

超级电容器关键材料与器件专刊



超级电容二极管：整流与储能一体化

陈沛东，张世从，林天全
(上海交通大学材料科学与工程学院，上海 201100)

摘要：生成式人工智能、自动驾驶与智能物联网的快速发展提出了对低延迟、高能效、高密度集成的硬件系统的迫切需求。整流与储能功能分立的器件架构增加了神经形态计算硬件的集成难度，同时制约了其在微型化、低功耗场景的应用。超级电容二极管作为离子电子学领域兼具整流与储能一体化功能的新型器件符合高集成度硬件系统的需求，其以离子为电荷载体，通过离子选择性筛分与电荷存储耦合机制实现单向离子输运与可逆储能功能。本文首先阐释了超级电容二极管的核心工作机理与物理模型，厘清了其与传统半导体二极管、常规电容器的机制差异，其次梳理了非法拉第体系与法拉第体系的设计策略与构效关系，明确了其性能优势与适用场景，同时构建了整流储能一体化特性的多维度性能评价体系，解析了核心性能指标的定义、算法与现存局限。此外总结了器件从双电极基础结构到三电极栅控系统的演进路径，介绍了器件微型化、柔性化制备技术与应用进展。最后指出了该器件规模化应用面临的材料、工艺、集成兼容性等核心瓶颈，展望了领域未来研究方向：深化材料构效关系解析以开发高性能适配的材料与电解质体系，同时拓展器件高频性能边界并完善统一性能评价标准。

关键词：超级电容二极管；整流储能一体化；电化学电容；离子电子学；神经形态计算

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0175

中图分类号：TK 02

文献标志码：A

文章编号：2095-4239 (2026) 05-1862-16

Supercapacitor diode: Rectification-storage integration

CHEN Peidong, ZHANG Shicong, LIN Tianquan

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201100, China)

Abstract: The rapid development of generative artificial intelligence, autonomous driving, and the intelligent Internet of Things necessitates hardware with low latency, high energy efficiency, and high-density integration. Device architectures with discrete rectification and energy storage functions complicate the integration of neuromorphic computing hardware, restricting its application in miniaturized, low-power scenarios. Supercapacitor diodes, which are emerging iontronic devices featuring integrated rectification and energy storage functions, meet the requirements of highly integrated hardware systems. By utilizing ions as charge carriers, these devices realize unidirectional ion transport and reversible energy storage through a coupled ion-selective sieving and charge storage mechanism. This work first clarifies the core operating mechanism and physical model of supercapacitor diodes, mechanistically distinguishing them from traditional semiconductor diodes and capacitors. It subsequently reviews the design strategies and structure-activity relationships of non-Faradaic and

收稿日期：2026-02-28；修改稿日期：2026-03-31。

第一作者：陈沛东（2003—），男，博士研究生，研究方向为超级电容二极管，E-mail: Peidong-Chen@sjtu.edu.cn；通信作者：林天全，研究员，研究方向为高功率储能电池（超级电容器）材料与器件，E-mail: tqilin@sjtu.edu.cn。

引用本文：陈沛东，张世从，林天全. 超级电容二极管：整流与储能一体化[J]. 储能科学与技术，2026，15(5)：1862-1877.

Citation: CHEN Peidong, ZHANG Shicong, LIN Tianquan. Supercapacitor diode: Rectification-storage integration[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1862-1877.

Faradaic systems, clarifying their performance advantages and applicabilities. Concurrently, this work establishes a multidimensional performance evaluation system for integrated rectification and energy storage, analyzing the definition, calculation methods, and existing limitations of core performance indicators. Additionally, it summarizes the evolution path of the devices, from the basic two-electrode structure to the three-electrode gate-controlled system, and introduces the miniaturized and flexible fabrication technologies alongside the application progress. Finally, this work identifies the core bottlenecks for the large-scale application of the devices, including materials, fabrication technologies, and integration compatibility, proposing research directions in this field: conducting in-depth analysis of material structure-activity relationships to develop high-performance matched material and electrolyte systems, expanding the high-frequency performance boundary of the devices, and improving unified performance evaluation standards.

Keywords: supercapacitor diodes; integrated rectification and energy storage; electrochemical capacitance; iontronics; neuromorphic computing

生成式人工智能、自动驾驶与智能物联网等技术的快速迭代，对硬件系统的低延迟、高效率与高密度集成性能提出了更高要求^[1]。传统冯·诺依曼架构中计算与存储单元分离的设计导致数据迁移时形成“存储墙”与“能耗墙”，阻碍着其在类脑计算、实时推理等场景的应用^[2]。而存算一体架构为突破这一瓶颈提供了重要思路，其核心是在单一硬件单元中同步实现数据存储与逻辑运算^[3]，其中神经形态计算借鉴生物大脑的结构与工作原理成为实现存算一体架构的重要方法^[4-5]。在传统电子系统中，信号调控与能量存储功能的实现依赖两类分立器件：半导体二极管基于PN结势垒效应完成电流单向整流，为逻辑运算提供信号支撑；超级电容器通过双电层吸附或法拉第赝电容反应实现快速充放电，满足能量供给需求。这种功能分离的设计增加了神经形态计算硬件的集成复杂度，导致传统电子系统在微型化、低功耗应用场景中受到制约，无法满足神经形态计算的发展对硬件系统的多功能集成要求。

离子电子学基于离子导体与电子导体界面形成的双电层，协同调控离子与电子的传输行为及相互作用，实现兼具新型功能与生物相容性的器件^[6]，其应用场景已延伸至柔性电子、医疗健康与能量收集等多个领域^[7-9]。超级电容二极管（supercapacitor diode, SCD，又称CAPode）是离子电子学驱动下的新型器件^[9]，其通过不对称电极设计与离子传输介质调控等方法，突破了传统器件的单一功能边

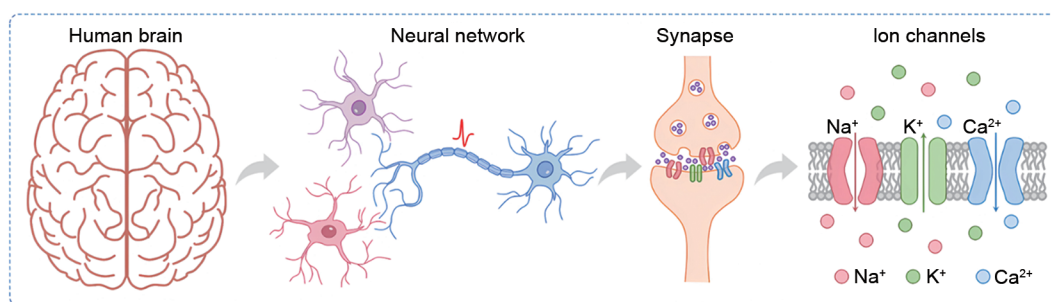
界：不对称电极结构在充放电循环中诱导非对称离子传输，使器件具备传统二极管的单向整流特性；又能通过双电层吸附或法拉第赝电容机制，实现可逆的能量存储与释放。这种整流储能一体化设计，契合离子电子学的功能集成理念，也为神经形态计算器件的集成化与微型化提供了新的思路^[10-12]：超级电容二极管独特的结构设计能够模仿突触的离子选择性通过功能，同时其储能与整流一体设计有效提高神经形态计算的器件集成度（图1）。

1 整流性能导向的电化学结构协同工程

超级电容二极管实现整流储能一体化功能的核心在于离子电子的协同输运特性与电化学结构的不对称设计。本章从基础电子元器件的工作机理切入，通过对比传统二极管、传统电容器与超级电容二极管的电荷输运规律及电性能特征，构建超级电容二极管的物理模型；并进一步从机理分类、材料调控、结构优化等维度，系统阐述整流性能导向的电化学协同设计策略。

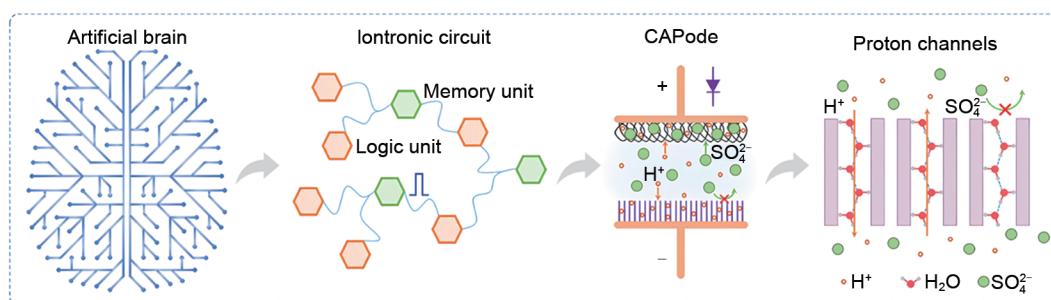
1.1 超级电容二极管的物理模型

器件的电学性能本质上由内部电荷的输运与存储行为共同决定。通过对比传统半导体二极管与传统电容器的工作机制与典型电化学特征，引出超级电容二极管的离子电子协同输运机理，并结合受限空间内的离子的动力学行为，建立针对超级电容二极管的简化物理模型。



(a) 人脑层级组成, 包括神经网络、突触和离子运输通道

(a) Schematic illustration of hierarchical composition of human brain, including neural network, synapse, and ion transport channels



(b) 模拟人工大脑的层级组成, 包含离子回路、CAPode和质子运输通道

(b) Schematic illustration of hierarchical composition of the proposed artificial brain, which correspondingly contains iontronic circuit, CAPode, and proton transport channels

图1 人脑与人工大脑^[12]Fig. 1 Schematic illustration of hierarchical composition of human brain and hierarchical composition of proposed artificial brain^[12]

1.1.1 传统半导体二极管的工作原理

传统半导体二极管的核心是PN结,其单向整流特性来源于界面载流子扩散、内建电场建立与耗尽层的动态演化^[13]。P型半导体以空穴为主要载流子,N型半导体以电子为主要载流子。两者接触后,载流子在浓度梯度驱动下发生双向扩散,使P区一侧富集电子,N区一侧富集空穴,最终形成由N区指向P区的内建电场。该电场会抑制载流子的进一步扩散,当扩散趋势与电场阻滞达到平衡时,界面处形成几乎不含自由载流子的耗尽层,如图2(a)所示。

正向偏压下,外电场与内建电场方向相反,耗尽层被压缩,载流子的扩散过程占据主导,形成快速增长的正向电流。反向偏压下,外电场与内建电场同向,耗尽层变宽,载流子的扩散被抑制,仅有少数的载流子漂移构成漏电流,且基本不随反向电压变化,由此二极管依靠PN结实现单向整流特性。

1.1.2 传统电容器的工作原理

以双电层电容器为代表的传统电容器,其核心功能是电能的可逆存储与释放,主要依赖电极电解质界面的双电层效应来实现^[14]。在外加电场作用

下,电解质中的阴、阳离子分别向正极、负极定向迁移,并在电极表面形成紧密排列的双电层结构。这一过程以物理吸附为主,不涉及明显的电荷转移与法拉第反应,因此具有高可逆性与高循环稳定性。撤去电压并接通回路后,电极上的电荷通过外电路流出,吸附的离子重新回到电解液中,完成能量释放^[16]。

理想双电层电容器的循环伏安曲线呈近似矩形,正反向伏安扫描图像高度对称,无整流阈值与明显的电流突变,这表明传统电容器仅实现能量存储与释放,不具备电流单向调控的整流功能。

1.1.3 超级电容二极管的工作原理

超级电容二极管实现整流储能一体化的关键在于不对称结构、离子筛分效应与双电层动态调控的协同作用,通过电极孔径与离子尺寸的匹配、结构不对称性或电解质性质的调控等手段,使离子运输与电荷存储同时具备明确方向性^[17]。

正向偏压时,尺寸匹配的离子可顺利迁移至对应电极界面,形成双电层或参与赝电容反应,完成电路导通与储能;反向偏压时,体系的不对称设计

会阻碍特定离子吸附或嵌入过程，电子输运受到抑制，从而表现出类似二极管的单向导通特性，如图 2(b)所示。在进阶的栅控型超级电容二极管中，栅电极可进一步调节“阀门”的开启阈值，实现整流与储能特性的连续、精准调控。

1.2 超级电容二极管中的结构功能关系

超级电容二极管的整流储能一体化性能，本质

由电极与电解质的协同结构设计决定。其核心逻辑是通过构建具有方向选择性的离子输运通道，实现离子迁移与界面电荷存储的精准调控，最终达成整流特性与储能性能的匹配。基于电荷存储机制的差异，超级电容二极管的结构设计材料可分为非法拉第电容主导型与法拉第电容主导型两类^[18]，如图 2(c)~(f)所示。

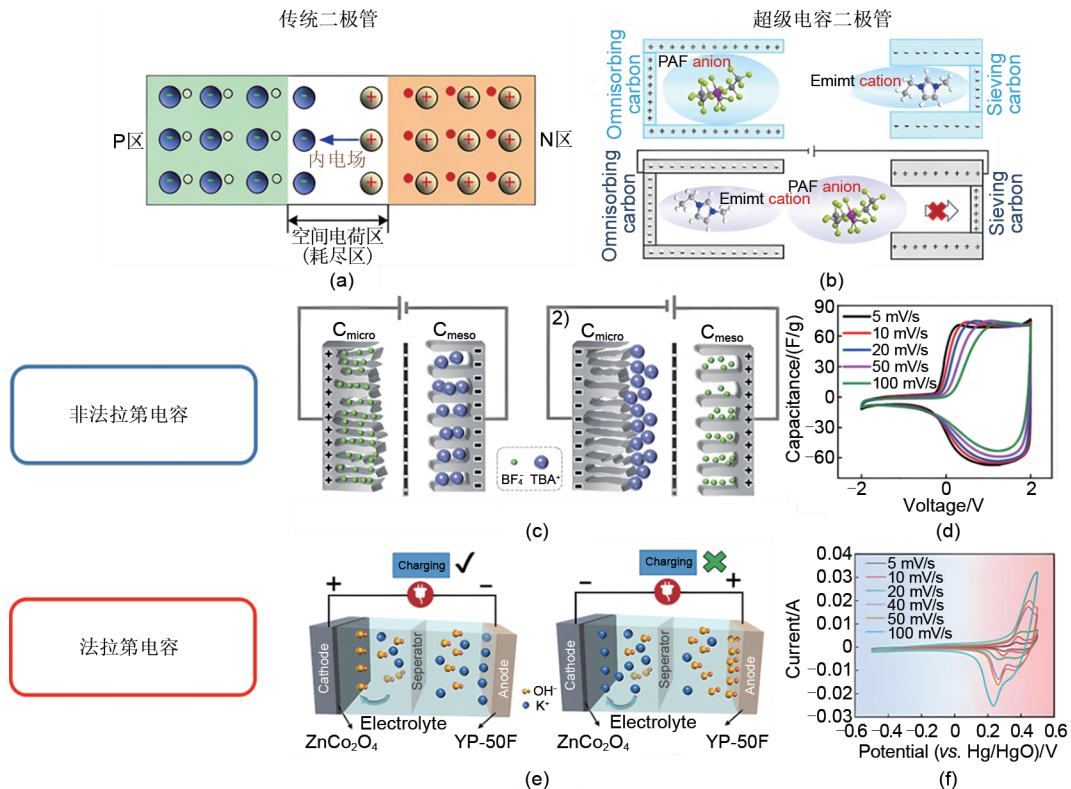


图 2 传统半导体二极管与超级电容二极管的结构及工作机制：(a) 传统二极管的PN 结空间电荷区与内电场结构；(b) 超级电容二极管的典型离子筛分机制；(c) 非法拉第体系下不对称碳电极的离子传输路径；(d) 非法拉第型超级电容二极管的循环伏安曲线^[10]；(e) 法拉第体系下赝电容电极的充放电行为；(f) 法拉第型超级电容二极管的循环伏安曲线^[14]

Fig. 2 Schematic illustration of structure and working mechanism of traditional semiconductor diodes and supercapacitor diodes (CAPode): (a) PN junction space charge region and internal electric field structure of traditional diodes; (b) Ion sieving mechanism of supercapacitor diodes; (c) Ion transport path of asymmetric carbon electrodes in non-Faradaic system; (d) Cyclic voltammetry curve of non-Faradaic CAPode^[10]; (e) Charge-discharge behavior of pseudocapacitive electrodes in Faradaic system; (f) Cyclic voltammetry curve of Faradaic CAPode^[14]

1.2.1 非法拉第电容主导的超级电容二极管材料

非法拉第电容主导的超级电容二极管通过电极电解质界面的双电层储能^[19]，其整流功能实现的关键在于通过电极或电解质的差异化结构设计，实现离子的定向运输。

2019 年，Kaskel 等^[10]首次提出了基于非法拉第电容的超级电容二极管新概念。其通过构建微孔碳介孔碳的不对称电极对与搭配阴阳离子尺寸差异

显著的电解质体系实现。其中微孔碳电极的孔径小于 0.9 nm，介孔碳电极孔径大于 2 nm。在 TBABF₄（四丁基四氟硼酸铵）电解质中，正向偏压下，小尺寸的 BF₄⁻可顺利进入微孔碳电极表面形成双电层，大尺寸的 TBA⁺则适配介孔碳电极完成电荷平衡，双电极同步储能使电路导通；反向偏压下，TBA⁺因孔径筛分效应无法进入微孔碳电极，导致该电极无有效双电层形成，器件整体电荷存储能力

下降, 呈现高阻态。

Yan等^[20]提出的聚离子液体电解质的分子设计为非法拉第型超级电容二极管提供了更灵活的实现路径。该体系中聚阳离子或聚阴离子尺寸大于商用活性炭电极的孔径大小, 而体积较小的反离子可自由进出。聚阳离子型电解质 PVBIm·TFSI_n体系中, 正向偏压下 TFSI⁻可进入电极形成双电层, 反向偏压下体积较大的聚阳离子无法参与储能, 构成正向储能的 N 型超级电容二极管; 聚阴离子型电解质 (EMIM)_n·PSTFSI 体系则相反, 反向偏压下 EMIM⁺主导储能过程, 正向偏压时聚阴离子受限于空间位阻难以参与, 形成反向储能的 P 型, 如图 3(a)所示。

1.2.2 法拉第电容主导的超级电容二极管材料

法拉第电容主导的超级电容二极管以电极表面或体相的可逆氧化还原反应为储能核心^[21-22], 该类器件的功能通过电极材料在特定电压下发生特定的氧化还原反应: 仅在单一偏压方向触发法拉第反应完成储能与导通, 而在反向偏压下离子无法参与反应或被结构筛分而呈现高阻态^[11,14]。

2023年 Yan等^[14]提出基于尖晶石 ZnCo₂O₄的超级电容二极管是法拉第电容主导型器件的开创性探索, 其利用 ZnCo₂O₄的离子选择性表面氧化还原效应, 搭配商用活性炭 (YP-50F) 为对电极, 在 1 mol/L KOH 水系电解质中构建不对称结: 正向偏压下, KOH 中的 OH⁻吸附至 ZnCo₂O₄表面, 发生 Co³⁺←→Co⁴⁺的可逆氧化还原反应, 形成赝电容储能, 同时 K⁺在活性炭对电极吸附以平衡电荷, 电路呈现导通状态; 反向偏压下, K⁺吸附至 ZnCo₂O₄表面, 但无法引发氧化还原反应, 仅形成微弱双电层, 器件无有效储能而呈高阻态。此外, 水系电解质的采用与商用电极的适配, 降低了器件成本, 为法拉第型超级电容二极管的实用化奠定了基础^[23]。

与 ZnCo₂O₄机理同源的过渡金属基体系不断拓展, 进一步丰富了法拉第电容主导型超级电容二极管的材料体系。镍铋硫化物 (Ni₃Bi₂S₂) 基超级电容二极管通过溶剂热法在泡沫镍上原位生长准二维 Ni₃Bi₂S₂作为工作电极^[24], 同样以 1 mol/L KOH 为水系电解质, 依托 Ni、Bi 元素对 OH⁻的选择性表面氧化还原反应 (Ni²⁺/Ni³⁺、Bi³⁺/Bi⁰价态转变) 实现单向储能, 正向偏压下触发赝电容反应, 反向偏压下 K⁺仅形成表面双电层, 最终达成 RR_i=37、RR_{ii}=96% 的高整流性能, 5000 次循环后整流比保持率达

90%。而层状双氢氧化物 (LDH) 基超级电容二极管则以 NiCoLDH、NiMnLDH 等材料为代表^[25], 利用层状结构 Ni、Co、Mn 等金属离子与 OH⁻的可逆氧化还原反应 [如 Ni(OH)₂←→NiOOH], 搭配 1 mol/L KOH 电解质与活性炭对电极, 同样遵循离子选择性反应机理, 其中 NiCoLDH 基器件总比容量达 162 C/g, NiMnLDH 基器件 RR_i最高可达 23, 10000 次循环后容量保持率超 100%, 具有结构稳定性。这两类材料均延续了“过渡金属基电极+水系碱性电解液+不对称构型”的设计, 通过多金属协同优化氧化还原活性位点密度, 提升了器件的综合性能。此外, 2025年 Zhao等^[26]报道的商用泡沫镍基超级电容二极管, 以低成本镍泡沫为工作电极, 依托 Ni 与 OH⁻的选择性氧化还原反应 (Ni→NiOOH) 实现单向储能, 制备工艺极简且成本低廉, 为超级电容二极管的规模化应用提供了新路径。

2023年 Lan等^[11]报道的电化学活化氧化钼 (A-MoO_x) 引入尺寸与电荷双重离子筛分效应, 实现整流与储能性能的跃升。该体系以氧空位氧化钼纳米带为前体, 经宽电位窗口 (-1.0~1.0 V) 电化学活化后形成非晶化 A-MoO_x作为工作电极, 搭配商用活性炭对电极与高浓电解质 (9 mol/L NaClO₄+0.2 mol/L HClO₄)。其机理如图 3(b)所示: 一方面, A-MoO_x的致密层状晶格形成尺寸屏障, 阻挡大尺寸 ClO₄⁻进入电极内部; 另一方面, 离子传输通道被负电氧终端包围, 通过电荷效应选择性吸附 H⁺/Na⁺, 排斥负电阴离子。正向偏压下, H⁺主导的法拉第反应 (Mo⁶⁺←→Mo⁵⁺) 与离子插层同步发生, 实现高效赝电容储能; 反向偏压下, ClO₄⁻因双重筛分效应无法参与反应, 器件呈现高阻态。

过渡金属氧化物体系持续迭代, 通过晶体结构调控、缺陷工程与电解质协同优化, 实现了性能与功能的升级。2025年 Li等^[12]报道了含水六方氧化钨基超级电容二极管, 其借鉴生物突触蛋白通道的选择性离子传输特性, 构建了仿生六边形质子通道, 内部嵌入单链水结构, 凭借尺寸位阻与静电排斥的双重离子筛分效应, 对 H⁺与 SO₄²⁻实现高效筛选, 如图 3(c)、(d)所示, RR_i最高达 420, 响应频率提升至 3997 Hz (较 A-MoO_x提升 20 倍以上), 成功实现千赫兹级 AND 与 OR 逻辑运算。2025年 Lan等^[27]报道的碳包覆氧空位二氧化钛基超级电容

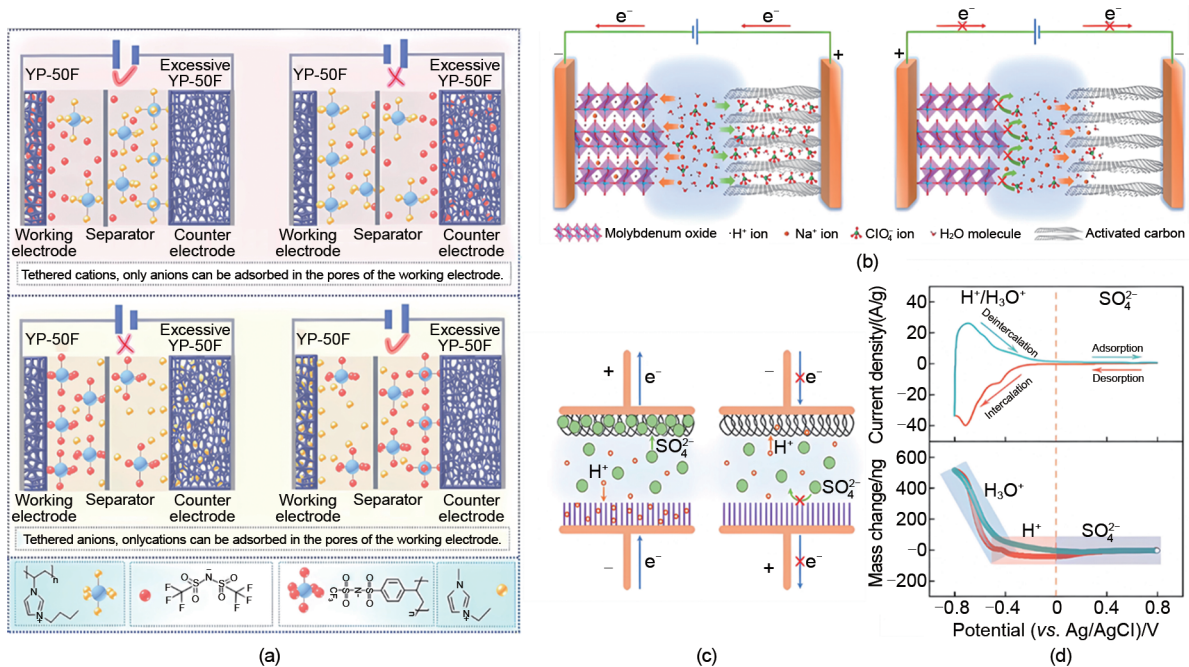


图 3 超级电容二极管的离子传输机制与电化学行为：(a) 聚离子液体体系下电极离子吸附的种状态及电解质分子结构^[20]；(b) 氧化钼基超级电容二极管中不同离子的传输路径差异^[11]；(c) H⁺与 SO₄²⁻离子在氧化钨电极中的传输及充放电机制；(d)在氧化钨中不同电压吸附离子的差异^[12]

Fig. 3 Schematic illustration of ion transport mechanisms and electrochemical behaviors of supercapacitor diodes (CAPode): (a) Four states of electrode ion adsorption and corresponding electrolyte molecular structures in poly(ionic liquid) system^[20]; (b) Differences in transport pathways of various ions in molybdenum oxide-based CAPode^[11]; (c) Transport and charge-discharge mechanisms of H⁺ and SO₄²⁻ ions in tungsten oxide electrodes; (d) Differences in ion adsorption at different voltages in tungsten oxide^[12]

二极管，通过葡萄糖原位还原引入碳层与氧空位，不仅提升了电子导电性，更增加了Li⁺存储位点，依托Ti⁴⁺←→Ti³⁺的可逆氧化还原反应与Li⁺插层机制，RR_i达204.6 (1 mV/s)、RR_{ii}=98.3%，宽工作电压窗口 (-1.0~1.4 V)，600次循环后RR_{ii}仍保持96%以上。

1.3 小结

本章以超级电容二极管整流性能优化为核心，基于1.1节物理模型与1.2节材料体系研究，阐明其结构性能调控核心逻辑。

1.1节介绍了物理模型核心机制：离子选择性运输与电荷存储协同作用，界定离子筛分、电荷平衡及导通与阻断关键条件，为器件设计提供理论支撑。1.2节讲述了两类体系验证调控路径：非法拉第体系依托空间位阻效应实现离子筛分，通过多孔碳孔径差异化或聚离子液体分子尺寸设计，达成整流方向可调、循环稳定；法拉第体系以赝电容反应为核心，基础体系 (ZnCo₂O₄、LDH等) 强化OH⁻选择性响应，过渡金属氧化物体系 (A-MoO_x、h-WO₃

等) 构建尺寸与电荷双重筛分，性能实现突破。

超级电容二极管性能优化的核心是物理模型指导下的结构功能精准匹配：非法拉第体系侧重高稳定性与低成本，法拉第体系突破性能瓶颈、拓展功能边界^[28]。

2 应用需求导向的整流储能性能评价体系

超级电容二极管的整流储能一体化特性在多场景具有应用落地导向前景：低功耗离子逻辑门、射频信号滤波等电子电路场景；可穿戴设备、植入式医疗设备等柔性生物电子场景；神经形态计算、存算一体架构等前沿计算场景，不同场景的实际诉求直接决定了器件性能评价的核心方向^[29]。需求共同指向整流达标、储能充足与稳定性的核心诉求，基于此衍生出整流比、响应频率、比电容/容量、循环寿命等核心参数。

2.1 整流性能评价的关键指标

超级电容二极管的整流能力是其实现离子逻辑

功能的关键，核心评价参数包括整流比与响应频率。

2.1.1 整流比

整流比是衡量器件单向导通能力的核心指标，这一概念的经典定义源于传统半导体二极管：基于电子的单向传输特性，其整流比被定义为正向偏置电流与反向偏置电流的比值：

$$RR = \frac{I_{\text{forward}}}{I_{\text{reverse}}} \quad (1)$$

这一指标直接量化了电子在不同电压偏置下的传输差异。于超级电容二极管而言，其兼具离子整流与电荷存储功能，工作机制依赖离子的选择性运输与界面电荷存储的协同作用，传统整流比的定义已无法适配其特性，因此衍生出适配超级电容二极管的整流比评价体系，其中整流比I表征其单向导通能力的基础指标。针对不同储能机制的超级电容二极管，但 RR_1 的计算方法存在差异：Kaskel等^[10]针对非法拉第电容主导的超级电容二极管体系，将 RR_1^* 定义为导通态与阻断态在截止电压下的电流响应比值，即

$$RR_1^* = \frac{I_{\text{open}}}{I_{\text{blocked}}} \quad (2)$$

分别对应导通、阻断状态下截止电压处的电流响应。这一方法的适配性源于双电层型超级电容二极管的CV曲线在导通区域呈典型矩形特征，截止电压处的电流恰好达到峰值，能够直接反映离子吸附/脱附主导的电荷存储机制，例如早期微孔/介孔碳超级电容二极管的 RR_1^* 可达9。而对于法拉第电容主导的超级电容二极管，由于其氧化还原反应峰往往出现在非截止电压位置，截止电压处的电流响应通常低于峰值，若沿用上述方法会低估实际整流性能，因此Lan等^[11]将 RR_1 重新定义为导通态与阻断态的峰值电流响应差之比，如图4(a)所示，即

$$RR_1 = \frac{\Delta I_{\text{open}}}{\Delta I_{\text{blocked}}} \quad (3)$$

式中， ΔI_{open} 、 $\Delta I_{\text{blocked}}$ 为两类状态下的电流峰值差。该方法可更精准捕捉赝电容材料的单向导通特性，如A-MoO_x基超级电容二极管的 RR_1 最高达136^[11]。但现有 RR_1 的两种计算方法均存在局限，第一种仅适用于双电层体系，无法适配赝电容材料的氧化还原峰偏移问题；第二种虽覆盖全体系，却易因阻断态电流响应过小导致整流比被高估，同时对实验噪声与基线电流较为敏感，可能放大评估误差^[9]。

为弥补 RR_1 仅聚焦点特征的不足，Kaskel等进一步定义了整流比II (RR_{II})^[10]，其计算公式为：

$$RR_{II} = \frac{C_{\text{open}}}{C_{\text{open} + \text{blocked}}} \quad (4)$$

式中， C_{open} 为超级电容二极管在导通态的电容（非法拉第型）或容量（法拉第型）； $C_{\text{open} + \text{blocked}}$ 为全工作电压窗口内的总电容（容量）。与 RR_1 的点特征不同， RR_{II} 从面特征层面全面表征了超级电容二极管在整个工作偏压范围内的整流储能协同性，其物理意义对应导通态下的电荷存储量占全电压窗口总存储量的比例，这一指标越接近100%，说明超级电容二极管在偏压下能实现单一方向的有效电荷存储，离子选择性运输机制的有效性越强，例如Zhou等^[30]开发的P型超级电容二极管的 RR_{II} 可达96.29%，而Lan等^[11]开发的A-MoO_x基超级电容二极管的 RR_{II} 更是高达98.7%。

2.1.2 响应频率

在研究超级电容二极管的动态响应特性时，电化学阻抗谱（EIS）是解析其不同频率下离子传输与电荷存储动力学的方法。通过电化学阻抗测试可对不同频率区间的阻抗贡献进行解耦，进而量化电极材料的离子传输阻力与界面反应速率^[31]。从电化学阻抗谱中得到实阻抗（ Z' ）与虚阻抗（ Z'' ），结合电极面积（ S ）与对应频率（ f ），可通过公式计算实电容（ C' ）与虚电容（ C'' ），如图4(d)、(e)所示，具体为：

$$C' = \frac{-Z''}{2\pi f |Z|^2 S} \quad (5)$$

$$C'' = \frac{-Z'}{2\pi f |Z|^2 S} \quad (6)$$

式中， $|Z|$ 为总阻抗的模值。虚电容 C'' 与频率 f 的关系曲线中，峰值对应的频率（ f_0 ）是量化超级电容二极管离子传输与电荷存储协同速率的核心指标^[32]。

超级电容二极管的响应频率可定义为其能有效实现整流储能功能的最大工作频率阈值，这一指标与弛豫时间直接关联：弛豫时间越短，离子动力学速率越快，器件对外部信号的响应速度越高，响应频率也就越大。与传统半导体二极管不同，超级电容二极管基于离子传输，受离子扩散动力学的天然限制，早期器件的响应频率普遍较低，这一短板限制了其在高速逻辑电路中的实际应用。

要提升超级电容二极管的响应频率，需通过材料改性与结构设计的协同优化来缩短弛豫时间：例

如减小晶体尺寸可直接缩短离子扩散路径，引入晶格无序则能增加缺陷位点以促进离子快速插层/脱插。如 Lan 等^[33]开发的 T-Nb₂O₅ 基超级电容二极管，其构建了准二维 Li⁺ 传输网络，兼具直接传输通道与低电阻路径，加快了离子迁移速率，对应的弛豫时间缩短，响应频率提升至 122 Hz，可完全覆盖 1~100 Hz 宽频率范围内典型逻辑门的运算需求，拓宽了超级电容二极管的应用场景边界。而最近的关于含水含氢的 h-WO₃ 基超级电容二极管的研究通过仿生质子通道与内部一维水链的结构设计^[12]，赋予质子选择性与超快传输动力学，响应频率进一步提

升至 1745 Hz，为高频超级电容二极管的开发提供了思路。

当前响应频率的测试与评估仍存在明显局限^[12,33]：由于超级电容二极管采用非对称电极+选择性离子传输的策略，其不同工作电压下的离子传输路径、电荷转移阻力及储能整流协同行为存在差异，对应的弛豫时间与响应频率并非单一固定值。而现有研究多基于单一电压的阻抗数据推导响应频率，未能覆盖整个工作电压范围内的动力学测试，导致测得的响应频率往往高于实际应用中的有效值^[34]。

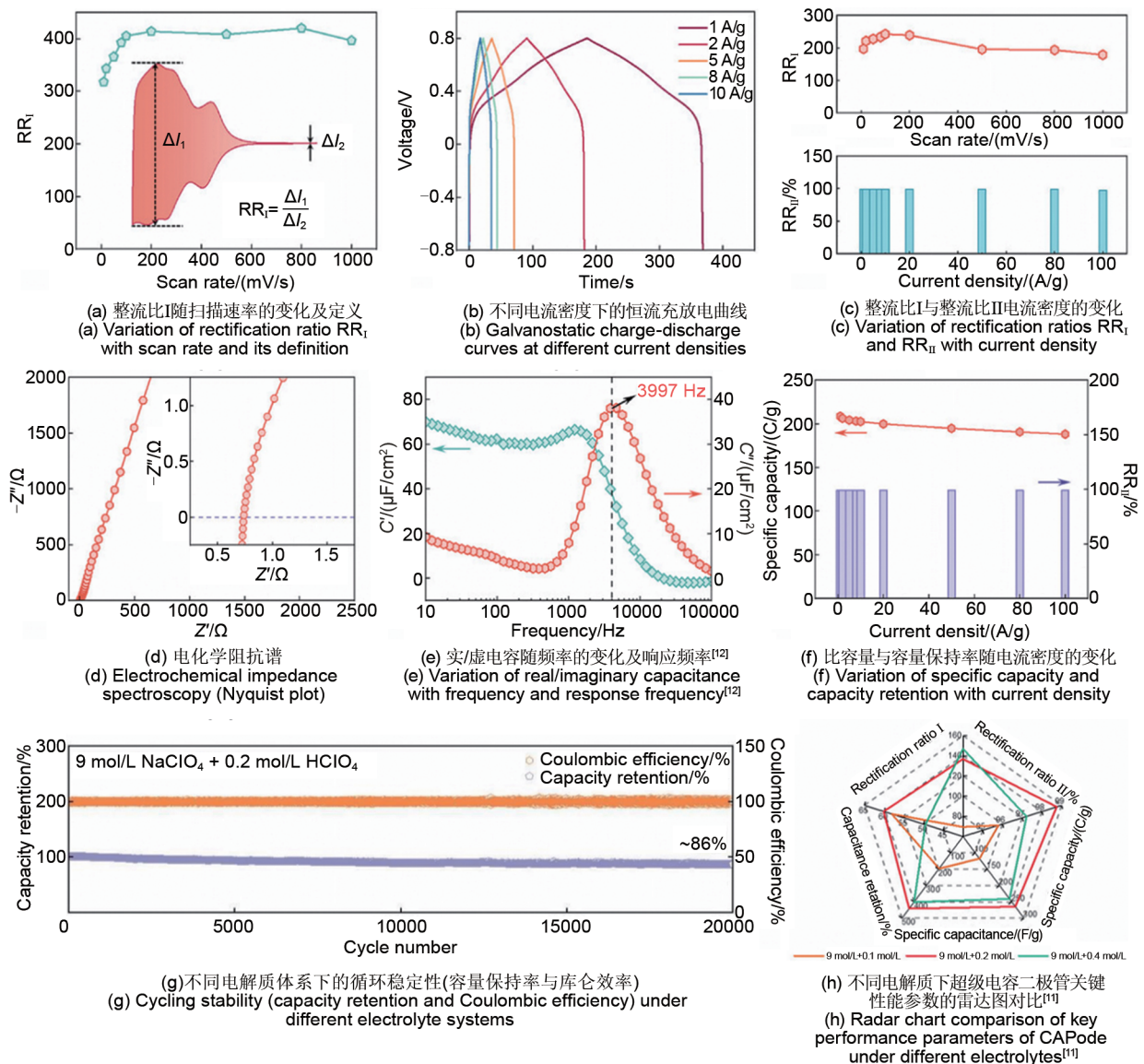


图 4 超级电容二极管的性能表征与电化学行为分析

Fig. 4 Performance characterization and electrochemical behavior analysis of supercapacitor diodes (CAPode)

从实用角度而言, 超级电容二极管的真实响应频率应遵循木桶效应, 以工作电压范围内的最低响应频率为核心指标, 这一指标直接决定了器件在实际电路中的有效工作上限^[35]。因此未来研究需突破现有测试范式, 更关注工作电压全区间的动态响应特性; 最直接的验证方式是将超级电容二极管接入实际二极管电路, 施加频率动态变化的电压/电流信号, 通过监测其整流功能的维持状态, 确定器件能稳定发挥作用的最高频率, 以此获得更贴近实际应用的真实响应频率数据。

2.2 储能性能评价的关键指标

储能性能是超级电容二极管实现能量缓冲与持续工作的基础, 其量化超级电容二极管的电荷存储能力。比电容/容量作为体现超级电容二极管储能水平的核心参数, 其变化规律为后续循环稳定性等性能的分析提供了基准^[36], 如图4(f)所示。

2.2.1 比电容/容量

超级电容二极管的电荷存储机制分为非法拉第型(双电层物理吸附)与法拉第型(赝电容氧化还原反应), 对应采用比电容(F/g、F/cm²)与比容量(C/g、C/cm²)进行区分表征, 二者均可通过循环伏安法(CV)与恒流充放电法(GCD)计算获得^[37]。

循环伏安法(CV)通过线性电压扫描下的电流响应积分计算比电容, 公式为:

$$C = \frac{1}{v(V_2 - V_1)m} \int_{V_1}^{V_2} IdV \quad (7)$$

式中, C 为单电极比电容; v 为扫描速率; m 为单电极活性物质质量; V_1 、 V_2 为循环电压窗口; I 为电压扫描过程中的电流响应。不同储能机制的CV曲线呈现差异: 非法拉第电容主导的超级电容二极管, 其在导通区的CV曲线接近理想矩形, 电流响应随电压呈稳定变化, 反映物理吸附过程的无特征峰特性; 而法拉第电容主导的超级电容二极管, 其导通区的CV曲线会出现明显的氧化还原峰, 峰的位置对应可逆电荷转移反应的电位, 峰的强度则与活性位点数量正相关, 是赝电容反应的直接体现。

恒流充放电法(GCD)通过充放电时间计算比电容, 公式为:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (8)$$

式中, I 为放电电流; Δt 为放电时间; ΔV 为放电过程的电压范围。对应的GCD曲线差异同样明

显: 非法拉第电容的导通区GCD曲线呈对称三角形, 电压随时间近似线性变化, 反映物理吸附的快速电荷平衡过程; 而法拉第电容的导通区GCD曲线因氧化还原反应存在电压平台, 充放电阶段的电压变化速率出现波动, 平台的长度对应反应的电荷量。

2.2.2 循环寿命

循环稳定性是衡量超级电容二极管实用化潜力的指标, 与普通超级电容仅关注储能性能保留率不同, 超级电容二极管的循环稳定性需同时考察整流比与储能性能的双参数保留率, 只有双参数均维持在有效阈值以上, 器件才能在实际场景中持续发挥定向离子传输与能量缓冲的协同作用, 如图4(g)所示。

从失效机制看, 不同储能机制的超级电容二极管, 循环衰减的诱因存在差异^[38]: 非法拉第电容主导的碳基超级电容二极管, 长期充放电后易出现微孔孔隙堵塞, 孔隙筛分能力的衰减会直接降低整流比; 而法拉第电容主导的金属氧化物/氢氧化物超级电容二极管, 离子反复插层/脱插易引发晶体结构畸变, 甚至活性位点流失, 同时副反应生成的产物会覆盖电极表面, 既削弱储能容量, 也破坏离子选择性传输的结构基础。

当前循环稳定性测试多采用固定电流/电压的标准化条件, 与实际应用中动态偏压的工作工况存在偏差, 可能高估器件的实际稳定寿命^[39]。对超级电容二极管而言, 循环稳定性的提升不仅能延长器件寿命, 更能降低集成系统的维护成本。

2.3 小结

超级电容二极管可应用于低功耗离子逻辑、射频滤波、可穿戴与植入式电子、神经形态计算等多个领域, 不同场景的实际需求直接决定了性能评价体系的构建逻辑: 逻辑运算强调高整流比与快速响应, 可穿戴设备要求微型化、柔性稳定性兼顾, 植入式应用对生物相容性与可靠性有严格要求。这些需求共同确立了整流比、响应频率、比电容/容量、循环寿命等核心参数, 具体参数见表1。本章围绕场景需求-指标构建-性能优化思路, 建立了超级电容二极管整流储能一体化多维度评价体系。

整流性能方面, 核心指标为整流比与响应频率。整流比衍生出适配不同储能机制的评价方法: RR_i针对非法拉第体系采用截止电压电流比, 针对

表 1 自超级电容二极管概念首次提出以来，不同研究系统中各关键参数的比较与总结

Table 1 Comparison and summary of each key parameter in different research systems since concept of CAPodes was first proposed

工作电极	电解质	整流比I	整流比II/%	响应频率/Hz	比电容/容量 ^①	循环寿命	参考文献
C	TBABF ₄	12	90	—	65 F/g	—	[10]
C	聚离子液体 ^②	9	80	—	—	4500	[20]
ZnCo ₂ O ₄	KOH	14.6	89	~0.1	50.2 C/g	2500	[14]
A-MoO _x	NaClO ₄ /HClO ₄	98	98.7	0.05	448 F/g	20000	[11]
C	TPABF ₄	14	90	0.05	100 F/g	—	[30]
LDH ^③	KOH	23	98	—	162 C/g	—	[25]
Ni ₃ Bi ₂ S ₂	KOH	37	96	0.02	122.76 C/g	5000	[24]
C	TPABF ₄	53	80	0.1	40 mF/cm ²	—	[40]
ZnCo ₂ O ₄	KOH/PVA	11.9	80	~0.1	1.21 mF/cm ²	3000	[41]
C@TiO _{2-x}	LiClO ₄	204.6	98.3	0.1	124 C/g	600	[27]
h-WO ₃	H ₂ SO ₄	58	97.5	1	—	20000	[42]
Ni	KOH	5.41	85	0.05	49.74 C/g	5000	[26]
VO _x MoO _x WO _x	LiPON	~20	83	—	17 mF/cm ²	5000	[43]
T-Nb ₂ O ₅	LiPF ₆	108	96.9	122	390 C/g	2000	[33]
h-WO ₃	H ₂ SO ₄	242	—	1745	—	20000	[12]

注：①比容量/容量所列由于不同的储能机理存在不同的单位，其中非法拉第体系采用比电容（F/g或F/cm²），法拉第体系采用比容量（C/g或C/cm²）。②聚离子液体包括聚阳离子型电解质PVBIm-TFSI_n与聚阴离子型电解质(EMIM)_n-PSTFSI。③LDH（层状氢氧化物）包括NiCoLDH、NiMnLDH等材料。

法拉第体系采用峰值电流差比；RR_{ii}从全电压窗口面特征补充表征整流储能协同性，弥补了RR_i点特征的局限，但现有计算方法仍存在体系适配性与误差放大的问题。响应频率受离子扩散动力学制约，但现有测试多基于单一电压数据，需突破全工作电压区间动态响应测试范式，以获取贴近实际应用真实有效值。

储能性能方面，关键指标包括比电容/容量与循环寿命。比电容与比容量可以通过CV法与GCD法计算，反映单位质量/面积活性材料的电荷存储能力。循环寿命需同时考察整流比与储能性能双参数保留率，非法拉第体系易因孔隙堵塞衰减整流比，法拉第体系面临晶体结构畸变风险。

3 超级电容二极管的功能应用、系统演进及制备集成工程化

超级电容二极管从实验室机理研究走向工程化落地的核心在于功能特性的场景化落地与制备工艺的系统化适配。前序章节已完成对超级电容二极管构效关系、性能表征体系的系统阐释，本章围绕功能应用与制备集成两大核心维度展开。

3.1 多场景应用与系统演进

超级电容二极管与传统半导体二极管在载流子类型、工作机制上的本质差异决定了二者差异化的

功能定位与场景适配性^[44-45]。而应用需求对器件功能调控性的提升，又推动其从基础双电极单功能结构演进为三电极栅控多功能集成系统，完成从单一器件到系统单元的升级^[41]。

3.1.1 整流储能一体化下的多场景核心应用

在离子逻辑运算领域，超级电容二极管在电化学框架内建立了非平衡离子传输与布尔逻辑的定量映射关系，利用导通态与阻断态的电化学特性差异实现AND、OR等基础二进制逻辑门构建，更可通过引入电压极性、扫描速率双重输入维度实现多值逻辑门功能^[11, 43]，如图5(a)(b)所示，其逻辑门的低频适配特性与低功耗优势，与生物信号处理、神经形态计算的工作需求高度契合。在射频电路滤波领域，超级电容二极管凭借偏压依赖的电容动态调控特性，突破了传统变容二极管调谐范围窄、制备工艺复杂的局限，可通过偏压切换实现截止频率的宽范围动态调谐，如图5(c)~(e)所示，栅控型超级电容二极管更能实现滤波参数的在线连续调节，可集成于LC电路完成生物中频信号的选择性检测，简化了可穿戴传感、植入式检测电路的设计^[40, 46]。

在神经形态计算领域，超级电容二极管的离子电子耦合工作机制与生物神经元突触的离子传输特性天然契合，可通过离子输运的动力学弛豫行为，精准模拟生物突触的短时可塑性与长时可塑性^[43]，

对应生物突触的瞬时与长效记忆特性。基于这一特性，超级电容二极管可应用于水库计算系统，如图5(f)(g)所示，在单一器件内完成传感、计算与存储的一体化操作，简化神经形态计算的硬件架构，降低系统功耗与数据传输延迟。

3.1.2 从单功能器件到栅控多功能系统的演进

随着多场景应用对器件功能调控性、适配性要求的不断提升，超级电容二极管从基础的双电极交流储能单功能结构，逐步演进为三电极架构的栅控多功能集成系统，实现了器件性能的精准调控与功

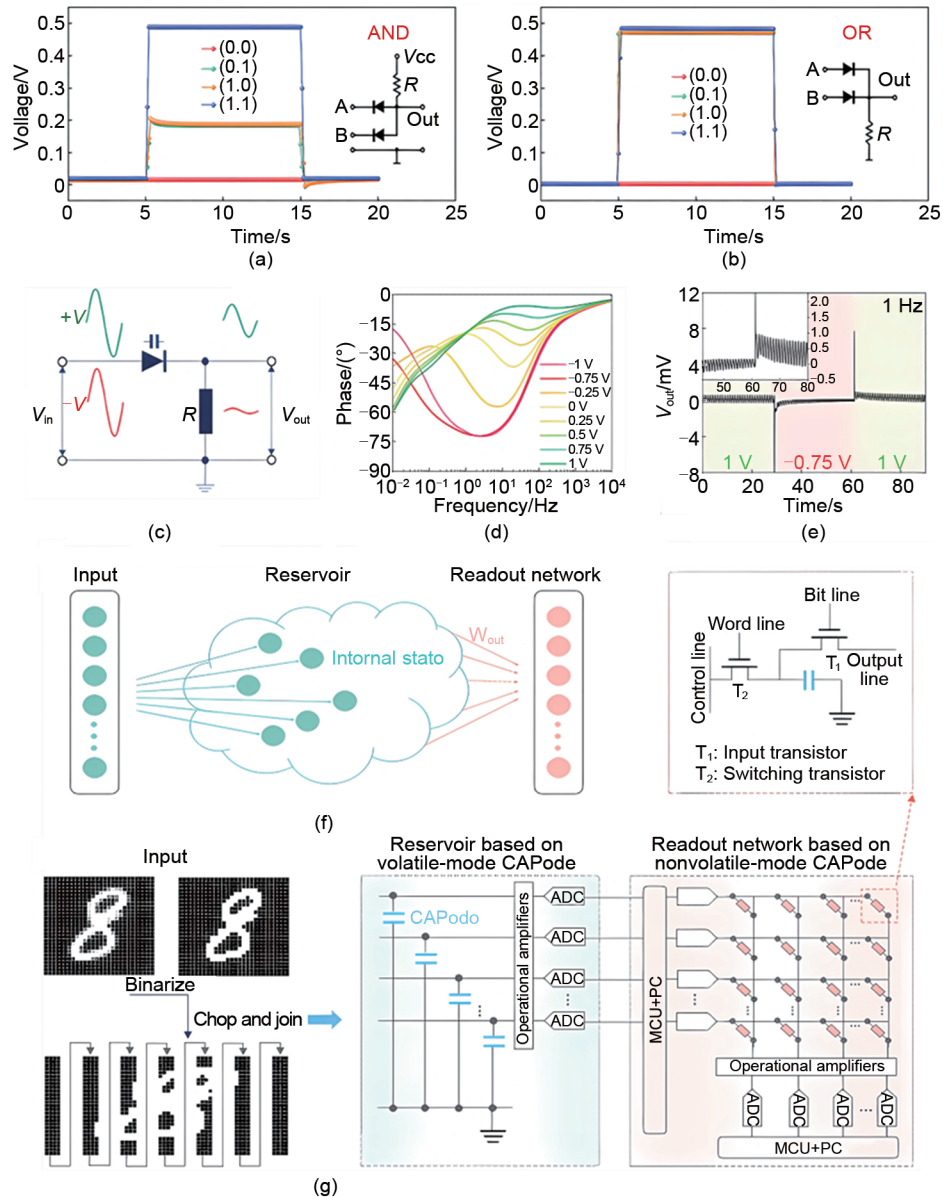


图5 超级电容二极管的功能应用与系统集成：(a) 基于超级电容二极管的AND逻辑门输出电压响应；(b) 基于超级电容二极管的OR逻辑门输出电压响应^[11]；(c) 超级电容二极管作为变容二极管的射频滤波电路；(d) 不同栅压下相位随频率的变化曲线；(e) 栅控超级电容二极管在1 Hz下的输出电压波形^[40]；(f) 水库计算的概念框架；(g) 基于挥发性/非挥发性模式超级电容二极管的水库计算硬件实现架构^[43]

Fig. 5 Schematic illustration of functional applications and system integration of supercapacitor diodes (CAPode): (a) Output voltage response of AND logic gate based on CAPode; (b) Output voltage response of OR logic gate based on CAPode^[11]; (c) Radio frequency filter circuit using CAPode as varactor diode; (d) Phase vs. frequency curves under different gate biases; (e) Output voltage waveform of gate-controlled CAPode at 1 Hz^[40]; (f) Conceptual framework of reservoir computing; (g) Hardware implementation architecture of reservoir computing based on volatile/nonvolatile mode CAPode^[43]

能的多元拓展。为突破双电极超级电容二极管静态性能的限制，Kaskel团队^[47]首次提出三电极架构的门控电容器（G-Cap）系统，通过引入栅电极实现电解液中离子的选择性吸附与脱附，进而完成对工作电容电化学特性的动态调控，实现了类晶体管的电容开关功能。在此基础上，Kaskel团队^[48]进一步整合超级电容二极管的离子整流核心特性，开发出栅电极门控超级电容二极管（G-CAPode）系统，以对电极与工作电极构成基础的整流储能单元，通过栅电极偏压调控改变电解液离子的浓度分布与传输行为，实现了器件循环伏安曲线的电位偏移与整流窗口的灵活调整。

3.2 微型化制备、器件性能与集成工程化探索

超级电容二极管的多场景落地应用，对器件的尺寸、形态、集成度与环境适应性提出了严苛要求，物联网、可穿戴电子、植入式微系统的发展，推动超级电容二极管制备工艺向微型化、柔性化、高精度方向升级^[49]。

3.2.1 微型化超级电容二极管的主流制备技术路径

针对应用场景的微型化、柔性化需求，超级电容二极管的制备工艺围绕先进印刷技术与微纳结构优化展开，形成了喷墨打印与挤出复合打印、丝网印刷、3D打印三类主流技术路径。喷墨打印与挤出复合打印技术凭借高精度的材料沉积能力，可实现超微孔碳与介孔碳不对称电极的精准构筑，搭配阴阳离子尺寸不对称的电解液体系，成功制备出首类平面型微型超级电容二极管^[46, 48]，经高温热解与活化工艺强化后，器件整流性能与宏观器件相当。丝网印刷技术以大面积、低成本的制备优势，成为赝电容主导型超级电容二极管的主流制备工艺，通过优化电极材料的厚度比可实现器件整流性能的最大化，且基于柔性基板的制备特性，使器件具有柔性^[41]，适配可穿戴设备的柔性化需求。

3D打印技术则突破了传统平面制备工艺的空间利用率限制，通过精准调控电极的三维结构与尺寸，实现了G-CAPode高精度电极的成型^[46]，如图6(a)所示，可直接制备与射频电路、逻辑电路相匹配的结构化器件，提升了器件与功能系统的集成适配性。

3.2.2 微型化器件集成化探索

基于先进制备工艺的微型超级电容二极管，已

展现出契合可穿戴、植入式应用场景的机械稳定性与环境适应，而微型化制备的突破，也推动超级电容二极管向集成模块化与阵列化方向发展，串并联集成验证的完成，为多器件系统集成奠定了基础，但也暴露了核心的集成问题^[50]。

在集成化探索方面，当前研究已完成微型超级电容二极管的基础串并联验证，其中串联连接可有效拓宽器件的工作电压窗口，适配更高电压的电路系统，如图6(c)所示；并联连接则能提升器件的总储能容量，满足大负载的能量供给需求^[51]，但并联过程中会伴随部分整流性能的损失。而当器件向多单元阵列化、与传感器/能量收集装置等其他功能单元一体化集成时，更面临着离子传输滞后引发的信号漂移、传统导线连接带来的界面能量损耗、电解液扩散导致的多器件交叉污染等核心问题，这些问题也成为超级电容二极管集成工程化发展的主要阻碍。

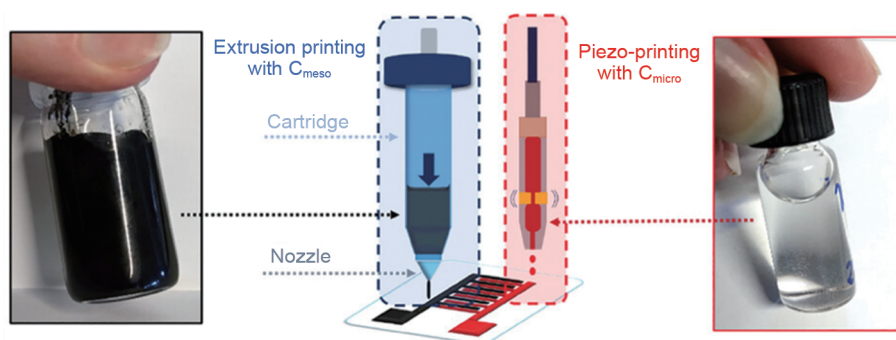
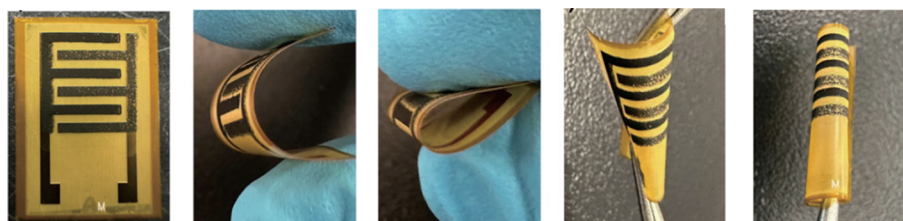
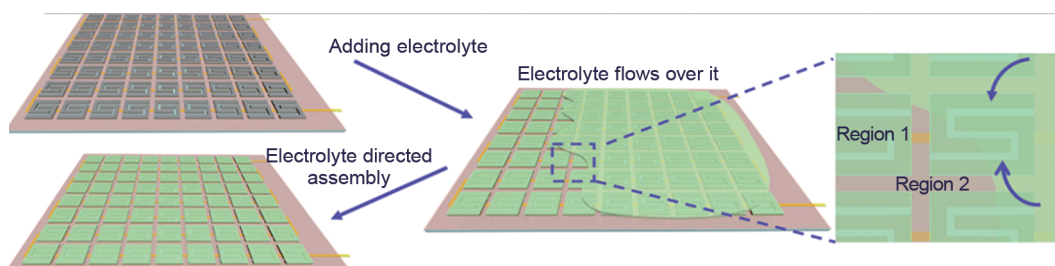
3.2.3 制备与集成的工程化瓶颈与优化方向

相较于微型电容器成熟的激光刻蚀、3D成型等工艺^[52-55]，超级电容二极管制备与集成仍处于技术探索阶段，面临多重工程化瓶颈。在制备端，微尺度下离子传输通道的尺寸效应会导致传质效率下降，直接引发器件储能性能的衰减，而现有3D微加工工艺与超级电容二极管不对称电极结构的适配性不足，批量制备时的器件尺寸均一性与性能稳定性难以保障，成为规模化制备的障碍。在集成端，电解液的精准隔离技术、无损耗的器件连接方式尚未成熟，多器件协同工作的信号调控与动力学协同机制仍需深化解析，且器件与CMOS传统电子工艺的兼容适配也亟待突破，限制了超级电容二极管在离子电子混合系统中的应用^[56]。

针对上述瓶颈，超级电容二极管的制备与集成优化需聚焦三大核心方向：一是创新3D空间结构，开发具有分级离子传输通道的器件架构，解决微尺度传质效率下降的问题；二是借鉴硅基集成电路与微电化学储能的成熟经验，提升集成系统的性能一致性与工作效率；三是推动制备工艺的高精度、高通量、低成本升级，实现微型超级电容二极管的规模化制备，同时突破器件与CMOS工艺的兼容适配技术，构建高密度的离子电子混合集成系统。

3.3 本章小结

本章围绕超级电容二极管工程化落地的核心需

(a) 喷墨-挤出复合打印制备不对称碳电极的工艺过程^[30](a) Fabrication process of asymmetric carbon electrodes via combined inkjet-extrusion printing^[30](b) 柔性微型超级电容二极管的实物照片及弯曲、扭转、卷绕等形变性能展示^[41](b) Digital photos of flexible micro-CAPode and demonstrations of its deformation performance under bending, twisting, and coiling^[41](c) 电解液定向组装技术实现超级电容器阵列化集成^[50]

(c) Schematic of array integration of supercapacitor achieved by electrolyte-directed assembly technology

图6 超级电容二极管的制备工艺与集成化

Fig. 6 Schematic illustration of fabrication process and integration of supercapacitor diodes (CAPode)

求，从多场景应用与系统演进，以及微型化制备、器件性能与集成工程化探索两大维度，梳理了其从器件特性到场景应用、从实验室制备到系统集成的完整发展脉络。在功能应用与系统演进层面，超级电容二极管在离子逻辑运算、射频动态滤波、生物突触模拟等多场景应用，而需求对器件功能调控性的要求，又推动其从双电极单功能结构演进为三电极栅控的超级电容二极管多功能集成系统，完成从单一器件到系统级单元的升级。

在制备与集成工程化层面，为适配微型化、柔性化的应用需求，喷墨打印、丝网印刷、3D打印等先进技术实现了微型超级电容二极管的可控制备，器件展现出良好的机械稳定性与环境适应性，而串并联验证的完成也为集成模块化奠定了基础。

当前仍面临微尺度传质效率下降、批量制备一致性不足、多器件集成信号漂移与界面损耗等工程化瓶颈。

4 总结与展望

4.1 总结

超级电容二极管作为离子电子学领域的新型多功能器件，其核心在于突破传统器件功能分立的局限。本综述围绕超级电容二极管的完整发展脉络，构建了从基础机制到工程应用的知识体系，呈现了其从单一结构调控到多维度协同优化的演进路径。

与传统半导体二极管依赖PN结电子空穴迁移的整流工作机制不同，超级电容二极管的工作原理是离子/电子协同运输与不对称结构设计的深度耦

合。其通过电极孔径与离子尺寸的精准匹配、电解质特性调控或晶体结构设计，赋予离子输运与界面电荷存储明确的方向性，最终同步实现单向导通与可逆储能功能。

在材料体系层面，超级电容二极管已形成非法拉第体系与法拉第体系两类技术路线：非法拉第体系通过多孔碳电极孔径差异化设计或聚离子液体电解质分子尺寸调控，依托空间位阻效应实现离子筛分，兼具高稳定性与低成本优势，可灵活调整整流偏置方向；法拉第体系则以过渡金属氧化物/氢氧化物为核心，通过晶体结构调控与缺陷工程构建尺寸电荷双重筛分效应提升器件整流比与响应速度，同时水系电解质的应用更降低了器件成本与安全风险。

性能评价体系为超级电容二极管的优化提供了量化依据，其涵盖整流性能（整流比、响应频率）与储能性能（比电容/容量、循环寿命）的评价标准。其中循环稳定性需同时考察整流与储能双参数保留率，契合其一体化功能特性。

技术迭代与应用拓展则推动超级电容二极管从实验室原型向实用化发展：制备工艺从手工组装与高温处理，逐步发展为喷墨打印与挤出复合打印、丝网印刷、3D打印等技术路径，实现了器件的微型化、柔性化与结构化制备。部分微型超级电容二极管展现出可耐受动态形变、宽温域稳定工作的性能，其中集成模块化技术完成了基础串并联验证，为离子逻辑电路构建提供了支撑，此外器件系统从基础双电极单功能超级电容二极管，逐步演进为三电极架构的门控电容器与门控超级电容二极管，实现了从静态整流储能到电容动态调控、整流窗口灵活可调的功能升级。在应用层面，超级电容二极管基于自身特性与离子输运动力学特征，在低功耗离子逻辑运算、射频信号处理、神经形态计算等场景展现应用潜力。

4.2 展望

尽管超级电容二极管在基础研究与性能提升方面取得了阶段性进展，但要实现从实验室研发到工程化落地的跨越，仍需消除材料、工艺、理论与应用层面的核心瓶颈，未来可围绕以下方向开展重点研究。

在材料与机制层面，需进一步解析材料结构与性能之间的构效关系，揭示新型功能材料体系与深化离子电子协同输运的内在机制。其一，拓展新型

电极材料体系：针对非法拉第体系，可探索精准孔径调控能力的新型多孔材料（如共价有机框架COF、金属有机框架MOF衍生碳、分子筛碳等），通过窄分布孔径设计实现离子筛分效应的精准调控，解决传统多孔碳孔径分布宽、筛分选择性不足的问题；针对法拉第体系，可开发二维层状过渡金属硫化物/硒化物、MXene等新型赝电容材料，通过缺陷工程、界面工程调控等手段，构建兼具高选择性离子筛分能力、高容量与长循环稳定性的电极材料，突破现有过渡金属氧化物体系循环稳定性不足、响应频率受限的瓶颈。其二，优化场景适配性电解质体系：针对不同应用场景，开发兼具高离子电导率、宽电化学窗口与高生物相容性的新型电解质，包括高浓水系电解质、聚合物电解质等，解决传统水系电解质电压窗口窄、有机电解质安全性差、生物相容性不足的问题；同时可设计具有定向离子传输通道的电解质，进一步强化单向整流特性，适配微型化、柔性化器件的集成需求。

功能与应用层面，需持续拓展场景适配性与性能边界：引入光、温度、pH等多外部刺激响应机制，开发多功能响应型超级电容二极管，适配智能传感与计算一体化需求。其次，通过缩短离子扩散路径、优化电极形貌与电解质特性等方式提升响应频率，突破当前千赫兹级上限，适配更高速度的离子逻辑运算场景。最后在应用场景中，需优化超级电容二极管在神经形态计算中的硬件实现，提升其模拟生物突触短时与长时可塑性的精准度。

理论与表征层面，需建立统一的规范化体系：构建涵盖整流比、响应频率、比电容/容量、循环稳定性等多维度的统一性能评价标准，明确不同储能机制超级电容二极管的指标定义与测试方法，为横向对比与性能优化提供依据；发展先进表征技术，实时追踪离子传输、界面电荷存储与晶体结构演变的动态过程，结合分子动力学模拟与密度泛函理论计算，构建更精准的物理模型，以深入解析栅控架构下离子输运与电容调控的内在机理。

综上，超级电容二极管凭借整流储能一体化的独特功能，实现了从单功能器件到栅控多功能集成系统的演进。未来，随着材料体系、制备工艺与理论机制的持续突破，超级电容二极管有望加速从实验室原型走向工程化，突破传统电子器件的功能与场景局限。

参考文献

- [1] WANG H C, FU T F, DU Y Q, et al. Scientific discovery in the age of artificial intelligence[J]. *Nature*, 2023, 620(7972): 47-60. DOI: 10.1038/s41586-023-06221-2.
- [2] ROY K, JAISWAL A, PANDA P. Towards spike-based machine intelligence with neuromorphic computing[J]. *Nature*, 2019, 575(7784): 607-617. DOI: 10.1038/s41586-019-1677-2.
- [3] GROLLIER J, QUERLIOZ D, CAMSARI K Y, et al. Neuromorphic spintronics[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(7): 360-370. DOI: 10.1038/s41928-019-0360-9.
- [4] ZHANG Y H, QU P, JI Y, et al. A system hierarchy for brain-inspired computing[J]. *Nature*, 2020, 586(7829): 378-384. DOI: 10.1038/s41586-020-2782-y.
- [5] ZHANG W Q, GAO B, TANG J S, et al. Neuro-inspired computing chips[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(7): 371-382. DOI: 10.1038/s41928-020-0435-7.
- [6] BISRI S Z, SHIMIZU S, NAKANO M, et al. Endeavor of iontronics: From fundamentals to applications of ion-controlled electronics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(25): 1607054. DOI: 10.1002/adma.201607054.
- [7] 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.
- [8] WANG Y F, SUN Q J, YU J R, et al. Boolean logic computing based on neuromorphic transistor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(47): 2305791. DOI: 10.1002/adfm.202305791.
- [9] QIU Z C, TANG P, ZHU Y H, et al. Development prospects and challenges in advancing electrochemical capacitor-diodes[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(34): 30547-30567.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] YANG X B, WU L, YE L Y, et al. Bioinspired high-rate supercapacitor diode for kilohertz computing-In-memory application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(17): e24006. DOI: 10.1002/adfm.202524006.
- [13] PRINCE M B. Diffused p-n junction silicon rectifiers[J]. *Bell System Technical Journal*, 1956, 35(3): 661-684. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1956.tb02395.x.
- [14] SUN J L, LUO B C, LI H X. A review on the conventional capacitors, supercapacitors, and emerging hybrid ion capacitors: Past, present, and future[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, 3(6): 2100191. DOI: 10.1002/aesr.202100191.
- [15] SHI X, XIE J H, YANG F, et al. Compacting electric double layer enables carbon electrode with ultrahigh Zn ion storage capability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(51): e202214773. DOI: 10.1002/anie.202214773.
- [16] FLEISCHMANN S, ZHANG Y, WANG X P, et al. Continuous transition from double-layer to Faradaic charge storage in confined electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(3): 222-228. DOI: 10.1038/s41560-022-00993-z.
- [17] MA H Y, MA L X, BI H S, et al. The rise of supercapacitor diodes: Current progresses and future challenges[J]. *Chinese Physics B*, 2024, 33(2): 028201. DOI: 10.1088/1674-1056/ad1171.
- [18] 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.
- [19] JI H X, ZHAO X, QIAO Z H, et al. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3317. DOI: 10.1038/ncomms4317.
- [20] 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.
- [21] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R C, et al. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6738-6782. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00170.
- [22] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1597-1614.
- [23] XU M, CHEN J H, ZHANG Y, et al. Electrolyte design strategies towards long-term Zn metal anode for rechargeable batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 73: 575-587. DOI: 10.1016/j.jchem.2022.06.050.
- [24] BAHRAWY A, GALEK P, GELLRICH C, et al. Advanced redox electrochemical capacitor diode (CAPode) based on parkerite ($\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$) with high rectification ratio for iontronic applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(45): 2405640. DOI: 10.1002/adfm.202405640.
- [25] MURUGESAN S, SHRETEH K, AFIK N, et al. Supercapattery-diode: Using layered double hydroxide nanosheets for unidirectional energy storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(37): 49868-49879.
- [26] ZHAO G X, PAN Z T, XU Y, et al. Unidirectional bias study based on nickel foam electrochemical ion diode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(12): 2417394. DOI: 10.1002/adfm.202417394.
- [27] MA L X, MA H Y, SHENG H W, et al. A supercapacitor diode with high rectification ratio induced by carbon and oxygen vacancies [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(21): 19744-19756.
- [28] MA H Y, SUN K, CAI Y N, et al. High-rate lithium-ion capacitor diode towards multifrequency ion/electron-coupling logic operations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(8): e202420404. DOI: 10.1002/anie.202420404.
- [29] TANG P, GAO P, CUI X H, et al. Covalency competition induced active octahedral sites in spinel cobaltites for enhanced pseudocapacitive charge storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(2): 2102053. DOI: 10.1002/aenm.202102053.
- [30] GUO Q Q, ZOU Z, XIE Y, et al. *In situ* active switching of bipolar

- current rectification in 2D semiconductor vertical diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(1): 1583-1591.
- [31] ZHOU H F, LI P L, ZHANG E, et al. General design concepts for CAPodes as ionologic devices[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(34): e202305397. DOI: 10.1002/anie.202305397.
- [32] 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.
- [33] PERDANA M Y, JOHAN B A, ABDALLAH M, et al. Understanding the behavior of supercapacitor materials *via* electrochemical impedance spectroscopy: A review[J]. *The Chemical Record*, 2024, 24(5): e202400007. DOI: 10.1002/tcr.202400007.
- [34] FORSE A C, MERLET C, GRIFFIN J M, et al. New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5731-5744.
- [35] SIMON P, GOGOTSI Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(11): 1151-1163. DOI: 10.1038/s41563-020-0747-z.
- [36] YANG H, ZHOU W H, CHEN D, et al. The origin of capacity fluctuation and rescue of dead Mn-based Zn-ion batteries: A Mn-based competitive capacity evolution protocol[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(3): 1106-1118.
- [37] RAFIEE M, ABRAMS D J, CARDINALE L, et al. Cyclic voltammetry and chronoamperometry: Mechanistic tools for organic electrosynthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(2): 566-585. DOI: 10.1039/d2cs00706a.
- [38] WU Q H, HE T Q, ZHANG Y K, et al. Cyclic stability of supercapacitors: Materials, energy storage mechanism, test methods, and device[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(43): 24094-24147.
- [39] CHEN X P, ROEMER M, YUAN L, et al. Molecular diodes with rectification ratios exceeding 105 driven by electrostatic interactions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(8): 797-803. DOI: 10.1038/nnano.2017.110.
- [40] 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.
- [41] MA Y H, TANG P, MIAO Z Y, et al. Flexible planar micro supercapacitor diode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 93: 429-435. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.02.008.
- [42] BAHRAWY A, GALEK P, GELLRICH C, et al. Nanostructured h-WO₃-based ionologic gates with enhanced rectification and transistor functionality[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(22): 20655-20671.
- [43] 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.
- [44] CHANG S H, KOO J H, YOO J, et al. Flexible and stretchable light-emitting diodes and photodetectors for human-centric optoelectronics[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(3): 768-859.
- [45] GAO C, LIU J J, HAN Y X, et al. An energy-adjustable, deformable, and packable wireless charging fiber supercapacitor [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(49): 2413292. DOI: 10.1002/adma.202413292.
- [46] GELLRICH C, GALEK P, SHUPLETSOV L, et al. A printed gate controlled electrochemical capacitor-diode (G-CAPode) for AC filtering applications[J]. *SusMat*, 2025, 5(3): e70006. DOI: 10.1002/sus2.70006.
- [47] 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.
- [48] GELLRICH C, GALEK P, SHUPLETSOV L, et al. Gate controlled EDL-based capacitor-diodes (G-CAPode) for switchable signal filters with logic gate functionality[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 81: 104535. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104535.
- [49] YUN J, LIM Y, LEE H, et al. A patterned graphene/ZnO UV sensor driven by integrated asymmetric micro-supercapacitors on a liquid metal patterned foldable paper[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(30): 1700135. DOI: 10.1002/adfm.201700135.
- [50] WANG S, ZHENG S H, SHI X Y, et al. Monolithically integrated micro-supercapacitors with high areal number density produced by surface adhesive-directed electrolyte assembly[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2850. DOI: 10.1038/s41467-024-47216-5.
- [51] CHU X, CHEN G R, XIAO X, et al. Air-stable conductive polymer ink for printed wearable micro-supercapacitors[J]. *Small*, 2021, 17(25): 2100956. DOI: 10.1002/smll.202100956.
- [52] GAO C, GU Y Y, ZHAO Y, et al. Recent development of integrated systems of microsupercapacitors[J]. *Energy Material Advances*, 2022, 2022: 2022/9804891. DOI: 10.34133/2022/9804891.
- [53] XIONG C Y, WANG T X, ZHAO Z Y, et al. Recent progress in the development of smart supercapacitors[J]. *SmartMat*, 2023, 4(2): e1158. DOI: 10.1002/smm2.1158.
- [54] ZHOU H J, ZHU G Y, DONG S Y, et al. Ethanol-induced Ni²⁺-intercalated cobalt organic frameworks on vanadium pentoxide for synergistically enhancing the performance of 3D-printed micro-supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(19): 2211523. DOI: 10.1002/adma.202211523.
- [55] CHEN J K, HAN D, DENG J H, et al. Unlocking maximum synergy: Screen-printing fabrication of heterostructured microsupercapacitor stacks[J]. *Small Methods*, 2024, 8(9): 2301506. DOI: 10.1002/smt.202301506.
- [56] YUE S Z, WANG Y Z, ZHENG X F, et al. Synergistic effect of electrical bias and proton irradiation on the electrical performance of β -Ga₂O₃ p-n diode[J]. *Applied Physics Letters*, 2024, 124(12): 122105. DOI: 10.1063/5.0201929.