

超级电容器用碳基材料的合成

薛博桂, 陆 露, 叶向荣*

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年3月22日; 录用日期: 2025年4月15日; 发布日期: 2025年4月22日

摘 要

电子设备的快速发展以及未来交通、能源生产需求促使研究人员研发具有更高功率容量、更长循环寿命和更高能量密度的新型设备。超级电容器是一种极具潜力的装置, 具有出色的功率密度和极长的循环寿命。然而, 超级电容由于表面积的可及性有限以及电解质的工作电位窗口受限, 其能量密度较低。为解决能量密度低的问题, 近年来人们积极开发新型高容量电极材料和新型、先进的电解质, 如离子液体、凝胶聚合物甚至固态电解质。在这篇简短综述中, 详细讨论了根据电荷存储机制分类的不同类型超级电容器。由于碳基活性材料是本文的重点, 最后还讨论了诸如碳化、活化和掺杂等合成参数, 这些参数会影响材料的物理化学特性, 影响超级电容器的性能, 最后给出结论和展望。

关键词

超级电容器, 电化学储能, 能量和功率密度

Synthesis of Carbon-Based Materials for Supercapacitors

Bogui Xue, Lu Lu, Xiangrong Ye*

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Mar. 22nd, 2025; accepted: Apr. 15th, 2025; published: Apr. 22nd, 2025

Abstract

The rapid development of electronic devices and the needs of future transportation and energy production have prompted researchers to develop new devices with higher power capacity, longer cycle life and higher energy density. Supercapacitors are a highly promising device with excellent power density and extremely long cycle life. However, supercapacitors have low energy densities due to the limited accessibility of surface area and the restricted working potential window of electrolytes. To

*通讯作者。

solve the problem of low energy density, new high-capacity electrode materials and new, advanced electrolytes, such as ionic liquids, gel polymers and even solid-state electrolytes, have been actively developed in recent years. In this short review, different types of supercapacitors categorized according to the charge storage mechanism are discussed in detail. Since carbon-based active materials are the focus of this paper, the synthesis parameters such as carbonization, activation and doping, which affect the physicochemical properties of the materials and the performance of supercapacitors, are also discussed at the end, and finally conclusions and outlook are given.

Keywords

Supercapacitors, Electrochemical Energy Storage, Energy and Power Densities

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科技迅猛发展和生活水平持续提升, 能源需求日益增长。当前, 多数能源需求依赖传统能源满足, 像煤炭、石油和天然气这类传统能源正急剧消耗, 不仅可能在短期内引发能源短缺与成本攀升, 还因严重污染环境, 致使温室气体排放增多、气温上升[1] [2]。面对传统能源带来的环境难题, 加之全球地缘政治形势多变, 为保障子孙后代的能源安全, 必须大幅降低对传统能源的依赖, 转而使用更具可再生性与可持续性的能源, 例如潮汐能、风能和太阳能。这些可再生能源虽能提供无尽能源, 但具有间歇性, 因此需要适宜的储能方法。众多储能技术用于储存多余能量并按需释放[3]。在各类储能技术里, 电化学储能系统, 尤其是可充电电池和超级电容器, 近期备受关注, 成为首选储能系统。锂离子电池在可充电电池领域占据市场主导地位, 人们采用多种电池管理系统提升其性能、延长实际使用寿命, 同时运用掺杂策略来优化性能[4]-[6]。可充电电池属于高能量密度设备, 而超级电容器则以极高的功率密度见长。超级电容器凭借极高功率密度、极快充放电速率、良好循环能力和优异效率等卓越性能, 在众多应用中成为首选[7] [8]。

超级电容器功率密度高, 但比能量处于中等水平。为提升能量密度, 人们采取了多种策略, 例如选用不同电解质和电极材料来优化电容性能。碳材料通过改性提高比表面积(SSA), 并优化表面化学与多孔结构。借助在合适合成条件下使用不同活化剂进行碳化和活化, 可实现更高比表面积, 还能通过掺杂氮、氧、硫、磷等杂原子调整表面化学。

碳、过渡金属氧化物和导电聚合物基纳米材料广泛用作超级电容器的电极活性物质。不过, 碳仍是商业超级电容器设备中最常用的活性材料, 这是因为使用导电聚合物和过渡金属氧化物基纳米材料会降低超级电容器的功率密度, 而高功率密度是其在众多高功率输出应用中的核心优势[9] [10]。碳基材料因具备优异的物理、化学和电化学特性, 如极高表面积、可控多孔结构、良好导电性、化学惰性、结构稳定性、可控掺杂以及制备多种复合材料的灵活性, 在超级电容器中得以广泛应用[11]。在各类碳基材料里, 活性炭(AC)、石墨烯和碳纳米管(CNT)最常用于超级电容器电极。其他纳米材料如碳纳米纤维、碳纳米洋葱、类金刚石碳、碳化物衍生碳和碳纳米角等虽也可作电极, 但多限于实验室测试, 原因在于它们生产成本低、可扩展性差, 且生产过程存在环境影响问题。尽管碳基材料在超级电容器应用中成绩斐然, 但其实现的能量密度仍较低($<10\text{W kg}^{-1}$) [12]。

与碳基材料不同, 赝电容/电池型材料, 如导电聚合物和过渡金属氧化物, 或许能带来更高能量密度, 但用作超级电容器电极时, 功率密度和长期稳定性可能受影响[13]。为解决这些问题, 不对称或混合超级电容器成为制造高性能超级电容器的研究热点。在碳基质表面或内部引入赝电容材料, 可因额外的法拉第电荷存储以及快速且完全可逆的电子转移提升超级电容器性能; 混合装置中阳极和阴极分别基于赝电容/电池型和碳基材料, 能通过增加工作窗口弥合电位差, 提高装置效率[14]。然而, 这些不对称或混合电池配置分别存在功率密度降低、反应动力学较差等不理想状况[15][16]。因此, 科学家面临的关键挑战是在维持超级电容器优异功率性能和循环能力的同时提升其能量密度, 这或可通过应用优化孔隙率的碳材料和新型电解质溶液来达成。多年来, 碳基材料凭借诸多有利因素, 如基于理论与实验研究对多孔结构的控制以提高电容性能, 在超级电容器中持续保持高人气[17][18]。高度多孔的碳材料, 涵盖从 0D 到 3D 的不同维度, 能够以生物质、聚合物、金属有机框架以及 MXenes 等多种物质作为前体进行合成[19]-[23]。通过这些前体制备出的碳材料具备一系列优异的结构特性: (a) 平均孔径得到优化(处于微孔 - 介孔范围), 这种孔径结构对电荷存储极为有利, 同时能确保电解质离子高效移动; (b) 拥有高比表面积, 能够为双电层过程提供大量的吸附位点与活性位点; (c) 借助掺杂手段改善表面化学性质, 可增强电极 - 电解质之间的润湿性, 进而实现出色的能量存储效果与良好的功率性能; (d) 能够为超级电容器应用搭建稳定且具有高导电性的平台, 这对提升超级电容器的长期稳定性、降低等效串联电阻(ESR)颇有帮助。超级电容器中使用的各种碳基材料及其优异特性如图 1 所示。

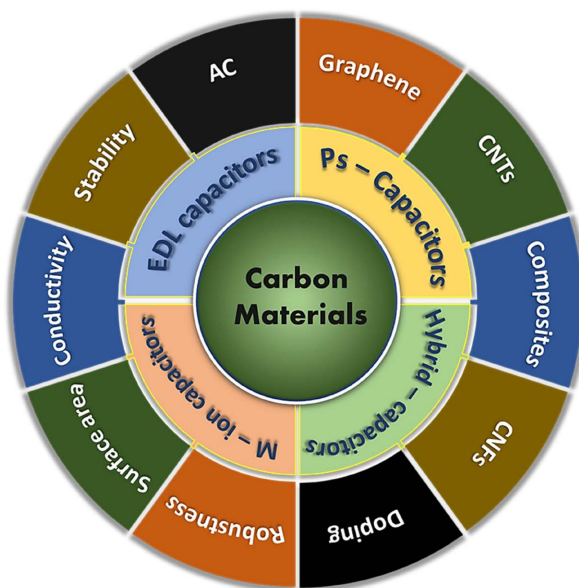


Figure 1. Graphical representation of carbon-based electrode materials and different types of capacitive storage devices
图 1. 碳基电极材料和不同类型电容式存储设备的图示

此外, 本综述涉及碳合成过程中的一些基础环节, 包括碳化、活化、掺杂以及复合材料制备等, 同时还阐述了这些过程对超级电容器中碳基材料性能产生的影响。本文不仅会探讨超级电容器的基本原理与不同配置方式, 还将着重介绍在合成最常用碳纳米材料方面取得的进展, 以及如何通过碳化、活化、掺杂和复合生产等各类合成步骤, 提升超级电容器的储能能力。

2. 不同类型的超级电容器及其储能机制

超级电容器作为一种电化学储能系统, 由两个被隔膜分隔的电极构成, 其通过离子在电解质 - 电极

界面的吸附与解吸循环来实现能量的存储和释放。

依据电极材料的充放电机制，超级电容器主要分为两类：对称超级电容器与不对称超级电容器。对称超级电容器的两个电极相同，而不对称超级电容器(ASCs)则由不同材料制成的两个电极组成。在文献中，不对称超级电容器又细分为电容性不对称超级电容器和混合超级电容器。前者由两个不同的电容性电极(类似于双电层电容器中的电极)组成，后者则由一个电容性电极和一个法拉第赝电容电极组成。到目前为止，研究人员还引入了由两个不同赝电容电极组成的赝电容不对称超级电容器[24]。这些超级电容器的分类如图 2 所示。

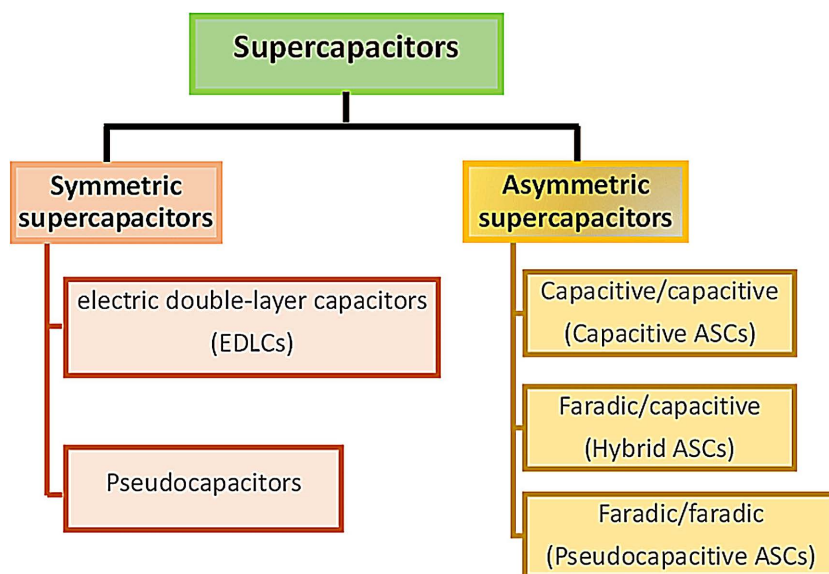


Figure 2. Supercapacitor classifications
图 2. 超级电容器的分类

2.1. 双电层电容器(EDLCs)

双电层电容器是超级电容器的一种，它在电解质 - 电极界面通过物理方式存储电能。在 EDLCs 的充放电过程中，电荷依靠静电吸引进行物理存储，不涉及化学反应。因此，EDLC 具备充放电速率快、生命周期长以及功率密度高的特点[25] [26]。

双电层电容器的命名源于电解质 - 电极界面的双电层现象。如图 3 所示，当导电电极浸入离子导电电解质时，电荷会自发重新排列。电容是衡量超级电容器性能的关键指标之一，用于评估其存储电荷的能力。EDLC 的电容与电极材料的可用表面积及多孔特性紧密相关[27] [28]。像石墨烯、AC 和 CNTs 这类具有高比表面积和良好化学稳定性的碳基材料，被广泛用作 EDLCs 的电极材料。商业碳基 EDLC 的比电容约为 $100\sim 250\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，比能量密度为 $3\sim 10\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ [29]。

2.2. 赝电容器(PCs)

与 EDLCs 不同，赝电容器主要依赖与氧化还原反应相关的法拉第充放电过程。如图 4 所示，这些氧化还原反应发生在赝电容电极材料的表面或附近，电子转移会改变活性材料的价态[30] [31]。

虽然电池和赝电容器都涉及氧化还原反应，但电池的循环伏安(CV)曲线如图 5 所示有两个主要峰，而赝电容器的 CV 曲线呈半矩形，仅有两个不太明显的峰[32]。这表明具有赝电容电极的超级电容器在电化学特性上介于 EDLCs 和电池之间[33]。

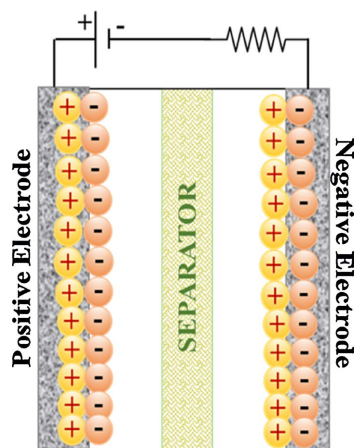


Figure 3. Illustration of EDLC scheme

图 3. EDLC 方案示意图

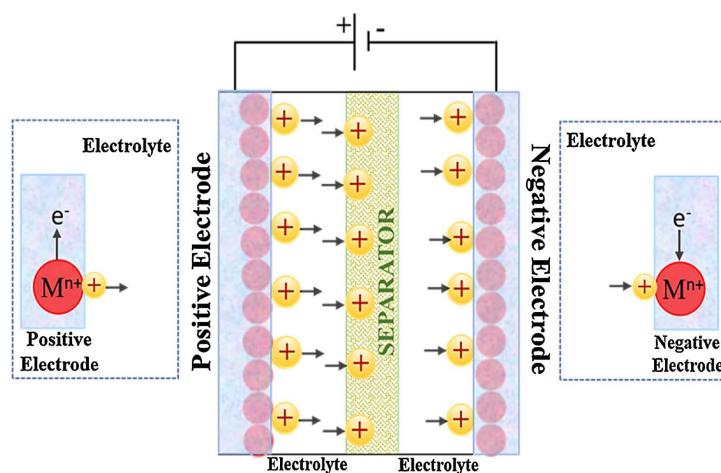


Figure 4. Schematic of the charge storage phenomenon of pseudo-capacitors

图 4. 赝电容器的电荷储存现象示意图

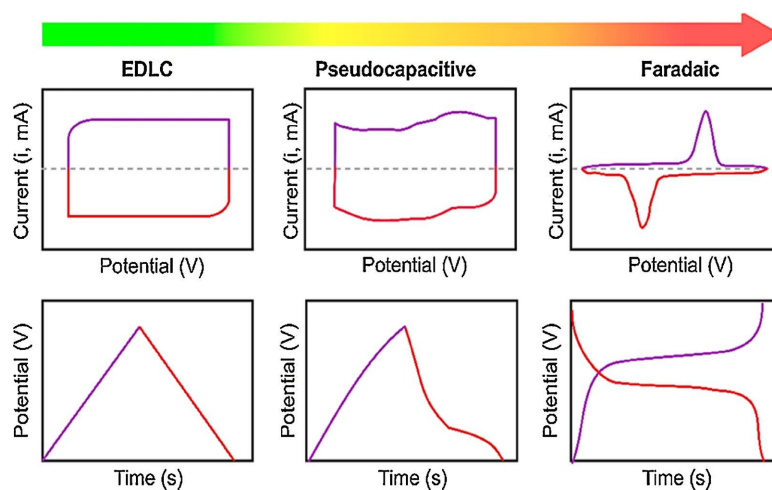


Figure 5. Schematic of typical CVs and corresponding charge-discharge curves of EDLC, pseudo capacitor, and battery-type materials

图 5. EDLC、赝电容器和电池类材料的典型 CV 值和相应的充放电曲线示意图

EDLCs 的电荷存储过程通过电极/电解质界面的电荷排列实现,不涉及氧化还原反应(无法拉第过程),这使得其电荷存储速度比赝电容器更快(EDLCs 中电化学双层形成需 10^{-8} s, 赝电容器中氧化还原反应的时间常数在 10^{-2} 至 10^{-4} s 范围内) [34]。不同的法拉第机制产生三种类型的赝电容: 欠电位沉积、氧化还原赝电容和嵌入赝电容。例如, H^+ 在 Pt 或 Pb^{2+} 电极上的沉积及其法拉第反应。欠电位沉积(UPD)时, 金属离子在远低于其可逆氧化还原电位的情况下电沉积到基底(如 Au 上的 Pb^{2+} 沉积); 氧化还原赝电容发生在金属-电解质界面附近, 还原物种(如 H^+)吸附到氧化物种(如 Ru)的亚表面并伴有法拉第电荷转移; 在法拉第氧化还原系统中, 离子嵌入到氧化还原活性材料的隧道或层中(不涉及晶体相变化)被称为嵌入赝电容, 如 Li^+ 嵌入 Nb_2O_5 [35] [36]。

2.3. 不对称超级电容器

可以使用以下方程计算超级电容器的比电容:

$$C = \frac{S \epsilon}{D} \quad (1)$$

其中, S 是活性材料的比表面积, ϵ 是相对介电常数, D 是双电层厚度。器件中活性材料的比表面积与其电容成正比, 这就是为什么 EDLCs 使用高比表面积电极的原因; 而 D 与超级电容器的比电容成反比, 这使得超级电容器与传统静电电容器相比具有更高的容量, 因为超级电容器中的距离 D 比静电电容器中的小得多。

可以使用以下方程确定超级电容器的能量密度:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

其中, C 表示电容, V 表示工作电压窗口。方程(3)给出了功率密度, 即单位时间内释放的能量:

$$P = \frac{1}{4} \frac{(\Delta V)^2}{R} \quad (3)$$

其中, V 是电位工作窗口, R 是等效串联电阻(ESR), 它包括介电材料、集流体、电解质和电极的电阻。这是 EDLCs 比赝电容器具有更高功率密度的根本原因之一, 因为碳与赝电容材料相比具有更低的电阻。

根据方程(2), 如果电压窗口增加一倍, 能量密度可以增加四倍。精心设计的不对称超级电容器可以提供更宽的电压窗口。两个电极的不同电位窗口可以组合起来产生整个器件的宽电压窗口。电容性和混合不对称超级电容器的 CV 曲线如图 6 所示[37]。电极的结构和材料对于在电容性和混合不对称超级电容器中实现高能量和功率密度至关重要。

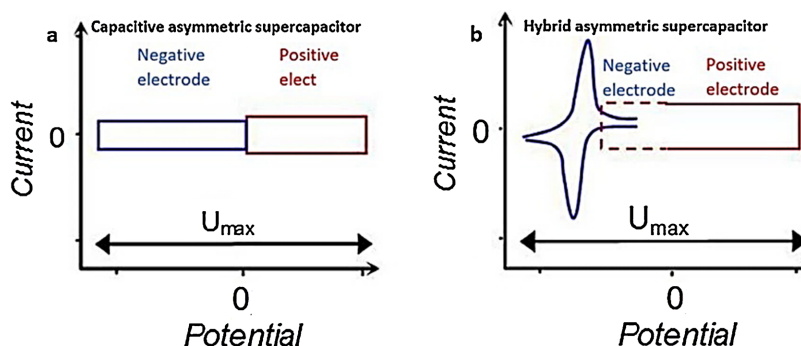


Figure 6. Schematic illustration of the CV curves for (a) capacitive asymmetric SC and (b) hybrid asymmetric SC

图 6. (a) 电容式非对称 SC 和 (b) 混合式非对称 SC 的 CV 曲线示意图

3. 碳基电极活性材料的合成过程

一系列碳基纳米材料被合成并用作能量转换与存储装置的活性材料,特别是超级电容器的电极材料。其中,活性炭(AC) [38]、石墨烯(Gr) [39]、碳纳米管(CNT) [40]和碳纳米纤维(CNF) [41]是超级电容器应用中的主要纳米材料。碳基纳米材料因比表面积大、导电性高、多孔结构可控、成本效益好、可大规模生产且化学和物理特性易改性等优点而被广泛应用。碳化、活化、掺杂和掺杂等方法可微调其物理化学特性,这些特性在用作电极时会显著影响超级电容器的电化学性能。下面详细介绍这些过程。

3.1. 碳化

碳基材料通常在惰性环境下,通过用恒定流量的惰性气体(如氩气或氮气)对生物质基或合成前体进行高温热解制备。一般 700℃~10,00℃是生产碳材料的最佳碳化温度范围,超过 1000℃很少使用,因为高温会导致材料大量烧失、多孔结构坍塌,致使产率低、孔隙率低[42]。本质上,碳化是热分解过程,前体在惰性环境高温处理下转化为碳或含碳残留物。热解温度、碳化时间、升温速率及前体条件/类型等碳化参数会影响最终碳产品及其质量。

根据合成温度,碳可分为非石墨化或石墨化碳。非石墨化碳因高孔隙率和三维交联结构,常是超级电容器电极首选;石墨化碳因嵌入性能优异,更适用于电池,尤其是锂离子电池。研究显示,提高热解温度能增加孔隙率和孔径,但超过 800℃会因前体多孔结构坍塌降低孔隙率和平均孔径。若碳前体在极高温(高于 2500℃)处理,会经历液相,生成排列良好、结晶的石墨化碳,孔隙率大幅降低。低温处理的碳具有三维交联结构,孔隙率高,在电化学储能应用(特别是超级电容器活性电极材料)中十分有用。

3.2. 活化

热解各类前体生成的碳,可得到具有不同多孔结构(涉及孔径、孔体积和比表面积)的纳米材料。这些特性各异的多孔材料,其适用性取决于碳孔隙的可及性。开放孔隙利于增大表面积对外部流体(如超级电容器中的电解质溶液)的可及性;而封闭孔隙仅影响碳的物理特性,如机械强度、堆积密度和热导率等[42]。

可被外部流体触及的开放孔隙,形状和尺寸多样。按孔隙大小,可分为微孔、介孔或大孔;形状方面,有瓶颈孔、盲孔、一端封闭的微孔、狭缝型孔隙以及两端开放的互连孔隙等。

借助“活化”过程,可进一步提升这些碳材料的孔隙率。通过该技术,封闭孔隙能被打开,既有开放孔隙得以拓宽,还能利用氧化剂部分氧化创建新孔隙。依据活化剂、温度范围及化学过程,活化分为化学活化和物理活化两类。物理活化因更安全且能更好控制活性炭孔隙率,而更受青睐[43]。

物理活化是两步流程:先在惰性条件下碳化,再引入活化剂进行活化。常用空气、蒸汽、二氧化碳或其混合物作活化剂,其中二氧化碳最常用,因其通过控制流速、活化时间和温度,能更好掌控活化进程。物理活化通常在 700℃~1200℃进行。虽较高活化温度和较长活化时间能带来高孔隙率,但烧失率也高。活化过程中,活性氧以 CO 和 CO₂ 形式从碳骨架去除更具反应性部分,促使新孔隙形成,拓宽碳化产生的孔隙。所得活性炭的孔隙率、多孔结构(孔径、比表面积和孔体积)以及烧失程度,取决于活化温度、加热速率和活化时间[44]。而且,碳骨架烧失速率因在暴露表面位置不同而有差异。以二氧化碳或蒸汽作活化剂时,碳的活化反应如下:



物理活化受青睐,还因其所得碳孔径分布窄,能更好控制相关反应及碳表面官能团水平。

化学活化与物理活化不同,它将碳化和活化合并为一步。用磷酸、氢氧化钾和氯化锌等活化剂使前

体饱和后进行活化,不过温度范围低很多,在 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 之间,且需增加洗涤步骤以去除活化残留的多余化学试剂[45]。

尽管化学活化存在不足,但也有诸多优点。它一步完成且无需单独碳化,能耗低,活化温度也低。多项研究表明,化学活化可实现更高孔隙率。如 Zhang、Lixing 等人的研究,用氢氧化钾作活化剂,对琼脂进行一步化学活化,产生大量三维互连空隙,孔隙率高,孔体积和比表面积分别达 $0.81\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1672\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 远超传统两步物理活化的 $0.47\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1048\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [46]。

3.3. 掺杂

在碳基活性材料表面或结构中引入官能团,能提升双电层电容器的电容特性。这是由于硫(S)、氮(N)、磷(P)、硼(B)和氧(O)等官能团可贡献额外赝电容。

官能团可通过含杂原子材料后处理,或碳化富含杂原子前体自掺杂引入碳表面[47]。例如,氨处理碳可得表面富氮碳;尿素或三聚氰胺等碳化可在碳表面和内部引入氮。氮掺杂碳研究最多,因其不仅能提升超级电容器电容性能,还能增强表面润湿性,尤其对水溶液。而且,氮掺杂碳适用于水性或有机电解质,而氧杂原子掺杂碳不能用于水性电解质。图 7 是掺杂了不同杂原子的碳材料[48]。

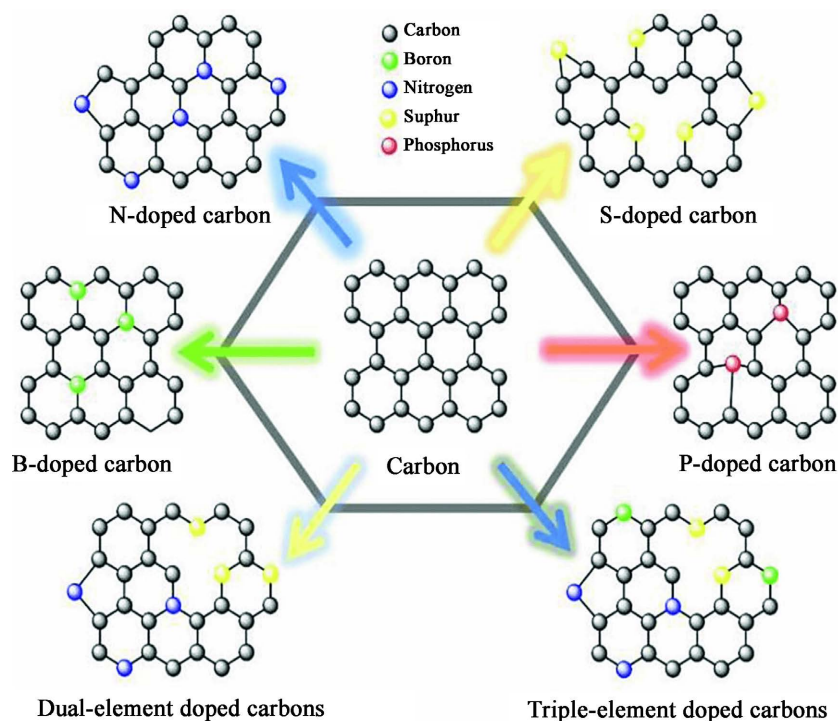


Figure 7. A schematic representation of carbon with different heteroatoms

图 7. 带有不同杂原子的碳示意图

一方面,杂原子掺杂可改善碳表面润湿性。表面杂原子产生部分正电荷,降低相邻原子电负性,减少表面极化。相邻碳原子间极化减弱,增强与电解质离子相互作用,提高电解质离子表面吸附,同时降低电容装置中活性材料的等效串联电阻(ESR) [49]。

另一方面,这些杂原子掺杂碳材料的电容性能,可通过官能团经快速且完全可逆的法拉第氧化还原反应产生的赝电容贡献得以提升。此外,研究发现多种杂原子共掺杂有助于实现超级电容器更高容量,推测是官能团协同作用提高了超级电容器电池整体效率[50]。

3.4. 复合材料

提升超级电容器电容性能的常用技术之一,是通过添加赝电容物质(如过渡金属氧化物或导电聚合物)对碳进行改性。复合材料因赝电容材料电子转移产生的额外法拉第电容而受益。高孔隙率碳使赝电容材料沉积于其表面用于对称超级电容器时,能提升电解质离子迁移率,增加电化学活性位点数量[51] [52]。此外,利用碳基阳极和电池型阴极制造混合超级电容器(不对称超级电容器)装置,可实现更高工作电压,缩小电池与超级电容器的能量差距[53]。

近期,三元复合材料备受关注,它将两种或更多金属氧化物沉积在碳材料上,以发挥金属氧化物与碳的协同效应。Allado、Kokougan 等人的研究中,通过将 $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 金属氧化物包裹在碳纤维上,合成了一种三元复合材料[54]。物理表征显示,该复合材料呈多孔形态,为电解质离子移动提供通道。所组装的电容装置在 6 M KOH 电解质中,展现出 $728 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的优异比容量,11,000 次循环后容量保持率达 71.8%,在 $1276 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的功率密度下实现 $64.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量密度。图 8 展示了 $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SA-ECNFs}$ 复合电极的多种电化学和物理特性:图 8(a)的循环伏安图(CV)在扫描速率下对称,体现良好倍率性能;

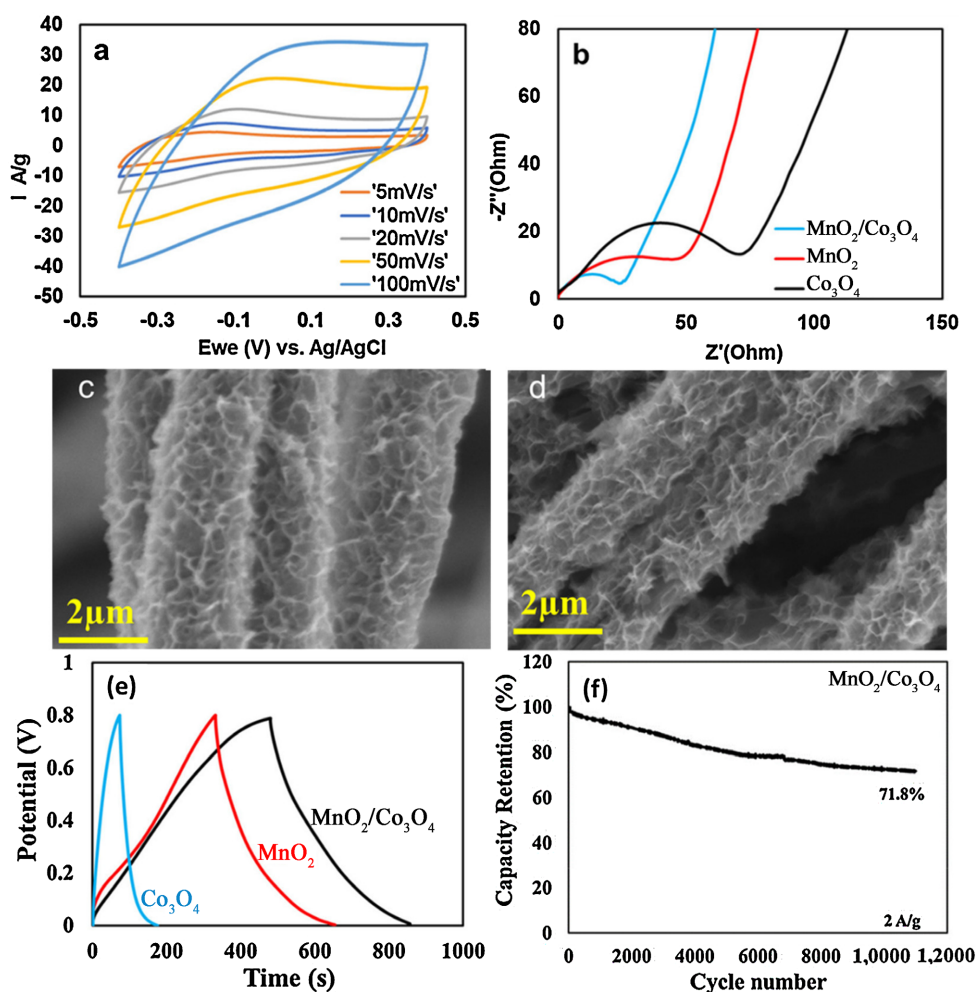


Figure 8. (a) The CV curves of $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SA-ECNFs}$; (b) The EIS spectra of different samples; (c) and (d) The SEM micrographs before and after cycling; (e) The GCD profile of different samples; (f) The cyclic stability of $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SA-ECNFs}$

图 8. (a) $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SA-ECNFs}$ 的 CV 曲线; (b) 不同样品的 EIS 光谱; (c) 和 (d) 循环前后的扫描电镜显微照片; (e) 不同样品的 GCD 曲线; (f) $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SA-ECNFs}$ 的循环稳定性

图 8(b)的电化学阻抗谱(EIS)曲线显示三元复合材料电阻低；图 8(c)、图 8(d)的扫描电镜图像表明循环前后材料稳定无结构降解；图 8(e)的恒电流充放电(GCD)曲线显示复合材料放电时间长；图 8(f)展示了循环性能。

4. 结论与展望

超级电容器凭借其卓越的电化学特性，如长循环寿命、高功率密度和良好稳定性，在众多应用场景中，不仅成为了理想的补充装置，在某些特定应用中甚至可独立发挥作用。然而，为使其在更广泛的商业领域中，性能能与可充电电池相抗衡或更为接近，进一步提升能量密度成为研究的关键方向。为提高超级电容器的能量存储能力，人们采取了多种策略。一方面，采用导电聚合物、过渡金属氧化物和碳等不同材料组合作为电极；另一方面，通过优化碳质电极活性材料的结构，也取得了一定成效。就当前技术水平而言，超级电容器适用于那些对充电/放电时间要求短、循环稳定性高、功率输出大以及循环寿命长的应用场景。不过，鉴于其能量密度远低于现有可充电电池，超级电容器若要达到电池级能量密度并实现对电池的替代，仍面临诸多挑战。

未来研究若想进一步提升超级电容器性能，需聚焦以下关键点：

- 1) 研发环保且成本效益高的方法，用以制备高孔隙率和高导电性材料，如石墨烯、活性炭和碳纳米管。目前这些材料合成工艺复杂、能耗大，生产成本高昂，严重制约了其大规模工业化应用。
- 2) 制备成分优化的二元和三元复合材料。其中，碳材料有助于实现高功率传输，并为高容量材料的沉积提供大量活性表面积位点。这些高容量材料基于赝电容或电池型材料，可有效提升超级电容器的能量存储能力，缩小与可充电电池的差距。
- 3) 研究重点应从超级电容器电池本身转向电极 - 电解质界面，深入了解界面电化学，为性能提升提供助力。
- 4) 探索新途径以降低超级电容器的自放电现象，这是该器件的固有缺陷。
- 5) 混合器件与金属离子超级电容器被视作未来研究的重点技术方向。通过提高功率密度并保持优异的能量密度，有望推动其商业成功。
- 6) 当前，刮刀涂布是沉积活性材料浆料的常用技术，但对于生产轻薄电极而言，效率较低。而轻薄电极对于实现卓越电容性能至关重要，因为超级电容器主要进行表面电荷存储反应，与可充电电池电荷存储在材料内部不同，多余未使用的活性材料可能会降低性能。
- 7) 在工业界与实验室建立统一的测试标准，用于评估超级电容器，确保在不同条件下对其性能评估的一致性。

综上所述，在这篇简要综述中，我们基于工作原理探讨了不同类型的超级电容器，分析了其优缺点；介绍了不同高孔隙率碳基纳米材料的合成技术；最后讨论了碳纳米材料在超级电容器中的应用，并对未来研究方向提出建议。

参考文献

- [1] Naseer, A., Hussain, M., Shakir, I., Abbas, Q., Yilmaz, D., Zahra, M., *et al.* (2020) The Robust Catalysts ($\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x/\text{Doped Ceria}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mo}_x/\text{Doped Ceria}$, $x = 0.1$ and 0.3) for Efficient Natural Gas Reforming in Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, **361**, Article 137033. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137033>
- [2] Shabbir, I., Mirzaeian, M. and Sher, F. (2022) Energy Efficiency Improvement Potentials through Energy Benchmarking in Pulp and Paper Industry. *Cleaner Chemical Engineering*, **3**, Article 100058. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100058>
- [3] Erdiwansyah, Mahidin, Husin, H., Nasaruddin, Zaki, M. and Muhibbuddin, (2021) A Critical Review of the Integration of Renewable Energy Sources with Various Technologies. *Protection and Control of Modern Power Systems*, **6**, Article Article No. 3. <https://doi.org/10.1186/s41601-021-00181-3>

-
- [4] Wei, Z., Zhao, J., He, H., Ding, G., Cui, H. and Liu, L. (2021) Future Smart Battery and Management: Advanced Sensing from External to Embedded Multi-Dimensional Measurement. *Journal of Power Sources*, **489**, Article 229462. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229462>
- [5] Wei, Z., Hu, J., He, H., Yu, Y. and Marco, J. (2023) Embedded Distributed Temperature Sensing Enabled Multistate Joint Observation of Smart Lithium-Ion Battery. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **70**, 555-565. <https://doi.org/10.1109/tie.2022.3146503>
- [6] Liu, K., Wei, Z., Zhang, C., Shang, Y., Teodorescu, R. and Han, Q. (2022) Towards Long Lifetime Battery: AI-Based Manufacturing and Management. *IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica*, **9**, 1139-1165. <https://doi.org/10.1109/jas.2022.105599>
- [7] Zhang, Q., Yan, B., Feng, L., Zheng, J., You, B., Chen, J., *et al.* (2022) Progress in the Use of Organic Potassium Salts for the Synthesis of Porous Carbon Nanomaterials: Microstructure Engineering for Advanced Supercapacitors. *Nanoscale*, **14**, 8216-8244. <https://doi.org/10.1039/d2nr01986h>
- [8] Yan, B., Feng, L., Zheng, J., Zhang, Q., Jiang, S., Zhang, C., *et al.* (2022) High Performance Supercapacitors Based on Wood-Derived Thick Carbon Electrodes Synthesized via Green Activation Process. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **9**, 6108-6123. <https://doi.org/10.1039/d2qi01914k>
- [9] Chaparro-Garnica, J., Salinas-Torres, D., Mostazo-López, M.J., Morallón, E. and Cazorla-Amorós, D. (2021) Biomass Waste Conversion into Low-Cost Carbon-Based Materials for Supercapacitors: A Sustainable Approach for the Energy Scenario. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **880**, Article 114899. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114899>
- [10] Zhao, C., Zhao, C., Liu, Q., Liu, X., Lu, X., Pang, C., *et al.* (2021) Investigation of the Mechanism of Small Size Effect in Carbon-Based Supercapacitors. *Nanoscale*, **13**, 12697-12710. <https://doi.org/10.1039/d1nr02765d>
- [11] Wang, R., Li, X., Nie, Z., Zhao, Y. and Wang, H. (2021) Metal/Metal Oxide Nanoparticles-Composited Porous Carbon for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, **38**, Article 102479. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102479>
- [12] Ruiz-Montoya, J.G., Quispe-Garrido, L.V., Calderón Gómez, J.C., Baena-Moncada, A.M. and Gonçalves, J.M. (2021) Recent Progress in and Prospects for Supercapacitor Materials Based on Metal Oxide or Hydroxide/Biomass-Derived Carbon Composites. *Sustainable Energy & Fuels*, **5**, 5332-5365. <https://doi.org/10.1039/d1se01170g>
- [13] Forouzandeh, P., Kumaravel, V. and Pillai, S.C. (2020) Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances. *Catalysts*, **10**, Article 969. <https://doi.org/10.3390/catal10090969>
- [14] Liang, R., Du, Y., Xiao, P., Cheng, J., Yuan, S., Chen, Y., *et al.* (2021) Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments. *Nanomaterials*, **11**, Article 1248. <https://doi.org/10.3390/nano11051248>
- [15] Kumar, S., Saeed, G., Zhu, L., Hui, K.N., Kim, N.H. and Lee, J.H. (2021) 0D to 3D Carbon-Based Networks Combined with Pseudocapacitive Electrode Material for High Energy Density Supercapacitor: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **403**, Article 126352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126352>
- [16] Qu, G., Wang, Z., Zhang, X., Zhao, S., Wang, C., Zhao, G., *et al.* (2022) Designing Flexible Asymmetric Supercapacitor with High Energy Density by Electrode Engineering and Charge Matching Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article 132406. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132406>
- [17] Manasa, P., Sambasivam, S. and Ran, F. (2022) Recent Progress on Biomass Waste Derived Activated Carbon Electrode Materials for Supercapacitors Applications—A Review. *Journal of Energy Storage*, **54**, Article 105290. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105290>
- [18] Suriyakumar, S., Bhardwaj, P., Grace, A.N. and Stephan, A.M. (2021) Role of Polymers in Enhancing the Performance of Electrochemical Supercapacitors: A Review. *Batteries & Supercaps*, **4**, 571-584. <https://doi.org/10.1002/batt.202000272>
- [19] Kumar, R., Joanni, E., Sahoo, S., Shim, J., Tan, W.K., Matsuda, A., *et al.* (2022) An Overview of Recent Progress in Nanostructured Carbon-Based Supercapacitor Electrodes: From Zero to Bi-Dimensional Materials. *Carbon*, **193**, 298-338. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.03.023>
- [20] Abbas, Q., Mirzaeian, M., Abdelkareem, M.A., Al Makky, A., Yadav, A. and Olabi, A.G. (2022) Structural Tuneability and Electrochemical Energy Storage Applications of Resorcinol-Formaldehyde-Based Carbon Aerogels. *International Journal of Energy Research*, **46**, 5478-5502. <https://doi.org/10.1002/er.7556>
- [21] Abdelkareem, M.A., Abbas, Q., Mouselly, M., Alawadhi, H. and Olabi, A.G. (2022) High-Performance Effective Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **7**, Article 100465. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100465>
- [22] Saini, S., Chand, P. and Joshi, A. (2021) Biomass Derived Carbon for Supercapacitor Applications: Review. *Journal of Energy Storage*, **39**, Article 102646. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102646>
- [23] Jiang, G., Senthil, R.A., Sun, Y., Kumar, T.R. and Pan, J. (2022) Recent Progress on Porous Carbon and Its Derivatives

- from Plants as Advanced Electrode Materials for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **520**, Article 230886. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230886>
- [24] Shao, Y., El-Kady, M.F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., *et al.* (2018) Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews*, **118**, 9233-9280. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>
- [25] Miller, E.E., Hua, Y. and Tezel, F.H. (2018) Materials for Energy Storage: Review of Electrode Materials and Methods of Increasing Capacitance for Supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, **20**, 30-40. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.08.009>
- [26] Wei, L., Deng, W., Li, S., Wu, Z., Cai, J. and Luo, J. (2022) Sandwich-Like Chitosan Porous Carbon Spheres/MXene Composite with High Specific Capacitance and Rate Performance for Supercapacitors. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, **7**, 63-72. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.10.001>
- [27] Groß, A. and Sakong, S. (2019) Modelling the Electric Double Layer at Electrode/Electrolyte Interfaces. *Current Opinion in Electrochemistry*, **14**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.005>
- [28] Wu, J. (2022) Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics. *Chemical Reviews*, **122**, 10821-10859. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00097>
- [29] Zhang, L.L. and Zhao, X.S. (2009) Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chemical Society Reviews*, **38**, 2520-2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>
- [30] Zhao, X., Sánchez, B.M., Dobson, P.J. and Grant, P.S. (2011) The Role of Nanomaterials in Redox-Based Supercapacitors for Next Generation Energy Storage Devices. *Nanoscale*, **3**, 839-855. <https://doi.org/10.1039/c0nr00594k>
- [31] Augustyn, V., Simon, P. and Dunn, B. (2014) Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage. *Energy & Environmental Science*, **7**, 1597-1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>
- [32] Permatasari, F.A., Irham, M.A., Bisri, S.Z. and Iskandar, F. (2021) Carbon-Based Quantum Dots for Supercapacitors: Recent Advances and Future Challenges. *Nanomaterials*, **11**, Article 91. <https://doi.org/10.3390/nano11010091>
- [33] Brousse, T., Bélanger, D. and Long, J.W. (2015) To Be or Not to Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A5185-A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>
- [34] Winter, M. and Brodd, R.J. (2005) What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? (*Chem. Rev.*2003, **104**, 4245-4269. Published on the Web 09/28/2004.). *Chemical Reviews*, **105**, 1021. <https://doi.org/10.1021/cr040110e>
- [35] Bi, R., Wu, X., Cao, F., Jiang, L., Guo, Y. and Wan, L. (2010) Highly Dispersed RuO₂ Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Enhanced Supercapacitance Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2448-2451. <https://doi.org/10.1021/jp9116563>
- [36] Augustyn, V., Come, J., Lowe, M.A., Kim, J.W., Taberna, P., Tolbert, S.H., *et al.* (2013) High-Rate Electrochemical Energy Storage through Li⁺ Intercalation Pseudocapacitance. *Nature Materials*, **12**, 518-522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>
- [37] Akinwolemiwa, B., Peng, C. and Chen, G.Z. (2015) Redox Electrolytes in Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A5054-A5059. <https://doi.org/10.1149/2.0111505jes>
- [38] Shakil, R., Shaikh, M.N., Shah, S.S., Reaz, A.H., Roy, C.K., Chowdhury, A., *et al.* (2021) Development of a Novel Bio-Based Redox Electrolyte Using Pivalic Acid and Ascorbic Acid for the Activated Carbon-Based Supercapacitor Fabrication. *Asian Journal of Organic Chemistry*, **10**, 2220-2230. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202100314>
- [39] Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E. and Singh, R.K. (2022) A Review on the Current Research on Microwave Processing Techniques Applied to Graphene-Based Supercapacitor Electrodes: An Emerging Approach Beyond Conventional Heating. *Journal of Energy Chemistry*, **74**, 252-282. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.051>
- [40] Jiang, K. and Gerhardt, R.A. (2021) Fabrication and Supercapacitor Applications of Multiwall Carbon Nanotube Thin Films. *C, 7*, Article 70. <https://doi.org/10.3390/c7040070>
- [41] Tiwari, A., Mukhiya, T., Muthurasu, A., Chhetri, K., Lee, M., Dahal, B., *et al.* (2021) A Review of Electrospun Carbon Nanofiber-Based Negative Electrode Materials for Supercapacitors. *Electrochem*, **2**, 236-250. <https://doi.org/10.3390/electrochem2020017>
- [42] Heidarinejad, Z., Dehghani, M.H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I. and Sillanpää, M. (2020) Methods for Preparation and Activation of Activated Carbon: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **18**, 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- [43] Farma, R., Putri, A., Taer, E., Awitdrus, A. and Apriwandi, A. (2021) Synthesis of Highly Porous Activated Carbon Nanofibers Derived from Bamboo Waste Materials for Application in Supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 7681-7691. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05486-5>
- [44] Díaz-Terán, J., Nevskaja, D.M., Fierro, J.L.G., López-Peinado, A.J. and Jerez, A. (2003) Study of Chemical Activation Process of a Lignocellulosic Material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**, 173-181. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(03\)00338-x](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(03)00338-x)

-
- [45] Gao, Y., Yue, Q., Gao, B. and Li, A. (2020) Insight into Activated Carbon from Different Kinds of Chemical Activating Agents: A Review. *Science of The Total Environment*, **746**, Article 141094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141094>
- [46] Zhang, L., Gu, H., Sun, H., Cao, F., Chen, Y. and Chen, G.Z. (2018) Molecular Level One-Step Activation of Agar to Activated Carbon for High Performance Supercapacitors. *Carbon*, **132**, 573-579. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.100>
- [47] Feng, X., Bai, Y., Liu, M., Li, Y., Yang, H., Wang, X., *et al.* (2021) Untangling the Respective Effects of Heteroatom-Doped Carbon Materials in Batteries, Supercapacitors and the ORR to Design High Performance Materials. *Energy & Environmental Science*, **14**, 2036-2089. <https://doi.org/10.1039/d1ee00166c>
- [48] Mirzaeian, M., Abbas, Q., Gibson, D. and Mazur, M. (2019) Effect of Nitrogen Doping on the Electrochemical Performance of Resorcinol-Formaldehyde Based Carbon Aerogels as Electrode Material for Supercapacitor Applications. *Energy*, **173**, 809-819. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.108>
- [49] Dujearic-Stephane, K., Gupta, M., Kumar, A., Sharma, V., Pandit, S., Bocchetta, P., *et al.* (2022) The Effect of Modifications of Activated Carbon Materials on the Capacitive Performance: Surface, Microstructure, and Wettability. *Journal of Composites Science*, **5**, Article 66. <https://doi.org/10.3390/jcs5030066>
- [50] Wang, K., Chen, Y., Liu, Y., Zhang, H., Shen, Y., Pu, Z., *et al.* (2022) Plasma Boosted N, P, O Co-Doped Carbon Microspheres for High Performance Zn Ion Hybrid Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **901**, Article 163588. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163588>
- [51] Rehman, Z.U., Bilal, M., Hou, J., Ahmad, J., Ullah, S., Wang, X., *et al.* (2022) Metal Oxide-Carbon Composites for Supercapacitor Applications. In: Chaudhry, M.A., Hussain, R. and Butt, F.K., Eds., *Metal Oxide-Carbon Hybrid Materials*, Elsevier, 133-177. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822694-0.00003-x>
- [52] Sohoul, E., Adib, K., Maddah, B. and Najafi, M. (2022) Preparation of a Supercapacitor Electrode Based on Carbon Nano-Onions/Manganese Dioxide/Iron Oxide Nanocomposite. *Journal of Energy Storage*, **52**, Article 104987. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104987>
- [53] Shinde, P.A., Chodankar, N.R., Abdelkareem, M.A., Patil, S.J., Han, Y., Elsaid, K., *et al.* (2022) All Transition Metal Selenide Composed High-Energy Solid-State Hybrid Supercapacitor. *Small*, **18**, Article 2200248. <https://doi.org/10.1002/sml.202200248>
- [54] Allado, K., Liu, M., Jayapalan, A., Arvapalli, D., Nowlin, K. and Wei, J. (2021) Binary MnO₂/Co₃O₄ Metal Oxides Wrapped on Superaligned Electrospun Carbon Nanofibers as Binder Free Supercapacitor Electrodes. *Energy & Fuels*, **35**, 8396-8405. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00556>