

基于机器学习的水泥基超级电容器电化学性能调控

郑沛祺, 赵文苗, 邢家瑞, 薛子健, 周 扬

(东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘 要: 随着全球能源需求增长和不可再生能源持续消耗, 开发兼具结构承载与储能功能的水泥基储能材料具有重要意义, 其中水泥基超级电容器的能量密度受导电网络结构、极化损失及倍率条件等多因素耦合制约, 传统经验方法难以揭示其非线性调控机制。对此, 本文构建了水泥基超级电容器电化学性能数据库, 比较了随机森林、极端梯度提升和极端随机树 (ExtraTrees) 3 种树模型, 并建立了包含导电网络指数、压降及倍率-极化交互特征的机器学习分析框架。结果表明, ExtraTrees 模型表现最佳, 且在引入优化后的导电网络指数并完成超参数优化后, 模型在交叉验证条件下实现能量密度预测(决定系数 $R^2=0.8354$)。数据驱动优化得到的最优导电网络权重为碳纳米管(2.084)>碳纤维(1.335)>炭黑(0.006), 表明高长径比导电相在构建连续电子传输网络中发挥更重要作用。沙普利加性解释分析表明, 水泥基超级电容器的能量密度取决于导电网络构建、极化损失控制与倍率工况之间的协调匹配。压降是影响能量密度预测结果的首要控制变量, 导电网络指数为主要正向调控变量, 倍率升高则进一步增强极化约束并削弱结构优势。本工作可为水泥基储能材料的性能预测与优化设计提供数据驱动依据。

关键词: 电化学性能; 水泥基超级电容器; 机器学习

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2661-12

网络出版时间: 2026-07-14



随着全球能源需求的增长与不可再生能源的消耗, 使用高效且可持续的能源存储设备是提升资源利用效率的有效方式^[1]。电池等传统的储能设备通常受到寿命、充电速度等方面的限制, 资源利用效率提升空间有限^[2, 3]。与传统储能材料相比, 水泥基储能材料具有成本低、可规模化部署等优势, 近年来受到广泛关注^[4, 5]。水泥基储能材料是指在水泥基材料中引入导电组分与电化学活性物质, 实现结构与储能功能集成的材料^[6]。水泥基超级电容器利用水泥浆体自身特点, 在其中形成静电吸附的双电层或电活性物质进行欠电位沉积, 从而发生高度可逆的化学吸附、脱附或氧化还原反应^[7]。然而, 硬化水泥浆体是一种典型的绝缘体, 其本征电导率较低且具有动态演变的微结构特征以及孔溶液离子浓度变化, 限制了离子传输及整体储能性能^[8, 9]。因此, 如何在**不影响水泥浆体自身水化进程的前提下, 建立耦合电子-离子网络结构, 提升其储能能力是**关键问题。

研究表明, 硬化水泥浆体内部的孔隙与微裂纹

可为离子迁移提供通道, 碳材料可沿孔道构建连续电子网络, 有效增加电子传输路径, 从而调节体系的等效电阻与极化行为, 实现水泥基材料储能能力的提升^[4, 10]。因此, 水泥基超级电容器的储能性能由孔结构、孔溶液环境与多组分碳材料分布共同决定, 导致传统基于单变量分析或经验回归的方法难以同时刻画多因素之间的交互效应与层级控制关系, 因而对复杂体系的性能调控机制解释能力有限^[11]。

近年来, 机器学习方法已在储能材料领域得到广泛应用^[12-14]。已有研究通过构建材料组成、结构参数与电化学性能之间的映射关系, 实现容量预测、倍率性能分析及循环稳定性评估等功能^[12, 15, 16], 部分工作还结合特征重要性分析识别关键影响因素, 为材料设计提供数据支撑^[17]。Ghosh 等^[18]针对生物质衍生碳基超级电容器, 基于 178 组数据建立了比电容预测模型, 并对 95 组数据进行了循环稳定性分析, 结果表明梯度提升模型在比电容预测中决定系

收稿日期: 2026-03-02。 修订日期: 2026-03-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52250010, 52050128); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20230086)。

第一作者: 郑沛祺(1998—), 女, 博士研究生。

通信作者: 周 扬(1992—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-03-02. Revised date: 2026-03-26.

First author: ZHENG Peiqi (1998—), female, Doctoral candidate.

E-mail: betty.zhengpq@gmail.com

Correspondent author: ZHOU Yang (1992—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: tomaszy@seu.edu.cn

数 $R^2=0.92$ ，并通过沙普利加性解释(SHAP)分析认为孔体积、氮掺杂和热解条件是影响电化学性能的主导因素。Liu 等^[19]针对生物质超级电容器构建了 6 种机器学习模型，发现类别型提升算法(CatBoost)的预测效果 R^2 可达 0.96，确定了生物碳比表面积、孔容与活化温度是提升电容的主要因素。上述研究表明，在传统储能体系中，机器学习主要应用于高性能材料筛选、关键参数识别与储能性能提升导向的逆向设计^[20]。

在水泥基材料中，机器学习倾向于进行配合比设计、性能预测与多目标优化^[21, 22]。例如，Cook 等^[23]针对掺矿物外加剂的普通硅酸盐水泥体系，利用 300 余组数据和随机森林模型实现了对水化放热特征与累计放热量的预测， R^2 可达 0.93~0.98，并且可以通过该模型进一步设计满足目标水化动力学的配合比。在水泥材料施工过程中，史咏文等^[24]将机器学习与虚拟水泥混凝土测试实验室(VCCCTL)水化模型结合，以降低石灰石水泥多目标寻优中的高昂计算成本，实现了抗压强度和有效传输系数预测 R^2 分别为 0.93 和 0.97，并在此基础上开展了同时考虑强度、传输性能和碳排放的三维组分优化。

对比以上分析，可以看出有基于机器学习的材料设计在储能材料与水泥基材料方面差异较大。水泥基超级电容器的设计中，需要考虑硬化水泥浆体中孔结构、含水状态、导电相分布及电子-离子耦合传输对电性能的共同控制^[25]。但是，目前针对水泥基超级电容器中结构参数、极化损失与倍率条件之间多变量耦合关系的系统建模与机制的解析仍然有限。因此，如何建立基于非均质、持续演化的硬化水泥浆体环境的储能性能机器学习模型，并实现对水泥基超级电容器电化学性能的高效预测与优化是解决其设计问题的关键。

基于此，本工作构建了包含导电网络指数及倍率-极化交互特征的机器学习分析框架，在分组交叉验证条件下对水泥基超级电容器能量密度进行建模与解释。通过特征影响排序与依赖关系分析，系统揭示结构因素、极化损失与倍率条件之间的层级控制关系，并提出结构-极化-倍率协同调控机制模型。研究结果为水泥基超级电容器性能优化提供了数据驱动与机制分析相结合的理论依据。

1 实验

1.1 原材料与样品制备

本工作所用原材料主要包括基准水泥、导电碳

材料、电化学活性物质以及减水剂。其中基准水泥由中国建筑材料科学研究总院有限公司提供。为构建复合导电网络，导电碳材料选用炭黑(CB，科琴黑 EC-300J，日本狮王株式会社)、碳纤维(CF，碳烯技术有限公司)以及固含量为 6%的碳纳米管浆料(CNT，科路得新能源科技有限公司)。电化学活性物质选用电解 a 晶型二氧化锰(MnO_2 ，科路得新能源科技有限公司)。同时，为改善浆体流动性并保证试样成型质量，样品的制备过程中添加了 0.1% (质量分数)的聚羧酸减水剂，由江苏苏博特新材料股份有限公司提供。

为系统考察导电组分对水泥基超级电容器电化学性能的影响，本工作设计了 60 组正极样品，涵盖单一及复合导电相组合，具体配合比设计如表 1 所示。所有电化学测试均采用固定配比制备的水泥基负极(表 1 中的 Group Anode)，且样品尺寸与正极保持一致。在样品制备过程中，首先按设计配比称取基准水泥、导电碳材料及 MnO_2 ，混合均匀后加入定量去离子水进行搅拌。所得浆体经充分混合后浇注于 12 mm×12 mm×6 mm 的模具中，并通过振动排除内部气泡。样品静置固化 24 h 后脱模，随后将样品置于标准养护条件[(20±2) °C，相对湿度≥95%]下养护 3 d。待养护结束后，所有样品在电化学测试前均置于(60±2) °C 的烘箱中烘干至恒重，再进行后续电化学性能测试，以减小含水状态差异对测试结果的影响。

1.2 电化学性能测试

本工作使用电化学工作站对样品的能量密度进行测试。测试体系采用双电极结构，由水泥基正极、水泥基负极和玻璃纤维隔膜组装而成，电解液为 1 mol·L⁻¹ 醋酸铵溶液。所有测试均在室温条件下进行，充放电倍率设定为 1.0 C 和 1.5 C，以考察不同倍率条件下材料能量密度的变化规律。充电截止电压设定为 1.8 V，并根据放电起始电压、放电时间和放电容量计算样品的能量密度。为进一步表征材料在不同倍率条件下的极化与内阻特征，本工作在每次充放电循环中记录放电起始电压，将充电截止电压与放电起始电压之差定义为内阻压降(IR drop, V_{IR})，用于量化倍率效应增强时体系的极化损失程度。

为分析不同导电组分构成对电荷传输行为的影响，本工作使用电化学阻抗谱(EIS)对代表性样品进行测试。测试在开路电位条件下进行，频率范围为 0.1~10 000.0 Hz，交流幅值为 10 mV。根据奈奎

斯特(Nyquist)图对高频截距、中高频半圆及低频响应特征进行比较, 并采用等效电路对阻抗谱进行拟合, 并提取欧姆阻抗及界面电荷传递相关参数, 用于表征不同导电组分构成下的传输行为差异。

表 1 配合比设计
Table 1 Mixture proportions design

Group	W/S	w(CB)/%	w(CNT)/%	w(CF)/%	w(MnO ₂)/%	Group	W/S	w(CB)/%	w(CNT)/%	w(CF)/%	w(MnO ₂)/%
1	1.8	14.0	0	0	14.0	31	1.8	8.5	2.5	1.0	14.0
2	1.8	10.0	0	0	14.0	32	1.8	8.0	3.0	1.0	14.0
3	1.8	12.0	0	0	14.0	33	1.8	13.5	0	0.5	14.0
4	1.8	16.0	0	0	14.0	34	1.8	13.0	0	1.0	14.0
5	1.8	9.5	0	0.5	14.0	35	1.8	12.5	0	1.5	14.0
6	1.8	9.0	0	1.0	14.0	36	1.8	12.0	0	2.0	14.0
7	1.8	8.5	0	1.5	14.0	37	1.8	11.5	0	2.5	14.0
8	1.8	8.0	0	2.0	14.0	38	1.8	13.5	0.5	0	14.0
9	1.8	7.5	0	2.5	14.0	39	1.8	13.0	1.0	0	14.0
10	1.8	9.0	1.0	0	14.0	40	1.8	12.5	1.5	0	14.0
11	1.8	8.5	1.5	0	14.0	41	1.8	12.0	2.0	0	14.0
12	1.8	8.0	2.0	0	14.0	42	1.8	10.5	2.0	1.5	14.0
13	1.8	7.5	2.5	0	14.0	43	1.8	10.0	2.0	2.0	14.0
14	1.8	7.0	3.0	0	14.0	44	1.8	11.5	2.5	0	14.0
15	1.8	6.5	2.0	1.5	14.0	45	1.8	10.5	2.5	1.0	14.0
16	1.8	6.5	2.5	1.0	14.0	46	1.8	11.0	3.0	0	14.0
17	1.8	6.0	3.0	1.0	14.0	47	1.8	10.0	3.0	1.0	14.0
18	1.8	6.0	2.0	2.0	14.0	48	1.8	10.7	0	0.5	16.8
19	1.8	11.5	0	0.5	14.0	49	1.8	9.7	0	1.5	16.8
20	1.8	11.0	0	1.0	14.0	50	1.8	8.7	0	2.5	16.8
21	1.8	10.5	0	1.5	14.0	51	1.8	10.7	0.5	0	16.8
22	1.8	10.0	0	2.0	14.0	52	1.8	9.7	1.5	0	16.8
23	1.8	11.5	0.5	0	14.0	53	1.8	8.2	2.0	1.0	16.8
24	1.8	11.0	1.0	0	14.0	54	1.8	8.2	3.0	0	16.8
25	1.8	10.5	1.5	0	14.0	55	1.8	5.6	5.6	0	16.8
26	1.8	10.0	2.0	0	14.0	56	1.4	10.0	0	0	14.0
27	1.8	9.5	2.5	0	14.0	57	1.4	7.5	0	2.5	14.0
28	1.8	9.0	3.0	0	14.0	58	1.4	6.0	2.0	2.0	14.0
29	1.8	8.5	2.0	1.5	14.0	59	1.4	7.0	3.0	0	14.0
30	1.8	8.0	2.0	2.0	14.0	60	1.8	11.2	0	0	16.8
						Anode	1.8	10.0	0	0	0

Note: The contents of carbon black (CB), carbon nanotube (CNT), carbon fiber (CF) and MnO₂ are expressed as mass fractions (w) of the total solid components. The W/S refers to the mass ratio of water to the total solid components.

2 机器学习模型构建与方法

2.1 数据集构建与特征处理

本工作所用数据来源于水泥基超级电容器的实际电化学测试结果, 数据库共包含 60 组配比样品。每组配比分别在 1.0 C 和 1.5 C 的倍率条件下进行测试, 以表征倍率条件下材料能量输出与极化响应的变化特征, 每组配比测试设置 3 个平行样。针对原始数据库, 首先进行统一读取与格式规范化处理, 并将包含百分号或文本形式的字段转换为数值格式。对于未测得目标性能或缺少关键响应参数的样品, 不纳入后续机器学习数据库。为降低极端样本对模型训练的干扰, 对目标变量采用 1%~99%

分位数范围进行缩尾处理。经上述处理后, 最终保留 280 条有效样本用于后续建模分析。

本工作以能量密度(单位: $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$)作为预测目标。考虑到导电碳材料在水泥基超级电容器中主要通过协同构建电子传输网络影响电化学性能, 本工作在原始输入特征的基础上, 对导电相相关特征进行了进一步构建。首先定义碳材料总量[质量分数, $w(\text{C}_{\text{total}})$]如式(1)所示。

$$w(\text{C}_{\text{total}}) = w(\text{CB}) + w(\text{CNT}) + w(\text{CF}) \tag{1}$$

式中: $w(\text{CB})$ 为 CB 的质量分数; $w(\text{CNT})$ 为 CNT 的质量分数; $w(\text{CF})$ 为 CF 的质量分数。

在此基础上计算各碳材料在总导电碳材料中的相对质量分数 $w(\text{CB}_{\text{ratio}})$ 、 $w(\text{CNT}_{\text{ratio}})$ 和 $w(\text{CF}_{\text{ratio}})$ 。

同时定义活性材料(MnO_2)含量 $[w(\text{MnO}_2)]$ 与碳材料总量比例为 $w(\text{MnO}_2)/w(\text{C}_{\text{total}})$ 。为量化不同碳材料对导电网络的协同效应,本工作进一步定义导电网络指数(N_{et})如式(2)所示。

$$N_{\text{et}} = a \cdot w(\text{CNT}_{\text{ratio}}) + b \cdot w(\text{CF}_{\text{ratio}}) + c \cdot w(\text{CB}_{\text{ratio}}) \quad (2)$$

式中: a 、 b 和 c 分别表示 CNT、CF 和 CB 的权重系数。该指数用于将不同导电填料的相对质量分数整合为单一结构描述符,以表征复合导电网络对电子传输连续性的综合影响。相关权重在后续最优模型优化过程中结合交叉验证结果进行学习和确定。除结构特征外,本工作将固定充电截止电压 1.8 V 与放电起始电压之差定义为 V_{IR} 。

$$V_{\text{IR}} = 1.8 - V_{\text{discharge, start}} \quad (3)$$

式中: $V_{\text{discharge, start}}$ 为放电起始电压,该参数用于定量表征倍率条件下的欧姆极化强度,同时构造交互项 $V_{\text{IR}} \times N_{\text{et}}$,用于捕捉极化损失与导电网络质量之间的耦合影响。考虑倍率对能量输出具有显著调制作用,本工作将倍率作为类别变量进行 one-hot 编码,同时加入倍率与压降的交互项($V_{\text{IR}} \times 1.0 \text{ C}$ 和 $V_{\text{IR}} \times 1.5 \text{ C}$),以反映不同倍率条件下的极化行为对能量密度的影响。为降低样本划分带来的评估偏差,本工作使用 5 折交叉验证(5-fold GroupKFold)方法进行模型训练与验证,以评估模型的泛化性能。

2.2 模型构建与选择

考虑到水泥基超级电容器的能量密度与组成参数之间存在复杂关联,本工作选取随机森林回归(RF)、极端梯度提升回归(XGBoost)和极端随机树回归(ExtraTrees) 3 种常用于水泥基材料性能预测的树模型进行比较,并在统一评价条件下确定后续分析所采用的最优模型。

2.2.1 RF 模型 RF 是一种基于多棵决策树集成的回归模型,其基本原理示意图如图 1a 所示。该模型通过对原始数据进行自助采样构建多个训练子集,并在节点划分时随机选取部分特征进行分裂,最终对各决策树的预测结果取平均作为输出。该方法能够较好地处理多维输入和非线性关系,同时具有较好的鲁棒性,因此被选作本工作的重要对比模型之一。

2.2.2 XGBoost 模型 XGBoost 属于提升型树集成模型,其基本思想是按照串行方式逐步构建弱学习器,并通过不断拟合前一轮模型的残差来提高整体预测精度,其基本原理示意图如图 1b 所示。该模型在优化过程中结合正则化约束,能够在控制模

型复杂度的同时增强对高阶特征交互关系的表征能力,因此在水泥基材料性能预测研究中具有较好的适用性。

2.2.3 ExtraTrees 模型 ExtraTrees 同样属于树集成模型,与 RF 在候选特征中寻找最佳划分点不同,ExtraTrees 在节点划分过程中引入了更强的随机性,如图 1c 所示。该模型通过构建多棵决策树并引入随机特征划分机制,能够有效捕捉高维特征之间的非线性关系,适用于多变量耦合体系的性能预测^[26]。

为保证不同模型之间比较的公平性,本工作对各模型采用相同的输入特征、数据预处理流程和交叉验证策略进行训练与评估。考虑到同一配比样品在不同倍率条件下具有较强相关性,若直接采用随机划分方式,容易使同一配方体系的样本同时进入训练集与验证集,从而造成信息泄露并高估模型泛化能力。因此,本工作采用 5-fold GroupKFold 方法进行模型训练与验证。在每一轮交叉验证中,4 折数据作为训练集,1 折数据作为验证集,循环 5 次后汇总得到 out-of-fold(OOF)预测结果,用于表征模型在未知样本上的泛化能力。

模型性能采用 R^2 、均方根误差(RMSE)和平均绝对误差(MAE)进行综合评价。其中, R^2 作为主要评价指标, RMSE 和 MAE 作为辅助误差指标,用于进一步判断模型预测结果的稳定性与可靠性。根据上述统一评价框架下的模型比较结果,选取综合表现最优的模型作为后续导电网络指数权重优化与特征解释分析对象。

2.3 最优模型优化与特征解释

根据模型的比较结果,选取综合表现最优的模型作为后续导电网络指数构建、超参数优化与解释分析对象。为降低导电网络权重参数由经验指定所带来的主观性,本工作进一步对权重系数 a 、 b 和 c 进行优化学习。在权重优化过程中,以 5-fold GroupKFold 条件下的 OOF 决定系数(OOF R^2)最大化作为目标函数,外层通过 Optuna 搜索导电网络指数权重系数 a 、 b 、 c 。结合不同导电填料在导电网络构建中的作用差异,对权重参数施加有序约束: $a \geq b \geq c \geq 0$,相应搜索空间设置为: $a \in [0, 4]$, $b \in [0, a]$, $c \in [0, b]$ 。

外层优化共进行 60 次实验,采用基于树结构的贝叶斯优化算法(TPE),并固定随机种子为 42。对于每组候选权重,均在相同输入特征和相同分组交叉验证条件下完成一次完整训练与验证,并计算

对应的 OOF R^2 。最终, 以 OOF R^2 最高的权重组合作为导电网络指数的最优参数。

在完成模型优化后, 进一步结合置换重要性和 SHAP 方法开展特征解释分析。置换重要性用于评估各输入特征对模型预测精度的相对影响, SHAP

用于定量表征不同特征对单个样本预测结果的贡献方向和作用强度。基于上述分析, 可进一步识别导电网络质量、压降及倍率条件在能量密度调控中的主导作用, 为后续结构-极化-倍率协同机制讨论提供依据。

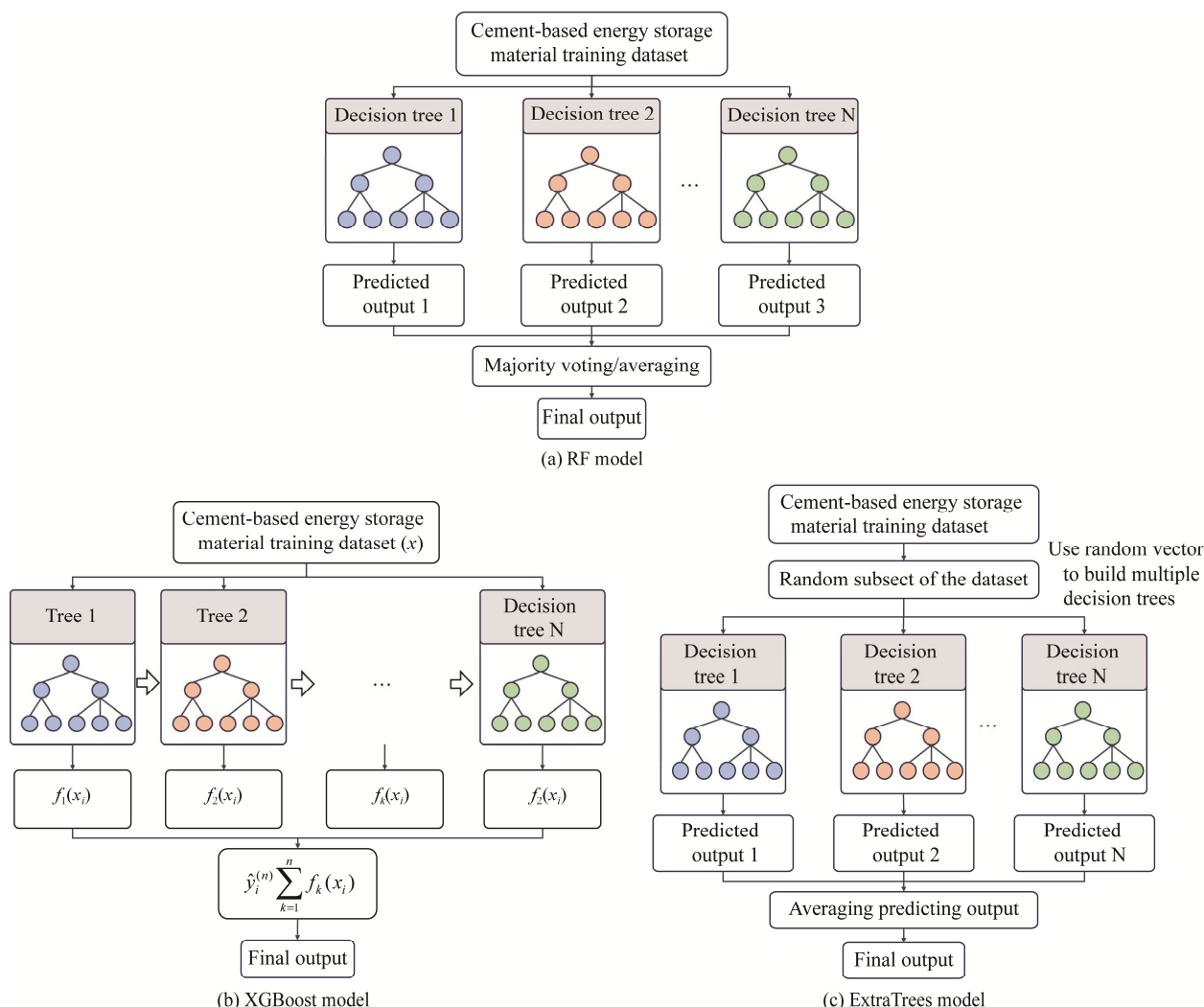


图 1 3 种树模型的基本原理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the three tree-based models

3 结果与讨论

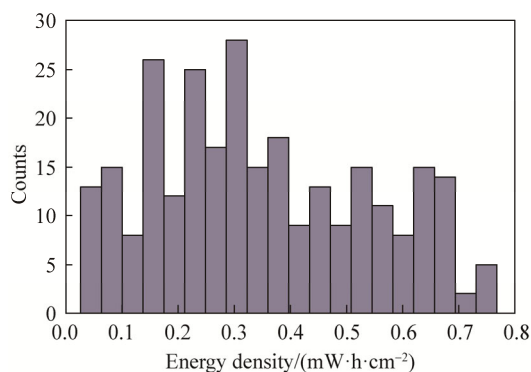
3.1 数据与关键特征分布

为明确实验数据库的覆盖范围及变量分布特征, 本工作首先对能量密度与压降的样本分布进行了分析, 并结合主要配比参数之间的皮尔森相关系数对数据集在组成空间中的分布特征进行了表征, 结果如图 2 所示。由图 2a 可见, 能量密度主要分布在约 $0.05 \sim 0.70 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 区间内, 样本在 $0.15 \sim 0.40 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围内分布较为集中, 呈现出较为连续的多峰分布特征。说明当前数据集在低能

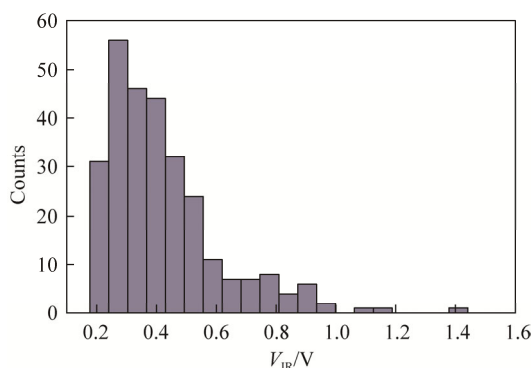
量输出至中高能量输出区间内均有分布, 能够较好地反映不同配比与倍率条件下体系性能的差异。同时, 分布未出现明显单一峰值集中现象, 表明样本具有一定的离散性, 有利于后续模型对不同变量组合下性能差异的识别。高能量密度区域 ($>0.6 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$) 样本数量相对较少, 说明高性能配比处于有限区间内, 这也从侧面反映出体系性能提升存在结构与极化双重约束。

图 2b 为压降数据的分布情况, 可以观察到样本主要集中在 $0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ 区间。低压降区间 ($<0.4 \text{ V}$) 样本占比相对较高, 而随着压降增大, 样本数量逐

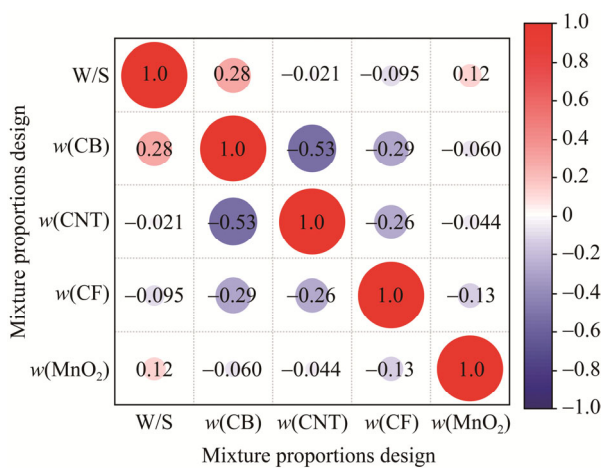
渐减少, 仅在少数情况下出现超过 1.0 V 的极端值。这种分布特征说明当前体系多数样品处于中等极化水平区间, 高极化状态样本相对较少。结合能量密度分布, 可认为较高压降区间对应的能量输出能力受到显著限制, 因此在模型训练过程中采用分组交叉验证策略有助于避免因分布偏差导致的过拟合风险。



(a) Distribution of energy density



(b) Distribution of V_{IR}



(c) Pearson correlation matrix of the original formulation parameters

图 2 数据集关键性能与输入变量分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of key performance and input variables in the dataset

图 2c 进一步给出了数据库中原始配比参数之

间的皮尔森相关系数。结果表明, W/S、w(CB)、w(CNT)、w(CF)及 w(MnO₂)之间整体未表现出显著强相关性, 除部分导电组分之间存在一定负相关外, 其余变量间相关系数绝对值普遍较低, 说明当前数据集在组成空间内具有较好的变量独立性, 不存在明显的强共线性问题。因此, 本工作数据集能够在一定程度上区分不同组成参数对电化学行为的独立作用及其耦合作用, 为后续模型分析关键影响因素提供了基础。

综合来看, 数据库在能量密度与极化损失 2 个关键变量上均具有较为完整的区间覆盖, 既包含低极化-高性能样本, 也包含高极化-低性能样本, 为揭示结构-极化-倍率耦合机制提供了有效的数据支撑。

3.2 模型泛化性能与特征重要性

为评估不同模型对水泥基储能体系能量密度的预测能力, 首先在统一导电网络指数(设定 $a=1.0$, $b=0.6$, $c=0.3$)、统一特征构造、相同数据预处理方式及 5-fold GroupKFold 分组交叉验证条件下, 对 RF、XGBoost 和 ExtraTrees 基线模型进行比较, 结果如表 2 所示。综合比较可见, 3 种模型均能够表征输入变量与能量密度之间的非线性关系, 但其泛化能力仍存在一定差异。其中 ExtraTrees 模型的决定系数最高, 且均方根误差最低, 可分别达 0.772 4 和 0.093 9, 表明模型在当前数据集上具有更优的泛化能力和预测稳定性。因此, 本工作选取 ExtraTrees 模型作为后续导电网络指数构建、超参数优化与解释分析对象。

表 2 3 种树模型在 GroupKFold 交叉验证条件下的预测性能比较

Table 2 Comparison of the predictive performance of the three tree models under GroupKFold cross-validation

Model	OOF R^2	OOF RMSE	OOF MAE
RF	0.747 9	0.098 8	0.077 0
XGBoost	0.759 5	0.096 5	0.076 6
ExtraTrees	0.772 4	0.093 9	0.072 9

为进一步提高模型对不同导电组分协同作用的表征能力, 本工作对导电网络指数中的权重系数进行了优化。在导电网络指数构建过程中, 在满足 $a \geq b \geq c \geq 0$ 约束条件下, 采用外层优化算法对权重系数进行搜索, 以 5-fold GroupKFold 条件下的 OOF R^2 为目标函数进行优化。为避免经验赋权带来的主观性, 本工作采用 Optuna 对权重参数进行外层寻

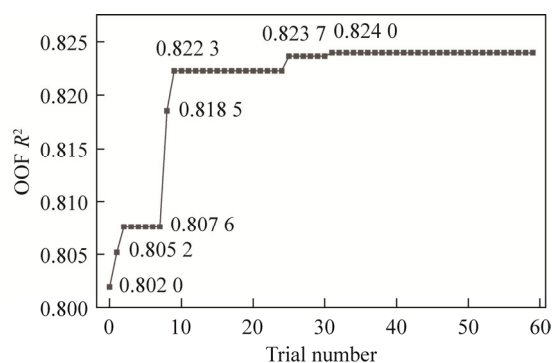
优, 搜索空间设置为 $a \in [0, 4]$, $b \in [0, a]$, $c \in [0, b]$ 。对于每组候选权重, 首先构建对应的导电网络指数及其与压降的交互特征, 然后在相同输入特征和分组交叉验证策略下完成一次完整训练与验证, 并计算对应的 OOF R^2 , 最终以 OOF R^2 最高的权重组合作为导电网络指数的最优参数。

为进一步验证权重搜索结果的可靠性, 考察了外层优化过程中目标函数的变化趋势, 如图 3a 所示。OOF R^2 在搜索初期提升较快, 在第 31 次训练后逐渐趋于平稳, 说明导电网络权重参数的寻优过程具有较好的收敛性。值得注意的是, 最优导电网络权重下的 OOF R^2 为 0.824 0, 较 ExtraTrees 基线模型的 OOF R^2 高 0.051 6, 证明通过数据驱动方式优化得到的导电网络权重能够更有效地表征不同导电组分对最终电化学性能的相对贡献, 从而提升模型对体系结构效应的识别能力。搜索结果显示, 最优权重组合为 $a=2.084$ 、 $b=1.335$ 、 $c=0.006$ 。其中, CNT 的权重最高, 约为 CF 的 1.56 倍, 而 CB 的权重接近于零, 表明在当前配比区间与实验条件下, 体系中有效导电通路的形成主要依赖于高长径比导电相(CNT 与 CF)构建的连续电子传输网络^[27, 28], 而非颗粒状碳填料(CB)的简单堆积^[29]。

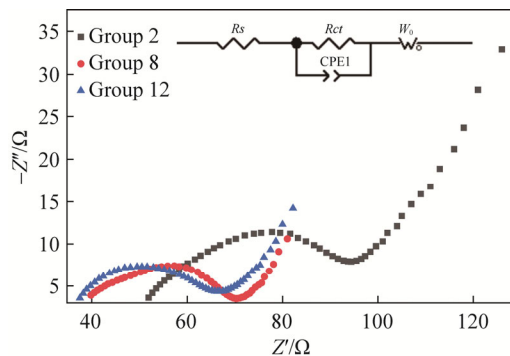
为了进一步验证该结论, 本工作选取总碳材料含量均为 10%而导电组分构成不同的代表性样品进行了 EIS 测试与等效电路拟合分析, 结果如图 3b 以及表 3 所示。仅使用 CB 作为导电材料的样品组(Group 2)表现出更大的阻抗响应, 其拟合得到的欧姆阻抗(R_s)和电荷转移阻抗(R_{ct})分别为 47.90 Ω 和 45.35 Ω , 而以 CF 或 CNT 部分替代 CB 后, 样品阻抗均明显降低, 其中 CNT 替代组(Group 12)的改善最为显著, R_s 和 R_{ct} 分别降至 32.68 Ω 和 28.76 Ω 。该结果说明, 在总碳含量保持一致的条件下, 不同导电组分在构建有效电子传输网络中的作用存在明显差异, 并与导电网络权重搜索所得 CNT>CF>CB 的规律一致。从结构角度分析, CNT 具有优异的一维电子传输能力和跨尺度桥接能力^[30], 在水泥基孔隙网络中更易形成贯通路径; CF 则在宏观尺度上增强网络稳定性与连通度^[31, 32]; 而 CB 主要以填充形式存在, 其作用更偏向界面接触改善与局部导电补偿。因此, 模型学习得到的权重层级是材料结构特征在宏观电化学响应中的综合体现。

基于优化后的导电网络指数, 进一步对 ExtraTrees 的关键超参数进行了优化, 并建立最终预测模型。为评估模型对水泥基储能体系能量密度

的预测能力, 分别给出了基于全样本训练的拟合结果与 5-fold GroupKFold 条件下的 OOF 预测结果, 如图 4 所示。模型在全样本训练条件下获得较高拟合精度($R^2=0.971\ 8$, $RMSE=0.032\ 8\ \text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$), 说明模型能够有效捕捉变量间的非线性关系。然而, 在分组交叉验证条件下, 模型的 OOF 结果为 $R^2=0.835\ 4$, $RMSE=0.079\ 3\ \text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$, 虽较全样本拟合略有下降, 但仍保持较高相关性, 表明模型具有良好的泛化能力。值得注意的是, 从误差分布来看, 高能量密度区间的预测离散程度略有增加, 表明在高性能区域样本相对稀疏时, 模型的不确定性略有放大, 但整体趋势仍保持良好一致性。



(a) Convergence curve of the objective function during N_{et} weight optimization



(b) Nyquist plots and equivalent-circuit fitting results of samples with different conductive component compositions

图 3 导电网络权重搜索结果及其电化学验证

Fig. 3 Results of conductive network weight optimization and its electrochemical validation

表 3 不同导电组分构成样品的等效电路拟合结果
Table 3 Equivalent-circuit fitting results of samples with different conductive component compositions

Group	R_s	R_{ct}
2	47.90	45.35
8	35.06	36.63
12	32.68	28.76

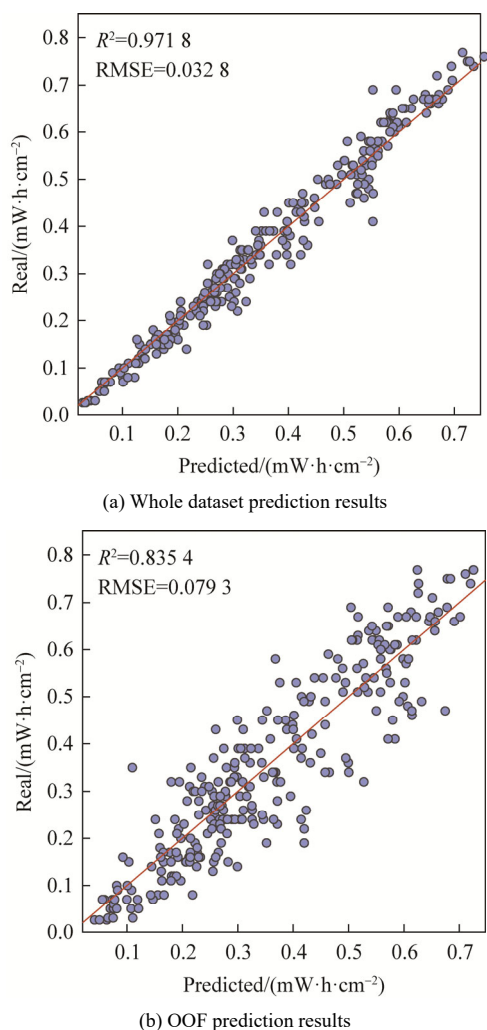


图4 模型泛化能力
Fig. 4 Model generalization ability

3.3 结构-极化-倍率协同调控机制

为进一步理解结构因素、极化损失及倍率条件对体系能量输出的影响,采用 SHAP 方法对最终模型进行了特征贡献分析,图 5a 给出了基于 SHAP 分析得到的特征重要性排序及贡献方向。从平均 SHAP 值可以看出,压降为影响能量密度预测结果的首要控制变量,其贡献幅度显著高于其他结构参数,说明极化损失在能量输出调控中占据主导地位。其次为 1.5 C 倍率条件与导电网络指数,表明倍率提升及导电网络结构质量均对体系能量表现具有显著调制作用。相比之下,碳材料总量与活性物质比例的平均贡献相对较小,说明在当前数据区间内,导电网络质量和极化水平对体系输出性能的影响更为直接。

从 SHAP 分布方向可以进一步观察到,压降的 SHAP 值随其数值增加呈显著负向偏移趋势,即压降增大时对模型输出产生负面影响,这与电化学体

系中电压窗口被压缩的物理机制一致。导电网络指数的 SHAP 分布则主要位于正向区域,说明导电网络质量提升有助于增加有效输出能量。此外,倍率相关交互项($V_{IR} \times 1.0 \text{ C}$ 、 $V_{IR} \times 1.5 \text{ C}$)在 SHAP 排序中同样具有一定权重,表明极化损失对能量密度的影响具有倍率依赖特征,即在高倍率条件下极化放大效应更为显著。

本工作进一步对导电网络指数、压降以及倍率-极化交互项进行了 SHAP 依赖分析,结果如图 5b~图 5e 所示。从图 5b 可以看出,导电网络指数与其 SHAP 值呈现明显的单调正相关关系。随着导电网络指数增大,SHAP 值由负区间逐步向正区间移动,表明导电网络连续性增强能够显著提高模型预测的能量密度贡献。该趋势说明,在当前材料体系中,碳材料构建的电子传输网络是影响能量输出能力的主导正向因素。特别是在导电网络指数较低区间(<0.3)时,SHAP 值整体处于负区间,说明网络连续性较差的状态下电子传输受限,对能量密度形成约束;而当导电网络指数超过约 0.5 后,贡献逐渐转为正值并持续增强,体现出导电通路形成后的协同增益效应。由此可见,导电网络的贡献度随网络指数的增加呈现出由抑制转为增益的演变趋势,标志着有效导电通路的最终形成。

相比之下,图 5c 显示压降与其 SHAP 值之间存在显著负相关关系。随着压降增大,SHAP 值呈连续下降趋势,由正值区域逐步转入负值区间。这表明极化损失的增加会直接削弱能量密度输出能力。尤其在压降超过约 0.5 V 后,SHAP 值转为负区间并持续下降,说明欧姆极化在高内阻压降区间成为限制体系能量释放的主控因素。这一结果还表明,压降的影响并不是均匀增强的,而是在约 0.5 V 附近后变得更为明显。也就是说,当压降较低时,导电网络改善带来的正向作用更容易体现;而当压降继续升高后,极化约束会逐渐占据主导地位。

在倍率-极化交互项分析中,图 5d 与图 5e 分别给出了倍率相关交互项的 SHAP 依赖关系。在 2 种倍率条件下交互项均表现为明显的负向趋势,即随着倍率-极化交互项增加,SHAP 值快速下降,表明在高倍率条件下极化损失对能量输出的抑制作用被进一步放大。尤其在 1.5 C 条件下,SHAP 值下降幅度更加显著,说明倍率提高强化了极化效应的负向贡献。这一现象揭示出倍率与极化之间存在协同放大机制:当电流密度提升时,体系内部等效阻抗所引起的电压损失更为显著,从而加剧能量

密度衰减。进一步比较图 5d 和图 5e 可以发现, 1.5 C 条件下负向贡献出现得更早且下降更快, 说明倍

率升高不仅放大了极化损失的影响, 也缩小了导电网络优势能够有效发挥作用的区间。

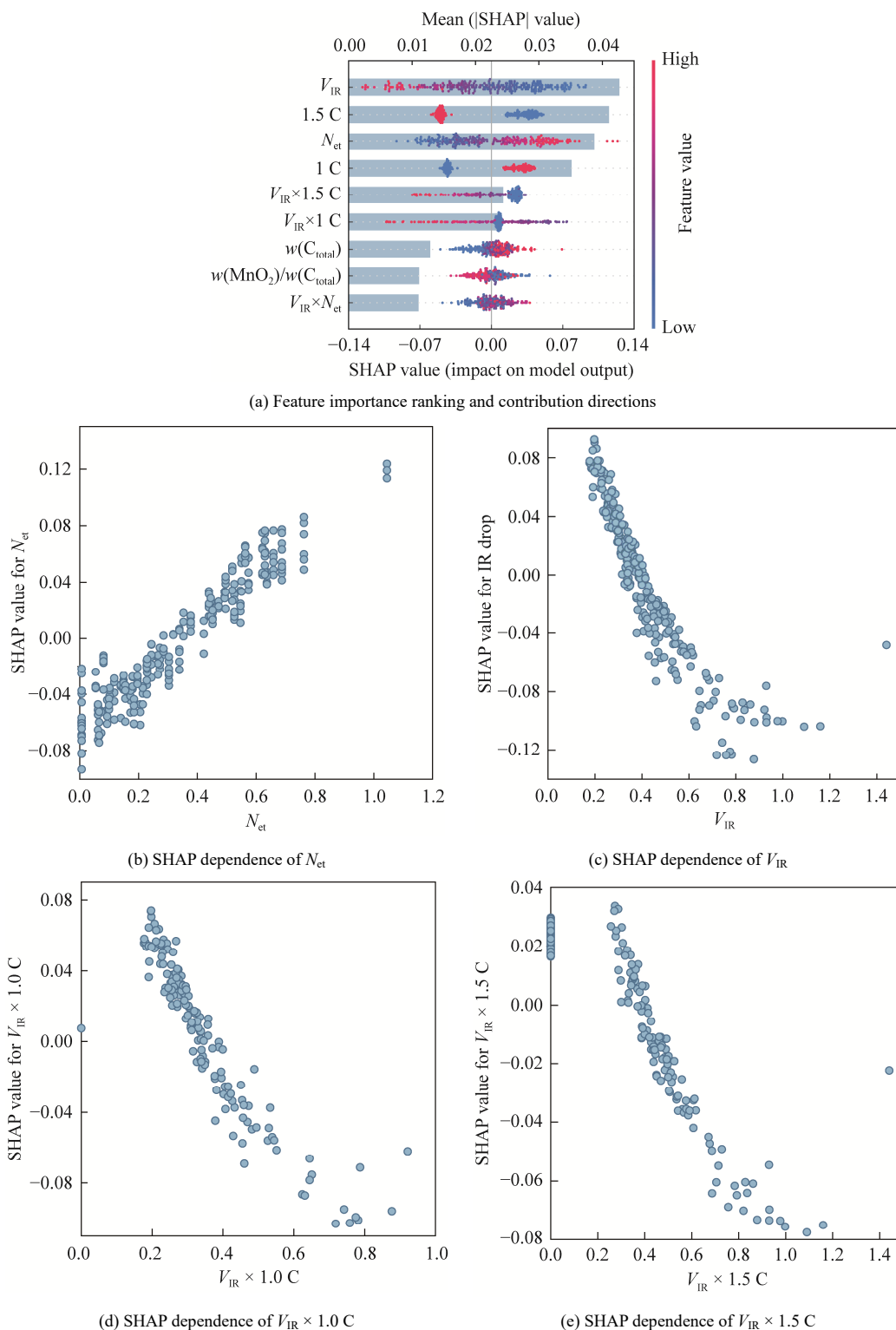


图 5 SHAP 分析结果及关键特征依赖关系

Fig. 5 SHAP analysis results and dependence relationships of key features

综合图 5b~图 5e 可以看出, 在水泥基储能体系中, 导电网络指数作为结构主导变量提供正向支

撑, 而压降及其倍率交互项作为极化约束因子发挥负向调制作用。当导电网络指数处于较高区间且压

降保持较低水平时, 体系可获得较高的正向 SHAP 贡献; 反之, 在高压降或高倍率条件下, 极化损失将抵消部分结构优势, 从而导致能量密度下降。这说明体系性能并不取决于单一变量的单调优化, 而取决于导电网络改善与极化控制之间是否能够形成有效匹配。当导电网络指数提高到一定水平且压降保持较低时, 结构优势能够转化为性能增益; 而在较高压降或较高倍率条件下, 这种结构优势会被明显削弱, 该结果从数据驱动角度验证了结构–极化–倍率协同调控机制的存在。

4 结论

本工作构建了水泥基超级电容器电化学性能数据库, 并基于 ExtraTrees 模型建立了导电网络指数及倍率–极化交互特征的机器学习分析框架, 系统分析了能量密度的影响因素及其耦合关系。主要结论如下:

1) 在 RF、XGBoost 和 ExtraTrees 3 种模型中, ExtraTrees 模型表现出最优的泛化能力。通过对导电网络指数中的权重系数进行数据驱动优化, 得到最优导电网络权重为 $\text{CNT}(2.084) > \text{CF}(1.335) > \text{CB}(0.006)$, 与基线 ExtraTrees 模型相比, 模型的 OOF R^2 提高了 0.051 6, 说明该特征能够更有效地表征不同导电组分对最终性能的相对贡献, 同时也表明高长径比导电相在形成连续电子传输网络中发挥主导作用, 而颗粒状碳填料对整体网络连续性的贡献有限。

2) 经超参数调优后的 ExtraTrees 模型在交叉验证条件下 R^2 和 RMSE 分别达到 0.835 4 和 $0.079\ 3\ \text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明模型能够较好学习水泥基超级电容器多变量耦合条件下的非线性响应规律。

3) SHAP 分析表明, 压降是能量密度预测结果的首要控制因素, 导电网络指数为主要正向调控因素。倍率–极化交互项在高倍率条件下表现出更强的负向作用。进一步分析表明, 导电网络改善存在逐步过渡的过程, 而较高压降及高倍率条件会明显增强极化约束并削弱结构优势。总体来看, 水泥基超级电容器的能量密度取决于导电网络构建、极化损失控制与倍率工况之间的协调匹配。本工作的结果可为水泥基超级电容器后续优化设计提供数据支撑和分析依据。

参考文献:

[1] GU J C, ZHANG W M, WU S T, et al. Carbon-cement supercapacitor:

A review of mechanism, influencing factors and application[J]. *J Energy Storage*, 2026, 155: 121391.

- [2] SAYED K, AREF M, ALMALKI M M, et al. Optimizing fast charging protocols for lithium-ion batteries using reinforcement learning: Balancing speed, efficiency, and longevity[J]. *Results Eng*, 2025, 25: 104302.
- [3] BENEDEK J, SEBESTYÉN T T, BARTÓK B. Evaluation of renewable energy sources in peripheral areas and renewable energy-based rural development[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 90: 516–535.
- [4] 席翔, 赵子杰, 王琳, 等. 水泥基电池和超级电容器的制备及储能机理的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(11): 3650–3662.
XI Xiang, ZHAO Zijie, WANG Lin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(11): 3650–3662.
- [5] FENG P, LIU Z L, YUAN L, et al. Concrete: From infrastructure to structural energy storage[J]. *Mater Today*, 2025, 91: 364–374.
- [6] FENG H C, WEI Y, LI Y F, et al. Cement-based structural supercapacitors design and performance: A review[J]. *J Energy Storage*, 2024, 102: 114090.
- [7] OUMER A, KIM G M, GWON S. Cellulose-reinforced polyacrylamide cement composite electrolyte for structural supercapacitors[J]. *Cem Concr Compos*, 2026, 169: 106542.
- [8] RUIZ-AGUDO C, CÖLFEN H. Exploring the potential of nonclassical crystallization pathways to advance cementitious materials[J]. *Chem Rev*, 2024, 124(12): 7538–7618.
- [9] YOUSAF A, KHAN S A, KOÇ M. Exploring the potential of construction-compatible materials in structural supercapacitors for energy storage in the built environment[J]. *Cem Concr Compos*, 2025, 155: 105809.
- [10] LI J W, CHEN T F, GAO X J, et al. Improving carbon-cement electrode by refining percolation network: Optimization of carbon materials and preparation methods[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 494: 143407.
- [11] ZHENG W R. iR compensation for electrocatalysis studies: Considerations and recommendations[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(4): 1952–1958.
- [12] 黄家辉, 邝祝芳. 人工智能与储能技术融合的前沿发展[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(9): 3161–3181.
HUANG Jiahui, KUANG Zhufang. *Energy Storage Sci Technol*, 2024, 13(9): 3161–3181.
- [13] 张杰, 祁宝川, 王江涛, 等. 机器学习在超级电容器和电容去离子领域的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2026, 54(4): 11–15.
ZHANG Jie, QI Baochuan, WANG Jiangtao, et al. *New Chem Mater*, 2026, 54(4): 11–15.
- [14] LIU Y, ZHAO T L, JU W W, et al. Materials discovery and design using machine learning[J]. *J Materiomics*, 2017, 3(3): 159–177.
- [15] FUJIMURA K, SEKO A, KOYAMA Y, et al. Accelerated materials design of lithium superionic conductors based on first-principles calculations and machine learning algorithms[J]. *Adv Energy Mater*, 2013, 3(8): 980–985.
- [16] MOSES I A, JOSHI R P, OZDEMIR B, et al. Machine learning screening of metal-ion battery electrode materials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(45): 53355–53362.
- [17] LV C D, ZHOU X, ZHONG L X, et al. Machine learning: An advanced platform for materials development and state prediction in lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(25): 2101474.
- [18] GHOSH S, SIBI A, THOMAS T. Machine learning and explainable

- artificial intelligence reveal physical insights into biomass-derived carbon for high-performance supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2026, 665: 239040.
- [19] LIU Y Y, ZHANG H, CAO R, et al. Interpretable machine learning for optimizing the specific capacitance of biomass-derived supercapacitors[J]. *Fuel*, 2026, 417: 138681.
- [20] SHELAKA A R, KARADE V C, SELVARAJ M, et al. Machine learning-guided optimization, predictive modeling, and experimental validation of MXene-based supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2026, 663: 238863.
- [21] CANBEK O, XU Q Z, MEI Y J, et al. Predicting the rheology of limestone calcined clay cements (LC3): Linking composition and hydration kinetics to yield stress through Machine Learning[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 160: 106925.
- [22] MURR J, ALAM S Y, GRONDIN F. Micromechanics and microstructure based machine learning approach: Unveiling the role of porosity and hydrated phases on the tensile behaviour of cement pastes[J]. *Eng Fract Mech*, 2024, 312: 110613.
- [23] COOK R, HAN T H, CHILDERS A, et al. Machine learning for high-fidelity prediction of cement hydration kinetics in blended systems[J]. *Mater Des*, 2021, 208: 109920.
- [24] 史咏文, 周泽敷, 张云升, 等. 基于机器学习的石灰石水泥多目标优化[J/OL]. *材料导报*, 1–17. (2026–05–19). <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20260309.1505.002>.
Shi Yongwen, Zhou Zemin, Zhang Yunsheng, et al. *Mater Reports*, 1–17. (2026–05–19). <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20260309.1505.002>.
- [25] ALTABEY W A, NOORI M, WU Z S, et al. A deep-learning approach for predicting water absorption in composite pipes by extracting the material's dielectric features[J]. *Eng Appl Artif Intell*, 2023, 121: 105963.
- [26] BARKHORDARI M S, ABAD GAZI JAAZ H, JAWDHARI A. Data-driven machine learning forecasting and design models for the tensile stress-strain response of UHPC[J]. *Structures*, 2025, 71: 107965.
- [27] XIE N, SHI X M, FENG D C, et al. Percolation backbone structure analysis in electrically conductive carbon fiber reinforced cement composites[J]. *Compos Part B Eng*, 2012, 43(8): 3270–3275.
- [28] LIEW K M, KAI M F, ZHANG L W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2016, 91: 301–323.
- [29] SI T T, XIE S, JI Z J, et al. Synergistic effects of carbon black and steel fibers on electromagnetic wave shielding and mechanical properties of graphite/cement composites[J]. *J Build Eng*, 2022, 45: 103561.
- [30] WANG X R, LI Q H, LAI H X, et al. A carbon nanotube coated metawall with ultra-wideband perfect wave absorption utilizing cement dielectric[J]. *Carbon*, 2022, 196: 220–228.
- [31] MARANDI N, SHIRZAD S. Sustainable cement and concrete technologies: A review of materials and processes for carbon reduction[J]. *Innov Infrastruct Solut*, 2025, 10(9): 408.
- [32] SUN M, LI Z, MAO Q, et al. Study on the hole conduction phenomenon in carbon fiber-reinforced concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1998, 28(4): 549–554.

作者贡献声明:

郑沛祺: 论文构思、设计研究方法和模型算法、实验测试、撰写初稿

赵文苗: 调查研究、实验测试、绘制图表

邢家瑞: 调查研究、参与数据分析、绘制图表

薛子健: 实验测试、参与数据分析、绘制图表

周扬: 设计论文框架、监督指导、提供资源、审阅与修订

Machine Learning-Driven Regulation of Electrochemical Performance in Cement-Based Supercapacitors

ZHENG Peiqi, ZHAO Wenmiao, XING Jiarui, XUE Zijian, ZHOU Yang

(School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Introduction Increasing global energy demand and depleting non-renewable resources drive the need for sustainable energy storage. Cement-based energy storage materials that combine structural load bearing and energy storage are well-received due to their low cost and scalability. Cement-based supercapacitors utilize the cement matrix to form electrical double layers as well as enable underpotential deposition (UPD) and highly reversible sorption and redox processes. Though, hardened cement paste has insulating properties, while the continual change in its pore structure is at different concentrations of ions, significantly limiting ions' transport and storage capability. Adding conductive materials to create coupled charge carriers electron and ions can be a solution. The multi-scale complexity of these composites inhibits the ability of classical empirical methods to disentangle the interaction effects among competing effects. In this study, we developed a machine learning framework that could identify hierarchical relationships among structural descriptors, polarization losses and rate conditions, to enable the multi-objective optimization and inverse design of cement-based supercapacitors.

Methods Sixty groups of cement-based positive electrode samples with single and composite conductive phase combinations were fabricated. Raw materials included ordinary Portland cement, three conductive carbons materials (*i.e.*, carbon black (CB), carbon fiber (CF) and carbon nanotube (CNT)), electrolytic α -MnO₂ as an active material, and polycarboxylate superplasticizer for fluidity enhancement. Electrochemical tests employed a two-electrode system in a 1 mol/L ammonium acetate electrolyte at two

charge-discharge rates (C-rate), which were 1.0 C and 1.5 C. The internal resistance drop (V_{IR}), quantifying polarization loss, was defined as a difference between the 1.8 V cut-off and the discharge starting voltage. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out (*i.e.*, 0.1–10000.0 Hz, 10 mV amplitude) to extract the ohmic resistance (R_s) and charge-transfer resistance (R_{ct}) of representative samples. A database of 280 valid dates was constructed to predict energy density. In terms of feature engineering, the raw composition descriptors were supplemented by the total carbon mass fraction [$w(\text{C}_{\text{total}})$], the relative ratios of $w(\text{CB})$, $w(\text{CNT})$ and $w(\text{CF})$, the active-to-conductive ratio $w(\text{MnO}_2)/w(\text{C}_{\text{total}})$, and conductive network index (*i.e.*, $N_{\text{et}} = a \cdot \text{CNT}_{\text{ratio}} + b \cdot \text{CF}_{\text{ratio}} + c \cdot \text{CB}_{\text{ratio}}$). Interaction terms $V_{\text{IR}} \times N_{\text{et}}$, and $V_{\text{IR}} \times \text{C-rate}$ (*i.e.*, $V_{\text{IR}} \times 1.0 \text{ C}$ and $V_{\text{IR}} \times 1.5 \text{ C}$) were introduced, and the C-rate was treated as a one-hot categorical variable to represent rate–polarization coupling. Three tree-based regressors, *i.e.*, Random Forest (RF), eXtreme Gradient Boosting (XGBoost) and Extremely Randomized Trees (ExtraTrees), were trained under identical preprocessing using a 5-fold GroupKFold cross-validation scheme based on formulation and voltage descriptors to avoid information leakage. Model accuracy was assessed by the coefficient of determination (R^2), the root-mean-square error (RMSE) and the mean absolute error (MAE). The best-performing model was retained for an Optuna-based outer search of the network-index weights under the ordered constraint $a \geq b \geq c \geq 0$, followed by hyper-parameter tuning. Permutation importance and SHapley Additive exPlanations (SHAP) were then applied to interpret the optimized model.

Results and Discussion Among the three baseline models, ExtraTrees show the optimum generalization, with an out-of-fold (OOF) R^2 of 0.7724 and an OOF RMSE of 0.0939. Replacing the empirically assigned weights of the network index with data-driven values increases the OOF R^2 to 0.8240, and subsequent hyper-parameter tuning gives a final OOF R^2 of 0.8354 with an RMSE of 0.0793 $\text{mW} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$. The optimized weights follow an order of $\text{CNT} (2.084) > \text{CF} (1.335) > \text{CB} (0.006)$, indicating that high-aspect-ratio fillers dominate the construction of continuous electron-transport pathways, whereas a particulate CB mainly improves local interfacial contact and contributes little to overall network continuity. This ranking is supported by EIS results on samples with a fixed total carbon content of 10%, in which substituting CNT for CB reduces R_s from 47.90 Ω to 32.68 Ω and R_{ct} from 45.35 Ω to 28.76 Ω . The SHAP analysis identifies the V_{IR} as the most influential predictor of energy density and shows that its negative contribution becomes dominant at $> 0.5 \text{ V}$. The network index acts as the main positive regulator, and shifts from a restrictive to a reinforcing role once it exceeds 0.5, corresponding to the formation of an effective percolation pathway. The rate–polarization interaction terms give stronger negative SHAP contributions at 1.5 C rather than at 1.0 C, indicating that higher C-rates amplify ohmic losses and narrow the range over that the structural advantage can be exploited. These results indicate a coupled structure–polarization–rate regulation mechanism, in which the energy density is not determined by any single descriptor, but by the matching among conductive network construction, polarization control and rate condition.

Conclusions A machine learning framework, incorporating an optimizable conductive network index and rate–polarization interaction features, was developed for cement-based supercapacitors. ExtraTrees outperformed RF and XGBoost, and after weight optimization and hyper-parameter tuning, gave a cross-validated R^2 of 0.8354 for energy density. Data-driven weight learning quantified the relative contributions of the three conductive fillers as $\text{CNT} > \text{CF} > \text{CB}$, which was consistent with the EIS results. The SHAP interpretation showed that the IR drop could be the primary controlling variable, the network index could be the main positive regulator, and the rate–polarization interaction could be a rate-amplified negative modulator. The energy density of cement-based supercapacitors thus depended on the matching among conductive network construction, polarization control and operating C-rate. The proposed framework could provide a data-driven and mechanism-informed basis for the prediction and optimal design of cement-based energy storage materials.

Keywords electrochemical performance; cement-based supercapacitor; machine learning