

超级电容器关键材料与器件专刊



碳基超级电容器有机双阳离子电解液研究进展

张 盼¹, 王 轩¹, 阚可浩², 潘 利², 李 辉², 朱赵敏¹, 卜永锋¹
(¹江苏大学能源研究院, ²江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 电解液作为碳基超级电容器 (SCs) 离子运输的核心载体, 决定着 SCs 容量、倍率、循环及安全等多项关键性能。传统有机单阳离子电解液在电压窗口、离子电导率、高低温适应性等方面尽管不断改进, 但伴随着人类社会智能化, 对下一代电解液的开发愈发迫切。“有机双阳离子电解液”凭借其独特的高电荷密度优势, 展现出超越传统电解液的巨大潜力。本文针对有机双阳离子电解液, 从侧/桥链长度、空间结构及电荷密度等角度系统地总结有机“混合双阳离子”(即有机阳离子间、有机阳离子与金属阳离子间)和“非混合双阳离子”(即哌嗪环、咪唑环、吡咯环等)电解液体系的研究进展, 着重讨论其在电压窗口、比电容、工作温度等性能上的优势及相应机理。最后, 归纳了当前研究不足及未来研究方向。总之, 该综述为非混合有机双阳离子电解液的合理设计、电压窗口与离子传输等核心性能及空间效应/机制的认识, 提供了框架及细节视角上的启示。

关键词: 超级电容器; 电解液; 有机双阳离子; 电压窗口; 离子传输

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0134

中图分类号: TM 538

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1947-13

Progress on organic bication electrolytes for carbon-based supercapacitors

ZHANG Pan¹, WANG Xuan¹, KAN Kehao², PAN Li², LI Hui², ZHU Zhaomin¹, BU Yongfeng¹
(¹Institute for Energy Research, ²School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: Electrolytes, as the primary medium for ion transport in carbon-based supercapacitors (SCs), govern key performance metrics such as capacitance, rate capability, cycling stability, and safety. Although traditional organic monocation electrolytes have seen steady improvements in potential window, ionic conductivity, and wide-temperature operability, the demand for next-generation electrolytes in the intelligent era is growing increasingly urgent. Organic bication electrolytes, owing to their distinctive structural advantages, show strong potential to outperform conventional systems. This review systematically surveys organic mixed bication systems (comprising combinations among organic cations and between organic and metal cations) and non-mixed bication systems (e. g., piperazine-, imidazole-, and pyrrole-based) from the perspectives of composition and structural features, with emphasis on their advantages in potential window, specific capacitance, and operating temperature range, as well as the underlying mechanisms. We conclude by identifying current

收稿日期: 2026-02-04; 修改稿日期: 2026-03-10。

基金项目: 国家自然科学基金 (22379055)。

第一作者: 张盼 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超级电容器电解质; E-mail: 2212493003@stmail.ujs.edu.cn; 通信作者: 卜永锋, 副研究员, 研究方向为超级电容器电解液、功能添加剂, E-mail: yfbu@ujs.edu.cn。

引用本文: 张盼, 王轩, 阚可浩, 等. 碳基超级电容器有机双阳离子电解液研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1947-1959.

Citation: ZHANG Pan, WANG Xuan, KAN Kehao, et al. Progress on organic bication electrolytes for carbon-based supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1947-1959.

research gaps and outlining future directions. Overall, this review offers guidance for the rational design of non-mixed organic bication electrolytes and deepens understanding of key properties and mechanisms governing potential window and ion transport.

Keywords: supercapacitors; electrolytes; organic bication; voltage window; ion transport

伴随人类社会智能化, 碳基超级电容器 (SCs) 凭借高功率 (>1 kW/kg)^[1]、超快充/放电响应 (<100 ms) 和长寿命 (>100 万次) 优势, 不断拓展其应用边界 (如从传统内燃机车/应急启动、电力/电器功率补偿、风电等到新兴穿戴/植入设备、AI 芯片、智能电网/火储调频、48 V 轻混等前沿领域)^[2-13], 展现出取代或配合铅酸/锂电池的独特价值^[14-19]。尽管应用场景随时代拓展/更迭, 但其能量密度低 ($E_w < 10$ Wh/kg) 这一劣势的改善需求, 非但未缓解, 反而愈发凸显。然而, SCs 的 E_w 显著低于电池, 这限制了其在长时储能中的应用。目前, E_w 的提升路径主要是拓宽工作电压窗口 (U) 和/或提升质量比电容 (C_w); 这两者均与电解液密切相关。电解液作为离子传输的载体, 对 SCs 容量、倍率、循环及安全等性能均有决定性的影响。具体为: ①如水基电解液的 U 由于受限于水的分解电压 (约 1.23 V) 通常只有 1.0 V^[20-21], 而有机电解液和离子液体的则达 2.7~3.0 V^[22]; ②电解液离子属性 (如尺寸、电荷) 直接影响双电层的形成及电容大小^[23]; 显然, 尺寸较小的离子可形成更薄的双电层, 获得更高的 C_w ; ③电解液与多孔碳电极材料间的润湿性^[24]、离子电导率以及离子在复杂孔道内的传输动力学^[25-26], 决定了 SCs 的倍率性能/功率密度; ④电解液的热稳定性及阻燃性也是 SCs 在极端条件下长循环运行的关键因素^[10, 27]。由此可见, 在突破碳基 SCs 的 U 、 C_w 、高低温适应性以及高温寿命上, 电解液作为固-液界面的另一侧, 展现出比碳电极侧更重要、更大潜力的特征。

目前, 碳基 SCs 电解液主要以传统“单阳离子有机电解液”为主。例如, Ue Makoto 等^[28]筛选出的典型有机盐: 四乙基铵四氟硼酸盐 ([TEA][BF₄], 图 1); 其在经典的乙腈 (ACN 或 AN) 溶剂中表现出高电导率、高化学稳定性等较高的综合性能。但其偏低的 U (即 2.7 V) 促使了螺环(1,1)-联吡咯烷鎓四氟硼酸盐 ([SBP][BF₄]) 的开发; 螺环的引入, 使 U 提高至 3.0 V^[29], 赋予其更低的凝固点^[30], 改善了 SCs 低温性能。但与 TEA⁺相比, SBP⁺离子尺寸较大, 影响

其在微孔中的扩散及 C_w , 又逐渐筛选出阳离子尺寸更小的 N,N -二甲基吡咯烷鎓四氟硼酸盐 ([DMP][BF₄])^[31]。尽管 DMP⁺ 的稳定性稍低于 SBP⁺, 但依然可以在 3.0 V 下工作, 并且由于小尺寸带来的高离子迁移率, 使其进入微孔的阻力更小, 进一步改善了 SCs 的 C_w 、功率密度及低温等综合性能。传统单阳离子有机电解液虽生产工艺相对简单、性价比高, 但 U 、极端环境下的副反应产物、热管理、泄露风险等问题突出, 难以满足 SCs 高端应用场景。

近年来, “有机双阳离子电解液” 凭借自身独特优势 (如高电荷密度) 脱颖而出。有机双阳离子电解液主要有两类 (图 1), 一类是“混合双阳离子电解液”, 包括两种或两种以上有机阳离子混合的、有机阳离子与金属离子混合的电解液; 一类是“非混合的双阳离子电解液”。混合双阳离子电解液通过不同阳离子间的协同作用, 优化离子传输, 进而改善器件性能; 而双阳离子电解液主要通过提高阴极稳定性、抑制副反应来提高 U , 而 C_w 提升主要依赖于电荷密度增大。因此, 本文对双阳离子电解液在碳基 SCs 中的应用研究做了系统性归纳总结。

与现有离子液体或有机电解液相比, 本文突破了传统单阳离子电解液体系的研究视角局限, 系统性整合了混合双阳离子与非混合双阳离子两大体系的研究成果。同时, 现有综述多侧重溶剂对电解液性能表征与应用效果, 而本文着重剖析了双阳离子结构与电压窗口、离子传输、界面稳定性之间的构效关系, 为非混合有机双阳离子电解液的设计建立了多维度的分析框架, 填补了现有综述对非混合双阳离子体系设计指导不足的空白, 也为后续非混合双阳离子电解液的结构创新与性能突破提供了明确的研究思路和理论参考。

1 混合双阳离子电解液

1.1 与有机阳离子混合

有机双阳离子电解液的设计为提升 SCs 性能提供了系统性解决方案。与传统锂离子电池不同, SCs

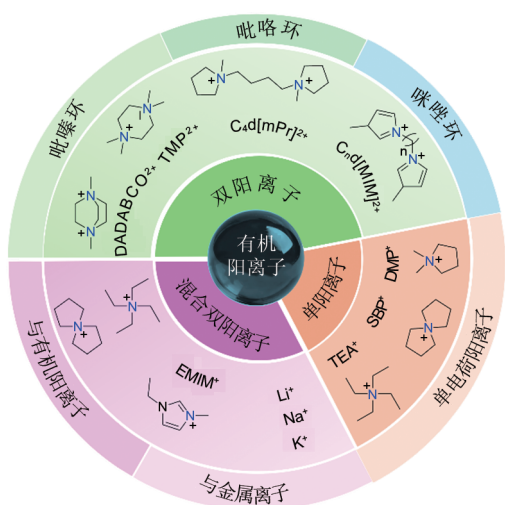


图 1 本综述所涉碳基 SCs 电解液的有机阳离子结构、体系及类别总览

Fig. 1 Overview of the organic cation structures, systems, and categories of carbon-based SCs electrolytes discussed in this review

采用低共熔混合物是有效拓展温域的策略之一。 $[PIP_{13}]_{0.5}[Pyr_{14}]_{0.5}[FSI]$ 的低共熔混合物^[32]，在 $-50 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内表现出良好的离子电导率及温度依赖性，其电导率在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时分别达 28.9 和 4.9 mS/cm ，且 U 随温度可调 ($-50\text{ }^\circ\text{C}$ 时约 2.8 V ， $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时约 3.7 V)。该体系显著优于传统 $[TEA][BF_4]$ -PC 电解液 ($-30 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$)，体现了双阳离子协同对离子传输行为的优化。其次， $[EMIM][TFSI]$ 与 $[PMPyr][TFSI]$ 形成的低共熔混合物^[33]，在 $-70 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内仍能保持接近矩形的循环伏安曲线 (CV 曲线)，表明即使在极低温下离子迁移仍较为迅速。该体系在 3.5 V 、室温下经历 50 万次循环后容量保持率 (CR) 达 93.5% ，为 SCs 突破商用低温限制提供了新途径。此外， $[TEA]_{0.9}[DEDABCO]_{0.1}[BF_4]$ -PC-ACN 电解液^[34]，使 SCs 在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持良好倍率性能，并在 2.7 V 、 5 A/g 下循环 10000 次后

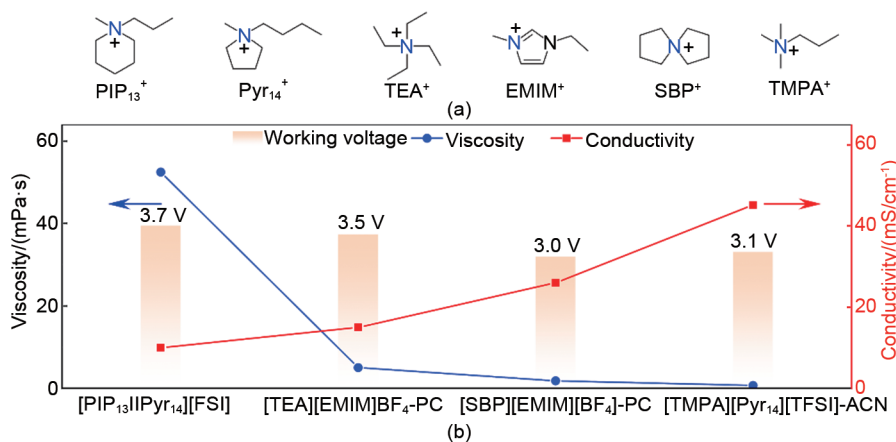


图 2 (a) 有机阳离子结构式; (b) 不同电解质体系的工作电压、电导率和黏度

Fig. 2 (a) Structure formula of organic cations; (b) Working voltage, conductivity, and viscosity of different electrolyte systems

通常不依赖固体电解质界面相，其性能很大程度上取决于电解液的理化特性。传统电解液多采用单一阳离子盐溶于 ACN 或碳酸丙烯酯 (PC) 等溶剂。然而，ACN 具有毒性且闪点低，PC 则离子电导率较低，限制了其功率表现与工作温区。近年来，通过引入如图 2(a) 所示的双阳离子策略构筑混合电解液体系，在拓宽工作温度窗口、提升电压窗口 (ESW)、增强电容与循环稳定性等方面展现出显著优势。

单一组分电解液受其熔点、黏度及电导率温度依赖性的限制，工作温区通常较窄。如表 1 所示，

CR 为 65% 。该体系更将 U 提升至 3.5 V ，实现 47.87 Wh/kg 的 E_{wt} 与 5850 W/kg 的功率密度，展现了宽温域与高能量输出的兼容性。由此可见，尽管低共熔混合物在拓展工作温度范围方面 (-70 至

表 1 各种碳基 SCs 电解液体系的电压及工作温度
Table 1 Voltage and operating temperature of various carbon based SCs electrolyte systems

电解液体系	电压/V	工作温度/ $^\circ\text{C}$
$[PIP_{13}]_{0.5}[Pyr_{14}]_{0.5}[FSI]$	2.8~3.7	50~100
$[EMIM][PMPyr][TFSI]$	3.5	-70~80
$[TEA]_{0.9}[DEDABCO]_{0.1}[BF_4]$ -PC-ACN	2.7	-40

100℃) 优于有机体系, 但其制约因素在于离子液体的合成与储存成本极高且除水困难, 致使其在大面积商用方面尚存显著障碍。

由于SCs的 E_{wt} 与 U 的平方成正比, 拓宽 U 是提高能量输出的关键, 电解液稳定性常制约 U 的提升。如表2所示, 引入特定双阳离子组合可有效抑制高压下的分解反应。在[TEA][BF₄]-PC体系中添加7% [EMIM][BF₄] (质量分数) 作为共溶盐^[35], 可将ESW拓宽至5.5 V; 这主要归因于[EMIM]⁺与BF₄⁻间的强相互作用抑制了界面副反应; 在3.5 V下循环10000次后CR达97.5%, 体现了优异的高压稳定性。类似地, [TMPA]_{0.5}[Pyr₁₄]_{0.5}[TFSI]-ACN电解液不仅电导率高(44.3 mS/cm)且黏度低(0.692 mPa·s)^[36], 其ESW也达4.82 V。在3.1 V下其CR也优于传统[TEA][BF₄]-ACN。通过添加剂策略也能有效拓宽 U 。在[EMIM][TFSI]-PC中添加10% [PVEIm][TFSI]^[37] (质量分数), 可将 U 从4.22 V提升至4.96 V, 使器件在3.2 V下稳定工作, 循环4000次后CR达90.1%。在1 [TEA][BF₄]-PC添加0.2 mol/L [DEDABCO][BF₄]₂可使 U 提升至3.4 V^[38]; 这主要归因于[DEDABCO]²⁺促进了[TEA]⁺的去溶剂化; 界面处的电荷驱动重组减少了PC溶剂分子的数量, 同时提高了界面电荷密度。在3.4 V下循环10000次后CR为95.7%, 实现50.4 Wh/kg的 E_{wt} 和8.9 kW/kg的功率密度。通过有机阳离子混合可使体系的 $U \geq 3.2$ V, 有效抑制高压下的分解反应, 从而实现高功率输出与长循环寿命的平衡。

表2 各种碳基SCs电解液体系的电压及循环寿命
Table 2 Voltage and cycle life of various carbon based SCs electrolyte systems

电解液体系	电压/V	循环寿命/(容量保持率/%)
[TEA][EMIM][BF ₄]-PC	3.5	10000 (97.5)
[TMPA] _{0.5} [Pyr ₁₄] _{0.5} [TFSI]-ACN	3.1	—
[EMIM][PNEIm][TFSI]-PC	3.2	4000 (90.1)
[TEA][DEDABCO][BF ₄]-PC	3.4	10000 (95.7)

电解液中阳离子的几何尺寸与电极孔结构的匹配直接影响双电层电容。如图2(b)所示, 通过设计混合双阳离子的不同组合, 可调节界面吸附行为, 从而提升电容和 E_{wt} 。在[EMIM][BF₄]中加入15%的[TMA][BF₄] (质量分数)^[39], C_{wt} 提升15%, 表明较小尺寸的TMA⁺提高了电极表面可吸附阳离子数量。该混合体系在高功率下(7500 W/kg)的CR达

68%, 优于单一体系。[BMIM]_{0.6}[SBP]₁[BF₄]-PC混合电解液体系具有70.28 F/g的 C_{wt} 和21.96 Wh/kg的 E_{wt} , 且循环10000次后CR高达99.8%^[40]。这说明[BMIM]⁺与[SBP]⁺的协同作用有助于提升电化学可逆性与界面稳定性。将[SBP]⁺与[THA]⁺双阳离子溶解于PC中作为电解质^[41], 应用于石墨/活性炭SCs。原位X射线衍射研究表明, 两种季铵阳离子均能嵌入石墨电极, 形成层间距为0.84 nm的新型石墨插层化合物。[THA]⁺的嵌入虽为不可逆过程, 但其在石墨层间可作为稳定的“支柱”, 从而显著提升石墨/活性炭电容器的循环稳定性。此外, 通过调控电解质中[THA][BF₄]的含量与总盐浓度, 可有效抑制典型[SBP]⁺-石墨插层化合物的形成, 实现对其插层行为的可控调节。通过设计混合双阳离子体系, 利用阳离子尺寸与电极孔径的匹配调控界面吸附行为, 可显著提升双电层电容、能量密度及循环稳定性。

双有机阳离子电解液通过低共熔混合物、共盐、混合溶剂或添加剂等策略, 实现了对SCs多项关键性能的协同提升: 在温度适应性方面, 可将工作温区拓宽至-70~100℃; 在电压窗口方面, 能将电化学稳定窗口提升至5.0 V以上; 在电容与循环寿命方面, 可通过阳离子尺寸匹配与界面稳定化设计, 实现 C_{wt} 提升和长循环稳定性。未来研究可进一步深入探究阳离子结构与电极孔尺寸的构效关系, 发展更高电压窗口、宽温域且环境友好的双阳离子或多离子复合电解液体系, 推动SCs向高能量、高功率、长寿命及全气候应用方向发展。

1.2 与金属阳离子混合

如表3所示, 除有机阳离子之间混合, 金属阳离子(Li⁺, Na⁺, K⁺等)与各种有机阳离子体系相混合, 也可以有效提高离子迁移率, 同时拓宽电解液 U , 从而提升SCs的 E_{wt} 与循环稳定。在LiBF₄-PC电解液中加入[SBP][BF₄]辅助电解质^[42], 以Li₄Ti₅O₁₂//活性炭为电极的SCs离子传输与倍率性能提升显著。随着[SBP][BF₄]浓度增加, 离子电导率逐步升高, 在添加2 mol时达到最高; 该电解液在3.3 mA/g下仍使厚LTO电极保持70%容量, 而相同条件下LiBF₄-PC体系已失效。尽管[SBP]⁺的引入使Li⁺体相扩散系数略有下降, 但整体离子电导率提高, 同时降低了电极界面阻抗与极化。在[EMIM][BF₄]中引入PC-DMC混合碳酸酯与少量LiPF₆^[43], 所得复合电解液体系离子电导率达20.7 mS/cm,

ESW 约为 6.8 V (vs. Li/Li⁺)。该体系在 3 V 下循环 20000 次后 CR 为 95.8%，初始 C_{wt} 为 128.5 F/g，10 A/g 下仍保持 114 F/g。锂盐的加入有助于平衡双电层电荷分布，与碳酸酯溶剂协同提高离子传输与界面稳定性。将 LiCl 作为双盐引入 [EMIM][BF₄] 可赋予电解液氧化还原活性^[44]。CV 曲线在约 2.3 V 与 3.2 V 处出现的两对氧化还原峰，表明 Li⁺ 与 Cl⁻ 参与法拉第过程。该体系 C_{wt} 提升至 374 F/g，较纯 [EMIM][BF₄] 提高一倍以上，同时离子电导率增大、等效串联电阻下降，10000 次循环后 CR 为 78%。采用 [K]_{0.1}[EMIM]_{0.9}[TFSI] 混合阳离子电解液^[46]，可通过尺寸互补的 K⁺ 与 EMIM⁺ 优化多孔碳电极内的离子扩散。该体系在 200 mA/g 下与纯 [EMIM][TFSI] 电容相当，但在低扫速下因黏度较高导致电容与能量效率略低。理论计算表明仅约 14% 的孔道允许 K⁺ 进入而完全阻挡 EMIM⁺，且高扫速下部分孔道利用率有限。在 [EMIM][BF₄] 中引入 LiBr 氧化还原介质，并选用不同有机溶剂 (ACN、PC、DMSO)^[45]，可调控溴基氧化还原反应对碳电极中的 C_{wt} 贡献。LiBr-DMSO 体系的 CV 曲线在约 1.1 V 处呈现明显氧化还原平台，表明 Br⁻/Br₃⁻ 反应在 DMSO 中更易进行；该体系 C_{wt} 达 39.72 F/g， E_{wt} 为

34.48 Wh/kg，8000 次循环后 CR 为 70.6%。在 [TEA][BF₄]-ACN 电解液中添加 1% (质量分数) 非法拉第有机铁电盐 [DIPAP][BF₄]^[47]，可使 C_{wt} 提升 21.6%~45.8%。原位拉曼与理论分析显示，尺寸更小的 DIPAP⁺ 倾向于在电极表面富集，通过调节双电层中电介质有效厚度和/或相对介电常数来提升 C_{wt} ；加入 [DIPAP][BF₄] 后体系在 1 A/g 下的等效相对介电常数从 19~52 提高至 26~73。在 KOTf-H₂O 水系电解液中引入 [EMIM][NTf₂] 作为 K⁺ 溶剂化结构的调控添加剂^[48]，可构建宽 U 的三元电解质体系。当 [EMIM][NTf₂] 摩尔比 $x \geq 0.1$ 时，U 扩展至 3.37 V 以上，有效抑制水的析氢/析氧反应。该体系在 2.4 V 以下表现出理想电容行为，其在 2 A/g 下循环 10000 次后 CR 为 81.8%；工作温度升高至 60℃ 时，电容增加且内阻降低；在 2000 次循环后仍保持 87.6% 的 C_{wt} ；温度继续升高则因水分蒸发导致性能下降。如表 1 所示，通常有机阳离子与金属阳离子的混合可有效提升离子电导率，降低界面阻抗与极化，从而改善器件的整体性能。然而，在一些体系中，如在 [EMIM][TFSI] 中引入 K⁺ 并未如期提高电容，反而凸显了在离子传导性、扩散行为与能量密度之间需要进行综合权衡的问题。

表 3 各种碳基 SCs 电解液体系的性能^[42-48]Table 3 Performance of various carbon-based SCs electrolyte systems^[42-48]

电解液体系	电导率/(mS/cm)	电压/V	比电容/(F/g)	循环寿命/容量保持率/%	能量密度/(Wh/kg)
LiBF ₄ -PC	3.57	—	—	1000 (72)	—
[SBP][BF ₄]-LiBF ₄ -PC	7.79	3.0	—	1000 (86)	—
[EMIM][BF ₄]	13.30	3.0	—	20000 (77.2)	15.93 (10 A/g)
[EMIM][BF ₄]-LiPF ₆ -PC-DMC	20.72	3.0	128.5 (1 A/g) 114.0 (10 A/g)	20000 (95.8)	37.94 (1 A/g) 26.35 (10 A/g)
[EMIM][BF ₄]-LiCl	—	3.5	374.0 (0.5 A/g)	10000 (78.0)	208 (1144 Wh/kg)
[EMIM][TFSI]	8.70×10 ⁻³	3.0	122 (0.2 A/g)	—	—
[K][EMIM][TFSI]	5.1	3.0	118.0 (0.2 A/g)	—	—
[TEA][BF ₄]-ACN	—	2.0	—	10000 (97)	—
[TEA][DIPAP][BF ₄]-ACN	—	2.0	—	10000 (95)	—
KOTf-H ₂ O	52.3	2.4	33.1 (0.5 A/g) 19.6 (0.5 A/g)	10000 (72.8)	—
KOTf-H ₂ O- ([EMIM][NTf ₂]) _x	25.5	2.4	29.1 (0.5 A/g) 15.3 (0.5 A/g)	10000 (81.8)	—

采用 LiTFSI 与 [EMIM][TFSI] 作为双添加剂，通过物理交联 PVDF-HFP 网络可制备自支撑离子凝胶电解质 [图 3(a)]^[49]；其在 25℃ 下离子电导率为 10.3 mS/cm，并展现典型的双电层行为。组装的

对称 SCs 的 C_{wt} 达 274.5 F/g， E_{wt} 为 38.1 Wh/kg [图 3(d)]。将 Mg (Tf)₂ 引入 [EMIM][Tf]，并通过 PVDF-HFP 聚合物载体制备凝胶聚合物电解质^[50]，可获得兼具高离子电导率 (约 3.8 mS/cm)、宽 U

(约 3.7 V) 与良好柔性的自支撑电解质。基于该电解质的碳基 SCs 获得 189 F/g 的 C_{wt} [图 3(d)], 能在 $-50\sim 70^\circ\text{C}$ 的宽温范围内工作。以 PVDF-HFP 为基质, 结合 NaTFSI 与 [BMPyr][TFSI] 制备的聚合物电解质室温离子电导率可达 0.9 mS/cm, ESW 约为 5.5 V^[51]。基于该电解质的 SCs 在 1 mA/cm² 下循环 4500 次后 CR 为 80.69%, CE 维持在 97.6% 以上 [图 3(d)]。以 PVA 与 PAM 构建双网络 [图 3(b)], 并引入 LiTFSI 与 [EMIM][BF₄] 可制得双网络水凝胶聚合物电解质 (DNHPE)^[52], 其离子电导率为 9.3 mS/cm。其在 10000 次循环后 CR 为 87.5%, CE 近 100%。采

用 PVA-PVAc 作为聚合物基质 [图 3(c)], 引入 NaPF₆ 与 [EMIM][BF₄] 构建的固体聚合物电解质结晶度由 27% 降至 19%^[53]。其室温电导率达 0.2 mS/cm, ESW 为 3.40 V。组装的固态 SCs 在 0.1 mA/cm² 下循环 1000 次后, C_{wt} 为 31.7 F/g。基于 NaI 与 CCIF₃O₂S 复合的 PEMA 固体聚合物电解质^[39], 室温离子电导率仅为 0.2 mS/cm, 离子迁移数达 0.96, ESW 为 3.1 V。采用双阳离子体系 (包括金属阳离子和有机阳离子) 作为聚合物电解质机制的核心组成部分, 显著突破了室温下离子电导率低、力学性能与电导率矛盾、循环寿命不足等技术瓶颈^[54]。

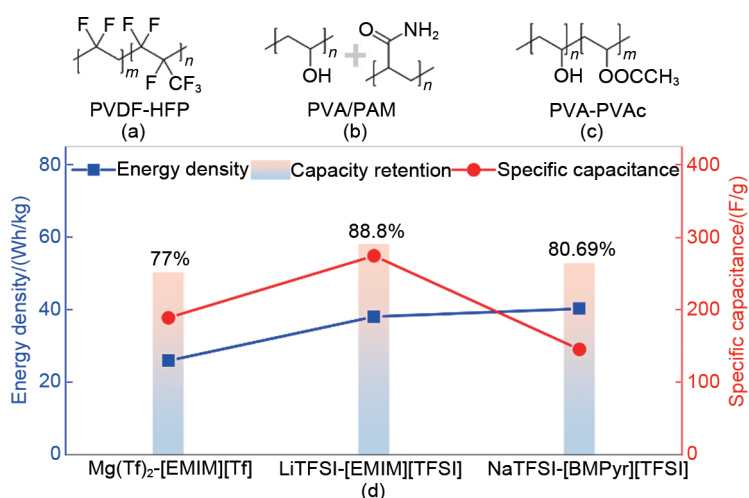


图 3 (a)~(c) 分别为 PVDF-HFP、PVA/PAM、PVA-PVAc 的化学结构式; (d) 3 种体系在 PVDF-HFP 中的能量密度、比电容、容量保持率

Fig. 3 (a)~(c) Chemical structures for PVDF-HFP, PVA/PAM, and PVA-PVAc; (d) Energy density, specific capacitance and capacity retention of the three systems in PVDF-HFP

将金属阳离子与有机阳离子混合, 是协同改善碳基 SCs 综合性能的有效方法之一。该方法主要通过三种机制发挥作用: ① 利用金属离子的高迁移率改善整体离子传输与倍率性能; ② 通过金属离子与有机离子的溶剂化结构协同, 拓宽 U ; ③ 引入具有氧化还原活性的金属卤化物, 直接贡献额外的法拉第电容, 从而大幅提升 C_{wt} 和 E_{wt} 。此外, 该思路也极大推动了固态/凝胶电解质的发展, 赋予聚合物高离子电导率、宽 U 、良好力学性能及宽温域的综合性能。总之, 金属-有机杂化策略为设计下一代高能量、高功率、长寿命及高安全的 SCs 电解液开辟了新方向。

2 非混合双阳离子电解液

混合双阳离子电解液, 通过平衡电解质中离子

之间的相互作用, 以及电解质与电极材料多孔结构的相互作用; 从微孔中选择性筛选离子, 消除了离子在微孔中可能发生的缓慢离子传输。同时, 离子可以自由进入介孔, 并通过阳离子-阳离子强相互作用来增加阳离子的吸附密度与界面稳定性, 进而增大 U 和 C_{wt} 。非混合双阳离子电解液可精准调控双电荷阳离子的结构, 如 ① 侧/桥链长度较小 ($n=1, 2$), 增大吸附在界面处电荷密度, 进而提升 C_{wt} ; 进一步增长碳链可以提升界面稳定性, 增大 U ; 碳链 ($n>6$) 过大时, 反而会引起电导率降低, 降低吸附在界面处电荷密度, 进而降低 C_{wt} 。② 与单电荷阳离子生成 CO₂ 等小分子气体相比^[55], 双电荷阳离子在长循环中分解产生分子量较大的副产物, 从而降低产气的影响。非混合的双电荷阳离子主要分为以下几类。

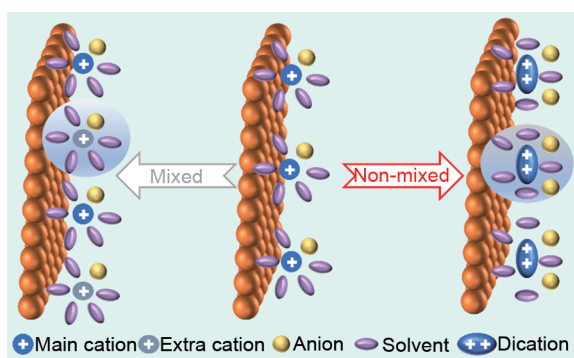


图 4 SCs 双阳离子混合与非混合界面吸附

Fig. 4 Adsorption at the interface of mixed and non-mixed cations of SCs

2.1 哌嗪环

“哌嗪类双电荷阳离子”具有高于传统单电荷阳离子的电荷密度，作为电解质时可显著提升 SCs 的 C_{wt} 与 E_{wt} 。该类阳离子通常以 1, 4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷或哌嗪为母核，通过引入不同长度的烷基侧链来合成。其中，基于碳化钛衍生碳电极， N, N' -二甲基-1, 4-二氮杂双环 [2, 2, 2] 辛二鎇四氟硼酸盐

盐 ($[DMDABCO][BF_4]_2$) 在 γ -丁内酯 (γ -BL) 中表现出优异的电化学稳定性 [图 5(a)]^[56]。其 CV 曲线在 0~3.0 V 内呈现对称、近似矩形；超过 3.0 V 后电流极化增加，表明该电解液的最大稳定 U 为 3.0 V [图 5(c)]。采用 0.4 mol/L $[DMDABCO][BF_4]_2$ - γ -BL 电解液的 SCs 在 25000 次循环后，CE 仍保持在 0.95~0.98，显示出良好的可逆性 [图 5(d)]。该 SCs 具有较高的 C_{wt} (129.0 F/g) 和 E_{wt} (40.6 Wh/kg) 及适中的功率密度 (93.0 kW/kg)。与常规 $[TEMA][BF_4]$ 电解液相比， $[DMDABCO][BF_4]_2$ 凭借双电荷阳离子优势，使 SCs 的 C_{wt} 提升 18%，并具有更高的 U 值。另一同系物 N, N' -二乙基-1, 4-二氮杂双环 [2, 2, 2] 辛二鎇四氟硼酸盐 ($[DEDABCO][BF_4]_2$) 也表现出宽的 ESW，其阳极稳定 U 达 -2.0 V，阴极稳定 U 为 2.2 V，对应 SCs 的整体 ESW 达 4.2 V^[57]。该电解液除具备高 C_{wt} 、高充放电效率及宽 ESW 外，亦呈现典型的双电层电容行为与良好的化学稳定性，表明 $[DEDABCO][BF_4]_2$ 与戊二腈组成的电解液体系具有稳定的电化学性能及应用潜力。

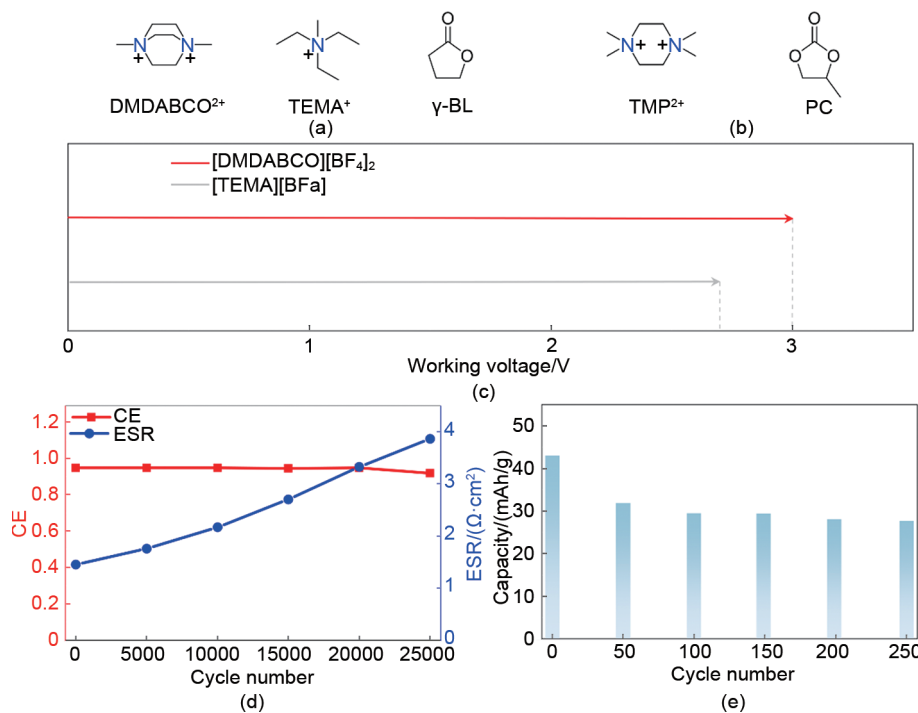


图 5 (a) DABCO²⁺、TEMA⁺、 γ -BL 化学结构式；(b) TMP²⁺、PC 化学结构式；(d) 以 0.4 mol/L $[DMDABCO][BF_4]_2$ - γ -BL 为电解液 SCs 的 CE、ESR 与循环次数的关系；(e) SCs 使用 $[TMP][BF_4]_2$ -PC 电解液 Mi-C/Mi-C 的循环性能

Fig. 5 (a) Chemical structure of $DMDABCO^{2+}$ 、 $TEMA^+$ 、 γ -BL; (b) Chemical structure of TMP^{2+} 、PC; (d) The relationship between CE and ESR with cycle number for SCs using 0.4 mol/L $[DMDABCO][BF_4]_2$ - γ -BL solution as electrolyte; (e) Cycling performance of SCs using $[TMP][BF_4]_2$ electrolyte solutions Mi-C/Mi-C

作为对比, 具有 D_{2h} 对称结构的双电荷季铵盐1, 1, 4, 4-四甲基哌啶四氟硼酸盐 ($[TMP][BF_4]_2$) 也受到关注[图5(b)]^[57]。在低浓度 (0.2 mol/L) 下, 其在PC中的电导率高于相应单电荷盐; 这归因于双电荷阳离子具有更高的电荷密度; 然而随着盐浓度增加, 其电导率反而低于单电荷体系, 可能与体积较大的PC溶剂化层限制了双电荷阳离子的迁移有关。此外, 双电荷阳离子周围形成的较厚溶剂化层也可能在充放电过程中引发阴极分解, 导致容量衰减和气体析出[图5(e)]。这可能是由于阳离子电荷密度过高, 增强了与溶剂分子的相互作用, 促使额外溶剂分子在碳负极孔内共同吸附, 从而在充电过程中加速引发溶剂分解。与单阳离子电解液相比, $[TMP][BF_4]_2$ 虽然因界面吸附电荷的增多而显著提高了SCs的初始 E_{wt} , 但高电压下常引发的溶剂分解却导致 E_{wt} 在循环中快速衰减; 最终性能甚至低于单电荷体系。后续可通过优化阳离子结构并筛选合适的溶剂与活性炭, 以解决因溶剂剧烈分解导致的 E_{wt} 快速衰减问题。最新研究表明, 向TEA-PC中添加 $[DEDABCO]^{2+}$ 可将SCs的 U 提升至3.4 V^[38]; 而将其添加至TEA-PC-ACN, 则能拓宽工作温度至 -40°C ^[34]。总之, 哌啶类双电荷阳离子电解质虽能有效提升器件的 E_{wt} , 但其性能受浓度、溶剂化程度及界面相容性的显著影响。未来需着力优化阳离子结构、溶剂组成及操作条件, 以平衡高电荷密度带来的优势与其对离子传输和界面稳定性的不利影响。

2.2 咪唑环

在对双阳离子电解液系统性优化研究中, 哌啶类双阳离子受浓度、溶剂化程度及界面的影响显著, 而咪唑类离子液体有着较高的热稳定性、高化学稳定性以及较宽的ESW; 这逐渐使其成为双阳离子离子液体(DILs)的研究重点。Cho等^[58]将1, 4-双(3-甲基咪唑-1-基)丁烷四氟硼酸盐($MIBBF_4$)用作SCs电解质时, 其在ACN和PC中的电导率均高于传统的单阳离子盐 $EMIBF_4$ 。电化学阻抗谱进一步显示, 采用 $MIBBF_4$ 的碳电极具有更小的高频区半圆直径和接近垂直的低频直线, 表明其电荷转移电阻更低, 离子扩散过程更接近理想电容行为。这些传输特性的改善直接转化为更好的电容性能: 在低扫描速率下, 基于 $MIBBF_4$ 的SCs比基于 $EMIBF_4$ 的器件表现出更高的 C_{wt} 。为进一步探究阳离子结构的影响, 研究比较了不同桥链长度

的双(3-甲基咪唑-1-基)阳离子^[59]。当连接链碳原子数为4[即 C_4 (MIM)₂]时, 其与 BF_4^- 或 $TFSI^-$ 构成的电解液在20 mV/s扫描速率下分别实现42.0 F/g和32.0 F/g的 C_{wt} , 表现优于其他链长体系。这主要归因于 C_4 (MIM)₂²⁺具有适中的链长, 能够在维持有效电荷中心的同时, 促进反离子的迁移, 从而优化了离子传输与电极/电解液界面的双电层形成过程。

Zheng等^[60]通过合成一系列桥链长度不同的双(3-甲基咪唑-1-基)阳离子($C_n di[MIM]$, 其中桥链亚甲基数目 $n = 2, 4, 6, 10$) (表4), 并分别与 BF_4^- 和 $TFSI^-$ 阴离子配对, 系统考察了阳离子侧链长度与阴离子种类对电解液理化性质及其在SCs中电化学性能的协同影响规律。首先揭示了链长对离子传输性能的调控作用: 电解液的电导率随阳离子桥链长度的增加呈现先升高后降低的趋势, 表明存在一个最优的链长以平衡离子离解效率与迁移阻力。更为重要的是链长显著影响了电解液的ESW。对于 BF_4^- 体系, 与单阳离子基电解液 $[EMIM][BF_4]-PC$ 在2.8 V即出现明显阳极极化相比, 基于 $C_2 di[MIM]$ 、 $C_4 di[MIM]$ 和 $C_6 di[MIM]$ 的双阳离子电解液, 其 U 分别拓宽至3.1、3.3和3.3 V。同样, 在 $TFSI^-$ 体系中, 双阳离子电解液(C_2, C_4, C_6)也显示出极化的电压阈值从 $[EMIM][TFSI]-PC$ 的2.8 V提升至3.1~3.2 V。这一规律凸显了双阳离子结构在抑制碳电极表面过早氧化分解、拓宽 U 等方面的普适性优势。宽 U 的优势直接转化为了更优异的储能性能与循环稳定性。在1 A/g下的长循环测试表明, 采用 $C_4 di[MIM] \cdot di[BF_4]-PC$ 电解液的SCs可在3.2 V高 U 下运行; 初始 C_{wt} 达26.5 F/g, 20000次循环后CR高达85%, 其综合性能远超其他 BF_4^- 基电解液。在 $TFSI^-$ 体系中也观察到类似趋势: 尽管 $[EMIM][TFSI]-PC$ 在2.8 V下10000次循环后CR为86%, 但其初始 C_{wt} (24.2 F/g) 低于最优双阳离子体系; 而 $C_4 di[MIM] \cdot di[TFSI]-PC$ 在相同条件下循环后CR仍能保持在80%以上。这些数据一致证明, 以 $C_4 di[MIM]$ (即桥链为4个亚甲基) 为核心的双阳离子结构, 在与PC溶剂组合时, 能在显著拓宽的 U 下实现高 C_{wt} 与出色的长期循环稳定性, 实现 E_{wt} 、功率特性及寿命之间的美好平衡。总之, 这类DILs普遍具备优异的热稳定性 (热分解温度普遍高于 400°C); 这为其在器件中的长期稳定运行奠定了基

表 4 碳基 SCs 各种电解液体系的性能对比^[60]Table 4 Performance comparison of various electrolytes systems in carbon-based SCs^[60]

电解液体系/PC	电导率/(mS/cm)	电压/V	比电容/(F/g)	循环寿命/容量保持率(%)	能量密度/(Wh/kg)	功率密度/(W/kg)
[EMIM][BF ₄]	18.3	2.8	26.0	10000	30.19	699.83
C ₂ di[MIM]·di[BF ₄]	13.2	3.0	—	10000	33.25	743.48
C ₄ di[MIM]·di[BF ₄]	15.4	3.2	26.4	20000 (85)	40.19	799.8
C ₆ di[MIM]·di[BF ₄]	15.2	3.2	—	10000	37.70	799.29
C ₁₀ di[MIM]·di[BF ₄]	14.1	>3.3	—	10000	36.78	800.5
[EMIM][TFSI]	18.3	2.8	24.2	10000 (86)	26.19	642.76
C ₂ di[MIM]·di[TFSI]	13.5	3.0	—	10000 (>80)	34.00	749.54
C ₄ di[MIM]·di[TFSI]	14.7	3.1	—	5000	36.82	774.7
C ₆ di[MIM]·di[TFSI]	14.3	3.1	—	5000	32.55	775.00
C ₁₀ di[MIM]·di[TFSI]	11.3	>3.1	—	5000	34.52	847.11

础。同时，它们还表现出宽 ESW。研究揭示了一个关键规律，随着阳离子桥链长度的增加，二咪唑阳离子在碳负极界面的阴极稳定性相应提高；这有助于抑制还原副反应，拓宽电解液的实际 U 。上述数据充分证明，通过合理的分子设计（如调控双阳离子桥链长度），DILs 能够作为高压电解液，有效提升碳基 SCs 的 E_{wt} ，展现出重要的应用潜力。

2.3 吡咯环

基于咪唑环改进的 DILs 作为高性能的高压电解液，也可有效提升碳基 SCs 的 E_{wt} ，拓展了基于吡咯环的新型 DILs（如二吡咯烷鎓结构的双阳离子电解质盐 C₄di[mPyr]·di[TFSI]）在碳基 SCs 中的应用[图 6(a)]^[61]；其溶解于 ACN 的线性扫描伏安法 (LSV) 显示初始还原与氧化电位分别为 -2.80 V 和 3.24 V；据此计算的 ESW 高达 6.04 V。这一数值显著高于对比电解质 [Py₁₁][TFSI]-ACN 和 [TEA][BF₄]-ACN，预示其更高的 U 潜力。如图 6(b) 所示，在 SCs 器件测试中，该电解液在碳电极上表现出优异的耐高压特性。CV 曲线在高达 3.6 V 内仍保持理想的矩形形状，直至 3.8 V 才出现明显极化，表明双阳离子结构有效抑制了高电压下的法拉第电流极化，提升了体系的界面稳定性。恒电流充放电循环测试进一步证实了其性能优势：在 3.4 V 电压下循环 2000 次后，CR 高达 94.92%，且 CE 接近 100%。相比之下，传统电解质 [Py₁₁][TFSI]-ACN 在 3.4 V 下的 CR 仅为 78.45%。然而，当 U 提升至 3.6 V 时，C₄di[mPyr]·di[TFSI]-ACN 的 CR 下降至 77.78%，说明其电压达到了上限。为了探究高压下的失效机制，研究人员通过气相色谱-质谱联用等技术对循环后的电解液进行了分析；结果表明，

在 3.4 V 及更高电压下，电解液的分解主要包括 3 个并行途径：① TFSI 的水解；② C₄di[mPyr]²⁺ 的分解与氟化（即吡咯环的开环氟化，以及连接两个吡咯烷基团的桥键断裂）；③ ACN 的聚合及随后的羟基化。这些副反应共同导致了电解质的持续消耗和器件性能的衰减。研究表明，该电解质通过其独特的分子设计，在拓宽 U 、提升循环稳定性及抑制高 U 下分解方面展现出显著优势，同时还揭示了其高 U 下的失效机理。总之，C₄di[mPyr]·di[TFSI]-ACN 电解液具有高电化学稳定性和 3.4 V 的高 U 。SCs 分别在 3.4 和 3.6 V 的 2000 次循环后，CR 分别为 94.92% 和 77.78%。这一出色的稳定性几乎是以传统 PC 或 ACN 基溶剂 ILs 电解液 SCs 的最佳表现。结果表明，C₄di[mPyr]·di[TFSI] 是一种具有替代商业电解液潜力的电解质材料。

2.4 其他双电荷阳离子

除了常规的双阳离子体系外，一系列不同电荷数目的季铵盐阳离子也被用于构建多电荷阳离子电解液体系[图 7(a)~(e)]^[62]，例如，二价的 TMA²⁺ 与 DEA²⁺、三价的 Star-TA³⁺ 与 Linear-TA³⁺，以及四价的 Star-QA⁴⁺，并与 TFSI 阴离子配对，溶于 PC 溶剂中构成电解液体系。LSV 测试表明，这些电解液在铂电极上的阳极分解电压介于 2.6~2.7 V 之间，且 U 随阳离子上氨基数目增加而逐渐升高，其中 Star-QA⁴⁺ 最高。然而，体系的整体 ESW 却随之降低。在容量方面，0.5 mol/L 的二价阳离子 (TMA²⁺、DEA²⁺) 电解液所获 C_{wt} 与 1 mol/L 单电荷阳离子体系相当。而浓度为 0.33 mol/L 的三价阳离子及 0.25 mol/L 的四价阳离子电解液，其 C_{wt} 分别比 1 mol/L 单电荷体系下降了 71% 与 61%。庞大的

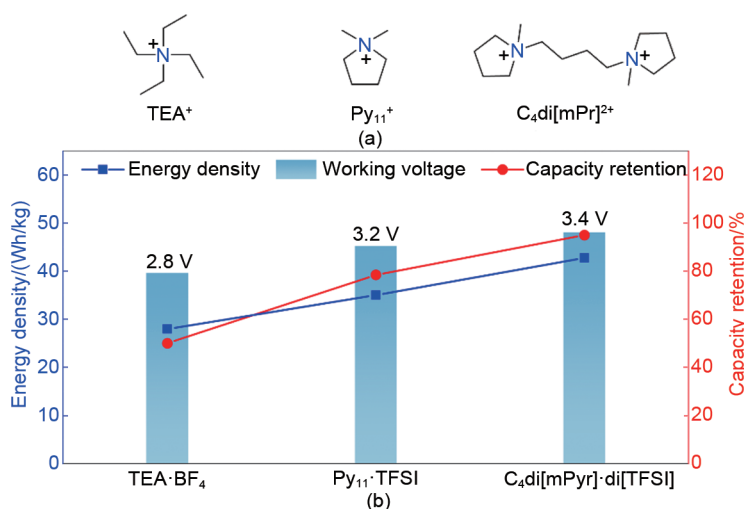


图6 (a) TEA⁺、Py₁₁⁺、C₄di[mPyr]²⁺的化学结构式；(b) 三种电解质在ACN中的工作电压、能量密度，及3.4 V下循环2000次的容量保持率

Fig. 6 (a) Chemical structure of TEA⁺, Py₁₁⁺, C₄di[mPyr]²⁺; (b) Working voltage and energy density of three electrolytes in ACN, and capacity retention after 2000 cycles at 3.4 V

离子尺寸及其厚溶剂化鞘层抑制了双电层的有效形成。循环稳定性测试显示，在2.5 V下，基于多价阳离子的碳基SCs在经历1000次循环后，C_{wt}未出现显著衰减。

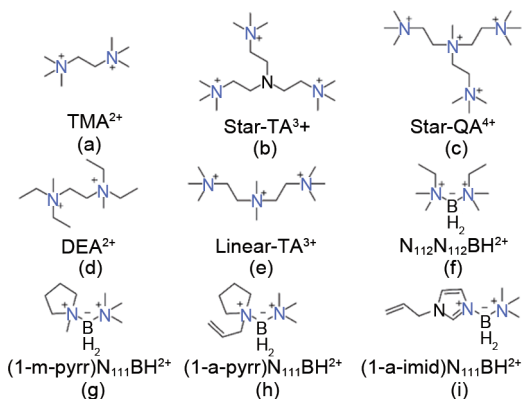


图7 (a)~(e) 不同2~4价有机阳离子的化学结构式；(f)~(i) 不同BILs阳离子的化学结构式

Fig. 7 (a)~(e) Chemical structures of organic cations with different valences; (f)~(i) Chemical structures of organic cations with BILs

硼鎓离子液体 (BILs) 利用阳离子的电荷离域设计实现高电化学稳定性[图7(f)~(i)]。其中，[(1-m-pyrr)N₁₁₁BH₂][TFSI]在25°C下离子电导率最高(1.8 mS/cm)，U为3.7 V^[63]。在0.5 A/g电流密度下，其C_{wt}达7.9 F/g，优于其他BILs；这主要归因于其高离子电导率有利于双电层的形成。温度升至50°C时，如[N₁₁₂N₁₁₂BH₂][TFSI]的C_{wt}上升，但U从

3.25 V降至2.9 V，导致E_{wt}基本持平。吡咯烷基BILs凭借较宽U(3.7 V)提供了最高的E_{wt}及功率密度，并具备用于固态或柔性可穿戴SCs的潜力。除此以外，还有1,3-双(1-烷基-1,2,4-三唑鎓)间二甲苯双(四氟硼酸盐)与凝胶聚合物配合^[64]，获得了0~4.5 V的宽U范围，提供了63.1 F/cm的面积比电容，即使经过2000次连续充放电循环，仍能保持约80%的初始容量，其E_{wt}和功率密度分别为1.1 μWh和317.5 μW/cm，同时展现出大尺寸双电荷阳离子电解质带来的优异性能，进一步突出双阳离子结构优化平衡的重要性。

3 结论与展望

综上所述，在碳基SCs中“有机双阳离子电解质”主要从以下3个方面来协同提升其性能：①与双有机阳离子混合，优化低温下的离子迁移动力学，提高ESW，在提升C_{wt}的同时维持优异的长循环稳定性；②金属-有机阳离子杂化策略协同，即利用金属离子的高迁移率和氧化还原活性，改善倍率性能，全面提升电容与能量密度；③利用非混合双阳离子电解液的稳定性及高电荷密度，改善U与C_{wt}。尽管可以通过有机双阳离子进一步改善SCs的性能，但部分有机双阳离子电解质存在黏度较高、离子电导率低、合成工艺复杂度较高、成本相对昂贵，限制了其规模化应用。未来需要通过计算模拟与实验结合，设计/优化双阳离子电解质结构，实

现电解液黏度、电导率、稳定性等性能的平衡。此外，亟需开发更简化、可放大的合成路线来降低生产成本，并系统研究电解液在长期循环及极端工况下的化学与电化学稳定性，加速产业进程。总之，“双阳离子协同设计”可能有效、多目标、协同改善碳基SCs的电压窗口、比电容、传输动力学及工作温区等核心性能，为下一代高性能碳基SCs的电解液开发指明了方向。

参考文献

- [1] POONAM, SHARMA K, ARORA A, et al. Review of supercapacitors: Materials and devices[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 801-825. DOI:10.1016/j.est.2019.01.010.
- [2] YONGGUANG H, PING L, AMOAH A E, et al. Control system of a performance test-bed for frost protection wind machines[J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2016, 9(9): 36-43. DOI: 10.3965/j.ijabe.20160906.1664.
- [3] HU Y G, AMOAH ASANTE E, LU Y Z, et al. A review of air disturbance technology for plant frost protection[J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2018, 11(3): 21-28. DOI:10.25165/j.ijabe.20181103.3172.
- [4] LIU N S, ZHANG W Y, LIU F X, et al. Development of a crop spectral reflectance sensor[J]. *Agronomy*, 2022, 12(9): DOI: 10.3390/agronomy12092139.
- [5] GOPI C V M, RAMESH R. Review of battery-supercapacitor hybrid energy storage systems for electric vehicles[J]. *Results in Engineering*, 2024, 24: 103598. DOI:10.1016/j.rineng.2024.103598.
- [6] KUMAR P, SEPHRA P, GUPTA M, et al. Flexible and sustainable energy storage: Recent progress and prospects in wearable supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2026, 141: 119173. DOI:10.1016/j.est.2025.119173.
- [7] SHUJA A, KHAN H R, MURTAZA I, et al. Supercapacitors for energy storage applications: Materials, devices and future directions: A comprehensive review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1009: 176924. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.176924.
- [8] REVELES-MIRANDA M, RAMIREZ-RIVERA V, PACHECO-CATALÁN D. Hybrid energy storage: Features, applications, and ancillary benefits[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 192: 114196. DOI:10.1016/j.rser.2023.114196.
- [9] PATOWARY B B, BRAHMA D, MONDAL A. Study of RuO₂- and MnO₂-based electrode materials and their performance review in conjunction with PANi for supercapacitor applications[J]. *Ionics*, 2025, 31(1): 67-115. DOI:10.1007/s11581-024-05828-3.
- [10] XIAO S D, AKINYI C, LONGUN J, et al. Polyimide copolymers and nanocomposites: A review of the synergistic effects of the constituents on the fire-retardancy behavior[J]. *Energies*, 2022, 15(11): DOI:10.3390/en15114014.
- [11] GUO L C, HU P, WEI H. Development of supercapacitor hybrid electric vehicle[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 65: 107269. DOI:10.1016/j.est.2023.107269.
- [12] ZHANG W, LIU C, LIU F H, et al. A smart-phone-based electrochemical platform with programmable solid-state-microwave flow digestion for determination of heavy metals in liquid food[J]. *Food Chemistry*, 2020, 303: 125378. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125378.
- [13] HUANG X W, LI Z H, ZOU X B, et al. Geographical origin discrimination of edible bird's nests using smart handheld device based on colorimetric sensor array[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(1): 514-526. DOI: 10.1007/s11694-019-00251-z.
- [14] HAN J Y, WANG F. Design and testing of a small orchard tractor driven by a power battery[J]. *Engenharia Agrícola*, 2023, 43(2): e20220195. DOI:10.1590/1809-4430-eng.agric.v43n2e20220195/2023.
- [15] ZHU Z H, CHAI X Y, XU L Z, et al. Design and performance of a distributed electric drive system for a series hybrid electric combine harvester[J]. *Biosystems Engineering*, 2023, 236: 160-174. DOI:10.1016/j.biosystemseng.2023.10.015.
- [16] ZHU Z, ZENG L X, CHEN L, et al. Fuzzy adaptive energy management strategy for a hybrid agricultural tractor equipped with HMCVT[J]. *Agriculture*, 2022, 12(12): DOI: 10.3390/agriculture12121986.
- [17] YU Y, HAO S H, GUO S B, et al. Motor torque distribution strategy for different tillage modes of agricultural electric tractors [J]. *Agriculture*, 2022, 12(9): DOI:10.3390/agriculture12091373.
- [18] BUENGELE J, RIEGEL B. Lead-acid-still the battery technology with the largest sales[M]. *Encyclopedia of Electrochemistry*, 2020: 1-44. DOI: 10.1002/adv.202300283.
- [19] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018: e1800561. DOI: 10.1002/adma.201800561.
- [20] LIANG H Y, ZHOU Y, SHI R X, et al. *In situ* Raman study of voltage tolerance up to 2.2 V of ionic liquid analogue supercapacitor electrolytes immune to water adsorption conferred by amphoteric imidazole additives[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(9): 2347-2353. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c03928.
- [21] KANG Q, LIANG H Y, ZHU Z M, et al. Non-substituted aromatic pyridine N-oxide additives with an intrinsic N→O acceptor for ultra-long-life Zn||MnO₂ batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(10): e202420183. DOI: 10.1002/anie.202420183.
- [22] AZMI S, KLIMEK A, FRACKOWIAK E. Why electrochemical capacitor electrolytes should not be ignored? [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 452: 142347. DOI:10.1016/j.electacta.2023.142347.
- [23] VAN THI N, BIN FAHEEM A, KIM J, et al. Size effect of electrolyte ions on the electric double-layer structure and supercapacitive behavior[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(5): 3155-3166.
- [24] ZHAO L, LI Y, YU M M, et al. Electrolyte-wettability issues and challenges of electrode materials in electrochemical energy

- storage, energy conversion, and beyond[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(17): 2300283. DOI:10.1002/adv.202300283.
- [25] 景鹏玮, 窦青云, 阎兴斌. 超级电容器电解液的离子调控[J]. *科学通报*, 2024, 69(20): 2910-2922.
- JING P W, DOU Q Y, YAN X B. Ion regulation of electrolytes for supercapacitors[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(20): 2910-2922.
- [26] BU Y F, WANG S H, LI Y M, et al. Cost-effective conversion of "stones" into high-performance capacitor carbon through a solid-solid inorganic chemical reaction[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(21): 7390-7398.
- [27] 焦琛, 张卫珂, 苏方远, 等. 超级电容器电极材料与电解液的研究进展[J]. *新型炭材料*, 2017, 32(2): 106-115.
- JIAO C, ZHANG W K, SU F Y, et al. Research progress on electrode materials and electrolytes for supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2017, 32(2): 106-115.
- [28] UE M, IDA K, MORI S. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(11): 2989-2996. DOI:10.1149/1.2059270.
- [29] YU X W, RUAN D B, WU C C, et al. Spiro-(1, 1')-bipyrrolidinium tetrafluoroborate salt as high voltage electrolyte for electric double layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 265: 309-316. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.04.144.
- [30] ZHANG W L, WANG J, RUAN D B, et al. Water-based synthesis of spiro-(1, 1')-bipyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide electrolyte for high-voltage and low-temperature supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 1012-1019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.039.
- [31] VAN T NGUYEN H, KWAK K, LEE K K. 1, 1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate as novel salt for high-voltage electric double-layer capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 98-106. DOI:10.1016/j.electacta.2018.12.155.
- [32] LIN R Y, TABERNA P L, FANTINI S, et al. Capacitive energy storage from -50 to 100 °C using an ionic liquid electrolyte[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(19): 2396-2401. DOI:10.1021/jz201065t.
- [33] NEWELL R, FAURE-VINCENT J, ILIEV B, et al. A new high performance ionic liquid mixture electrolyte for large temperature range supercapacitor applications (-70 °C to 80 °C) operating at 3.5V cell voltage[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 267: 15-19. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.067.
- [34] 武长城, 王学飞, 张鹏, 等. 双电荷电解质添加剂的低温电化学性能[J]. *天津工业大学学报*, 2023, 42(5): 43-51. DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2023.05.007.
- WU C C, WANG X F, ZHANG P, et al. Low temperature electrochemical properties of double charged electrolyte additives [J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2023, 42(5): 43-51. DOI:10.3969/j.issn.1671-024x.2023.05.007.
- [35] KWON H N, JANG S J, KANG Y C, et al. The effect of ILs as co-salts in electrolytes for high voltage supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 1180. DOI:10.1038/s41598-018-37322-y.
- [36] BO Z, ZHANG X, HUANG Z S, et al. Binary ionic liquids hybrid electrolyte based supercapacitors with high energy & power density[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(23): 15762-15771.
- [37] WANG Y, XUE K Y, ZHANG X Y, et al. High-voltage electrochemical double layer capacitors enabled by polymeric ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 441: 141829. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.141829.
- [38] LIU P, CHEN Z L, ZHANG P, et al. Solvation structure adjustment by divalent cation for high specific energy supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 528: 171590. DOI:10.1016/j.cej.2025.171590.
- [39] WANG X H, MEHANDZHIYSKI A Y, ARSTAD B, et al. Selective charging behavior in an ionic mixture electrolyte-supercapacitor system for higher energy and power[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(51): 18681-18687. DOI: 10.1021/jacs.7b10693.
- [40] ZHANG Y F, ZHANG X Y, LANG X S, et al. Study on the thermodynamic properties and electrochemical performance of mixture electrolyte for supercapacitor composed of ionic liquid [BMIM] [BF₄] and SBPBF₆/PC[J]. *Ionics*, 2021, 27(9): 4003-4011. DOI:10.1007/s11581-021-04145-3.
- [41] QI J X, WANG B Y, WANG H Y. Convergent intercalation of tetrahexyl ammonium and spiro-bipyrrolidinium cations into graphite electrodes from propylene carbonate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(27): 11112-11119.
- [42] CHIKAOKA Y, IWAMA E, UEDA T, et al. Dual-cation electrolytes for high-power and high-energy LTO//AC hybrid capacitors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(23): 12230-12238.
- [43] LI X Y, LI H, FENG R, et al. Electrochemical double-layer capacitor containing mixtures of ionic liquid, lithium salt, and organic solvent as an electrolyte[J]. *Frontiers in Materials*, 2021, 8: 633460. DOI:10.3389/fmats.2021.633460.
- [44] XIONG Z Y, GUO P J, YANG Y S, et al. A high-performance dual-ion battery-supercapacitor hybrid device based on LiCl in ionic liquid dual-salt electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(7): 2103226. DOI:10.1002/aenm.202103226.
- [45] LI Z M, XIAO D W, LI Z H, et al. Optimizing EMIMBF₄-based electrolyte with LiBr redox medium for enhanced supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 89: 111735. DOI:10.1016/j.est.2024.111735.
- [46] SELTMANN A, VERKHOLYAK T, GOŁOWICZ D, et al. Effect of cation size of binary cation ionic liquid mixtures on capacitive energy storage[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 391: 123369. DOI:10.1016/j.molliq.2023.123369.
- [47] LIANG H Y, TANG S D, ZHOU Y, et al. Non-faraday electrolyte additives for capacitance boosting by compression of dielectric layer thickness: Organic ferroelectric salts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(1): 2308872. DOI: 10.1002/adfm.202308872.
- [48] CHEN J C, ZHANG G H, ZHANG H, et al. Revealing the miscibility chemistry of ionic liquids in water-in-salt electrolytes

- toward high-voltage and high-temperature aqueous potassium-ion supercapacitors[J]. *Science Bulletin*, 2025, 70(10): 1576-1580. DOI:10.1016/j.scib.2025.02.028.
- [49] WEI Y, CHEN W, GE X Y, et al. A flexible, highly conductive, tough ionogel electrolyte containing LiTFSI salt and ionic liquid [EMIM][TFSI] based on PVDF-HFP for high-performance supercapacitors[J]. *Polymer*, 2023, 289: 126501. DOI:10.1016/j.polymer.2023.126501.
- [50] YADAV N, SINGH M K, YADAV N, et al. High performance quasi-solid-state supercapacitors with peanut-shell-derived porous carbon[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 402: 133-146. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.032.
- [51] SINGH V K, CHANDRA A. Polymer electrolyte with inorganic and organic salts for Na-Ion supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 512: 145377. DOI:10.1016/j.electacta.2024.145377.
- [52] LIU X, NI Z C, LI W Y, et al. Stretchable, high ionic conductivity dual-network hydrogel-polymer electrolytes containing imidazole ionic liquids for supercapacitor and strain sensor[J]. *Journal of Polymer Research*, 2024, 31(9): 279. DOI: 10.1007/s10965-024-04132-y.
- [53] YONG J, PURWANTO A, HO W L, et al. Imidazolium-based ionic liquid assisted poly(vinyl) alcohol-based solid polymer electrolyte for high energy sodium-ion electric double layer capacitors[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2025, 10(4): 101039. DOI:10.1016/j.jsamd.2025.101039.
- [54] NGO H P K, SHAO Y F, BERTAUX T, et al. Single-ion conducting polymer electrolyte with excellent interfacial stability toward the lithium metal[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(5): 2819-2827. DOI:10.1021/acsaem.4c02859.
- [55] UEDA T, CHIKAOKA Y, MATSUOKA S, et al. Effect of SBPBF₄ addition in acetonitrile- and linear carbonate-based electrolytes: Improving voltage stability and reducing gas evolution in supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 526: 146178. DOI: 10.1016/j.electacta.2025.146178.
- [56] JÄNES A, KURIG H, ROMANN T, et al. Novel doubly charged cation based electrolytes for non-aqueous supercapacitors[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(4): 535-539. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.01.037.
- [57] ZHENG C, YOSHIO M, QI L, et al. A divalent quaternary alkyl ammonium salt as the electrolyte for high-energy electric double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220: 169-172. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.07.014.
- [58] CHO W J, YEOM C G, KO J M, et al. Supercapacitive properties of carbon electrode in an electrolyte containing a newly synthesized two-cation salt[J]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2011, 2(2): 63-67. DOI: 10.5229/jecst.2011.2.2.063.
- [59] CHO W J, YEOM C G, KIM B C, et al. Supercapacitive properties of activated carbon electrode in organic electrolytes containing single- and double-cationic liquid salts[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 807-813. DOI:10.1016/j.electacta.2012.10.085.
- [60] XUE K Y, ZHANG X Y, SUN X H, et al. Di-imidazolium ionic liquid based electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 83: 110473. DOI: 10.1016/j.est.2024.110473.
- [61] XUE K Y, ZHENG Z M, SU K, et al. Enhancing stability in acetonitrile-based supercapacitors: Implementation of Dipyrrolidinium ionic salts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 152090. DOI:10.1016/j.cej.2024.152090.
- [62] MARUYAMA Y, MARUKANE S, MORINAGA T, et al. New design of polyvalent ammonium salts for a high-capacity electric double layer capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 18-28. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.10.093.
- [63] CHO W, STACHURSKI C D, NEALE Z G, et al. Boronium ionic liquids for high-voltage supercapacitors[J]. *ACS Applied Engineering Materials*, 2025, 3(12): 4560-4568.
- [64] SUSHIL S, VIJAYAKUMAR H, SATHEESH A, et al. Development of dicationic 1, 2, 4-triazolium salts and their application as solid-state electrolyte for energy storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 482: 143974. DOI:10.1016/j.electacta.2024.143974.