



多孔碳超级电容器储能机理研究进展

贾亚坤, 韦峥宁, 覃琪, 梁承林, 邢甫旭, 莫唐明

(广西大学石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 机械工程学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 双电层超级电容器因充放电速度快、功率密度高和循环寿命长等优势, 在电力电子、交通运输及国防军事等领域展现出广阔的应用前景。多孔碳材料凭借高比表面积、高电导率及低成本等特点, 成为当前最具商业价值的电极材料。多孔碳超级电容器通过在电压作用下吸附离子进入多孔电极内形成固液界面双电层, 实现储能。因此, 深入阐明多孔碳纳米限域空间中拓扑结构对离子传输与电荷储存机理的影响机制, 对于多孔碳电极的理性设计具有重要意义。基于此, 综述了多孔碳储能机理研究的最新进展, 重点探讨了分子动力学等理论模拟方法在电荷存储及离子传输机理研究中的重要作用, 特别强调了亚纳米孔电容反常增加、微孔碳充电速度随孔径振荡变化、介孔碳分工协作机制及分级多孔碳预存-协同传输机理等最新进展。最后, 指出未来研究应向实验约束电极模型构建、多尺度模拟方法发展、赝电容机理解析及数据驱动结构设计等方向推进。本文旨在深化对于多孔碳超级电容器储能机理的理解, 为高性能超级电容器的研发提供理论基础。

关键词: 超级电容器; 多孔碳; 分子动力学模拟; 电荷存储; 离子传输

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0217

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1779-18

Recent advances in understanding of energy storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors

JIA Yakun, WEI Zhengning, QIN Qi, LIANG Chenglin, XING Fuxu, MO Tangming

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Mechanical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Electric double-layer capacitors (EDLCs) have demonstrated broad application prospects in power electronics, transportation, and defense due to their fast charge-discharge rates, high power density, and long cycle life. Porous carbon materials, with their high specific surface area, excellent electrical conductivity, and low cost, have become the most commercially valuable electrode materials to date. In porous carbon supercapacitors, energy storage is achieved through the formation of an electric double layer at the solid-liquid interface as ions are adsorbed into the porous electrode under an applied voltage. Therefore, a thorough understanding of how the topology of confined nanoscale pores in porous carbon influences ion transport and charge storage mechanisms is crucial for the rational design of porous carbon electrodes. Based on this, this review summarizes the latest progress in

收稿日期: 2026-03-16; 修改稿日期: 2026-04-11。

基金项目: 国家自然科学基金 (52406226); 广西壮族自治区自然科学基金 (2025GXNSFBA069396); 广西青年科技人才托举工程 (2025YESSGX036); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室开放基金 (2024K009)。

第一作者: 贾亚坤 (2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为多孔碳超级电容器, E-mail: jiyakun2025@163.com; 通信作者: 莫唐明, 副教授, 研究方向为电化学储能器件, E-mail: motangming@gxu.edu.cn。

引用本文: 贾亚坤, 韦峥宁, 覃琪, 等. 多孔碳超级电容器储能机理研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1779-1796.

Citation: JIA Yakun, WEI Zhengning, QIN Qi, et al. Recent advances in understanding of energy storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1779-1796.

energy storage mechanisms of porous carbons, emphasizing the critical role of theoretical simulation methods, such as molecular dynamics, in investigating charge storage and ion transport mechanisms. Special attention is given to recent advances including anomalous capacitance enhancement in subnanometer pores, oscillatory variation of charging rates in microporous carbons with pore size, cooperative mechanisms in mesoporous carbons, and pre-storage-synergistic transport mechanisms in hierarchical porous carbons. Finally, it is suggested that future research should advance toward experimentally constrained electrode model construction, the development of multiscale simulation methods, elucidation of pseudocapacitive mechanisms, and data-driven structural design. This review aims to deepen the understanding of energy storage mechanisms in porous carbon supercapacitors and provide a theoretical basis for the development of high-performance supercapacitors.

Keywords: supercapacitors; porous carbon; molecular dynamics simulations; charge storage; ion transport

超级电容器（又称电化学电容器）是一种能够实现快速储存与释放能量的电化学储能装置^[1]。相较于常见的二次电池^[2]（如锂离子电池、钠离子电池），超级电容器具有更高的功率密度与更快的响应速度，在短时大功率、间歇性能源储存等方面展现出显著优势^[3]。根据储能机理的不同，超级电容器可分为双电层超级电容器和赝电容超级电容器。其中，双电层超级电容器通过离子吸附在电极/电解液界面处形成固液界面双电层以存储电荷，此过程不涉及氧化还原反应^[4]。这一物理机制使其具有高功率密度、长循环寿命等优势，已成为近年来电化学储能领域的研究热点。

多孔碳材料是一类具有丰富孔隙结构的碳基功能材料，凭借高电导率、高比表面积、高机械强度、强耐腐蚀性、低成本以及可调控孔结构等优点，成为目前双电层超级电容器最成熟的电极材料^[5]。依据国际纯粹与应用化学联合会的界定，多孔材料可根据孔径分为三类：微孔（ $<2\text{ nm}$ ）、介孔（ $2\sim 50\text{ nm}$ ）以及大孔（ $>50\text{ nm}$ ）。微孔碳具有高比表面积和高电导率的特点，能够实现较高的能量密度，成为商业超级电容器的主要选择^[6]。介孔碳具有均匀空隙与畅通的离子通道，可提升离子的扩散速率，展现出优异的倍率性能^[6]。分级多孔碳由微孔、介孔等不同尺寸的孔以分级的形式相互连接组成。这种高度贯通的分级结构有利于形成高效的离子传输网络，缩短了离子在微孔中的传输路径，因此加快了离子的传输速率^[7]。然而，各类多孔碳材料在实际应用中均有一定局限。例如，微孔碳由于孔道结构狭

窄迂曲，使得离子输运受限，导致功率密度下降^[8]；介孔碳因高度孔隙化的结构导致材料密度较低，限制了比体积性能^[9]；分级多孔碳中各级孔道结构设计不合理，可能导致部分孔道无法有效参与电荷存储，不利于电荷的高效储能^[7]。因此，深入阐明多孔电极内的电荷存储与离子传输机理，是设计兼具高能量高功率多孔碳超级电容器的理论基础。

近年来，研究人员借助核磁共振光谱^[10]、电化学石英晶体微天平^[11]、红外光谱^[12]、电化学阻抗谱^[13]以及散射方法^[14]等多种实验方法，从界面结构演化、电荷存储行为及离子传输动力学等多个方面表征电极-电解液体系，为理解充放电过程中的离子传输提供了重要信息。然而，由于多孔碳材料的复杂性与现有表征手段精度的局限性，现有实验技术仍难以在原子尺度上直接追踪离子运动轨迹。相对而言，以分子动力学模拟^[15]为代表的分子模拟方法能够捕捉电解液离子在多孔碳纳米限域下的动态行为，是研究离子传输的有力工具，有助于从微观层面深入揭示超级电容器的储能机理。基于对机理的理解，研究人员可以明晰离子在孔道中的动态传输路径，进而阐明离子传输动力学与孔径尺寸、孔道连通性及孔壁化学性质之间的内在关联，不仅有助于深化对多孔碳结构-超级电容器性能关系的认识，也为多孔碳电极的结构优化提供理论依据。

本文系统综述了目前多孔碳超级电容器的储能机理研究，重点总结了以分子动力学模拟为主的分子模拟方法在揭示微孔、介孔及分级多孔碳限域内电荷存储与离子传输机理方面的研究进展，并展望

未来研究方向，旨在全面阐述储能机理研究对高性能多孔碳电极结构设计的指导意义。

1 微孔碳储能机理研究进展

1.1 微孔纳米限域下电荷存储热力学机理研究

在2006年，Chmiola等^[16]和Raymundo-Piñero等^[17]研究发现，当多孔碳电极的孔径减小至亚纳米尺度（ $<1\text{ nm}$ ）时，电容出现反常增加趋势[图1(a)]。

他们的研究表明即使在孔径小于溶剂化离子尺寸的情况下，仍可实现有效电荷存储，这颠覆了亚纳米孔（sub-nanopore，孔径小于 1 nm 的孔）无益于储能的传统认知。后续研究进一步揭示当孔径与离子尺寸相匹配时，多孔碳电极的电容达到最大值^[20]。亚纳米孔电容的反常增加现象为超级电容器的优化设计带来新的希望，极大激发了研究人员对其储能机理的探索热情。

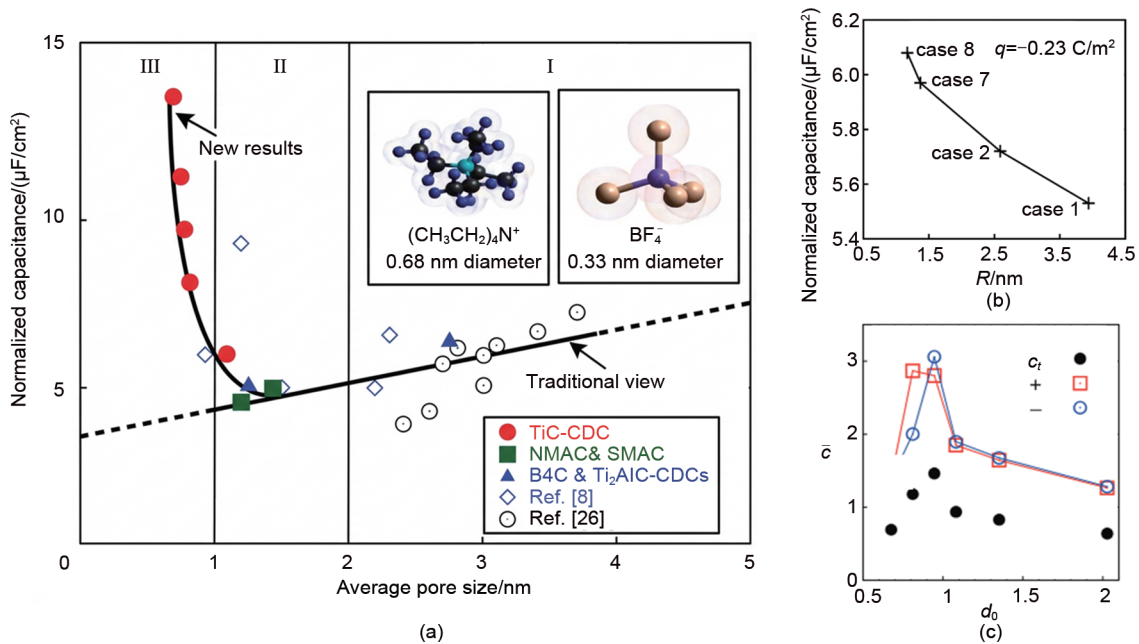


图1 (a) 碳化物衍生碳的归一化电容随平均孔径变化^[16]; (b) 归一化电容随孔径变化^[18]; (c) 不同直径碳纳米管中单位面积比电容随管径变化^[19]

Fig. 1 (a) Normalized capacitance of carbide-derived carbon as a function of average pore size^[16]; (b) Mass-specific capacitance as a function of average pore size^[18]; (c) Unit area specific capacitance as a function of tube diameter in carbon nanotubes of different diameters^[19]

Yang等^[18]对单壁碳纳米管阵列与有机电解液体系进行全原子分子动力学模拟，模拟计算的单电极质量比电容与实验中测量的碳化物衍生碳电极的电容值高度一致，且再现了电极比电容随孔径减小而增加，尽管增加幅度不如实验[图1(b)]。作者将其归因于纳米限域下离子分布的变化：随着孔径减小，受限的孔隙空间促使反离子（counter-ion，指电荷符号与电极表面电荷相反的离子）更紧密地排列在电极表面，使电荷密度更集中，增大了电极比电容。Shim和Kim^[19]的研究进一步证实了电极比电容随孔径反常增加现象[图1(c)]，这与Chmiola等^[16]的实验相吻合。模拟进一步表明，在亚纳米孔内，反离子呈现单层排列，且紧密地吸附于电极表面，

有效减小了双电层厚度，进而导致电容反常增加。然而，当孔径远小于离子尺寸时，离子无法进入孔内，导致电容反而降低。Kondrat和Kornyshev等^[21]通过平均场理论提出了“超离子态”的概念：在亚纳米限域环境中，离子间的静电排斥因孔壁的极化效应和屏蔽作用而被显著削弱，使离子能够以近无序的高密度形式紧密吸附在电极表面，从而增大电极电容。随后的巨正则蒙特卡罗模拟证实了他们的超离子态现象，并证实当孔径接近离子直径时，纳米孔的比面积电容大幅提高^[22]。

2011年，Feng等^[23]通过分子动力学模拟发现，微孔电极的电容随孔径变化呈现振荡趋势[图2(a)]：当孔径小于 0.7 nm 时，离子进入纳米孔的能垒随

孔径减小而增加,离子可及性便显著下降,导致电容减小;在0.7~1.0 nm区间内,纳米孔电容随孔径减小而增大,与实验结果一致^[16-17];当孔径大于1.0 nm时,纳米孔电容随孔径增大,表现出振荡特性。作者提出了“双电层干涉”理论解释电容振荡现象:开放表面上的双电层可以类比为空间上逐渐衰减的“波”,这种空间衰减的“波”可以通过在施加电势条件下纳米孔电极附近的离子数密度来表示。当涉及两个平行表面时,可以设想来自每个表面的双电层结构可能发生相长性或破坏性干涉。其中,相长性干涉能促进离子堆积,使得电容增加;而破坏性干涉则限制离子填充,导致电容减小。与此同时,Wu等^[24]发现当孔径处于0.75~1.26 nm时,电容随孔径变化呈现出明显的U形关系[图2(b)]。研究表明这种U形电容响应源于电极极化引起的静电屏蔽与纳米孔内离子分布结构之间的协同作用:在孔径小于0.9 nm时,阴阳离子在孔中心处形成单层紧密排列结构,使得电容增大;在0.9~1.1 nm区间内,离子分布趋于松散,电容变化平缓;当孔径大于1.1 nm时,阳离子与阴离子之间原有的接触离子对结构发生重构,促使电极界面的电荷分布发生变化,使得电容增加。在此基础上,Xing等^[25]指出亚纳米孔的电容增强主要源于电极极化过程中离子组成的重构:随着电极电势的升高,共离子(co-ion,指电荷符号与电极表面电荷相同的离子)逐渐从孔道内排出,而反离子在强静电屏蔽作用下仍能保持高局域密度,由此增强电极表面电荷与孔内反离子之间的空间分离程度。此外,作者进一步研究表明,由于离子的化学结构及离子与电极间的相互作用影响,电容增强在正、负极之间表现出明显的不对称性[图2(c)]。

Jiang课题组^[26]采用密度泛函理论预测了狭缝孔电容随孔径呈现振荡变化[图2(d)],并将其归因于狭缝孔中两侧孔壁双电层重叠所产生的干涉效应,这与Feng等^[23]提出的解释相似。随后,Jiang团队^[27]在有机电解液体系研究中发现,当孔径超过1.0 nm时,电容振荡现象基本消失。研究指出,这是由于极性溶剂分子的存在显著改变了狭缝孔内的双电层结构,从而削弱了干涉效应。值得注意的是,这种由孔壁双电层干涉效应引起的电容振荡变化现象并非仅出现于狭缝孔结构。Lian等^[28]提出了一种球壳模型,该模型能够同时考虑孔径大小和曲率效应对电容的影响。经典密度泛函理论研究表

明,当孔径与离子直径相当时,球壳电极电容随孔径呈现振荡变化。与前述狭缝孔电极的研究相似,这种振荡变化源于孔内双电层结构之间的相互干涉。而随着孔曲率的增加,这种干涉效应进一步增强,使得电容振荡更为显著。

然而,孔径并非决定电容的唯一因素,多孔碳的结构无序度、表面粗糙度以及离子限域程度等形貌特征同样对电容有显著影响。例如,Deschamps等^[29]采用非原位固体核磁共振技术,对比研究了两种孔径相近但结构有序度不同的活性炭材料。结果表明,相较于有序度较高的碳材料,结构更为无序的活性炭在充电过程中出现孔道“活化”现象,使原本难以进入的夹层空间变得可及,从而可容纳更多离子进入狭缝位点,显著提升了电荷存储能力。Forse课题组^[30]进一步测试了数十种活性炭材料的电化学性能,发现电容与传统孔结构描述符(如平均孔径、比表面积)无明显相关性。为此,他们提出“结构无序度”(Δ δ)作为表征纳米多孔碳材料局部结构有序性的关键参数,并证实碳材料的结构无序度越高,电容值越大[图3(a)]。这一工作在*Science*发表,引起了广泛关注。

上述实验工作充分表明,纳米孔的实际形貌对多孔碳材料的储能性能具有关键影响。然而,如何在分子模拟中构建能够反映真实复杂孔结构的多孔碳模型,仍然是当前面临的重要挑战。已有模拟工作通过在理想狭缝型电极表面引入粗糙度,探讨了其对电荷存储机制的影响。结果表明,当电极表面构筑出与离子尺寸相当的原子级粗糙纳米结构时,电极电容相比原子级平整表面可提高约50%^[33-35]。例如,Vatamanu等^[31]的分子动力学模拟研究发现,相较于原子级平整纳米孔,具有原子级粗糙结构的狭缝纳米孔表现出更高的归一化电容[图3(b)]。机理分析表明,在低电压和中等电压条件下,孔壁的粗糙边缘能够增强孔内共离子与反离子之间的空间分离;而在较高电压下,粗糙孔壁有助于维持更高的反离子局域密度,进一步提升体系的积分电容。

Salanne研究团队^[36]构建了具有真实复杂形貌的碳化物衍生碳电极模型,并采用恒电势分子动力学模拟方法研究了电极形貌对电容的影响,发现该电极的电容显著高于具有简单几何结构的平板石墨电极,并首次实现了与实验结果的定量吻合。与平板石墨电极界面相比,离子无法在纳米限域环境中

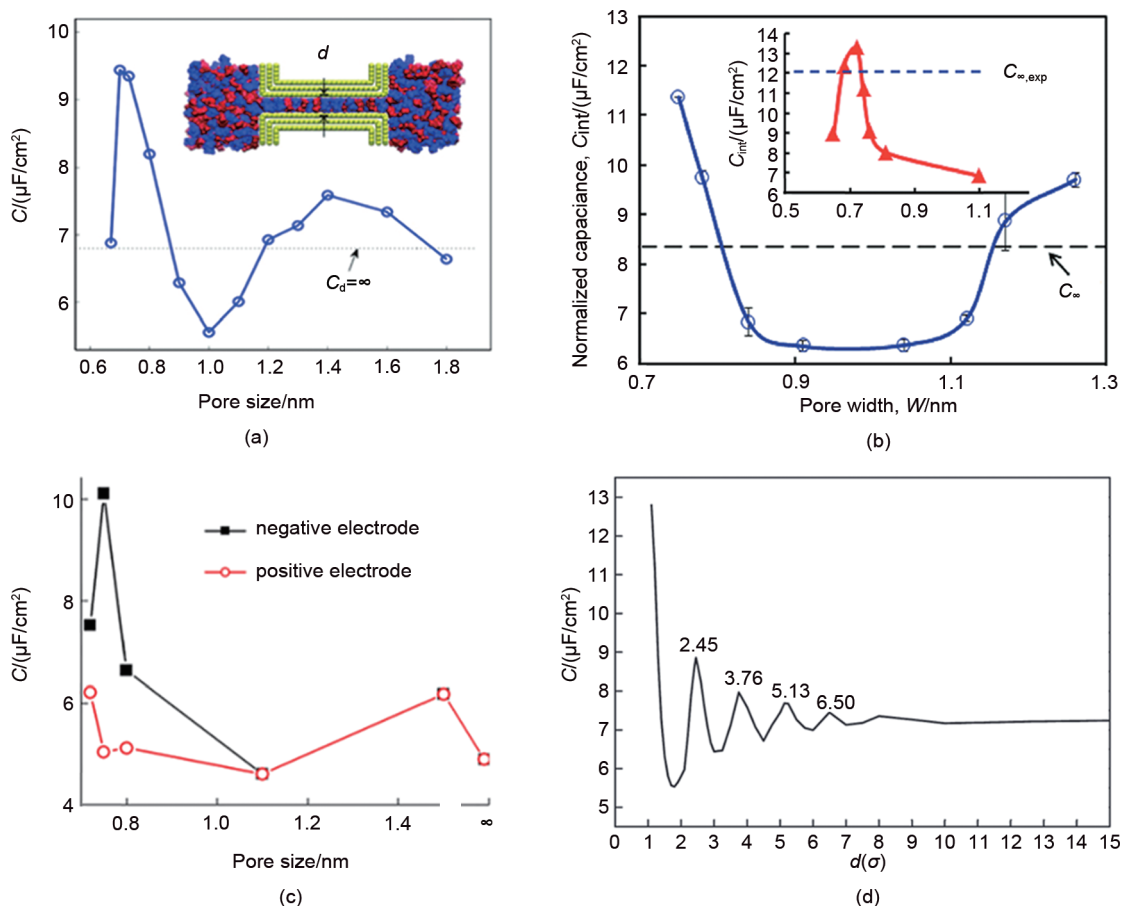


图2 (a) 狭缝孔中[EMIM][TFSI]离子液体电容随孔径变化^[23]; (b) 纳米孔中[EMIM][TFSI]离子液体归一化电容随孔径变化^[24]; (c) 负极和正极电容随孔径变化^[25]; (d) 纳米多孔电极的电容随孔径的变化^[26]。峰值位置以离子直径为单位标记 ($\sigma=0.5 \text{ nm}$)

Fig. 2 (a) Capacitance of ionic liquid [EMIM][TFSI] in slit pores as a function of pore size^[23]; (b) Normalized capacitance of [EMIM][TFSI] in nanopores as a function of pore size^[24]; (c) Capacitance of negative and positive electrodes as a function of pore size^[25]; (d) Capacitance of nanoporous electrodes as a function of pore size^[26]. Positions of peaks are marked in units of ion diameter ($\sigma=0.5 \text{ nm}$)

保持多层排列，而是呈现更紧凑的单层吸附特征，使得孔内离子能够更直接、高效地补偿电极电荷，有效抑制了界面过屏蔽效应。同时，吸附在多孔碳表面的离子距离电极碳原子更近，进一步缩短有效电荷分离距离，从而增大体系的电容。基于上述研究，Salanne 课题组^[36]进一步提出了描述离子被孔壁包围程度的“限域程度” (DoC) 参数。根据 DoC 值的高低，可将孔内环境划分为 4 种类型，对应离子在纳米孔中的 4 类吸附位点[图 3(c)]。在未施加电压时，溶剂分子优先吸附于高 DoC 值位点，而离子则并未占据这些高限域位点[图 3(d)]；施加电压之后，反离子通过脱溶剂化进入高限域位点，同时共离子逐渐被排出孔外[图 3(e)]。进一步分析表明，电极表面局域电荷存储效率与离子的限域程度密切相关：离子被孔壁包围程度越高，其对电极

电荷的补偿能力越强，从而实现更高效的电荷存储。这一机制解释了为何孔径分布相近但限域环境不同的两种碳材料（如 CDC-950 和 CDC-1200）表现出不同的电容值（约相差 43%）。

近期，华中科技大学冯光教授研究团队^[37]开发了多散射峰高斯随机场方法和混合三维逆分子动力学模拟方法，创新性地融合了小角 X 射线散射、气体吸附和密度等多源实验数据，构建了无定形多孔碳的真实原子模型。基于该模型的恒电势分子动力学模拟揭示了超微孔通过离子交换过程主导电荷存储，大微孔则主要作为离子缓冲库，对总电容贡献有限；超微孔与大微孔的连接方式显著影响性能，深超微孔比浅超微孔能存储更多电荷。研究团队还建立了多尺度阻抗模型，成功预测了宏观电化学阻抗谱，实现了微观模拟与宏观实验的定量吻合，为

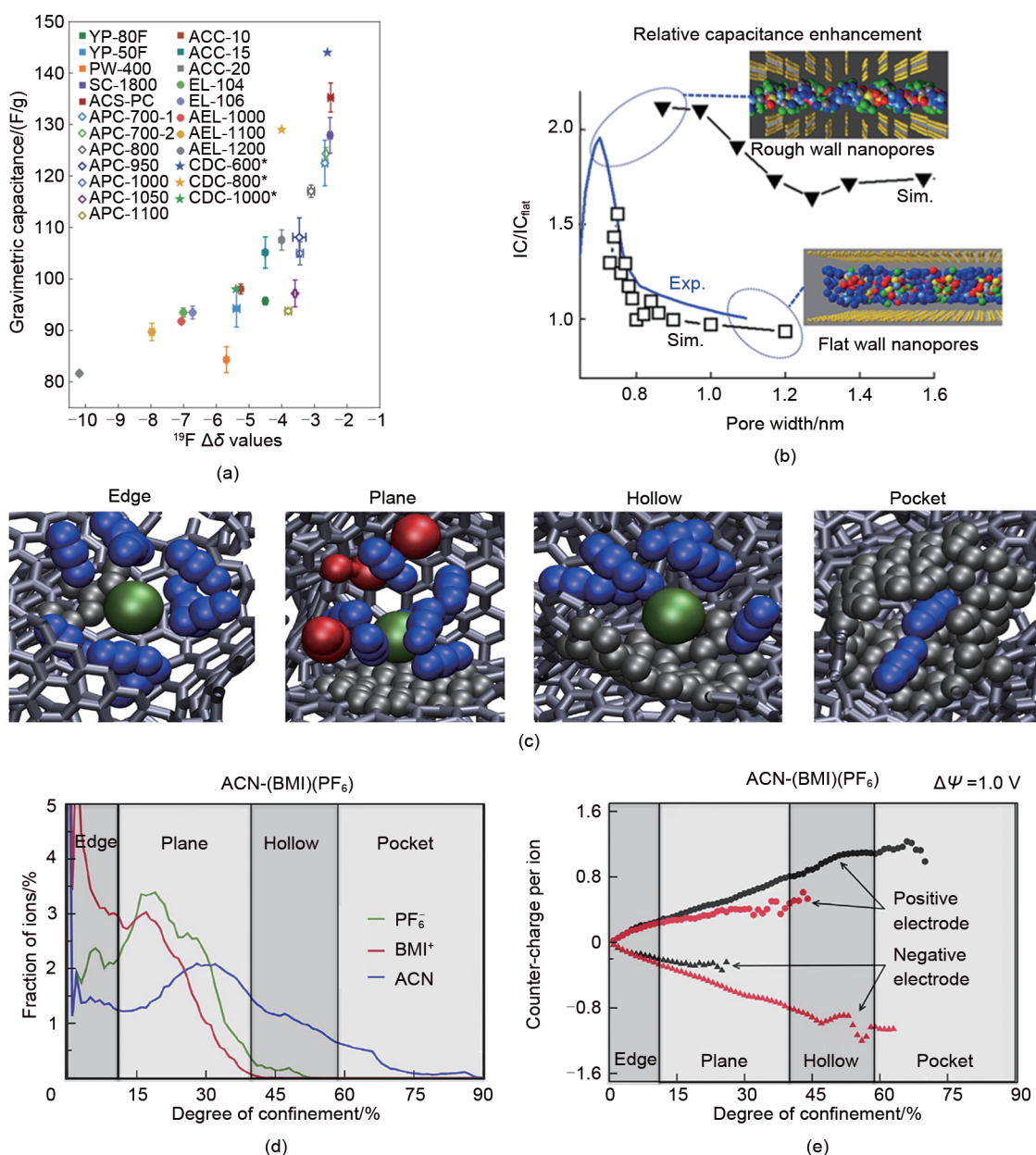


图3 (a) 商用碳材料、热退火碳材料的质量比电容与结构无序度 ($\Delta\delta$) 之间的相关性^[30]; **(b)** 理想光滑狭缝孔与粗糙狭缝孔归一化电容随孔径变化^[31]; **(c)** 无序纳米微孔碳电极中的4种不同吸附位点的分子动力学模拟快照^[32]; **(d)** 在零电位下, 4种不同吸附位点中各种粒子的浓度变化; **(e)** 在施加1 V电位下, 正负电极的4种不同吸附位点吸附离子的电荷量变化

Fig. 3 (a) Correlation between gravimetric capacitance of commercial carbon materials and thermally annealed carbon materials and structural disorder ($\Delta\delta$)^[30]; **(b)** Normalized capacitance as a function of pore size for ideal smooth slit pores and rough slit pores^[31]; **(c)** Molecular dynamics simulation snapshots showing four different adsorption sites in disordered nanoporous carbon electrodes^[32]; **(d)** Concentration variations of different species at four adsorption sites under zero applied potential; **(e)** Changes in charge of adsorbed ions at four different adsorption sites in positive and negative electrodes under an applied potential of 1 V

高性能多孔碳电极的设计提供了理论依据。

1.2 微孔纳米限域下的离子传输及其充放电动力学机理研究

由于经典的PNP方程^[38-39]及等效电路模型^[40-41]通常适用于稀溶液、低电压以及静电平衡条件下的

体系, 难以准确描述高电压、强限域以及非平衡态下的纳米孔双电层结构与充放电动力学过程, 从而限制了对多孔碳电极离子传输及充放电机理的深入理解。分子动力学模拟因能够在原子尺度上捕捉纳米限域中离子结构演化与动力学行为, 成为研究超级

电容器的储能机理的有力工具^[42-44]。

大量实验与模拟研究表明，在多孔碳的纳米限域环境中，电解质离子的输运性质会发生显著改变，表现出与体相截然不同的扩散行为^[10, 45-48]。例如，Forse 等^[10]利用原位脉冲场梯度核磁共振技术，测量了多孔碳电极中孔内离子的自扩散系数及其在充电过程中的动态变化，发现孔内离子的扩散系数相较于体相电解液降低超过两个数量级，呈现出显著的受限扩散特征。Chaban 和 Prezhdó^[45]通过分子动力学模拟研究发现离子液体在单壁及双壁碳纳米管中可实现快速填充，其扩散系数较体相值高出 4~5 倍。这一现象源于碳纳米管的限域环境将氢键网络限制在一维方向，有效减弱了三维空间中的相互牵制。Kondrat 等^[46]的分子动力学模拟研究进一步发现在充放电过程中，孔内离子的扩散系数发

生两个量级的变化：在零电势和高电势下，离子倾向形成扩散缓慢的有序排列结构，离子扩散速率低于体相区；而在中等电势下，离子结构转变为无序，此时离子的扩散系数甚至可高于体相电解质一个数量级[图 4(a)]。He 等^[47]通过全原子分子动力学模拟，进一步证实了在充放电过程中孔内离子的扩散系数可变化达两个量级[图 4(b)]。然而，Pean 等^[48]在对具有真实复杂结构的碳化物衍生碳多孔电极与有机电解质体系的模拟中发现，孔内离子的扩散系数随电势变化仅表现出数倍的差异[图 4(c)]。这一差异主要源于电解质中溶剂分子的存在使得孔内离子浓度降低，使得离子结构的演化过程更平缓，未发生明显的有序-无序结构转变，因此扩散速率未显著提高。由上述文献可知，在充放电过程中纳米孔内的离子传输行为目前仍存在一些分歧。

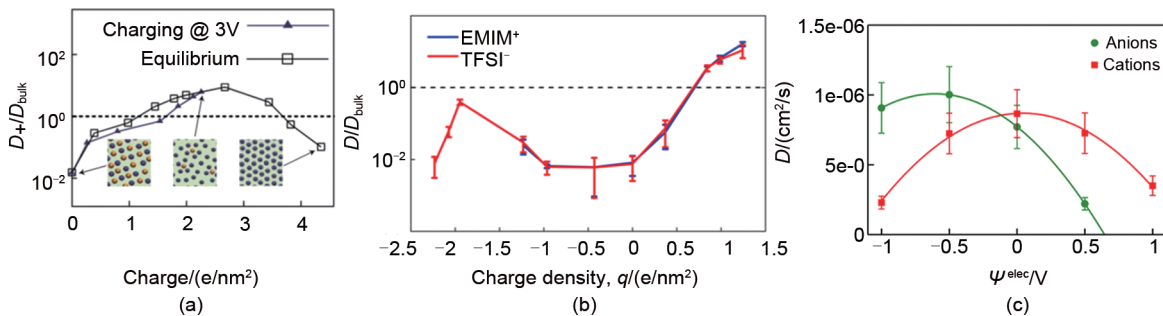


图 4 (a) 充电过程中及平衡状态下阳离子的扩散系数（以体相扩散系数归一化，即 D_p/D_{bulk} ）^[46]；(b) 离子液体扩散系数随孔内净电荷密度变化^[47]；(c) 有机电解质体系离子的扩散系数随电极电势变化^[48]

Fig. 4 (a) Diffusion coefficient of cations during charging process and at equilibrium, normalized by bulk diffusion coefficient (*i.e.*, D_p/D_{bulk})^[46]; (b) Diffusion coefficient of ionic liquids as a function of net ionic charge density inside pore^[47]; (c) Diffusion coefficient of ions in organic electrolyte systems as a function of electrode potential^[48]

如前所述，微孔内离子的扩散系数在充放电过程中呈现动态变化，而扩散行为的变化将直接影响电荷的积累速率，使充放电过程表现出明显的阶段性动力学特征。Kondrat 等^[46]结合分子动力学模拟与平均场模型，研究了室温离子液体在亚纳米孔中的充放电动力学行为。结果表明，亚纳米孔内的电荷积累过程可分为两个阶段：在初始阶段，体系电荷随时间呈现快速的平方根型增长[图 5(a)]；随后，电荷转变为指数型增长[图 5(b)]。后续研究人员在水系电解液体系的充电过程中也观察到类似的阶段性动力学演化特征^[8]。Breitsprecher 等^[49]进一步研究表明，在充电过程中，离子的吸附与解吸附行为呈现明显差异：反离子吸附量随时间依次经历线性增

长、平方根型增长和指数型增长三个阶段[图 5(c)]；而共离子的解吸附过程则主要表现为平方根型衰减和指数型衰减两个阶段[图 5(d)]。

实际上，亚纳米孔充电速度缓慢与离子传输行为密切相关。Kondrat 等^[46]通过分子动力学模拟发现，在充电过程中，纳米孔内离子的填充比例先迅速升高并超过初始状态，随后逐渐下降并趋于平衡，其瞬时占据比例一度同时高于初态和终态，产生“过填充”现象[图 6(a)]。进一步研究表明“过填充”是因为反离子在孔入口形成堵塞，阻碍了孔中心的共离子解吸附[图 6(b)]^[49]。这种由“过填充”引发的入口堵塞效应会阻碍离子在孔内的迁移，导致充电速率降低，该机制在窄圆柱纳米孔-离子液

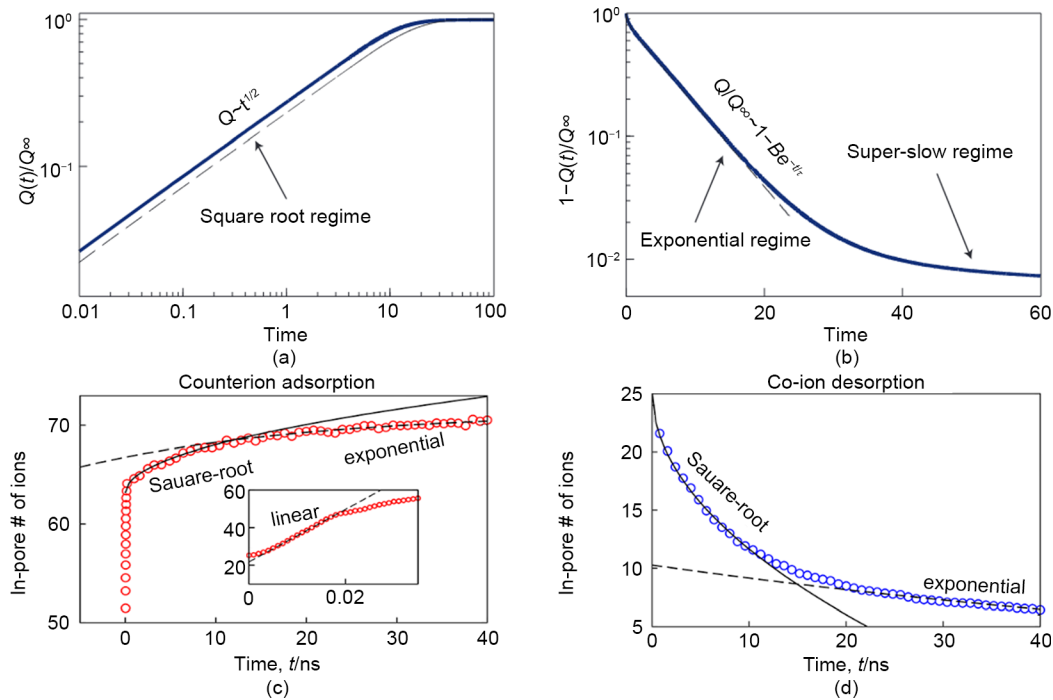


图5 (a) 亚纳米孔隙充电初期电荷平方根型增长模式^[46]; (b) 亚纳米孔隙充电后期电荷指数级增长模式; (c) 亚纳米孔隙充电过程中反离子吸附的三个阶段^[49]; (d) 亚纳米孔隙充电过程中共离子脱附的三个阶段

Fig. 5 (a) Early-stage charge square-root growth mode in sub-nanopore charging^[46]; (b) Late-stage charge exponential growth mode in sub-nanopore charging; (c) Three stages of counterion adsorption during sub-nanopore charging^[49]; (d) Three stages of co-ion desorption during sub-nanopore charging

体模拟体系中同样得到验证^[50]。为了提升亚纳米孔的充电速率，研究人员从避免“过填充”与优化入口结构两个方面展开探索。Kondrat等^[46]设计了一种疏离子孔电极，该电极在不施加电压时不被离子润湿，而施加电压后只有反离子进入孔中，不存在离子解吸附过程，因此有效避免了“过填充”现象产生。Breitsprecher等^[49]则通过线性电压扫描调控充电过程中离子的吸附与解吸附行为，可实现离子的缓慢吸附，有效避免了阶跃电压引发的孔内离子“过填充”[图6(c)]，该机制随后在实验研究中得到

证实^[51]。Mo等^[52]设计了一种入口呈喇叭状、孔壁与孔轴线形成倾斜角(θ)的纳米多孔电极，能够同时提升孔内的离子传输与电荷存储。研究指出离子通过逐步脱溶剂化进入纳米孔内，该过程能够降低离子进入孔的能垒，从而提高离子传输效率。同时，新吸附的反离子沿着孔壁进入孔内，而共离子则从远离避免的孔中心处解吸附并扩散至体相，实现了阴阳离子传输路径的优化。这种协同传输机制能够有效避免孔内离子的“过填充”，进一步提高了充电速率。

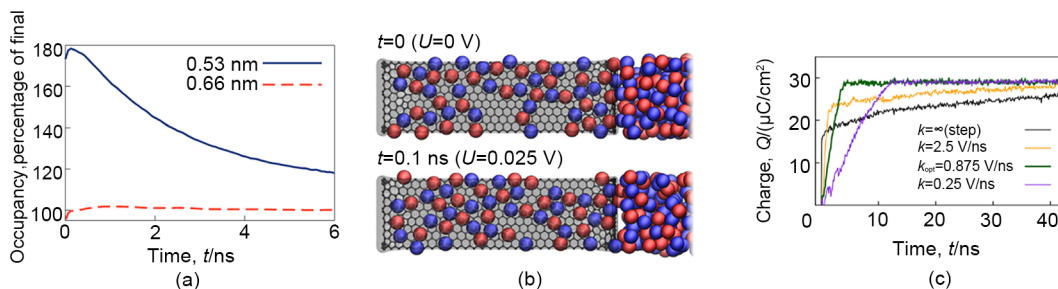


图6 (a) 充电过程中孔内离子填充占比随时间变化^[46]; (b) 充电过程中孔内离子快照^[49]; (c) 扫描电压的充电曲线
Fig. 6 (a) Time evolution of fraction of ion filling inside pore during charging^[46]; (b) Snapshots of ions inside pore during charging^[49]; (c) Charging curves under voltage scanning

孔径同样是影响离子传输与充放电速率的重要结构参数。传统观点认为，随着孔径减小，离子在孔道中的限域效应增强，抑制离子迁移并降低充放电速率，这一认识也得到大量分子模拟研究的支持^[53-55]。例如，Bi 等^[53]通过分子动力学模拟研究了典型水系电解液（2 mol/L 氯化钾溶液）中不同孔径纳米孔的充电动力学行为，并进行相应的电化学实验以验证模拟结果。模拟结果显示，当孔径减小至 1 nm 以下时，充电动力学显著减缓。这表明亚纳米孔中离子的迁移与重排过程受到强烈限制，离子动力学降低，导致超级电容器的功率输出性能下降。这一结论得到了电化学阻抗谱测量的支持，并可通过分子动力学模拟揭示的充电机制转变来合理解释：随着孔径减小，孔内离子的脱溶剂化效应增强，使纳米孔的充电模式由“非选择性离子交换”转变为“选择性反离子吸附”。Liu 等^[54]选取 19 种具有规则孔结构的沸石模板碳电极，采用离子液体/有机溶剂混合电解质，研究了不同孔径纳米孔的充电动力学行为，同样观察到孔径越小，纳米孔的充电时间越长。Salanne 课题组^[55]则以碳化物衍生碳为电极，发现随着电极平均孔径的减小，超级电容器的充电速度降低。

本文作者团队^[56]通过分子动力学模拟研究了室温离子液体填充的亚纳米孔中的充电动力学，发现了不同于传统观点的新现象：纳米孔充电速度随孔径振荡变化[图 7(a)]，且在孔径为离子直径半整数倍时反常加快[图 7(c)]。为揭示这一现象的内在机理，作者定义了系统离子传输系数 (ΔX) 以建立正负极之间离子传输的联系。 ΔX 作为衡量体系充电速率的重要指标，其随孔径的变化趋势与充电时间随孔径的变化趋势基本一致。当 ΔX 接近 0 时（如 0.45 nm 和 0.75 nm 孔），阴阳离子在体系中发挥相近作用，体系能够获得较快的充电速度[图 7(b)]。作者进一步发现孔内离子的过渡态是充电反常加快的内在机理：随着孔径增加，离子由 n 层过渡到 $n+1$ 层，孔径为离子直径半整数倍时，孔内离子分布处于过渡态。一维离子的过渡态分布可以使离子在层与层之间自由传输，降低了壁面的受限作用[图 7(d)]；二维离子的过渡态分布使离子由有序转为无序分布，降低了离子扩散的扩散活化能，加快了离子的扩散[图 7(e)、(f)]。随后，本文作者团队^[57]在有机电解液体系中同样观察到充电时间随孔径呈现振荡变化，

并在 0.9 nm 孔径处发现反常的动力学增强现象。研究表明，这一反常行为主要源于施加电压后孔内乙腈 (ACN) 溶剂分子的取向转变。在未施加电压时，大多数孔径中的 ACN 分子与孔壁的二面角接近 90° ，表明其主要平行于孔壁排列；而在 0.9 nm 孔中，ACN 分子与孔壁的夹角接近 0° 或 180° ，说明其倾向垂直于孔壁排列，从而形成更紧密且有序的溶剂堆积结构。当施加电压后，该孔中 ACN 分子的取向由“直立”逐渐转变为“平躺”，降低了孔内溶剂堆积密度并促进其排出孔外，从而促进离子扩散并降低离子进入纳米孔的能垒，显著提高体系的充电速率。

与简化的纳米孔电极模型相比，实际多孔电极具有更复杂的拓扑结构（如孔网络曲折度、拓扑结构、孔形状）、力学性质（如孔壁柔性）等，将显著影响离子传输及充电动力学。例如，Forse 课题组^[58]研究表明，孔网络曲折度是调控纳米多孔碳电极倍率性能的关键因素。该团队通过脉冲场梯度核磁共振直接测量离子长程扩散系数，发现低曲折度的孔网络能促进离子快速传输，从而提升超级电容器的快速充放电能力。

在模拟研究方面，Bi 等^[59]构建了 3 种具有层状堆叠结构和单一孔径分布的导电金属有机框架 (MOF) 模型，其孔径分别为 0.81 nm、1.57 nm 和 2.39 nm[图 8(a)]。作者通过恒电势分子动力学模拟研究了离子液体在 MOF 孔道中的充电动力学，结果表明导电 MOF 电极的充电过程可以通过传输线模型进行良好拟合[图 8(b)]。基于拟合得到的弛豫时间，能够进一步计算离子液体在 MOF 孔内的电导率[图 8(c)]，研究发现孔内离子液体的电导率明显低于体相。基于分子动力学模拟获得的电容与传输线模型，作者进一步采用电路仿真方法预测了实际电容器的性能。结果表明，该方法评估的电容和等效串联电阻与实际测量结果具有良好的一致性，他们的研究为微观模拟与宏观实验定量对比提供了新的思路。本文作者团队^[60]建立氢取代石墨炔 (HsGDY) 电极-离子液体的模拟体系，重点研究了多孔二维电极材料拓扑结构及其金属性对超级电容器储能性能的影响。模拟结果表明，相较于表面相对光滑的 AA 堆叠结构，具有更高表面粗糙度的 AB 堆叠结构表现出更高的双电层电容和离子电导率。这一优势主要源于 AB 堆叠孔内能够形成更强

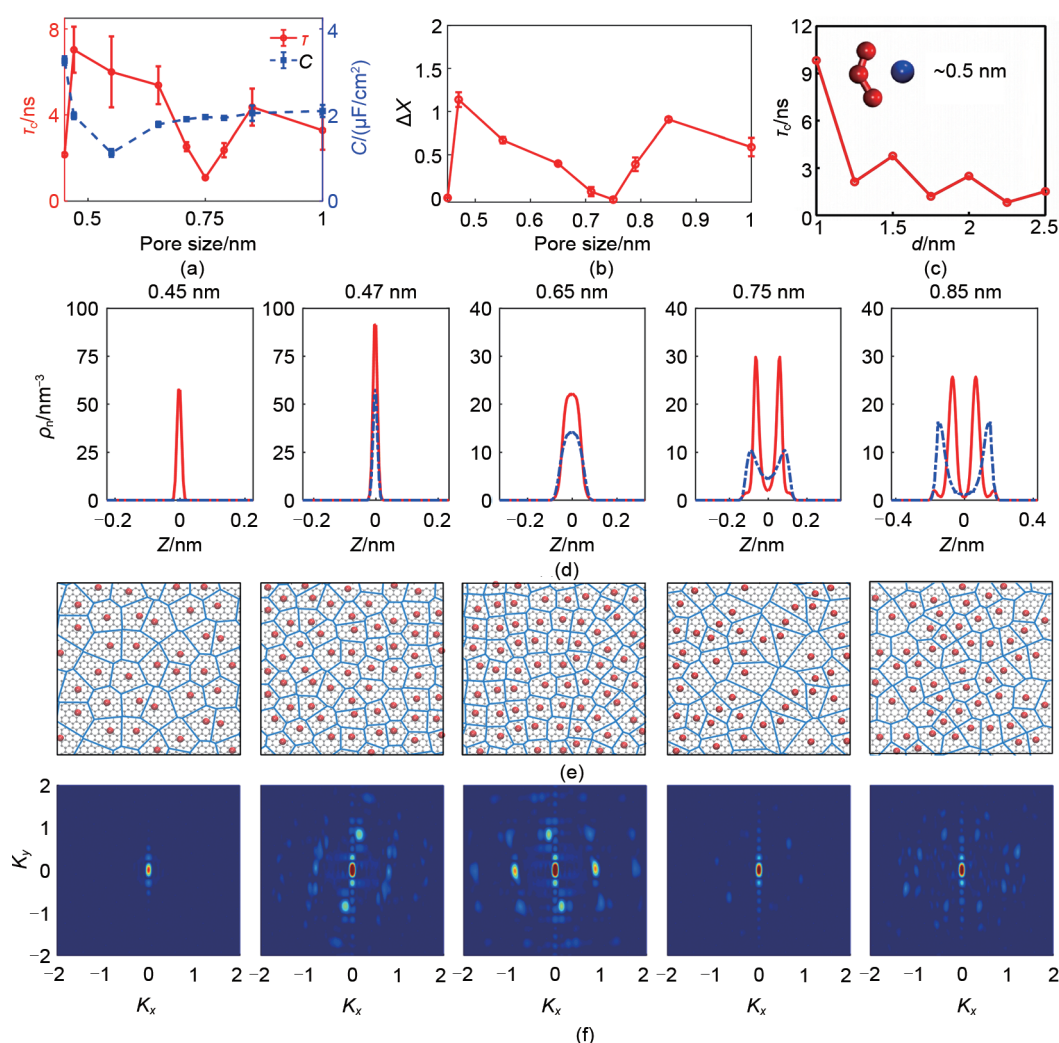


图7 (a) 亚纳米孔充电时间常数 (左纵轴 τ) 和电容 (右纵轴 C) 随孔径变化^[57]; (b) 亚纳米孔离子传输系数 (ΔX) 随孔径变化; (c) 纳米孔充电时间常数与孔径的关系; (d) 在负电位下, 不同孔径狭缝孔离子的一维数密度分布; (e) 孔内离子快照与泰森多边形。红色的小球是阳离子咪唑环位置, 蓝色线是由相邻离子的垂直平分线组成的泰森多边形; (f) 基于轨迹统计的结构因子

Fig. 7 (a) Charging time constant (τ , left y-axis) and capacitance (C , right y-axis) of sub-nanopores as functions of pore size^[57]; (b) Variation of ionic transport coefficient (ΔX) in sub-nanopores with pore size; (c) Relationship between charging time constant of nanopores and pore size; (d) One-dimensional number density profiles of ions in slit pores with different pore sizes under negative potential; (e) Snapshot of ions inside pore and corresponding Voronoi tessellation. Red spheres indicate positions of cation imidazolium rings, and blue lines represent Voronoi polygons constructed from perpendicular bisectors between neighboring ions; (f) Structure factor based on trajectory statistics

烈的静电屏蔽作用, 孔内离子呈现超离子态分布, 削弱了离子间的静电相互作用, 使得库仑有序比例降低, 更易于实现离子的分离与重排。因此AB堆叠HsGDY基超级电容器的双电层电容大于AA堆叠, 并且电容曲线由AA堆叠的驼峰型转变为AB堆叠的钟型。同时, 增强的静电屏蔽作用促进了更多自由离子的形成, 加快了离子的传输, 使得孔内离子电导率提高, 因此在低电压时获得更低离子传输

电阻。作者进一步研究表明, 采用非金属元素硼或氮掺杂的多孔石墨烯^[61]可以将HsGDY由半导体转变为导体, 进而大幅提升了多孔石墨电极的量子电容与能量密度。这些发现为通过调节电极材料的孔隙拓扑结构和金属丰度来设计高性能超级电容器铺平了道路。

Salanne课题组^[59]通过分子动力学模拟研究了碳化物衍生碳^[62] (CDC-800、CDC-950、CDC-1200)

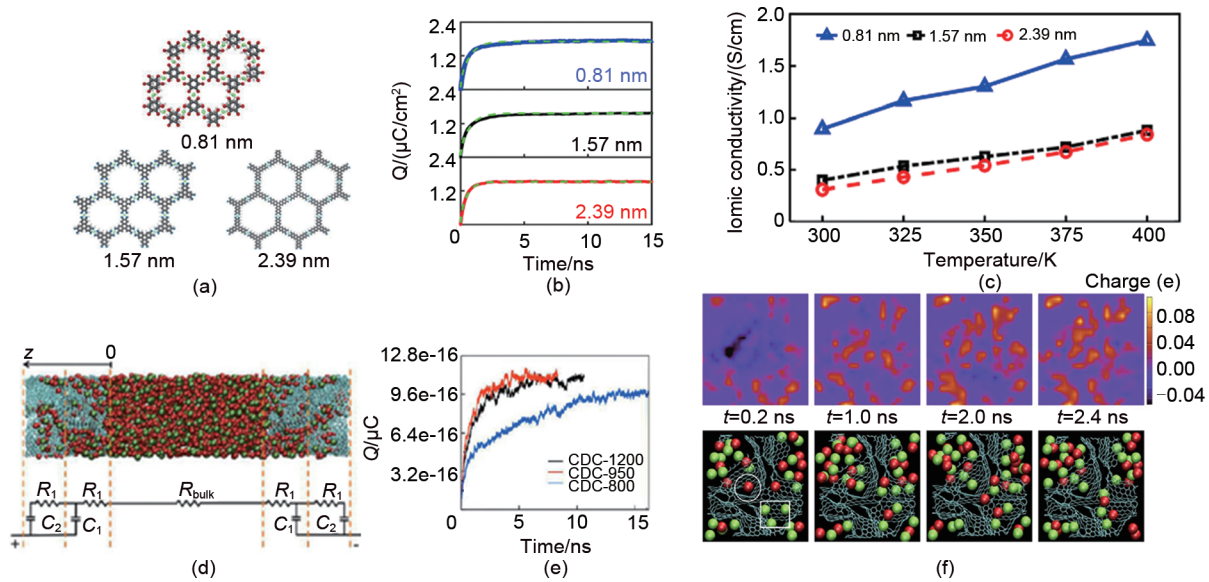


图8 (a) 3种具有不同孔径的导电金属有机框架电极中准一维孔道的原子结构^[59]; (b) 导电金属有机框架电极电荷密度(Q)的演变过程; (c) 孔内离子电导率随温度变化; (d) 基于碳化物衍生碳的超级电容器分子动力学模拟快照^[59]; (e) 3种纳米多孔碳材料正极上每个碳原子的平均电荷随时间变化; (f) CDC-1200电极正极切片内的不同时刻电荷分布及同-截面电极和阴阳离子位置快照

Fig. 8 (a) Atomic structure of quasi-1D pores in three c-MOF electrodes with different pore sizes^[59]; (b) Evolution of charge density, Q , of MOF electrodes; (c) Temperature dependence of in-pore ionic conductivity; (d) Molecular dynamics simulation snapshots of carbide-derived carbon (CDC)-based supercapacitors^[59]; (e) Time evolution of average charge per carbon atom on positive electrodes of three nanoporous carbon materials; (f) Charge distribution within a slice of CDC-1200 positive electrode at different times during charging, together with snapshots of electrode and corresponding cation/anion configurations in same cross-section

的充电过程[图8(d)、(e)]。结果表明,在已润湿的复杂孔网络中,充电过程遵循离子交换机制,电荷由电极/电解质界面逐步向电极内部渗透;然而,由于真实碳化物衍生碳电极通常具有复杂孔结构,且包含多种限域位点和高度连通的孔网络,部分深层区域甚至可能早于其他区域开始充电,导致明显的局域电荷波动[图8(f)]。Peng等^[63-64]通过分子动力学模拟展示了孔形状对共价有机框架超级电容器能量存储性能的显著影响。研究发现,具有尖角或凹陷特征的有序孔结构能够增强局域电场并诱导离子定向富集,从而强化离子与电极的相互作用并提升电荷存储能力,体现出孔形状设计在电化学性能优化中的重要性。

Waysenson等^[65]构建了一种柔性多孔碳电极模型,该模型相较于刚性电极具有更宽的键长与键角分布,并且考虑机械形变以便于捕捉充电过程中电极细微的结构变化。研究表明柔性电极模型的充电时间缩短至刚性电极模型的1/3并且两种电极模型的质量比电容均保持在实验测量范围内^[16]。进一步

的机理分析表明,柔性电极的原子热运动与结构弛豫能够促进电荷在孔道内均匀分布,避免刚性电极中因电荷在表面堆积而导致的缓慢渗透,从而加快充电速度。此外,柔性电极能够改善孔内离子动力学行为:一方面,孔内阴、阳离子的均方位移增大、范霍夫函数更接近理想扩散特征,这表明离子迁移阻力降低、扩散能力增强;另一方面,柔性电极破坏了孔内离子的层状有序排列结构并降低电荷密度振荡幅度,有效缓解了限域空间中离子的拥挤效应,促进离子的均匀分布。

2 介孔碳储能机理研究进展

如前所述,微孔材料中强烈的空间限域效应会显著阻碍离子传输,在一定程度上限制其在高功率需求场景中的应用。为了缓解这种限制,研究人员通过引入介孔结构以提升离子在孔道中的传输速率^[66]。由于介孔的孔径大于溶剂化离子尺寸,因此增强了电解质的润湿性,这种结构特征被广泛认为是其在快速充放电条件下倍率性能提升的关键因

素^[67-69]。然而，这一传统观点仍停留在经验层面，尚未深入揭示介孔内离子传输与充电动力学过程的微观机制。

Liang等^[70]结合恒电势分子动力学模拟与电化学测量，系统揭示了微孔（1 nm）与介孔（3.5 nm）碳电极中差异显著的离子传输与电荷存储机制。模拟与实验结果一致表明，介孔电极在倍率性能方面表现优异。为深入阐明介孔结构实现优异倍率性能的机理，作者进一步研究了微孔与介孔电极在负极化过程中的离子结构和传输动力学。在微孔电极中，共离子被静电排斥出孔，反离子从电解液进入以维持电中性。但狭窄孔径导致二者进出路径重叠，引发孔口离子拥堵，显著阻碍离子迁移并增加脱溶难度，导致其倍率受限。相比之下，介孔电极中形成了双电层结构：孔壁附近为离子富集的Stern层，中心则为离子浓度接近体相的扩散层

[图9(a)]。统计分析显示，65.1%的反离子通过扩散层路径进入孔内，而仅34.9%的反离子经由Stern层[图9(b)]。此外，施加电位后介孔电极表现出显著的两阶段离子传输行为[图9(c)]：第一阶段为孔内离子快速重排，共离子被排斥出电极近表面区域，同时反离子迅速吸附；第二阶段为孔道与体相电解质之间的离子交换，最终完成电荷存储。在充电过程中，扩散层中的离子保持完整溶剂化结构，该区域离子密度较低、迁移阻力小，构成离子传输的主通道；而Stern层则呈现离子聚集、脱溶[图9(d)]及空间拥挤等特征，导致其传输效率较低[图9(e)]。这种空间分离的离子传输模式，有效规避了微孔体系中常见的离子拥堵问题，显著提升了电极的充电动力学性能。为了阐明Stern层在充电过程发挥的作用，作者通过量化阴阳离子分离对电荷存储的贡献发现，Stern层承担了超过95%的总电荷存储

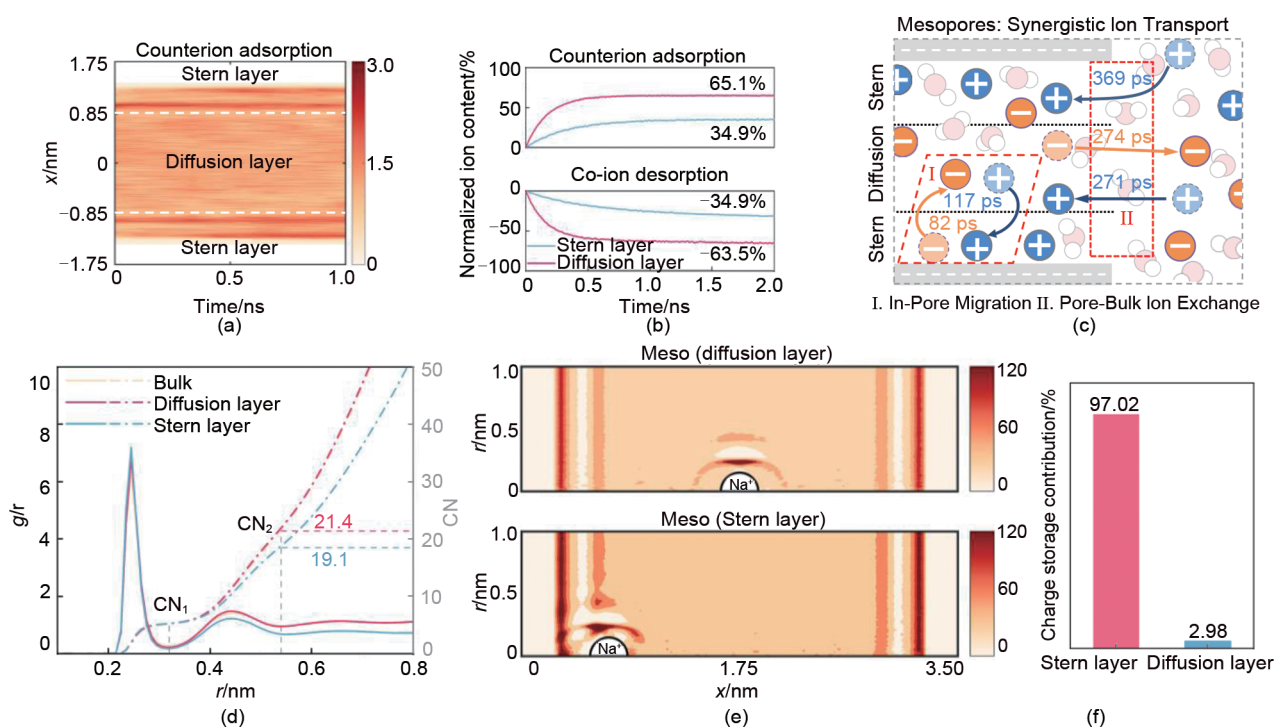


图9 (a) 反离子数密度的时空演变^[70]；(b) 充电过程中Stern层和扩散层中归一化离子含量的演变；(c) 介孔内协同离子传输；(d) 体相、介孔扩散层和Stern层区域中阳离子-水的径向分布函数（左纵轴）及配位数（右纵轴）。第一配位数（CN₁）和第二配位数（CN₂）分别代表阳离子的第一和第二溶剂化壳层；(e) Na⁺周围水分子在扩散层和Stern层的二维数密度分布；(f) Stern层和扩散层对介孔电极总电荷存储的贡献

Fig. 9 (a) Spatiotemporal evolution of counterion number density^[70]; (b) Evolution of normalized ion content during charging in Stern layer and diffusion layer; (c) Schematic of synergistic ion transport within mesopores; (d) Cation-water radial distribution functions (left axis) and coordination number (right axis) in bulk, mesoporous diffusion layer and Stern layer regions. First coordination number (CN₁) and second coordination number (CN₂) represent first and second solvent shells of cation, respectively; (e) Pseudo-2D number density distribution of water surrounding Na⁺ in diffusion layer and Stern layer

[图9(f)]。这一发现揭示了介孔电极中的功能分区机制：扩散层作为“离子传输高速通道”，而Stern层则作为“储能核心区”主导电荷积累，使得离子传输与电荷存储在空间上分离。这种“分工协作”机制实现了高效的能量存储与快速的离子传输，从而揭示了介孔结构在高倍率条件下表现出优异性能的内在原因，并为进一步提升超级电容器性能提供了新的设计思路。

3 分级多孔碳储能机理研究进展

分级多孔碳由微孔、介孔等不同尺寸的孔相互连通，形成复杂的分级网络结构。其中，介孔结构能够扩宽离子传输通道，而分级形式可以缩短离子在微孔中的迁移路径，从而有效提升孔内离子的传输速率^[71]。Dvoyashkin等^[66]结合脉冲梯度场核磁共振与电化学测试表明，在离子液体电解质体系中，层级多孔碳中的离子扩散系数与基于微孔和介孔体积分数加权预测值高度吻合，说明介孔网络在离子传输过程中起主要通道作用，并能够有效缓解微孔中的扩散限制。然而，介孔比例的增加往往会降低电极的堆积密度，导致电极比体积性能（如比体积电容、比体积能量密度等）下降^[72-73]。因此，深入理解并揭示分级多孔碳中的电荷存储与离子传输机制，对于理性设计兼具快速充放电能力与高比体积性能的多孔碳电极具有重要意义。

Du等^[74]通过实验表征结合恒电势分子动力学模拟的方法，揭示了一种在分级孔隙中增强离子传输和高倍率电容的新机制。作者通过海藻酸盐交联的方法，制成了含5 nm介孔的微孔-介孔分级多孔碳样品AHPC-Ca¹，同时构建了含4.8 nm介孔和0.85 nm微孔耦合的分级多孔碳模型[图10(a)]，以便与实验分级多孔碳样品形成对照。随后，作者利用固态核磁共振光谱分析实验制备的微孔样品和分级多孔样品，结果表明在未施加电压（静息态）下，介孔中预先填充了大量阳离子[图10(c)]，而微孔中仅存在溶剂水分子，几乎不含阳离子[图10(b)]，且分子动力学模拟结果与实验分析高度吻合。这是因为离子进入微孔需克服显著的脱溶剂化能垒，在无电场驱动时难以自发进入。介孔则因其孔径远大于溶剂化离子尺寸，可容纳完整溶剂化壳层，使离子可以近体相的溶剂化结构状态稳定存在，从而成为“离子预储库”。施加电压后，恒电位实验显示，分

级孔碳电极的电流响应速度远超微孔碳，达到相同电荷存储量（90%）所需时间仅为微孔的1/5。恒电势分子动力学模拟精准再现了这一加速现象，并揭示了微观机制：在分级孔结构中，离子传输并非如微孔碳中离子直接从体相“单兵作战”式进入微孔[图10(d)、(e)]。相反，它是一个多离子“协同接力”过程：首先，体相电解质中的阳离子迅速迁移至介孔，同时部分阴离子被排出；接着，预填充在介孔中的阳离子率先进入相邻微孔，而最终存储在微孔中的阳离子，超过60%直接来源于介孔预填充离子；最后，持续从体相涌入介孔的阳离子继续接力进入微孔[图10(f)、(g)]。这种“预填充-协同”的离子传输机制，使得分级孔模型的充电时间显著短于微孔模型。

此外，分级孔结构还能够诱导多物理场协同效应。介孔-微孔连接处形成的离子浓度与电势梯度的变化，进一步为离子传输提供了额外驱动力。得益于上述机制，分级多孔碳电极在所测试的水系、有机系、盐包水和离子液体4种典型电解液中，均展现出比微孔碳电极更强的离子传输能力以及更快的充放电能力。

4 结 语

综上所述，以分子动力学模拟为代表的理论模拟研究显著加深了对多孔碳超级电容器储能机理的认识。研究表明，亚纳米孔限域空间能够诱导离子脱溶剂化并形成“超离子态”，增强的电荷屏蔽效应与减弱的离子间库仑相互作用使反离子能够在孔壁附近高密度堆积，使得出现电容的反常增加。然而，强限域环境增加了孔内离子扩散阻力并延长传输路径，使充电动力学由扩散控制的平方根增长阶段逐渐转入慢速指数弛豫阶段，导致在高倍率条件下形成显著的动力学瓶颈。在介孔中离子限域效应减弱，离子能够保持较完整的溶剂化结构并在孔道中心形成扩散层，实现快速迁移，而靠近孔壁的Stern层则承担电荷存储功能，从而形成离子传输与电荷存储空间分离的分工协作机制。在分级多孔结构中，不同尺度孔结构通过空间耦合实现多尺度协同：介孔可作为离子快速交换与预填充储库，为微孔提供持续的离子补给，同时体相电解质中的离子能够持续补充至介孔中，这种“预填充-协同”传输机制能够有效改善离子的传输动力学，提升了

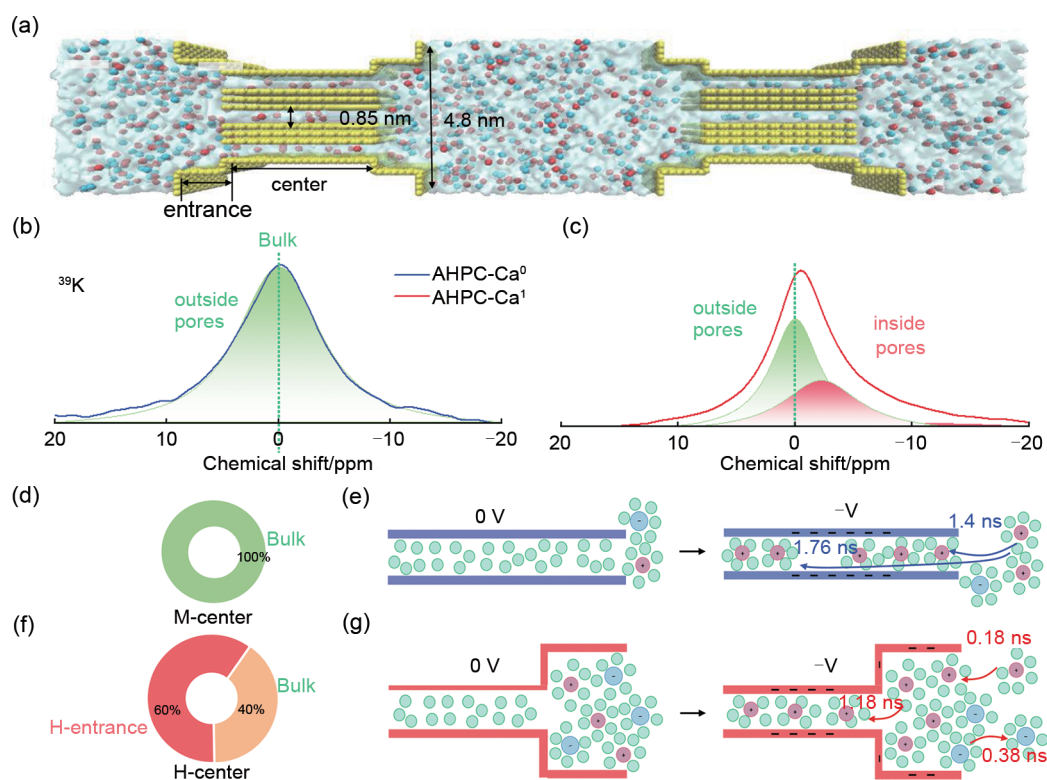


图 10 (a) 由分级多孔碳电极和 2 mol/L KCl 电解质组成的模拟系统快照^[74]; (b) 浸泡在 2 mol/L KCl 水溶液中的 AHPC-Ca⁰ 粉末的固态核磁共振光谱: ³⁹K 光谱; (c) AHPC-Ca¹ 粉末的固态核磁共振光谱: ³⁹K 光谱; (d) 吸附在微孔中心的离子来源; (e) 在施加电压后, 微孔中离子迁移的微观过程; (f) 吸附在分级孔中心的离子来源; (g) 在施加电压后, 分级孔中离子迁移的微观过程

Fig. 10 (a) Snapshot of simulated system consisting of a hierarchical porous carbon electrode and a 2 mol/L KCl electrolyte^[74]; (b) Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum of AHPC-Ca⁰ powder soaked in 2 mol/L KCl aqueous solution: ³⁹K spectrum; (c) Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum of AHPC-Ca¹ powder: ³⁹K spectrum; (d) Sources of ions adsorbed in micropore center; (e) Schematic illustration of microscopic ion migration process in micropores after applying a voltage; (f) Sources of ions adsorbed in hierarchical pore center; (g) Schematic illustration of microscopic ion migration process in hierarchical pores after applying a voltage

超级电容器的电化学性能。

为进一步推动多孔碳超级电容器储能机理的深入研究, 未来工作可以从以下四个方面展开探索:

(1) 深入研究介孔碳与分级多孔碳超级电容器储能机理, 阐明多尺度孔结构对于储能机理的影响。现有模拟方法计算成本高昂, 这使得大量模拟机理研究仅覆盖微孔体系, 而对于介孔与分级多孔的机理研究相对不足。因此, 未来研究需要发展计算效率更高的多尺度模拟方法, 如粗粒化恒电势分子动力学模拟^[75]、GPU 加速分子动力学^[76]、结合分子动力学模拟与更大尺度的模拟方法的混合模拟^[77]等。通过精确调控介孔尺寸, 揭示其对不同层间孔对离子传输动力学行为影响机制。在此基础上, 有望深入阐明多尺度孔道中的储能机理, 从而为设计

开发下一代具有超高功率和优异倍率性能的先导电极材料与储能器件提供重要的理论依据和设计原则。

(2) 构建基于实验约束的多孔电极模型, 实现更高精度的限域环境仿真。当前多孔碳电极的理论研究多采用理想化的狭缝孔模型或其他规则孔道模型, 这类模型虽然有助于揭示基本储能机理, 但难以反映真实多孔碳材料复杂形貌与微观结构特征。因此, 未来研究可以结合实验表征技术, 如小角 X 射线散射、拉曼光谱、气体吸附等, 采用反应力场、机器学习势函数, 构建基于实验表征的多孔碳分子模型^[37]。基于这些反映实际形貌的电极模型, 可以进一步研究多孔碳无序度、迂曲度以及三维孔道结构等复杂孔形貌对离子传输及充放电行为的影响规律。

(3) 除双电层储能机制之外,理解赝电容的内在机制对于超级电容器的机理理解也至关重要。然而由于赝电容具有化学反应,经典分子动力学模拟方法难以刻画,导致目前对其机理知之甚少。未来研究通过耦合分子动力学与第一性原理,或者开发能够描述化学反应的高效模拟方法,系统解析赝电容的离子传输、电荷转移等行为。例如,可结合分子动力学与从头算分子动力学方法,分子动力学可用于刻画纳米限域环境下离子的传输与构型演化,进而为从头算分子动力学提供合理初始结构,以研究电子转移过程^[76]。QM/MM方法则可有效处理复杂界面体系中电子结构与环境效应的协同作用,已在描述相对大体系的电子转移^[79]。近些年,机器学习势函数可在保持接近密度泛函理论精度的同时显著降低计算成本,使得在复杂多孔碳体系中长时间尺度模拟离子传输与电子转移成为可能,有望高效刻画赝电容反应过程^[80]。

(4) 引入机器学习与数据驱动方法,建立多孔碳结构与宏观电化学性能之间的构效关系。由于纳米多孔电极结构复杂,不同孔结构参数往往相互耦合,使得传统实验与模拟难以解耦孔结构描述符对电化学性能的独立贡献。因此,未来研究可结合高通量分子模拟与电化学实验测试,构建数据完备且一致性良好的多孔碳结构-性能数据库^[81]。同时,结合可解释性学习方法,如线性回归、高斯回归、K近邻算法、随机森林以及梯度提升决策树^[82-83]等,识别关键结构描述符对储能性能的贡献,建立多孔碳拓扑结构与宏观电化学性能之间的构效关系,并实现对高性能多孔碳超级电容器材料的快速筛选与性能预测。此外,还可通过特征重要性分析、SHAP值等方法提升模型的可解释性,揭示不同结构参数之间的协同或竞争机制,从而进一步深化对储能机理的理解。最终,结合持续更新与开放共享的数据库平台,将有助于推动数据驱动的多孔碳电极材料设计范式,为多孔碳电极材料的理性设计提供理论依据^[84-86]。

参考文献

- [1] 孙海鑫, 祁建磊, 于鲲鹏, 等. 超级电容器电解质用离子液体研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(9): 13-17.
SUN H X, QI J L, YU K P, et al. Research progress of ionic liquids for supercapacitor electrolytes[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(9): 13-17.
- [2] ATTIA P M, MOCH E, HERRING P K. Challenges and opportunities for high-quality battery production at scale[J]. Nature Communications, 2025, 16: 611. DOI: 10.1038/s41467-025-55861-7.
- [3] ZHUANG L, CAI W B, JI H X, et al. Development trends and priority research fields of electrochemical discipline in the 15th five year plan period[J]. Journal of Electrochemistry, 2025, 31(10): 2510081. DOI: 10.61558/2993-074x.3590.
- [4] GE K K, SHAO H, LIN Z F, et al. Advanced characterization of confined electrochemical interfaces in electrochemical capacitors[J]. Nature Nanotechnology, 2025, 20(2): 196-208. DOI: 10.1038/s41565-024-01821-z.
- [5] NI M, ZHOU L, LIU Y C, et al. Advances in the synthesis and applications of porous carbon materials[J]. Frontiers in Chemistry, 2023, 11: 1205280. DOI: 10.3389/fchem.2023.1205280.
- [6] HAN Z Y, FAN X K, ZHANG L X, et al. Regular mesoporous nanosheets with mesoscopic high surface pore curvature and accelerated ion-transport channels[J]. Matter, 2025, 8(7): DOI: 10.1016/j.matt.2025.102164.
- [7] WU L, LI Y, FU Z Y, et al. Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage[J]. National Science Review, 2020, 7(11): 1667-1701. DOI: 10.1093/nsr/nwaa183.
- [8] LIU Y, CHEN H, LI L. Applications and challenges of porous carbon with different dimensions in supercapacitors—A mini review[J]. Frontiers in Energy Research, 2022, 10: DOI:10.3389/fenrg.2022.951701
- [9] KITTO D, KAMCEV J. Predicting the conductivity-selectivity trade-off and upper bound in ion-exchange membranes[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(4): 1346-1352.
- [10] HABER S, LESKES M. What can we learn from solid state NMR on the electrode - electrolyte interface?[J]. Advanced Materials, 2018, 30(41): DOI:10.1002/adma.201706496.
- [11] CHAI Y G, HU Z Q, JIA W S, et al. Ion transport in porous carbon electrode for supercapacitors probed by electrochemical quartz crystal microbalance[J]. Electrochimica Acta, 2020, 356: 136780. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136780.
- [12] LIU X Z, ZHAO P C, LIU F F, et al. Attenuated total reflection infrared spectroscopy for studying electrochemical cycling of hydrogen, carbon, and nitrogen-containing molecules[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 99: 495-511. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.08.008.
- [13] ISLAM M T, FITZEK H, GOLLAS B, et al. A novel approach to describe the electric double layer structure of water-in-salt electrolytes in porous carbon electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(16): 11767-11781.
- [14] PREHAL C, WEINGARTH D, PERRE E, et al. Tracking the structural arrangement of ions in carbon supercapacitor nanopores using *in situ* small-angle X-ray scattering[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(6): 1725-1735.
- [15] LIN X B, TEE S R, SEARLES D J, et al. Molecular insights on

- optimizing nanoporous carbon-based supercapacitors with various electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 474: 143500. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143500.
- [16] 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.
- [17] RAYMUNDO-PIÑERO E, KIERZEK K, MACHNIKOWSKI J, et al. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes [J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2498-2507. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.05.022.
- [18] YANG L, FISHBINE B H, MIGLIORI A, et al. Molecular simulation of electric double-layer capacitors based on carbon nanotube forests[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(34): 12373-12376.
- [19] SHIM Y, KIM H J. Nanoporous carbon supercapacitors in an ionic liquid: A computer simulation study[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2345-2355.
- [20] CHMIOLA J, LARGEOT C, TABERNA P L, et al. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(18): 3392-3395. DOI: 10.1002/anie.200704894.
- [21] KONDRAT S, KORNY SHEV A. Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(2): 022201. DOI: 10.1088/0953-8984/23/2/022201.
- [22] KONDRAT S, GEORGI N, FEDOROV M V, et al. A superionic state in nano-porous double-layer capacitors: Insights from Monte Carlo simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(23): 11359-11366.
- [23] FENG G, CUMMINGS P T. Supercapacitor capacitance exhibits oscillatory behavior as a function of nanopore size[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(22): 2859-2864.
- [24] WU P, HUANG J S, MEUNIER V, et al. Complex capacitance scaling in ionic liquids-filled nanopores[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 9044-9051.
- [25] XING L D, VATAMANU J, BORODIN O, et al. On the atomistic nature of capacitance enhancement generated by ionic liquid electrolyte confined in subnanometer pores[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(1): 132-140. DOI: 10.1021/jz301782f.
- [26] JIANG D E, JIN Z H, WU J Z. Oscillation of capacitance inside nanopores[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5373-5377.
- [27] JIANG D E, JIN Z H, HENDERSON D, et al. Solvent effect on the pore-size dependence of an organic electrolyte supercapacitor[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(13): 1727-1731.
- [28] LIAN C, JIANG D E, LIU H L, et al. A generic model for electric double layers in porous electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(16): 8704-8710.
- [29] DESCHAMPS M, GILBERT E, AZAIS P, et al. Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 351-358. DOI: 10.1038/nmat3567.
- [30] LIU X Y, LÜ D X, MERLET C, et al. Structural disorder determines capacitance in nanoporous carbons[J]. *Science*, 2024, 384(6693): 321-325. DOI: 10.1126/science.adn6242.
- [31] VATAMANU J, VATAMANU M, BEDROV D. Non-faradaic energy storage by room temperature ionic liquids in nanoporous electrodes[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 5999-6017.
- [32] MERLET C, PÉAN C, ROTENBERG B, et al. Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2701. DOI: 10.1038/ncomms3701.
- [33] XING L D, VATAMANU J, SMITH G D, et al. Nanopatterning of electrode surfaces as a potential route to improve the energy density of electric double-layer capacitors: Insight from molecular simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(9): 1124-1129.
- [34] VATAMANU J, CAO L L, BORODIN O, et al. On the influence of surface topography on the electric double layer structure and differential capacitance of graphite/ionic liquid interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(17): 2267-2272.
- [35] BEDROV D, VATAMANU J, HU Z Z. Ionic liquids at charged surfaces: Insight from molecular simulations[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 407: 339-348. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.007.
- [36] MERLET C, ROTENBERG B, MADDEN P A, et al. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(4): 306-310. DOI: 10.1038/nmat3260.
- [37] PENG J X, WU T Z, ZENG L, et al. Realistic atomic model for charge storage and charging dynamics of amorphous porous carbons[J]. *Nature Communications*, 2026, 17: 2425. DOI: 10.1038/s41467-026-69231-4.
- [38] KILIC M S, BAZANT M Z, AJDARI A. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. II. Modified Poisson-Nernst-Planck equations[J]. *Physical Review E*, 2007, 75(2): 021503. DOI: 10.1103/physreve.75.021503.
- [39] JIANG J, CAO D P, JIANG D E, et al. Time-dependent density functional theory for ion diffusion in electrochemical systems[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26(28): 284102. DOI: 10.1088/0953-8984/26/28/284102.
- [40] TIVONY R, SAFRAN S, PINCUS P, et al. Charging dynamics of an individual nanopore[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4203. DOI: 10.1038/s41467-018-06364-1.
- [41] BAZANT M Z, THORNTON K, AJDARI A. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems[J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2004, 70(2 Pt 1): 021506. DOI: 10.1103/PhysRevE.70.021506.
- [42] BI S, KNIJFF L, LIAN X L, et al. Modeling of nanomaterials for supercapacitors: Beyond carbon electrodes[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(31): 19931-19949.
- [43] SALANNE M, BURIK J M, CHEN X D, et al. Best practices for

- simulations and calculations of nanomaterials for energy applications: Avoiding "garbage in, garbage out"[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(7): 6147-6149. DOI: 10.1021/acsnano.3c02368.
- [44] ZHU B Z, ZHOU J G, JIA Y K, et al. Super-slow charging dynamics of water-in-salt electrolytes in subnanopore[J]. *Energy Materials*, 2026, 6(1): 600001. DOI: 10.20517/energymater.2025.151.
- [45] CHABAN V V, PREZHDO O V. Nanoscale carbon greatly enhances mobility of a highly viscous ionic liquid[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8190-8197. DOI: 10.1021/nn502475j.
- [46] KONDRAT S, WU P, QIAO R, et al. Accelerating charging dynamics in subnanometre pores[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(4): 387-393. DOI: 10.1038/nmat3916.
- [47] HE Y D, QIAO R, VATAMANU J, et al. Importance of ion packing on the dynamics of ionic liquids during micropore charging[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(1): 36-42.
- [48] PEAN C, DAFFOS B, ROTENBERG B, et al. Confinement, desolvation, and electrosorption effects on the diffusion of ions in nanoporous carbon electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 12627-12632.
- [49] BREITSPRECHER K, HOLM C, KONDRAT S. Charge me slowly, I Am in a hurry: Optimizing charge-discharge cycles in nanoporous supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 9733-9741.
- [50] LEE A A, KONDRAT S, OSHANIN G, et al. Charging dynamics of supercapacitors with narrow cylindrical nanopores[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(31): 315401. DOI: 10.1088/0957-4484/25/31/315401.
- [51] BREITSPRECHER K, JANSSEN M, SRIMUK P, et al. How to speed up ion transport in nanopores[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 6085. DOI: 10.1038/s41467-020-19903-6.
- [52] MO T M, PENG J X, DAI W L, et al. Horn-like pore entrance boosts charging dynamics and charge storage of nanoporous supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(15): 14974-14980.
- [53] BI S, LI Z H, XIAO D W, et al. Pore-size-dependent capacitance and charging dynamics of nanoporous carbons in aqueous electrolytes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(15): 6854-6862.
- [54] LIU Y F, MERLET C, SMIT B. Carbons with regular pore geometry yield fundamental insights into supercapacitor charge storage[J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(11): 1813-1823.
- [55] PÉAN C, MERLET C, ROTENBERG B, et al. On the dynamics of charging in nanoporous carbon-based supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1576-1583.
- [56] MO T M, BI S, ZHANG Y, et al. Ion structure transition enhances charging dynamics in subnanometer pores[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 2395-2403.
- [57] MO T M, ZHOU J G, HE H Y, et al. Oscillation charging dynamics in nanopore supercapacitors with organic electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(44): 51274-51280.
- [58] KRESS T, LIU X Y, FORSE A C. Pore network tortuosity controls fast charging in supercapacitors[J]. *Nature Materials*, 2026, 25(3): 440-446. DOI: 10.1038/s41563-025-02404-6.
- [59] BI S, BANDA H, CHEN M, et al. Molecular understanding of charge storage and charging dynamics in supercapacitors with MOF electrodes and ionic liquid electrolytes[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(5): 552-558. DOI: 10.1038/s41563-019-0598-7.
- [60] MO T M, WANG Z X, ZENG L, et al. Energy storage mechanism in supercapacitors with porous graphdiynes: Effects of pore topology and electrode metallicity[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(33): 2301118. DOI: 10.1002/adma.202301118.
- [61] SYUGAEV A V, YAZOVSKIKH K A, MARATKANOVA A N. Electrochemical impedance of nitrogen-doped carbon with tunable mesoporous structure[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 535: 146570. DOI: 10.1016/j.electacta.2025.146570.
- [62] GOGOTSI Y, NIKITIN A, YE H H, et al. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(9): 591-594. DOI: 10.1038/nmat957.
- [63] PENG Z G, HE Y Y, LI N, et al. Snowflake pores enhance energy storage in hcb-COF supercapacitors: Molecular dynamics insights into shape-dependent charging[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 430: 127764. DOI: 10.1016/j.molliq.2025.127764.
- [64] PENG Z G, LI N, HE Y Y, et al. Investigation of knot-linker effects on charge storage in triangular COF supercapacitors: A molecular dynamics investigation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 131: 117484. DOI: 10.1016/j.est.2025.117484.
- [65] WAYSESON Z, FRANCE-LANORD A, SERVA A, et al. Electrode flexibility enhances electrolyte dynamics during supercapacitor charging[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(32): 29462-29469.
- [66] DVOYASHKIN M, LEISTENSCHNEIDER D, EVANS J D, et al. Revealing the impact of hierarchical pore organization in supercapacitor electrodes by coupling ionic dynamics at micro- and macroscales[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(24): 2100700. DOI: 10.1002/aenm.202100700.
- [67] LI W, LIU J, ZHAO D Y. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16023. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.23.
- [68] TAO S S, JIANG D L. Accelerating anhydrous proton transport in covalent organic frameworks: Pore chemistry and its impacts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(33): e202408296. DOI: 10.1002/anie.202408296.
- [69] FORSE A C, GRIFFIN J M, MERLET C, et al. Direct observation of ion dynamics in supercapacitor electrodes using *in situ* diffusion NMR spectroscopy[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 16216. DOI: 10.1038/nenergy.2016.216.
- [70] LIANG C L, FU J L, TANG S D, et al. Unlocking fast charging of supercapacitors: A job-sharing mechanism for ion transport and storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 83: 104685. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104685.
- [71] LIU T Y, ZHANG F, SONG Y, et al. Revitalizing carbon supercapacitor electrodes with hierarchical porous structures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(34): 17705-17733.
- [72] BU Y F, SUN T, CAI Y J, et al. Compressing carbon nanocages by capillarity for optimizing porous structures toward ultrahigh-

- volumetric-performance supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(24): 1700470. DOI: 10.1002/adma.201700470.
- [73] BORCHARDT L, LEISTENSCHNEIDER D, HAASE J, et al. Revising the concept of pore hierarchy for ionic transport in carbon materials for supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(24): 1800892. DOI: 10.1002/aenm.201800892.
- [74] DU J, MO T M, LI Y Y, et al. Prefilled and concerted ion transport mechanism in hierarchical porous carbons for ultra-fast energy storage[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(24): 22217-22227.
- [75] YANG P Y, JU S P, HSIEH H S, et al. Electrolytic molecule in-pore structure and capacitance of supercapacitors with nanoporous carbon electrodes: A coarse-grained molecular dynamics study[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 166: 293-302. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.05.010.
- [76] ABRAHAM M J, MURTOLA T, SCHULZ R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *SoftwareX*, 2015, 1/2: 19-25. DOI: 10.1016/j.softx.2015.06.001.
- [77] QIAN S M, CHENG E, KAKARELIDIS O, et al. Multiscale modelling of supercapacitors with hierarchical structure[J]. *Journal of Power Sources*, 2026, 665: 238956. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.238956.
- [78] WU Q S, MCDOWELL M T, QI Y. Effect of the electric double layer (EDL) in multicomponent electrolyte reduction and solid electrolyte interphase (SEI) formation in lithium batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(4): 2473-2484. DOI: 10.1021/jacs.2c11807.
- [79] LIN H, TRUHLAR D G. QM/MM: What have we learned, where are we, and where do we go from here? [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2007, 117(2): 185-199. DOI: 10.1007/s00214-006-0143-z.
- [80] DEEBANSOK S, DENG J, LE CALVEZ E, et al. Capacitive tendency concept alongside supervised machine-learning toward classifying electrochemical behavior of battery and pseudocapacitor materials[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 1133. DOI: 10.1038/s41467-024-45394-w.
- [81] JABLONKA K M, ONGARI D, MOOSAVI S M, et al. Big-data science in porous materials: Materials genomics and machine learning[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8066-8129.
- [82] ZHU S, LI J J, MA L Y, et al. Artificial neural network enabled capacitance prediction for carbon-based supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2018, 233: 294-297. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.09.028.
- [83] ZHOU M S, VASSALLO A, WU J Z. Data-driven approach to understanding the *in-operando* performance of heteroatom-doped carbon electrodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(6): 5993-6000.
- [84] WANG Z X, WU T Z, ZENG L, et al. Machine learning relationships between nanoporous structures and electrochemical performance in MOF supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(15): 2500943. DOI: 10.1002/adma.202500943.
- [85] SAAD A G, EMAD-ELDEEN A, TAWFIK W Z, et al. Data-driven machine learning approach for predicting the capacitance of graphene-based supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105411. DOI: 10.1016/j.est.2022.105411.
- [86] SU H P, LIN S, DENG S W, et al. Predicting the capacitance of carbon-based electric double layer capacitors by machine learning[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(6): 2162-2166.