

赅电容的起源和本体相赅电容的实现

董韬文^{1,2,3,4}, 张 伟^{1,2,3,4,5,6}, 郑伟涛^{1,2,3,4,5}

(1. 吉林大学汽车仿真与控制国家重点实验室, 长春 130012; 2. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012; 3. 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012; 4. 吉林省高效清洁能源材料国际科技合作重点实验室, 长春 130012; 5. 吉林大学未来科学国际合作联合实验室, 长春 130012; 6. 吉林大学电子显微镜中心, 长春 130012)

摘 要: 因兼具高能量密度、高功率密度和长循环寿命, 赅电容材料引领了近年来超级电容器的发展。然而, 赅电容材料仍面临着储能机制认知不足、未来发展方向模糊等挑战。本文基于国家自然科学基金重点项目“高能量/高功率电池型超级电容器-离子插层储能的电极材料构筑”的部分研究成果以及最新的文献报道, 以典型赅电容材料为纲, 简要回顾赅电容材料发展历史、重点讨论赅电容材料的储能机制、指出其储能机制中亟待厘清的问题。并在此基础上, 提出赅电容材料未来发展的新思路-本体相赅电容, 讨论了实现本体相赅电容的关键着力点和初步策略。

关键词: 超级电容器; 电极材料; 储能机制; 本体相赅电容

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0442-12

网络出版时间: 2023-12-05



人类生产、生活方式的演进、不断增长的能源需求、以及对生态文明的向往等因素共同推动当下人类社会能源供应与利用方式进入新时代、呼唤新变革^[1]。无论是电动汽车、移动电子器件所用的锂离子电池、还是清洁能源如风能、太阳能利用所需的其他电化学储能装置, 都以电化学储能技术为基础^[2]。可以说, 能源领域的新变革主要是以电化学储能技术进步为基础, 以兼具高能量密度、高功率密度、长循环寿命和可多工况运行^[3]的新型储能器件之构建为重要支撑。

目前, 电化学储能器件主要有 2 大类, 即电池和超级电容器^[4]。如图 1a Ragone 曲线所示, 这 2 类储能器件具有各自的性能特点。电池通过电极材料的插层、合金化、转化反应或沉积溶解等方式实现电能和化学能之间的转化和存储^[5], 这些反应不仅发生在电极材料的本体相, 而且载荷离子与电极材料之间在原子尺度上的强相互作用增加了电荷转移, 因而其能量密度高。但是, 载荷离子在本体相中的迁移受扩散控制, 而且其与电极材料之间的强

相互作用, 即形成化学键(转化为新物质), 不仅引起电极材料的机械衰退, 而且使得反应速率较低, 这是电池功率密度低、循环寿命有限的主要原因。传统的超级电容器也就是电化学双电层电容器(EDLCs)通过外电路输入到电极材料表面的电子和电解质溶液中的载荷离子之间的库仑吸引进行能量存储, 该过程仅发生在电极材料的表面, 因此其能量密度低。不过, 载荷离子的迁移不受载荷离子在电池材料中那样的扩散控制, 且载荷离子与电极材料之间未形成化学键(其未发生电能和化学能之间的转化), 载荷离子对电极材料本身结构的影响小, 因此其功率密度和循环寿命长^[6]。面向未来的电化学储能器件恰恰是这 2 类器件性能上的融合, 即兼具高能量密度和高功率密度及长循环寿命^[7]。为达成此目标, 在电池研究领域, 一方面通过新材料创制以及储能新体系构建等进一步提高其能量密度, 另一方面在保持高能量密度基础上, 提升其功率密度和循环稳定性(见图 1b), 如开发可极速充电、超长循环的锂离子电池等^[8-9]; 在超级电容器领域, 则

收稿日期: 2023-06-29。 修订日期: 2023-07-17。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51932003)。

第一作者: 董韬文(1984—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 张 伟(1974—), 男, 博士, 教授;

郑伟涛(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-29. Revised date: 2023-07-17.

First author: DONG Taowen (1984—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: twdong@jlu.edu.cn

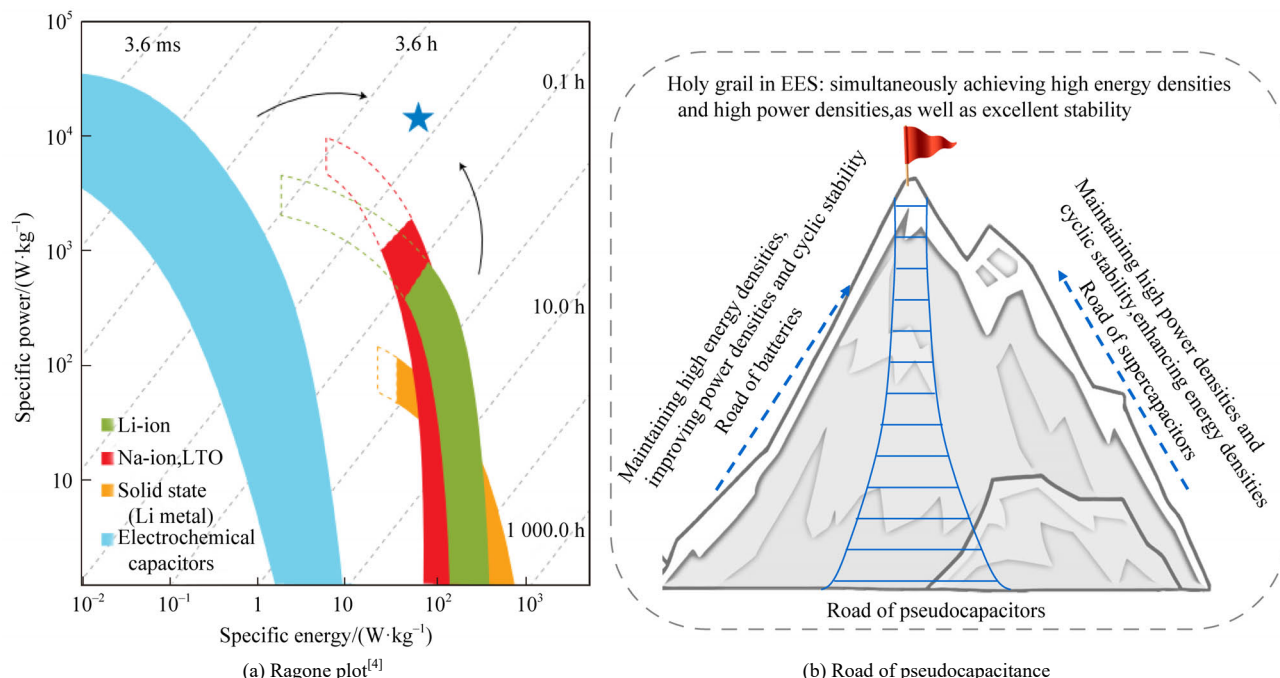
Correspondent author: ZHANG Wei (1974—), male, Ph.D., Professor.

ZHENG Weitao (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: weizhang@jlu.edu.cn; wtzheng@jlu.edu.cn

是在保持其高功率密度和长循环寿命基础上, 提高其能量密度(见图 1b)。主要有 2 方面的研究工作: 一是构建所谓的“混合型电容器”(Hybrid supercapacitors), 混合电容器的正、负极材料分别采用电池型或电容型电极材料以实现高功率密度和高能量密度的兼

有^[10]; 二是发展赅电容(Pseudocapacitance)材料^[11]及相应的器件。相比混合型电容器通过正、负电极性能的综合, 赅电容材料仅通过单个电极实现能量和功率密度性能的兼有。因此, 赅电容材料的创制和器件设计备受学界关注。



EES is electrochemical energy storage.

图 1 发展赅电容的意义

Fig. 1 Significance of development of pseudocapacitance

如图 1b 所示, 电池和超级电容器可被视为电化学储能的不同技术路线。目前, 大多数研究者将赅电容归为超级电容器的研究领域^[12-13]。赅电容材料通过和电池类似的氧化还原反应存储能量, 发生了电能和化学能之间的转化, 因此拥有比 EDLCs 高的能量密度, 同时该反应发生过程中, 载荷离子与电极材料之间的相互作用为非强作用力, 其反应速率可与 EDLCs 相媲美, 这保证了高的功率密度和长循环寿命。典型的赅电容材料还展示出和 EDLCs 类似的电化学行为如矩形的循环伏安曲线(CV)等。这导致了人们更多的从超级电容器角度审视这一独特的电化学现象, 而忽略了其在电池领域的潜在意义。事实上, 近年来, 大量的研究工作报道了在电池材料中存在的赅电容储能现象^[14-16]。不过, 这些报道多讨论载荷离子在电池材料中扩散是否受限这一因素。将赅电容储能引入电池研究领域, 一方面拓展了赅电容的研究视野, 利于理解赅电容储能的本质及发现新的赅电容现象; 另一方面则对电池领域的研究具有推动意义。例如从电极-电解质固液界面、

载荷离子和电子快速传输传导、载荷离子和电极材料相互作用、电子转移等多个角度出发, 探究电池和赅电容行为的区别以及如何增强电池材料的赅电容储能占比具有重要意义。

综上, 可以认为赅电容是一条既区别于电池又不同于 EDLCs 的希望之路。

赅电容的发展仍面临 2 方面的挑战: 第一, 赅电容的起源或储能机制亟待进一步厘清, 即赅电容材料、或者相应的氧化还原反应的何种特性决定了该材料的赅电容行为, 起源没有被揭示的问题不仅引起了赅电容和电池行为在概念上的某些混淆和争论^[17-18], 导致了赅电容的价值在一定程度上被忽视, 而且不利于以具有赅电容响应为导向的电极材料的设计与开发; 第二, 相比电池, 赅电容能量密度仍需提升。电池的高能量密度启发我们: 在保持赅电容的特性基础上, 将氧化还原反应从电极材料表面引入本体、调控载荷离子与电极材料之间的相互作用将有效提升其能量密度。也就是如何在比电极材料表面、次表面更深的尺度上实现赅电容, 这样的赅电容可以

称之为本体相赝电容。

本文主要以本研究团队在国家自然科学基金重点项目“高能量/高功率电池型超级电容器-离子插层储能的电极材料构筑”支持下开展的部分研究成果为基础,结合相关文献报道,重点讨论赝电容的储能机制即起源以及本体相赝电容的实现 2 个方面的研究进展。希望本综述有助于领域内研究者重新审视赝电容独特的价值,引领并激发我国在赝电容领域的基础和应用研究。

1 赝电容的起源

关于赝电容的起源,即赝电容材料储能机制的讨论是伴随整个赝电容发展史的。本节以典型赝电容材料为主,回顾赝电容发展的关键节点、讨论赝电容的储能机制。

1.1 RuO₂

图 2a 为电容器、超级电容器和赝电容发展大事记。赝电容这一概念可追溯到 1941 年 Grahame 提出的赝容量(Pseudocapacity)^[11]。1962 年,Conway 等^[19]首次使用赝电容这一概念,不过当时用来讨论金属电极表面吸附物对电荷转移的影响。1970 年代,随着过渡族金属氧化物 RuO₂ 电极的讨论,赝电容被确立为 1 种新的电化学储能机制^[20]。1971 年,Trasatti 等^[21]报道了热分解制备的 RuO₂ 和单晶 RuO₂ 不同的 CV 曲线。单晶 RuO₂ 电极 CV 曲线有明显的氧化还原峰,而热分解制备的 RuO₂ 其 CV 曲线和传统 EDLCs 的 CV 曲线类似,呈矩形。50 年前,表征手段较缺乏的情况下,前辈们仍对 RuO₂ 独特的电化学行为的起源做了富有洞见的解释,如非化学计量结构、质子嵌入脱出、结构水作用、良好导电性等^[22–23]。1995 年,Zheng 等^[24]报道了溶胶凝胶法制备的含水 RuO₂,其比电容创纪录的达 720 F·g⁻¹,他们的工作也将人们关于 RuO₂ 赝电容起源的探究聚焦于其结构中所含结晶水以及结晶度 2 个方面。然而,时至今日,作为最典型的赝电容材料,RuO₂ 其赝电容真正的起源还没有完全被人们所理解^[20],特别是在质子电池受到广泛关注的当下,其与质子电池(如以 MoO₃^[25],TiO₂^[26]为电极)行为不同的根源是什么值得进一步探究。这样的探究将帮助人们深入理解赝电容材料的储能机制、其何以呈现赝电容而不电池的原因以及其相应的科学及工程价值。

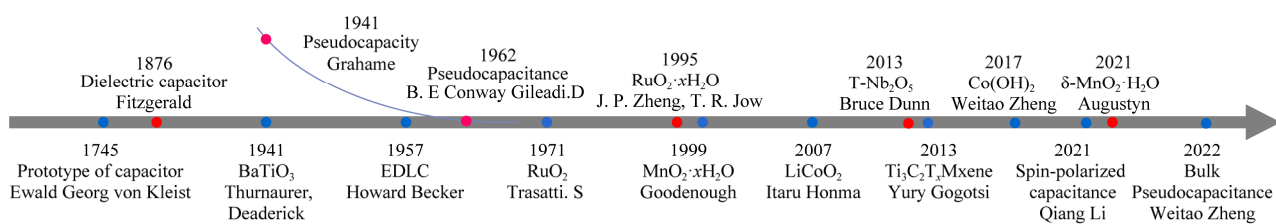
1.2 MnO₂

1999 年,Lee 和 Goodenough^[27]报道了非晶、含水 MnO₂,从此 MnO₂ 作为另一种典型的过渡族金属

氧化物赝电容材料而被人们所熟知,该材料也拥有矩形的 CV 曲线。对于其赝电容之来源,如由图 2b 所见,Simon 和 Gogotsi^[28]解释为伴随着电解质阳离子和质子的表面吸脱附,锰价态在电势范围内的持续变化而不是在某一特定电势下的变化。2021 年,Augustyn 课题组^[29]研究了 δ-MnO₂ 的赝电容起源,他们指出在层状 A_xMnO₂·H₂O 中,层与层之间存在的水分子增加了载荷离子 K⁺与电极材料之间的距离,这种距离的存在以及部分去溶剂化的载荷离子避免了载荷离子直接和电极材料作用即表现出电池行为,也避免了载荷离子完全溶剂化所带来的双电层行为。由图 2c 所见,Augustyn 等^[30]进一步指出通过载荷离子与电极材料之间的相互作用将电容行为与电池行为统一了起来。在电池材料中(暂不考虑载荷离子在电极材料晶格中的传输),载荷离子与电极材料的相互作用形成/断开化学键,也就是电极材料发生了相变,化学键形成/断开正是能量存储之关键;在赝电容材料中,载荷离子与电极材料的相互作用未形成化学键,能量不是通过化学键的形成/断开进行存储,而是电极材料中活性物种如过渡族金属得失电子,电极材料自身未发生相变。从这个意义上看,前面提到的 RuO₂ 和 MnO₂ 电极矩形 CV 曲线的起源是另外一个需要进一步阐释的问题。此外,尽管在赝电容材料储能过程中,载荷离子未与电极材料直接作用形成化学键,但两者之间的相互作用的程度如何描述以及这种作用如何影响电极材料过渡族金属的得失电子是另外一个需要进一步研究的问题。

1.3 T-Nb₂O₅

之前人们已经注意到插层储能过程中的赝电容现象^[27, 33]。直到 2013 年,Dunn 课题组^[34]以亚稳正交型五氧化二铌(T-Nb₂O₅)为模型电极,正式提出插层赝电容(Intercalation pseudocapacitance)这一赝电容储能机制。该工作通过 *b* 值、容量与扫速的关系、不同扫速下的极化情况等电化学手段以及原位 X 射线吸收谱描述了 T-Nb₂O₅ 电极储锂过程中的赝电容响应特征。特别强调了 Li⁺在慢扫速下不受扩散控制的传输过程。该工作的重要意义在:一方面,突破赝电容的 CV 一定为和碳材料类似的矩形。事实上,赝电容的判断不应局限于 CV、恒流充放电曲线的形状,而在于载荷离子、电子在电极材料中的传输传导以及载荷离子与电极材料的相互作用的程度;另一方面,前文提到的 RuO₂ 和 MnO₂ 电极,当时人们普遍认为它们是在材料的表面或次表面通过氧化



(a) Main events in history of capacitors, supercapacitors and pseudocapacitance

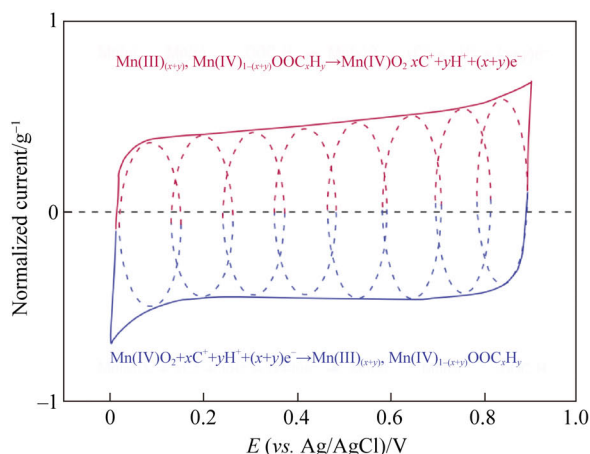
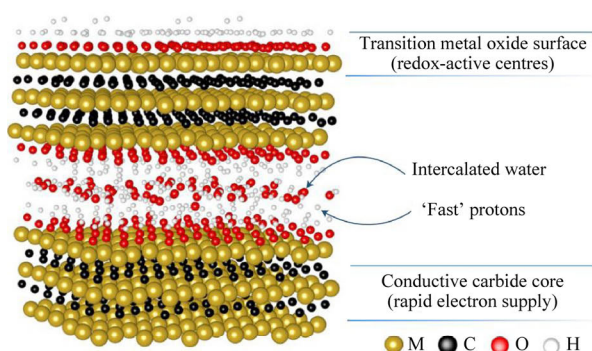
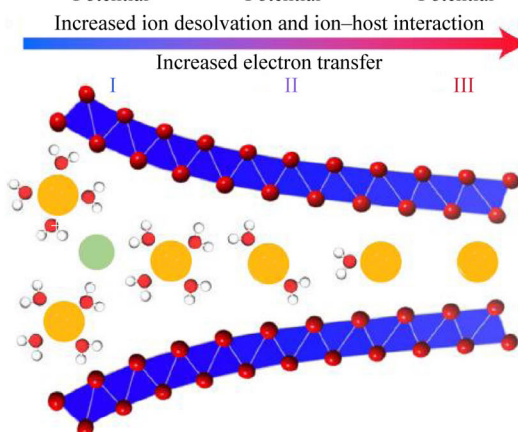
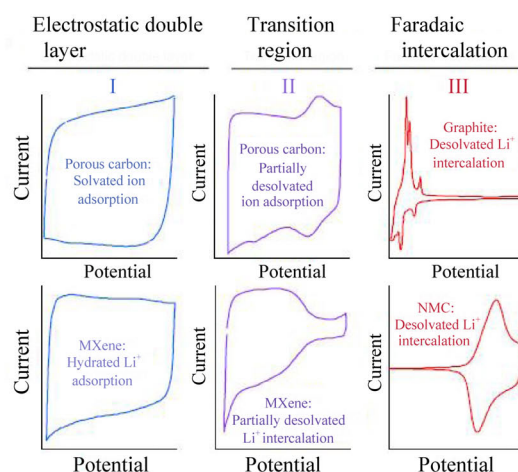
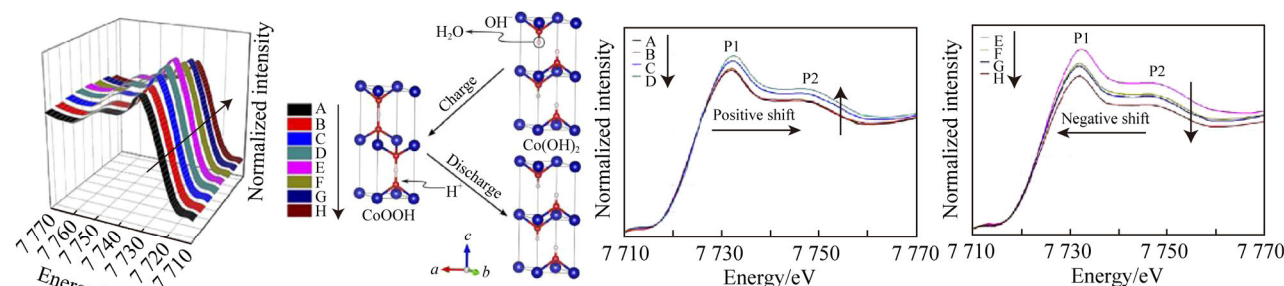
(b) Schematic illustration of successive oxidation and reduction of Mn^[28](d) Schematic illustration of MXene structure^[31](c) Unifying electric double layer, pseudocapacitance and battery by extent of charge carrier solvation and interaction between charge carrier and electrode materials^[30](e) Energy storage mechanism of Co(OH)₂ electrode revealed by *in-situ* X-ray adsorption spectroscopy^[32]

图 2 赅电容的起源

Fig. 2 Origin of pseudocapacitance

还原反应存储能量^[35]。插层赅电容的发现则突破了表面或次表面反应, 将赅电容保持在电极材料的本体相反应中, 这对实现兼具能量密度和功率密度、

长循环寿命的电化学储能具有重要意义, 这也是第二节中提出本体相赅电容的意义之所在。但是, 关于 T-Nb₂O₅ 的赅电容起源, 即哪种因素决定了其快

的离子传输以及与载荷离子之间较弱的相互作用还有待进一步挖掘。

1.4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene

二维过渡族金属碳/氮化物/碳氮化物(MXene)是近年来最受关注的赅电容材料之一^[36]。其赅电容储能过程可归为插层赅电容、CV 曲线呈与碳材料类似的矩形^[37]。这得益于其独特的晶体结构,这里以典型的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为例加以说明(见图 2d)。每个 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层由位于内部的碳化钛核和位于外部氧化/氢氧化钛表面组成,其碳化钛核有利于电子快速传输,氧化/氢氧化钛表面则有利于氧化还原反应^[31];另外一个不容忽视的因素是其有利于多种阳离子快速传输的层间距^[38]。

综上,对于赅电容材料,载荷离子、电子的快速传输传导、载荷离子与电极材料之间未成键但引起过渡族金属原子得失电子的相互作用至关重要。

1.5 $\text{Co}(\text{OH})_2$

由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在 KOH 电解液中明显的氧化还原峰,通常被归为混合型电容器所用的电池型电极材料,其是否归为赅电容材料是存在争议的^[39]。过渡族金属(氢)氧化物电极矩形的 CV 曲线是赅电容储能的充分非必要条件,赅电容的存在根本在于载荷离子、电子的快速传输传导、载荷离子与电极材料之间的非强相互作用等。2017 年,本课题组^[32]借助原位 X 射线吸收谱研究了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 储能机制(见图 2e),发现其在充、放电过程中原子尺度的结构保持稳定。进一步,指出其高比电容来自于类似于锂离子电池的离子嵌入脱出即本体相反应,其高功率密度和长循环寿命则来自于充放电过程中电极材料晶格结构的稳定。这样, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的独特意义就在于使得超级电容器和电池储能机制之间的界线变得模糊,两者性能上的融合成为现实。事实上,这和 Augustyn 等 2022 年的观点不谋而合,他们指出,在电极材料多孔或层状结构限域下,双电层电容和法拉第电荷转移之间存在着连续转变的过程,而这个转变过程正是赅电容可能存在之处^[30]。

还有一类重要的赅电容材料导电聚合物(Conducting polymers),鉴于本文侧重讨论过渡族金属氧化物^[40]、碳/氮化物赅电容材料,导电聚合物仅作简单介绍。这类材料在氧化时,导电聚合物主链失去电子形成带正电的空穴,同时电解液中阴离子被吸附到空穴处,发生所谓 p-型掺杂。相反,在还原时,其主链得到电子带负电,同时电解液中阳离

子被吸附,发生所谓 n-型掺杂。

2 本体相赅电容及其实现

相比传统的 EDLC,赅电容不仅保留了超级电容器功率密度高、循环寿命长的优势,而且通过氧化还原反应提高了其能量密度。但是,和电池以及未来的电化学储能需求相比,其能量密度仍需进一步提升。考察电池材料储能机制以及赅电容材料发展史,在电能和化学能相互转化的基础上,氧化还原反应发生于电极材料的表面还是本体,载荷离子与电极材料的相互作用的程度等共同决定了材料的能量密度。因此提出如何在比材料表面、次表面更深尺度上实现赅电容储能过程的新思路,并且将这样的赅电容称之为本体相赅电容。事实上,在该项目中提出的电池型超级电容器也是为了实现这样的目的,但学术界也有将混合型电容器称之为电池型超级电容器(battery-type supercapacitors)^[41–43],再者电池型超级电容器仅指出了其性能特征但对其储能本质描述不足。提出该思路的目的还在于:1) 为了和发生于材料表面或次表面的赅电容相区分,清晰将赅电容引入电极材料本体相的目标;2) 突破插层赅电容局限于层状或通道状材料以及载荷离子的插层或嵌入脱出行为,将赅电容材料发展的视野扩大至更多储能过程如合金化反应、转化反应等;3) 更具体地,关注载荷离子、电子在电极材料本体相中的传输传导以及载荷离子与电极材料相互作用的调控。

本体相赅电容是我们努力的目标,有哪些方法可以实现这个目标呢?事实上,前面讨论的插层赅电容就是其中之一,这里不再赘述。下面讨论一些除此之外的策略。

2.1 电极材料纳米化

纳米技术很大程度上主导了近几十年化学、材料、物理等多个学科领域的发展^[44–45]。将物质的尺寸缩小到纳米尺度时,物质会表现出新颖的物理、化学等特性^[46]。比如,在电化学储能领域,将电极材料纳米化,极大的提升了相关器件的能量密度和功率密度^[47]。在赅电容领域,常被引用的工作是:伴随着电极材料尺寸降低到纳米尺度(<10 nm),如图 3a 所示,典型的电池正极材料 LiCoO_2 的充放电平台逐渐消失转变为和 EDLC 一样的三角波形^[48]。这种电化学行为的转变被归因于随着电极材料尺寸降低到纳米尺度,缩短了载荷离子、电子的迁移距

离, 使其迁移过程不受扩散控制, 电极材料比表面积的增加也意味着表面载荷离子存储位置的增多。令人意外的是, 由图 3b 可见, 在该工作中, 随着电极材料尺寸的降低, 其比容量和循环稳定性则出现了明显的降低。其比容量的降低可能源于随着载荷离子与电极材料的相互作用减弱和载荷离子的无序排列, 相同空间存储的载荷离子减少所致; 根据前面的分析, 赅电容的存在避免了载荷离子与电极材料之间的强相互作用, 因此, 其循环稳定性的降低可能来自纳米材料本身结构不稳定所导致, 而不是载荷离子与电极材料之间的相互作用。当然, 这还需要进一步研究。正如 Scrosati 等^[47]所指出的电极材料的纳米化有利也有弊。

2.2 类“非扩散相变”转化反应

转化反应与插层、合金化反应并列为电池的 3 大储能机制之一^[5]。相比插层反应, 转化反应因涉及过渡族金属物种的多电子转移过程往往拥有较高的理论容量, 但该反应涉及更为复杂的物相转化因而其循环稳定性较差^[5]。针对此问题, 能否通过保留转化反应实现高能量密度, 通过赅电容过程实现高功率密度和长循环寿命? 电池材料的插层反应中涉及物相改变, 但电极材料结构保持了相对稳定, 这为插层赅电容的实现提供了结构基础。然而, 在转化反应中实现赅电容是具有挑战的, 因为转化反应往往伴随着原子的大规模迁移。对此, 本课题组提出了类“非扩散相变”转化反应的策略。该策略之实质在于, 转化反应保证储能过程中电极材料的本体相利用, 这意味着高比电容; 转化反应的类“非扩散相变”过程则避免了原子大规模无序迁移而是有序、定向迁移, 同时其原子迁移的范围是在其相应原子尺度范围内, 这不仅保持了电极材料的结构稳定, 为长循环寿命奠定结构稳定的基础, 而且这样的转化反应速率快, 从而提供了高功率密度^[49]。由图 3c 可见, 在研究 Fe_2O_3 电极在 1 mol/L KOH 电解液中储能机制时发现, 该电极充电时转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 而放电时有 2 种典型的路径。一是转化为 $\alpha\text{-FeOOH}$, 这一转化路径是典型的电池型转化反应, 可将之比拟为类“扩散相变过程”。结构方面, 随着充放电进行, 电极形貌发生了明显的变化; 电化学行为方面, 该电极呈现明显的充放电平台以及比电容高但衰减严重。电极形貌的完全转变说明了本体相反应的发生, 这意味着高的比电容。而从充电态 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与放电态 $\alpha\text{-FeOOH}$ 两相的晶体结构看, 该转化过程中涉及大规模原子的无序迁移。因此, 电极结构被破

坏, 反应受扩散控制, 这是其比容量快速衰减的原因(当然, 不能忽视转化过程中电化学惰性物质产生的可能)。另一路径是转化为 $\delta\text{-FeOOH}$, 该转化过程正是前述类“非扩散相变”转化反应, 实现了所提出的本体相赅电容。结构上, 电极形貌未发生明显的变化, 电化学行为方面, 氧化还原峰和充放电平台都消失, 尽管比电容有所降低但倍率和循环稳定性表现出色。从晶体结构看, 该转化反应避免了原子的大规模无序迁移, 而是通过在其原子尺度范围内的定向移动即可实现两相间的转化, 储能过程中电极结构稳定, 响应速率快, 实现了高能量密度、高功率密度和长循环寿命的兼具。

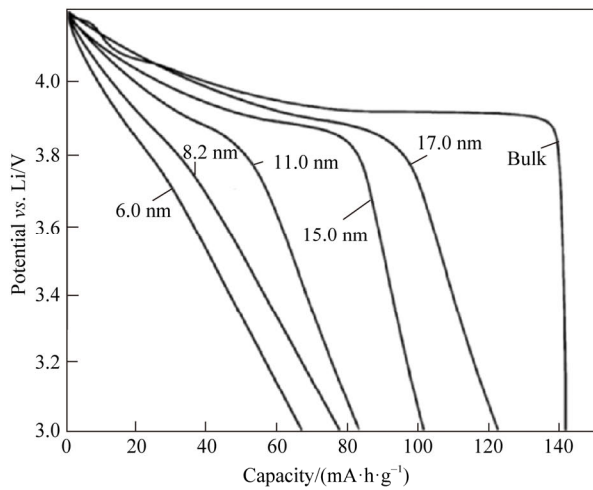
2.3 增强电池材料的赅电容响应

目前, 尽管赅电容材料展现了其实现兼具高能量密度和高功率密度、长循环寿命的优势, 但这类材料为数较少, 且成本高昂如 RuO_2 、制备过程复杂如 MXene。为实现本体相赅电容, 一方面是研究如何将表面的赅电容引入或者保持到本体相反应中; 另一方面则是在电池材料的基础上, 通过电极材料结构的剪裁或重构, 实现本体相赅电容或增强其赅电容响应。这也是本团队在国家自然科学基金重点项目中提出电池型超级电容的初心。根据前面讨论的可能影响赅电容储能过程的因素, 下面从载荷离子输运、电子传导以及载荷离子与电极材料之间相互作用 3 个方面进行讨论。

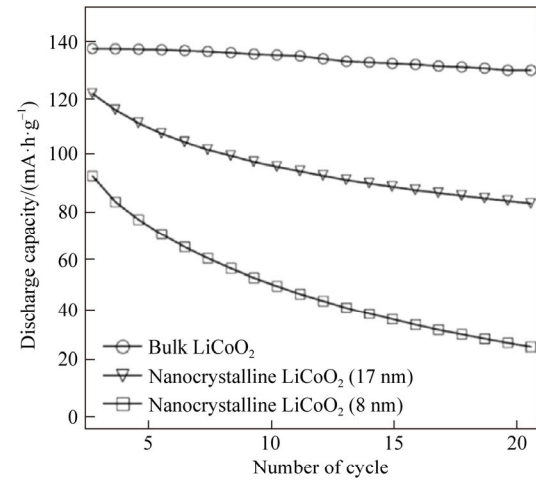
2.4 载荷离子输运

载荷离子输运是电化学能源存储中的关键科学问题之一, 其受多方面因素的影响, 比如载荷离子传输通道尺寸、电极材料尺寸、载荷离子尺寸及荷电量、电极材料与载荷离子的相互作用等^[54-56]。

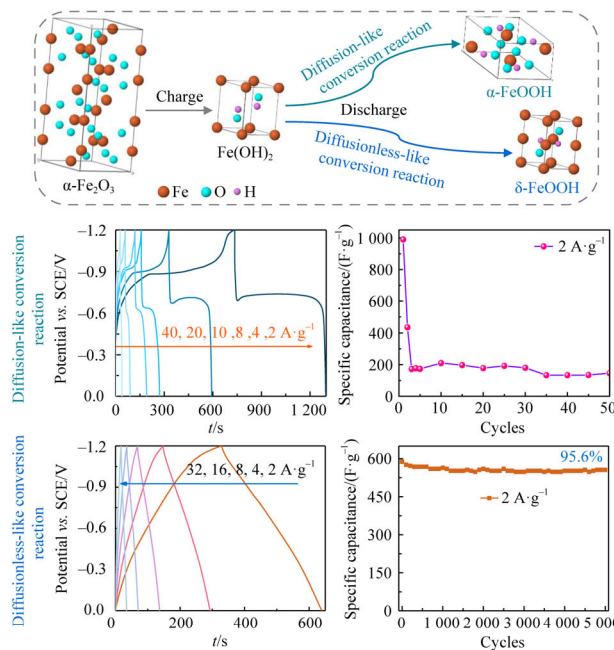
预嵌入离子是一种调控插层材料的层间尺寸和层内环境的有效手段。本课题组将 Li^+ 预嵌入石墨层间, 不仅增加了石墨层间距, 而且其结构的缺陷也增加, 这为 PF_6^- 离子构建了一个宽广的传输通道, 同时也降低了其扩散能垒, 增强了其层间传输动力学, 提高了双离子电池的倍率和循环稳定性^[57]。预嵌入离子也常被用来调控 MXene 的层间尺寸和层内环境^[58]。使用 $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ 代替 HF 作为刻蚀剂, 如图 3d 所示, 本课题组成功将 NH_4^+ 预嵌入 Mo_2CT_x 中, NH_4^+ 的预嵌入不仅拓宽了其层间距, 而且由于 NH_4^+ 与 F 之间的作用比 Mo 与 F 之间的作用强, 使得层内的 F 终端减少, 降低了 Li^+ 与电极材料之间的库伦作用力, 使得 Li^+ 的传输能力和电池倍率以及循环稳定性都得到提升^[50]。



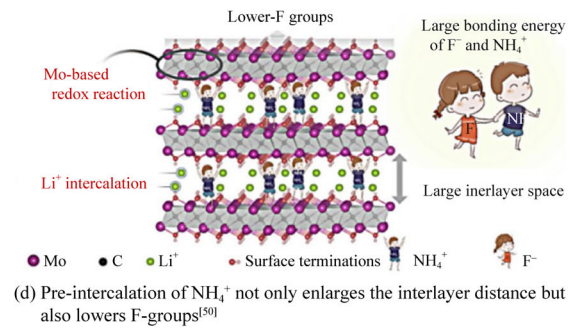
(a) Electrochemical behavior of battery convert into the one of pseudocapacitance along with the reduction of LiCoO_2 dimension^[48]



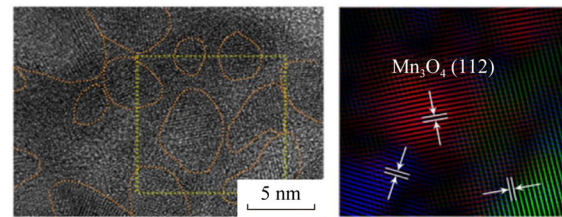
(b) Specific capacity and cyclic stability deteriorate for nanosized LiCoO_2 ^[48]



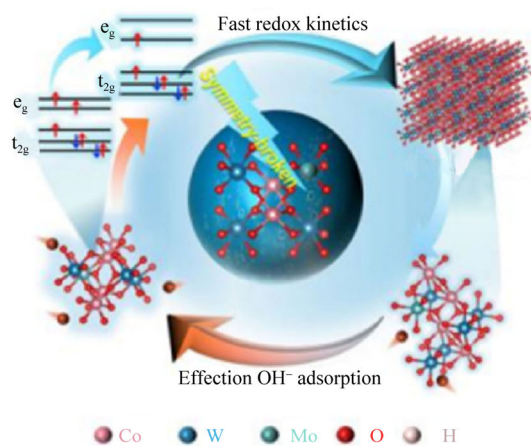
(c) Conversion reaction with diffusionless-like transformation achieving the pseudocapacitance with bulk utilization of electrode^[49]



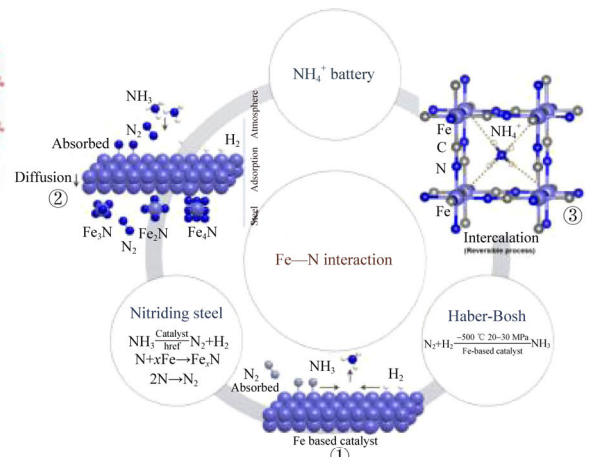
(d) Pre-intercalation of NH_4^+ not only enlarges the interlayer distance but also lowers F-groups^[50]



(e) Active process of Mn_3O_4 in Na_2SO_4 produces grain refinement and amorphous area^[51]



(f) Mo substituted W breaks the symmetry of CoWO_4 ^[52]



(g) Balanced Fe—N interaction enables NH_4^+ storing in iron hexacyanoferrate with extremely cyclic stability^[53]

图3 本体相赝电容的实现

Fig. 3 Achieving pseudocapacitance with bulk utilization of electrode

无定形材料近年来受到了能源存储与转化领域的广泛关注^[59]。无定形材料通常拥有大量的缺陷和空位, 以及随之而来的悬空键, 它们往往强度高、比表面积大、暴露的活性位点多、有利于载荷离子传输。当然, 无定形材料也被认为不利于电子传导^[59]。本课题组通过在 Na_2SO_4 电解液中预处理, 将尖晶石 Mn_3O_4 电极重构为无定形区域和晶粒细化区域(见图 3e)。这样的结构特征不仅优化了载荷离子的传输能力, 而且无定形区域还暴露了更多的活性位点, 同时晶体区域的保留又避免了电极电子传导的恶化。电化学表征显示, 用作储存 Mg^+ , 该电极表现出良好的倍率和循环稳定性以及赅电容特性^[51]。

掺杂也可以优化载荷离子的传输通道, 降低载荷离子传输的空间位阻, 还可以调控电极材料对载荷离子的库伦相互作用, 降低载荷离子传输的扩散势垒^[60]。Dunn 等^[61]报道了在 MoO_3 中引入氧空位增强了该材料的赅电容响应, 通过氧空位的引入, 增大了其层间距, 这一方面有利于载荷离子传输, 另一方面避免了载荷离子传输过程中引起的相变。

2.5 电子传导

电子传导是电化学能源存储中的另一关键科学问题, 其同样受多方面因素的影响。比如电极中存在的各种界面、活性物质本身的电导率以及自身的晶界等^[5, 62]。

掺杂是一种重要的电极材料电子传导性能的调控手段^[63]。当电极材料(多为半导体)被掺杂时, 对于 n 型掺杂, 在带隙中引入新的施主能级, 电子从该施主能级激发到导带所需能量远小于从价带到导带, 掺杂的杂质电离后, 导带中的导电电子增多, 电极导电能力增强; 对于 p 型掺杂, 在带隙中引入新的受主能级, 电子从价带激发到该受主能级所需能量远小于激发到导带, 电子激发后, 在价带产生电子空穴, 从而电极的导电能力增强。本课题组通过煅烧处理 Bi_2O_3 电极析出 Bi 原子制备了 Bi 掺杂的 Bi-Bi₂O₃ 电极, 析出的 Bi 原子不仅稳定了 Bi_2O_3 的晶体结构, 谱学表征和 DFT 计算还表明, 当 Bi_2O_3 电极析出 Bi 后, 在带隙中引入了施主能级, Bi 原子电离后, 导带中导电电子浓度增加, 提高了电极的电导能力, 因此, Bi-Bi₂O₃ 电极无论比电容, 还是倍率和循环稳定性都有明显的提升^[64]。如图 3f 所示, 以打破 CoWO_4 的对称性从而激活其氧化还原反应动力学为目标, 本课题组将 CoWO_4 中的 W 部分替代为 Mo, Mo 取代不仅优化了该材料的导电性, 而且还增强了过渡族金属 Co 的暴露以及对 OH^-

离子的吸附, 使得该材料比电容和循环稳定性明显得到加强^[52]。

2.6 载荷离子与电极相互作用

从前面第一部分分析可以看出, 载荷离子与电极材料相互作用的调控对实现本体相赅电容至关重要。遗憾的是, 这方面的研究还很单薄而且也缺乏有效的描述符来描述载荷离子与电极之间的相互作用。普鲁士蓝六氰合铁酸铁(FeHCF)在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中表现出良好的循环稳定性和倍率性能。由图 3g 所见, 受铁催化合成氨和铁渗氮处理过程中 Fe-N 之间恰好的相互作用的启发, 本课题组对该电极储 NH_4^+ 机制进行了再思索, 发现 NH_4^+ 中的 N 和电极材料中的高自旋 Fe 之间存在着弱的吸引力, 这有效的缓解了 NH_4^+ 嵌入电极材料时引起的体积膨胀, 避免了电极材料的机械损伤^[53]。

3 总结与展望

赅电容材料通过和电池类似的氧化还原反应进行能量存储, 但其反应速率快, 可媲美通过电子与电解质离子库伦吸引存储能量的超级电容器, 因而, 赅电容材料被寄予厚望去实现电池和超级电容器性能的融合即兼具高能量密度和高功率密度以及循环稳定性。然而, 目前赅电容的工作机制尚不明晰, 这不仅引起了赅电容和电池在概念上的某些混淆和争论, 而且导致了人们缺乏有效的指导原则去设计、开发赅电容材料。在本论文中, 以典型赅电容材料为纲, 回顾了赅电容材料发展史, 讨论了相应材料的储能机制, 尝试提出了赅电容存在的几个条件如载荷离子、电子的快速传输传导以及两者之间的匹配, 载荷离子与电极材料之间非强相互作用等。但是赅电容材料的储能机制仍需进一步探索, 特别是结合先进的原位表征技术, 阐明赅电容储能机制, RuO_2 、 MnO_2 等赅电容材料其 CV 曲线呈矩形的原因, 寻找载荷离子与电极材料之间相互作用程度的描述符等。

在考察赅电容材料发展史的基础上, 为进一步推动赅电容材料的发展, 实现其应有的科学和工程价值, 提出了本体相赅电容的新思路。本体相赅电容本质上是电极材料最大程度的通过赅电容进行储能, 本体相反应包括但不限于插层反应保证高的能量密度, 赅电容式氧化还原反应则保证高的功率密度和循环稳定性。本体相赅电容的提出凸显了在保持赅电容条件下提高电极材料利用率的前进方向, 在电池材料中增强其赅电容响应的重大意义, 同时

也进一步将赝电容的视野扩展至合金化、转化等储能反应中。

就本体相赝电容的实现, 讨论了电极材料纳米化、类“非扩散相变”转化反应等策略, 总结了在电池材料中增强其赝电容响应的策略如预嵌入、掺杂、电极材料无定形化、载荷离子与电极材料相互作用设计等。目前, 这些策略还需要进一步发展完善, 特别是需要建立在赝电容的工作机制这个基础之上。未来目标是以厘清赝电容的储能机制为基础, 将研究视野从现有赝电容材料扩展到典型的电池材料, 发展更多有针对性的本体相赝电容实现策略, 构建“电极材料电子、晶体结构–载荷离子、电子传输传导以及载荷离子与电极材料相互作用–本体相赝电容”之间全新的构效关系, 加速赝电容材料的研发进程。

参考文献:

- [1] ZOU C N, ZHAO Q, ZHANG G S, et al. Energy revolution: from a fossil energy era to a new energy era[J]. *Nat Gas Ind B*, 2016, 3(1): 1–11.
- [2] POMERANTSEVA E, BONACCORSO F, FENG X L, et al. Energy storage: The future enabled by nanomaterials[J]. *Science*, 2019, 366(6468): eaan8285.
- [3] CHEN M Z, ZHANG Y Y, XING G C, et al. Electrochemical energy storage devices working in extreme conditions[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(6): 3323–3351.
- [4] SIMON P, GOGOTSI Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(11): 1151–1163.
- [5] SMITH P F, TAKEUCHI K J, MARSCHLOK A C, et al. Holy grails in chemistry: Investigating and understanding fast electron/cation coupled transport within inorganic ionic matrices[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(3): 544–548.
- [6] CHEN X L, PAUL R, DAI L M. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage[J]. *Natl Sci Rev*, 2017, 4(3): 453–489.
- [7] CHOI C, ASHBY D S, BUTTS D M, et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(1): 5–19.
- [8] GREY C P, HALL D S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 6279.
- [9] AU H, CRESPO-RIBADENEYRA M, TITIRICI M M. Beyond Li-ion batteries: Performance, materials diversification, and sustainability[J]. *One Earth*, 2022, 5(3): 207–211.
- [10] CHATTERJEE D P, NANDI A K. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(29): 15880–15918.
- [11] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R C, et al. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6738–6782.
- [12] WANG Y G, SONG Y F, XIA Y Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(21): 5925–5950.
- [13] WANG J, DONG S Y, DING B, et al. Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: From rational synthesis to capacitance optimization[J]. *Natl Sci Rev*, 2017, 4(1): 71–90.
- [14] HE T Q, KANG X Y, WANG F J, et al. Capacitive contribution matters in facilitating high power battery materials toward fast-charging alkali metal ion batteries[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2023, 154: 100737.
- [15] LONG Z Y, RUAN J F, LI S Y, et al. Could capacitive behavior be triggered in inorganic electrolyte-based all-solid-state batteries?[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(40): 2205667.
- [16] LU X L, ZHANG X F, ZHENG Y P, et al. High-performance K-ion half/full batteries with superb rate capability and cycle stability[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2022, 119(23): e2122252119.
- [17] JIANG Y Q, LIU J P. Definitions of pseudocapacitive materials: A brief review[J]. *Energy Environ Mater*, 2019, 2(1): 30–37.
- [18] COSTENTIN C, PORTER T R, SAVÉANT J M. How do pseudocapacitors store energy? Theoretical analysis and experimental illustration[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(10): 8649–8658.
- [19] CONWAY B E, GILEADI E. Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage[J]. *Trans Faraday Soc*, 1962, 58: 2493–2509.
- [20] KIM I H, KIM K B. Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(2): A383.
- [21] SERGIO T, GIOVANNI B. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour[J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1971, 29(2): A1–A5.
- [22] GALIZZIOLI D, TANTARDINI F, TRASATTI S. Ruthenium dioxide: A new electrode material. II. Non-stoichiometry and energetics of electrode reactions in acid solutions[J]. *J Appl Electrochem*, 1975, 5(3): 203–214.
- [23] GALIZZIOLI D, TANTARDINI F, TRASATTI S. Ruthenium dioxide: A new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes[J]. *J Appl Electrochem*, 1974, 4(1): 57–67.
- [24] ZHENG J P, CYGAN P J, JOW T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(8): 2699–2703.
- [25] XU W W, ZHAO K N, LIAO X B, et al. Proton storage in metallic $H_{1.75}MoO_3$ nanobelts through the grothuss mechanism[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(38): 17407–17415.
- [26] GENG C, SUN T L, WANG Z C, et al. Surface-induced desolvation of hydronium ion enables anatase TiO_2 as an efficient anode for proton batteries[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(16): 7021–7029.
- [27] LEE H Y, GOODENOUGH J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte[J]. *J Solid State Chem*, 1999, 144(1): 220–223.
- [28] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(11): 845–854.
- [29] BOYD S, GANESHAN K, TSAI W Y, et al. Effects of interlayer confinement and hydration on capacitive charge storage in birnessite[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(12): 1689–1694.
- [30] FLEISCHMANN S, ZHANG Y, WANG X P, et al. Continuous transition from double-layer to Faradaic charge storage in confined electrolytes[J]. *Nat Energy*, 2022, 7(3): 222–228.
- [31] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z F, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(8): 1–6.
- [32] DENG T, ZHANG W, ARCELUS O, et al. Atomic-level energy storage mechanism of cobalt hydroxide electrode for pseudocapacitors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1–9.

- [33] ZUKALOVÁ M, KALBÁČ M, KAVAN L, et al. Pseudocapacitive lithium storage in $\text{TiO}_2(\text{B})$ [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(5): 1248–1255.
- [34] AUGUSTYN V, COME J, LOWE M A, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(6): 518–522.
- [35] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(5): 1597–1614.
- [36] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)[J]. *Science*, 2021, 372(6547): eabf1581.
- [37] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78–81.
- [38] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. *Science*, 2013, 341(6153): 1502–1505.
- [39] BROUSSE T, BÉLANGER D, LONG J W. To be or not to be pseudocapacitive?[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(5): A5185–A5189.
- [40] WANG X Y, WAN F, ZHANG L L, et al. Large-area reduced graphene oxide composite films for flexible asymmetric sandwich and micro-sized supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(18): 1707247.
- [41] ZUO W H, LI R Z, ZHOU C, et al. Battery-supercapacitor hybrid devices: recent progress and future prospects[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(7): 1600539.
- [42] CHERUSSERI J, PANDEY D, THOMAS J. Symmetric, asymmetric, and battery-type supercapacitors using two-dimensional nanomaterials and composites[J]. *Batter Supercaps*, 2020, 3(9): 860–875.
- [43] ZHANG D, GUO X M, TONG X Z, et al. High-performance battery-type supercapacitor based on porous biocarbon and biocarbon supported Ni–Co layered double hydroxide[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 837: 155529.
- [44] KOLAHALAM L A, KASI VISWANATH I V, DIWAKAR B S, et al. Review on nanomaterials: Synthesis and applications[J]. *Mater Today Proc*, 2019, 18: 2182–2190.
- [45] BAIG N, KAMMAKAKAM I, FALATH W. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges[J]. *Mater Adv*, 2021, 2(6): 1821–1871.
- [46] 杨维清, 张海涛, 邓维礼. 纳米材料与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2023.
- [47] ARICÒ A S, BRUCE P, SCROSATI B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nat Mater*, 2005, 4(5): 366–377.
- [48] OKUBO M, HOSONO E, KIM J, et al. Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO_2 electrode[J]. *ChemInform*, 2007, 38(36): 7444–7452.
- [49] DONG T W, YI W C, DENG T, et al. Diffusionless-like transformation unlocks pseudocapacitance with bulk utilization: reinventing Fe_2O_3 in alkaline electrolyte[J]. *Energy Environ Mater*, 2023, 6(1): e12262.
- [50] LI J Y, ZHANG W, GE X, et al. Etching-courtesy NH_4^+ pre-intercalation enables highly-efficient Li^+ storage of MXenes via the renaissance of interlayer redox[J]. *J Energy Chem*, 2022, 72: 26–32.
- [51] PAN Z Y, QIN T T, ZHANG W, et al. Non-layer-transformed Mn_3O_4 cathode unlocks optimal aqueous magnesium-ion storage via synergizing amorphous ion channels and grain refinement[J]. *J Energy Chem*, 2022, 68: 42–48.
- [52] HUANG C X, WANG D, ZHANG W, et al. Substitution-triggered broken symmetry of cobalt tungstate boosts redox kinetics in pseudocapacitive storage[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3(11): 101115.
- [53] ZHAO Z Z, ZHANG W, LIU M, et al. Switching optimally balanced Fe–N interaction enables extremely stable energy storage[J]. *Energy Environ Mater*, 2023, 6(2): e12342.
- [54] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [55] GAO Y R, NOLAN A M, DU P, et al. Classical and emerging characterization techniques for investigation of ion transport mechanisms in crystalline fast ionic conductors[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(13): 5954–6008.
- [56] HE X F, ZHU Y Z, MO Y F. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1–7.
- [57] YANG H, QIN T T, ZHOU X Y, et al. Boosting the kinetics of PF_6^- into graphitic layers for the optimal cathode of dual-ion batteries: the rehearsal of pre-intercalating Li^+ [J]. *J Energy Chem*, 2022, 71: 392–399.
- [58] LIANG K, MATSUMOTO R A, ZHAO W, et al. Engineering the interlayer spacing by pre-intercalation for high performance supercapacitor MXene electrodes in room temperature ionic liquid[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(33): 2104007.
- [59] GUO T Q, HU P F, LI L D, et al. Amorphous materials emerging as prospective electrodes for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Chemistry*, 2023, 9(5): 1080–1093.
- [60] ZHANG J N, LI Q H, OUYANG C Y, et al. Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of LiCoO_2 at 4.6 V[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(7): 594–603.
- [61] KIM H S, COOK J B, LIN H, et al. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} [J]. *Nat Mater*, 2017, 16(4): 454–460.
- [62] ZHENG J X, GARCIA-MENDEZ R, ARCHER L A. Engineering multiscale coupled electron/ion transport in battery electrodes[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19014–19025.
- [63] SUN H H, KIM U H, PARK J H, et al. Transition metal-doped Ni-rich layered cathode materials for durable Li-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1–11.
- [64] QIN T T, WANG D, ZHANG X Y, et al. Unlocking the optimal aqueous $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ anode via unifying octahedrally liberated Bi-atoms and spilled nano-Bi exsolution[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 376–386.

Origin of Pseudocapacitance and Achieving Bulk Pseudocapacitance

DONG Taowen^{1,2,3,4}, ZHANG Wei^{1,2,3,4,5,6}, ZHENG Weitao^{1,2,3,4,5}

(1. Jilin University State Key Laboratory of Automotive Simulation and Control, Changchun 130012, China; 2. Jilin University School of Materials Science & Engineering, Changchun 130012, China; 3. Jilin University Key Laboratory of Automobile Materials (Ministry of Education), Changchun 130012, China; 4. Jilin Provincial International Cooperation Key Laboratory of High-Efficiency Clean Energy Materials, Changchun 130012, China; 5. Jilin University International Center of Future Science, Changchun 130012, China; 6. Electron Microscopy Center, Jilin University, Changchun 130012, China)

Extended Abstract

Electrochemical energy storage (EES) is an essential technology in modern lifestyle. As two typical EES devices, batteries and supercapacitors have their own advantages and disadvantages. Pseudocapacitive materials have attracted recent attention. Such materials store charges *via* battery-like redox reactions, but have supercapacitor-like electrochemical behaviors. Therefore, pseudocapacitive materials have a considerable potential to simultaneously achieve both high energy and high power density as well as excellent stability, merging a unbridgeable gap between batteries and supercapacitors. However, the development of pseudocapacitive materials still encounter some serious challenges such as unclear energy storage mechanism, lack of alternative pseudocapacitive materials and vague future development directions.

This review represented recent development on pseudocapacitive materials and briefly discussed their energy storage mechanism and the imperfections of the existing issues. Furthermore, we proposed a concept of bulk pseudocapacitance and realized a goal for the future development of pseudocapacitive materials. In addition, we also discussed some key factors and strategies for achieving such a bulk pseudocapacitance.

The energy storage mechanisms of pseudocapacitive materials were discussed. The first pseudocapacitive material, *i.e.*, RuO₂ thin film, was reported by Trasatti *et al.* in 1971. The thin film electrode exhibited a supercapacitor-like cyclic voltammetry curve but differed from the electric double layer in faradic origin. Although the electrochemical performance of RuO₂ electrodes were enhanced *via* fabricating various nanostructures and introducing structural water, the energy storage mechanism of this electrode was not fully understood, and limited to reversible redox reaction at the surface, the content of structural water in crystal, fast proton transport and crystallinity of electrode, *etc.*. MnO₂ is another typical pseudocapacitive electrode, which was firstly reported by Lee and Goodenough in 1999. Simon and Gogotsi reported the pseudocapacitive response of this electrode to successive multiple surface redox reactions. Recently, Augustyn *et al.* indicated the pseudocapacitive response to the existence of nanoconfined interlayer structural water, mediating an interaction between charge carrier and electrode. Dunn *et al.* investigated the pseudocapacitive response for T-Nb₂O₅ electrode and proposed a model of pseudocapacitance, *i.e.*, intercalation pseudocapacitance. Mxenes is one of pseudocapacitive materials with a unique structure that is responsible for its pseudocapacitive behaviors. Although it is still controversial whether it is a pseudocapacitive electrode, Co(OH)₂ demonstrates a coupled performance of batteries and supercapacitors. The energy storage mechanism of this electrode was investigated by *in-situ* X-ray adsorption spectroscopy. It was found that the high specific capacitance originates from a battery-mimic bulk reaction, while the high stability performance roots in the crystal structure stability in charge-discharge process. Furthermore, we highlighted that the Co(OH)₂ electrode blurs the distinction between supercapacitors and batteries, which is in accordance with the continuous transition from electric double layer to battery proposed by Fleischmann and co-workers. In future, more intensive studies should be conducted on the energy storage mechanism of pseudocapacitive materials, especially on the unique characteristics of charge carrier and electron transportation, charge transfer, interaction between charge carrier and electrode in an atom-level.

The energy density of pseudocapacitive materials is still far below than the actual demand, even the batteries. To address this issue, a concept of bulk pseudocapacitance is proposed. In fact, intercalation pseudocapacitance depicted by Dunn *et al.* is a typical example of bulk pseudocapacitance. Bulk pseudocapacitance refers to the pseudocapacitive response that happens throughout the bulk of the electrode material rather than the surface. Meanwhile, the proposal of bulk pseudocapacitance can provoke a research on boosting the pseudocapacitive response of battery materials to alleviate the lack of the alternative pseudocapacitive materials.

Reducing the size of active materials to nano-scale, *i.e.*, nanostructured material, as one of the strategies, can be used to achieve the bulk pseudocapacitance. For instance, LiCoO₂ nanocrystalline with the sizes of <11 nm exhibits a pseudocapacitive response. In addition to nanostructured materials, a strategy named diffusionless-like conversion reaction to achieve pseudocapacitive response in conversion reaction was proposed. Based on the conversion reaction between Fe(OH)₂ and δ -FeOOH, a battery-like conversion reaction achieves a high specific capacitance, and a diffusionless-like transformation between charge and discharge phases without a massive atom movement presents high rate and stability performance.

For battery materials, their pseudocapacitive response can be enhanced *via* manipulating the charge carrier transport, electron transfer, and designing the interaction between charge carrier and electrode in atom-scale. In addition, such a provoking pseudocapacitive response in battery materials extends the scope of bulk pseudocapacitive materials. Li and co-workers enhanced the Li^+ transport by pre-intercalation of NH_4^+ into interplay of Mo_2CT_x . The mechanism of FeHCF storing NH_4^+ is clarified, indicating that the weak Fe—N interaction mitigates the volumetric expansion induced by NH_4^+ insertion. These findings demonstrate that modulating on charge carrier transport and interaction between charge carrier and electrode can improve the pseudocapacitive response of battery materials.

Summary and prospects Future development of pseudocapacitance relies on a deep understanding of the energy storage mechanism of pseudocapacitive materials in an atomic level, *i.e.*, the charge carrier and electron transport, charge transfer, and the interaction between charge carrier and electrode. In addition, exploiting and designing novel pseudocapacitive materials as well as boosting pseudocapacitive response of existing battery materials are crucial for the application of pseudocapacitive materials.

Keywords supercapacitor; electrode materials; energy storage mechanism; bulk pseudocapacitance