



## 低温双电层电容器的电解液与电极材料的研究进展与展望

刘浩锋<sup>1</sup>, 周锋<sup>1</sup>, 杨明<sup>2</sup>, 李潇潇<sup>3</sup>, 吴忠帅<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; <sup>2</sup>辽宁省清洁能源有限公司  
科技创新部; <sup>3</sup>辽宁能源投资(集团)有限责任公司战略发展部, 辽宁 沈阳 110014)

**摘要:** 电化学储能设备的实际应用面临着诸多严峻挑战, 尤其在低温环境下, 常出现电化学性能衰退甚至设备失效等问题。相较于以法拉第反应为储能机制的锂离子电池, 双电层电容器凭借其物理吸/脱附的储能机制, 在解决低温电化学储能问题方面展现出独特潜力, 但仍存在诸多技术瓶颈。在低温条件下, 电解液的离子电导率下降、电解液本身发生凝固以及离子在电极材料内部的扩散受限等问题, 严重制约了器件的电化学性能。因此, 如何设计兼具高离子电导率和超低凝固点等优异低温性能的电解液, 并开发与之匹配的电极材料, 成为推动低温双电层电容器发展的关键。本文首先阐述了双电层电容器的基本工作原理, 系统分析了其在低温环境下面临的主要问题。在此基础上, 深入探讨了水系、有机系及离子液体等各类电解液的优缺点, 以及电解液与电极材料的设计原则。进而综述了近年来电解液与电极材料设计的研究进展, 最后展望了低温双电层电容器的未来研究方向, 以期为下一代高性能低温双电层电容器的发展提供理论指导和技术参考。

**关键词:** 低温; 双电层电容器; 电解液; 电极材料

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0356

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1581-14

## Research progress and future perspectives on electrolytes and electrode materials for low-temperature electric double-layer capacitors

LIU Haofeng<sup>1</sup>, ZHOU Feng<sup>1</sup>, YANG Ming<sup>2</sup>, LI Xiaoxiao<sup>3</sup>, WU Zhongshuai<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; <sup>2</sup>Department of Science and Technology Innovation, Liaoning Clean Energy Co., Ltd; <sup>3</sup>Department of Strategic Development, Liaoning Energy Investment (Group) Co., Ltd, Shenyang 110014, Liaoning, China)

**Abstract:** Electrochemical energy storage devices face numerous critical challenges in their widespread applications, particularly under low-temperature conditions, where issues such as electrochemical performance degradation and even device failure frequently occur. Compared with lithium-ion batteries, which store energy via Faradaic reactions, electric double-layer capacitors (EDLCs) exhibit unique potential for addressing low-temperature electrochemical energy storage challenges due to their physical adsorption-desorption mechanism. However,

收稿日期: 2026-04-17; 修改稿日期: 2026-05-15。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB4005204)、国家自然科学基金项目(U24A20553, 22379144, 22125903, 22439003), 辽宁省振兴领军人才计划项目(XLYC2402032), 辽宁省科技重大专项(2024jh1/1170001x), DICP项目(DICP I202471)。

第一作者: 刘浩锋(1995—), 男, 博士研究生, 研究方向为极端温度超级电容器, E-mail: liuhaofeng@dicp.ac.cn; 通信作者: 周锋, 副研究员, 研究方向为石墨烯材料的规模化宏量制备与应用, 离子液体基电解液、超级电容器和微型电化学能源材料与器件, E-mail: zhoufeng1107@dicp.ac.cn; 吴忠帅, 研究员, 研究方向为二维材料化学、微纳电能源化学, E-mail: wuzs@dicp.ac.cn。

引用本文: 刘浩锋, 周锋, 杨明, 等. 低温双电层电容器的电解液与电极材料的研究进展与展望[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1581-1594.

**Citation:** LIU Haofeng, ZHOU Feng, YANG Ming, et al. Research progress and future perspectives on electrolytes and electrode materials for low-temperature electric double-layer capacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1581-1594.

they still encounter numerous obstacles in practical applications. Under low-temperature conditions, the ionic conductivity of the electrolyte decreases and the electrolyte may even solidify, while ion diffusion within electrode materials becomes restricted, severely limiting the electrochemical performance of EDLCs. Therefore, designing electrolytes with excellent low-temperature performance, featuring both high ionic conductivity and an ultra-low freezing point, along with developing matching electrode materials, has become critical for advancing low-temperature EDLCs. This review first elaborates on the fundamental working principles of EDLCs and systematically analyzes the key challenges they face in low-temperature environments. Building on this foundation, it provides a discussion of the advantages and disadvantages of various electrolytes, including aqueous, organic, and ionic liquid electrolytes, as well as the design principles for electrolytes and electrode materials. Subsequently, recent research progress in the design of both electrolytes and electrode materials is reviewed. Finally, future research directions for low-temperature EDLCs are proposed, aiming to provide theoretical guidance and technical references for the development of next-generation high-performance low-temperature EDLCs.

**Keywords:** low-temperature; electric double-layer capacitors; electrolytes; electrode materials

电化学储能设备的广泛应用面临诸多挑战, 尤其是在极地考察、外太空探索等极端低温条件下, 如何保持其安全、高效和稳定的电化学性能已成为亟待解决的关键问题<sup>[1-2]</sup>。双电层电容器凭借其物理吸/脱附的储能机制, 在低温条件下展现出实现高功率、长寿命的电化学储能的潜力, 但其实际应用仍受限于电解液与电极材料方面的核心挑战<sup>[3-4]</sup>。因此, 如何合理地设计电解液与电极材料, 成为开发高性能低温双电层电容器的关键所在。

考虑到电解液对温度的敏感性, 低温双电层电容器的设计首要聚焦于电解液体系<sup>[5]</sup>。随着温度的降低, 分子热运动减弱导致电解液黏度升高、离子电导率下降, 从而抑制离子传输动力学, 而当温度进一步降低至电解液凝固点时, 则可能发生相变结晶进而破坏离子传输网络, 最终导致器件失效。此外, 电极材料的设计同样至关重要<sup>[6]</sup>。在低温条件下, 离子去溶剂化的能垒显著增加, 电极材料如孔结构设计直接决定了离子在电极内部的传输效率<sup>[7]</sup>。值得关注的是, 温度降低也带来一定的积极影响, 低温下分子和离子的反应活性下降, 有效抑制了电解液的副反应, 从而拓宽了电化学稳定窗口。这意味着在低温环境下可实现更高的工作电压进而提升器件的能量密度, 这一特性相较于锂离子电池在低温下因反应动力学迟滞和析锂风险而受限的情况, 成为双电层电容器在低温应用中的独特优势<sup>[8-9]</sup>。

针对上述挑战, 目前的研究工作主要从电解液设计与电极材料设计两个层面展开。在电解液设计方面, 通过溶剂调控与盐调控构建合理的溶剂化结构, 是提升低温性能的有效途径; 在电极材料设计方面, 对多孔碳电极进行孔径优化, 被广泛用于改善低温条件下的离子传输效率。本文围绕低温双电层电容器的研究现状与关键科学问题, 首先介绍其基本工作原理, 系统总结了各类电解液的优缺点, 并提出了电解液与电极的相应设计原则。进而从电解液设计与电极设计两个维度, 系统梳理了近年来低温双电层电容器的研究进展, 最后展望了该领域的未来研究方向, 以期为下一代高性能低温双电层电容器的开发提供理论指导与技术参考。

## 1 低温双电层电容器设计原则

### 1.1 双电层电容器工作机理及各类电解液分析

双电层电容器通过在高比表面积电极与电解液界面形成双电层来存储能量, 这一机制赋予了双电层电容器在极端温度环境下工作的能力, 其特点是快速充放电、超高功率密度及卓越循环寿命三大优势[图1]。双电层电容器核心组成包括电极(如多孔碳、石墨烯、碳纳米管)、电解质(水系、有机、离子液体)以及隔膜<sup>[10]</sup>。根据能量密度  $E=0.5 CV^2$  与功率密度  $P=V^2/4R_s$ , 实现高性能双电层电容器需协同优化电压 ( $V$ )、电容 ( $C$ ) 与内阻 ( $R_s$ )<sup>[11]</sup>。

由于电解液的物理化学性质对温度最为敏感，所以低温双电层电容器的设计以电解液为核心。然而，目前尚无一种电解液能够同时满足各个温度下的高离子电导率、宽电化学窗口与高安全性需求，不同体系电解液面临着各自的困境。水系电解液虽具有不可燃、低成本、低毒和高电导率等优点，但受限于窄的电化学窗口、较低沸点和高凝固点；有机系电解液具备极低凝固点、较宽电化学窗口和较高离子电导率，但其易燃性、高毒性和有限沸点不容忽视；离子液体虽拥有超高沸点、不可燃、低毒和优异的电化学稳定性，却因高成本、高凝固点和低离子电导率而受限<sup>[12-13]</sup>。

## 1.2 低温双电层电容器设计原则

在低温环境下，电解液的离子输运能力直接决定了双电层电容器的容量保持和功率特性。电解液的设计核心在于其溶剂化结构，溶剂化结构通过调控离子-溶剂等相互作用，进而影响电解液中盐的解离平衡、凝固行为乃至离子传输机制<sup>[14]</sup>。进一步来讲，溶剂的设计是电解液设计的核心之一，关键在于如何同时满足高介电常数、低黏度以及超低凝固点。高介电常数溶剂凭借强偶极相互作用，可有效促进盐充分解离，并屏蔽阴阳离子间的库仑相互作用，保障载流子高效分离与迁移，是维持高离子电导率的关键。然而，高介电常数的溶剂通常具有较强的分子间相互作用，往往导致高黏度和高凝固点。一个设计思路是优化配位官能团及分子尺寸，例如通过设计具有适当极性的官能团，并结合不对称分子构型，来协同调控溶剂性能<sup>[15-16]</sup>。类似地，对于离子液体而言，通过醚键功能化等特定官能团设计，可提升其低温离子电导率，但也会面临成本升高、电化学稳定性有所下降等问题。另一个设计思路是多溶剂协同，例如利用强配位溶剂与弱配位助溶剂或稀释剂复配，以实现配位能力与凝固点等物性的兼容。该策略在有机电解液与离子液体电解液中应用广泛，可有效拓宽低温工作温域，但可能造成室温离子电导率降低与电化学稳定性下降等问题。盐的种类与浓度调控是实现低温性能的另一个关键因素。盐的引入在低温下呈现双重效应：一方面，盐的解离通过离子-溶剂相互作用破坏原有的溶剂-溶剂相互作用，能进一步降低电解液的凝固点；另一方面，离子-溶剂相互作用形成的溶剂化结构以及离子间的库仑力会显著增加体系的内摩擦力，导致体系黏度上升<sup>[17]</sup>。因此，低温电解液存在

一个最优盐浓度区间：浓度过低会导致载流子数量不足；浓度过高则引发黏度激增甚至盐析，导致离子迁移率骤降。理想的低温设计应寻找解离度最大化与黏度最小化之间的平衡点。另外，阴阳离子的相互作用也至关重要，在热运动被极端抑制的低温条件下，弱结合的阴阳离子有助于实现更高的离子电导率。离子传输机制也是需要关注的一个重点。例如，盐浓度较低时，离子倾向于携带其庞大的溶剂化鞘层通过载体机制迁移；而在高浓度电解质中，离子迁移则转变为以配位位点间跳跃为主的结构机制。有研究表明，对于采用小尺寸溶剂的中等浓度电解质，次级溶剂化鞘中的溶剂分子可与初级溶剂化鞘相互作用，形成连续的传导通道，这种被称为“配体通道促进机制”的传导模式可实现超高的离子电导率<sup>[14]</sup>。除离子输运能力外，电解液的电化学稳定性同样关键，它直接影响双电层电容器的输出电压。优选具有高本征电化学稳定性的溶剂与盐是实现高稳定电解液的基础，这可以最高占据分子轨道/最低未占分子轨道（HOMO/LUMO）能级作为初步筛选的参考<sup>[18]</sup>。此外，通过溶剂化结构工程亦可提升溶剂稳定性，例如在高浓度电解液中，阳离子配位可降低溶剂的HOMO能级，阴离子与之相互作用可提升LUMO能级，从而增强电解液的整体抗氧化/还原能力<sup>[19]</sup>。需要强调的是，界面电场会导致溶剂分子极化，使界面溶剂化结构与体相产生显著差异，进而在正负极形成不对称的稳定性需求，正极界面需优先考虑阴离子及极化溶剂的抗氧化性，负极界面则更关注阳离子及极化溶剂的还原稳定性<sup>[20-21]</sup>。因此，电解液的稳定性设计需同时兼顾正负极界面处的差异化需求。

电极材料的设计是低温双电层电容器性能的另一决定性因素，其核心在于构建与低温电解液动力学特性相匹配的离子输运通道<sup>[7]</sup>。在低温环境下，电解液黏度升高、离子运动减弱，电极孔结构对离子迁移的影响被显著放大。孔径分布及孔道连通性是决定电极内部离子传输效率的关键<sup>[22]</sup>。设计高连通性的分层孔结构（介孔与微孔复合），可在促进离子快速输运的同时避免过度去溶剂化所引入的额外能垒，从而协同提升低温下双电层电容器的容量与功率密度。此外，电极材料的表面化学调控同样至关重要。减少碳材料表面的杂原子含量与结构缺陷，有助于抑制其与电解液界面的副反应，避免对

电化学稳定窗口的劣化,从而为实现高电压双电层电容器提供保障<sup>[23]</sup>。

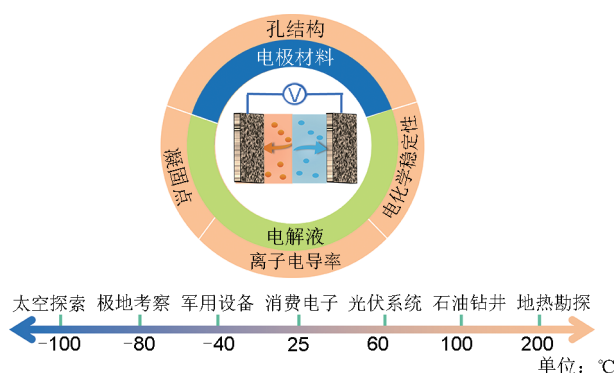


图1 双电层电容器的工作原理、相关参数及其不同温度的应用场景

Fig. 1 Working principle, key parameters, and temperature-dependent applications of EDLCs

## 2 低温双电层电容器电解液设计

理想的低温电解液应兼备极低的凝固点、低黏度、高离子电导率和宽电化学稳定窗口。针对不同电解液体系,优化的策略各有侧重。水系电解液的设计关键在于通过引入盐或共溶剂来破坏水分子的氢键网络并抑制自由水活性;有机电解液则注重多溶剂协同,以平衡室温以及低温性能并降低去溶剂化能垒;而离子液体电解液主要通过混合离子液体或引入有机溶剂,来削弱离子间强相互作用并提升体系混合熵,从而提高电导率并降低凝固点。

### 2.1 低温水系电解液设计

水系电解液受水分子间强氢键作用影响,整体凝固点偏高。此外,水分子自身氧化还原稳定性较差,致使水系电解液电化学窗口较窄。针对水系电解液的低温优化策略主要围绕削弱水分子间的氢键网络并抑制自由水活性展开,具体包括:引入共溶剂以破坏氢键网络;调控盐-水相互作用,利用阳离子或者阴离子与水相互作用打断原有氢键网络;以及利用氢键相互作用构建深共晶体系等。

例如,Liu等<sup>[24]</sup>以二甲基亚砜作为共溶剂,利用其与水分子间的分子间氢键锚定水分子,既增强了水分子的电化学稳定性,又重构了原有的氢键网络[图2(a)]。所设计的电解液在实现低盐浓度的同时具备不可燃性,在 $-50^{\circ}\text{C}$ 下具有 $0.52\text{ mS/cm}$ 的离子电导率,并可支持双电层电容器在 $-50^{\circ}\text{C}$ 下以 $2.6\text{ V}$ 高压稳定运行[图2(b)]。Sun等<sup>[25]</sup>利用乙腈

(ACN)作为共溶剂,由于乙腈和钠离子的强配位,使得高浓盐电解液原有的阳离子-阴离子聚集体溶剂化结构转变为接触离子对以及溶剂分离离子对溶剂化结构,避免了低温下的盐析,基于该设计电解液使得器件可以在 $-50^{\circ}\text{C}$ 以 $2.3\text{ V}$ 的电压工作。此外,Lu等<sup>[26]</sup>利用离子液体1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐与水、二甲基亚砜和乙腈复配,设计了一种可在 $-70^{\circ}\text{C}$ 下运行的低温电解液,基于该电解液的双电层电容器在 $-70^{\circ}\text{C}$ 下工作电压达 $2.7\text{ V}$ ,循环 $15,000$ 次后容量保持率约 $82\%$ 。其他共溶剂例如甲醇、乙二醇等也可以起到类似的效果<sup>[27-29]</sup>。

盐的调控也是改善水系电解液低温性能的有效手段。例如,You等<sup>[30]</sup>利用二价钙盐氯化钙,其钙离子具有更高的电荷密度,能与水分子产生更强的相互作用,从而显著降低水分子间强氢键的数量[图2(c)]。此外,阴阳离子之间的相互作用强度对降低凝固点也起着重要的调节作用:若阴阳离子结合过强,反而会抑制阳离子与水的相互作用,从而削弱破坏氢键网络的效果。基于此设计的电解液在 $-50^{\circ}\text{C}$ 可实现 $10.1\text{ mS/cm}$ 的高离子电导率,相应的器件在该温度下稳定循环超过 $90000$ 圈[图2(d)]。阴离子对于水分子氢键网络的调控也至关重要。Liu等<sup>[31]</sup>研究了含有不同阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ )的水系电解液的低温行为。结果表明,弱水合的 $\text{ClO}_4^-$ 使得水分子处于更无序的状态,难以建立连续的氢键网络。这使得基于 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 电解液在 $-60^{\circ}\text{C}$ 下仍具有 $5.2\text{ mS/cm}$ 的高离子电导率。此外,低温下电解液反应活性降低,进而提升了器件的工作电压,使其在 $-60^{\circ}\text{C}$ 与 $2.4\text{ V}$ 的条件下稳定循环了 $30000$ 圈。盐浓度的调节同样重要,Qiu等<sup>[32]</sup>证实,通过适当调控盐浓度,可以平衡水分子四面体构型的取向熵与离子-水/离子-离子配位作用的平移熵,从而将体系推入非平衡相图的II区,绕过能量驱动的冰晶结晶路径,转而触发熵驱动的玻璃化转变[图2(e)和(f)]。变温X射线衍射结果表明, $10\text{ m}$ 乙酸铯电解液在降温至 $-150^{\circ}\text{C}$ 过程中未出现任何冰晶特征信号,证实了其优异的玻璃化形成能力[图2(g)]。得益于这种结构平衡,该电解液展现出 $-128^{\circ}\text{C}$ 的超低玻璃化转变温度和 $-95^{\circ}\text{C}$ 下 $0.8\text{ mS/cm}$ 的高离子电导率,进而使得双电层电容器在 $-95^{\circ}\text{C}$ 的超低温环境下稳定工作 $2000$ 圈。

利用有机溶剂与盐的协同调控也是优化电解液

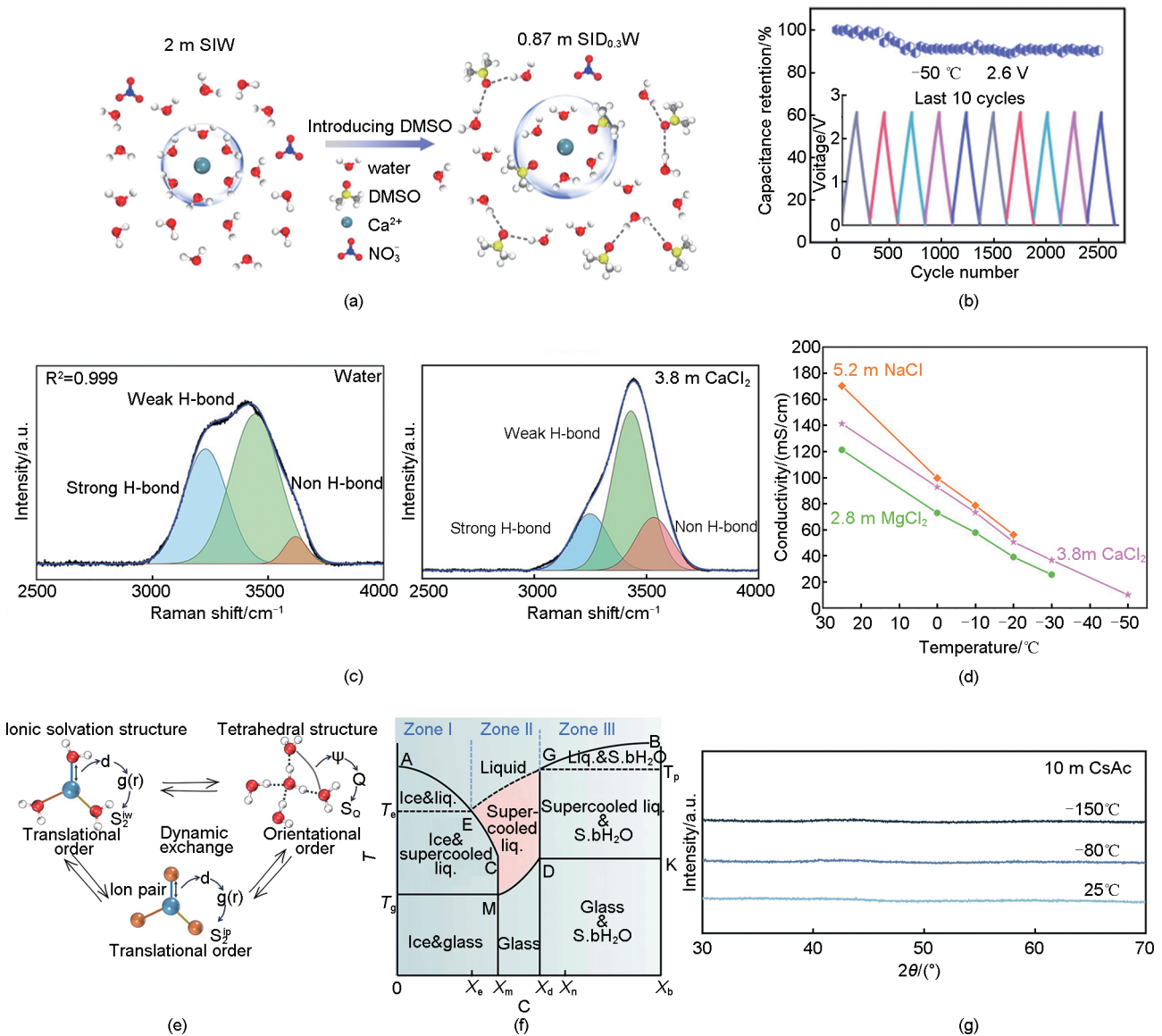


图 2 应用于低温双电层电容器的水系电解液：(a) 加入二甲基亚砷前后的电解液的结构示意图；(b) 基于二甲基亚砷电解液的双电层电容器低温循环性能<sup>[24]</sup>；(c) 纯水与加 CaCl<sub>2</sub>后的拟合 O—H 伸缩振动（强、弱、非氢键）；(d) 不同电解液的离子电导率<sup>[30]</sup>；(e) 基于 CsAc 电解液中多种结构（离子溶剂化结构、离子对和四面体结构）竞争与动态交换的示意图；(f) 非平衡二元（水-盐体系）相图；T<sub>e</sub> 为溶液的共晶温度，T<sub>p</sub> 为溶液的包晶温度，T<sub>g</sub> 为溶液的玻璃化转变温度；(g) 10 m CsAc 在不同温度下的原位 XRD 图谱<sup>[32]</sup>

Fig. 2 Aqueous electrolytes for low-temperature EDLCs: (a) Schematic diagram of the electrolyte structure before and after dimethyl sulfoxide (DMSO) addition; (b) Low-temperature cycling performance of DMSO-based EDLCs<sup>[24]</sup>; (c) Fitted O—H stretching vibration of pure water and after CaCl<sub>2</sub> addition, representing water molecules with strong, weak and non-hydrogen bonds; (d) Ionic conductivity of different electrolytes<sup>[30]</sup>; (e) Schematic diagram of the competition and dynamic exchange of various structures (ionic solvation structure, ion pairs, and tetrahedral structure) in the CsAc electrolyte; (f) Non-equilibrium binary (water-salt system) phase diagram, where T<sub>e</sub> is the eutectic temperature, T<sub>p</sub> is the peritectic temperature, and T<sub>g</sub> is the glass transition temperature; (g) In situ XRD patterns of 10 m CsAc at different temperatures<sup>[32]</sup>

低温性能的重要策略。例如，Yang 等<sup>[33]</sup>将乙二醇与 CaCl<sub>2</sub>引入 1 mol/L LiCl 溶液中，利用 Ca<sup>2+</sup>与水分子强相互作用破坏水的氢键网络，同时乙二醇通过

氢键锚定自由水分子并调控 Ca<sup>2+</sup>溶剂化结构，协同赋予了电解液在 -50 °C 实现了 0.69 mS/cm 离子电导率、低于 -120 °C 的超低凝固点和 3.5 V 的宽电化学

窗口[图3(a)和(b)]。基于该电解液组装的微型双电层电容器在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下稳定循环超过20,000圈。另一个典型例子, Liu等<sup>[34]</sup>利用 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 与乙腈的协同作用,设计了一种稳定的杂化电解液[图3(c)]。拉曼光谱和分子动力学模拟表明, $\text{Ca}^{2+}$ 有效破坏水的氢键网络,弱配位的 $\text{ClO}_4^-$ 则保留了水分子内O—H键的强度,而乙腈凭借其较高的供体数,竞争性进入 $\text{Ca}^{2+}$ 溶剂化鞘层,替代部分 $\text{ClO}_4^-$ ,从而抑制了离子聚集与低温盐析[图3(d)和(e)]。该电解液在 $-50^{\circ}\text{C}$ 下具有 $1.5\text{ mS/cm}$ 的离子电导率,使双电层电容器在 $2.8\text{ V}$ 高压下稳定循环超过10,000圈[图3(f)和(g)]。

深共晶电解液是另一种通过调控氢键相互作用实现低温性能的有效策略。其核心在于利用氢键供体与氢键受体之间的强相互作用,重构水分子原有的氢键网络,使体系在共晶浓度下获得远低于纯溶剂的凝固点。例如, Bu等<sup>[35]</sup>利用水与 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 构建二元深共晶体系,其中 $\text{Mg}^{2+}$ 与水分子强相互作用有效破坏了自由水分子间的氢键网络,使电解液凝固点低至 $-69^{\circ}\text{C}$ ,组装的超级电容器在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下运行。此外, Zhang等<sup>[36]</sup>提出了一种“水-盐-深共晶溶剂”策略,通过在LiTFSI与乙二醇组成深共晶溶剂中引入水和强电解质盐,显著改善了电解液的低温性能,使双电层电容器在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下仍能稳定运行。

## 2.2 低温有机系电解液设计

有机电解液面临全温域适配难题,既要保障低温下离子传输效率与去溶剂化行为,也要兼顾室温离子电导率。有机系电解液的低温优化策略主要集中于溶剂设计,例如通过多溶剂协同策略平衡电解液在室温与低温条件下的离子电导率、凝固点及去溶剂化能垒等关键参数。商业双电层电容器常用溶剂如碳酸丙烯酯与乙腈,因其较高的凝固点,难以在 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下环境中有效工作。在主体溶剂中引入低凝固点的助溶剂,可进一步提升双电层电容器的低温性能。例如,利用乙腈作为主溶剂,甲酸甲酯、二氧戊环、乙酸乙酯等作为助溶剂可以实现电解液优异的低温离子电导率进而实现双电层电容器优异的低温性能<sup>[37-39]</sup>。Yang等<sup>[40]</sup>利用具有强配位能力但凝固点较高的乙腈与弱配位能力但凝固点较低的丙酮组合,设计了一种强-弱配位溶剂化结构电解液。得益于这种溶剂化结构,电解液实现了低温下的高离子电导率与低活化能,使得双电层电容器在 $-70^{\circ}\text{C}$ 与 $100\text{ mV/s}$ 的高扫速下实现了76%的电

容保持率。Qi等<sup>[41]</sup>选用高介电常数的 $N,N$ -二甲基甲酰胺作为主溶剂以保证盐的充分溶解和离子解离,选用低凝固点且与 $N,N$ -二甲基甲酰胺偶极相互作用弱的丙酮作为共溶剂以降低凝固点并调控溶剂化结构。两者之间的弱偶极-偶极相互作用使离子溶剂化结构从传统的双层转变为单层,配位数降低,去溶剂化能垒下降;同时促进溶剂团簇解离,增强体相离子扩散[图4(a)]。该电解液使得该电解质在 $-60^{\circ}\text{C}$ 下保持 $6.45\text{ mS/cm}$ 的高离子电导率,使双电层电容器在 $-70^{\circ}\text{C}$ 下、 $20\sim 200\text{ mV/s}$ 的扫速范围内均表现出高电容保持率[图4(b)]。类似地, Jiang等<sup>[42]</sup>提出了一种基于强-弱溶剂配位的策略,其中强溶剂化溶剂氟代碳酸乙烯酯用于解离离子对、提高离子电导率,而弱溶剂化溶剂乙酸乙酯有助于降低去溶剂化能垒[图4(c)]。得益于这种强-弱耦合的溶剂化结构,所设计电解液在 $-70^{\circ}\text{C}$ 下仍保持 $1.17\text{ mS/cm}$ 的离子电导率,进而实现了双电层电容器在该温度下的运行[图4(d)]。Qi等<sup>[43]</sup>采用低给体数共溶剂甲基丙基酮和甲基乙基酮,来平衡电解质在低温下的去溶剂化能力,使得双电层电容器在 $-70^{\circ}\text{C}$ 下仍保持75.4%的室温电容。此外,电解液的高电化学稳定性对器件的工作电压至关重要。Liu等<sup>[44]</sup>以高电化学稳定性的离子液体 $N$ -甲氧基乙基- $N$ -甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)亚胺( $\text{P}_{1,201}\text{TFSI}$ )为基础,引入乙腈作为溶剂以及1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚(HFE-347)作为稀释剂构成一种强弱配位的离子液体基电解液。该稀释剂兼具高电化学稳定性和超低凝固点,使电解液同时满足高电压与超低温工作的需求。在此基础上,他们进一步研究了电解液在低温下溶剂化结构的演变,结合理论计算以及变温核磁共振、拉曼光谱分析,证实了电解液中强弱配位溶剂化结构的稳定性[图4(e)和(f)]。搭配富介孔活性炭电极所组装的双电层电容器,实现了从室温( $3.2\text{ V}$ )至超低温 $-80^{\circ}\text{C}$ ( $4.5\text{ V}$ )的高电压运行[图4(g)]。考虑到传统有机溶剂的可燃性,采用磷酸酯等阻燃溶剂可以降低双电层电容器安全风险。例如, Li等<sup>[45]</sup>使用磷酸三乙酯作为溶剂,可使双电层电容器在 $-20^{\circ}\text{C}$ 运行,电解质的不可燃性显著提高了安全性。Bu等<sup>[46]</sup>开发了一种基于 $\text{KPF}_6$ 和乙基膦酸二乙酯的阻燃电解液体系,使双电层电容器可在 $-70^{\circ}\text{C}$ 的低温运行。此外,低共熔溶剂提供了另一条有前景的途径。例

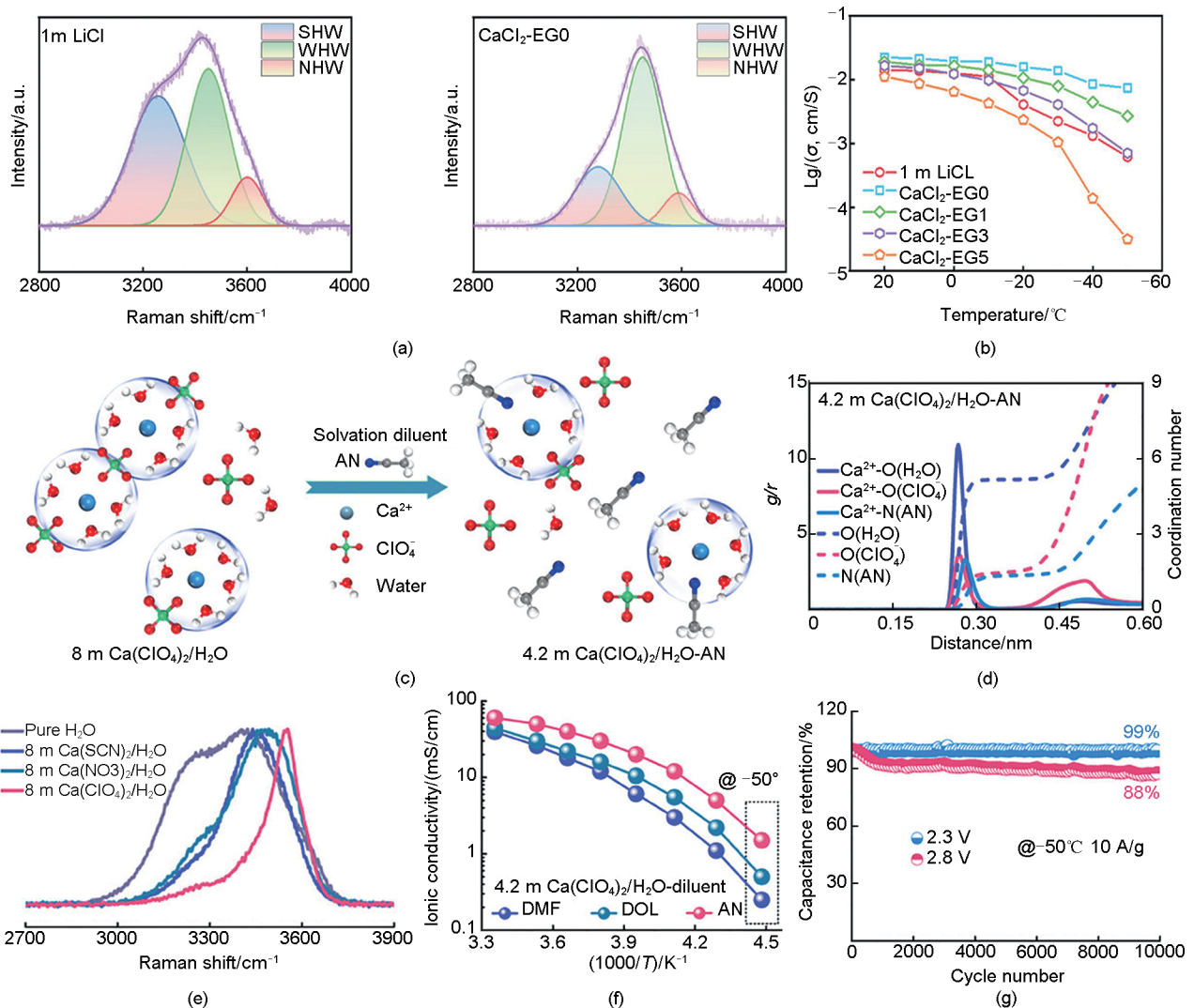


图 3 应用于低温双电层电容器的水系电解液：(a) 不同电解液的 O—H 伸缩振动的拉曼光谱及拟合曲线；(b) 不同电解液的离子电导率<sup>[33]</sup>；(c) 8 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 和 4.2 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-AN 电解液中阳离子溶剂化结构变化的示意图；(d) 4.2 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-AN 电解液的径向分布函数；(e) 基于纯水和不同盐溶液的归一化拉曼光谱；(f) 基于不同稀释剂的电解液的离子电导率；(g) 基于 4.2 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-AN 电解液电化学电容器的低温长循环<sup>[34]</sup>

Fig. 3 Aqueous electrolytes for low-temperature EDLCs: (a) Raman spectra and fitted curves of O—H stretching vibration of different electrolytes; (b) Ionic conductivity of different electrolytes<sup>[33]</sup>; (c) Schematic illustration of the cation solvation structure change in 8 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O and 4.2 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-AN electrolytes; (d) Radial distribution function of the 4.2 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-AN electrolyte; (e) Normalized Raman spectra of pure water and different salt solutions; (f) Ionic conductivity of electrolytes with different diluents; (g) Long-term cycling performance of the 4.2 m Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-AN electrolyte-based EDLCs at low temperature<sup>[34]</sup>

如，Wu 等<sup>[47]</sup>提出了一种低共熔电解液，以四乙基溴化铵或四乙基氯化铵作为氢键受体，以乙二醇作为氢键供体，实现了双电层电容器在 -40℃ 温度运行。

### 2.3 低温离子液体电解液设计

离子液体中强的离子-离子相互作用导致其存在凝固点高、黏度大、低温下离子电导率低等问

题。目前主要改进策略有两类：一是引入不同离子液体共混，通过增加体系混合熵来降低凝固点，尤其是引入低黏度离子液体；二是引入有机溶剂，削弱阴阳离子间作用力，降低电解液黏度和凝固点，提升离子电导率，从而改善低温性能。后者在本质上与有机电解液相似。例如，Yambou 等<sup>[48]</sup>开发了一种三元离子液体电解液 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双

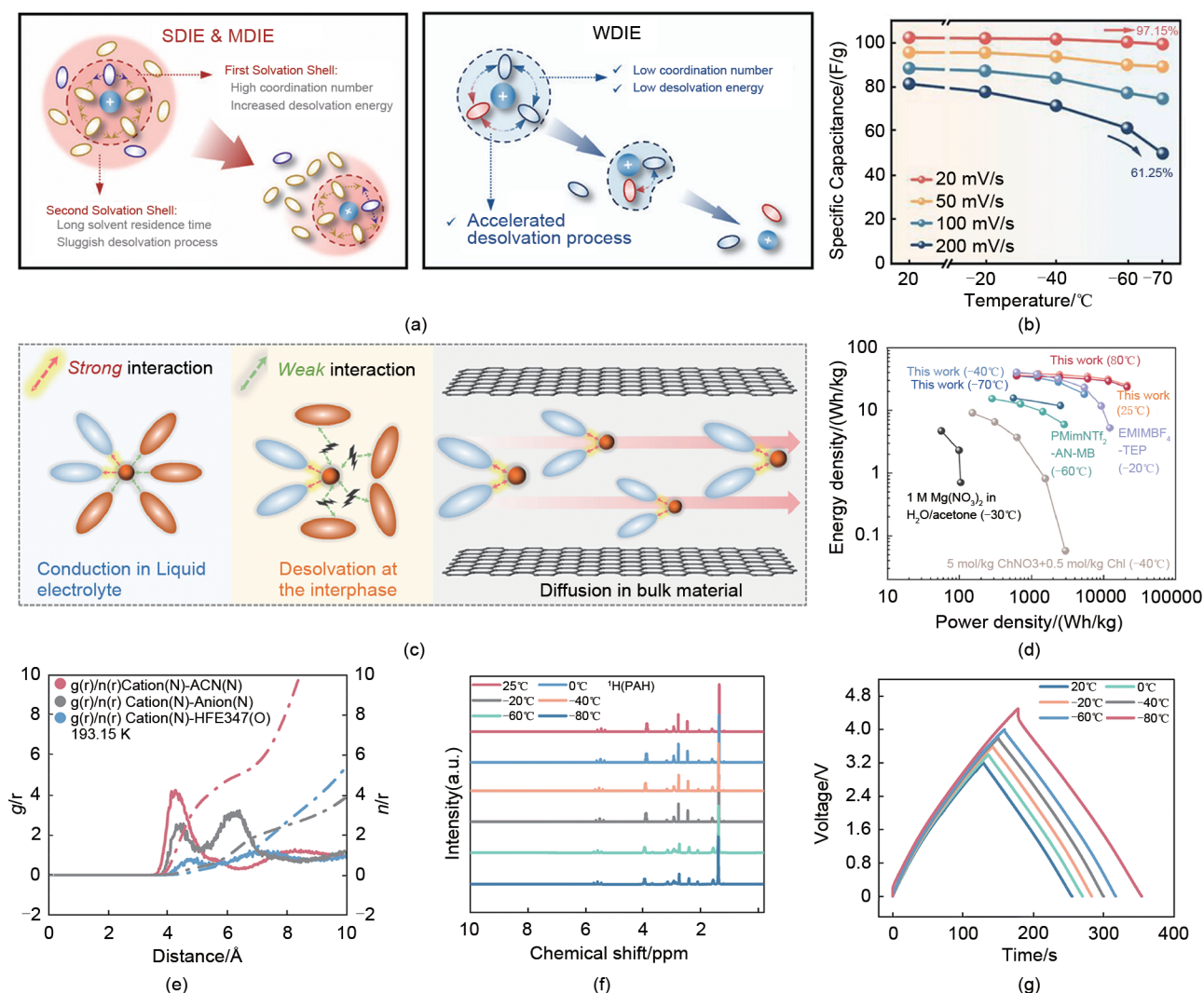


图4 应用于低温双电层电容器的有机系电解质: (a) 不同电解液的去溶剂化过程示意图; (b) 在不同温度和扫描速率下的比电容保持<sup>[41]</sup>; (c) 强弱耦合电解液中去溶剂化过程示意图; (d) 基于强弱耦合电解液的双电层电容器与其他体系对比的Ragone图<sup>[42]</sup>; (e) 基于 $P_{1,201}$  TFSI、ACN和HFE-347的电解液在 $-80^{\circ}\text{C}$ 径向分布函数; (f) 基于 $P_{1,201}$  TFSI、ACN和HFE-347的电解液在不同温度的核磁 $^1\text{H}$ 化学位移; (g) 基于 $P_{1,201}$  TFSI、ACN和HFE-347的电解液和富孔活性炭的双电层电容器在不同温度的恒流充放电曲线<sup>[44]</sup>

Fig. 4 Organic electrolytes for low-temperature EDLCs: (a) Schematic illustration of the desolvation process for different electrolytes; (b) Specific capacitance retention at various temperatures and scan rates<sup>[41]</sup>; (c) Schematic illustration of the desolvation process in the strong-weak coupled electrolyte; (d) Ragone plot of the weak-strong coupled electrolyte-based EDLCs compared with other EDLCs<sup>[42]</sup>; (e) Radial distribution function of the electrolyte based on  $P_{1,201}$  TFSI, ACN, and HFE-347 at  $-80^{\circ}\text{C}$ ; (f) Nuclear magnetic resonance  $^1\text{H}$  chemical shifts of the electrolyte based on  $P_{1,201}$  TFSI, ACN, and HFE-347 at different temperatures; (g) Galvanostatic charge-discharge curves of the  $P_{1,201}$  TFSI, ACN, and HFE-347 electrolyte and mesopore-rich activated carbon-based EDLCs at different temperatures<sup>[44]</sup>

(氟磺酰)亚胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐和1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐 ([FSI]<sub>0.6</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>0.1</sub>[TCB]<sub>0.3</sub>)。三元离子液体的复合增加了体系的混合熵[图5(a)],特别是低黏度1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐的引入提升了体系的离子电导率,所设计的电解液在低至约 $-99^{\circ}\text{C}$ 时仍保持

液态,且在 $-50^{\circ}\text{C}$ 时离子电导率可达 $0.56\text{ mS/cm}$ 。最终,所制得的低温双电层电容器在 $-50^{\circ}\text{C}$ 下实现了 $5.2\text{ Wh/kg}$ 的能量密度和 $1000\text{ W/kg}$ 的功率密度[图5(b)]。将离子液体与有机溶剂结合可显著提升低温性能。例如, $\gamma$ -丁内酯的引入削弱了离子对相互作用,降低体系的黏度,提升体系的离子电导

率,阻止了离子液体在低温下结晶,进而提升了双电层电容器的低温性能<sup>[49-50]</sup>。Lang等<sup>[51]</sup>通过将1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐与乙腈和乙酸甲酯混合,使双电层电容器能够在-90℃的低温下运行。值得注意的是,更低的温度降低了电解液的反应性,从而实现更高的工作电压。进而,该体系在3.5 V电压、-50℃条件下实现了80 Wh/kg的能量密度。Tang等<sup>[52]</sup>采用1-丙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺与乙腈和丁酸甲酯混合,丁酸甲酯的低凝固点以及乙腈和丁酸甲酯对阴阳离子相互作用的削弱使该电解液在-70℃实现了2.46 mS/cm离子电导率。基于该电解液的双电层电容器实现了良好的电容保持率并且在-70℃稳定循环6000次[图5(c)~(e)]。Dong等<sup>[53]</sup>利用1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺与多种有机溶剂混合,设计了一种高熵电解液[图5(f)]。多种溶剂的使用有效破坏了阴阳离子间的相互作用,促进了更多阳离子-溶剂对的形成,并降低了去溶剂化能。此外,高混合熵将电解液的凝固点降低至-116℃,显著拓宽了其工作温度范围。基于该高熵电解液的双电层电容器在-50℃下仍能保持良好的性能,并在15000次循环后保持88%的初始比容量[图5(g)和(h)]。

### 3 低温双电层电容器电极材料设计

电极的孔结构对双电层电容器的电容性能具有至关重要的影响。例如,Kress等<sup>[22]</sup>系统研究了不同孔结构活性炭的倍率性能差异,发现真正决定高倍率性能的关键在于孔网络的低迂曲度,即孔道的高连通性。作者利用脉冲梯度场核磁共振技术,直接测定了不同多孔碳电极中阴离子的有效扩散系数。如图6(a)所示,短程扩散系数(<0.2 μm)与倍率性能无明显关联;长程扩散系数(>3 μm)与倍率性能呈强正相关[图6(b)]。进一步通过迂曲度(采用脉冲梯度场核磁共振将迂曲度定量定义为短程与长程扩散系数的比值)衡量孔道连通性,迂曲度与倍率性能呈负相关,即迂曲度越低、孔道连通性越好,倍率性能越优[图6(c)]。然而,考虑到低温下的去溶剂化能垒的增加,这种假设需进一步验证。在孔径分布方面,有研究表明分层孔在低温条件下有显著优势<sup>[54-55]</sup>。例如,Liu等<sup>[54]</sup>利用密度泛函理论计算揭示了不同孔径下溶剂化离子的脱溶行

为:当微孔大于0.9 nm时,离子簇仅需脱去一个溶剂分子,在-40℃下去溶剂化时间仅约10<sup>-7</sup>s[图6(d)];而当微孔小于0.8 nm时,需脱去2~3个溶剂分子,去溶剂化时间延长至约1分钟[图6(e)],严重限制了低温高倍率性能。基于此,他们设计的三维氮掺杂分级多孔碳在-40℃下实现了200 F/g的比电容,且在3.0 V工作电压下能量密度达到63.4 Wh/kg[图6(f)]。Liu等<sup>[44]</sup>进一步探究了电极孔结构对双电层电容器超低温性能的影响,发现商业活性炭微孔占比过高,低温下离子扩散受阻、电容衰减严重。通过KOH刻蚀制备了富介孔活性炭,可提供连续快速的离子传输通道,有效增加低温下的离子传输能力。进一步的测试表明,该富介孔活性炭在-80℃下可实现174 F/g的高比电容,显著优于商业活性炭98 F/g的比电容,证实富介孔结构在提升极端低温下离子传输效率与电容保持率的作用。除了传统的多孔碳之外,其他大比表面积的电极材料也在低温条件下展现出潜力<sup>[56-57]</sup>。例如,Yao等<sup>[58]</sup>将具有开放孔结构的3D打印碳气凝胶与耐低温有机电解液相结合,在-70℃下实现了148.6 F/g的比电容,展现了优异的低温储能性能。Xu等<sup>[59]</sup>开发了一种碳纳米管核/多孔碳壳纳米复合材料,这种一维核壳结构协同增强了电导率和离子扩散,进而使得双电层电容器在-70℃具有97 F/g比电容。Qiu等<sup>[60]</sup>通过无黏结剂设计,将介孔碳球与碳纳米管交织,并利用无定形碳桥接构建了全碳自支撑电极[图6(g)],该结构有效降低了低温下的接触电阻与离子传输阻力,在-40℃下能量密度仍达14.34 Wh/kg。类似地,二维纳米片等新型碳基二维材料在低温双电层电容器领域同样展现出良好的应用前景<sup>[61-62]</sup>。

### 4 总结与展望

综上所述,低温双电层电容器的性能提升依赖于电解液抗冻能力与电极离子输运效率的协同优化。当前研究已通过溶剂化结构调控、多组分复配及孔道工程等手段,将器件的工作温度逐步拓展至-100℃。在电解液方面,水系体系通过氢键网络重构、有机系通过强-弱配位多溶剂协同、离子液体通过混合增熵等策略,有效降低了凝固点并维持了低温离子电导率;在电极材料方面,低迂曲度孔网络与分层孔设计可显著改善低温下的离子传输与去溶剂化动力学。然而,面向极端低温(<-100℃)

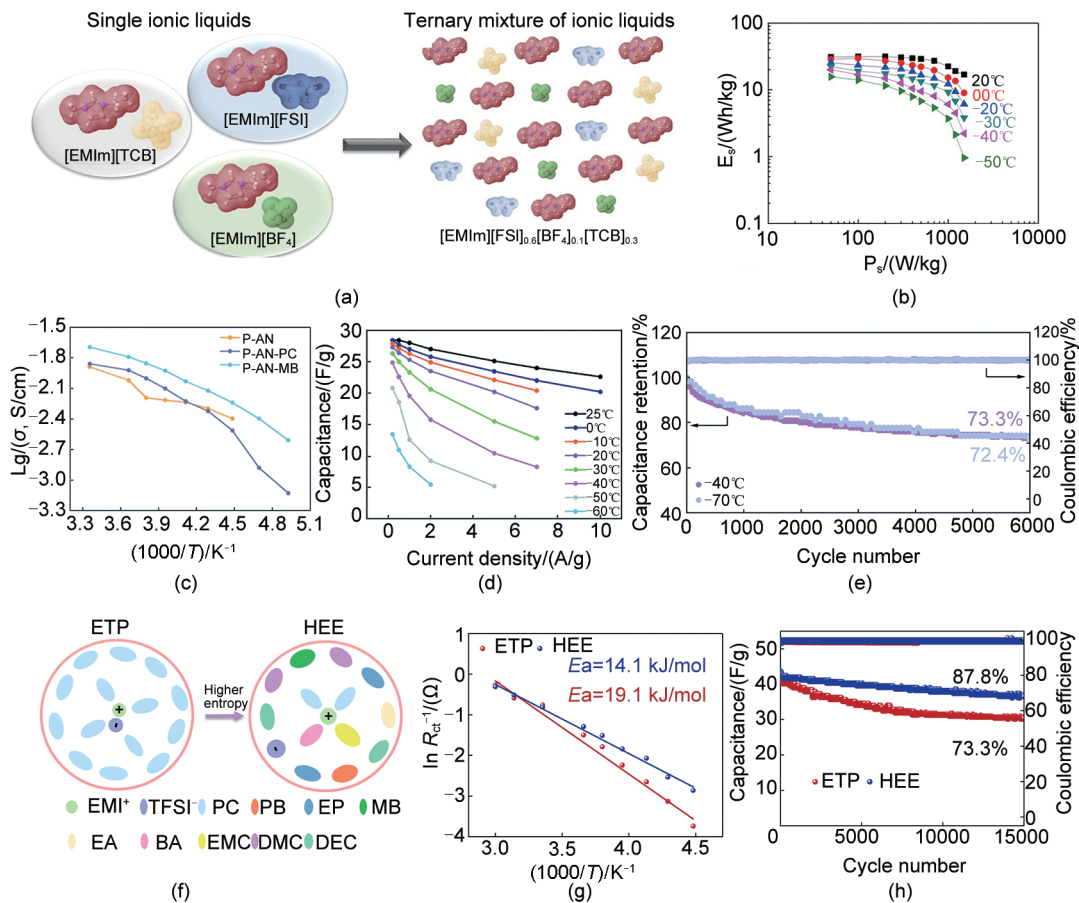


图5 应用于低温双电层电容器的离子液体电解液：(a) 三元离子液体混合示意图；(b) 基于三元混合离子液体电解液双电层电容器的Ragone图<sup>[48]</sup>；(c) 不同电解液在不同温度离子电导率的对比；(d) 基于离子液体与乙腈和丁酸甲酯复合电解液的双电层电容器的不同温度放电比容量；(e) 基于离子液体与乙腈和丁酸甲酯复合电解液的双电层电容器的不同低温长循环<sup>[52]</sup>；(f) 高熵电解液设计示意图；(g) 计算的高熵电解液与常规电解液脱溶剂能；(h) 基于高熵电解液和常规电解液双电层电容器的-50℃低温长循环<sup>[53]</sup>

**Fig. 5** Ionic liquid electrolytes for low-temperature EDLCs: (a) Schematic diagram of ternary ionic liquid mixing; (b) Ragone plot of the EDLCs based on ternary ionic liquid electrolyte<sup>[48]</sup>; (c) Comparison of ionic conductivity of different electrolytes at various temperatures; (d) Specific discharge capacitance of the EDLCs based on ionic liquid combined with ACN and methyl butyrate at different temperatures; (e) Cycling performance of the EDLCs based on ionic liquid combined with ACN and methyl butyrate at different low temperatures<sup>[52]</sup>; (f) Schematic diagram of high-entropy electrolyte design; (g) Calculated desolvation energies of the high-entropy and conventional electrolytes; (h) Cycling performance of the high-entropy and conventional electrolytes-based EDLCs at -50℃<sup>[53]</sup>

条件下双电层电容器的应用，电解液与电极的协同优化仍需深入，其工况条件下的储能机理也有待进一步阐明。基于上述分析，未来研究应从以下三个方面重点突破：

(1) 电解液设计。未来电解液研究可以聚焦三个方面。第一层次是溶剂和盐的高通量筛选。借助机器学习与大数据分析，建立溶剂/盐分子描述符（如分子量、HOMO/LUMO能级、静电势分布、给体数等）与低温物性之间的定量构效关系，实现高抗冻电解液组分的快速预测与筛选。第二层次是溶

剂化结构的精准设计。在筛选基础上，通过调控盐的种类及其浓度、优化单溶剂设计乃至多溶剂协同策略，构建优异的抗低温溶剂化结构，协同优化离子传输与去溶剂化行为。一些新兴概念如局部高浓盐电解液、深共晶电解液、弱聚集电解液等，也是低温电解液的有效候选。特别是弱聚集电解液，通过弱化离子-溶剂强配位、促进阴离子参与溶剂化，兼顾体相离子传输效率与界面动力学，是面向极端低温（<-100℃）应用的重要发展方向<sup>[63]</sup>。第三层次是先进传导机制的开发。盐浓度、溶剂尺寸乃至

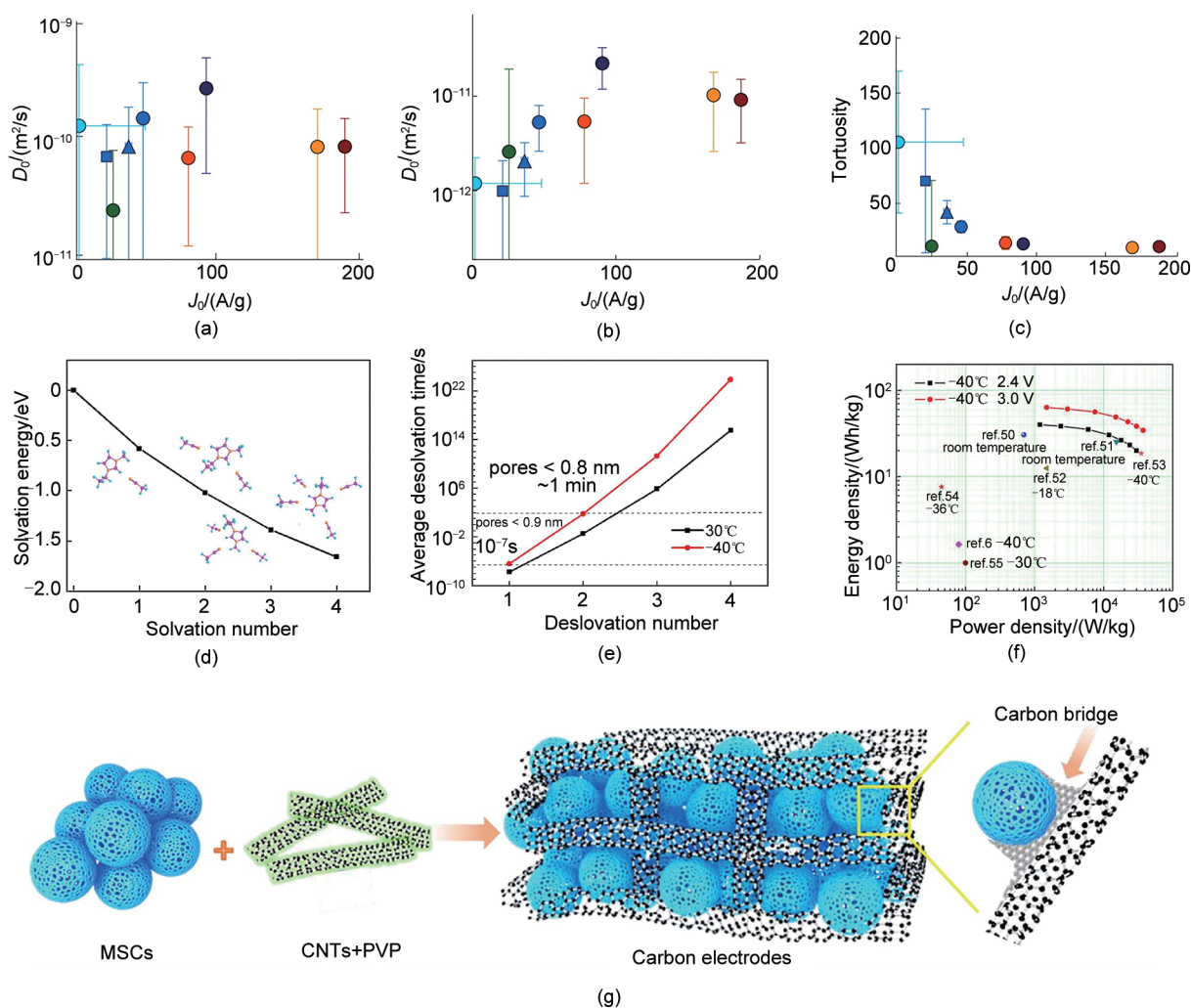


图 6 应用于低温双电层电容器的电极材料：(a) 短程扩散系数与电容倍率性能的相关性；(b) 长程扩散系数与电容倍率性能的相关性；(c) 迂曲度与电容倍率性能的相关性<sup>[22]</sup>；(d) 阳离子在乙腈中的溶剂化能；(e) 在不同温度下的平均脱溶时间与脱溶次数；(f) 基于三维氮掺杂分级多孔碳的双电层电容器与其他双电层电容器对比的 Ragone 图<sup>[54]</sup>；(g) 合成全碳自支撑电极示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 6 Electrode materials for low-temperature EDLCs: (a) Correlation between short-range diffusion coefficient and rate capability; (b) Correlation between long-range diffusion coefficient and rate capability; (c) Correlation between tortuosity and rate capability<sup>[22]</sup>; (d) Solvation energy of cations in acetonitrile; (e) Average desolvation time as a function of desolvation number at different temperatures; (f) Ragone plot of the three-dimensional nitrogen-doped hierarchical porous carbon-based EDLCs in comparison with other EDLCs<sup>[54]</sup>; (g) Schematic illustration of the synthesis of all-carbon free-standing electrodes<sup>[60]</sup>

阴阳离子的尺寸与相互作用的强弱，均会显著影响离子传输机制<sup>[14, 64]</sup>。因此，深入理解不同体系下的离子输运机制，并据此反向指导电解液组分设计，是实现超低温高性能双电层电容器的关键。在此基础上，未来还可进一步集成自动化设备、机器人技术与智能软件系统，构建智能化实验平台，实现电化学储能设备的自动化组装、测试与数据管理，有效提升器件制备一致性、研发效率与数据可追溯性，加速电解液及新型电化学储能设备的开发

进程。

(2) 电极材料设计。电极材料对于实现低温下的优异电化学性能至关重要，其设计核心在于构建与低温电解液动力学特性相匹配的离子输运网络。在孔结构设计方面，应优先降低孔道迂曲度以缩短离子长程扩散路径，同时合理匹配孔径与溶剂化离子尺寸，使离子可在仅脱去部分溶剂壳层的情况下进入孔道，从而降低去溶剂化能垒。理想的分级孔结构应实现介孔与微孔的协同，避免因过度依赖微孔而

导致低温容量衰减。此外,其他大比表面积的电极材料,如零维、一维和二维材料,其所提供的多样化离子传输通道也是提升低温性能的有效候选。再则,应合理调控电极材料的表面化学。减少碳材料表面的杂原子含量与结构缺陷,并优化电极加工工艺,有助于抑制电极与电解液界面的副反应,从而为实现高电压、长循环低温双电层电容器提供保障<sup>[65]</sup>。

(3) 原位表征与理论计算结合深化低温机理理解。将低温原位/工况表征技术与理论计算相结合,能够有效揭示双电层电容器低温性能衰减的根源。研究重点应放在低温条件下电解液相及电极-电解液界面处溶剂化结构的演变规律、离子在带电限域孔道内的去溶剂化及其传输行为,以及在长循环过程中上述内容的动态演变。例如,结合变温原位拉曼光谱、核磁共振、红外光谱、X射线吸收光谱、电化学石英晶体微天平与理论计算,可深入理解界面处的离子传输行为,进而为优化极端温度双电层电容器的设计提供坚实的理论基础。

总之,推动双电层电容器向超低温环境应用的关键,在于建立分子尺度的电解液设计准则,并开发与之高度兼容的低温适应性电极材料。在电解液方面,应建立以分子描述符为核心的筛选体系,结合机器学习加速抗冻组分发现,并深入理解溶剂化结构与低温离子传导机制之间的内在关联。在电极材料方面,需突破传统孔结构优化思路,构建低迂曲度、分层协同的离子输运网络,同时拓展二维、一维等新型材料的低温应用边界,并通过表面化学调控抑制界面副反应,保障低温下的高电压与长循环稳定性。在机理研究方面,应发展低温原位/工况表征技术与理论计算的深度融合,系统解析体相-界面-限域孔道内离子输运与去溶剂化行为的温度响应规律,揭示长循环过程中的结构演化与性能衰减机制。通过电解液-电极-机理的协同创新,低温双电层电容器有望在高寒地区储能设施、极地科考、临近空间飞行器、深空探测等极端寒冷场景中实现突破性应用,为面向极端低温的可靠储能提供关键技术支撑<sup>[66]</sup>。

### 参考文献

- [1] WANG X H, SALARI M, JIANG D E, et al. Electrode material-ionic liquid coupling for electrochemical energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(11): 787-808. DOI: 10.1038/s41578-020-0218-9.
- [2] CHEN M Z, ZHANG Y Y, XING G C, et al. Electrochemical energy storage devices working in extreme conditions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(6): 3323-3351. DOI: 10.1039/D1EE00271F.
- [3] GAO X Y, YANG J, XU Z X, et al. Recent progress of aqueous and organic/aqueous hybrid electrolytes for low-temperature rechargeable metal-ion batteries and supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 382-402. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.10.046.
- [4] WU J Z. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10821-10859. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.
- [5] ZHU K J, SUN Z Q, LI Z P, et al. Design strategies and recent advancements for low-temperature aqueous rechargeable energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(8): 2203708. DOI: 10.1002/aenm.202203708.
- [6] POMERANTSEVA E, BONACCORSO F, FENG X L, et al. Energy storage: The future enabled by nanomaterials[J]. *Science*, 2019, 366(6468): eaan8285. DOI: 10.1126/science.aan8285.
- [7] SUN Y L, LIU B, LIU L Y, et al. Ions transport in electrochemical energy storage devices at low temperatures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(15): 2109568. DOI: 10.1002/adfm.202109568.
- [8] ZHANG N, DENG T, ZHANG S Q, et al. Critical review on low-temperature Li-ion/metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): 2107899. DOI: 10.1002/adma.202107899.
- [9] LAN S Q, YU C, YU J H, et al. Recent advances in low-temperature liquid electrolyte for supercapacitors[J]. *Small*, 2025, 21(28): 2309286. DOI: 10.1002/sml.202309286.
- [10] HUANG J, XIE Y P, YOU Y, et al. Rational design of electrode materials for advanced supercapacitors: From lab research to commercialization[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(14): 2213095. DOI: 10.1002/adfm.202213095.
- [11] JING L Q, ZHUO K L, SUN L, et al. The mass-balancing between positive and negative electrodes for optimizing energy density of supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(21): 14369-14385. DOI: 10.1021/jacs.4c00486.
- [12] FENG J Z, WANG Y, XU Y T, et al. Ion regulation of ionic liquid electrolytes for supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 2859-2882. DOI: 10.1039/D0EE04002A.
- [13] HUNG P Y, ZHANG H H, LIN H, et al. Specializing liquid electrolytes and carbon-based materials in EDLCs for low-temperature applications[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 68: 580-602. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.12.012.
- [14] LU D, LI R H, RAHMAN M M, et al. Ligand-channel-enabled ultrafast Li-ion conduction[J]. *Nature*, 2024, 627(8002): 101-107. DOI: 10.1038/s41586-024-07045-4.
- [15] ZHANG F, HE B J, XIN Y, et al. Emerging chemistry for wide-temperature sodium-ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(8): 4778-4821. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00728.
- [16] WANG Y K, LI Z M, HOU Y P, et al. Emerging electrolytes with fluorinated solvents for rechargeable lithium-based batteries[J].

- Chemical Society Reviews, 2023, 52(8): 2713-2763. DOI: 10.1039/D2CS00873D.
- [17] YAO N, YU L G, FU Z H, et al. Probing the origin of viscosity of liquid electrolytes for lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(41): e202305331. DOI: 10.1002/anie.202305331.
- [18] MANNA S S, MANNA S, PATHAK B. Molecular dynamics-machine learning approaches for the accurate prediction of electrochemical windows of ionic liquid electrolytes for dual-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(40): 21702-21712. DOI:10.1039/D3TA04310J.
- [19] YAMADA Y, WANG J H, KO S, et al. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4): 269-280. DOI:10.1038/s41560-019-0336-z.
- [20] YE C, TU S B, ZHANG S J, et al. Harnessing interfacial solvation structure for next-generation secondary batteries[J]. *Nature Energy*, 2026, 11(2): 167-175. DOI:10.1038/s41560-025-01937-z.
- [21] WEI J Q, ZHONG L X, XIA H R, et al. Metal-ion oligomerization inside electrified carbon micropores and its effect on capacitive charge storage[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(4): 2107439. DOI:10.1002/adma.202107439.
- [22] 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.
- [23] NOMURA K, NISHIHARA H, KOBAYASHI N, et al. 4.4 V supercapacitors based on super-stable mesoporous carbon sheet made of edge-free graphene walls[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1542-1549. DOI: 10.1039/C8EE03184C.
- [24] LIU Y B, YU C, SONG X D, et al. An effective 'salt in dimethyl sulfoxide/water' electrolyte enables high-voltage supercapacitor operated at  $-50^{\circ}\text{C}$ [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 93: 361-367. DOI:10.1016/j.jechem.2024.01.068.
- [25] SUN Y L, WANG Y, LIU L Y, et al. Towards the understanding of acetonitrile suppressing salt precipitation mechanism in a water-in-salt electrolyte for low-temperature supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 17998-18006. DOI: 10.1039/D0TA04538A.
- [26] LU X J, VICENT-LUNA J M, CALERO S, et al. EMIMBF<sub>4</sub> in ternary liquid mixtures of water, dimethyl sulfoxide and acetonitrile as "tri-solvent-in-salt" electrolytes for high-performance supercapacitors operating at  $-70^{\circ}\text{C}$  [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 40: 368-385. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.05.026.
- [27] ZHAO X Y, WANG H L, GULIQUIRE T, et al. The influence of ethylene glycol on the low-temperature electrochemical performance of carbon-based supercapacitors[J]. *Ionics*, 2024, 30(9): 5675-5683. DOI:10.1007/s11581-024-05535-z.
- [28] ABBAS Q, BÉGUIN F. High voltage AC/AC electrochemical capacitor operating at low temperature in salt aqueous electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 318: 235-241. DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.03.088.
- [29] HUANG S, LI Z, LI P, et al. Ultrahigh-voltage aqueous electrolyte for wide-temperature supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(28): 15532-15539. DOI: 10.1039/D3TA01639K.
- [30] YOU C L, WU W B, YUAN W S, et al. Brine refrigerants for low-cost, safe aqueous supercapacitors with ultra-long stable operation at low temperatures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(2): 2208206. DOI:10.1002/adfm.202208206.
- [31] LIU Y B, YU C, LAN S Q, et al. Anion chemistry in regulating water structure for aqueous supercapacitors operating at  $-60^{\circ}\text{C}$  [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(26): 2421056. DOI: 10.1002/adfm.202421056.
- [32] QIU M J, SUN P, LIANG Y X, et al. Tailoring tetrahedral and pair-correlation entropies of glass-forming liquids for energy storage applications at ultralow temperatures[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 10420. DOI:10.1038/s41467-024-54449-x.
- [33] YANG E D, SHI X Y, WU L, et al. A low-cost moderate-concentration hybrid electrolyte of introducing  $\text{CaCl}_2$  and ethylene glycerol enables low-temperature and high-voltage micro-supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(19): 2313395. DOI:10.1002/adfm.202313395.
- [34] LIU Y B, YU C, LAN S Q, et al. Microscopic-level anion & diluent chemistry in electrolyte for aqueous supercapacitors operating at high voltage and low temperature[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(35): 2503157. DOI:10.1002/adma.202503157.
- [35] BU X D, ZHANG Y R, SUN Y L, et al. All-climate aqueous supercapacitor enabled by a deep eutectic solvent electrolyte based on salt hydrate[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 198-204. DOI:10.1016/j.jechem.2020.02.042.
- [36] ZHANG Y, WANG Y F, ZHANG Y M, et al. "Water-salt-in-deep eutectic solvent" method to optimize conductivity, viscosity and freeze resistance for eutectic electrolytes[J]. *Batteries & Supercaps*, 2022, 5(12): e202200305. DOI: 10.1002/batt.20220305.
- [37] XU J, YUAN N Y, RAZAL J M, et al. Temperature-independent capacitance of carbon-based supercapacitor from  $-100$  to  $60^{\circ}\text{C}$  [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 323-329. DOI:10.1016/j.ensm.2019.02.016.
- [38] KORENBLIT Y, KAJDOS A, WEST W C, et al. *In situ* studies of ion transport in microporous supercapacitor electrodes at ultralow temperatures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(8): 1655-1662. DOI:10.1002/adfm.201102573.
- [39] GALIMZYANOV R R, STAKHANOVA S V, KRECHETOV I S, et al. Electrolyte mixture based on acetonitrile and ethyl acetate for a wide temperature range performance of the supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 495: 229442. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229442.
- [40] YANG H C, WANG Z F, QI Y H, et al. A strong-weak binary solvation structure for unimpeded low-temperature ion transport in nanoporous energy storage materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(32): 16995-17006. DOI: 10.1039/D3TA03100D.
- [41] QI Y H, BAO C, LI X C, et al. A dipole-engineered electrolyte paradigm to overcome desolvation barriers for exceptional

- ultralow-temperature energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(42): e09768. DOI:10.1002/adma.202509768.
- [42] JIANG X L, ZHANG H T, QU Y X, et al. Engineering electrolyte strong-weak coupling effect toward wide-temperature supercapacitor[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 68: 103374. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103374.
- [43] QI Y H, BAO C, QIU J, et al. Electrolyte formulation with improved ion desolvation and diffusion kinetics, and superior anti-corrosion properties for ultrawide-temperature supercapacitors (-70 ~ 100°C)[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72: 103782. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103782.
- [44] Liu H F, Zhou F, Zhang Z K, et al. An electric double-layer capacitor with high performance at -80°C [J]. *Energy & Environmental Science*, 2026, 19(8): 2715-2722. DOI: 10.1039/D5EE06850A.
- [45] LI S H, TIAN Q Y, CHEN J W, et al. An intrinsically non-flammable organic electrolyte for wide temperature range supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141265. DOI:10.1016/j.cej.2022.141265.
- [46] BU Y F, ZHANG H Y, KANG Q, et al. Phosphonate-based supercapacitor electrolyte integrating the advantages of flame retardancy, extreme temperature adaptability, and anti-supergravity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149973. DOI:10.1016/j.cej.2024.149973.
- [47] WU D, XU L H, FENG H J, et al. Design and theoretical study of novel deep eutectic solvents: The effects of bromine and chloride anions on solvation structure and supercapacitor performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 492: 229634. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229634.
- [48] YAMBOU E P, GORSKA B, BÉGUIN F. Electrical double-layer capacitors based on a ternary ionic liquid electrolyte operating at low temperature with realistic gravimetric and volumetric energy outputs[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(4): 1196-1208. DOI: 10.1002/cssc.202002809.
- [49] TIAN J R, CUI C J, XIE Q, et al. EMIMBF<sub>4</sub>-GBL binary electrolyte working at -70°C and 3.7 V for a high performance graphene-based capacitor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3593-3601. DOI:10.1039/c7ta10474j.
- [50] LI J, ZHOU Y N, TIAN J R, et al. A nitrogen-doped mesopore-dominated carbon electrode allied with anti-freezing EMIBF<sub>4</sub>-GBL electrolyte for superior low-temperature supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(20): 10386-10394. DOI:10.1039/D0TA02677H.
- [51] LANG J W, ZHANG X, LIU L, et al. Highly enhanced energy density of supercapacitors at extremely low temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 423: 271-279. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.096.
- [52] TANG X Q, XIAO D W, XU Z M, et al. A novel ionic liquid-based electrolyte assisting the high performance of low-temperature supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(35): 18374-18382. DOI:10.1039/D2TA04324F.
- [53] DONG C X, WANG Y, LUO Z B, et al. High-entropy electrolyte design for low-temperature supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(7): e202402035. DOI:10.1002/cssc.202402035.
- [54] LIU J, LI X X, JIN B, et al. Optimizing porous structure of carbon electrodes for temperature-independent capacitance at sub-zero temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136053. DOI:10.1016/j.cej.2022.136053.
- [55] DING Y X, ZHU Y R, HOU R L, et al. Effect of pore structure on the low-temperature performance of activated carbon-based supercapacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(12): 5292-5299. DOI:10.1021/acsaem.4c00954.
- [56] XIANG M L, LIAO J, WANG N, et al. Low temperature electrochemical properties and energy storage mechanisms of gently modified porous carbon fabric-based flexible supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 501: 157620. DOI:10.1016/j.cej.2024.157620.
- [57] WANG B, SONG W W, LIU L, et al. Conductive 2D dithiolen MOF-based electrodes for low-temperature high-performance energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(34): 22715-22724. DOI:10.1039/D4TA02069C.
- [58] YAO B, PENG H R, ZHANG H Z, et al. Printing porous carbon aerogels for low temperature supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(9): 3731-3737. DOI:10.1021/acs.nanolett.0c04780.
- [59] XU J, WANG X, ZHOU X S, et al. Activated carbon coated CNT core-shell nanocomposite for supercapacitor electrode with excellent rate performance at low temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 301: 478-486. DOI:10.1016/j.electacta.2019.02.021.
- [60] QIU Y T, WANG Z X, JIN M M, et al. Amorphous carbon interweaved mesoporous all-carbon electrode for wide-temperature range supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 424: 140622. DOI:10.1016/j.electacta.2022.140622.
- [61] ZANG X B, ZHANG R J, ZHEN Z, et al. Flexible, temperature-tolerant supercapacitor based on hybrid carbon film electrodes[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 224-232. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.08.026.
- [62] ZHANG Y, ZHANG G L, WU J C, et al. Amorphous carbon nanosheets suitable for deep eutectic solvent electrolyte toward cryogenic energy storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650: 2003-2013. DOI:10.1016/j.jcis.2023.07.156.
- [63] ZHANG C L, PENG Q F, WANG K, et al. A weak-aggregation electrolyte enables lithium-ion capacitors at ultra-low temperature [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(18): e6979216. DOI:10.1002/anie.6979216.
- [64] Barclay J, Williamson J M, Litt H, et al. State-independent ionic conductivity[J]. *Science*, 2025, 390(6779): 1254-1258. DOI: 10.1126/science.adk0786.
- [65] 徐桂培, 刘浩, 赖洁文, 等. 干法电极技术在超级电容器和锂离子电池中的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(4): 1445-1460. XU G P, LIU H, LAI J W, et al. Research progress on solvent-free electrode technology for supercapacitor and lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(4): 1445-1460. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0997.
- [66] 苏新凯, 赵璐璐, 陈彦桥, 等. 超级电容产业化研究与应用综述[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(8): 2994-3003. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0522.
- Su X K, Zhao L L, Chen Y Q, et al. Review of the research on industrialization and applications of supercapacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(8): 2994-3003. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0522.