NaTiO_2 nanograins during cycling with Na^{+} ^[29]

后续, Tang 等^[29]进一步通过结构表征和动力学分析研究了 TiO_2 (A) 纳米颗粒 (约 10 nm) 在电化学循环过程中的储钠行为变化和微观结构演变, 发现并证明了 TiO_2 (A) 电极储钠发生的多步相变过程, 即锐钛矿型 TiO_2 (A) 在初始钠离子嵌入时会发生不

可逆的晶体到非晶的相转变, 随着钠离子反复地嵌入/脱出促使原子重新排列, 非晶态 Na_xTiO_2 在多次循环中会逐渐部分转化并形成稳定的岩盐相 NaTiO_2 [图4(d)~(g)]。

值得一提的是, 具有高晶体堆积密度的金红石

相二氧化钛 TiO_2 (R) 也经历类似的“晶体→无定形→重排再次成为晶体”机制。Yan 等^[30]通过系统研究大范围粒径尺度 (10~100 nm) 的 TiO_2 (R) 的储钠电化学行为及结构演变, 提出了比容量、颗粒尺寸和电荷存储机理三者之间的构效关系, 揭示了电化学驱动金红石相 TiO_2 (R) -10 nm 发生原子重排经历多步相变并最终形成岩盐相 RS- NaTiO_2 (rock salt, RS) 纳米晶的储钠反应机制[图 5(a)~(f)]。研究表明: 电化学诱导形成的 RS- NaTiO_2 纳米晶通过固溶反应可逆存储 Na^+ , 且晶胞体积变化仅为 3%, 这决定了其表现出具有赝电容特性的镜像 CV 曲线及位于 0.75 V (vs. Na^+/Na) 的宽化的氧化还原峰和优异的电化学性能。

对于青铜矿相 TiO_2 (B) 则是另一种情况^[40], 通过对比纳米尺度下的 TiO_2 (B) 纳米线和纳米片的储钠电化学行为, 可以发现钠离子通过高度可逆性的单相固溶反应插入到 TiO_2 (B) 的层状位点中[图 5(g)、(h)], 表现出典型的嵌入赝电容行为[图 5(i)], 且 TiO_2 (B) 电极的储钠比容量和电容控制特性与其比表面积和形貌无关。

上述研究工作表明, 当二氧化钛的一次颗粒尺度达到 10 nm 以下时可实现接近理论的储钠比容量。在最优纳米颗粒尺寸的基础上, 通过将其组装并构筑致密多孔结构, 可同时从材料和电极层面优化二氧化钛电极材料的综合电化学性能。Lan 等^[31]利用乳液聚合组装法设计制备了由圆柱形纳米晶径向排列组装的有序介孔 TiO_2 微球, 通过在微米尺度上构建径向排列的结构设计使得 TiO_2 实现了显著提升的体积比容量 (350 mAh/cm^3)、高倍率性能和优异的循环稳定性。利用喷雾干燥法^[32]可批量制备多孔 TiO_2 微球, 实现 1.8 g/cm^3 的高振实密度、 437 mAh/cm^3 的高体积比容量、高倍率 (10 A/g 的电流密度下仍有 111 mAh/g 的高比容量) 和优异的循环稳定性 (2000 圈)。

2.2 钒基赝电容储钠材料

钒因其丰富的储量、灵活的多价态特性以及优异的电化学可逆性, 可提供更高的比容量的优点而备受关注^[46]。钒基储钠材料主要可分为两大类: 一类是钒氧化物, 如 V_2O_5 、 V_2O_3 、 VO_2 等; 另一类则是钒酸盐, 如 $\text{FeV}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等。其中, 正交晶系 V_2O_5 ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) 是由 VO_5 四方锥通过共边或者共角连接形成的典型层状钒氧化物, 其具有二维离子传

输通道, 为离子的嵌入提供了理想框架^[25]。锂离子嵌入 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 时会伴随相转变生成 $\epsilon\text{-Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 和 $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, 从而实现 294 mAh/g 的理论比容量^[47]。相比之下, 由于钠离子半径较大, 而 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 层间距较小 (0.437 nm), 因此 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 中 Na^+ 的嵌入机理及电化学行为与 Li^+ 截然不同。 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 在嵌钠后会原位转变成无序的立方岩盐结构材料 (DRS- $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$, 简称 DRS-NVO)^[34][图 6(a)], 展现出几乎线性的充放电曲线, 其平均电位约 0.7 V (vs. Na^+/Na), 且电压滞后非常小[图 6(b)], 表现出典型的赝电容特性。此外, 采用同步辐射 X 射线散射技术进一步验证了 Na^+ 嵌入/脱出过程中, DRS-NVO 会在晶格中形成并消除局域畸变结构域, XAS 结果同样表明 V 在充放电过程中发生可逆的氧化还原反应[图 6(c)]。

钒酸铁因自然资源丰富、成本低廉而颇具应用潜力, 其中铁和钒均具有氧化还原活性, 能够发生多电子反应, 从而进一步提高钒基材料的储钠容量。 $\text{Fe}_5\text{V}_{15}\text{O}_{39}(\text{OH})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (FeVO) 具有其独特的层间限域结构和二维离子传输通道, 不仅具备过渡金属多电子变价带来的高比容量, 其较大的层间距 (1.051 nm) 更为钠离子的快速嵌入/脱出提供了便利。此外, 层间限域水可有效屏蔽钠离子与层间的相互作用力, 显著提高钠离子在电极中的迁移速度, 使得钠离子展现出嵌入型赝电容特性[图 6(d)、(e)]^[37]。原位电化学石英晶体微天平 (electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) 的拟合结果表明在 3~4 V (vs. Na^+/Na) 的电位区间内, 发生离子交换 (溶剂化的 Na^+ 与 PF_6^- 的交换) 和钠离子完全脱溶后嵌入层间的行为。在 2~3 V (vs. Na^+/Na) 的电位区间内, 发生钠离子脱溶后进入层间, 并伴随溶剂化钠离子在表面的吸附行为, 该反应高度可逆[图 6(f)]。此外, 原位拉曼与非原位 XRD 的结果表明只在首次充放电过程中 $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ 的层间距会发生轻微变化, 但在后续充放电过程中, 结构水仍保持在层间, 维持 $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ 的结构稳定, 促进钠离子的传递。对于层状材料, 通过调控工作电位可以调控钠离子的嵌入量, 进而调控材料的反应路径、电化学行为与结构稳定性。结合原位 XRD 以及电化学动力学分析发现调控反应电位窗口对 FeVO 电极的储钠行为与性能具有显著影响[图 6(g)~(i)]^[38]。当将反应电位窗口控制在

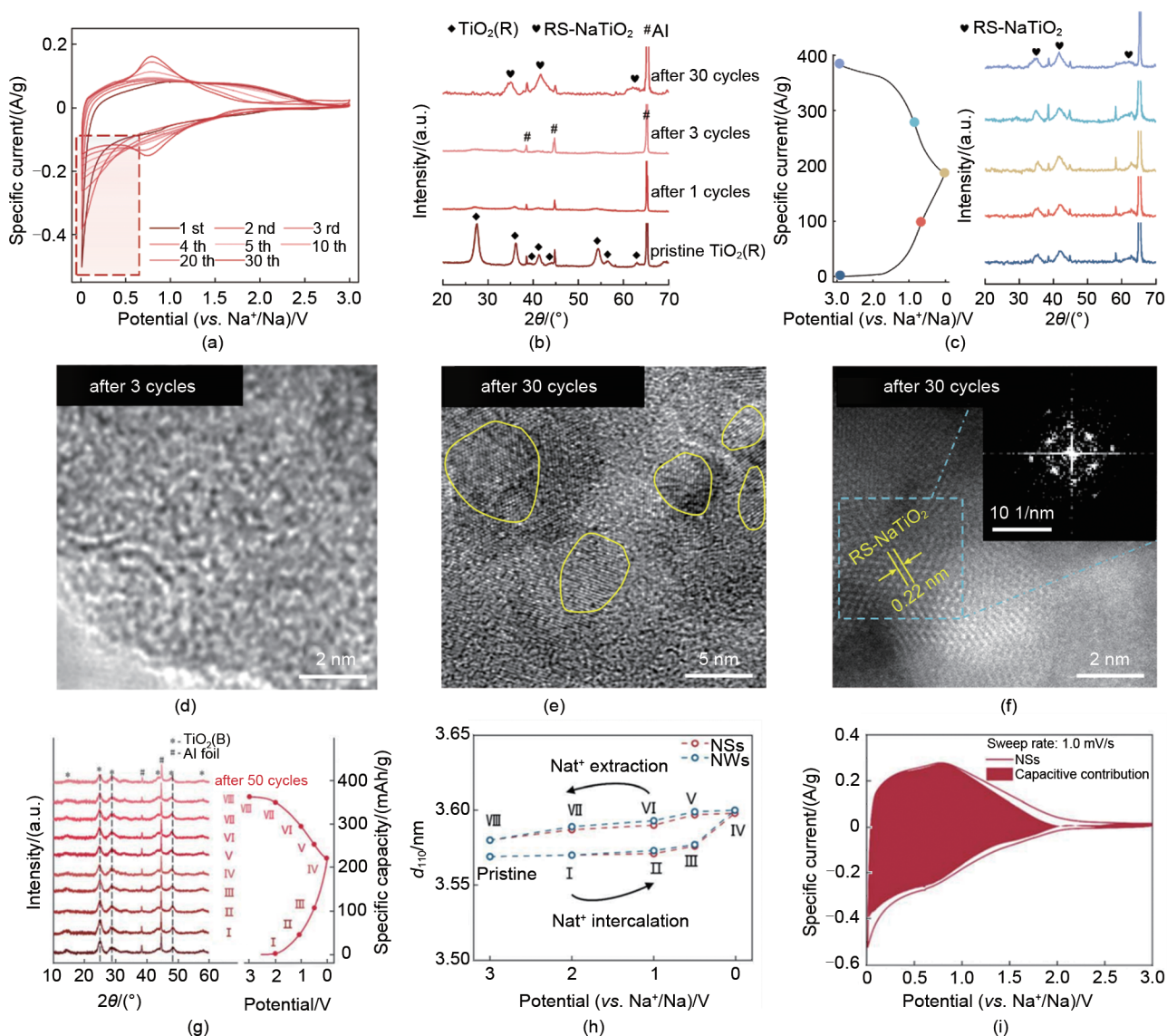


图5 (a) 金红石相 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm 储钠在扫速为 0.2 mV/s 下前 30 圈的 CV 曲线; (b) $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm 电极经过不同电化学循环圈数后的非原位 XRD 图谱; (c) 形成的 RS-NaTiO_2 [经过 30 圈循环后的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 电极] 在不同电位下的非原位 XRD 图谱; $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm (d) 在第 3 圈循环后和 (e) 第 30 圈循环后的高分辨率透射电子显微镜图像^[30]; (f) $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm 在 30 圈循环后的 HAADF-STEM 图像和 FFT (插图); $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片在不同状态下的 (g) 原位 XRD 图谱和 (h) 110 晶面的层间距的变化; (i) $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片在扫速为 1.0 mV/s 下的 CV 曲线^[40]

Fig. 5 (a) CV curves of rutile $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm at 0.2 mV/s during initial 30 cycles for Na^+ storage; (b) *Ex situ* XRD patterns of $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm anodes after various electrochemical cycles; (c) *Ex situ* XRD patterns of formed RS-NaTiO_2 [$\text{TiO}_2(\text{R})$ anodes after 30 cycles] at different potentials. High resolution-transmission electron microscopy (HR-TEM) image of $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm (d) after 3 cycles and (e) after 30 cycles; (f) HAADF-STEM image and fast Fourier transform images (FFT) (the inset) of $\text{TiO}_2(\text{R})$ -10 nm after 30 cycles^[30]; (g) *Ex situ* XRD patterns of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanosheets (NSs) at different states; (h) d_{110} variation at different states; (i) CV curves of $\text{TiO}_2(\text{B})$ NSs at sweep rate of 1.0 mV/s^[40]

3.4~0.8 V 时, FeVO 在前 5 圈循环中展现出几乎完全重合的充放电曲线, 表明其储钠反应是高度可逆的, 具有 292 mAh/g 的可逆放电比容量, 对应 404 F/g 的高比电容[图 6(g)]。原位 XRD 图谱表明 FeVO 在脱嵌钠过程中为单相反应, 仅伴随着

(002) 晶面间距的微小变化。基于嵌入反应储钠的 FeVO 电极表现出典型的赝电容行为主导的动力学特性[图 6(h)], 具有优异的倍率性能[图 6(i)]。但当将反应电位窗口扩展至 3.4~0.01 V (vs. Na^+/Na) 时, 其储钠过程是不可逆的转化反应。

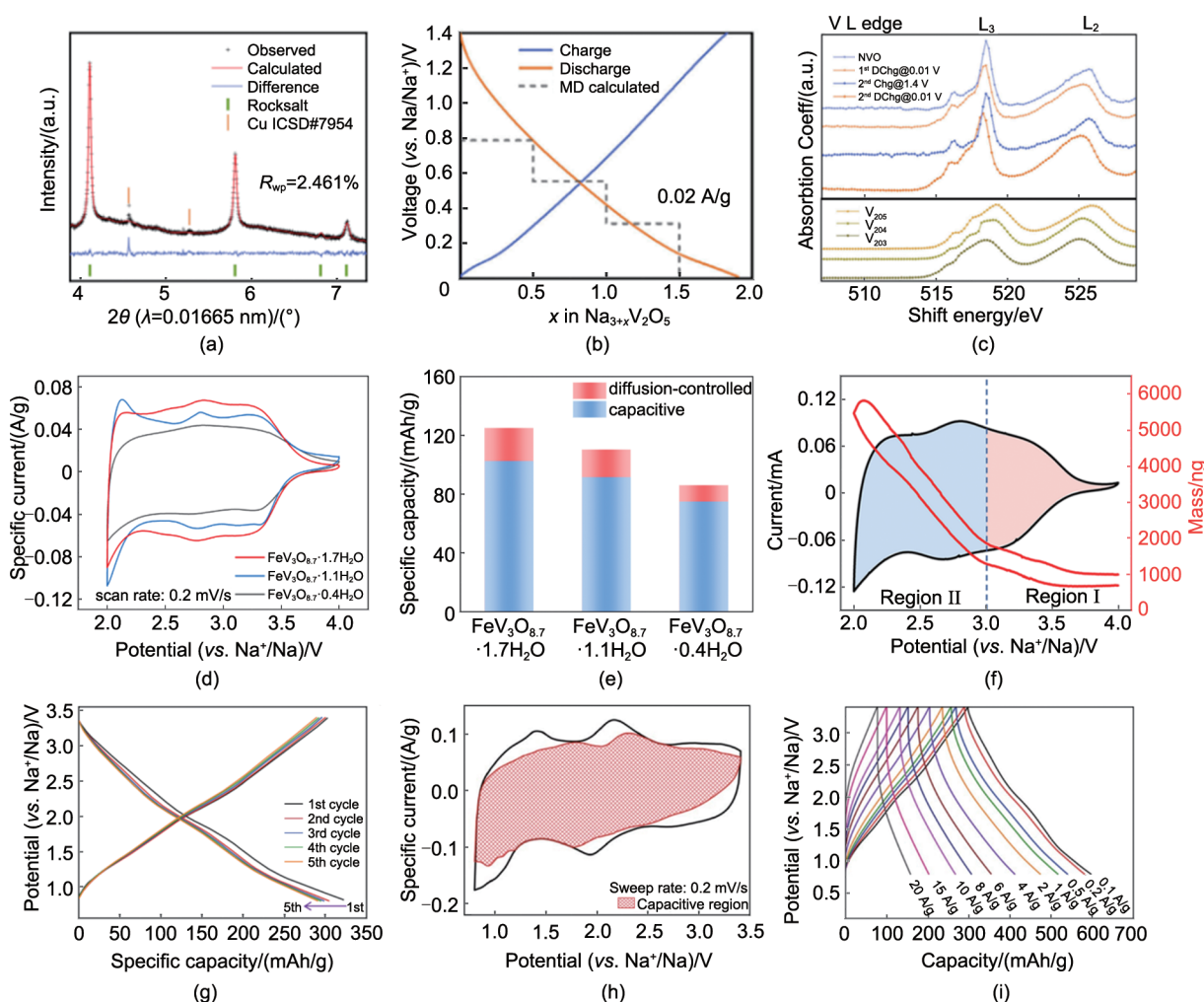


图 6 (a) DRS-NVO 的同步辐射 PXRD 细化处理; (b) DRS-NVO 在 0.02 A/g 的低电流密度下的电压曲线; (c) 不同充放电状态下的钒元素的 L 边 X 射线吸收近边光谱, 以不同氧化态的钒氧化物作为参考^[34]; (d) $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 样品在 0.2 mV/s 的扫速下的 CV 曲线以及 (e) 计算得到的电容控制和扩散控制贡献; (f) $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ 电极的循环伏安曲线和质量变化与电位曲线^[37]; (g) FeVO UNSs 电极在 0.1 A/g 的电流密度下在 0.8~3.4 V 电位窗口范围内循环的充放电曲线; (h) FeVO UNS 电极在 0.2 mV/s 扫速下的电容贡献占比; (i) FeVO UNS 在不同电流密度下的充放电曲线^[38]

Fig. 6 (a) Le Bail refinement of synchrotron PXRD for DRS-NVO; (b) Voltage profile of DRS-NVO cycled at a low rate of 0.02 A/g; (c) Experimental V L-edge X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) spectra at different states of (dis)charge, with V oxides of varying oxidation states measured as references^[34]; (d) CV curves at 0.2 mV/s and (e) calculated capacitive and diffusion-controlled contributions of $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$, and $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ samples; (f) CV curves and mass changes vs potential curves of $\text{FeV}_3\text{O}_{8.7}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ electrode^[37]; (g) Charge-discharge curves of FeVO UNSs anode cycled at 0.1 A/g in 0.8—3.4 V; (h) Separation of capacitive contribution (shaded area) of FeVO UNSs at a sweep rate of 0.2 mV/s; (i) Charge-discharge profiles of FeVO UNSs at different specific currents^[38]

2.3 锰基赅电容储钠材料

锰基材料具有显著的资源丰度、成本优势以及锰的多价态所赋予的丰富晶体结构与电化学活性, 其中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原电对能够提供较高的工作电压和可观的理论比容量。根据晶体结构与储钠机制的不同, 锰基氧化物主要分为层状锰基氧化

物、隧道状锰基氧化物等, 八面体通过共棱或共顶点方式可形成多种 MnO_2 晶体结构: 隧道型 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 R-MnO_2 , 层状结构 $\delta\text{-MnO}_2$ 以及三维结构 $\lambda\text{-MnO}_2$ 等^[48]。其中, $\delta\text{-MnO}_2$ (即水钠锰矿) 由多层共边的锰氧八面体和层间水合钠离子组成, 然而, 锰氧八面体中存在的姜-泰勒效

应 (Jahn-Teller) 效应和过渡金属的溶出导致其循环性能和倍率性能较差^[49]。目前, 关于水钠锰矿在水系电解液中的电化学行为及电荷存储机制已有广泛研究^[50-51], 其准矩形 CV 曲线和线性的充放电曲线均为典型的电容行为特征。Boyd 等^[52]通过实验与模拟计算证实了在 K_2SO_4 水系电解液体系中, $\delta\text{-MnO}_2$ ($Me_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, Me 为碱金属离子, $0.1 < x < 0.7$, $0.3 < y < 2$) 因水合阳离子能够共嵌入锰氧水合层间而表现出赝电容特性, 其相互作用取决于局部受限环

境。但层间限域的水钠锰矿在有机电解液体系下的储能机制则不尽相同。非原位 XRD 图谱和 EQCM 的测试结果表明, 钠离子在 $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ 和有机电解液界面发生完全脱溶剂化后嵌入层间, 而层间限域水并未与钠离子发生共嵌行为[图 7(a)~(c)]^[39]。 $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ 在不同电流密度下表现出类线性的充放电曲线与优异的倍率性能[图 7(d)], 钠离子插层过程表现出无相变的赝电容行为特征, 在 1.0 mV/s 扫速下电容贡献率高达 85.6% [图 7(e)]。

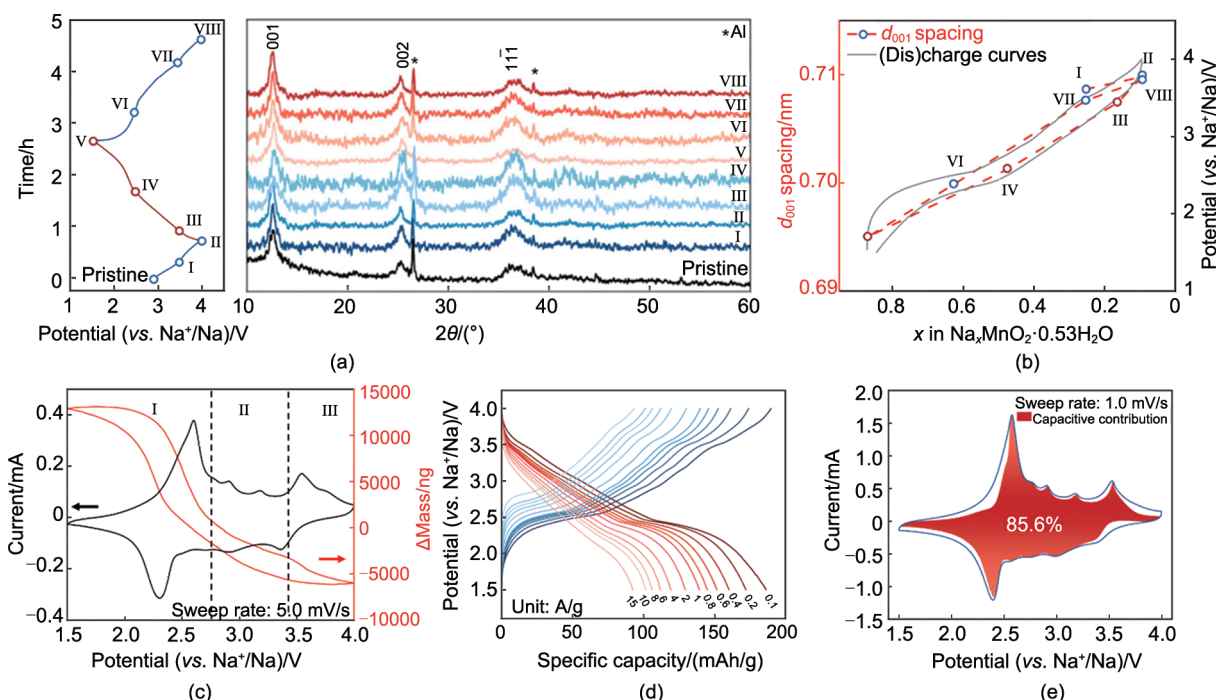


图7 水钠锰矿 $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ 电极在储钠过程中的 (a) 恒流充放电曲线以及对应的非原位 XRD 图谱; (b) 通过非原位 XRD 结果计算得到的不同放电状态下的 d_{001} 值; (c) $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ 电极的 CV 曲线和质量变化与电位的关系曲线; (d) $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ 电极在不同电流密度下的充放电曲线; (e) 计算得到的 $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ 电极在 1.0 mV/s 扫速下的电容贡献占比^[39]

Fig. 7 (a) Galvanostatic charge discharge (GCD) curves and corresponding *ex situ* XRD patterns of $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ electrode for Na^+ storage; (b) d_{001} of $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ electrode at different (dis)charging states calculated with *ex situ* XRD; (c) CV curve and mass change vs. potential curves of $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ electrode; (d) Charge and discharge curves at different current densities of $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$; (e) Calculated capacitive contribution of $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ at sweep rate of 1.0 mV/s ^[39]

3 混合型钠离子电容器

电化学双电层电容器 (electrochemical double-layer capacitor, EDLC) 由正、负极均以高比表面积活性炭 (activated carbon, AC) 材料构成。但是, 由于双电层电容材料存储容量有限且器件工作电压窗口窄 (约 2.7 V), 其能量密度通常仅为 $5 \sim 10 \text{ Wh/kg}$ (基于电芯质量计算结果)。

混合型钠离子电容器 (hybrid sodium-ion capacitor, HSIC)^[21] 是通过将双电层电容反应活性炭电极替换成具有法拉第电荷转移过程的电极, 进而提升器件的能量密度。根据正负极构成方式和作用机制, 钠离子电容器主要分为以下两种类型: 一种是电解液消耗机制构型, 由双电层电容型正极和法拉第反应的电池型负极[图 8(a)]。在充电过程中, 电解液中的阴离子在电场的作用下迁移并吸附

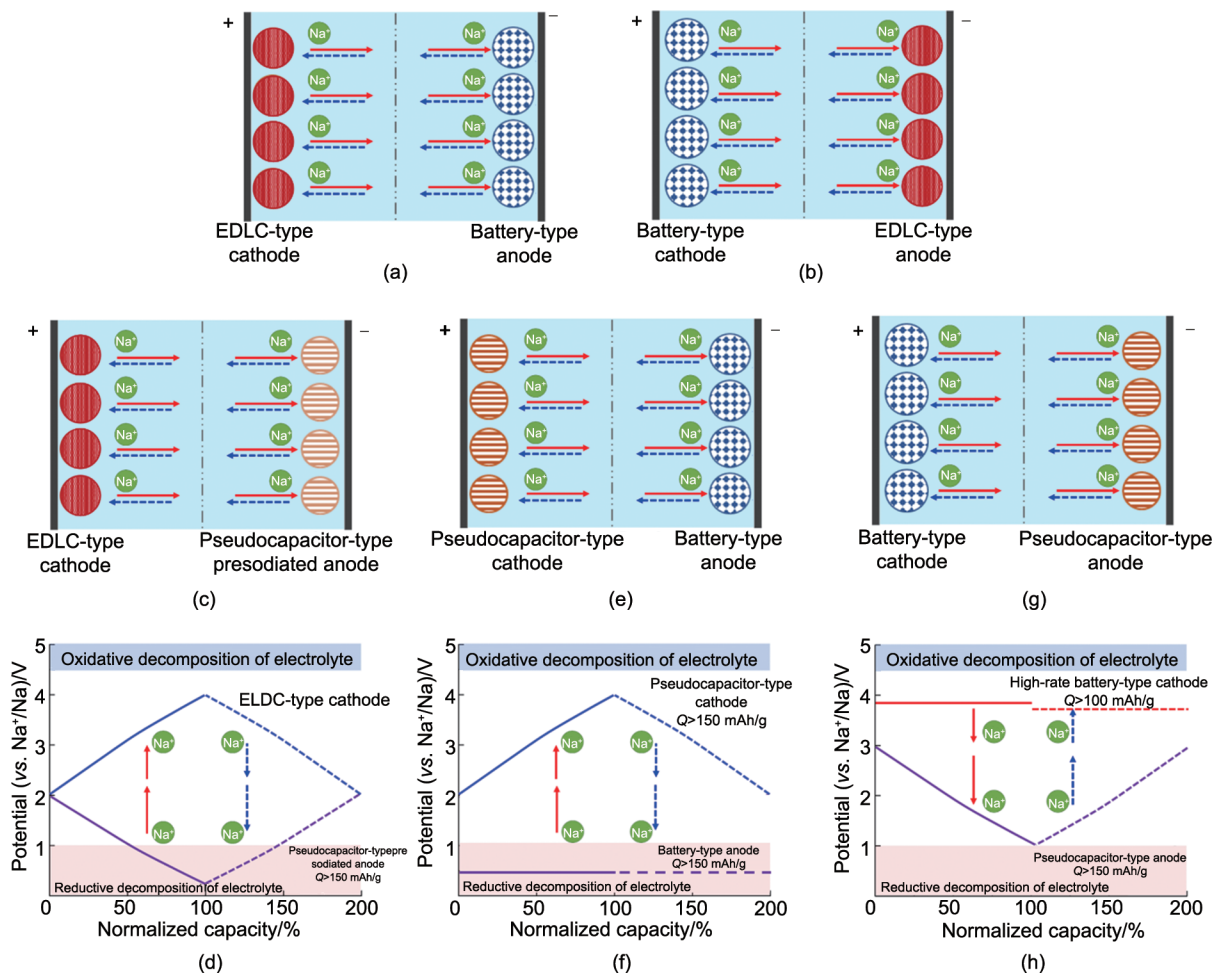


图 8 (a) 电池型负极 || 双电层电容型正极构型的钠离子电容器；(b) 双电层电容型负极 || 电池型正极构型的钠离子电容器；(c) 赝电容型负极 || 双电层电容型正极构型的钠离子电容器及其(d) 充放电曲线；(e) 电池型负极 || 赝电容型正极构型的钠离子电容器及其(f) 充放电曲线；(g) 赝电容型负极 || 电池型正极构型的钠离子电容器及其(h) 充放电曲线

Fig. 8 (a) Schematic of a sodium-ion capacitor composed of a battery-type negative electrode and a double-layer capacitive positive electrode; (b) Schematic of a sodium-ion capacitor composed of double-layer capacitive negative electrode and battery-type positive electrode; (c) Schematic of a sodium-ion capacitor composed of double-layer capacitive negative electrode and battery-type positive electrode and (d) its related charge-discharge curve; (e) Schematic of a sodium-ion capacitor composed of battery-type negative electrode and pseudocapacitive positive electrode and (f) its related charge-discharge curve; (g) Schematic of a sodium-ion capacitor composed of pseudo-capacitive negative electrode and battery-type positive and (h) its related charge-discharge curve

在正极表面，电解液中的钠离子向负极方向迁移并嵌入到负极材料中。由于正极中不含钠离子，因而需要对负极进行预钠化处理。另一种是离子交换机制构型[图 8(b)]，由电池型正极和双电层电容负极构成。在充电过程中，正极材料中的钠离子脱出并迁移到电容型负极表面进行吸附，与“摇椅式”电池的反应类似。但高比表面积活性炭负极首次放电过程中在低电位下会形成固体电解质界面 (solid electrolyte interface, SEI) 膜导致其首次库仑效率低、倍率和

循环性能差^[53-54]。

上述两种构型已有相关综述进行了详尽归纳^[55-57]，本文不再关注这两类器件的进展。得益于上述赝电容储钠机理与材料的发展，通过将兼具高倍率和高比容量的赝电容储钠材料替换低比容量的双电层电容活性炭型材料，包括赝电容型负极 || 双电层电容型正极[图 8(c) (d)]、电池型负极 || 赝电容型正极[图 8(e) (f)]、赝电容型负极 || 电池型正极[图 8(g) (h)]，可有效提升混合型钠离子电容器的综合

性能。

3.1 赝电容型负极 || 双电层电容型正极的混合型钠离子电容器

在传统电池型负极 || 双电层电容型正极构型的基础上, 使用赝电容型负极替换电池型负极的策略能够充分发挥赝电容负极的高倍率特性与双电层电容型正极的快速界面吸脱附机制相匹配。此外, 赝电容反应基于氧化还原反应提供高比容量, 同时提升混合钠离子电容器的能量密度[图 8(c)]。在充放电过程中, 阴离子在正极表面迅速吸脱附形成双电层, 而钠离子则在负极发生快速的表面氧化还原反应, 实现了功率密度与能量密度的有效平衡[图 8(d)]。目前大多数研究主要围绕赝电容型过渡金属氧化物负极展开, 包括 V_2O_5 、 $T-Nb_2O_5$ 、 TiO_2 等^[23, 32, 58-59]。由赝电容型层状 V_2O_5 纳米线负极与活性炭正极匹配的混合型钠离子混合电容器可提供 40 Wh/kg 的能量密度 (基于负极与正极的活性物质总质量的计算结果)^[58]。以 Nb_2O_5 纳米管直接生长在碳布 (carbon cloth, CC) 上制备得到的 $Nb_2O_5@CC$ 负极匹配活性炭正极组装的钠离子电容器在 7328 W/kg 超高功率密度 (基于负极与正极的活性物质总质量的计算结果) 下仍具有 28 Wh/kg 的能量密度 (基于正负极活性物质质量总和计算), 并且实现了 5000 圈的稳定循环^[59]。通过接触预钠化方法对 TiO_2 负极预处理, 并将基于氧化还原赝电容反应的 TiO_2 负极与双电层型活性炭正极组装成混合钠离子电容器^[32], 预钠化后的 TiO_2 负极与活性炭正极实现了优异的动力学匹配, presodiated- TiO_2 || AC 钠离子电容器具有优异的快速充放电能力, 与锂离子电容器和其他钠离子电容器相比, presodiated- TiO_2 || AC 钠离子电容器具有显著提升的能量密度 (80 Wh/kg) (基于负极与正极的活性物质总质量的计算结果) 和功率密度, 在 4.2 kW/kg 超高功率密度下 (基于负极与正极的活性物质总质量的计算结果) 仍具有 50 Wh/kg 的能量密度。此外, 该预钠化策略可放大到软包器件中, 组装的 presodiated- TiO_2 || AC 钠离子电容器软包展现出优异的循环稳定性, 在 2 mA/cm^2 下循环 10000 圈后容量保持率达 72% 。通过共离子掺杂手段可以在 TiO_2 体相中引入晶体缺陷, 制备得到的共离子掺杂锐钛矿 TiO_2 ($Co_xTi_{1-x}O_y$) 表现出优异的赝电容储钠动力学特性, 倍率性能和

循环稳定性, 基于此负极与活性炭正极所组装的钠离子混合电容器展现出高达 164 Wh/kg 的能量密度 (基于负极活性物质质量的计算结果) 和 15000 圈循环后容量保持率为 83% ^[33]。

3.2 电池型负极 || 赝电容型正极的混合型钠离子电容器

由于双电层电容电极的存储比容量较低, 制约了混合型钠离子电容器的整体能量密度。若将更高比容量的赝电容正极替换双电层电容型正极[图 8(e)], 有望进一步提升器件的整体比容量与能量密度。例如, 钒氧化物或者钒铁酸盐已被报道能够在快速充放电速率下 ($<10 \text{ min}$) 提供超过 150 mAh/g 的比容量[图 8(f)]^[38]。将基于嵌入型赝电容反应的钒酸铁正极材料与双电层型活性炭材料组成复合正极 ($FeVO_{1/2}-AC_{1/2}$) 使其综合性能进一步提升, 其压实密度较传统活性炭正极提升 2 倍, 质量比容量提升 1.5 倍, 体积比容量提升了 3 倍^[37]。由钒酸铁正极与中间相碳微球 (MCMB) 负极组装的 MCMB || $FeVO_{1/2}-AC_{1/2}$ 钠离子电容器具有优异的倍率性能和循环稳定性, 在 20 mA/cm^2 下循环 10000 次后容量保持率达 72% 。MCMB || $FeVO_{1/2}-AC_{1/2}$ 钠离子电容器具有高能量密度 (108 Wh/kg), 并在 8.3 kW/kg 高功率密度下仍具有 15.3 Wh/kg 的能量密度 (均为基于负极与正极的活性物质总质量的计算结果)^[37]。

3.3 赝电容型负极 || 电池型正极的混合型钠离子电容器

基于双电层电容型负极 || 电池型正极构型的钠离子电容器可直接将电池型正极中的钠离子作为钠源, 无需任何额外的预钠化处理, 大幅度降低器件制造工艺的复杂性且便于组装。此外, 相较于石墨或者硬碳负极, 高倍率电容型负极发生金属沉积的风险极低, 可在器件快充下保持稳定安全。为充分发挥该构型的优势, 使用赝电容负极能够提供更高的比容量, 最终实现器件工作电压和能量密度的双提升[图 8(g)、(h)]。 $Fe_5V_{15}O_{39} (OH)_9 \cdot 9H_2O$ 基于嵌入反应机制储钠[图 6(g)]^[38], 匹配氟磷酸钒钠/石墨烯复合正极 [$Na_3 (VO)_2 (PO_4)_2 F/rGO$] 构建出新型的赝电容-电池混合型钠离子电容器。该器件实现了无需额外的预钠化的组装工艺, 且兼具高能量密度、高功率密度和长循环寿命的综合性能。

4 总结与展望

本文深入归纳总结了高倍率赅电容材料的储钠机制与其应用于高性能钠离子电容器的研究进展。赅电容储钠材料凭借其独特的电荷存储机制，能够在高倍率下保持高容量，有望成为先进钠离子电容器的关键材料。未来的发展可从以下三个层面取得突破：一是从解析电荷存储机制、纳米尺度效应与宏观电化学性能之间的构效关系来进一步反馈指导材料优化；二是建立实用化评估方法，开发适用于厚电极体系的动力学分析手段，设计兼顾电子离子双连续传输能力的新型电极结构以实现高负载与高倍率的协同提升；三是在器件构型层面，继续探索优化“高容量电池型正极-高倍率赅电容负极”的新型混合器件设计，充分发挥该构型在实现高工作电压、高能量密度、无需额外的预钠化制造工艺方面的独特优势。

总而言之，发展钠离子电容器的核心逻辑是在不牺牲能量密度、功率密度和循环寿命的前提下，充分发挥钠资源的成本优势与可持续性。钠离子电容器的发展历程正从一个简单的混合储能构想，历经材料创新与机理深化阶段，逐步走向特定市场的商业化应用。为了实现从实验室研究到工业应用的关键性转变，研究还需聚焦于成本、全生命周期分析、能量效率等其他指标。面向未来，钠离子电容器的设计还需要更多来自不同研究领域的交叉融合，例如机器学习、系统控制、电子信息和工程技术等领域。通过智能化设计、系统化集成与工程化协同，构建“计算预测、高通量实验、机理验证、反馈优化”一体化的新型研究范式，实现其在特定应用场景中的商业化价值与可持续优势。

未来钠离子电容器的研究可从以下方面开展：

(1) 机器学习辅助材料设计。将通过实验获得的数据与第一性原理计算的结果整合对比，提取材料的关键特征，建立性能预测模型：利用大量算法和数据驱动模型，预测材料的储钠比容量、首次库仑效率、倍率性能、循环稳定性等关键指标。基于AI模型在大量候选材料中快速筛选出潜力的组合，缩小实验验证范围，加速高性能电极材料的精准筛选与构效关系挖掘，从传统的“试错式”研发转向智能化、预测性设计范式。

(2) 工程化挑战。钠离子电容器的商业化应用还需直面工程化挑战与全生命周期经济性。需要建立基于原材料、制造能耗、良率、设备运营的详细成本模型。目前钠离子电容器缺乏统一的产品标准与测试规范，工程化推进需要参与或主导行业标准与国家标准的制定，明确单体尺寸系列、性能测试方法、安全要求、运输规范等，需要建立并完善一系列安全标准测试与评估体系。

(3) 系统集成与智能管理。单纯依靠材料层面的优势，钠离子电容器难以在真实工况中实现兼顾长寿命、高安全、低成本等工程价值。通过进一步实现储能单元一体化设计，提升储能系统整体效率。优化其与能量转换装置、电源管理系统的协同运行，以及和外部系统的深度协同实现精细化的智能管理，有利于充分发挥其在动态工况下的性能潜力。

参考文献

- [1] 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.
- [2] YU Q, ZHAO P J, LI J X, et al. China's urban EV ultra-fast charging distorts regulated price signals and elevates risk to grid stability[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 8451. DOI: 10.1038/s41467-025-63199-3.
- [3] LEMONICK S. Can new chemistry make EVs that charge in 5 min or less?[J]. *ACS Central Science*, 2025, 11(5): 645-648.
- [4] 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.
- [5] 李泓, 张强. 蓄势赋能谋发展, 勇毅笃行谱新篇——储能国家科技项目十年(2016—2025)总结和展望[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(9): 2691-2701.
- [6] LIU H, ZHAO L Y, YE Y S, et al. Extremely fast-charging batteries: Principle, strategies, detection, and prediction[J]. *Chemical Reviews*, 2025, 125(20): 9553-9678. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5c00203.
- [7] ZHANG W K, YANG X G, WANG C Y. Thermal-materials synergy for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(10): 4995-5002.
- [8] LI Y Q, VASILEIADIS A, ZHOU Q, et al. Origin of fast charging in hard carbon anodes[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(2): 134-142. DOI: 10.1038/s41560-023-01414-5.
- [9] LIU Y Y, ZHU Y Y, CUI Y. Challenges and opportunities towards

- fast-charging battery materials[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 540-550. DOI: 10.1038/s41560-019-0405-3.
- [10] SUN Y, ZUO C J, WANG H W, et al. Designing safe and long-life lithium-ion batteries via a solvent-relay strategy[J]. *Nature Energy*, 2025, 10(12): 1450-1457. DOI: 10.1038/s41560-025-01888-5.
- [11] 乔亮波, 张晓虎, 孙现众, 等. 电池-超级电容器混合储能系统研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(1): 98-106. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0229.
- QIAO L B, ZHANG X H, SUN X Z, et al. Advances in battery-supercapacitor hybrid energy storage system[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(1): 98-106. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0229.
- [12] 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.
- [13] GE K K, SHAO H, LIN Z F, et al. Advanced characterization of confined electrochemical interfaces in electrochemical capacitors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2025, 20(2): 196-208. DOI: 10.1038/s41565-024-01821-z.
- [14] HU T Z, LI J, WANG Y Z, et al. Coupling between cathode and anode in hybrid charge storage[J]. *Joule*, 2023, 7(6): 1176-1205. DOI: 10.1016/j.joule.2023.05.021.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(11): 1020-1035. DOI: 10.1038/s41578-021-00324-w.
- [18] CHENG F Y, HU J, ZHANG W, et al. Reviving ether-based electrolytes for sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(14): 6874-6898.
- [19] DING J, HU W B, PAK E, et al. Review of hybrid ion capacitors: From aqueous to lithium to sodium[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(14): 6457-6498. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00116.
- [20] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16070. DOI: 10.1038/nenergy.2016.70.
- [21] WEI Q L, DEBLOCK R H, BUTTS D M, et al. Pseudocapacitive vanadium-based materials toward high-rate sodium-ion storage [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2020, 3(3): 221-234. DOI: 10.1002/eem2.12131.
- [22] CAO X X, PAN A Q, LIU S N, et al. Chemical synthesis of 3D graphene-like cages for sodium-ion batteries applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1700797. DOI: 10.1002/aenm.201700797.
- [23] WEI Q L, CHANG X Q, BUTTS D, et al. Surface-redox sodium-ion storage in anatase titanium oxide[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 7. DOI: 10.1038/s41467-022-35617-3.
- [24] WEI Q L, JIANG Y L, QIAN X S, et al. Sodium ion capacitor using pseudocapacitive layered ferric vanadate nanosheets cathode[J]. *iScience*, 2018, 6: 212-221. DOI: 10.1016/j.isci.2018.07.020.
- [25] CHANG X Q, HUANG T Y, YU J Y, et al. Pseudocapacitive anode materials toward high-power sodium-ion capacitors[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(10): 1567-1587. DOI: 10.1002/batt.202100043.
- [26] CHOI C, ASHBY D S, BUTTS D M, et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(1): 5-19. DOI: 10.1038/s41578-019-0142-z.
- [27] ZHENG H, MA D K, PEI M J, et al. Heterojunction vacancies-promoted high sodium storage capacity and fast reaction kinetics of the anodes for ultra-high performance sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(1): 2411651. DOI: 10.1002/adfm.202411651.
- [28] HAN M S, LIU J, DENG C F, et al. Yolk-shell structure and spin-polarized surface capacitance enable FeS stable and fast ion transport in sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(22): 2400246. DOI: 10.1002/aenm.202400246.
- [29] TANG D F, YU R H, JIANG Y L, et al. Electrochemically *in situ* formed rocksalt phase in titanium dioxide determines pseudocapacitive sodium-ion storage[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 2015. DOI: 10.1038/s41467-025-57310-x.
- [30] YAN Z R, FAN S C, ZOU X, et al. Scalable synthesis of anatase TiO₂ nano-in-micro spheres for hybrid sodium-ion capacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519: 165100. DOI: 10.1016/j.cej.2025.165100.
- [31] YAN Z R, TANG D F, FAN S C, et al. Unifying electrochemically-driven multistep phase transformations of rutile TiO₂ to rocksalt nanograins for reversible Li⁺ and Na⁺ storage[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(11): 2419999. DOI: 10.1002/adma.202419999.
- [32] LAN K, LIU L, ZHANG J Y, et al. Precisely designed mesoscopic titania for high-volumetric-density pseudocapacitance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(35): 14097-14105.
- [33] FENG W L, MENG C C, GUO X L, et al. Defect-driven reconstruction of Na-ion diffusion channels enabling high-performance Co-doped TiO₂ anodes for Na-ion hybrid capacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(23): 2400558. DOI: 10.1002/aenm.202400558.
- [34] LIN H C, WANG Z S, SOLARES O, et al. A disordered rock salt anode for long-lived all-vanadium sodium-ion battery[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(46): 2503143. DOI: 10.1002/adma.202503143.
- [35] HUANG T Y, YU J Y, HUANG X J, et al. Boosted surface-redox pseudocapacitance in 2D mesoporous TiN for high-power sodium-ion capacitors[J]. *Small Structures*, 2023, 4(10): 2300165. DOI: 10.1002/sstr.202300165.
- [36] WEI Q L, HUANG T Y, HUANG X J, et al. High-rate sodium-ion storage of vanadium nitride via surface-redox pseudocapacitance

- [J]. *Interdisciplinary Materials*, 2023, 2(3): 434-442. DOI: 10.1002/idm2.12080.
- [37] WANG B H, FANG Z Y, JIANG Q Y, et al. Interlayer confined water enabled pseudocapacitive sodium-ion storage in nonaqueous electrolyte[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(1): 798-808.
- [38] WEI Q L, LI Q D, JIANG Y L, et al. High-energy and high-power pseudocapacitor-battery hybrid sodium-ion capacitor with Na⁺ intercalation pseudocapacitance anode[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 55. DOI: 10.1007/s40820-020-00567-2.
- [39] JIANG Q Y, WANG B H, YAN Z R, et al. Unraveling the pseudocapacitive sodium-ion storage mechanism of birnessite in organic electrolytes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36(11): 110416. DOI: 10.1016/j.ccllet.2024.110416.
- [40] ZOU X, YAN Z R, TANG D F, et al. Intercalation pseudocapacitance of sodium-ion storage in TiO₂(B)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(23): 13770-13777.
- [41] YAN Z R, TANG D F, WANG B H, et al. Hybrid pseudocapacitance/co-intercalation mechanisms of TiO₂/graphite anodes for rapid sodium-ion storage[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(10): 5427-5434. DOI: 10.1007/s12598-024-02848-w.
- [42] ZHANG H Z, BANFIELD J F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂ [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9613-9644.
- [43] WANG W G, LIU Y, WU X, et al. Advances of TiO₂ as negative electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(9): 1800004. DOI: 10.1002/admt.201800004.
- [44] LI K K, ZHANG J, LIN D M, et al. Evolution of the electrochemical interface in sodium ion batteries with ether electrolytes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 725. DOI: 10.1038/s41467-019-08506-5.
- [45] KIM K T, ALI G, CHUNG K Y, et al. Anatase titania nanorods as an intercalation anode material for rechargeable sodium batteries [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 416-422.
- [46] XU X M, XIONG F Y, MENG J S, et al. Vanadium-based nanomaterials: A promising family for emerging metal-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30, 1904398. DOI: 10.1002/adfm.201904398.
- [47] DELMAS C, COGNAC-AURADOU H, COCCIANTELLI J M, et al. The Li_xV₂O₅ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69(3/4): 257-264. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90414-6.
- [48] ZUO W H, YANG Y. Synthesis, structure, electrochemical mechanisms, and atmospheric stability of Mn-based layered oxide cathodes for sodium ion batteries[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(7): 709-720.
- [49] GUI X Y, XIANG Z P, REN T L, et al. High-entropy doped P² Mn-based layered oxide with superior stability and high capacity for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(20): 2417008. DOI: 10.1002/adma.202417008.
- [50] MATEOS M, MAKIVIC N, KIM Y S, et al. Accessing the two-electron charge storage capacity of MnO₂ in mild aqueous electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(23): 2000332. DOI: 10.1002/aenm.202000332.
- [51] YAN L J, LI X Y, PAN H L. Modulating valence electrons and Na occupancy in layered cathodes for high-performance Na-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(20): 26280-26287.
- [52] BOYD S, GANESHAN K, TSAI W Y, et al. Effects of interlayer confinement and hydration on capacitive charge storage in birnessite[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(12): 1689-1694. DOI: 10.1038/s41563-021-01066-4.
- [53] PARK M S, VEERASUBRAMANI G K, THANGAVEL R, et al. Effect of organic solvents on the electrochemical performance of sodium-ion hybrid capacitors[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(3): 653-660. DOI: 10.1002/celec.201801517.
- [54] WU L Y, DONG S Y, PANG G, et al. Rocking-chair Na-ion hybrid capacitor: A high energy/power system based on Na₃V₂O₂(PO₄)₂F @PEDOT core-shell nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1030-1037.
- [55] CAI P, ZOU K Y, DENG X L, et al. Comprehensive understanding of sodium-ion capacitors: Definition, mechanisms, configurations, materials, key technologies, and future developments[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2003804. DOI: 10.1002/aenm.202003804.
- [56] WANG L, HU M L, YAO Q Y, et al. Advanced materials for sodium-ion capacitors: Progress and perspectives[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 78: 104285. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104285.
- [57] 安仲勋, 梁鹏程, 杨重阳. 不同预钠化比例对AC//HC型钠离子电容器的性能影响[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(4): 1679-1686.
- AN Z X, LIANG P C, YANG C Y. The influence of different pre-sodiation ratios on the performance of AC//HC sodium-ion capacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(4): 1679-1686.
- [58] CHEN Z, AUGUSTYN V, JIA X L, et al. High-performance sodium-ion pseudocapacitors based on hierarchically porous nanowire composites[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4319-4327.
- [59] JIA R, JIANG Y, LI R, et al. Nb₂O₅ nanotubes on carbon cloth for high performance sodium-ion capacitors[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(7): 1171-1181. DOI: 10.1007/s40843-020-1278-9.