



二维介孔材料在微型超级电容器中的应用进展

白天娥, 张鸿涛, 陶向阳, 彭域静, 姜 松, 秦洁琼
(河南农业大学理学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 微型超级电容器是一种小尺寸电源, 凭借功率密度高、充放电速率快、使用寿命长、机械柔性好和安全性高等优点, 逐渐成为智能化电子领域的研究热点。为了提升微型超级电容器的能量密度, 开发高导电、高活性和高稳定的电极材料是主要策略之一。近年来, 二维介孔材料由于高的比表面积、丰富的活性位点, 以及发达的介孔结构等特点, 克服了二维材料易堆叠和块体介孔材料离子输运路径长的缺点, 被认为是最具优势的微型超级电容器电极材料之一。基于此, 本文回顾了近年来二维介孔材料在微型超级电容器中的应用进展。首先, 阐述了微型超级电容器的储能机理, 以及二维介孔材料应用于微型超级电容器的结构优势。随后, 总结了二维介孔碳、二维介孔金属化合物、二维介孔导电聚合物, 以及二维介孔石墨烯基、MXene基和金属硫化物基复合材料等在微型超级电容器中的应用, 验证二维介孔结构对其电化学性能的增强机制。最后, 展望了二维介孔材料及其微型超级电容器的发展方向和应用前景, 以期为新型二维能源材料和高性能微型电源的开发提供思路。

关键词: 二维材料; 介孔结构; 微型超级电容器; 高性能

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0908

中图分类号: TM 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 02-458-21

Recent advances of 2D mesoporous materials in micro-supercapacitors

BAI Tiane, ZHANG Hongtao, TAO Xiangyang, PENG Yujing, JIANG Song, QIN Jieqiong
(College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: Micro-supercapacitors (MSCs) are microscale power supply systems that exhibit high power density, rapid charge-discharge capability, long cycle life, good flexibility, and excellent safety, making them a research hotspot in intelligent electronics. The development of electrode materials with high electrochemical activity, good conductivity, and outstanding stability is the key to enhancing the energy density of MSCs. Recently, two-dimensional (2D) mesoporous materials have been regarded as a promising electrode candidate for MSCs due to their large specific surface area, abundant active sites, and well-developed mesoporous structures, which can effectively overcome the limitations of restacking of 2D materials and the long ion transport pathways in bulk mesoporous materials. This review focuses on the recent advances of 2D mesoporous materials in MSCs. First, the energy storage mechanisms

收稿日期: 2025-10-13; 修改稿日期: 2025-11-16。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22579047), 河南省自然科学基金面上项目 (252300423115), 河南省本科高校青年骨干教师培养计划项目 (2021GGJS029)。

第一作者: 白天娥 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为介孔导电聚合物基微型超级电容器, E-mail: 19913780711@163.com; 通信作者: 姜松, 副教授, 研究方向为超分子化学与传感器, E-mail: jiangsong@henau.edu.cn; 秦洁琼, 教授, 研究方向为二维介孔材料与微型储能器件, E-mail: qinjieqiong@henau.edu.cn。

引用本文: 白天娥, 张鸿涛, 陶向阳, 等. 二维介孔材料在微型超级电容器中的应用进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(2): 458-478.

Citation: BAI Tiane, ZHANG Hongtao, TAO Xiangyang, et al. Recent advances of 2D mesoporous materials in micro-supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(2): 458-478.

of MSCs and the structural advantages of 2D mesoporous materials are highlighted. Second, various 2D mesoporous materials for MSC applications are comprehensively summarized, including 2D mesoporous carbons, metal compounds, conductive polymers, and 2D mesoporous composite materials based on graphene, MXene, metal sulfides, etc. Notably, the mechanisms of electrochemical performance enhancement enabled by the 2D mesoporous structure are elucidated. Finally, an outlook on the development directions and application prospects of 2D mesoporous materials in MSCs is provided, contributing to the conceptualization of novel 2D energy materials and high-performance miniature power supplies.

Keywords: 2D materials; mesoporous structure; micro-supercapacitors; high-performance

随着科学技术的不断发展,人们对智能化、微型化与柔性化电子设备的需求日益增加,例如:可折叠手机、运动手环、物联网感知芯片、可穿戴健康监测装置、可植入医疗器械等,因此,亟须开发与之相匹配的小尺度电源(微型电池或微型超级电容器)^[1-3]。与微型电池相比,微型超级电容器具有形状可定制、功率密度高、充放电速度快、循环寿命长、机械柔性好和安全性能高的优点,可直接与耗能终端(如传感器等)有效集成,实现在智能电子、物联网、医疗健康、无线环境监测以及食品安全等领域的应用(图1)^[4]。根据构型的不同,微型超级电容器可以分为一维型(纤维)、二维型(平面)和三维型三种^[5-6]。其中,平面型微型超级电容器是指构筑在二维平面基底上的小尺度超级电容器,它能够适应片上微加工工艺,可直接与其他微电子在一个平面上耦合。其平面结构正负极间无须隔膜,显著缩短了两电极之间的距离,减小了电解质离子的传输电阻,具有更高的功率密度和更好的倍率性能^[7]。但是,目前微型超级电容器仍面临能量密度低的问题,严重制约了其发展和应用,而开发高导电、高活性和高稳定的电极材料是解决这一关键问题的主要策略之一。

近年来,二维材料作为微型超级电容器的电极材料受到了广泛关注^[8-9]。二维材料是指在二维平面内可以无限延伸,厚度为单层或少层原子厚度的纳米材料。常见的二维材料有石墨烯^[10-11]、过渡金属碳氮化物(MXenes)^[12-13]、金属氧化物/氢氧化物^[14-16]、金属硫化物^[17-18]、氮化硼(BN)^[19-20]、金属有机框架和共价有机框架纳米片等^[21-22],它们超薄的厚度可以为离子和电子的传输提供二维通道,使其沿平面快速、无障碍迁移;大的比表面积和丰富的

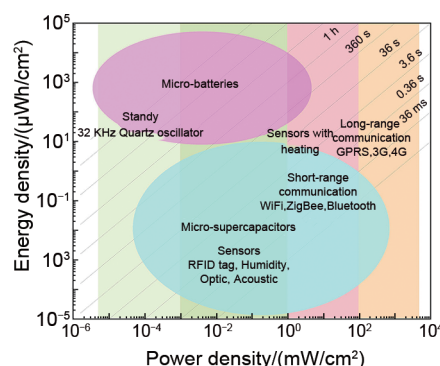


图1 微型超级电容器和微型电池的能量密度与功率密度关系图^[4]

Fig. 1 Ragone plot of the state-of-the-art micro-batteries and MSCs^[4]

活性位点有利于电解质离子与材料的有效接触;优异的力学性能和多样的组成赋予微型超级电容器良好的柔韧性和功能性。但是,由于二维材料片层间 π - π 堆积和范德华力等,使其在使用过程中容易发生不可逆的团聚,从而导致材料的比表面积降低,电化学性能下降。考虑到介孔材料具有大的比表面积、可调的孔径和孔体积等,其适中的孔径可以容纳溶剂化的电解质离子,加快电化学反应动力学,提高电极材料的性能。因此,将二维材料与介孔结构相结合来构筑新型二维介孔材料,有望克服单一材料的缺陷,协同实现高性能的微型超级电容器。

基于此,本文对近年来二维介孔材料在微型超级电容器中的应用进展进行系统回顾。首先,介绍微型超级电容器的储能机理以及二维介孔材料的结构和优势。进一步,聚焦不同结构和组成的二维介孔材料,综述其结构特点、制备方法和微型超级电容器性能。最后,对二维介孔材料和微型超级电容器领域目前存在的挑战和未来的发展前景进行总结和展望。

1 微型超级电容器的储能机理

微型超级电容器一般定义为：占用面积或体积在微米到厘米范围内($\mu\text{m}^2 \sim \text{cm}^2/\mu\text{m}^3 \sim \text{cm}^3$)，且至

少有一个维度(如电极厚度)是微米级的小尺度超级电容器^[5, 23]。根据储能机理的不同，可以将微型超级电容器分为双电层型、赝电容型和混合型三种(图2)^[24-26]。

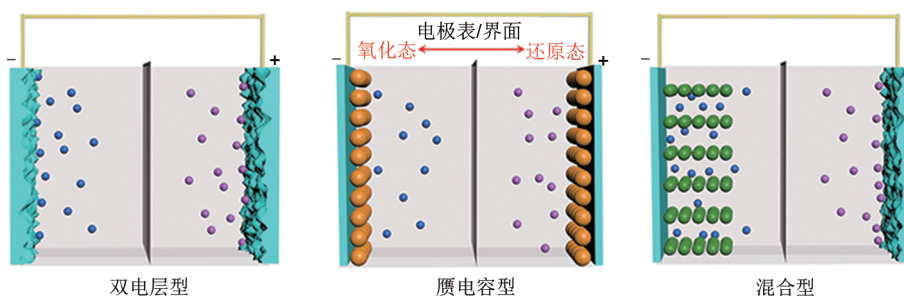


图2 双电层型、赝电容型和混合型微型超级电容器的储能机理示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of the energy storage mechanisms of electric double-layer type, pseudocapacitive type, and hybrid type MSCs

双电层型是基于界面双电层理论，通过电极和电解质界面的静电吸附/解吸进行电荷/能量的存储。其储能过程不涉及化学氧化还原反应，无电荷转移，因此表现出优异的充放电速率、倍率性能、功率密度和循环稳定性。活性炭、多孔碳、碳纳米管和石墨烯等碳基材料是双电层型电极材料的典型代表，具有导电性高、比表面积大、稳定性好，以及经济环保等优点，目前已得到了广泛研究和商业化应用^[27-29]。

赝电容型主要基于法拉第反应，通过电极表/界面发生的快速、可逆的氧化还原反应进行电荷/能量存储。其储能机制分为欠电位沉积、氧化还原赝电容和插层赝电容三种^[30]，其中氧化还原赝电容最为常见。赝电容型的储能过程涉及一定的电荷转移，因此具有更高的比容量和能量密度，可达双电层型的10~100倍；但是其倍率性能、循环寿命和功率密度低于双电层型。目前，常用的赝电容型材料包括：杂原子掺杂/带有官能团的碳材料、过渡金属氧化物、导电聚合物、MXenes等^[31-33]。

混合型通常包含一个电容型(双电层/赝电容)电极和一个电池型(体相法拉第反应)电极，两种机理协同进行电荷/能量存储。其储能过程结合了电容型电极的高功率密度和电池型电极的高能量密度，能够填补超级电容器和电池之间的空白，实现可调的功率和能量输出，因此近年来得到了广泛关注。常见的混合型微型超级电容器包括锂离子、钠离子、钾离子、铵离子、锌离子、镁离子等微型电容

器^[34-35]。在活性电极材料的选择上，主要采用高比表面积的碳、杂原子掺杂碳、MXenes及其复合材料等电容器型电极，和具有丰富氧化还原活性位点的金属氧化物、金属氢氧化物、金属盐及其复合材料的电池型电极，最终实现器件能量密度、功率密度和循环寿命的兼顾。

2 二维介孔材料的结构和优势

二维介孔材料的定义为：在面内或面上拥有大量2~50 nm孔径的二维材料^[36-37]。二维介孔材料结合了二维材料和介孔材料的优势，克服了二维材料易自堆叠、块状介孔材料离子输运路径长等缺点，展现出独特的二维形貌、发达的介孔结构、高的比表面积和丰富的活性位点，能够高度匹配微型超级电容器的小尺寸、平面柔性结构，显著提高微型超级电容器的能量密度、功率密度和循环寿命。具体来说，其独特的二维形貌和介孔网络可以为电解质离子的传输提供连续的通道，缩短电解质离子的传输距离，加快其传输速率，并缓解电极在充放电过程的体积变化，提高电极和器件的电化学反应动力学、倍率性能和循环稳定性；大的比表面积和丰富的活性位点增加了电解质离子与电极之间的有效接触面积，有利于离子与电极的充分作用/反应，以及电子的传输，提升电极和器件的比容量和能量密度。

根据形貌结构，可以将二维介孔材料分为面内介孔材料和三明治状介孔复合材料(图3)。二维面

内介孔材料是指在平面上有纵向介孔的二维纳米片，比如：介孔碳纳米片^[38-39]、介孔石墨烯^[28, 40-41]、介孔金属氧化物纳米片^[42-43]、介孔金属硫化物纳米片^[44]、介孔MXenes等^[45-46]。其上下贯穿的面内孔道，使载流子能够同时在水平和垂直方向上快速传输，显著增强材料的传质速率。而且，二维面内介孔结构能够提供大量的边缘和缺陷，提高材料的可接触比表面积和反应活性位点。另一方面，三明治状二维介孔复合材料主要是指在二维基底两侧各叠加一层介孔功能组分而形成的三明治状复合结构，例如：介孔碳-石墨烯-介孔碳纳米片^[47-49]、介孔聚合物-石墨烯-介孔聚合物纳米片^[50-52]、介孔碳-MXene-介孔碳纳米片等^[53-55]。与单一组分的二维面内介孔材料不同，三明治状二维介孔复合材料能够耦合功能组分层和二维基底两者的优势，增加二维材料的层间距，抑制其堆叠；介孔层可以在一定程度上保护一些不稳定的二维材料(MXenes、黑磷烯等)^[56-57]，而基本不影响其活性发挥；功能组分还可以赋予材料新的物理化学性质，满足微型超级电容器的多功能需求。

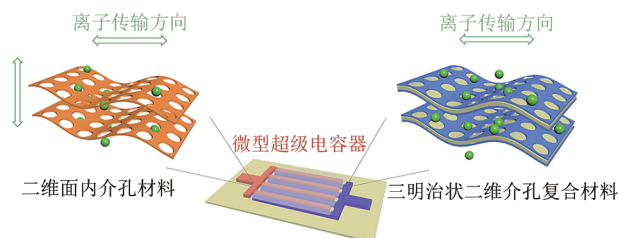


图3 不同结构的二维介孔材料及其离子传输路径示意图
Fig. 3 Schematic diagrams of different 2D mesoporous materials and their ion migration paths

根据化学组成，二维介孔材料主要分为二维介孔碳材料、二维介孔过渡金属化合物、二维介孔导电聚合物及其二维介孔复合材料等，其中二维介孔碳、过渡金属化合物、导电聚合物属于二维面内介孔材料，而二维介孔复合材料属于三明治状二维介孔材料。不同形貌结构和化学组成的二维介孔材料各具特点和优势，本文主要根据化学组成的分类，讨论不同二维介孔材料在微型超级电容器中的应用。

3 二维介孔材料在微型超级电容器中的应用

3.1 二维介孔碳

二维介孔碳是一种新型的碳材料，主要以二维碳

骨架为主体，内部具有丰富的介孔结构。此类材料具有大的比表面积、丰富的孔隙结构、优异的导电性和耐酸碱能力，在微型超级电容器中展现出巨大的应用潜力。常见的二维介孔碳主要有介孔碳纳米片^[58-61]、介孔杂原子掺杂碳纳米片^[62-63]、介孔石墨烯^[40, 64-67]等。

3.1.1 介孔碳纳米片

介孔碳纳米片是典型的电化学双电层型材料，作为微型超级电容器的活性电极时，其优异的导电性和二维介孔结构，赋予器件显著提高的比容量、倍率性能和循环稳定性^[38-39]。例如，Yadav等^[58]以生物质(蘑菇)为原料，通过水热处理和KOH活化合成了多孔碳(MDC)纳米片。如图4(a)和(b)所示，MDC纳米片的孔径分布为1~4 nm，比表面积约2604 m²/g。将其作为活性电极材料，通过激光刻蚀技术制备出平面叉指型微电极，并结合聚乙烯醇(PVA)/H₂SO₄凝胶电解质，得到了准固态微型超级电容器[图4(c)]。该微型超级电容器的体积比容量为12.92 mF/cm³，经过15000次充放电和1000次弯曲循环，均展现出高的稳定性。但是，MDC纳米片的二维形貌不均匀，孔结构随机分布，不利于微纳结构与电化学性能之间构效关系的研究。进一步，Xi等^[60]报道了一种软-硬模板辅助策略，可控制备出具有均匀六边形的有序介孔碳纳米片(OMCS)，并应用于准固态微型超级电容器。如图4(d)所示，以层状双氢氧化物(MgAl-LDH)为二维硬模板，聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物(F127)为介孔软模板，酚醛树脂为碳源，通过调节MgAl-LDH和酚醛树脂-F127胶束的比例，制备出了垂直孔(OMCS-1)和平行孔(OMCS-2)的OMCSs。这两种OMCS的厚度约为9 nm，孔径大小约10 nm，比表面积分别为650 m²/g和640 m²/g[图4(e), (f)]。将它们作为活性电极材料，结合PVA/H₂SO₄电解质，成功制备出平面微型超级电容器。如图4(g)~(j)所示，OMCS-1基微型超级电容器呈现出最高的体积比容量与能量密度(3.9 mWh/cm³)，OMCS-2基器件展现出更好的倍率性能和体积功率密度(242 W/cm³)。该工作证明了介孔结构和取向对微型超级电容器电化学性能的影响规律，其中垂直介孔有利于电解质离子的渗透，缩短离子迁移路径，因此展现出更高的比容量和能量密度；平行介孔有利于离子沿孔道无障碍迁移，加快了离子的传输速率，因此具有更好的倍率性能和功率密度。

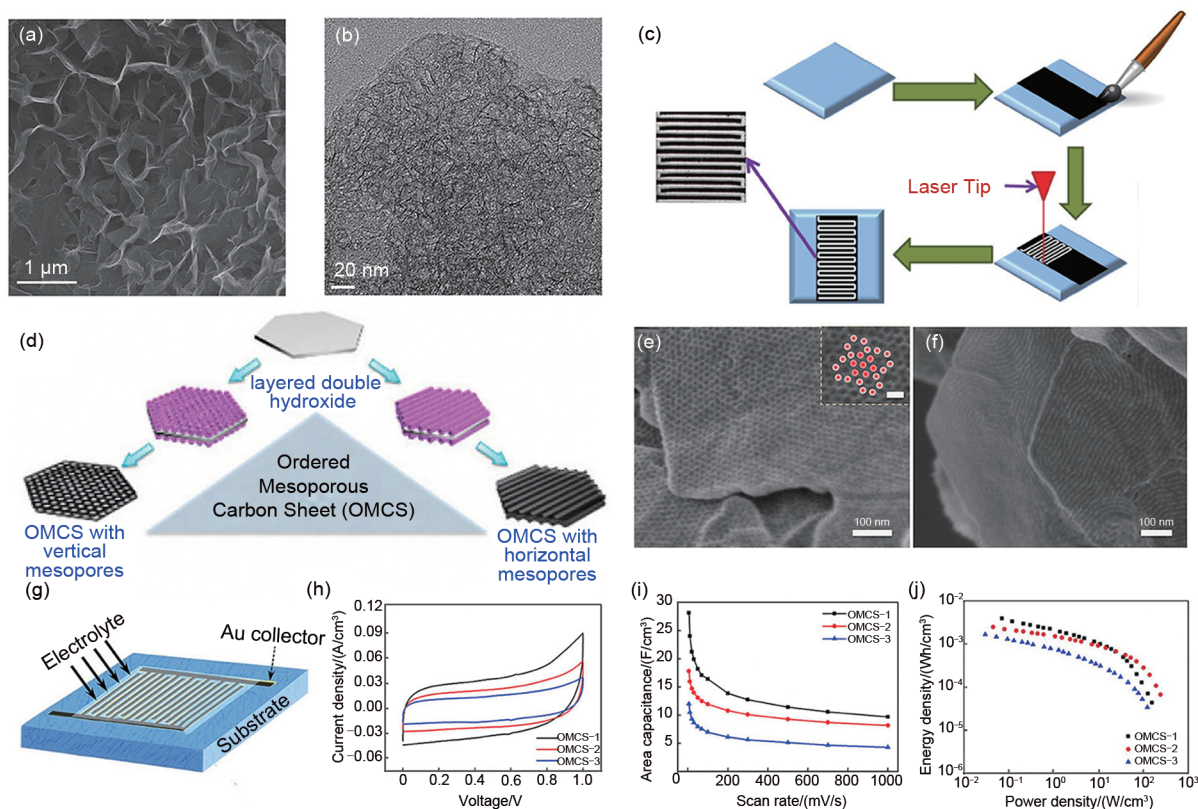


图4 (a) MDC的扫描电镜(SEM)图; (b) MDC的透射电镜(TEM)图, (c) MDC基微型超级电容器的制备示意图^[58]; (d) OMCSs的制备示意图, (e) OMCS-1的TEM图, (f) OMCS-2的TEM图, (g) OMCS基微型超级电容器的结构示意图, 不同OMCS基微型超级电容器的: (h) 循环伏安曲线(CV)对比图, (i) 倍率性能对比图, (j) Ragone图^[60]

Fig. 4 (a) SEM image of MDC, (b) TEM image of MDC, (c) Schematic diagram for MSCs based on MDC^[58]; (d) Schematic diagram of preparation of OMCS, (e) TEM image of OMCS-1, (f) TEM images of OMCS-2, (g) structure diagram, (h) cyclic voltammetry (CV) curves, (i) rate performances, (j) Ragone plot of different OMCS-based MSCs^[60]

3.1.2 介孔杂原子掺杂碳纳米片

在介孔碳纳米片中引入杂原子(N、P、S、F、B等)掺杂已被证明是提升其电化学性能的有效策略^[68-69]。杂原子掺杂可以改变材料的原子、电子和能带结构,引入额外的官能团和赝电容,因此能够显著提高材料的电解质润湿性和电化学反应活性。例如, Zhang等^[70]以奶粉和硼酸为原料,通过溶胶-凝胶和高温碳化过程,成功制备出一种二维硼氮碳纳米筛[BCNN, 图5(a)]。得益于其多孔缺陷结构(孔径: 1~10 nm)、高比表面积(415 m²/g)和硼氮共掺杂效应(B: 6.58%, N: 2.17%), BCNN基微型超级电容器展现出80.1 mF/cm²的高面积比容量,优异的倍率能力和循环稳定性(10000次循环后保留率约92%)。当使用离子液体凝胶电解质[1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIMBF₄)/聚偏氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)]时, BCNN基微型超级

电容器的体积能量密度高达67.6 mWh/cm³[图5(b)]。并借助理论计算,揭示了缺陷调控的作用机理,验证了孔结构与硼、氮原子掺杂在提升BCNN量子电容方面的协同效应。近期, Qin团队^[69]提出了一种二维-介孔双模板界面自组装策略,可控制备出一系列面内介孔结构的氮掺杂碳(imNC)纳米片,将其作为双功能材料,构筑出微型超级电容器-压力传感器共平面集成系统。如图5(c)和(d)所示,以全氟十八酸为二维模板, SiO₂纳米球为介孔模板,制备出介孔孔径(7.3~23.2 nm)、比表面积(222~413 m²/g)和氮含量(3.8%~5.9%)可调的imNC纳米片,并揭示了材料结构组成(介孔孔径和吡咯氮含量)与电化学性能(比容量、倍率性能和循环稳定性)之间的构效关系。进一步,以imNC为活性电极材料,结合不同的凝胶电解质(PVA-H₂SO₄和EMIMBF₄/SiO₂),实现了微型超级电容器电压从

0.9 V 到 3.8 V, 面积能量密度从 $3.27 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ 到 $41.90 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ 的调控。同时, imNC 纳米片可以作为压力传感器的传感材料, 实现同一柔性基底上

imNC 基微型超级电容器-压力传感器集成系统的有效构筑, 用于弯曲、扭转力和声音振动的无线监测[图 5 (e)], 极大地提升器件的兼容性和可穿戴应用潜力。

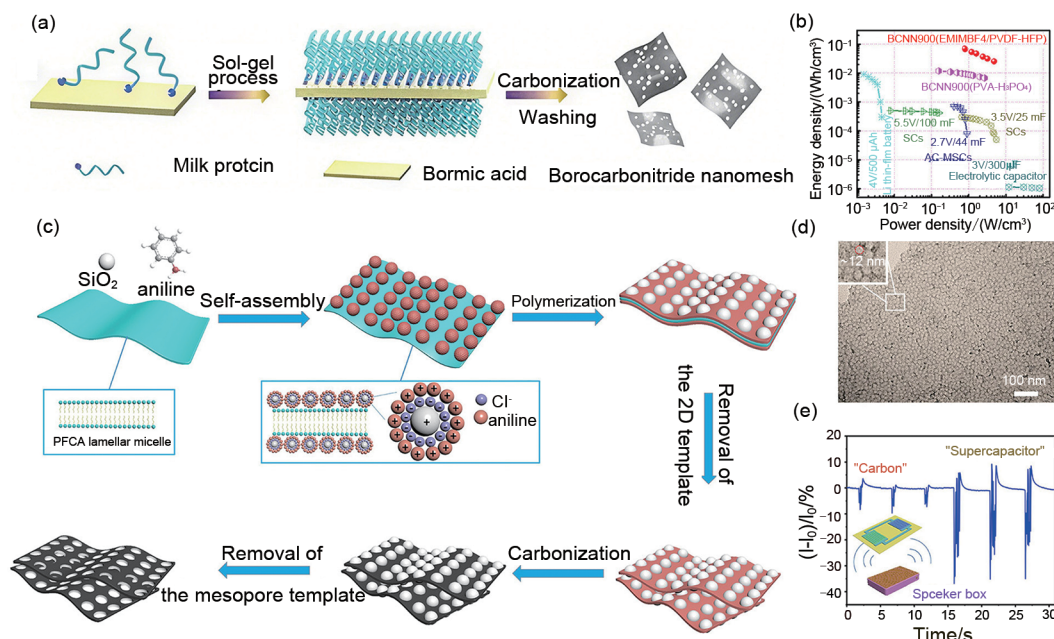


图5 (a) BCNN的制备示意图, (b) BCNN基微型超级电容器的Ragone图^[70]; (c) imNC纳米片的制备示意图, (d) imNC纳米片的TEM图片, (e) imNC基微型超级电容器-压力传感器集成系统对不同声音振动的响应曲线^[63]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the preparation of BCNN, (b) Ragone plot of BCNN-based MSCs^[70]; (c) Preparation schematic of imNC nanosheets, (d) TEM image of imNC nanosheets, (e) response curves of acoustic vibrations of imNC-based MSC-pressure sensor integrated system^[63]

3.1.3 多孔石墨烯

自2004年被发现以来, 石墨烯凭借高导电性($\geq 10^4 \text{ S/m}$)、大比表面积($2620 \text{ m}^2/\text{g}$)、优异的电化学稳定性和机械柔性, 已被广泛报道应用于微型超级电容器^[28, 71]。为了抑制石墨烯纳米片层堆叠所带来的比表面积和活性位点降低, 研究者提出在其表面或内部构筑多孔结构, 来增大其可接触表面, 提高电化学性能^[41, 72]。近年来, 物理(激光/等离子体)刻蚀和化学蚀刻(如KOH、 H_2O_2 、金属氧化物等)法已被广泛用来制备多孔石墨烯^[73-74], 其中化学刻蚀技术更为简单和常用。例如, Xu等^[69]通过一种温和的 H_2O_2 刻蚀方法制备出具有分级多孔结构的三维石墨烯(HGF), 将其作为一种无黏结剂电极材料应用于高性能的超级电容器[图6(a)]。该HGF具有丰富的微孔、介孔和大孔, 大的离子可及比表面积($1560 \text{ m}^2/\text{g}$), 以及高的电导率(1000 S/m), 相比无孔石墨烯(GF)展现出更高的比容量, 其质量比容量为 298 F/g , 体积比容量为 $212 \text{ F}/\text{cm}^3$ [图6(b)(c)]。

进一步, 构筑的超级电容器具有 35 Wh/kg 和 49 Wh/L 的高能量密度, 与铅酸蓄电池相当, 然而其微型超级电容器应用未进行研究。近年来, 吴忠帅课题组^[75-76]采用多孔的活化石墨烯(AG)为正极, 纳米钛酸锂(LTO)或钛酸钠(NTO)为负极, 通过掩模板辅助沉积技术, 在柔性基底上成功构筑出平面锂离子[LTO//AG-LIMCs, 图6(d)]和钠离子微型电容器[NTO//AG-NIMCs, 图6(f)]微电极。结合离子凝胶电解质 LiTFSI- P_{14} TFSI-PVDF-HFP 和 NaTFSI- P_{14} TFSI-PVDF-HFP, 得到的 LTO//AG-LIMCs 工作电压为 3.0 V , 体积比容量为 $42.8 \text{ F}/\text{cm}^3$, 能量密度为 $53.5 \text{ mWh}/\text{cm}^3$ [图6(e)]; NTO//AG-NIMCs 的电压窗口达 3.5 V , 体积比容量为 $19.5 \text{ F}/\text{cm}^3$, 能量密度为 $37.1 \text{ mWh}/\text{cm}^3$ [图6(g)(h)]。而且, 这两种器件均能在 80°C 的高温下稳定工作, 且表现出优异的机械柔性 and 规模化集成能力。但是, 目前有序介孔石墨烯纳米片及其微型超级电容器的相关报道仍较少且极具挑战。

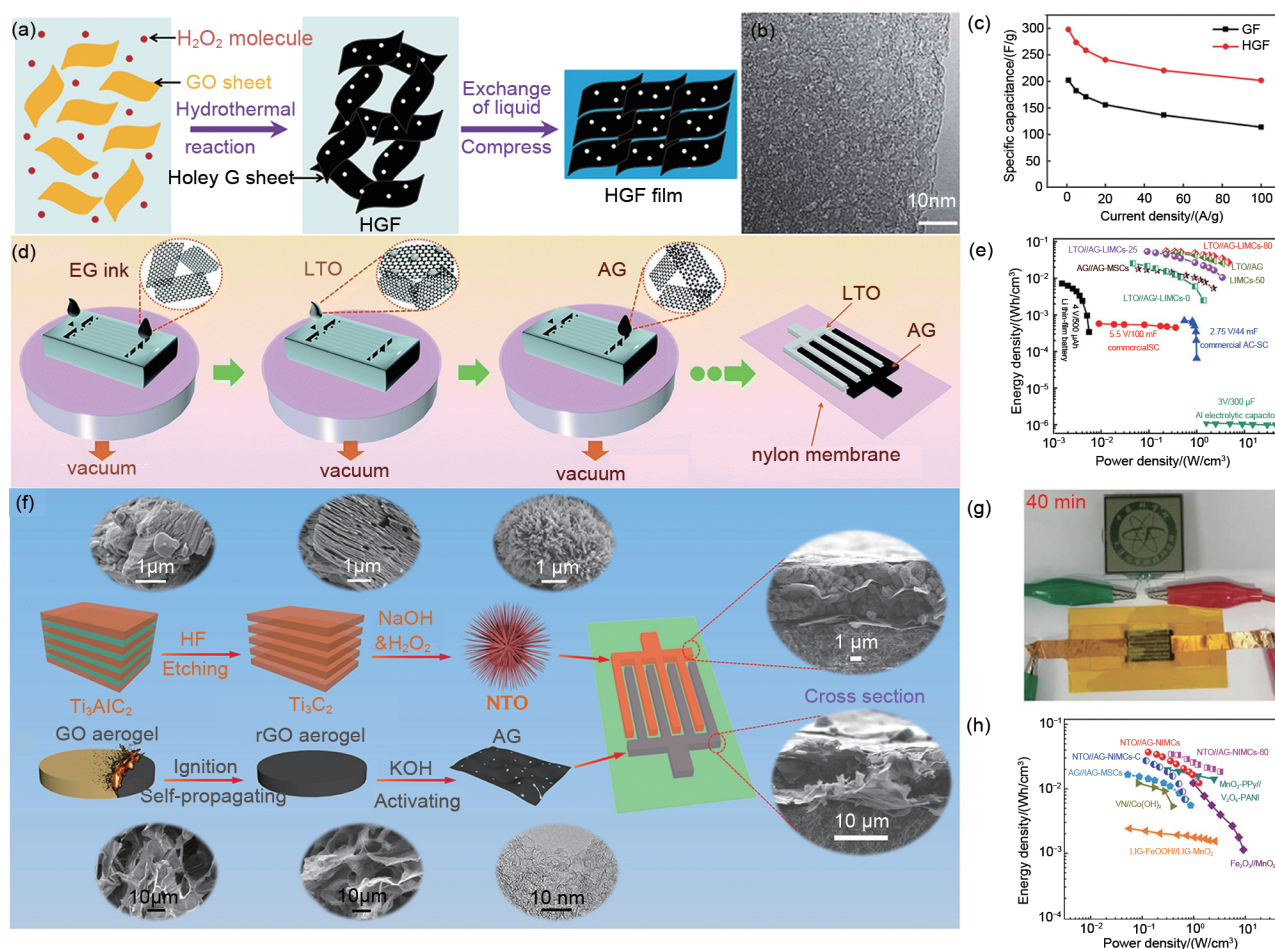


图6 (a) HGF的制备示意图, (b) HGF的TEM图, (c) HGF的比容量^[65]; (d) LTO//AG-LIMCs的制备示意图, (e) LTO//AG-LIMCs的Ragone图^[75]; (f) NTO//AG-NIMCs的制备示意图, (g) NTO//AG-NIMCs点亮显示屏的照片, (h) NTO//AG-NIMCs的Ragone图^[76]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the preparation, (b) TEM image, and (c) specific capacitance of HGF^[65]; (d) Schematic of the preparation, and (e) Ragone plot of LTO//AG-LIMCs^[75]; (f) Schematic of the preparation of NTO//AG-NIMCs, (g) the liquid crystal display powered by one NTO//AG-NIMC, (h) Ragone plot of NTO//AG-NIMCs^[76]

3.2 二维介孔过渡金属化合物

过渡金属化合物中的金属原子通常具有多种价态,在外加电压的作用下,容易发生可逆的氧化还原反应,进而存储大量电荷。另有一些过渡金属化合物,其体相孔隙或层间可以作为离子扩散通道进行电解质离子的快速、可逆插层来存储电荷。相比于传统的块状过渡金属化合物,二维介孔过渡金属化合物可以结合二维形貌、介孔结构和过渡金属化合物组分的优点,应用于微型超级电容器实现高的赝电容、快速的反应动力学、长的循环寿命和优异的结构稳定性。目前,报道的二维介孔过渡金属化合物主要包括二维介孔过渡金属氧化物^[42, 77]、过渡金属硫化物^[44]、过渡金属碳氮化合物等^[46, 78]。

3.2.1 二维介孔过渡金属氧化物

二氧化锰(MnO_2)纳米片是一种典型的二维过渡金属氧化物,具有来源丰富、制备简单、理论比容量高(1370 F/g)和环境友好等优点,是一种理想的微型超级电容器电极材料^[79-80]。介孔的引入可以增加 MnO_2 纳米片的活性比表面积,有效缓解电极在充放电过程中的体积变化,从而提升整个电极和器件的比容量、结构稳定性和循环寿命。例如, Qin等^[42]报道了一种超分子自组装策略,以十八胺的层状胶束为二维模板,自下而上地合成出面内介孔 $\text{MnO}_2(\text{m-MnO}_2)$ 纳米片[图7(a)],并应用于高性能的非对称微型赝电容器。该介孔纳米片的厚度约为10 nm,孔径范围为5~15 nm[图7(b)],比表面积

为 $128 \text{ m}^2/\text{g}$, 相比于无孔 MnO_2 纳米片, 展现出更高的比容量和循环性能。以 m-MnO_2 纳米片为正极, 多孔 VN 纳米片为负极, 高浓 $\text{LiTFSI}/\text{SiO}_2$ 为凝胶电解质, 制备得到非对称微型赅电容器 ($\text{VN}/\text{MnO}_2\text{-MSCs}$) 工作电压达 2.0 V , 体积能量密度为 $21.6 \text{ mWh}/\text{cm}^3$, 5000 圈循环后的容量保持率约为 90% [图 7(c)]。此外, 该 m-MnO_2 纳米片结合 $\text{MXene}(\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x)$ 负极和 20 mol/kg 的 LiCl 凝胶电解质, 构筑的准固态微型超级电容器 ($\text{MXene}/\text{MnO}_2\text{-MSCs}$) 展现出高达 2.4 V 的工作电压, $53 \text{ mWh}/\text{cm}^3$ 的高体积能量密度, 以及出色的机械柔性和串/并联自集成性能^[81]。该微型超级电容器还能够与太阳能电池和消费电子产品一起构建自供电微系统, 同时实现能量收集、存储和转换 [图 7(d)]。这些工作证明了二维介孔 MnO_2 作为电极材料的结构和性能优势, 能够有效提高微型超级电容器的电化学性能。另一方面, 五氧化二铌 (Nb_2O_5) 是一种常见的、典型的插层赅电容材料, 可以提升电极和器件的电

化学反应动力学^[82]。例如, Ma 等^[83]制备了一种碳包覆的二维介孔 Nb_2O_5 分级微米花 (NF@C-650), 其中丰富的孔结构 (约 3.9 nm) 有利于电解质离子的渗透和传输, 超薄的导电碳层 (约 5 nm) 能够提高材料的界面稳定性和电子传输动力学。以 NF@C-650 为负极, 活性炭为正极, 构筑的钠离子微型电容器展现出 3.5 V 的高电压窗口和 $60.7 \text{ } \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ 高面能量密度, 在可穿戴和便携式微电子器件领域展现出大的应用前景 [图 7(e)]。除了上述报道的二维介孔 MnO_2 和 Nb_2O_5 , 赵东元课题组^[43, 84]还采用模板自组装策略制备出了多种二维介孔金属氧化物, 包括: TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 CeO_2 等, 但是它们在微型超级电容器领域的应用有待进一步探索。

3.2.2 二维介孔过渡金属硫化物

过渡金属硫化物是一种层状材料, 通常由过渡金属元素 (钛、钼、钨、铌等) 与硫族元素 (硫、硒、碲等) 组成^[85-86]。二维介孔过渡金属硫化物具有大的比表面积、丰富的孔结构、可调的导电性和多种氧

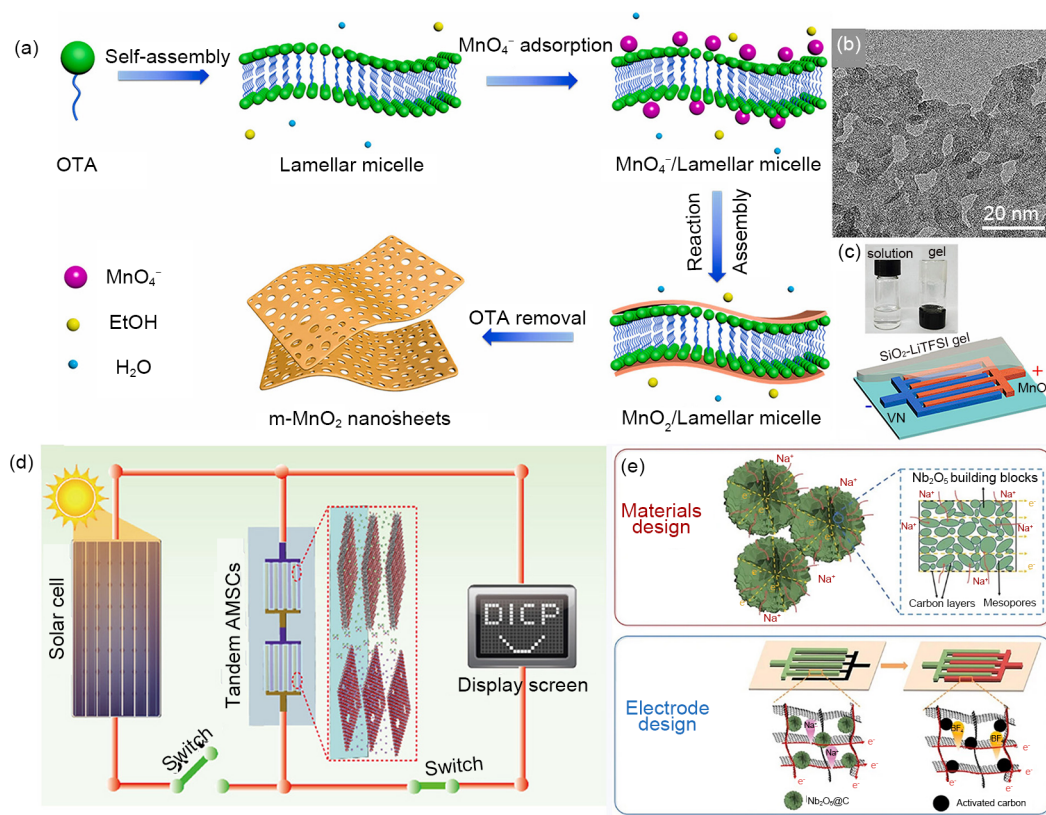


图7 (a) m-MnO_2 纳米片的制备示意图, (b) m-MnO_2 纳米片的 TEM 图, (c) $\text{VN}/\text{MnO}_2\text{-MSCs}$ 示意图^[42]; (d) $\text{MXene}/\text{MnO}_2\text{-MSCs}$ 及其集成系统的示意图^[81]; (e) NF@C-650 及其钠离子微型电容器的示意图^[83]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the preparation, and (b) TEM image of m-MnO_2 , (c) schematic of $\text{VN}/\text{MnO}_2\text{-MSCs}$ ^[42]; (d) Schematic diagram of $\text{MXene}/\text{MnO}_2\text{-MSCs}$ and integrated system^[81]; (e) Schematic diagrams of NF@C-650 and MSCs^[83]

化还原态,具有双电层和赝电容协同储能机制,被认为是一种非常有前景的微型超级电容器电极材料。例如,Wu等^[44]通过酸辅助剥离法制备出了面内多孔的TaS₂纳米片,并应用于微型超级电容器,实现了高的体积能量密度。如图8(a)所示,在合成过程中,H⁺可以同时促进TaS₂层间的晶格膨胀和面内的化学蚀刻,快速而温和地获得了具有大尺寸和纳米孔结构的导电TaS₂(MSP-TaS₂)纳米片。这种纳米片的大尺寸、单层结构有利于离子-电子的高效传输,面内亚纳米孔(约0.95 nm)能够很好地匹配电解质离子的大小[图8(b)]。将其用作活性电极材料时,所构建的准固态平面微型超级电容器呈现出508 F/cm³的体积比容量和58.5 Wh/L的能量密度[图8(c)]。该工作为二维多孔过渡金属硫化物的功能化制备和微型超级电容器应用提供了一种新策略。但是,目前二维介孔过渡金属硫化物仍面临种类少、固有电导率低、充放电时体积变化大和循环寿命有限的问题,未来可以利用半金属或过渡金属硫化物与高导电材料相结合制备二维介孔复合材料,来拓展二维介孔过渡金属硫化物的种类,并有效增强微型超级电容器的电化学性能。

3.2.3 二维介孔过渡金属碳氮化物

MXenes是一类新型的二维材料,通常由二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物构成^[87-88]。自2011年被首次报道以来,MXenes凭借金属导电性、高堆积密度、强电荷存储能力、大比表面积、

良好亲水性、出色机械柔性和可调化学组成等优点,已成为一种重要的微型超级电容器电极材料^[12]。为了抑制MXenes片层的重新堆叠,增大材料的比表面积,可以通过构筑二维介孔MXenes,来获得更多的活性位点和离子传输通道,加强电解质离子的无障碍迁移和表面的氧化还原反应。例如,Ren等^[49]利用化学刻蚀的方法成功制备出多孔MXene,并将其应用于锂离子存储。如图9(a)所示,将单层MXene纳米片分散到CuSO₄(CoSO₄或FeSO₄)水溶液中,在金属离子的催化作用下,溶液中的氧可以将MXene部分氧化,最终经过HF刻蚀TiO₂颗粒,就得到了多孔MXene(p-Ti₃C₂T_x)纳米片。相比于无孔MXene(19.6 m²/g),p-Ti₃C₂T_x纳米片的比表面积提高至93.6 m²/g,而且具有丰富的孔结构,大小约为几十纳米,因此显著提高了锂离子的可逆存储能力[图9(b)(c)]。近期,Zhang等^[89]采用简单的H₂O₂刻蚀技术制备出面内多孔MXene(HMX)和多孔氧化石墨烯(HGO)纳米片,并进一步通过真空抽滤和热还原制备出一种HMX/还原多孔氧化石墨烯(rHGO)自支撑薄膜[图9(d)~(g)]。这种纳米多孔2D/2D异质结构策略,可以充分利用HMX和rHGO纳米片的优点,缓解了纳米片的重新堆叠,优化了离子传输路径,并提高了薄膜的机械柔性和化学稳定性。得益于这种多孔2D/2D异质结构和电化学协同作用,所得的HMX/rHGO自支撑薄膜展现出优异的电容式去离子性能。综上所

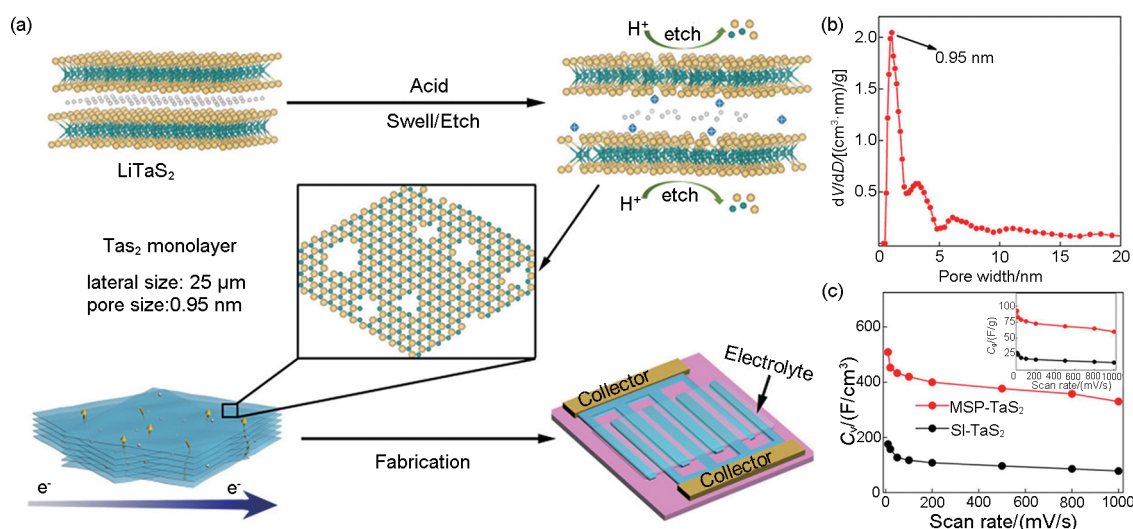


图8 (a) MSP-TaS₂及其MSCs的制备示意图, (b) MSP-TaS₂孔径分布图, (c) MSP-TaS₂基MSCs的体积比容量^[44]
Fig. 8 (a) Schematic diagram of the preparation of MSP-TaS₂ and MSCs, (b) pore size distribution profile of MSP-TaS₂, (c) volumetric capacitance of TaS₂-based MSCs^[44]

述, 目前所报道的介孔 MXenes 纳米片大多通过化学或者物理刻蚀制备得到, 其孔结构随机分布, 孔径大小分布不均, 因此制备有序介孔 MXenes 纳米片并将其应用于微型超级电容器中将是以后研究的重点。除了二维介孔 MXenes, 前面所提到的多孔

VN 纳米片由于大的比表面积、良好的导电性、高的赝电容和低的负电位(-1.0 V vs. SCE)等优点^[42], 可作为一种负极材料与 $m\text{-MnO}_2$ 正极进行匹配, 实现高性能的非对称型微型超级电容器, 而其他二维介孔过渡金属碳化物和氮化物有待进一步开发。

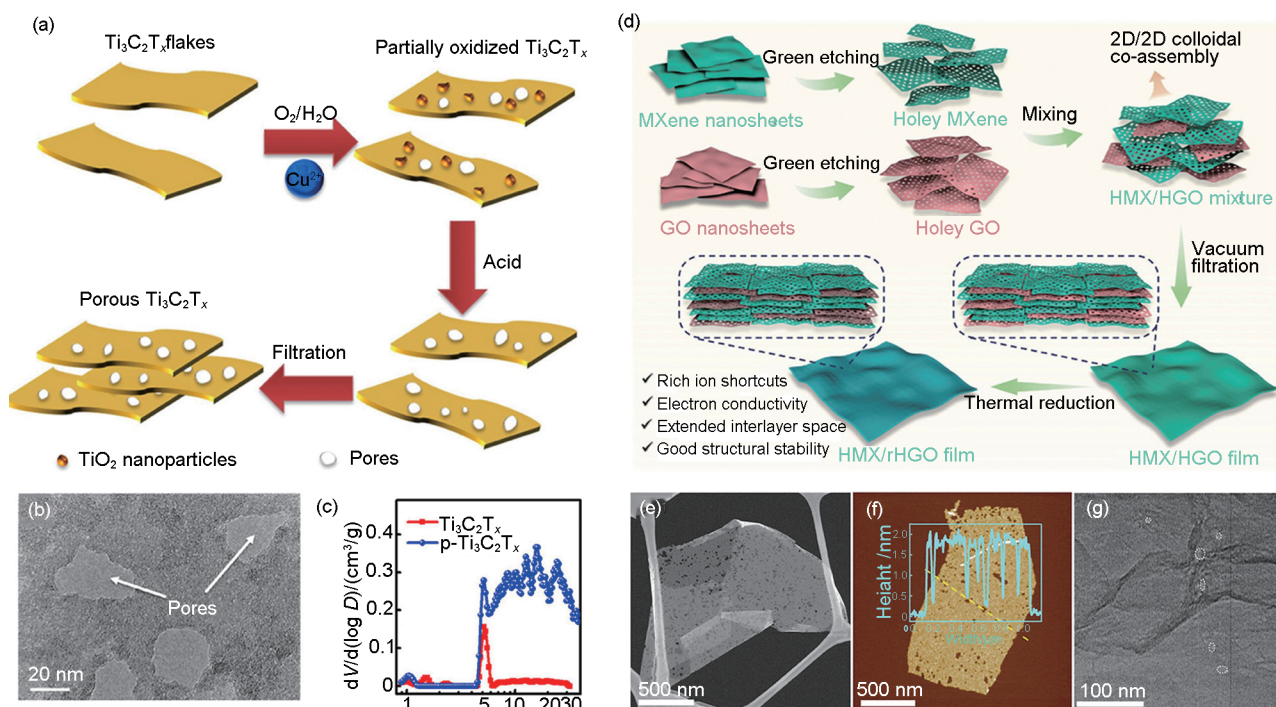


图9 (a) $p\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备示意图, (b) $p\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 TEM 图, (c) $p\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的孔径分布图^[45]; (d) HMX/rHGO 的制备示意图, (e) HMX 的 STEM 图, (f) HMX 的原子力显微镜(AFM)图, (g) HGO 的 TEM 图^[89]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of the preparation, (b) HRTEM image, (c) pore size distribution of $p\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[45]; (d) Schematic diagram of the preparation of HMX/rHGO film, (e) STEM image of HMX, (f) atomic force microscopy (AFM) image of HMX, (g) TEM image of HGO^[89]

3.3 二维介孔导电聚合物

自 1977 年发现碘掺杂聚乙炔以来, 导电聚合物(如聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩)因其可调的电导率、可逆的氧化还原活性、优异的稳定性和生物相容性, 以及卓越的机械柔性和可加工性而广泛应用于超级电容器领域^[90-91]。相比而言, 二维介孔导电聚合物可以结合二维形态、介孔结构和导电聚合物固有的优势, 克服块状材料的巨大传质阻力和有限比表面积的局限性, 促进电解液的渗透和扩散, 提供更多的电化学活性位点, 并在一定程度上缓解其体积变化, 从而提高其电化学性能, 因此近年来得到了极大关注。例如, 刘少华教授团队^[92-93]通过两亲性脂肪胺(OTA)/全氟羧酸(PFCA)和聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷(PS-*b*-PEO)嵌段共聚物的协同自组装,

实现了具有可控孔径的二维介孔聚吡咯(mPPy)和二维介孔聚苯胺(mPANi)纳米片的自下而上合成。如图 10(a)和(d)所示, OTA/PFCA 和 PS-*b*-PEO 首先分别预组装成二维脂质双分子层和球形胶束, 通过氢键作用, PS-*b*-PEO 球形胶束可以在二维双分子层的两侧进行排列形成二维的三明治状组装体。进一步, 吡咯或苯胺单体在 PS-*b*-PEO 球形胶束周围聚合连接, 去除胶束模板后, 得到了具有孔径、厚度和比表面积可调的 mPPy 和 mPANi 纳米片, 其中 mPPy 的孔径在 6.8~13.6 nm 可调, 厚度在 25~30 nm 可调, 比表面积在 73~96 m^2/g 可调[图 10(b), (c)]; mPANi 纳米片展现出 7~18 nm 的可定制孔径和 13~45 nm 的厚度, 以及约 85 m^2/g 的比表面积[图 10(e)(f)]。这些研究为二维面内介孔材料

的可控制备提供了新思路,并为低成本、柔性电子和能源设备的设计开发开辟了新道路。目前,单纯的二维介孔导电聚合物已应用钠离子电池,但在微型超级电容器中的应用还未见报道。而二

维介孔的导电聚合物/石墨烯、导电聚合物/MXene和导电聚合物/金属硫化物复合材料已被开发并应用于微型超级电容器,将在下一节中展开具体介绍。

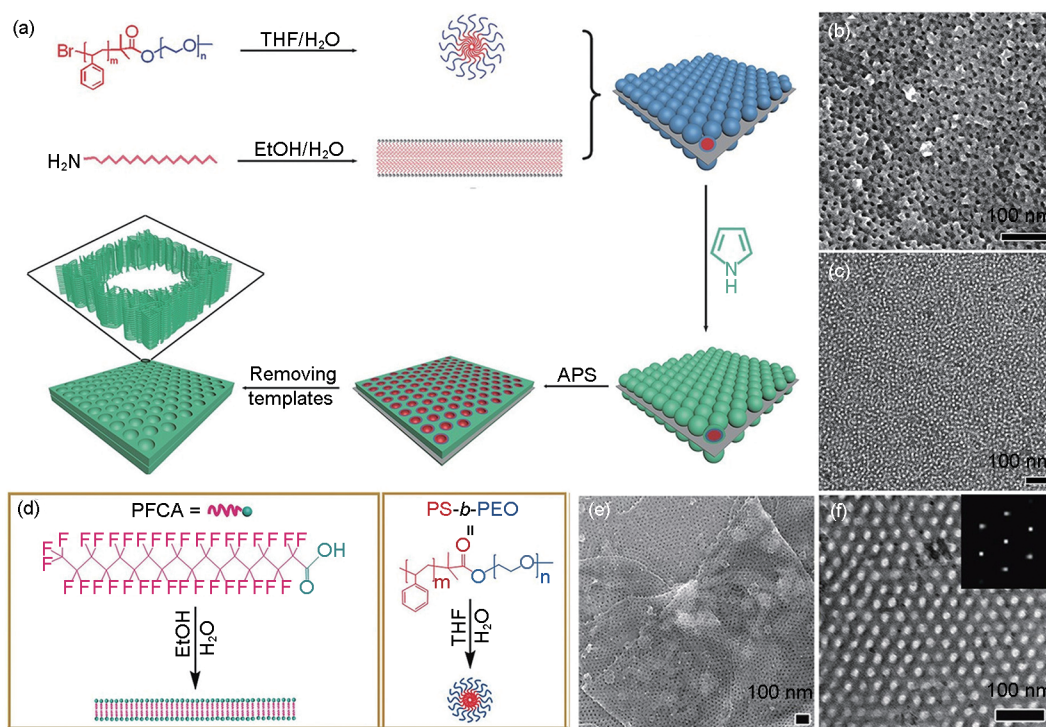


图 10 (a) mPPy 纳米片的制备示意图, (b) mPPy 纳米片的 SEM 图, (c) mPPy 纳米片的 TEM 图^[92]; (d) PFCA 和 PS-b-PEO 胶束的示意图, (e) mPANI 纳米片的 SEM 图, (f) mPANI 纳米片的 TEM 图^[93]

Fig. 10 (a) Schematic of the synthesis, (b) SEM image, and (c) TEM image of mPPy nanosheets^[92]; (d) Schematic diagrams of PFCA and PS-b-PEO micelles, (e) SEM image, and (f) TEM image of mPANI nanosheets^[93]

3.4 二维介孔复合材料

除了上述的二维面内介孔碳、过渡金属化合物和导电聚合物材料外,它们的三明治状介孔复合纳米片也被证明是优异的微型超级电容器电极材料^[37]。这种复合材料可以耦合功能组分、二维基底(石墨烯、MXene、MoS₂等)和介孔结构的优点,协同增加材料、电极和器件的导电性、稳定性、电化学活性和功能性。根据二维基底的不同,可以将三明治状二维介孔复合材料分为二维介孔石墨烯基^[94]、二维介孔 MXene 基^[46]和二维介孔金属硫化物基复合材料等^[95-96]。

3.4.1 二维介孔石墨烯基复合材料

石墨烯作为高导电的二维基底,可以结合介孔碳、聚合物、金属化合物层来构筑二维介孔石墨烯基复合材料,通过协同作用实现器件良好的导电

性、高的电化学活性和优异的循环稳定性^[11, 47, 50]。例如, Tian 等^[97]开发出一种通用的界面诱导自组装方法,成功制备出多种二维有序介孔聚合物/石墨烯复合材料,包括介孔聚吡咯/石墨烯(mPPy/rGO)、介孔聚苯胺/石墨烯(mPANI/rGO)和介孔聚多巴胺/石墨烯(mPDA/rGO)纳米片。如图 11(a)所示,以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(P123)胶束为介孔软模板,氧化石墨烯为二维基底,吡咯/苯胺/多巴胺为聚合物单体,制备得到均匀二维形貌(厚度: 25~27 nm)、指纹状平行介孔(孔径: 约 11 nm)、高比表面积(126~157 m²/g)的 mPPy/rGO、mPANI/rGO 和 mPDA/rGO[图 11(b)(c)]。将 mPPy/rGO 作为电极材料,通过掩模板辅助沉积技术构筑得到平面叉指型微型超级电容器,展现出了良好的电化学活性(面积比容量为 81 mF/cm², 体积

比容量为 102 F/cm^3)和循环稳定性(3500圈循环以后, 容量保持率达81%)。为了进一步提高二维介孔聚合物/石墨烯的比容量, Qin等^[98]将磷钼酸引入到mPPy/rGO纳米片上和孔中, 制备出具有丰富介孔结构和磷钼酸均匀负载的mPPy/rGO纳米片(mPPy/rGO-POM)。将该材料用作微型超级电容器的活性电极材料, 显著提升了器件的体积比容量和体积能量密度。

另一方面, 二维介孔聚合物/石墨烯可以作为前驱体制备二维介孔杂原子掺杂碳/石墨烯纳米片。例如, 杨志等^[99]以聚苯胺作为碳源, 石墨烯作为二维基底, 二氧化硅纳米球作为介孔硬模板, 成功制备出介孔孔径(7~22 nm)可调的介孔氮掺杂碳/石墨烯(mNC/G)纳米片, 并将其应用于准固态的平面微型超级电容器中[图11(d)]。重要的是, 7 nm孔径的mNC/G具有更高的导电性和比容量(267 F/g), 构筑的微型超级电容器展现出 1.9 mWh/cm^3 的体积能量密度, 542 mW/cm^3 的体积功率密度, 以及优异的循环稳定性[图11(e)~(g)]。

此外, 二维介孔金属化合物/石墨烯复合材料也被报道应用于微型超级电容器。例如, Xia等^[100]开发了一种简单、高效的脉冲电流沉积(PCD)技术制备平面非对称微型超级电容器。首先, 采用喷墨技术在基底上打印石墨烯导电集流体, 然后通过PCD方法将介孔 MnO_2 纳米片和介孔 Fe_2O_3 纳米片沉积在石墨烯导电层上, 分别作为微型超级电容器的正、负极[图11(h)]。结合PVA/LiCl电解质, 所构建的非对称型微型超级电容器具有1.6 V的电压窗口, 110.6 F/cm^3 的体积比容量, 39 mWh/cm^3 的体积能量密度, 以及优异的循环稳定性, 在10000圈循环后容量保持率达95.7%。虽然介孔 MnO_2 /石墨烯和介孔 Fe_2O_3 /石墨烯电极中的介孔为纳米片的堆积孔, 但是该工作为其他二维金属氧化物的简单、普适制备以及微型超级电容器的低成本、大规模工业化铺平了道路。

3.4.2 二维介孔MXene基复合材料

除了易自堆叠外, MXene材料在水和氧气存在的环境中还会发生氧化, 严重影响其电化学性能与稳定性^[12]。为了解决此问题, 可以在其表面原位生长功能组分并构筑介孔结构, 制备二维介孔MXene基复合材料。该材料能够协同耦合二维MXene、功能组分和介孔材料各自的优势, 防止材

料与水、氧气直接接触, 进而显著增强MXene基材料的电化学活性和结构稳定性。将其应用于微型超级电容器, 能够提供优异的离子和电子传输网络, 提升器件的电化学性能。近年来, 报道的二维介孔MXene基材料包括二维介孔碳/MXene^[54-55]、二维介孔聚合物/MXene^[101-102]和二维介孔硫化物/MXene^[103]等。例如, Qin等^[104]开发出一种界面限域自组装策略, 通过氢键力和冰固化作用, 可控制备出一系列具有不同碳源(葡萄糖、蔗糖和壳寡糖)、片厚(15~29 nm)和介孔孔径(7~22 nm)的二维介孔碳/MXene(mC@MXene)异质结构[图12(a)(b)]。将其作为活性电极材料, 结合EMIMBF₄/SiO₂离子凝胶电解质, 有效构建出高电压(3.7 V)、高能量密度(181.3 μWh/cm^2)的微型超级电容器(mC@MXene-MSCs), 其性能超越了当时所报道的大部分MXene基微型超级电容器[图12(c)~(e)]。重要的是, 这种制备方法具有普适性, 可以拓展不同的二维基底(石墨烯、BN、MoS₂), 得到不同的二维介孔碳异质结构, 为新型二维介孔复合材料的制备提供了新思路。

此外, Liu等^[105]报道了一种膨胀诱导结构转变策略, 构建出孔结构可调的二维多孔PPy/MXene异质结构, 并揭示了材料孔结构与电化学性能之间的构效关系。具体而言, 通过调节膨胀剂(1,3,5-三甲基苯)的用量, 对多孔PPy/MXene的孔结构(圆柱形介孔、球形介孔和球形大孔)、孔径大小(7.8~52.0 nm)及比表面积($129\sim188 \text{ m}^2/\text{g}$)进行了精确调控[图12(f)(g)]。其中, 具有高比表面积的圆柱形介孔的PPy/MXene展现出了最高的比容量(477 F/g), 以及优异的倍率性能和循环稳定性[图12(h)]。这项工作阐明了孔结构对二维多孔聚合物电化学性能的影响, 但是未探索其在微型超级电容器的应用。

2024年, Mei等^[103]报道了一种具有分级核壳结构的NiCoMoS-Ti₃C₂T_x纤维, 并将其应用于高性能的纤维形微型超级电容器。基于多孔的金属硫化物阵列和导电网络, NiCoMoS-Ti₃C₂T_x纤维展现出快速的电荷转移、低扩散势垒、高吸附能, 以及稳定的多元金属硫化物多电子反应动力学[图12(i)~(k)]。因此, NiCoMoS-Ti₃C₂T_x纤维微型超级电容器展现出高的能量密度(50.6 mWh/cm^3), 良好的机械柔性[60°弯曲2000次后电容保持率约85.2%, 图12(l)], 可作为微型电源为照明灯、自清洁通风口罩、风扇

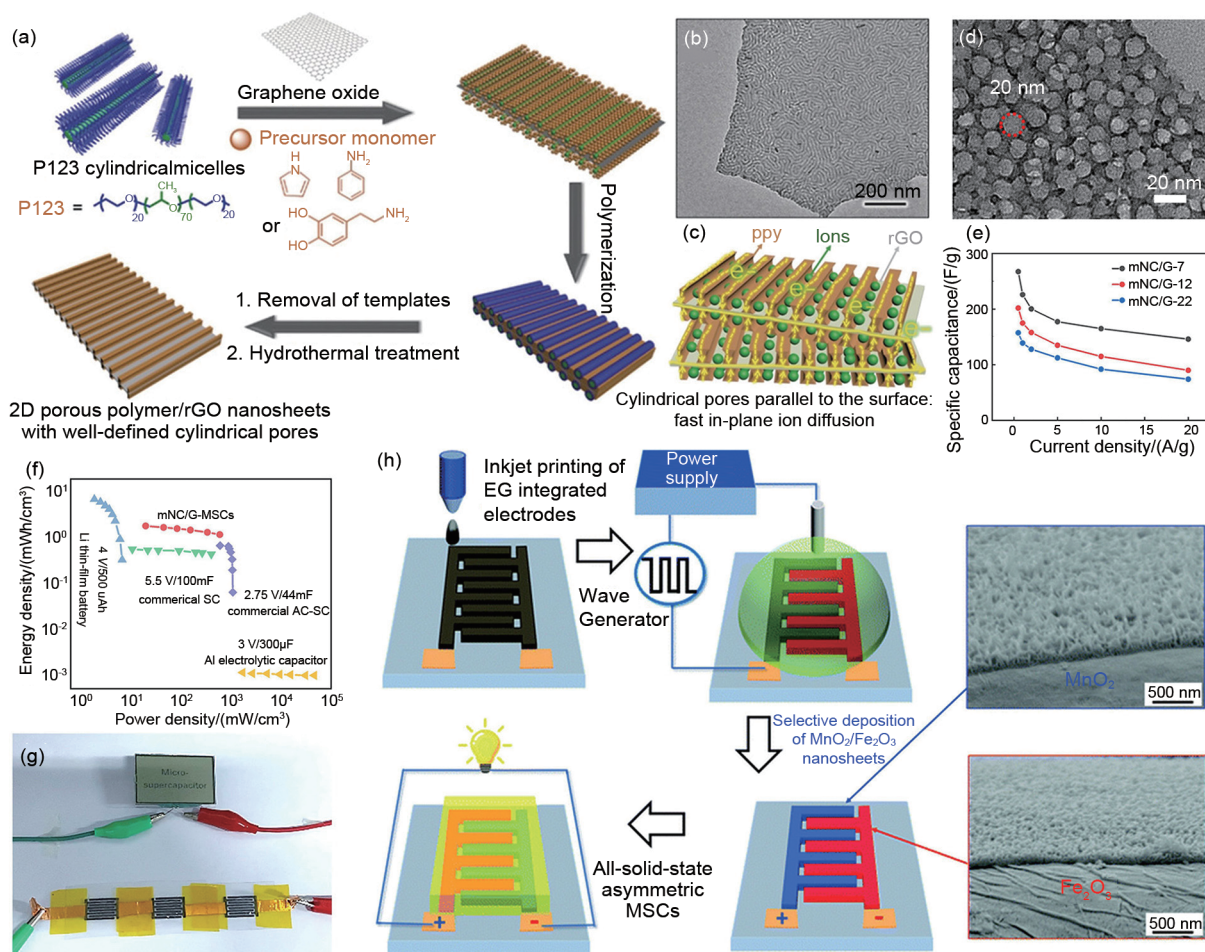


图 11 (a) 二维介孔聚合物/石墨烯的制备示意图, (b) mPPy/rGO 纳米片的 TEM 图, (c) mPPy/rGO 纳米片中离子-电子传输示意图^[97]; (d) mNC/G 的 TEM 图, (e) 不同孔径 mNC/G 的比容量对比图, (f) mNC/G 基微型超级电容器的 Ragone 图, (g) mNC/G 基微型超级电容器的应用展示图^[99]; (h) PCD 技术制备微型超级电容器的流程图以及介孔 Fe₂O₃ 和 MnO₂ 纳米片 SEM 图^[100]

Fig. 11 (a) Schematic diagram of the synthesis of 2D mesoporous polymer/graphene nanosheets, (b) TEM image of mPPy/rGO, (c) schematic of ion-electron transport in mPPy/rGO^[97]; (d) TEM image of mNC/G, (e) Specific capacitance of mNC/G with different mesopore size, (f) Ragone plot of mNC/G-MSCs, (g) application exhibition of mNC/G-MSCs^[99]; (h) Schematic illustration of the preparation process of MSCs (insets: SEM images of mesoporous Fe₂O₃ and MnO₂ nanosheets)^[100]

进行稳定供电。此外, NiCoMoS-Ti₃C₂T_x 纤维还可以作为一种生物电化学传感器, 用于多巴胺检测, 展现出了良好的灵敏度和低的检测限。该工作为新型纤维电极的设计和在可穿戴电子设备中的应用开辟了道路。

3.4.3 二维介孔金属硫化物基复合材料

大部分二维过渡金属硫化物的导电性较差, 且易堆叠, 导致在实际应用过程中电容性能显著下降^[85]。因此, 通过在其表面生长导电的介孔层来构筑二维介孔金属硫化物基复合材料, 能够在不影响金属硫化物和功能层活性发挥的同时, 协同增加材

料的比表面积, 提升其导电性, 改善其电化学性能。例如, Fang 等^[95]采用超分子自组装策略, 以酚醛树脂为碳源, F127 胶束为介孔模板, 在 MoS₂ 纳米片表面构筑约 1 nm 的介孔碳层(平均孔径 9 nm), 得到三明治结构的有序介孔碳/MoS₂ 复合纳米片。该纳米片作为活性电极材料, 赋予了锂离子电池增强的电化学性能(包括比容量、倍率性能等)。正如上文所述, Qin 团队^[104]采用普适的界面自组装策略构筑了二维介孔碳/MXene、二维介孔碳/石墨烯、二维介孔碳/BN、二维介孔碳/MoS₂ 材料, 其中的二维介孔碳/MoS₂ 基微型超级电容器, 展现

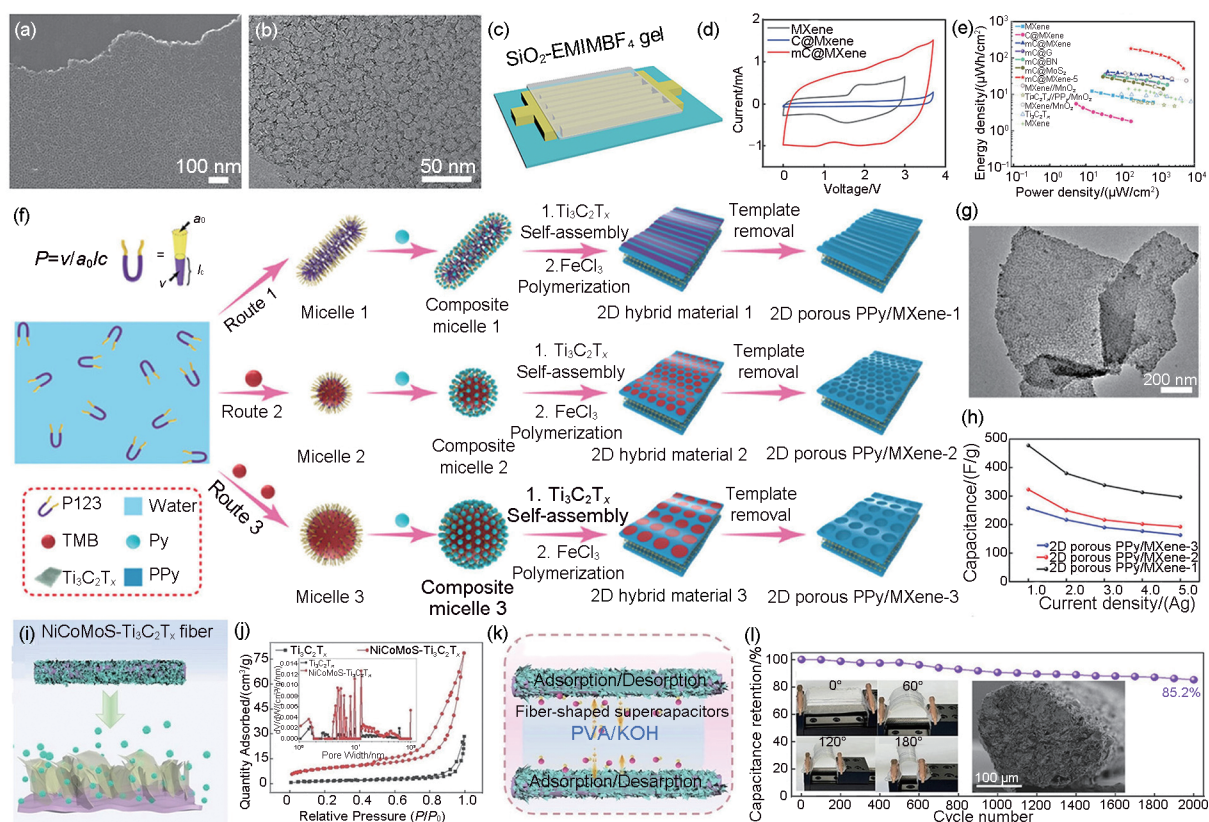


图 12 (a) mC@MXene 的 SEM 图, (b) mC@MXene 的 TEM 图, (c) mC@MXene-MSCs 的示意图, (d) mC@MXene-MSCs 的 CV 曲线, (e) mC@MXene-MSCs 的 Ragone 图^[104]; (f) 多孔 PPy/MXene 的制备示意图, (g) 多孔 PPy/MXene 的 SEM 图, (h) 多孔 PPy/MXene 的比容量^[105]; (i) NiCoMoS-Ti₃C₂T_x 的结构示意图, (j) NiCoMoS-Ti₃C₂T_x 的物理吸附脱附曲线和孔径分布图, (k) NiCoMoS-Ti₃C₂T_x 纤维型超级电容器的结构示意图, (l) NiCoMoS-Ti₃C₂T_x 纤维型超级电容器在不同弯曲角度下的循环性能^[103]

Fig. 12 (a) SEM image, and (b) TEM image of mC@MXene, (c) schematic diagram, (d) CV curve, and (e) Ragone plot of mC@MXene-MSCs^[104]; (f) Schematic of preparation, (g) SEM image, and (h) specific capacitance of porous PPy/MXene^[105]; (i) Structural schematic, (j) nitrogen adsorption-desorption isotherms (insets: the pore size distribution) of NiCoMoS-Ti₃C₂T_x, (k) schematic diagram, (l) cycling stability at different bending angles of NiCoMoS-Ti₃C₂T_x based fiber-shaped MSCs^[103]

出 30.6 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ 的面积能量密度。

此外,聚苯胺作为一种导电聚合物,具有成本低、导电性良好和赝电容高的优点,也可以与二维金属硫化物结合制备二维介孔复合材料。例如,Tian 等^[96]以 P123 的球状和圆柱形胶束为软模板制备出孔结构和孔径可调的二维介孔聚苯胺/MoS₂ (mPANi/MoS₂) 材料,并研究了其电化学性能。其中,具有较小球形介孔(约 12 nm)的 mPANi/MoS₂ 具有更高的比表面积和更大的有效接触界面,进而展现出优异的导电性、比容量和循环稳定性。该工作揭示了不同孔结构对 mPANi/MoS₂ 电容性能的影响,有助于理解二维介孔电极材料的孔结构与电化学性能之间的构效关系,但是其微型超级电容器应用未得到研究。

3.4.4 其 他

除了上述介绍的二维介孔石墨基、二维介孔 MXene 基和二维介孔金属硫化物基复合材料,一些新型的二维介孔聚合物/TiO₂^[50]、介孔碳/TiO₂^[106]、介孔碳/铌酸盐^[54]、介孔碳/BN^[104]、介孔氮掺杂碳/Mo₂C/石墨烯^[107]等也相继被报道。例如,Lan 等^[106]通过自下而上的单胶束自组装在介孔 TiO₂ 纳米片表面构筑了有序介孔碳层,得到二维介孔碳-介孔 TiO₂-介孔碳异质结构。这种二维介孔复合材料具有 3 nm 和 15 nm 两种介孔,约 20 nm 的片厚,能够提供大的电解液-电极接触面积,并能有效缓冲电极在充放电过程中的体积变化。因此,应用于钠离子电池展现出高度可逆的赝电容行为和优异的循环性能。该工作揭示了二维介孔异质结构对材料电化

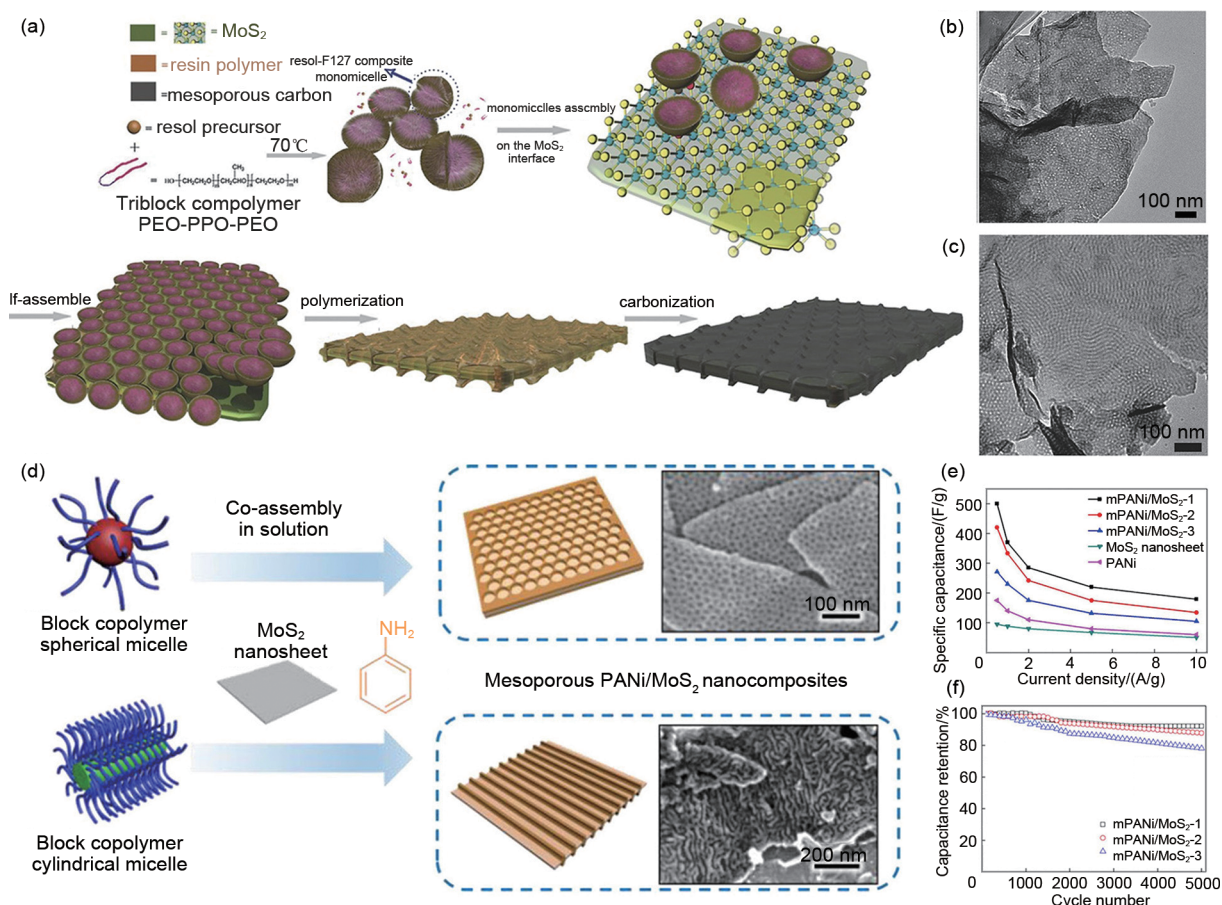


图 13 (a) 有序介孔碳/MoS₂纳米片的制备示意图, (b), (c) 有序介孔碳/MoS₂纳米片的 TEM 图^[95]; (d) 不同孔结构 mPANi/MoS₂ 的制备示意图及 SEM 图, (e) 比容量曲线, (f) 循环性能^[96]

Fig. 13 (a) Schematic diagram of the preparation, (b), (c) TEM images of ordered-mesoporous-carbon/MoS₂ nanosheets^[95]; (d) Schematic of the synthesis and SEM images, (e) CV curves, and (f) cycling stability of mPANi/MoS₂ nanosheets with different pore structures^[96]

学活性和电荷存储动力学的重要性。尽管近年来一些新型的二维介孔材料被开发,但是主要应用于电池^[108-109]、电催化^[110-111]等领域,它们在微型超级电容器中的应用还需要进一步探索。

4 总结及展望

本文综述了二维介孔材料在微型超级电容器中的应用进展。首先,介绍了微型超级电容器的储能机理,强调了二维介孔材料作为微型超级电容器电极材料的结构优势。进一步,根据化学组成和微纳结构,将二维介孔材料分为二维介孔碳、二维介孔金属化合物、二维介孔导电聚合物,以及二维介孔石墨烯基、MXene 基和金属硫化物基复合材料,并详细讨论了它们在微型超级电容器中的应用,揭示了二维介孔结构对其性能的增强机制和它们之间

的构效关系。不同二维介孔材料在微型超级电容器中的电化学性能见表 1。总之,二维介孔材料具有大的比表面积、丰富的活性位点、发达的介孔结构、快速的离子迁移速率和增强的结构稳定性,将其用作微型超级电容器的活性电极材料,能够明显提升器件的比容量和能量密度。尽管二维介孔材料在微型超级电容器应用方面已经取得了一定进展,但仍面临一些挑战,在未来应重点关注以下方面:

(1) 新型二维介孔材料的设计: 目前报道的二维介孔材料主要集中在常见的碳材料、金属氧化物、金属硫化物、导电聚合物及其复合材料。然而新型的二维金属单质、金属磷化物、硒化物、金属/共价有机框架、高熵材料及其复合物因为其独特的组成和结构,有望产生新的物理化学性能,其在微型超级电容器中的应用也亟待探索。考虑到微

型超级电容器应用，二维介孔材料应同时具备高的电化学反应活性和高的导电性，以加强电极、器件的电子-离子传输和电化学反应动力学。因此，具有高活性组分和导电网络构筑的三明治型二维介孔异质结构在未来更具应用潜力。特别是对于一些稳定性较差的材料(如MXenes、黑磷烯等)，这种二维介孔异质结构可以抑制其堆叠，增加其比表面积，提高其物理化学稳定性，而几乎不影响其活性和传质。此外，需要开发更简单、更普适的合成策略，实现高质量二维介孔材料的大规模、低成本、可控制备。

表 1 不同二维介孔材料基微型超级电容器的电化学性能

Table 1 Electrochemical performances of different two-dimensional mesoporous materials based micro-supercapacitors								
电极材料	孔径/nm	比表面积 /(m ² /g)	电解质	面电容 /(mF/cm ²)	体电容 /(mF/cm ³)	面积能量 密度 /(μWh/cm ²)	体积能量 密度 /(mWh/cm ³)	参考 文献
MDC	2~4	2604	PVA/H ₂ SO ₄	9	12.92	—	1.8	[58]
OMCS	约 10	650	PVA/H ₂ SO ₄	8.44	0.028	—	3.9	[60]
BCNN	1~10	415	EMIMBF ₄ /PVDF-HFP	80.1	—	—	67.6	[70]
imNC	7~22 ^①	222~413 ^①	PVA/H ₂ SO ₄ 和EMIMBF ₄ /SiO ₂	29.1	—	41.90	—	[63]
HGF	—	1560	EMIMBF ₄ /AN ^②	—	0.212	—	49	[65]
AG	—	约 2900	LiTFSI-P ₁₄ TFSI-PVDF-HFP	27.8	0.0428	—	53.5	[75]
AG	—	2380	NaTFSI-P ₁₄ TFSI-PVD-HFP	—	0.0195	—	37.1	[76]
m-MnO ₂	5~15	128	LiTFSI/SiO ₂	16.1	—	—	21.6	[42]
MnO ₂	3.5~10	41	20 M LiCl	43	66	35	53.3	[81]
NF@C-650	约 3.9	—	NaBF ₄ -EMIMBF ₄ -PVDF-HFP	41	—	60.7	—	[83]
MSP-TaS ₂	约 0.95	—	PVA/LiCl	—	0.508	—	58.5	[44]
p-Ti ₃ C ₂ T _x	—	93.6	—	—	—	—	—	[45]
mPPy	8~13.6 ^①	73~96 ^①	—	—	—	—	—	[92]
mPANi	7~18 ^①	85	—	—	—	—	—	[93]
mPPy/rGO	约 11	126~157	PVA/H ₂ SO ₄	81	—	—	2.3	[97]
mPPy/rGO-POM	—	142	PVA/H ₂ SO ₄	115	—	—	4.8	[98]
mNC/G	7~22 ^①	433	PVA/H ₂ SO ₄	—	0.021	—	1.9	[99]
MnO ₂ /Fe ₂ O ₃	100/50	—	PVA/LiCl	—	0.1106	—	39	[100]
mC@MXene	7~22 ^①	1049	EMIMBF ₄ /SiO ₂	21.9	—	181.3	—	[104]
ppy/MXene	7.8~52.0 ^①	129~188 ^①	—	—	—	—	—	[105]
NiCoMoS-Ti ₃ C ₂ T _x	—	25.1	PVA/KOH	—	1.456	—	50.6	[103]
有序介孔碳/MoS ₂	9	—	—	—	—	—	—	[95]
mPANi/MoS ₂	约 12	258	—	—	—	—	—	[96]

注：①指孔径/比表面积可在该范围进行调控；②AN：乙腈。

(2) 微纳结构与电化学反应性能之间构效关系的揭示：目前的研究结果表明，纳米片厚、介孔尺寸、介孔形状和比表面积对其在微型超级电容器中的电化学反应性能具有显著影响。然而，不同化学组成和构型的二维介孔材料，其结构和组成参数对其电容性能的影响规律并不相同，导致一些文献中的结论是相悖的。所以，统一标准并进行单变量的结构调控有待进一步探究。在一般情况下，大的比表面积能够提供更多暴露的活性位点，增强电子-离子传输，可以显著提升材料、电极和器件的电容性能。此外，将大孔作为溶液储库，介孔作为离子传输通

道，微孔作为离子限域空间，将它们结合协同构筑大-介-微孔共存的二维材料有望实现更高性能的微型超级电容器。

(3) 微型超级电容器的储能机理研究：二维介孔材料在微型超级电容器中的电子-离子传输形式和氧化还原反应理论也至关重要且充满挑战。因此，应采用先进的理论计算，如第一性原理和有限元模拟方法，来研究二维介孔材料的化学键、离子吸附和电子传输作用机制。利用原位表征技术(如：原位SEM、TEM、AFM、红外光谱、拉曼光谱、X射线光电子能谱、X射线衍射、X射线吸收光谱和

电化学阻抗谱)来实时追踪材料、电极和器件中微观结构演变、化学环境和反应动力学,可视化二维介孔材料在微型超级电容器中的储能机理。将理论计算与原位表征相结合,来验证二维介孔材料的构效关系,建立微型超级电容器电荷存储模型。

(4) 微型超级电容器基集成系统的开发:微型超级电容器设计的终极目标就是构筑自供电集成微系统。其中,微型超级电容器可以作为储能单元与能量收集器(如太阳能电池和纳米发电机)以及能量消耗单元(如传感器和光电探测器等)耦合。对于该集成微系统的制备,3D打印技术展现出了明显的优势,能够以更短的时间、更少的成本实现其大规模制造。但是,由于各单元之间的兼容性差以及复杂的外部电路连接,完全3D打印的自供电微系统仍处于理论实验阶段。为此,下一步应考虑多方面的因素,包括多功能材料设计、微加工技术优化、紧凑结构开发和整体性能提升等。通过这些研究,相信在不久的将来终将实现真正的一体化自供电微系统,极大地推动智能微电子和物联网时代的发展。

(5) 微型超级电容器及其集成系统的柔性化:微型超级电容器及其自供电集成微系统主要应用于便携式、可穿戴和可植入电子设备,为此对其柔性提出了更高的要求。二维介孔材料基于独特的二维平面结构、丰富的介孔和优异的机械性能,以及与其他材料良好的兼容性,被认为是柔性电子器件最有前途的功能材料之一。因此,构筑二维介孔材料基微型超级电容器、传感器及其集成微系统具有重要意义。目前,对于单个器件的挑战在于多次弯曲、拉伸、压缩等机械形变下,保持电极结构完整和电化学性能的稳定;对于集成微系统需要能量收集器、微型超级电容器与传感单元在同一柔性衬底上实现协同形变。根据相关报道,微型超级电容器及其集成微系统都已基本实现可弯折,且在弯折情况下具有一定的循环性能。但是,与日常生活中的高频次、多维度形变需求仍存在差距,因此,进一步提高微型超级电容器及其集成系统的柔性性能成为目前应用的关键之一。

参考文献

- [1] ZHANG P P, WANG F X, YU M H, et al. Two-dimensional materials for miniaturized energy storage devices: From individual devices to smart integrated systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(19): 7426-7451. DOI: 10.1039/C8CS00561C.
- [2] ZHENG S H, SHI X Y, DAS P, et al. The road towards planar microbatteries and micro-supercapacitors: From 2D to 3D device geometries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1900583. DOI: 10.1002/adma.201900583.
- [3] ZHANG Y, ZHENG X T, ZHANG X Y, et al. Hybrid integration of wearable devices for physiological monitoring[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(18): 10386-10434. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00471.
- [4] MA J X, ZHENG S H, DAS P, et al. Sodium ion microscale electrochemical energy storage device: Present status and future perspective[J]. *Small Structures*, 2020, 1(1): 2000053. DOI: 10.1002/ssstr.202000053.
- [5] WANG J H, LI F, ZHU F, et al. Recent progress in micro-supercapacitor design, integration, and functionalization[J]. *Small Methods*, 2019, 3(8): 1800367. DOI: 10.1002/smt.201800367.
- [6] QIN J Q, ZHANG H T, YANG Z, et al. Recent advances and key opportunities on in-plane micro-supercapacitors: From functional microdevices to smart integrated microsystems[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 81: 410-431. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.01.065.
- [7] 王森, 郑双好, 黄海波, 等. 微型超级电容器的器件构型与电极制备最新进展[J]. *新型炭材料*, 2017, 32(6): 501-508. DOI: 10.19869/j.ncm.1007-8827.2017.06.002.
- [8] WANG S, ZHENG S H, HUANG H B, et al. Recent progress in device configuration and electrode fabrication for micro-supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2017, 32(6): 501-508. DOI: 10.19869/j.ncm.1007-8827.2017.06.002.
- [9] QIN J Q, DAS P, ZHENG S H, et al. A perspective on two-dimensional materials for planar micro-supercapacitors[J]. *APL Materials*, 2019, 7(9): 090902. DOI: 10.1063/1.5113940.
- [10] 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.
- [11] GEIM A K. Graphene: Status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534. DOI: 10.1126/science.1158877.
- [12] WU Z S, FENG X L, CHENG H M. Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors for on-chip energy storageOpen Access[J]. *National Science Review*, 2014, 1(2): 277-292. DOI: 10.1093/nsr/nwt003.
- [13] SIWACH P, GABA L, DAHIYA S, et al. Advances in MXene-based composites for next-generation flexible supercapacitors: From design and development to applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 342: 103526. DOI: 10.1016/j.cis.2025.103526.
- [14] ZHU Y Y, WANG S, MA J X, et al. Recent status and future perspectives of 2D MXene for micro-supercapacitors and micro-batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 500-526. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.06.044.
- [15] ABDELHAMID A A, YU Y, YANG J H, et al. Generalized synthesis

- of metal oxide nanosheets and their application as Li-ion battery anodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(32): 1701427. DOI: 10.1002/adma.201701427.
- [15] HUANG T T, JIANG K, CHEN D, et al. Recent progress and perspectives of metal oxides based on-chip microsupercapacitors [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(4): 553-563. DOI: 10.1016/j.ccl.2017.12.007.
- [16] KUMAR J, SOLANGI N H, NEIBER R R, et al. Chemical perspectives on synthesis, functionalization, artificial intelligence, and energy storage applications of layered double hydroxides-based nanomaterials: A comprehensive review[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 537: 216705. DOI: 10.1016/j.ccr.2025.216705.
- [17] MANZELI S, OVCHINNIKOV D, PASQUIER D, et al. 2D transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 17033. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.33.
- [18] ZHANG L Z, YANG Z X, FENG S, et al. Metal telluride nanosheets by scalable solid lithiation and exfoliation[J]. *Nature*, 2024, 628(8007): 313-319. DOI: 10.1038/s41586-024-07209-2.
- [19] ZHANG J, TAN B Y, ZHANG X, et al. Atomically thin hexagonal boron nitride and its heterostructures[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): 2000769. DOI: 10.1002/adma.202000769.
- [20] ZHENG S H, LEI W W, QIN J Q, et al. All-solid-state high-energy planar asymmetric supercapacitors based on all-in-one monolithic film using boron nitride nanosheets as separator[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 24-31. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.08.002.
- [21] CHETTIANNAN B, DHANDAPANI E, ARUMUGAM G, et al. Metal-organic frameworks: A comprehensive review on common approaches to enhance the energy storage capacity in supercapacitor[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 518: 216048. DOI: 10.1016/j.ccr.2024.216048.
- [22] ZHANG J, LIU L L, ZHAO Z W, et al. Hydrogen-bonded mesoporous frameworks with tunable pore sizes and architectures from nanocluster assembly units[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(26): 17866-17877. DOI: 10.1021/jacs.4c03538.
- [23] 张鸿涛. MXene基二维介孔材料的可控制备及其在微型超级电容器中的应用[D]. 郑州: 河南农业大学, 2024. DOI: 10.27117/d.cnki.ghenu.2024.000136.
- ZHANG H T. Controllable synthesis of MXene-based 2D mesoporous materials for micro-mupercapacitors[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2024. DOI: 10.27117/d.cnki.ghenu.2024.000136.
- [24] MATHIS T S, KURRA N, WANG X H, et al. Energy storage data reporting in perspective—Guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(39): 1902007. DOI: 10.1002/aenm.201902007.
- [25] 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.
- [26] SU F, HOU X C, QIN J Q, et al. Recent advances and challenges of two-dimensional materials for high-energy and high-power lithium-ion capacitors[J]. *Batteries & Supercaps*, 2020, 3(1): 10-29. DOI: 10.1002/batt.201900153.
- [27] ZHAI Y P, DOU Y Q, ZHAO D Y, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(42): 4828-4850. DOI: 10.1002/adma.201100984.
- [28] HUANG H B, SHI H D, DAS P, et al. The chemistry and promising applications of graphene and porous graphene materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(41): 1909035. DOI: 10.1002/adfm.201909035.
- [29] LIU Y, ZHENG S H, MA J X, et al. Aqueous high-voltage all 3D-printed micro-supercapacitors with ultrahigh areal capacitance and energy density[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 514-520. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.08.018.
- [30] 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.
- [31] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1597-1614. DOI: 10.1039/C3EE44164D.
- [32] KURRA N, HOTA M K, ALSHAREEF H N. Conducting polymer micro-supercapacitors for flexible energy storage and AC line-filtering[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 500-508. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.03.018.
- [33] JIANG Y Q, LIU J P. Definitions of pseudocapacitive materials: A brief review[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2019, 2(1): 30-37. DOI: 10.1002/eem2.12028.
- [34] XING F F, BI Z H, SU F, et al. Unraveling the design principles of battery-supercapacitor hybrid devices: From fundamental mechanisms to microstructure engineering and challenging perspectives[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(26): 2200594. DOI: 10.1002/aenm.202200594.
- [35] LUKATSKAYA M R, DUNN B, GOGOTSI Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12647. DOI: 10.1038/ncomms12647.
- [36] AI Y, LI W, ZHAO D. 2D mesoporous materials[J]. *National Science Review*, 2022(5): 12-14.
- [37] QIN J Q, YANG Z, XING F F, et al. Two-dimensional mesoporous materials for energy storage and conversion: Current status, chemical synthesis and challenging perspectives[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, 6(1): 9. DOI: 10.1007/s41918-022-00177-z.
- [38] ZHENG X Y, LUO J Y, LV W, et al. Two-dimensional porous carbon: Synthesis and ion-transport properties[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5388-5395. DOI: 10.1002/adma.201501452.
- [39] HE Y F, ZHUANG X D, LEI C J, et al. Porous carbon nanosheets: Synthetic strategies and electrochemical energy related applications[J]. *Nano Today*, 2019, 24: 103-119. DOI: 10.1016/j.

- nantod.2018.12.004.
- [40] BAI J W, ZHONG X, JIANG S, et al. Graphene nanomesh[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(3): 190-194. DOI: 10.1038/nnano.2010.8.
- [41] HAN S, WU D Q, LI S, et al. Porous graphene materials for advanced electrochemical energy storage and conversion devices[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(6): 849-864. DOI: 10.1002/adma.201303115.
- [42] QIN J Q, WANG S, ZHOU F, et al. 2D mesoporous MnO_2 nanosheets for high-energy asymmetric micro-supercapacitors in water-in-salt gel electrolyte[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 397-404. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.12.022.
- [43] LAN K, LIU Y, ZHANG W, et al. Uniform ordered two-dimensional mesoporous TiO_2 nanosheets from hydrothermal-induced solvent-confined monomicelle assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 4135-4143. DOI: 10.1021/jacs.8b00909.
- [44] WU J J, PENG J, YU Z, et al. Acid-assisted exfoliation toward metallic sub-nanopore TaS_2 monolayer with high volumetric capacitance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 493-498. DOI: 10.1021/jacs.7b11915.
- [45] REN C E, ZHAO M Q, MAKARYAN T, et al. Porous two-dimensional transition metal carbide (MXene) flakes for high-performance Li-ion storage[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(5): 689-693. DOI: 10.1002/celec.201600059.
- [46] BU F X, ZAGHO M M, IBRAHIM Y, et al. Porous MXenes: Synthesis, structures, and applications[J]. *Nano Today*, 2020, 30: 100803. DOI: 10.1016/j.nantod.2019.100803.
- [47] WANG L, DU Z, XIANG L X, et al. The ordered mesoporous carbon coated graphene as a high-performance broadband microwave absorbent[J]. *Carbon*, 2021, 179: 435-444. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.04.048.
- [48] WEI W, LIANG H W, PARVEZ K, et al. Nitrogen-doped carbon nanosheets with size-defined mesopores as highly efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(6): 1570-1574. DOI: 10.1002/anie.201307319.
- [49] XIONG W J, XU Y L, ZHAO F Z, et al. Graphene architecture interpenetrated with mesoporous carbon nanosheets promotes fast and stable potassium storage[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36(4): 109738. DOI: 10.1016/j.cclet.2024.109738.
- [50] LIU S H, GORDIICHUK P, WU Z S, et al. Patterning two-dimensional free-standing surfaces with mesoporous conducting polymers[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8817. DOI: 10.1038/ncomms9817.
- [51] LIU Z Y, LIU S H, DONG R H, et al. High power in-plane micro-supercapacitors based on mesoporous polyaniline patterned graphene[J]. *Small*, 2017, 13(14): 1603388. DOI: 10.1002/smll.201603388.
- [52] QIN J Q, YANG Z, MA J X, et al. Interfacial assembly of 2D polydopamine/graphene heterostructures with well-defined mesopore and tunable thickness for high-energy planar micro-supercapacitors[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 108845. DOI: 10.1016/j.cclet.2023.108845.
- [53] GOU Z L, QU H Q, LIU H F, et al. Coupling of N-doped mesoporous carbon and $\text{N-Ti}_3\text{C}_2$ in 2D sandwiched heterostructure for enhanced oxygen electroreduction[J]. *Small*, 2022, 18(15): 2106581. DOI: 10.1002/smll.202106581.
- [54] WANG J, CHANG Z, DING B, et al. Universal access to two-dimensional mesoporous heterostructures by micelle-directed interfacial assembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19570-19575. DOI: 10.1002/anie.202007063.
- [55] LIU Z L, XIONG H L, LUO Y X, et al. Interface-induced self-assembly strategy toward 2D ordered mesoporous carbon/MXene heterostructures for high-performance supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(20): 4422-4430. DOI: 10.1002/cssc.202101374.
- [56] GOGOTSI Y, HUANG Q. MXenes: Two-dimensional building blocks for future materials and devices[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 5775-5780. DOI: 10.1021/acsnano.1c03161.
- [57] BATMUNKH M, BAT-ERDENE M, SHAPTER J G. Phosphorene and phosphorene-based materials-prospects for future applications [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39): 8586-8617. DOI: 10.1002/adma.201602254.
- [58] YADAV P, BASU A, SURYAWANSHI A, et al. Highly stable laser-scribed flexible planar microsupercapacitor using mushroom derived carbon electrodes[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(11): 1600057. DOI: 10.1002/admi.201600057.
- [59] FUERTES A B, SEVILLA M. Hierarchical microporous/mesoporous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4344-4353. DOI: 10.1021/am508794f.
- [60] XI X, WU D Q, HAN L, et al. Highly uniform carbon sheets with orientation-adjustable ordered mesopores[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5436-5444. DOI: 10.1021/acsnano.8b00576.
- [61] FANG Y, LV Y Y, CHE R C, et al. Two-dimensional mesoporous carbon nanosheets and their derived graphene nanosheets: Synthesis and efficient lithium ion storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1524-1530. DOI: 10.1021/ja310849c.
- [62] YAO L, WU Q, ZHANG P X, et al. Scalable 2D hierarchical porous carbon nanosheets for flexible supercapacitors with ultrahigh energy density[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1706054. DOI: 10.1002/adma.201706054.
- [63] QIN J Q, BO W B, DAS P, et al. 2D in-plane mesoporous N-doped carbon for co-planar integrated microsystem of micro-supercapacitor and pressure sensor[J]. *Small Methods*, 2025, 9(10): 2402205. DOI: 10.1002/smt.202402205.
- [64] HAN X G, FUNK M R, SHEN F, et al. Scalable holey graphene synthesis and dense electrode fabrication toward high-performance ultracapacitors[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8255-8265. DOI: 10.1021/nn502635y.
- [65] XU Y X, LIN Z Y, ZHONG X, et al. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4554. DOI: 10.1038/ncomms5554.

- [66] XU Y X, CHEN C Y, ZHAO Z P, et al. Solution processable holey graphene oxide and its derived macrostructures for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7): 4605-4610. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01212.
- [67] KIM H K, BAK S M, LEE S W, et al. Scalable fabrication of micron-scale graphene nanomeshes for high-performance supercapacitor applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1270-1281. DOI: 10.1039/C5EE03580E.
- [68] CUI H J, GUO Y B, GUO L M, et al. Heteroatom-doped carbon materials and their composites as electrocatalysts for CO₂ reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(39): 18782-18793. DOI: 10.1039/C8TA07430E.
- [69] WANG H B, CHEN K, LU Z W, et al. Nonmetallic high-entropy-engineered nanocarbons for advanced ORR electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(19): e2025 01290. DOI: 10.1002/anie.202501290.
- [70] ZHANG L Z, HUANG K, WEN P C, et al. Tailoring the defects of two-dimensional borocarbonitride nanomesh for high energy density micro-supercapacitor[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 430-437. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.07.041.
- [71] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [72] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6037): 1537-1541. DOI: 10.1126/science.1200770.
- [73] TAO Y, SUI Z Y, HAN B H. Advanced porous graphene materials: From in-plane pore generation to energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(13): 6125-6143. DOI: 10.1039/D0TA00154F.
- [74] BO W B, ZHANG H T, YIN G C, et al. Recent advances in graphene-based mesoporous nanosheets for supercapacitors[J]. *C*, 2023, 9(4): DOI: 10.3390/c9040091.
- [75] ZHENG S H, MA J M, WU Z S, et al. All-solid-state flexible planar lithium ion micro-capacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8): 2001-2009. DOI: 10.1039/C8EE00855H.
- [76] ZHENG S H, WANG S, DONG Y F, et al. All-solid-state planar sodium-ion microcapacitors with multidirectional fast ion diffusion pathways[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(23): 1902147. DOI: 10.1002/advs.201902147.
- [77] ZHOU Y G, ZHANG X, DING Y, et al. Redistributing Li-ion flux by parallelly aligned holey nanosheets for dendrite-free Li metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(38): e2003920. DOI: 10.1002/adma.202003920.
- [78] WANG S, WU Z S, ZHOU F, et al. All-solid-state high-energy planar hybrid micro-supercapacitors based on 2D VN nanosheets and Co(OH)₂ nanoflowers[J]. *NPJ 2D Materials and Applications*, 2018, 2: 7. DOI: 10.1038/s41699-018-0052-8.
- [79] HU Y T, WU Y, WANG J. Manganese-oxide-based electrode materials for energy storage applications: How close are we to the theoretical capacitance? [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): e1802569. DOI: 10.1002/adma.201802569.
- [80] HUANG M, LI F, DONG F, et al. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(43): 21380-21423. DOI: 10.1039/C5TA05523G.
- [81] ZHU Y Y, ZHENG S H, QIN J Q, et al. 2.4 V ultrahigh-voltage aqueous MXene-based asymmetric micro-supercapacitors with high volumetric energy density toward a self-sufficient integrated microsystem[J]. *Fundamental Research*, 2024, 4(2): 307-314. DOI: 10.1016/j.fmre.2022.03.021.
- [82] DENG Q L, FU Y P, ZHU C B, et al. Niobium-based oxides toward advanced electrochemical energy storage: Recent advances and challenges[J]. *Small*, 2019, 15(32): e1804884. DOI: 10.1002/sml.201804884.
- [83] MA J X, QIN J Q, ZHENG S H, et al. Hierarchically structured Nb₂O₅ microflowers with enhanced capacity and fast-charging capability for flexible planar sodium ion micro-supercapacitors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 67. DOI: 10.1007/s40820-023-01281-5.
- [84] LIU L L, YANG X Y, XIE Y J, et al. A universal lab-on-salt-particle approach to 2D single-layer ordered mesoporous materials[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(10): 1906653. DOI: 10.1002/adma.201906653.
- [85] ÖZTÜRK O, GÜR E. Layered transition metal sulfides for supercapacitor applications[J]. *ChemElectroChem*, 2024, 11(11): e202300575. DOI: 10.1002/celec.202300575.
- [86] HUAN Y H, SHI J P, ZOU X L, et al. Scalable production of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenide nanosheet powders using NaCl templates toward electrocatalytic applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(47): 18694-18703. DOI: 10.1021/jacs.9b06044.
- [87] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. *Science*, 2013, 341(6153): 1502-1505. DOI: 10.1126/science.1241488.
- [88] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78-81. DOI: 10.1038/nature13970.
- [89] ZHANG H, PANG B, DI A D, et al. Harnessing holey MXene/graphene oxide heterostructure to maximize ion channels in lamellar film for high-performance capacitive deionization[J]. *Small*, 2024, 20(45): 2403518. DOI: 10.1002/sml.202403518.
- [90] SHI Y, PENG L L, DING Y, et al. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(19): 6684-6696. DOI: 10.1039/C5CS00362H.
- [91] WUSTONI S, OHAYON D, HERMAWAN A, et al. Material design and characterization of conducting polymer-based supercapacitors[J]. *Polymer Reviews*, 2024, 64(1): 192-250. DOI: 10.1080/15583724.2023.2220131.
- [92] LIU S H, WANG F X, DONG R H, et al. Dual-template synthesis of 2D mesoporous polypyrrole nanosheets with controlled pore size[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(38): 8365-8370. DOI:

- 10.1002/adma.201603036.
- [93] LIU S H, ZHANG J, DONG R H, et al. Two-dimensional mesoscale-ordered conducting polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(40): 12516-12521. DOI: 10.1002/anie.201606988.
- [94] WU W M, ZHANG C S, YANG S B. Controllable synthesis of sandwich-like graphene-supported structures for energy storage and conversion[J]. *New Carbon Materials*, 2017, 32(1): 1-14. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60101-X.
- [95] FANG Y, LV Y Y, GONG F, et al. Synthesis of 2D-mesoporous-carbon/MoS₂ heterostructures with well-defined interfaces for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9385-9390. DOI: 10.1002/adma.201602210.
- [96] TIAN H, ZHU S Y, XU F G, et al. Growth of 2D mesoporous polyaniline with controlled pore structures on ultrathin MoS₂ nanosheets by block copolymer self-assembly in solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 43975-43982. DOI: 10.1021/acsami.7b13666.
- [97] TIAN H, QIN J Q, HOU D, et al. General interfacial self-assembly engineering for patterning two-dimensional polymers with cylindrical mesopores on graphene[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(30): 10279-10284. DOI: 10.1002/ange.201903684.
- [98] QIN J Q, ZHOU F, XIAO H, et al. Mesoporous polypyrrole-based graphene nanosheets anchoring redox polyoxometalate for all-solid-state micro-supercapacitors with enhanced volumetric capacitance[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(2): 233-242. DOI: 10.1007/s40843-017-9132-8.
- [99] 杨志, 周锋, 张鸿涛, 等. 二维介孔氮掺杂炭/石墨烯纳米片的可控合成及其高性能微型超级电容器[J]. *新型碳材料*, 2022(5): 936-943. DOI: 10.1016/S1872-5805(22)60633-4.
- YANG Z, ZHOU F, ZHANG H T, et al. Controllable synthesis of two-dimensional mesoporous nitrogen-doped carbon/graphene nanosheets and their high-performance micro supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2022(5): 936-943. DOI: 10.1016/S1872-5805(22)60633-4.
- [100] XIA Z Y, MISHUKOVA V, SOLLAMI DELEKTA S, et al. Selective deposition of metal oxide nanoflakes on graphene electrodes to obtain high-performance asymmetric micro-supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(5): 3285-3294. DOI: 10.1039/D0NR07076A.
- [101] LI Q, XU X T, GUO J R, et al. Two-dimensional MXene-polymer heterostructure with ordered in-plane mesochannels for high-performance capacitive deionization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(51): 26528-26534. DOI: 10.1002/anie.202111823.
- [102] LI T, DING B, WANG J, et al. Sandwich-structured ordered mesoporous polydopamine/MXene hybrids as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 14993-15001. DOI: 10.1021/acsami.9b18883.
- [103] MEI X T, YANG C, CHEN F Y, et al. Interfacially ordered NiCoMoS nanosheets arrays on hierarchical Ti₃C₂T_x MXene for high-energy-density fiber-shaped supercapacitors with accelerated pseudocapacitive kinetics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(36): e202409281. DOI: 10.1002/anie.202409281.
- [104] QIN J Q, ZHANG H T, BAI T S, et al. Generalized interfacial assembly of 2D mesoporous heterostructures for high-energy solid-state micro-supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(45): 2405224. DOI: 10.1002/adfm.202405224.
- [105] LIU Z L, ZHANG R, XIONG H L, et al. Swelling-induced structural transformation strategy: Controllable synthesis of 2D porous polypyrrole/MXene heterostructures with tunable pore structures[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(11): 2202501. DOI: 10.1002/admi.202202501.
- [106] LAN K, WEI Q L, WANG R C, et al. Two-dimensional mesoporous heterostructure delivering superior pseudocapacitive sodium storage *via* bottom-up monomicelle assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(42): 16755-16762. DOI: 10.1021/jacs.9b06962.
- [107] HOU D, ZHU S Y, TIAN H, et al. Two-dimensional sandwich-structured mesoporous Mo₂C/carbon/graphene nanohybrids for efficient hydrogen production electrocatalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40800-40807. DOI: 10.1021/acsami.8b15250.
- [108] ZHOU Z R, LV J L, TAN C, et al. Emerging frontiers of 2D transition metal dichalcogenides in photovoltaics solar cell[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(29): 2316175. DOI: 10.1002/adfm.202316175.
- [109] LAN J J, UNIVERSITY X, ZHANG S, et al. High-power polysulfide redox flow batteries *via* an interfacial electron field on a 2D mesoporous heterojunction[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(35): 31699-31708. DOI: 10.1021/acs.nano.5c09873.
- [110] ZHANG Y J, YAM K M, WANG H, et al. Recent progresses in two-dimensional carbon-metal composites for catalysis applications[J]. *WIREs Computational Molecular Science*, 2025, 15(2): e70014. DOI: 10.1002/wcms.70014.
- [111] CHANG Y M, LI P F, ZHAO T, et al. Boosting photocatalytic activity through dual functionalization: Oxygen vacancy-rich 2D mesoporous TiO₂ nanosheets integrated with bimetallic nanoclusters[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(52): e14365. DOI: 10.1002/adfm.202514365.