



## 基于非线性离子传输的超级电容器忆阻器的理论基础与研究前沿

唐培, 叶楚豪, 丘展才, 景鹏玮, 朱剑, 窦青云, 阎兴斌  
(中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 超级电容器作为高功率密度、快速充放电及长循环寿命的电化学储能器件, 在能量缓冲、脉冲供能等场景中发挥着重要作用。然而, 其较低的能量密度限制了其在持续性高能量需求场景中的应用。为拓展超级电容器的功能边界, 研究范式正从性能优化转向多功能集成, 推动其从被动的“储能元件”向主动的“功能平台”演进。基于“离子限域传输”机制的创新器件, 首次将整流、开关等电路功能与电容储能相融合, 标志着超级电容器研究进入了离子电子学的新阶段。与此同时, 受生物神经启发的流体忆阻器为高效神经形态计算提供了新路径。值得注意的是, 超级电容器中的离子限域传输与流体忆阻器的非线性离子动力学在物理本质上高度相通, 均源于离子在纳米受限环境中的选择性输运与弛豫行为。这一共性催生了“超级电容器忆阻器”这一前沿方向, 旨在通过调控纳米限域空间内的离子非线性传输, 在单一器件中实现储能与记忆功能的本质融合。本文首先系统梳理了超级电容器忆阻器从概念提出到功能实现的发展脉络, 揭示了其从被动储能元件向主动智能功能平台的演进逻辑; 在此基础上深入剖析了其核心物理机制, 离子在纳米限域空间内的非线性传输与弛豫动力学; 文章进一步总结了关键材料平台的“结构-性能”协同设计策略, 同时指出了该领域在微观机理理解、器件稳定性及系统集成方面面临的挑战; 最后, 展望了其在神经形态计算、电容计算架构等前沿方向的潜力, 为这一交叉领域的深入研究与应用探索提供了清晰的路线图。

**关键词:** 超级电容器; 流体忆阻器; 非线性离子传输; 迟滞回线; 离子电子学

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0113

中图分类号: TM 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1899-22

## Nonlinear ion transport in supercapacitor-memristors: Fundamentals and recent advances

TANG Pei, YE Chuhao, JING Pengwei, QIU Zhancai, DOU Qingyun, YAN Xingbin  
(Department of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

**Abstract:** Supercapacitors are electrochemical energy storage devices characterized by high power density, rapid charge-discharge capability, and long cycle life, making them essential for applications such as energy buffering and pulsed power supply. However, their relatively low energy density limits their use in scenarios that demand sustained high-energy output. To address this limitation, the research paradigm has shifted from purely optimizing performance toward multifunctional integration, transforming supercapacitors from passive energy storage components into active functional platforms. Devices engineered around the principle of ion-confined transport have, for the first time, combined circuit-level functionalities such as

收稿日期: 2026-02-02; 修改稿日期: 2026-03-04。

基金项目: 国家自然科学基金 (22579193, 22279166)。

第一作者: 唐培 (1996—), 男, 博士研究生, 研究方向为超级电容器离子计算元件的开发, E-mail: tangp27@mail2.sysu.edu.cn; 通信作者: 阎兴斌, 教授, 研究方向为超级电容等, E-mail: yanxb3@mail.sysu.edu.cn。

引用本文: 唐培, 叶楚豪, 丘展才, 等. 基于非线性离子传输的超级电容器忆阻器的理论基础与研究前沿[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1899-1920.

**Citation:** TANG Pei, YE Chuhao, JING Pengwei, et al. Nonlinear ion transport in supercapacitor-memristors: Fundamentals and recent advances [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1899-1920.

rectification and switching with capacitive energy storage, bringing supercapacitor research into the domain of iontronics. In parallel, bio-inspired fluidic memristors have opened a promising route toward energy-efficient neuromorphic computing. Importantly, the ion-confined transport underlying supercapacitor behavior shares fundamental physical principles with the nonlinear ion dynamics governing fluidic memristors; both phenomena originate from selective ion transport and relaxation processes within nanoconfined environments. This overlap has given rise to a new research frontier, supercapacitor memristors, which seek to unify energy storage and memory functions in a single device through deliberate modulation of nonlinear ion transport in nanoconfined spaces. This review systematically traces the development of supercapacitor memristors from conceptual origins to functional realization, mapping their evolution from passive storage elements to intelligent functional platforms. It then examines the core physical mechanisms, specifically the nonlinear transport and relaxation dynamics of ions under nanoconfinement. Key structure-property design strategies for representative material platforms are summarized, and outstanding challenges related to microscopic mechanistic understanding, device stability, and system-level integration are identified. Finally, the article explores the potential of supercapacitor memristors in emerging areas including neuromorphic computing and capacitive computing architectures, outlining a roadmap for future research and practical application in this interdisciplinary field.

**Keywords:** supercapacitor; fluidic memristor; nonlinear ion transport; hysteresis loop; iontronics

超级电容器作为一类高功率密度的电化学储能器件, 凭借其毫秒至秒级的快速充放电能力和远超二次电池的循环寿命, 在能量缓冲、再生制动及脉冲功率系统等场景中扮演着不可替代的角色<sup>[1-5]</sup>。然而, 其能量密度受限于基于电极/电解质界面静电吸附的双电层储能机制, 成为制约其在长时、高能量需求领域进一步拓展应用的根本瓶颈<sup>[6-9]</sup>。为突破这一限制, 前沿研究范式正经历从“性能优化”到“功能赋予”的深刻转变, 旨在推动超级电容器从被动的“储能容器”升级为主动的“智能功能平台”。这一转型的物理基础, 在于从被动利用界面双电层转向对电极/电解质界面处离子传输行为的主动与精准调控<sup>[10]</sup>。在此背景下, 以“离子限域传输”为核心机制的创新型器件, 如超级电容器二极管与可切换超级电容器应运而生<sup>[11]</sup>。这类器件通过精巧的纳米结构设计(如不对称电极、表面电荷工程或尺寸筛分孔道), 实现了对电解液中特定离子的定向、选择性运输, 从而在单一储能器件中复现了半导体的整流与开关特性, 完成了对离子流的逻辑操控。这一突破, 标志着超级电容器的研究正式超越了传统电化学的范畴, 进入了“离子电子学”

这一新兴交叉领域, 为器件功能的多元化拓展提供了全新的理论框架与技术路径<sup>[12]</sup>。

与此同时, 在信息科学领域, 受生物神经突触工作机制启发的忆阻器, 为实现高效神经形态计算提供了极具潜力的硬件载体<sup>[13-14]</sup>。其中, 以流体电解质中离子迁移为工作基础的流体忆阻器, 直接模拟了生物系统中基于离子运输的权重调制行为<sup>[15-16]</sup>。其核心物理机制在于, 利用离子在纳米受限空间传输时表现出的非线性、历史依赖性的动力学行为, 来实现连续、非易失的电导态调控。一个值得深入探究的科学共性是, 上述超级电容器为实现功能化所依赖的“离子限域传输”机制, 与流体忆阻器的非线性离子动力学在物理本源上高度相通。两者均根植于离子在纳米尺度受限环境中的复杂输运过程: 其路径、速率与方向受到空间位阻、界面电场分布、离子/溶剂化壳层/孔壁表面化学性质等多重因素的协同作用, 并伴随显著的能垒跨越与非平衡弛豫现象<sup>[17]</sup>。基于“受限离子动力学”这一共通的物理基础, 能量存储与信息处理这两个原本独立发展的领域, 具备了实现本质性交汇与深度融合的根本可能。

基于此，一个前沿且富有挑战性的科学构想被明确提出：能否超越器件功能的简单物理叠加，在单一器件架构中，实现超级电容器固有的快速储能特性与忆阻器动态记忆、逻辑功能的本征性融合？由此，“超级电容器忆阻器”这一概念应运而生，并成为全新研究方向<sup>[18]</sup>。其核心科学目标在于，通过跨尺度（从原子分子到微纳结构）的主动设计与精准调控，操纵纳米限域空间内的离子非线性传输与弛豫动力学，从而构建一个能够同步实现能量暂存与信息处理的融合系统。实现这一范式转型的关键，在于将研究视角从传统的、相对被动地利用双电层或赝电容反应，转变为主动并精确地操控离子在非平衡条件下的传输路径、空间分布、积累状态及其随时间演化的弛豫行为。这要求对界面离子动力学有更深刻的理解与更强的操控能力，使器件不仅能高效储存电荷，更能依据离子分布与运动的历史状态，动态地、非易失地调制其自身的电导，最终实现“储能”与“计算”在物理机制层面的一体化。

本文所讨论的“超级电容器忆阻器”（*supercapacitor-memristor*）是指一类在单一器件架构中，通过纳米限域空间内离子非线性传输与弛豫动力学，本征耦合了超级电容器的快速储能特性与忆阻器的历史依赖型阻变行为的融合型器件。其纳入标准为：①具备可逆的电荷存储能力（电容行为）；②表现出非易失性的、依赖于激励历史的电阻态切换（忆阻行为）；③上述两种功能源于同一物理机制（即离子在限域空间内的非线性动力学），而非简单物理叠加。与超级电容器忆阻器相区别，超级电容器二极管的核心物理机制在于电极/电解质界面处非对称的离子选择性输运，通过孔道尺寸筛分或表面电荷调控实现离子的定向导通，其本质功能体现为对离子流的“开关”控制。可切换超级电容器（离子晶体管）则在此基础上引入第三端栅极，通过栅压调控主通道内的离子浓度或界面势垒，实现对离子输运能力的连续、可逆“调制”，其工作机制更接近于场效应晶体管。流体忆阻器虽然同样基于纳米限域空间内的非线性离子传输，但其核心特征在于离子浓度分布对电场历史的依赖性所导致的弛豫行为，从而产生可编程的电阻态切换，然而这类器件通常以离子迁移为主导，未必具备显著的离子储能能力。相比之下，超级电容器忆阻器的独特价值在于，它通过同一限域离子体系中的非线性

动力学过程，将双电层快速电荷存储（电容行为）与离子弛豫诱导的历史依赖型阻变（忆阻行为）实现了本征融合，使能量暂存与信息处理两种功能在物理机制层面达成协同统一，而非功能的简单叠加。这一区分确立了超级电容器忆阻器作为一类兼具储能与计算功能的离子电子学基础元件的独特学术定位。

本文旨在通过系统梳理“超级电容器忆阻器”从概念萌芽、理论奠基到近期器件验证的完整发展脉络，深入剖析其背后多样且相互耦合的核心物理机制，特别是纳米限域空间内的离子非线性传输与非平衡弛豫动力学；在此基础上，全面总结为实现上述功能而发展的关键材料平台（如多孔碳、金属有机框架、生物活性离子液体等）及其“结构/性能”协同设计原则；进而，理性辨析该领域在迈向应用过程中所面临的多尺度挑战，包括对微观离子输运机制的深层理解、器件性能的长期稳定性与均一性，以及与现有微纳加工工艺和电路架构的集成兼容性等核心问题；最终，从新材料体系探索（如仿生智能孔道、动态共价框架）、跨尺度理论模拟与原位表征技术联用、新型器件架构设计以及面向神经形态计算、离子逻辑电路等特定场景的系统优化等维度，展望其未来潜在的基础研究前沿与技术创新路径。期望通过兼具理论深度与技术广度的论述，不仅能为这一新兴交叉领域厘清发展逻辑与知识体系，更能为致力于融合能量存储与信息处理技术的科研人员提供一份具有切实指导意义、激发创新思维的研究参考。

## 1 超级电容器离子计算元件

超级电容器作为一类典型的功率型电化学储能器件，其电荷存储主要基于双电层电容效应、表面控制的法拉第氧化还原反应以及离子嵌入诱导的赝电容行为<sup>[19-22]</sup>。与电池等其他储能体系相比，该类器件凭借其高功率密度、毫秒至秒级的快速充放电能力、卓越的循环稳定性以及宽泛的工作温度范围等突出优势，在需瞬时大功率输出的场景中扮演着关键角色<sup>[23-26]</sup>。然而，其相对较低的能量密度，从根本上限制了其在需要高能量存储的持续性应用中的大规模推广<sup>[27-29]</sup>。为突破这一瓶颈并拓展其技术边界，当前超级电容器的研究范式正从传统的“性能优化”向“功能赋予”深刻转型。这一转型主要

沿着两大并行路径推进：一是持续致力于提升器件的本征能量密度，通过开发大容量电极材料与拓宽电解质电化学窗口来实现<sup>[30-31]</sup>；二是积极探索与开发具备新型功能的器件构型，旨在将超级电容器从被动的“储能单元”升级为主动的“多功能元件”。后一路径催生了诸如微型超级电容器<sup>[32]</sup>、柔性超级电容器及自充电超级电容器等创新器件<sup>[33]</sup>，且尤为引人注目的是衍生出了一类基于“离子限域传输”机制的功能化离子电子元件。

如图1所示，这类功能化器件的代表，超级电容器二极管与可切换超级电容器，在近年来取得了系列关键进展。其发展脉络清晰揭示了从原理验证到功能集成的演进过程。2019年，德国德累斯顿工业大学Kaskel课题组率先地提出了超级电容器二极管的概念<sup>[34]</sup>。该器件利用微孔碳电极对电解液中大尺寸阳离子的尺寸筛分效应[图1(a)(b)]，实现了非对称的离子传输与电容响应[图1(c)(d)]，首次将半导体的整流特性与电容器的储能功能融合于一体。此后，Feng等<sup>[35]</sup>通过引入聚合离子液体调控

策略，成功实现了超级电容器二极管导通方向的可逆调控；与此同时，Tang等<sup>[36]</sup>则基于表面离子选择性赝电容机制，构筑了具有赝电容特性的新型二极管。这两项研究分别从离子输运极性与电荷存储机制的角度拓展了超级电容器二极管的功能边界，并初步展示了其在离子逻辑电路中的潜在应用价值。近期进展更趋深入与多样化：例如，通过“尺寸与电荷双重筛分”机制构建基于氧化钨的器件<sup>[37]</sup>、开发与CMOS工艺兼容的超级电容器二极管并用于构建神经形态计算系统，以及利用3D打印技术制备平面集成器件等<sup>[38-39]</sup>，不断推动着功能集成与微型化。在二极管构型的基础上，功能进一步拓展至具备“开关”特性的可切换超级电容器（电容型离子晶体管）<sup>[40]</sup>。2020年报道的首例三端器件，通过栅压调控离子吸附行为，实现了对主电容通道的“开/关”控制<sup>[40]</sup>。2022年发展的四端构型则更进一步，通过主电容器与探测电容器的耦合，实现了对离子损耗效应的实时监测与主动开关功能<sup>[41]</sup>。

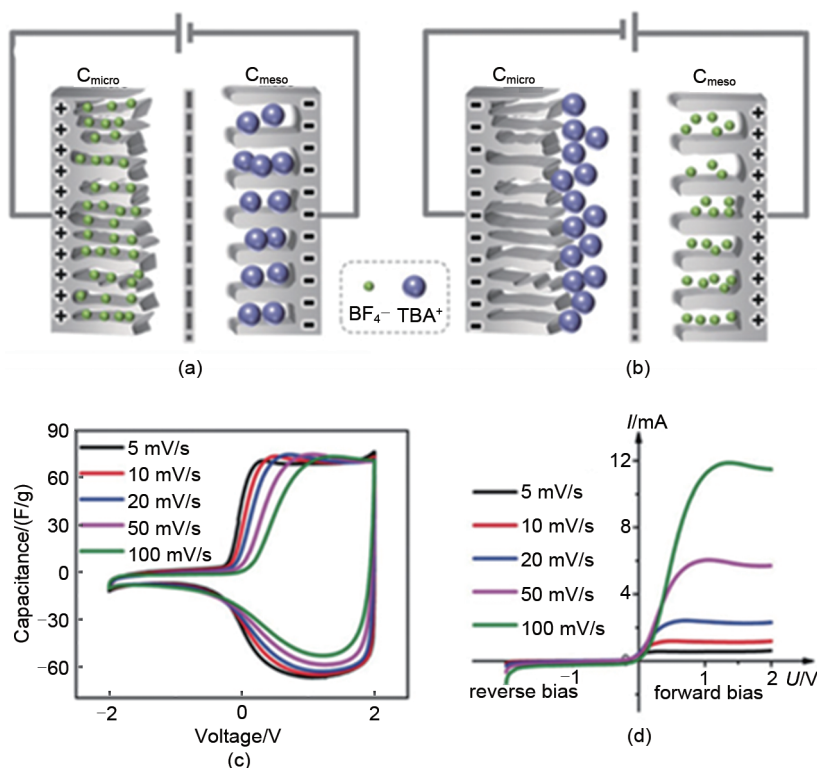


图1 微孔碳基超级电容器二极管工作机制的示意图：(a)(b)正向与反向偏压下超级电容器二极管的工作机理示意图；(c)(d)超级电容器二极管的循环伏安曲线与电流/电压特性曲线<sup>[34]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the operational mechanism of a microporous carbon-based supercapacitor diode; (a)(b) Operational mechanism schematic of supercapacitor diode under forward and reverse bias; (c)(d) Cyclic voltammogram and current-voltage characteristics of supercapacitor diode<sup>[34]</sup>

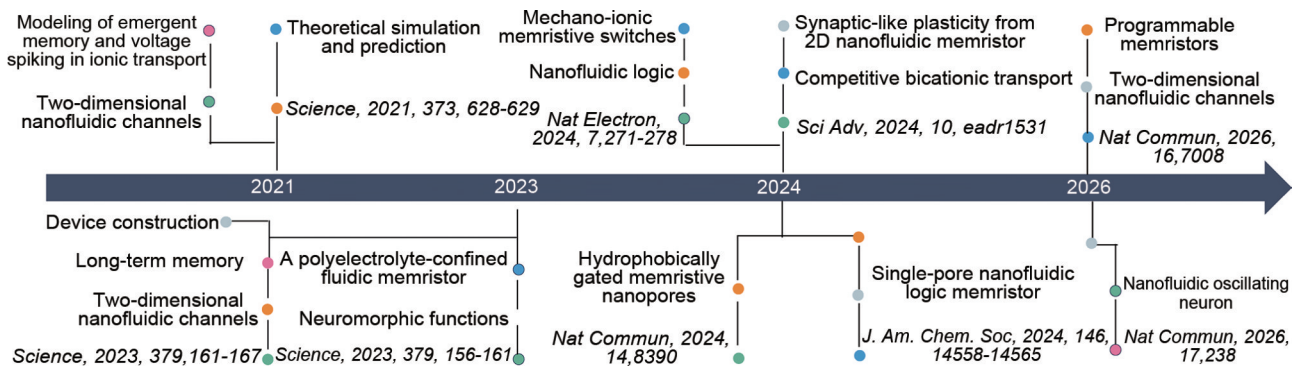
综上所述，超级电容器二极管与可切换超级电容器的物理本质，均在于通过纳米结构设计，在超级电容器内部实现离子的定向与选择性传输。这一共性机制可概括为“离子限域传输”，即通过主动调控离子在电极/电解质界面纳米受限空间内的传输行为，将整流或开关等电路功能与本征的储能特性深度融合。这类“离子限域传输型超级电容器”的兴起，标志着超级电容器研究正式步入离子电子学的新阶段，使得存储的电荷本身具备了逻辑信息编码的潜力，从而为发展新型电容计算架构、赋能未来智能微电网与高能效神经形态计算等前沿领域奠定了重要的器件基础。

## 2 流体忆阻器

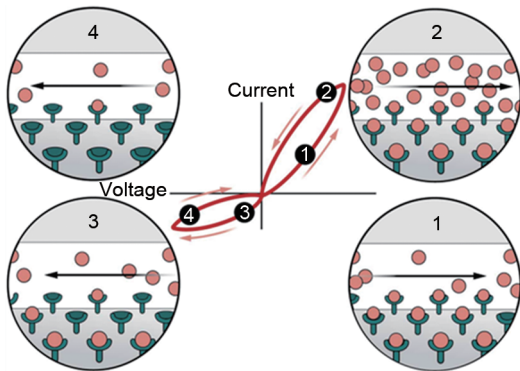
忆阻器作为电路理论中继电阻、电容、电感之后的第四个基本电路元件，其概念由蔡少棠于1971年首次从完备性角度提出<sup>[14, 42]</sup>。该理论通过建立磁通量与电荷量之间的本构关系，弥补了传统元件在完整描述电路基本变量关联方面的缺失。忆阻器的核心物理特性在于，其阻态能够记忆并随流经的电荷历史发生非易失性改变：即在外加激励撤除后，电阻状态得以保持，直至施加反向电学条件方可复位。这种与电压历史密切相关的记忆行为，在功能层面模拟了生物神经突触中连接强度随活动而调节的可塑性机制，因此忆阻器被视为构筑下一代高密度非易失性存储器与类脑神经形态计算硬件的关键元件之一。

该领域的重要实验转折点出现在2008年，惠普实验室团队率先实现了基于二氧化钛纳米结构的固态忆阻器<sup>[4]</sup>。此后，大多数神经形态功能硬件均基于此类固态体系，通过电脉冲调制其阻态来模拟神经活动。然而，固态器件在模拟生物体内基于离子溶液环境的化学突触时，存在物理机制上的根本差异与局限性<sup>[17]</sup>。在此背景下，流体忆阻器作为一种新兴范式被提出，这类器件依托流体电解质中离子的输运及其在界面处的电化学过程，通过调控离子在纳米限域空间或电极表面的非线性迁移与弛豫动力学，实现电阻态的可编程、非易失性切换。得益于其溶液介质环境固有的柔性生物相容性，流体忆阻器在模拟复杂的生物突触可塑性、集成化学信号感知与处理，以及面向生物电子和水环境智能系统应用方面，展现出独特优势<sup>[43]</sup>。

流体忆阻器的发展脉络如图2所示。该领域的进展始于2021年，法国巴黎高等师范学院的L. Bocquet团队通过理论建模，首次预言了二维纳米通道在实现离子记忆功能方面的独特潜力<sup>[50]</sup>。2023年，该团队进一步制备出基于盐溶液填充的双层二硫化钨纳米通道忆阻器，实验证实其具有优异的长期记忆特性与类突触动态行为<sup>[51]</sup>。同年，中国科学院化学研究所毛兰群课题组提出并构建了一种基于聚咪唑刷修饰和聚电解质限域作用的流体忆阻器，该器件成功实现了对电脉冲与化学信号传导的仿生模拟<sup>[48]</sup>。2024年，该领域呈现出多方向突破的局面：瑞士洛桑联邦理工学院A. Radenovic等报道了一种机械力驱动的纳米流体忆阻开关，并演示了其在构建逻辑电路及执行布尔运算方面的应用潜力<sup>[49]</sup>；罗马大学A. Giacomello课题组受生物启发展示了一种疏水门控的忆阻纳米孔，通过纳米气泡调控离子电流，并利用电润湿效应实现了记忆状态的切换<sup>[52]</sup>；美国国家标准与技术研究院A. Smolyanitsky团队则在亚纳米尺度二维通道中展示了基于离子输运的突触可塑性<sup>[46]</sup>；厦门大学侯旭教授团队研制出单孔纳米流体逻辑忆阻器，该器件可在化学信号调制下执行逻辑运算并模拟动态突触功能<sup>[47]</sup>。2025年，流体忆阻器的研究向更高层次的仿生集成与功能拓展迈进。中国科学院化学研究所毛兰群课题组进一步研制出一种纳米流体振荡神经元，该器件通过模拟生物神经元中离子通道交替启闭的机制，首次在流体体系中实现了类动作电位的振荡尖峰电流，并成功仿生了神经元的阈值特性、频率编码及不应期阈值调节等复杂功能<sup>[45]</sup>。与此同时，英国曼彻斯特大学Boya Radha团队利用二维纳米通道体系，在单一器件架构中实现了全部四种忆阻滞后回线类型，系统揭示了其背后不同的离子机制（如表面电荷反转、离子对解离、浓度极化等）及温度依赖性，彰显了纳米流体忆阻器在多功能集成与环境响应智能方面的巨大潜力<sup>[44]</sup>。这些最新进展标志着流体忆阻器从单纯的突触仿生，逐步发展为能够模拟神经元动态、具备多模态信号处理能力的新型离子电子学器件，为构建仿生智能流体系统与下一代神经形态计算架构奠定了基础。上述研究共同表明，流体忆阻器的工作机理根植于纳米限域空间内离子输运的非线性与弛豫行为。其核心物理特征在于，离子空间分布的重排与平衡过程显

图2 流体忆阻器的发展路线图<sup>[44-52]</sup>Fig. 2 Development roadmap for fluidic memristors<sup>[44-52]</sup>

著滞后于界面电荷的响应，这种动力学迟滞导致器件的电流-电压曲线呈现出典型的“捏滞”型忆阻回线<sup>[15]</sup>（图3）。

图3 流体忆阻器中的*I-V*迟滞回线及其离子迟滞机制<sup>[15]</sup>Fig. 3 The non-zero-crossing hysteresis curve, a signature electrical behavior intrinsic to certain fluidic memristors<sup>[15]</sup>

### 3 超级电容器忆阻器

#### 3.1 理论基石

在电路理论的基本框架中，电流 ( $i$ )、电压 ( $v$ )、电荷 ( $q$ ) 与磁通量 ( $\phi$ ) 构成了4个核心物理量。这4个变量之间可通过明确的数学关系相互联系，从而完整描述电路中能量与信号的转换过程[图4(a)]。具体而言，电阻 ( $R$ ) 表征电压与电流的线性关系 ( $v = iR$ )，电容 ( $C$ ) 反映电荷与电压的积累特性 ( $q = Cv$ )，电感 ( $L$ ) 则描述磁通量与电流的关联 ( $\phi = Li$ )。而作为第四种基本电路元件的忆阻器 (Memristor)，其本质在于建立电荷 ( $q$ ) 与磁通量 ( $\phi$ ) 之间的直接函数关系，可表达为  $d\phi = M dq$ ，其中  $M$  表示忆阻值<sup>[14]</sup>。这一理论框架暗示，在满足特定物理机制的条件下，单一器件可

能同时表现出多种电路行为，例如电容效应与忆阻效应可在同一系统中耦合出现。值得强调的是，任意两种基本电路元件，电阻、电容、电感与忆阻，在理论上的共存是成立的 ( $R = \frac{1}{C} \cdot \frac{dq}{di}$ ;  $L = R \cdot \frac{d\phi}{dv}$ ;  $M = L \cdot \frac{di}{dq}$ )。这种共存关系可以通过揭示其内在联系的数学方程来阐明，这明确显示单一器件可以同时呈现电容与忆阻效应（其联系可表示为  $C = \frac{1}{M} \cdot \frac{d\phi}{dv}$ ）。忆阻器的数学定义可由状态依赖的欧姆定律描述：

$$i = G(\mathbf{x}, v) \cdot v, \quad \frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(\mathbf{x}, v) \quad (1)$$

其中， $G$  为电导， $\mathbf{x}$  为内部状态变量（如离子浓度、缺陷分布等）， $v$  为电压， $i$  为电流。在周期性双极性电压激励下， $i-v$  曲线必须呈现“捏滞”型迟滞回线，即当电压扫过零点时 ( $v = 0$ )，响应电流也同步归零 ( $i = 0$ )，这是忆阻器作为无源元件的能量耗散特性的体现。

然而，在众多实验体系中观察到的  $i-v$  迟滞曲线往往不过原点，即呈现“非零交叉” (non-zero-crossing) 特征。这类现象并非违背忆阻器定义，而常常源于器件内部电容效应与忆阻效应的本征耦合<sup>[53]</sup>。为了统一描述这种电容性与记忆性共存的复合行为，以加拿大滑铁卢大学周运鸿教授课题组为代表的研究者提出了“电容耦合忆阻效应”理论模型<sup>[54]</sup>。该模型将器件等效为一个理想忆阻器与一个理想电容器的并联[图4(e)]，其电路方程可写为：

$$i_{\text{total}} = i_C + i_M = C \frac{dv}{dt} + \frac{v}{M(q)} \quad (2)$$

其中， $C$  为电容值（通常视为常数，但也可推

广为电压依赖型),  $M(q)$  为忆阻值,  $q = \int i_M dt$  为流经忆阻支路的电荷。总电流  $i_{total}$  由快速响应的位移电流(电容项)与慢速、具有历史依赖性的传导电流(忆阻项)矢量叠加而成。

当电压扫描经过零点时 ( $v = 0$ ), 忆阻项贡献为零, 但电容项  $C \frac{dv}{dt}$  在  $\frac{dv}{dt} \neq 0$  时仍可提供非零电流, 因此整体  $i-v$  曲线在零点处出现电流偏移, 形成“非零交叉”迟滞回线[图 4(b)~(d)]。这一偏移完全源自电容通道的贡献, 而忆阻通道本身仍严格满足过原点约束。根据电容状态(正电容  $C_1$  或负电容  $C_2$ )与忆阻状态 ( $M_1-M_4$ ) 的不同组合, 该模型可再现多达八种特征型非零交叉迟滞曲线, 涵盖了目前文献中报道的所有非零交叉  $i-v$  行为<sup>[64]</sup>。因此, 从电路学视角看, 非零交叉迟滞并非忆阻器的本质特征, 而是电容/忆阻耦合系统的标志性响应。

这一模型不仅为实验中观察到的复杂迟滞回线提供了简洁的电路学阐释, 更重要的是它从理论上揭示了“快”电容通道与“慢”忆阻通道在本征耦合的物理条件下, 单一器件能够表现出同时具备动态响应与记忆功能的复合行为, 为设计与理解新型多功能融合器件奠定了关键的理论基础。基于此理论启发, 一个前沿构想随之产生: 能否将这一耦合机制延伸至超级电容器中? 具体而言, 若能通过对电极纳米孔道结构与表面化学的精细设计, 调控离子在界面处的传输与富集动力学, 使其在实现快速电荷存储(电容行为)的同时, 发生可逆但存在弛豫迟滞的嵌入或表面反应, 即实现“离子富集/状态记忆”的耦合, 则有望在超级电容器中引入电压历史依赖的阻态变化, 从而观察到类似的非零交叉迟滞响应。这超越了功能的简单叠加, 旨在通过离子在纳米限域空间内的非线性传输, 本征地融合储能与记忆功能, 为构建兼具能量存储与信息处理能力的融合系统提供全新的器件方案。

需要强调的是, 电流-电压迟滞行为本身并不足以作为忆阻器的充分判据。根据 Chua 理论框架, 严格意义上的忆阻系统需同时满足 3 个本征条件: ①过原点约束: 在双极性周期电压激励下, 其  $I-V$  曲线必须呈现“捏滞”型迟滞回线 (pinched hysteresis loop), 即当电压扫描经过零点时 ( $V=0$ ), 响应电流必须同步归零 ( $I=0$ ), 这是由忆阻器

作为无源元件的能量耗散特性所决定的; ②频率依赖性衰减: 迟滞回线的包围面积随激励频率的增加而单调减小, 反映其内部状态变量(如离子浓度分布、界面陷获电荷)的弛豫时间有限; ③低频收敛性: 在直流或准静态极限下(频率趋近于零), 其  $I-V$  特性应收敛于一条单值函数, 表明状态变量已充分弛豫至平衡态。

实验中常见的“非零交叉”迟滞回线(即曲线不过原点)的物理来源需谨慎甄别。这类现象通常源于以下两种情形之一: ①器件内部存在电容、电感等电抗元件的并联耦合, 其快速位移电流与慢速忆阻电流发生矢量叠加, 导致整体响应偏离理想忆阻特征; ②测量系统中存在寄生电容或非理想接触, 引入额外的相位偏移。本文所讨论的超级电容器忆阻器, 其非零交叉响应的物理本质属于前者, 即本征的电容-忆阻耦合效应。如图 4(e)所示的并联  $R_{C-M}$  模型可清晰阐明这一关系: 器件总电流  $i_{total} = C dv/dt + V/M(q)$ , 其中第一项为电容通道的位移电流(在  $V=0$  但  $dV/dt \neq 0$  时贡献非零电流), 第二项为忆阻通道的传导电流(严格满足  $V=0$  时该项为零)。因此, 整体曲线在零电压处的偏移完全源自电容通道的贡献, 而忆阻通道本身仍严格遵从过原点约束。

### 3.2 离子电子学新分支

超级电容器忆阻器的提出, 标志着其研究范式已从传统电化学储能的性能优化, 转向以离子动力学为核心的功能融合与信息处理, 从而推动该方向演进为离子电子学的一个新兴分支。这一演进的理论基石源于对电路基本变量关系的重新审视, 特别是“电容耦合忆阻效应”所揭示的物理图景: 当器件中同时存在快速的电容性响应通道与慢速、具有历史依赖性的忆阻性传输路径时, 其宏观电学特性会呈现独特的非零交叉迟滞行为。这在超级电容器中本征地引入记忆功能提供了明确的电路学依据与设计框架。

实现这一融合的关键物理机制, 在于对电极/电解质界面“离子限域传输”行为的主动调控。通过精心设计电极的纳米孔道结构、表面化学性质及电解质离子组成, 可以操纵离子在纳米受限空间内的吸附、嵌入或反应动力学。目标是在保持快速电荷存储(电容行为)的同时, 使离子分布或界面状

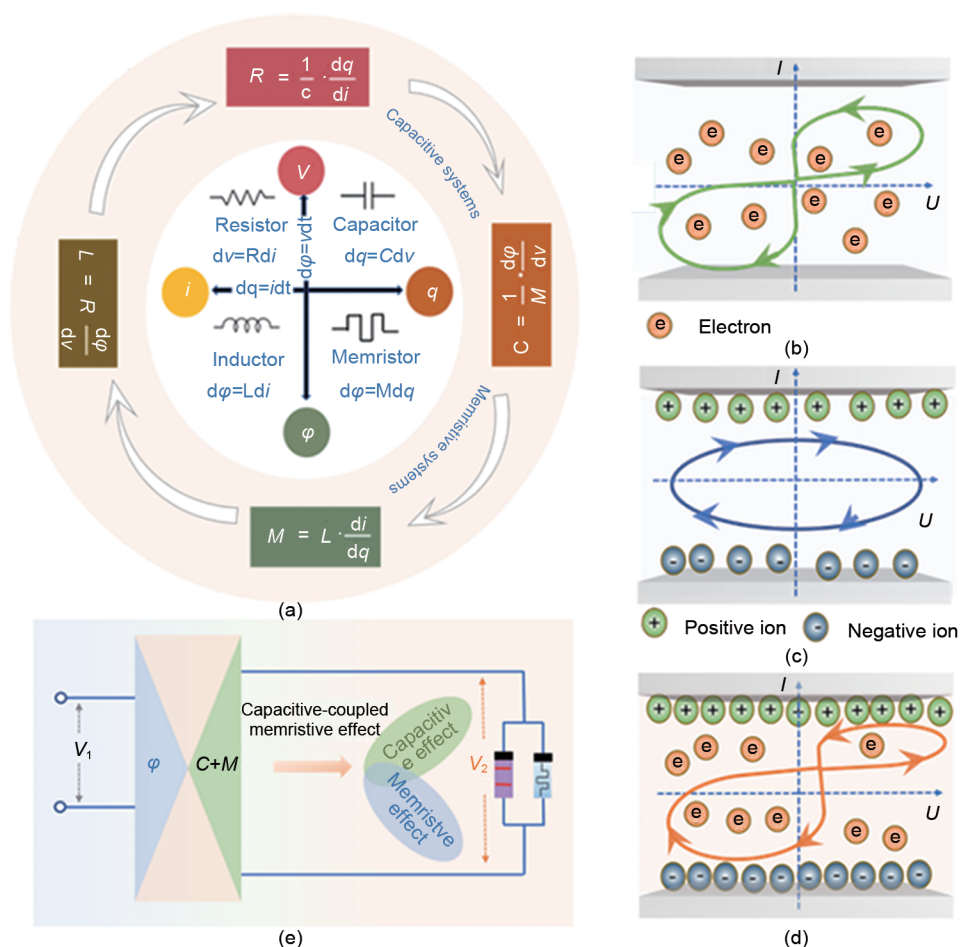


图4 电容耦合忆阻效应及其工作机理示意图: (a) 电路基本元件之间的数学逻辑关系; (b) 理想忆阻器的  $I$ - $V$  曲线; (c) 电容器的  $I$ - $V$  曲线; (d) 忆阻系统中电容效应引起的非零交叉  $I$ - $V$  曲线; (e) 描绘电容器和忆阻器并联连接的电路图<sup>[18]</sup>

**Fig. 4** Capacitance-coupled memristive effect and schematic of its operational mechanism: (a) Mathematical logic relations among fundamental circuit elements; (b)  $I$ - $V$  curve of an ideal memristor; (c)  $I$ - $V$  curve of a capacitor; (d) Non-zero-crossing  $I$ - $V$  curve induced by capacitive effects in a memristive system; (e) Circuit diagram depicting a parallel connection of a capacitor and a memristor<sup>[18]</sup>

态产生依赖于电压历史且弛豫缓慢的变化,从而引发电导态的非易失性调制(忆阻行为)。这种“离子富集-状态记忆”的耦合,使得储能过程本身能够被编码为具有历史依赖性的逻辑信息。

因此,超级电容器忆阻器超越了传统器件的范畴,它不再是一个被动的储能单元或孤立的信息处理元件,而是演进为一个能够利用离子动力学同步处理“能量”与“信息”的融合平台。在该平台中,存储的电荷量代表能量状态,而离子构型或界面态的弛豫历史则承载了信息,从而实现能量缓存与状态记忆乃至简单逻辑运算的本征协同。

这一方向的深化,从根本上拓展了超级电容器的内涵与外延,将其从一门注重材料与工艺的电化学储能技术,提升为一个聚焦于“离子在限域空间

中动态调控”的前沿交叉学科,即离子电子学的重要分支。该分支致力于在纳米尺度上协同操控离子的输运与存储,旨在硬件层面实现能量管理、信息感知、存储与处理功能的深度融合,从而为未来电容计算体系及高效神经形态计算架构奠定不可或缺的器件基础。

### 3.3 超级电容器忆阻器的研究现状

超级电容器忆阻器代表了离子电子学的前沿发展方向,其核心目标在于实现超级电容器的快速储能特性与忆阻器的记忆逻辑功能在本征层面的深度融合。这一概念超越了传统器件的范畴,旨在通过精确调控离子在纳米限域空间中的非线性传输行为,构建能够协同处理“能量”与“信息”的融合器件。当前该领域的研究在器件构型与功能集成方

面取得了显著进展。基于对“离子限域传输”物理机制的深入理解，研究者通过精密的材料与电解质工程，成功在超级电容器体系中实现了典型的忆阻响应与丰富的神经形态功能。以下三项代表性研究，分别揭示了基于不同物理路径的实现策略。

Li等<sup>[56]</sup>报道了一类基于生物活性离子不可逆吸附行为的全碳基离子忆阻器，系统揭示了多孔碳电极与生物活性电解质之间的吸附机制。首先，通过对比长链铵盐 $C_{12}AmOMCl$ 与胆碱盐 $ChCl$ 在四端器件中的电学响应[图5(a)]，研究确认 $C_{12}AmOMCl$ 因其烷基链带来的强疏水作用及静电吸引，在碳孔内发生不可逆物理吸附，导致检测电容器D-Cap的电阻显著升高[图5(b)]，且主电容器M-Cap在 $C_{12}AmOMCl$ 电解质中表现出更高的单脉冲开关能耗[图5(c)]。随着外加脉冲次数增加，D-Cap在 $C_{12}AmOMCl$ 中展现出明显非易失性电阻态转变，验证了离子限制效应对记忆行为的调控作用[图5(d)]。为进一步探究器件结构对性能的影响，研究构建了三端离子忆阻器[图5(e)]，其工作电容器W-Cap在相同电解质下亦呈现类似的电阻开关特性[图5(f)]，表明离子限制机制在不同架构中具有普适性。多孔碳对不同电解质的吸附动力学通过浓度-时间曲线明确区分[图5(g)]： $C_{12}AmOMCl$ 因疏水-静电协同吸附作用最强，而 $ChCl$ 与 $NaSal$ 仅表现出微弱吸附，这进一步通过四端器件中D-Cap在不同电解质下的开关电阻保持率得到关联验证[图5(h)]。为直接观测电场对离子分布的调控，研究设计了一种基于紫外-可见光谱的原位检测装置[图5(i)]。以 $NaSal$ 为模型电解质，通过监测其特征吸收随电位的变化[图5(j)]，直观证实了在外加电场下，离子在碳电极表面的可逆吸附与脱附过程。该结果建立了电场-离子浓度-电阻态三者之间的动态关联，为理解离子忆阻器的阻变机制提供了直接实验依据。综上，该研究不仅从电学性能、结构依赖性和吸附动力学等多角度阐释了离子-碳相互作用对忆阻行为的影响，还通过原位光谱手段揭示了电场驱动下离子重排的微观过程，为面向生物电子与神经形态计算的全碳离子忆阻器的设计与优化奠定了重要基础。

Tang等<sup>[56]</sup>基于金属有机框架ZIF-7的精确孔道结构，构筑了具有离子门控效应的MOF基超级电容器忆阻器(CAPistor)。ZIF-7具有高度规整的亚

纳米孔道，其孔径尺寸约为0.3 nm，与水合OH<sup>-</sup>离子的动力学直径相当，从而对OH<sup>-</sup>在孔道内的传输产生显著的空间筛分效应与电压依赖的门控行为[图6(a)~(d)]。在施加正向偏压( $U>0$ )时，OH<sup>-</sup>受电场驱动可克服能垒并快速嵌入ZIF-7孔道，与框架中的Zn位点发生配位或吸附，此时离子电导显著提升，对应器件的低阻态；而在电压撤除或进行反向扫描( $U<0$ )时，由于脱附过程面临极高的能垒，OH<sup>-</sup>的迁出动力学极为缓慢，导致系统维持在高阻态。这种嵌入与脱附动力学之间的严重不对称性，在宏观电流-电压特性上表现为显著且高度可重现的忆阻迟滞回线[图6(e)、(f)]。该器件在 $0\text{ V}\rightarrow 1.6\text{ V}\rightarrow -1.0\text{ V}\rightarrow 0\text{ V}$ 的扫描周期内展现出清晰的耦合电容与忆阻效应，并在4个电压范围内均表现出稳定的阻变开关行为[图6(g)]。系统电化学表征表明，其循环伏安响应应具有良好扫描速率依赖性[图6(h)]，高、低阻态在1.5 V下读取的电阻值随扫描速率增加呈现规律性演变[图6(i)]。最终，与多种传统忆阻器相比，该CAPistor在保持特性与开关比方面均展现出优异的综合性能[图6(j)]。为深入揭示其忆阻机制，研究从生物离子通道的启发出发[图7(a)]，通过同步辐射表征技术系统研究了ZIF-7电极在电化学过程中的结构演化[图7(b)]。X射线近边吸收谱(XANES)显示，在不同电位下Zn的K吸收边位置与ZnO基本重合，表明Zn的价态保持+2不变[图7(c)]，证实Zn并非电化学活性中心。扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)分析进一步表明[图7(d)]，在正向偏压下，OH<sup>-</sup>吸附于Zn位点导致Zn-N/O配位键缩短、配位数增加；而在负偏压下，OH<sup>-</sup>脱附使得结构参数可逆恢复。这一结果从原子尺度直接证实了OH<sup>-</sup>在ZIF-7孔道内的可逆吸附/脱附过程是产生忆阻行为的结构基础。该研究不仅揭示了晶态多孔材料中离子传输的几何约束与能量调控对忆阻行为的决定性作用，也通过精准的结构-性能关联，凸显了MOF材料在设计与构筑高性能、机制明晰、可调控的新型离子电子器件方面的独特优势，为面向神经形态计算的电容型离子器件提供了重要的材料平台与机制参考。

在MOF基超级电容器忆阻器研究的基础上，Tang等<sup>[56]</sup>开发了一种基于碳孔道内锌离子不对称沉积/剥离机制的锌离子电容器型流体忆阻器(ZIC-FM)。该器件以多孔碳(YP-50F)为正极、锌箔

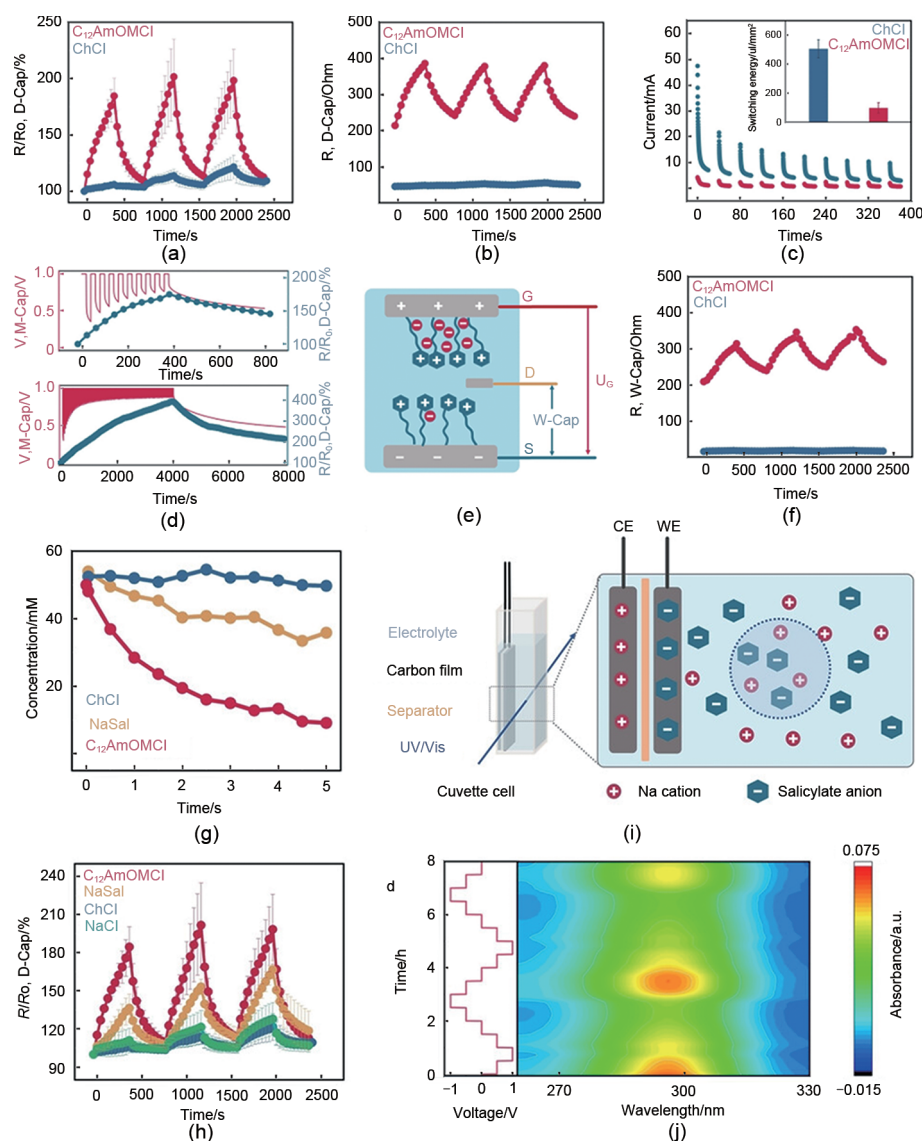


图5 多孔碳吸附对电解质浓度的影响及离子忆阻器性能表征: (a) 施加 20 s 脉宽/间隔电压脉冲于 M-Cap 时, D-Cap 在 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl 与 ChCl 中的开关电阻保持率及实际阻值; (b) D-Cap 在相应脉冲测试中的实际电阻变化值; (c) 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl 与 ChCl 中, M-Cap 在十次 1 V、20 s 脉宽/间隔脉冲下的电流-时间曲线及单脉冲平均开关能耗; (d) 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl 中, D-Cap 经 10 次及 100 次 1 V、20 s 脉宽/间隔脉冲后的电阻状态; (e)  $C_{12}$ AmOMCl 电解质中的三端离子忆阻器结构示意图; (f) 对 UG 施加 20 s 脉宽/间隔电压脉冲时, W-Cap 在 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl 与 ChCl 中的开关电阻变化; (g) 多孔碳吸附引发的 ChCl、NaSal 及  $C_{12}$ AmOMCl 水溶液浓度-时间分布; (h) 四端器件中, D-Cap 在不同电解质内受电压脉冲作用时的开关电阻保持率; (i) 用于 NaSal 检测的比色皿装置示意图; (j) 以 1 mol/L NaSal 为电解质的原位比色池紫外-可见光谱等高线图<sup>[55]</sup>

**Fig. 5** Effect of porous carbon adsorption on electrolyte concentration and performance characterization of ionic memristors: (a) Switching resistance retention and actual resistance of D-Cap in 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl and ChCl under 20 s pulse width/interval applied to M-Cap; (b) Actual resistance change of D-Cap in corresponding pulse tests; (c) Current-time curves and average switching energy per pulse for M-Cap under ten 1 V, 20 s pulse width/interval pulses in 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl and ChCl; (d) Resistance state of D-Cap after 10 and 100 1 V, 20 s pulse width/interval pulses in 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl; (e) Schematic of a three-terminal ionic memristor in  $C_{12}$ AmOMCl electrolyte; (f) Switching resistance variation of W-Cap in 0.1 mol/L  $C_{12}$ AmOMCl and ChCl under 20 s pulse width/interval applied to UG; (g) Concentration-time profiles of ChCl, NaSal, and  $C_{12}$ AmOMCl aqueous solutions induced by porous carbon adsorption; (h) Switching resistance retention of D-Cap under voltage pulses in different electrolytes within a four-terminal device; (i) Schematic of a cuvette cell for NaSal detection; (j) Contour plot of UV-Vis spectra from an in-situ cuvette cell with 1 mol/L NaSal electrolyte<sup>[55]</sup>

为负极，并采用  $\text{Zn}^{2+}$  水系电解质构建体系[图 8(a)(b)]。其忆阻行为的关键机制源于  $\text{Zn}^{2+}$  在纳米碳孔道内与金属锌电极之间的动态输运与转化过程，该过程在循环伏安测试中表现为典型的“pinched”型电流-电压迟滞回线。如有限元模拟与实验分析所示，该迟滞回线包含 4 个连续阶段，分别对应于不同偏压下离子分布的动态演变：在负向扫描 ( $0\text{ V} \rightarrow -0.6\text{ V}$ ) 阶段，碳电极电位下降驱动  $\text{Zn}^{2+}$  向孔道内快速电镀，同时锌电极发生剥离，表面  $\text{Zn}^{2+}$  浓度升高，电流急剧增加；在负向回扫 ( $-0.6\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ ) 阶段，电场减弱抑制了电镀过程，锌剥离也减缓，电流随之下降；在正向扫描 ( $0\text{ V} \rightarrow 0.6\text{ V}$ ) 阶段，电位极性反转促使碳孔内 Zn 迅速剥离并向锌电极沉积， $\text{Zn}^{2+}$  浓度重新分布，电流再次上升；在正向回扫 ( $0.6\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ ) 阶段，两电极动力学均减缓，电流逐渐衰减至稳态。这一多阶段动态过程主要受碳电极孔道结构及其表面化学性质调控，导致  $\text{Zn}^{2+}$  的电镀与剥离表现出强烈的电压依赖性与非线性输运迟滞，从而在宏观上呈现出记忆电阻行为[图 8(i)~(k)]。在电化学性能方面，器件在  $1\text{ mol/L Zn (OTf)}^+$  中表现出优异的电容特性与倍率性能：其 CV 曲线在  $10\sim 500\text{ mV/s}$  范围内保持近矩形形状[图 8(c)]，GCD 曲线呈线性斜率[图 8(d)]，在  $10\text{ mV/s}$  下电容贡献率达  $75.1\%$ [图 8(e)、(f)]，并在  $0.5\text{ A/g}$  下实现  $98.9\text{ F/g}$  的高比容量，库仑效率超过  $90\%$ [图 8(g)]。拉贡图显示其能量密度达  $126.75\text{ Wh/kg}$ [图 8(h)]。值得注意的是，在  $\pm 0.6\text{ V}$  电压窗口下， $I-V$  曲线呈现显著的非线性迟滞，其峰值电流远高于  $0.2\sim 1.8\text{ V}$  区间[图 8(l)]，且迟滞面积随扫描频率增加而减小，进一步验证了忆阻特性来源于  $\text{Zn}^{2+}$  在受限孔道中的动态电化学过程。基于上述电压调控的离子输运迟滞机制，ZIC-FM 成功模拟了生物突触的短期可塑性。在  $\pm 0.6\text{ V}$  脉冲序列中，基于  $\text{Zn (OTf)}_2$  的器件在连续正脉冲下呈现配对脉冲易化 [PPF，电流增强，[图 8(m)]，在负脉冲下则呈现配对脉冲抑制 [PPD，电流降低，[图 8(n)]。通过调节脉冲持续时间及施加恒定极性脉冲[图 8(o)]，器件展现出类似生物突触的“学习-遗忘”动态行为。

该研究系统阐明了限域环境中金属离子沉积/溶解的动力学迟滞机制，为发展兼具高效储能与神经形态计算功能的超级电容器忆阻器提供了重要的理论与实验依据。综上所述，这些进展标志着超级

电容器已从被动的储能元件演进为能够主动编码与处理离子信息的活性功能器件。其共同设计策略是通过“电极孔道/电解质离子”的协同调控，在纳米限域空间内构造并操纵离子传输的非线性与弛豫动力学。利用由此产生的本征离子记忆效应，超级电容器忆阻器已成功模拟包括配对脉冲易化/抑制、短期可塑性及其向长期可塑性过渡等多种神经突触行为。尽管具体实现路径多样，涵盖疏水/静电协同吸附机制、离子吸附/脱附滞后机制、不对称金属离子沉积/剥离机制等多种机制，当前研究逐渐形成一个核心共识：其背后的统一物理机制可归结为“纳米限域空间内的离子非线性传输”。离子在微纳孔道或界面处的输运动力学与其宏观电荷响应之间存在显著的弛豫时间差，这种非平衡态动力学过程正是产生记忆效应与电流/电压迟滞现象的物理根源。这一认识为理性设计新一代器件提供了统一的理论视角。总体而言，超级电容器忆阻器的研究正处于从概念验证向功能深化与机制探索的关键阶段。该领域的蓬勃发展不仅丰富了离子电子学的内涵，也为未来储能/计算一体化的智能系统开辟了崭新道路。

## 4 离子限域与非线性传输

超级电容器忆阻器功能的实现，本质源于离子在电极纳米限域空间内受调控的非线性传输行为。这种非线性导致系统的电导状态不仅取决于瞬时激励，还依赖于激励历史，从而产生记忆效应。目前，主要机制可归纳为以下几类。

### 4.1 疏水/静电协同吸附机制

该机制的核心在于，电极表面性质与离子结构之间的多重相互作用共同调控了离子在界面处的选择性吸附与限域行为<sup>[59]</sup>。以生物活性离子在微孔碳体系中的过程为例[图 9(a)(b)]：带负电的碳表面与阳离子之间存在本征的静电吸引，此为离子吸附的初始驱动力。当阳离子（如季铵盐类）同时携带长烷基链疏水尾时，其疏水链与碳材料疏水孔壁之间会产生显著的疏水相互作用。静电吸引与疏水效应在此形成协同，共同作用的结果是，像  $\text{C12 AmOM}^+$  这类具有两亲结构的阳离子，能够在电场驱动下快速进入碳孔，并因极高的脱附能垒而发生近乎不可逆的物理吸附，从而被持久限域于纳米孔道内部。在后续的电场扫描中，这些被固定的阳离子

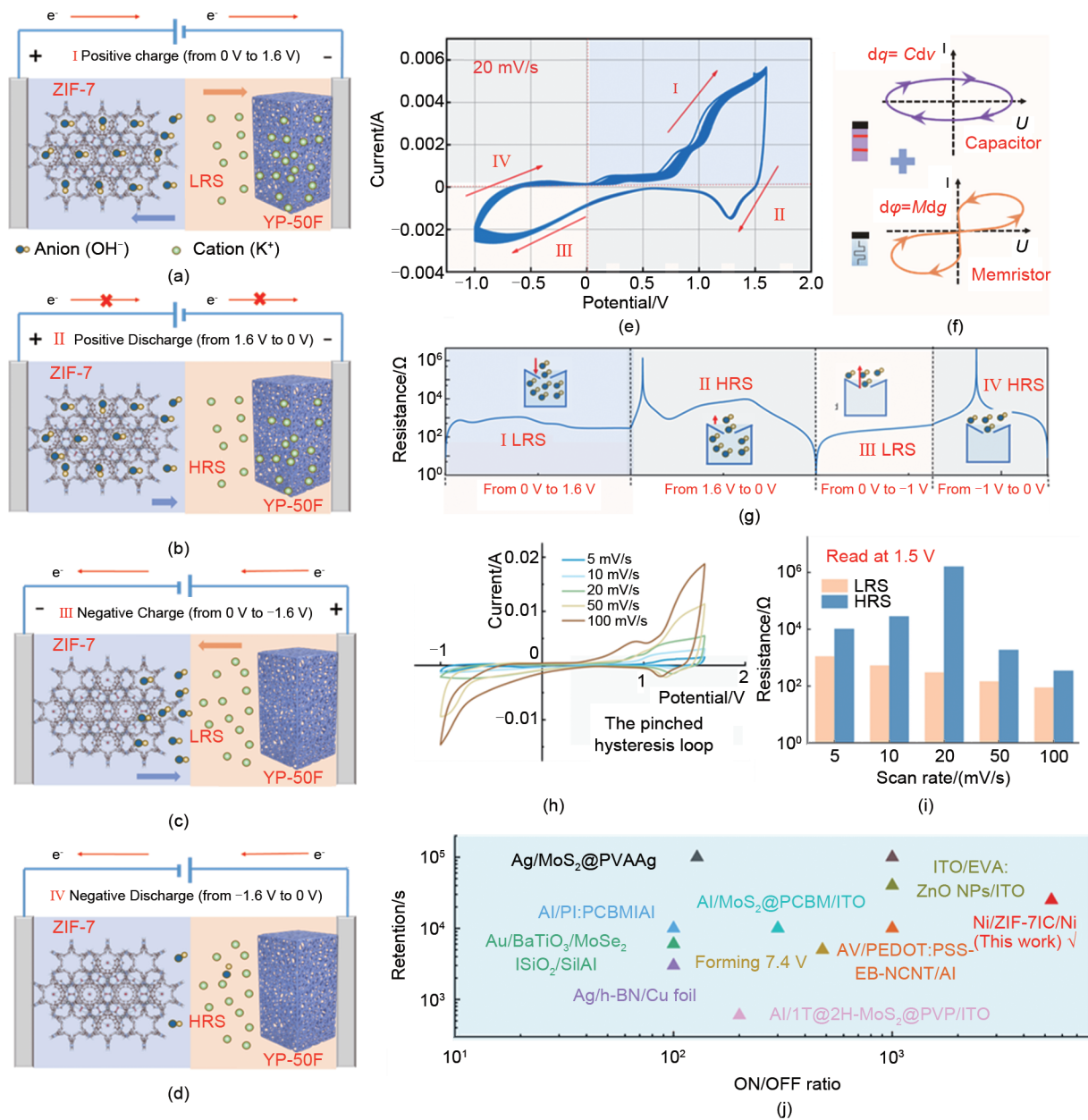
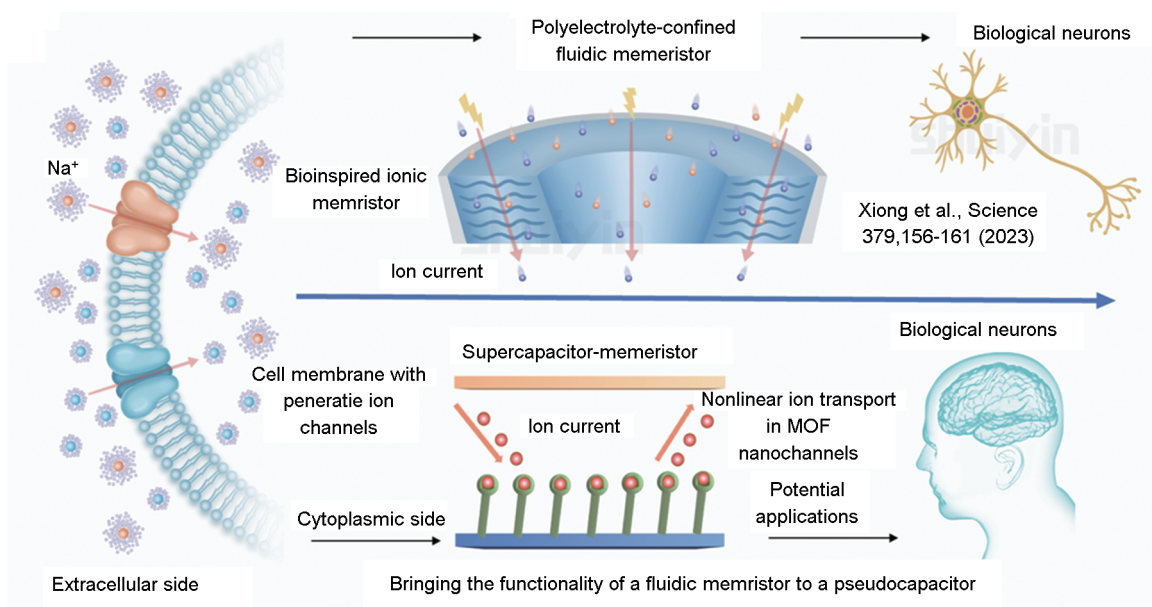


图6 MOF基超级电容器忆阻器的工作机制及其忆阻性能: (a) (b) 工作电极 ZIF-7 带正电, 对电极带负电 (正偏置,  $U > 0$ ); (c) (d) 工作电极 ZIF-7 带负电, 对电极带正电 (反偏置,  $U < 0$ ); (e) (f) 兼具耦合电容与忆阻器效应的 CAPistor 器件的  $I-U$  曲线示意图。测试期间, 电压扫描周期为  $0\text{ V} \rightarrow 1.6\text{ V} \rightarrow -1.0\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ , 扫描速率为  $0.02\text{ V/s}$ ; (g) CAPistor 在 4 个电压范围内的阻变开关行为; (h) 不同扫描速率下的循环伏安曲线; (i) 高阻态与低阻态在  $1.5\text{ V}$  下读取的电阻值与扫描速率的关系; (j) CAPistor 与其他传统忆阻器的阻变开关性能 (保持特性与开关比) 对比<sup>[18]</sup>

Fig. 6 Working Mechanism and Memristive Performance of MOF-Based Supercapacitor Memristors: (a) (b) The working electrode ZIF-7 is positively charged and the counter electrode negatively charged (forward bias,  $U > 0$ ); (c) (d) The working electrode ZIF-7 is negatively charged and the counter electrode positively charged (reverse bias,  $U < 0$ ); (e) (f) Schematic representation of the  $I-U$  curve of CAPistor with coupling capacitance and memristor effects. During the test, the period of the voltage scan is  $0\text{ V} \rightarrow 1.6\text{ V} \rightarrow -1.0\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ , and the scan rate is  $0.02\text{ V/s}$ ; (g) Resistive switching behavior of CAPistor in 4 voltage ranges; (h) CVs from at different scan rates; (i) The scan rate dependence of resistances read at  $1.5\text{ V}$  in HRS and LRS; (j) Comparison of resistance switching performance (retention and on/off ratio) of the CAPistor with other conventional memristors



(a)

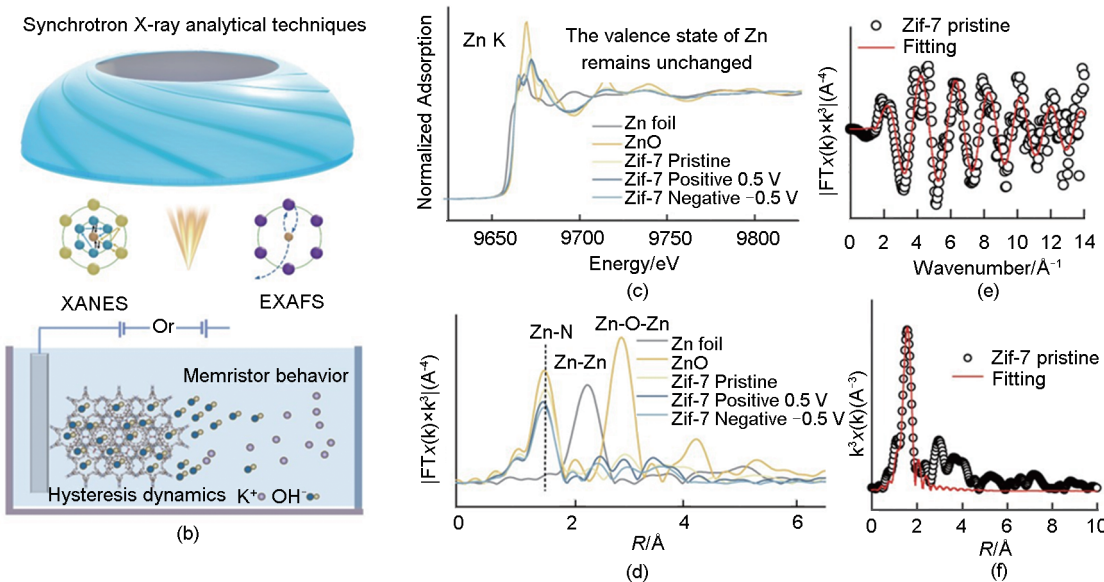


图 7 MOF 基超级电容器忆阻器的忆阻机制的揭示  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ : (a) 离子传输忆阻现象示意图：从生物纳米通道到离子忆阻器，再到 CAPistor；(b) 基于同步辐射表征研究的 ZIF-7 在不同电位下的结构演化示意图；(c) 不同电位下 ZIF-7 电极、锌箔和氧化锌的 X 射线近边吸收谱；(d) 不同电位下 ZIF-7 电极、锌箔和氧化锌的扩展 X 射线吸收精细结构谱；(e) 未施加电压时 ZIF-7 电极在锌 K 吸收边的 EXAFS  $k^3\chi(k)$  谱；(f) 未施加电压时 ZIF-7 电极在锌 K 吸收边的 EXAFS  $k^3\chi(R)$  谱及其拟合结果<sup>[18]</sup>

Fig. 7 Unveiling the Memristive Mechanism of MOF-Based Supercapacitor Memristors: (a) Schematic illustration of ion transport memristive phenomena: from biological nano-channels to ionic memristor to CAPistor; (b) Schematic diagram of the structural evolution of ZIF-7 at different potentials investigated by synchrotron radiation characterization; (c) XANES spectra of ZIF-7 electrode at different potentials, Zn foil and ZnO; (d) EXAFS of Zif-7 electrode at different potentials, Zn foil and ZnO; (e) EXAFS  $k^3\chi(k)$  spectra at Zn K edge of ZIF-7 electrode without applied voltage; (f) EXAFS  $k^3\chi(R)$  spectra and fitting results at Zn K edge of ZIF-7 electrode without applied voltage

子充当了空间电荷层中的静态电荷中心，使得体系内的电荷平衡主要依靠对阴离子的迁移与重新分布

来实现。这一状态从根本上改变了器件内部的离子传输路径与整体动力学：阴离子的输运受到孔道内

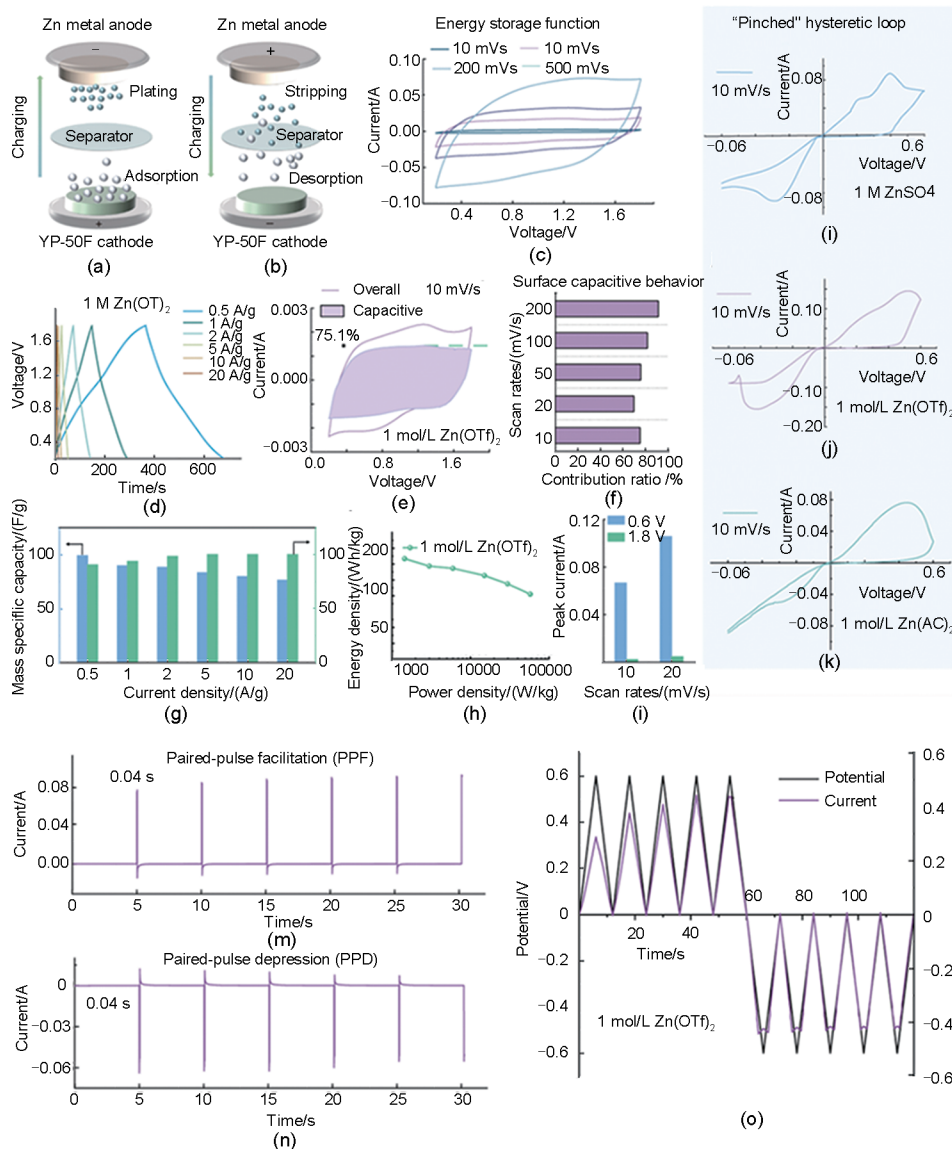


图8 锌离子电容器流体忆阻器的储能与忆阻功能；(a) (b) 锌离子电容器的储能工作机制示意图；(c) 基于  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  电解质的ZIC-FM的循环伏安曲线；(d) 基于  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  电解质的ZIC-FM的恒电流充放电曲线；(e) 基于  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  电解质，在  $10 \text{ mV/s}$  扫描速率下ZIC-FM的电容贡献率；(f) 基于  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  电解质的ZIC-FM的电容贡献率分析；(g) ZIC-FM在不同电流密度下的质量比容量与库仑效率；(h) ZIC-FM的拉贡图；(i)、(k) 在扫描速率为  $10 \text{ mV/s}$  的三角波电压下，ZIC-FM的  $I$ - $V$  曲线；(j) 在  $-0.6 \sim 0.6 \text{ V}$  和  $0.2 \sim 1.8 \text{ V}$  电压区间内， $I$ - $U$  曲线的最大峰值电流；(m) (n) 在电压脉冲序列下的电流响应，其中脉冲电压为  $\pm 0.6 \text{ V}$ ，脉冲间隔时间为  $5 \text{ s}$ ，脉冲施加时间为  $0.04 \text{ s}$ 。电解质为  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$ ；(o) 在恒定极性电压脉冲下离子电流的演化。连续的施加正（负）脉冲导致电流增加（减少）。电解质为  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  [56]

Fig. 8 Energy storage and memristive function of zinc ion capacitor-based fluidic memristor; (a) (b) Energy storage working mechanism diagram of zinc ion capacitor; (c) CV curves of ZIC-FM based on  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$ ; (d) GCD curves of ZIC-FM based on  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$ ; (e) The capacitive contribution of the ZIFC based on  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  at a scan rate of  $10 \text{ mV/s}$ ; (f) Capacitive contribution of ZIC-FM based on  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  electrolytes; (g) Mass specific capacity and coulombic efficiency of ZIC-FM at different current densities; (h) Ragone plot of ZIC-FM; (i), (k)  $I$ - $V$  curves of ZIC-FM under a triangle wave with a scan rate of  $10 \text{ mV/s}$ ; (j) The maximum peak current of the  $I$ - $U$  curve at voltage interval bits of  $-0.6 \sim 0.6 \text{ V}$  and  $0.2 \sim 1.8 \text{ V}$ ; (m) (n) Current responses under voltage pulse train (the pulse voltage is  $\pm 0.6 \text{ V}$  and the pulse interval time is  $5 \text{ s}$ ) with a pulse application time of  $0.04 \text{ s}$ . Electrolyte,  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$ ; (o) Evolution of ionic current (purple) under constant polarity (grey) voltage pulses. Successive positive (negative) pulses lead to an increase (decrease) in the current. Electrolyte,  $1 \text{ mol/L Zn (OTf)}_2$  [56]

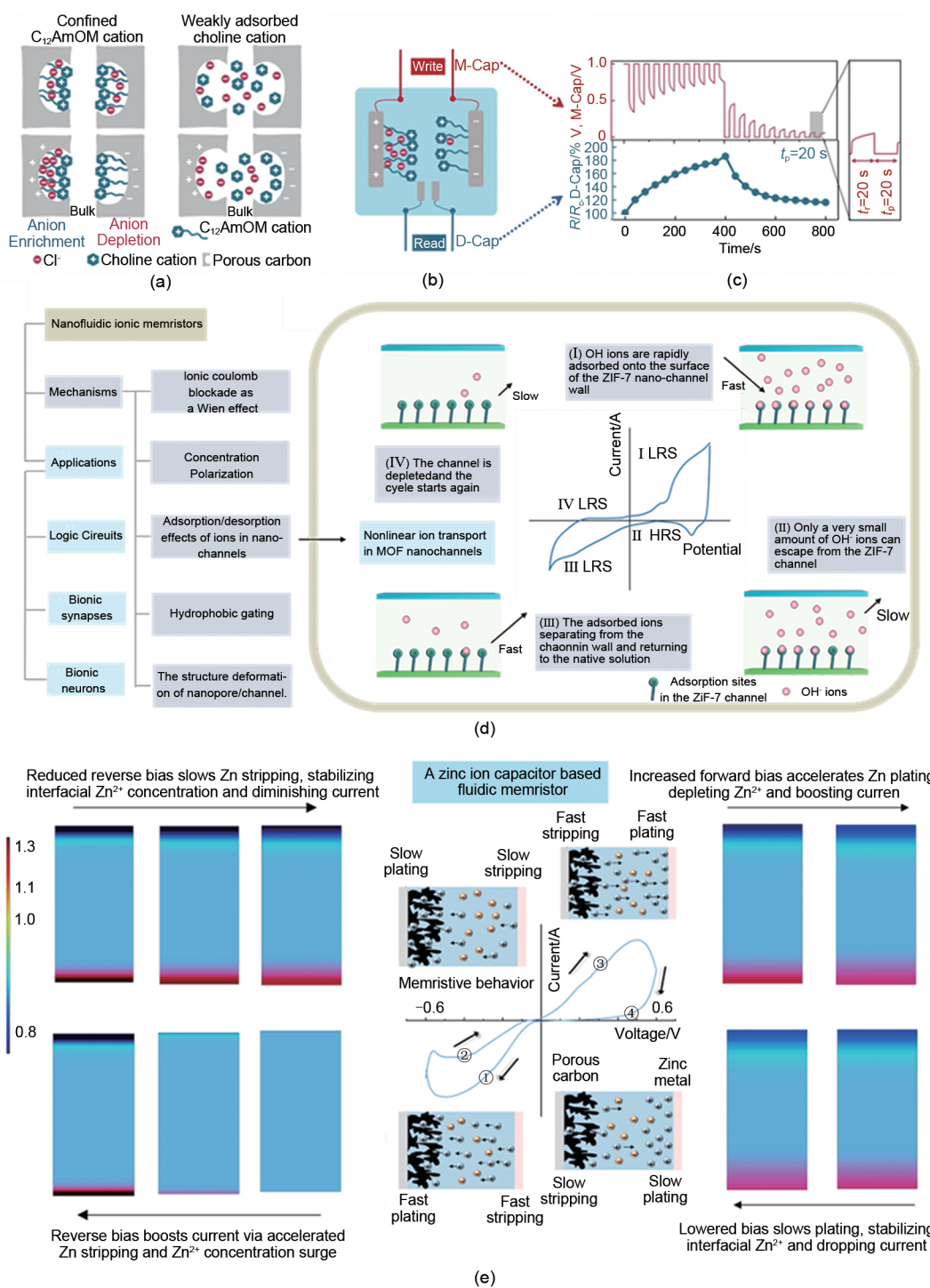


图 9 (a) 强吸附与弱吸附导致的离子相互作用差异示意图; (b)  $C_{12}AmOMCl$  电解质中的四端离子忆阻器示意图; (c) 在  $0.1 \text{ mol/L } C_{12}AmOMCl$  电解质中, D-Cap 器件在施加至 M-Cap 的电压脉冲序列期间的电阻保持率变化; (d) 基于纳米通道中离子吸附/脱附效应的超级电容器忆阻器非线性离子传输示意图; (e) 锌离子超级电容器基流体忆阻器中锌电极表面  $Zn^{2+}$  分布变化的有限元模拟<sup>[18, 55-56]</sup>

Fig. 9 (a) Schematic of ionic interaction differences induced by strong vs. weak physisorption; (b) Diagram of a four-terminal ionic memristor in  $C_{12}AmOMCl$  electrolyte; (c) Change in the resistance retention of the D-Cap device during a voltage pulse train applied to the M-Cap in  $0.1 \text{ mol/L } C_{12}AmOMCl$  electrolyte; (d) Nonlinear ion transport in supercapacitor memristors based on ion adsorption/desorption in nanochannels; (e) Finite element simulation of  $Zn^{2+}$  distribution variation on the zinc electrode surface in zinc-ion supercapacitor-based fluidic memristors<sup>[18, 55-56]</sup>

静电场分布及可用空间的双重调制,从而在宏观电流-电压响应上表现出迟滞与记忆效应,即典型的忆阻行为[图9(c)]。

“疏水-静电协同吸附”所诱导的不可逆限域效应,是实现非易失性电阻态切换的物理本质。具体而言,具有长烷基链的生物活性阳离子(如 $C_{12}AmOM^+$ )在电场驱动下进入纳米多孔碳电极后,其疏水烷基链与碳孔壁之间发生强烈的疏水相互作用,叠加静电吸引,使得阳离子被牢固限域于孔道内部,形成永久性固定的正电荷中心。这一限域效应从根本上改变了器件的电荷平衡机制:在初始状态下,阳离子参与双电层的建立与电荷运输;而一旦被不可逆吸附后,后续的电荷补偿过程则主要由氯阴离子在孔道内外的可逆迁移主导。由此,阴离子的输运行为受到固定阳离子所形成的局域静电场以及孔道几何约束的双重调控。在正向极化条件下,阴离子向孔内迁移需克服固定正电荷的库仑作用,同时受限于孔道结构;在反向极化或撤去电压后,阴离子的迁出同样受到上述因素的限制,导致其浓度分布在每个电脉冲周期后无法完全恢复至初始状态。这种由阳离子固定引发的阴离子输运动力学的不对称性和路径依赖性,进而在宏观电学响应中表现为显著的电流-电压迟滞行为。换言之,正是由于阳离子在碳孔道内的不可逆限域,重构了阴离子的输运路径与动力学对称性,才使得该类全碳电容型器件具备了典型的忆阻特性。

该机制的启示在于,通过理性设计离子的化学结构(如亲水头基种类、疏水烷基链长度及支化度等),来精确调控其与特定电极表面之间的静电、疏水及空间相互作用强度,进而实现对其吸附动力学、限域状态及最终忆阻特性的编程。这为基于“离子工程”的超级电容器忆阻器设计提供了明确的物理化学指引。

#### 4.2 离子吸附/脱附滞后机制

该机制的核心在于纳米限域空间中离子嵌入与脱出过程所表现出的动力学能垒不对称性[图9(d)]。这一特性在MOF基超级电容器忆阻器中得到了典型体现<sup>[9]</sup>。以ZIF-7为例,其高度规整的亚纳米孔道对水合OH<sup>-</sup>离子的传输构成了强烈的几何约束。在正向偏压驱动下,OH<sup>-</sup>离子受电场力作用可相对快速地嵌入孔道,并与框架中的Zn<sup>2+</sup>位点发生配位或强吸附,此过程能垒较低,对应较高的离子电导

与宏观低阻态。然而,当电压撤除或施加反向偏压时,OH<sup>-</sup>离子从结合位点脱附并迁出孔道所需克服的能垒显著增高,导致其动力学过程异常缓慢,宏观上表现为极低的电流响应与高阻态。这种嵌入与脱附速率的巨大差异,本质上源于限域环境下离子/骨架相互作用的非线性特征:离子在孔道内与活性位点的结合通常伴随显著的结合自由能下降,使其处于亚稳态或稳态;而脱附过程则需额外克服由静电作用、空间位阻及溶剂化重组共同构成的高活化能垒。这种动力学的迟滞直接导致了电导状态对电压扫描历史的高度依赖性,从而在电流/电压特性上形成“8”字型的迟滞回线。

OH<sup>-</sup>在ZIF-7纳米孔道中的非线性输运行为,本质上源于其嵌入与脱附过程中高度不对称的动力学特性。首先,当OH<sup>-</sup>在正向偏压驱动下进入ZIF-7孔道后,会与骨架中的Zn位点形成稳定的配位键,XAFS分析显示Zn的价态虽保持+2不变,但EXAFS拟合结果表明Zn-N/O配位键长缩短、配位数从3.1增至3.4,证实了配位作用的增强;这一静电与轨道重叠的复合作用使OH<sup>-</sup>被牢固锚定于孔道内,脱附时需首先打破该稳定构型,其活化能可达数百毫电子伏特。与此同时,ZIF-7高度规整的亚纳米孔道(孔径约0.29 nm)与OH<sup>-</sup>的动力学直径高度匹配,形成了近乎“分子筛”级别的几何约束:离子嵌入时需部分脱除水合鞘层以适应狭窄空间,而脱附时则需克服孔道内壁有机配体与咪唑环施加的严格取向限制,任何偏离最优迁移路径的尝试都将面临显著的排斥能。更重要的是,OH<sup>-</sup>在孔道内处于部分去溶剂化状态,吸附于Zn位点后形成亚稳态的局域溶剂化结构,脱附时需打破这一构型并逐步重建完整水合鞘层,该过程涉及水分子的重排与氢键网络的断裂重组,其动力学弛豫时间可达微秒至毫秒量级,远高于电子转移的纳秒尺度。这三重能垒并非独立作用,而是相互耦合、协同增强:静电配位作用使OH<sup>-</sup>被牢固锚定,空间位阻限制了离子脱附的几何路径,溶剂化重组则进一步延缓了离子迁出后的状态恢复。这种复合效应导致OH<sup>-</sup>脱附过程的活化能显著高于嵌入过程,形成高度不对称的离子输运动力学。正是这种“嵌入易、脱附难”的特征,使得离子浓度分布在每个电压周期后无法瞬时恢复,从而在器件的宏观电流-电压响应中产生显著的迟滞行为,即典型的忆阻特征。

该机制不仅揭示了碳材料孔道中离子输运与存储的动力学不对称原理，也为通过精确调控孔道化学环境与离子/宿主相互作用来设计超级电容器忆阻器提供了关键的理论依据。

#### 4.3 不对称金属离子沉积/剥离机制

在锌离子电容器基流体忆阻器中， $Zn^{2+}$ 在碳电极纳米孔道内经历可逆的沉积（还原为 $Zn^0$ ）与剥离（氧化为 $Zn^{2+}$ ）过程，其动力学行为表现出强烈的非线性与电压极性依赖<sup>[6]</sup>。具体而言，沉积过程（负偏压）涉及 $Zn^{2+}$ 向电极/电解质界面的迁移、部分去溶剂化、在碳表面的异相成核以及随后的金属生长，这些步骤在纳米限域环境中均受到空间约束与界面能垒的显著影响，整体动力学较为缓慢，并可形成结构受限的金属锌或氧化锌沉积相。而剥离过程（正偏压）则对应于沉积相的氧化溶解，其反应路径、活化能垒及动力学速率与沉积过程存在本质差异。

这种在纳米限域空间内由电压极性调控的沉积/剥离反应，其正向偏压与反向偏压反应路径的动力学不对称性，直接导致电流/电压响应出现显著迟滞与扫描历史依赖，从而实现电阻态的可控切换[图9(e)]。基于该机制，器件可成功模拟包括短期增强、长期增强及尖峰时序依赖可塑性等神经突触行为，展现出其在神经形态计算中的应用潜力。

基于图9(e)所示的有限元模拟与实验*I-V*曲线四阶段分析，本研究系统揭示了限域空间内离子动态分布与器件忆阻行为之间的内在关联，阐明了其动力学本质。4个阶段相互衔接，构成一个完整的动力学循环，其核心物理特征在于离子分布状态的弛豫时间远大于电荷响应时间：电荷转移过程可在纳秒至微秒尺度内完成，而离子浓度梯度的建立与消散则需要毫秒至秒量级。这一时间尺度的显著差异是忆阻行为的根本起源，它使得器件的电导状态不仅取决于当前瞬时电压，更依赖于前序阶段离子分布的历史状态。通过将*I-V*曲线的每一特征段与离子动态分布精确关联，本研究不仅从现象层面描述了器件的忆阻行为，更从离子输运动力学角度阐明了其内在机制，即 $Zn^{2+}$ 在碳孔道内沉积/剥离路径的动力学不对称性所引发的离子浓度迟滞效应。4阶段分析具体如下：①负向扫描段（0 V→-0.6 V）：负偏压下， $Zn^{2+}$ 向碳孔道内快速迁移，在纳米限域中部分去溶剂化后还原沉积为金属锌（ $Zn^{2+}+2e^-$ →

$Zn^0$ ）。有限元模拟显示，此阶段孔道内 $Zn^{2+}$ 浓度急剧下降，界面浓度梯度达最大值，驱动离子由体相向孔内扩散。*I-V*曲线表现为电流绝对值随电压增大而迅速上升，呈现典型“导通”特征。②负向回扫段（-0.6 V→0 V）：电场驱动力减弱，电镀速率降低。孔道内沉积锌保持稳定，但体相 $Zn^{2+}$ 因前期消耗导致扩散层增厚、供给速率下降。模拟显示孔道入口处浓度梯度趋缓，离子通量减小。*I-V*曲线电流绝对值单调下降但速率较缓，反映动力学从电化学极化控制向浓差极化控制的过渡。③正向扫描段（0 V→+0.6 V）：电压反转驱动沉积锌发生氧化剥离（ $Zn^0$ → $Zn^{2+}+2e^-$ ）， $Zn^{2+}$ 从碳孔道迁出并向锌电极表面沉积。模拟显示碳孔道内 $Zn^{2+}$ 浓度迅速回升，锌电极表面因沉积消耗形成由碳电极指向锌电极的浓度梯度。*I-V*曲线正向电流随电压快速上升，但上升速率与第一阶段存在差异，源于剥离反应需克服晶格能及界面电荷转移能垒。④正向回扫段（+0.6 V→0 V）：剥离驱动力减弱，离子迁移速率下降。碳孔道内金属锌基本剥离完毕，但前期产生的 $Zn^{2+}$ 浓度峰值尚未完全弛豫。模拟显示主要动力学过程为离子重新分布， $Zn^{2+}$ 从局部高浓度区向低浓度区扩散至均匀分布。*I-V*曲线电流随电压回扫逐渐衰减至稳态，反映了离子浓度弛豫的缓慢动力学。

综上所述，前述三种机制虽在表现形式与具体载体上各异，但其物理核心均在于利用纳米限域环境对离子传输与反应动力学进行调控。限域效应不仅强化了离子/离子、离子/电极之间的静电、疏水及化学相互作用，更通过空间约束调控了离子传输，从而创造出非线性、弛豫性强、具备记忆功能的电荷输运行为。这正是超级电容器能够超越传统储能角色，实现忆阻与类脑信息处理功能的物理原因。

## 5 关键材料平台的设计与调控

实现高性能超级电容器忆阻器的关键在于电极材料与电解质离子的协同设计，以构建理想的离子限域传输环境。电极材料设计上，全碳基体系利用活性炭高比表面积与负电表面，调控孔道化学实现阳离子强吸附限域；MOF基体系借助ZIF-7亚纳米孔道尺寸约束，对OH<sup>-</sup>施加几何限制，实现电压门控吸附/脱附动力学不对称；锌离子电容器以多孔碳（YP-50F）为正极，其丰富孔道为 $Zn^{2+}$ 沉积/剥离提供限域空间。电解质离子调控上，长链季铵盐

疏水性设计增强协同吸附；MOF体系中OH<sup>-</sup>与Zn位点可逆配位实现嵌入快、脱附慢的非对称动力学；锌离子体系调控Zn<sup>2+</sup>溶剂化结构与去溶剂化能垒，操纵沉积/剥离速率差异。上述进展表明，超

级电容器忆阻器的核心设计策略在于：通过电极孔道结构与离子特性的协同匹配，在纳米限域空间内构筑离子传输的动力学不对称性，实现储能与记忆功能的本征融合。

表1 典型超级电容器忆阻器的材料体系、工作机制与性能对比

Table 1 Comparison of material systems, working mechanisms, and performance of representative supercapacitor-memristors

器件类型	电极材料	电解质/活性离子	忆阻机制	关键性能指标	神经形态功能
全碳基离子忆阻器	活性炭 (ROX 0.8)	C <sub>12</sub> AmOMCl (长链季铵盐)	疏水/静电协同吸附诱导的阳离子不可逆限域	开关比: 约85% (电阻变化率) 保持时间: >4000 s	非易失性电阻态切换
MOF基超级电容器忆阻器	ZIF-7// YP-50F	KOH (OH <sup>-</sup> )	OH <sup>-</sup> 在ZIF-7亚纳米孔道内的吸附/脱附动力学不对称 (嵌入快、脱附慢)	开关比: 5349 保持时间: >25000 s	遗忘/再学习/遗忘的过程
锌离子电容器流体忆阻器	YP-50F //Zn	Zn (OTf) <sup>+</sup> (Zn <sup>2+</sup> )	Zn <sup>2+</sup> 在碳孔道内的沉积/剥离路径动力学不对称, 引发离子浓度迟滞	比容量: 98.9 F/g 能量密度: 126.75 Wh/kg	配对脉冲易化/抑制学习-遗忘动态模拟

### 5.1 多孔碳材料

多孔碳材料 (如活性炭、碳纳米管、石墨烯等) 以其高比表面积、优异导电性、可调的孔道结构与良好的化学稳定性, 构成了当前超级电容器忆阻器的电极材料体系。对其性能的精准调控主要围绕孔径分布与表面化学两个维度展开。孔结构调控是决定离子传输选择性与动力学的核心。其中, 微孔 (<2 nm) 通过尺寸筛分效应可实现离子的选择性输运 (如部分器件中观察到的离子二极管行为), 而介孔 (2~50 nm) 则为离子的快速迁移及电沉积/溶解等体相反应提供了通道。构建微/介孔分级结构, 可协同优化离子的筛分选择性与快速运输能力。表面化学功能化则通过引入含氧、氮等官能团, 精准调控碳材料的表面电位与润湿性, 从而改变其与电解质离子间的静电相互作用和化学亲和力。例如, 赋予碳表面负电性可特异性促进阳离子的界面富集, 为基于“疏水-静电协同吸附”的忆阻机制创造必要条件。这些设计原则已在相关研究中得到充分验证: 在基于生物活性离子的忆阻器中, 采用具有宽孔径分布的活性炭 (如ROX 0.8) 成功实现了对不同烷基链长季铵阳离子的限域与近乎不可逆吸附<sup>[55]</sup>; 在锌离子电容器流体忆阻器中, YP-50F活性炭则因其丰富的孔道结构, 为Zn<sup>2+</sup>的不对称沉积/剥离反应提供了充足的活性位点与传导路径<sup>[56]</sup>。

### 5.2 金属/有机框架

金属/有机框架材料凭借其明确可调的晶体结构、均一的纳米孔道及高度可设计的化学微环境,

成为在分子尺度研究离子限域传输机制及构筑超级电容器忆阻器的理想模型体系<sup>[18]</sup>。通过对金属节点与有机配体的理性选择与组装, 可实现对金属/有机框架孔道尺寸、形状及内部化学性质的精准调控, 从而赋予材料对特定离子的高通量选择性传输或动力学调制能力。以ZIF-7为例, 其约0.3 nm的精确孔道尺寸与水合OH<sup>-</sup>离子动力学直径高度匹配, 对OH<sup>-</sup>在孔道内的传输产生了强烈的空间限域与电压门控的筛分效应。部分MOF材料还具备电场刺激响应特性, 其框架结构或孔道化学状态可随外加电场发生动态、可逆的转变, 这为开发具备自适应响应能力的超级电容器忆阻器提供了独特的材料基础。研究实践证实, 以ZIF-7作为工作电极, 充分利用其孔道对OH<sup>-</sup>离子所表现出的、高度不对称的电压门控传输行为, 是实现器件高开关比非易失性忆阻效应的关键机制。

### 5.3 生物活性离子液体

生物活性离子液体作为电解质, 不仅承担了传统离子载体的角色, 其结构可精确设计的阴阳离子更成为调控器件功能的可编程“分子单元”。通过对阴阳离子结构的理性设计, 可实现从物理化学性质到神经形态行为的多维度精细调控: 阳离子结构, 特别是烷基链长度, 直接决定了其与疏水性碳孔壁之间的相互作用强度, 进而调控离子的吸附动力学与滞留状态, 最终主导器件的非易失性记忆特性。阴离子特性 (如OTf<sup>-</sup>、SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>等) 则通过影响中心金属离子 (如Zn<sup>2+</sup>) 的溶剂化结构

及界面去溶剂化能垒，显著改变电沉积/剥离的动力学路径与速率，从而实现对突触可塑性类型（如配对脉冲易化或抑制）的定向调控。此外，以天然产物（如薄荷醇）为骨架衍生的生物活性离子液体，兼具良好的生物相容性与固有的生物功能（如抗菌活性），为面向生物电子接口及植入式应用的忆阻系统开辟了新的材料路径<sup>[59]</sup>。这类电解质成功地将离子传输载体、界面相互作用调控因子及潜在的生物信息载体等多重功能集于一体。

基于上述认识，未来的材料设计范式将更加注重“电极孔道/离子对”的协同匹配与系统化设计。即针对目标离子传输机制（如吸附滞后、不对称沉积剥离等），需同步理性设计具有特定孔径、表面化学性质的电极材料，并配对以具备相应尺寸、疏水性、配位能力等结构特征的离子液体，从而在分子尺度上实现离子传输动力学的精准编程，最终达成对超级电容器忆阻器件性能的定向调控与功能优化。

## 6 挑战与未来展望

超级电容器忆阻器领域虽已取得显著进展，但其从实验室原型迈向实际应用仍面临一系列关键科学与技术挑战。在性能指标层面，当前器件的关键性能参数与实际应用需求之间仍存在显著差距：开关比普遍处于 $10^2\sim 10^3$ 量级，保持特性从 $10^2\text{ s}$ 到 $10^4\text{ s}$ 不等，而神经形态计算等目标应用场景通常要求 $10^4\text{ s}$ 以上的稳定保持时间。在阵列一致性层面，器件间的性能均一性是构建大规模集成阵列的前提条件，然而目前基于纳米孔道的忆阻器件普遍存在孔径分布不均所导致的性能离散问题，严重制约了阵列化集成与可靠运行。从更深层次的机制理解来看，对纳米限域空间内离子非线性传输与存储机制的微观认知尚不深入。现有研究多依赖宏观电学性能表征与分析，而离子在复杂孔道内的实时空间分布、动态溶剂化结构演变及其与电极表面活性位点的精确作用路径等重要微观信息，仍缺乏有效的原位观测技术与定量描述手段。此外，器件的长期稳定性与运行可靠性问题亦较为突出：在基于电化学反应的体系中，电极材料在循环过程中的结构演变、不可逆副反应以及电解质分解等现象，会严重影响器件的使用寿命与性能一致性；对于采用生物活性离子的体系，其长期化学稳定性与生物相

容性也需要系统的评估与验证。最后，现有研究大多集中于单器件性能的展示，而如何实现器件的高密度、高可靠性平面集成，进而构建复杂的离子逻辑电路或大规模神经形态网络，在微纳加工工艺兼容性、单元间串扰抑制以及信号的高效读取与控制等方面，均存在显著的技术瓶颈。

为应对上述挑战，未来的材料创新需着重发展性能更优、兼容性更强的新体系。一方面，应致力于开发在宽电压窗口及多样化电解质环境中兼具优异化学与电化学稳定性的新型晶态多孔材料，如具备高稳定性的金属/有机框架及共价有机框架材料，以构建耐久性更强的超级电容器忆阻器。另一方面，可受生物离子通道的精巧结构与功能启发，设计并制备集电压门控、离子整流、记忆存储等功能于一体的仿生智能纳米孔/纳米通道膜材料。同时，需要着力开发兼具高离子电导率、宽电化学稳定窗口、特定离子选择性以及外界刺激响应特性的“智能电解质”，从而实现对离子传输与反应行为的动态、精准调控。

实现从单器件到离子集成电路的跨越是本领域走向应用的关键环节，这需要在电路与系统集成层面取得实质性突破。在系统集成层面，本文系统梳理了3大核心挑战并提出了相应解决思路：①液相/凝胶电解质环境与现有微纳加工工艺的兼容性问题，需开发适用于湿法环境的封装技术与界面工程策略；②器件间的串扰抑制策略，可通过引入隔离结构或优化阵列布局来降低相邻单元的相互干扰；③与CMOS读取电路的电平匹配与接口设计，需要针对忆阻器件的非线性响应特性，开发专用的外围读取与写入电路架构。在系统架构上，应探索超级电容器忆阻器与传统半导体器件之间的接口与混合集成方案，构建异质融合系统。在算法与计算层面，需针对超级电容器忆阻器阵列的动态响应、非线性及记忆特性，开发适配的新型类脑计算架构，以实现基于离子输运的存算一体化与低功耗信息处理。

在展望方向层面，创新性地提出“智能储能单元”这一概念，即未来超级电容器忆阻器有望突破单一储能器件的功能边界，通过集成能量管理、环境感知、信息存储与处理等多重功能，成为具备自主响应能力的智能微系统。展望未来，超级电容器忆阻器作为能源储存与信息技术深度融合的前沿交

叉方向,有望通过材料、机制、器件及系统各层面的持续协同创新,最终催生出兼具高效能量管理、环境信息感知、数据存储与并行处理能力的“智能储能单元”,从而为物联网边缘节点、植入式生物电子器件及下一代类脑计算系统等领域带来变革性的技术突破。

## 7 结 语

超级电容器忆阻器的兴起,标志着电化学储能与神经形态计算两大领域深度融合,推动了离子电子学向一个活跃的前沿分支发展。本文系统回顾了该领域从概念形成到器件集成的演进脉络:研究最初源于对超级电容器中“离子限域传输”行为的深入认识,随后通过对多孔碳、金属/有机框架等电极材料的精细调控,以及对生物活性离子液体等功能电解质的理性设计,成功在单一器件中实现了电容性储能与忆阻性记忆功能的本征融合。其核心物理机制,无论是疏水/静电协同吸附、离子选择性格点吸附与脱附滞后,还是离子不对称沉积/剥离过程,均可归纳于“纳米限域空间内离子非线性传输”这一统一的理论框架。基于此研制的器件已成功模拟出包括配对脉冲易化(PFF)、配对脉冲抑制(PPD)以及短期可塑性(STP)在内的多种生物突触行为,为构建高能效类脑计算硬件提供了器件基础。

然而,该领域从实验室原型迈向实际应用仍面临多重挑战:对限域离子传输微观机制的深入理解尚不充分、器件在长期循环中的化学与结构稳定性有待提升以及实现高密度、高可靠性集成系统所涉及的工艺与架构难题,均为当前亟需解决的关键科学问题。展望未来,突破方向在于多层次的协同创新:在材料层面,需发展兼具高稳定性、环境响应性与生物相容性的新材料体系;在集成与系统层面,应着力开发兼容的微纳加工工艺,探索离子/电子混合的异质集成架构,并设计与之匹配的新型计算范式。通过材料、机制、器件到系统层面的持续努力,超级电容器忆阻器有望超越传统储能单元的功能边界,发展为集能量管理、信息感知、存储与处理于一体的新一代“智能储能单元”,从而为离子电子学、电容计算架构、植入式生物电子及先进神经形态计算等领域提供具有变革意义的技术路径。

## 参 考 文 献

- [1] WU J Z. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10821-10859.
- [2] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z F, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17105. DOI:10.1038/nenergy.2017.105.
- [3] LI S F, ZHANG Y, LIU N S, et al. operando revealing dynamic reconstruction of NiCo carbonate hydroxide for high-rate energy storage[J]. *Joule*, 2020, 4(3): 673-687. DOI: 10.1016/j.joule.2020.01.018.
- [4] TANG P, TAN W Y, DENG G Y, et al. Understanding pseudocapacitance mechanisms by synchrotron X-ray analytical techniques[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(4): e12619. DOI:10.1002/eem2.12619.
- [5] SIMON P, GOGOTSI Y, DUNN B. Where do batteries end and supercapacitors begin?[J]. *Science*, 2014, 343(6176): 1210-1211. DOI:10.1126/science.1249625.
- [6] ZHONG C, DENG Y D, HU W B, et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(21): 7484-7539.
- [7] AUGUSTYN V, COME J, LOWE M A, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 518-522. DOI:10.1038/nmat3601.
- [8] GAO P, METZ P, HEY T, et al. The critical role of point defects in improving the specific capacitance of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14559. DOI:10.1038/ncomms14559.
- [9] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6037): 1537-1541. DOI:10.1126/science.1200770.
- [10] DOU Q Y, PARK H S. Perspective on high-energy carbon-based supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2020, 3(3): 286-305. DOI:10.1002/eem2.12102.
- [11] TANG P, JING P W, TAN W Y, et al. Ion-confined transport supercapacitors: The encounter with energy electronics[J]. *Materials Today*, 2024, 74: 187-202. DOI: 10.1016/j.mat.2024.02.009.
- [12] TANG P, YAN X B. Supercapacitor-based ionic computing devices: A vision for future fluidic iontronics[J]. *APL Energy*, 2024, 2(4): 040401. DOI:10.1063/5.0251914.
- [13] GOSWAMI S, PRAMANICK R, PATRA A, et al. Decision trees within a molecular memristor[J]. *Nature*, 2021, 597(7874): 51-56. DOI:10.1038/s41586-021-03748-0.
- [14] STRUKOV D B, SNIDER G S, STEWART D R, et al. The missing memristor found[J]. *Nature*, 2008, 453(7191): 80-83.
- [15] NOY A, DARLING S B. Nanofluidic computing makes a splash[J]. *Science*, 2023, 379(6628): 143-144. DOI: 10.1126/science.adf6400.
- [16] XU G H, ZHANG M L, MEI T T, et al. Nanofluidic ionic memristors

- [J]. ACS Nano, 2024: acsnano. 4c06467. DOI: 10.1021/acsnano.4c06467.
- [17] QIAN H, WEI D, WANG Z L. Bionic iontronics based on nano-confined structures[J]. Nano Research, 2023, 16(9): 11718-11730. DOI:10.1007/s12274-023-5705-z.
- [18] TANG P, JING P W, LUO Z Y, et al. Constructing a supercapacitor-memristor through non-linear ion transport in MOF nanochannels[J]. National Science Review, 2024, 11(10): nwae322. DOI:10.1093/nsr/nwae322.
- [19] CHOI C, ASHBY D S, BUTTS D M, et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials [J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(1): 5-19. DOI: 10.1038/s41578-019-0142-z.
- [20] HUANG J, YUAN K, CHEN Y W. Wide voltage aqueous asymmetric supercapacitors: Advances, strategies, and challenges[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(4): 2108107. DOI:10.1002/adfm.202108107.
- [21] LIU J L, WANG J, XU C H, et al. Advanced energy storage devices: Basic principles, analytical methods, and rational materials design[J]. Advanced Science, 2018, 5(1): 1700322. DOI:10.1002/advs.201700322.
- [22] WEI C, FENG Z X, BAISARIYEV M, et al. Valence change ability and geometrical occupation of substitution cations determine the pseudocapacitance of spinel ferrite  $XFe_2O_4$  ( $X = Mn, Co, Ni, Fe$ ) [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(12): 4129-4133.
- [23] GITTINS J W, GE K K, BALHATCHET C J, et al. Understanding electrolyte ion size effects on the performance of conducting metal-organic framework supercapacitors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(18): 12473-12484.
- [24] WANG H W, ZHU C R, CHAO D L, et al. Nonaqueous hybrid lithium-ion and sodium-ion capacitors[J]. Advanced Materials, 2017, 29(46): 1702093. DOI:10.1002/adma.201702093.
- [25] ASBANI B, BUVAT G, FREIXAS J, et al. Ultra-high areal capacitance and high rate capability  $RuO_2$  thin film electrodes for 3D micro-supercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2021, 42: 259-267. DOI:10.1016/j.ensm.2021.07.038.
- [26] ZHU J H, TAI J, LIU T, et al. Emerging zinc-ion capacitor science: Compatible principle, design paradigm, and frontier applications [J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(4): 2403739. DOI: 10.1002/aenm.202403739.
- [27] CHMIOLA J, YUSHIN G, GOGOTSI Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer[J]. Science, 2006, 313(5794): 1760-1763. DOI: 10.1126/science.1132195.
- [28] DENG T, ZHANG W, ARCELUS O, et al. Atomic-level energy storage mechanism of cobalt hydroxide electrode for pseudocapacitors[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15194. DOI:10.1038/ncomms15194.
- [29] LIANG M X, WANG L, PRESSER V, et al. Combining battery-type and pseudocapacitive charge storage in  $Ag/Ti_3C_2T_x$  MXene electrode for capturing chloride ions with high capacitance and fast ion transport[J]. Advanced Science, 2020, 7(18): 2000621. DOI:10.1002/advs.202000621.
- [30] ZHANG Q N, LEVI M D, DOU Q Y, et al. The charge storage mechanisms of 2D cation-intercalated manganese oxide in different electrolytes[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(3): 1802707. DOI:10.1002/aenm.201802707.
- [31] WANG Z X, XU Z, HUANG H C, et al. Unraveling and regulating self-discharge behavior of  $Ti_3C_2T_x$  MXene-based supercapacitors [J]. ACS Nano, 2020, 14(4): 4916-4924.
- [32] GAO C, HUANG J C, XIAO Y K, et al. A seamlessly integrated device of micro-supercapacitor and wireless charging with ultrahigh energy density and capacitance[J]. Nature Communications, 2021, 12: 2647. DOI: 10.1038/s41467-021-22912-8.
- [33] ZHONG J, MENG J, YANG Z Y, et al. Shape memory fiber supercapacitors[J]. Nano Energy, 2015, 17: 330-338. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.08.024.
- [34] ZHANG E, FULIK N, HAO G P, et al. An asymmetric supercapacitor-diode (CAPode) for unidirectional energy storage [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(37): 13060-13065. DOI:10.1002/anie.201904888.
- [35] FENG J Z, WANG Y, XU Y T, et al. Construction of supercapacitor-based ionic diodes with adjustable bias directions by using poly(ionic liquid) electrolytes[J]. Advanced Materials, 2021, 33(31): 2100887. DOI:10.1002/adma.202100887.
- [36] TANG P, TAN W Y, LI F Z, et al. A pseudocapacitor diode based on ion-selective surface redox effect[J]. Advanced Materials, 2023, 35(10): 2209186. DOI:10.1002/adma.202209186.
- [37] MA H Y, LIANG J, QIU J, et al. A biocompatible supercapacitor diode with enhanced rectification capability toward ion/electron-coupling logic operations[J]. Advanced Materials, 2023, 35(25): 2301218. DOI:10.1002/adma.202301218.
- [38] GELLRICH C, SHUPLETSOV L, GALEK P, et al. A precursor-derived ultramicroporous carbon for printing iontronic logic gates and super-varactors[J]. Advanced Materials, 2024, 36(29): 2401336. DOI:10.1002/adma.202401336.
- [39] WANG D, YANG B F, ZHOU Z Y, et al. Reconfigurable CMOS-compatible supercapacitor-diode empowering computation efficiency for human-machine interaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(12): e202421913. DOI: 10.1002/anie.202421913.
- [40] LOCHMANN S, BRÄUNIGER Y, GOTTMANN V, et al. Switchable supercapacitors with transistor-like gating characteristics (G-cap)[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(19): 1910439. DOI:10.1002/adfm.201910439.
- [41] LI P L, BRÄUNIGER Y, KUNIGKEIT J, et al. Bioactive ion-based switchable supercapacitors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(50): e202212250. DOI: 10.1002/anie.202212250.
- [42] CHUA L. Memristor-the missing circuit element[J]. IEEE Transactions on Circuit Theory, 1971, 18(5): 507-519. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [43] ZHAO S F, RAN W H, LOU Z, et al. Neuromorphic-computing-

- based adaptive learning using ion dynamics in flexible energy storage devices[J]. *National Science Review*, 2022, 9(11): nwac158. DOI:10.1093/nsr/nwac158.
- [44] ISMAIL A, NAM G H, LOKHANDWALA A, et al. Programmable memristors with two-dimensional nanofluidic channels[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 7008. DOI: 10.1038/s41467-025-61649-6.
- [45] XIONG T Y, HE X L, XIE B Y, et al. A nanofluidic oscillating neuron [J]. *Nature Communications*, 2026, 17: 238. DOI:10.1038/s41467-025-66937-9.
- [46] NOH Y, SMOLYANITSKY A. Synaptic-like plasticity in 2D nanofluidic memristor from competitive bicationic transport[J]. *Science Advances*, 2024, 10(45): eadr1531. DOI:10.1126/sciadv.adr1531.
- [47] LING Y X, YU L J, GUO Z W, et al. Single-pore nanofluidic logic memristor with reconfigurable synaptic functions and designable combinations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(21): 14558-14565.
- [48] XIONG T Y, LI C W, HE X L, et al. Neuromorphic functions with a polyelectrolyte-confined fluidic memristor[J]. *Science*, 2023, 379(6628): 156-161. DOI:10.1126/science.adc9150.
- [49] EMMERICH T, TENG Y F, RONCERAY N, et al. Nanofluidic logic with mechano-ionic memristive switches[J]. *Nature Electronics*, 2024, 7(4): 271-278. DOI:10.1038/s41928-024-01137-9.
- [50] ROBIN P, KAVOKINE N, BOCQUET L. Modeling of emergent memory and voltage spiking in ionic transport through angstrom-scale slits[J]. *Science*, 2021, 373(6555): 687-691. DOI: 10.1126/science.abf7923.
- [51] ROBIN P, EMMERICH T, ISMAIL A, et al. Long-term memory and synapse-like dynamics in two-dimensional nanofluidic channels [J]. *Science*, 2023, 379(6628): 161-167. DOI: 10.1126/science.adc9931.
- [52] PAULO G, SUN K, DI MUCCIO G, et al. Hydrophobically gated memristive nanopores for neuromorphic applications[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 8390. DOI: 10.1038/s41467-023-44019-y.
- [53] TANG P, JING P W, LUO Z Y, et al. Modulating ionic hysteresis to selective interaction mechanism toward transition from supercapacitor-memristor to supercapacitor-diode[J]. *Nano Letters*, 2025, 25(13): 5415-5424.
- [54] SUN B, CHEN Y Z, XIAO M, et al. A unified capacitive-coupled memristive model for the nonpinched current-voltage hysteresis loop[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(9): 6461-6465. DOI:10.1021/acs.nanolett.9b02683.
- [55] LI P L, FEDER-KUBIS J, KUNIGKEIT J, et al. Bioactive ion-confined ultracapacitive memristors with neuromorphic functions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(51): e202412674. DOI:10.1002/anie.202412674.
- [56] TANG P, QIU Z C, ZHU Y H, et al. A zinc ion capacitor-based fluidic memristor[J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(6): e12592. DOI:10.1002/adma.202512592.