文章编号:1674-2869(2025)05-0516-08

一体式超级电容器的研究进展

曾世洲,姚文子,黄华波,王君君,季家友*,李 亮*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:随着柔性可穿戴设备的流行,柔性储能设备迎来了蓬勃的发展。具有高功率密度、快速的充放电速度和出色的循环稳定性能的超级电容器备受关注。在此类超级电容器中,一体式超级电容器具有更强的抗形变能力和更低的界面电阻,可以承受弯曲、扭曲或拉伸等各种形变,在可穿戴设备中得到广泛应用。由于在实际使用中,一体式超级电容器在长时间应力作用或在低温环境下,会因过度变形而损坏,因此研发功能性一体式超级电容器是当前的研究重点。本文重点介绍了具有柔性、可拉伸性、自修复、耐低温等不同性能的一体式超级电容器,总结了上述一体式超级电容器的构造与应用,并对一体式超级电容器的未来发展进行展望,指出通过材料设计实现一体式超级电容器的多功能集成,并深入探究其界面作用机制,将是一体式超级电容器在柔性可穿戴设备中的重要研究方向。

关键词:一体式超级电容器;柔性;可拉伸性;自修复性;耐低温性;进展
中图分类号:TM53 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202402009

Research progress on all-in-one supercapacitors

ZENG Shizhou, *YAO Wenzi*, *HUANG Huabo*, *WANG Junjun*, *JI Jiayou**, *LI Liang**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: With the growing popularity of flexible wearable devices, flexible energy storage devices have witnessed rapid development. Supercapacitors, known for their high power density, fast charging-discharging rates, and excellent cycling stability, have attracted significant attention. Among them, all-in-one supercapacitors exhibit superior deformation resistance and lower interfacial resistance, enabling them to withstand various forms of deformation such as bending, twisting and stretching. This makes them highly promising for applications in wearable electronics. However, in practical use, all-in-one supercapacitors may suffer from damage due to excessive deformation under prolonged stress or in low-temperature environments. Therefore, developing all-in-one supercapacitors with enhanced capabilities is a primary objective in current research. This paper highlights recent advances in all-in-one supercapacitors with properties such as flexibility, stretchability, self-healing capability, and low-temperature resistance, summarizes their constructions and applications, and discusses their future prospects, emphasizing that achieving multifunctional integration through material design and delving into their interfacial mechanisms will be crucial research directions for their application in flexible wearable devices.

Keywords: all-in-one supercapacitors; flexibility; stretchability; self-healing; low temperature resistance; progress

收稿日期:2024-02-29
基金项目:湖北省重点研发专项(2023BAB100)
作者简介:曾世洲,硕士研究生。Email:3469623248@qq.com
***通信作者**:季家友,博士,教授。Email:jijy@wit.edu.cn
李 亮,博士,教授。Email:msell08@163.com
引文格式:曾世洲,姚文子,黄华波,等.一体式超级电容器的研究进展[J].武汉工程大学学报,2025,47(5):516-523.

随着智能化可穿戴电子设备[1]的兴起，柔性储能设备领域呈现出显著的技术进步与市场需求增长。电子皮肤[2]、健康监测生物电子学[3]、生物传感器[4]、可穿戴智能纺织品[5]、柔性显示器[6]等作为柔性电子产品[7]的关键组成部分，在学术界和工业界受到广泛研究，并展现出显著的市场增长潜力和创新应用前景。当前，电容器[8]在可穿戴智能设备应用方面面临能量/功率密度、快速充电和体积等方面的挑战，需研发最优和最合适的储能解决方案。超级电容器（supercapacitors，SCs），具有功率容量高、充电速度快和循环寿命长等优势。根据电荷存储机制，SCs可以分为双电层电容器（electrical double-layer capacitors，EDLCs）[9]、赝电容器（pseudo-capacitors，PCs）[10]和混合超级电容器[11]，如图1所示。

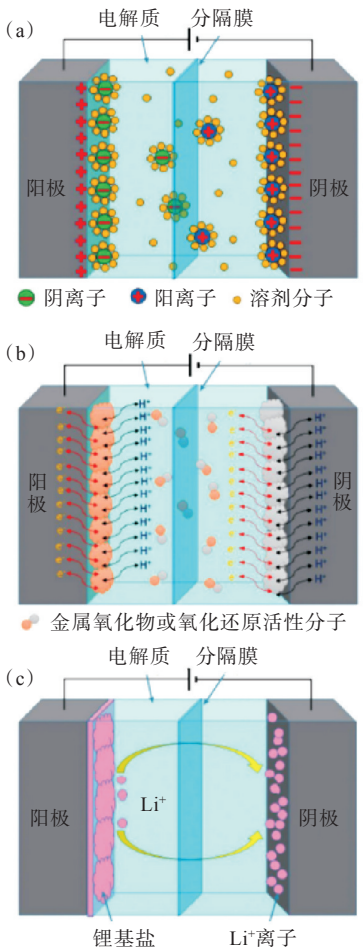

图1　双电层电容器（EDLC）（a）、赝电容器（PC）（b）和混合超级电容器（c）示意图[12]

Fig. 1　Schematic representation of electrical double-layer capacitor (EDLC) (a), pseudo-capacitor (PC) (b) and hybrid supercapacitor (c)[12]

EDLCs采用非质子溶剂的液态电解液，是一类基于多孔电极表面双电层的充放电过程实现电能存储的电容器，而PCs更接近电池而不是电容器，电能通过具有双电层的电化学电容器的电极表面上发生的可逆法拉第氧化还原反应来存储。混合超级电容器的储能结合了EDLCs和PCs两种电容器不同的储能机制，其负极通常由赝电容电极材料制成，在负极上发生的法拉第反应使得混合超级电容器具有更高的能量密度；其正极通常由活性炭制成，其在电极表面的双电层中储存静电能量[12]，因此，混合超级电容器不仅具备高电流输出特性，还兼具较高的能量密度，同时在体积与质量控制方面也展现出显著优势。相比之下，传统电容器尽管在能量密度与低自放电性能方面颇具优势，能够为便携式传感器等设备提供稳定电能供给，但其倍率性能欠佳、功率密度偏低的固有缺陷也较为突出[13]。随着智能穿戴设备功能的持续拓展，这类传统储能器件已难以满足设备对高性能能源系统的需求。SCs凭借其超长循环寿命、宽工作温度范围及更高的使用安全性等突出特性，在智能穿戴设备领域展现出更为适配的应用潜力。

有研究提出将电极/电解液/电极多层膜集成为整体，形成一体式超级电容器（all-in-one supercapacitors，ASCs）。与传统的SCs相比，ASCs具有更强的抗形变能力和更低的界面电阻。传统的三明治结构SCs由电极、电解质和隔膜构成，通常需要通过粘合或堆叠的方式进行组装，这种结构相对较厚重，不利于实现轻量化设计。而ASCs则采用集成技术将所有组成部分直接集成在柔性基底上实现了轻量化设计，如图2所示。ASCs不仅解决了电极与隔膜之间的多界面分层，以及界面扩散阻力大幅下降的问题，而且在循环弯曲、拉伸和实际应用中不会引起脱落或滑移。为了有效提高ASCs的性能，研究中常采用柔性基板作为隔膜材料，目前已得到广泛应用的隔膜材料包括水凝胶、聚丙烯膜、三聚氰胺泡沫、氧化石墨烯（graphene oxide，GO）膜[14]等。可弯曲SCs的电极材料有碳纳米管（carbon nanotube，CNT）[15]、碳纳米纤维（carbon nanofibers，CNF）、还原氧化石墨烯（reducing graphene oxide，RGO）[16]、石墨纸、石墨烯、MXene材料[17]或导电聚合物［包括聚苯胺（polyaniline，PANI）、聚吡咯（polypyrrole，PPy）］，Yin等[18]通过原位聚合在聚乙烯醇水凝胶表面制备PPy可拉伸电极层，研制出一种可压缩、可伸缩、可弯曲的水凝胶ASCs。此外，SCs中电极/电解质/电极界面间的相互作用仅依赖弱次级键或物理键

维系，这直接导致SCs的机械耐久性欠佳。针对该问题，研究人员开发了多种改进策略：(1)电解质通过特定交联机制增强SCs的柔韧性与机械完整性；(2)电解质借助动态相互作用实现界面自修复功能[19]。此基础上提出的共价键同质一体结构[20]，通过对同质基体及界面进行同步化学交联，不仅能提升SCs的电化学性能，更可显著增强其机械性能。传统化学交联形成的水凝胶往往存在脆性高、机械变形时能量耗散能力弱等缺陷。双网络水凝胶是由两种互穿或半穿聚合物网络构成的复合材料，其机械强度与韧性均优于单一网络水凝胶。基于双网络水凝胶的ASCs具有出色的生物相容性和卓越的机械性能、耐环境性能，同时其电化学性能也极为优异。

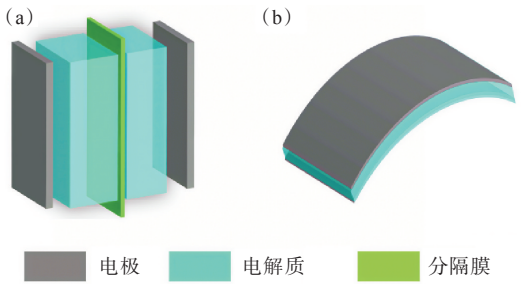

图2 传统SCs(a)和ASCs(b)的结构示意图

Fig. 2 The structures of traditional SCs (a) and ASCs (b)

1 柔性ASCs

柔性超级电容器(flexible supercapacitors，FSCs)是由柔性电极、兼容的电解液和隔膜构成的柔性组装体[21]。FSCs的比电容、使用寿命、功率密度、能量密度和柔性等综合性能取决于电极材料。FSCs的电极材料以碳材料[22]为主，具体涵盖活性炭、CNT、CNF及石墨烯等。上述碳材料具有高导电性和稳定性、良好机械性能以及大表面积的特点，是制备FSCs柔性电极的良好材料。然而，碳材料的低比电容会导致FSCs的能量密度降低，从而对FSCs的实际应用造成了限制。科研人员为了提高碳材料的电容性能，采用表面改性(如剥离[23]、表面活化[24]、杂原子掺杂[25]等)以及通过构建多样化碳纳米结构[26]等方法有效扩大碳材料的比表面积，促使电极获得更高的离子扩散速率与更丰富的双电层电容，从而实现电容性能的显著提升。

柔性ASCs需要足够的机械强度和稳定的电解质离子导电性，以承受柔性ASCs在使用过程中的弯曲。目前，聚合物交联是提高固体电解质机械强度和电导率的常用方法。例如，Li等[27]将聚丙烯酰胺(polyacrylamide，PAM)接枝到填充在聚丙烯腈(polyacrylonitrile，PAN)电纺纤维膜网络中的明胶分子链上，合成了分级聚合物电解质，该聚合物电解质在室温下表现出高机械强度和高离子电导率。Wang等[28]通过化学交联法制备了具有高机械强度和高离子电导率的聚乙烯醇-硫酸($PVA-H_2SO_4$)水凝胶电解质，通过在该水凝胶电解质两侧原位聚合导电PANI作为电极，制备了一体式结构的FSCs，该策略还同时解决了FSCs电解质与电极材料界面相容性差的问题。Zhang等[29]在皮革基水凝胶电解质(leather-based hydrogel electrolyte，LHE)的两侧原位聚合吡咯(pyrrole，Py)，制备了一体式配置的皮革基水凝胶超级电容器(leather-based hydrogel supercapacitors，LHSC)，如图3所示。在保证LHSC机械强度的同时，成功开发了具有高离子电导率(1.76×10^{-2} S·cm^{-1})和620 mF·cm^{-2}面积比电容的一体式LHSC。该ASCs得益于皮革本身的分级结构特征，使器件中电极与电解液之间的接触问题得到了有效改善。此外，皮革是一种可生物降解和可再生的天然材料，是制备环境友好的柔性储能装置的良好材料。

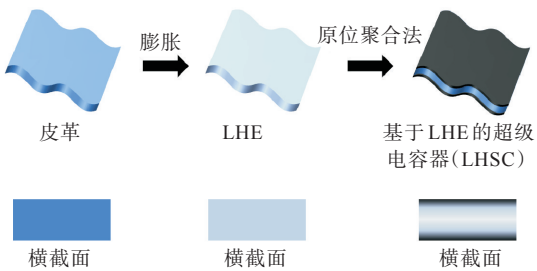

图3 LHSC的设计原理示意图[29]

Fig. 3 The design principle of the LHSC[29]

2 可拉伸性ASCs

可拉伸性是可穿戴SCs的重要性能之一，相关研究多聚焦于柔性纱线或纤维的可拉伸性SCs[30-31]。在具有可拉伸性的SCs中，电极和电解质是影响可拉伸设备电化学特性和可拉伸性的关键因素。目前，针对可拉伸SCs电极的研究主要围绕两个方向展开：(1)电极结构的设计，将不可拉伸的电极材料设计成蜂窝状[32]、三角锥形[33]、波浪形[34]、蛇形[35]、环形弹簧[36]等形态以实现可拉伸性；(2)将电极材料与具有弹性的可拉伸基体结合以获得导电性和可拉伸性，具有可拉伸性的基体有聚乙烯醇(polyvinyl alcohol，PVA)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate，PMMA)、聚

丙烯酸（polyacrylic acid，PAA）、聚环氧乙烷（poly（ethylene oxide），PEO）、聚偏氟乙烯（polyvinylidene fluoride，PVDF）、聚二甲基硅氧烷（polydimethylsiloxane，PDMS）[37]、聚氨酯（polyurethane，PU）[38]、聚氨酯丙烯酸酯（polyurethane acrylate，PUA）[39]、丙烯酸酯橡胶（acrylic rubber，ACM）[40]、金属网[41]、纺织品[42]、CNT纱线[43]和石墨烯纱线[44]等。

目前人们已经合成了多种聚合物水凝胶作为SCs的电解质：通过冻融处理的物理交联PVA，通过PVA和戊二醛（glutaraldehykde，GA）之间的交联反应的[45]化学交联PVA，基于自交联和分子模板的超分子聚乙烯醇/聚*N*-羟乙基丙烯酰胺（poly *N*-hydroxyethyl acrylamide，PHEA）水凝胶[46]，PAM/海藻酸钠（sodium alginate，SA）双网络交联水凝胶[47]，以及PAA水凝胶[48]。Wang等[49]通过在明胶水凝胶电解质的两侧原位聚合Py电极材料，开发了基于明胶水凝胶的无化学交联和冻融循环的高度可拉伸性ASCs。该可拉伸性ASCs的合成策略和皮革屑明胶（leathershavings gelatin，LSG）水凝胶的增强机理如图4所示。该ASCs在高度拉伸变形下同样可以获得良好的储能性能，在45°、90°、135°和180°弯曲测试下，比电容分别保持在94.6%、94.0%、92.3%和90.5%。

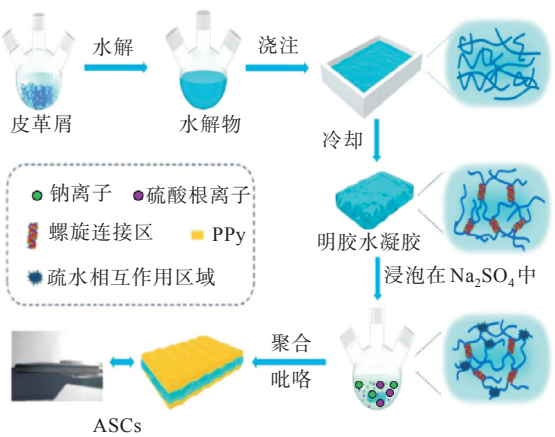

图4　ASCs的合成策略和LSG水凝胶的强化机制[49]

Fig. 4　The synthetic strategy of the ASCs and the strengthening mechanism of the LSG hydrogel[49]

3　自修复ASCs

由于多数FSCs可穿戴设备在实际应用中不可避免地会受到各种应力的影响，设备会因过度变形或意外切割而永久损坏[50]。鉴于此类损伤对设备性能的不利影响，研究人员已针对增强FSCs的自修复性能开展了大量研究工作。例如，研发具备自修复能力的水凝胶材料以抵抗物理损伤，其核心机制是在水凝胶中引入具有可逆相互作用的动态共价键（如硼酸酯键、亚胺键、二硫键）与非共价键（如氢键）[51]。基于这类材料构建的自修复式ASCs能够在遭受机械损伤后，利用水凝胶自修复性能进行自我修复并保持性能，即在多次切割或断裂等物理损伤后能够自动恢复电化学性能[52]。

在制备PVA水凝胶基的SCs过程中，PVA凝胶中会形成大量的晶体，从而降低离子传输能力和机械韧性。因此，研究人员使用有机酸[如植酸（phytic acid，PA）、乳酸、4-甲酰基苯硼酸等]降低PVA水凝胶的结晶度并提高水凝胶离子电导率。PA是天然有机磷酸化合物，其单个分子中含有6个带负电荷的磷酸基团，能够增强PVA链之间的氢键相互作用，减弱PVA[53]的结晶行为。研究表明，将电极材料与具有自修复柔性的电解质相集成，可成功制备出具有自修复特性的ASCs。例如，Shi等[54]以丙烯酸（acrylic acid，AA）和3-二甲基（甲基丙烯酰氧乙基）丙磺酸铵（3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate，DMAPS）为单体，采用一锅法合成了一种两性离子超分子水凝胶，将导电聚合物PANI原位聚合到（polyacrylic acid 3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate，PAD）/H_2SO_4水凝胶的表面，制备了具有可拉伸性和自修复性水凝胶超级电容器（PAD/H_2SO_4-PANI），该水凝胶能够在5 min短时间内自修复。Gao等[55]采用简单的物理交联方法制备了一种新型的具有自修复性能的PVA/PA水凝胶电解质膜，然后在PVA/PA水凝胶电解质膜的两侧原位聚合苯胺，形成的自修复ASCs PVA/PA-PANI不仅具有良好的拉伸、扭转和压缩力学性能，且拥有优异的离子电导率（46.5 mS·cm^{-1}）和自修复能力。当将交联的PVA/PA水凝胶膜切成2片并在短时间内使切割面相互接触时，该水凝胶膜能够在1 h后自愈合。此外，PVA/PA-PANI ASCs在1.0 mA·cm^{-2}时的面电容为356.5 mF·cm^{-2}，在800 μW·cm^{-2}的功率密度下具有31.7 (μW·h)·cm^{-2}的高能量密度，经过5次切割/自修复循环后仍保持初始面电容的80%，如图5所示。

4　耐低温ASCs

世界上许多地区冬季的室外温度范围为−20~0 ℃，因此在设计SCs时，应考虑其低温性能。然

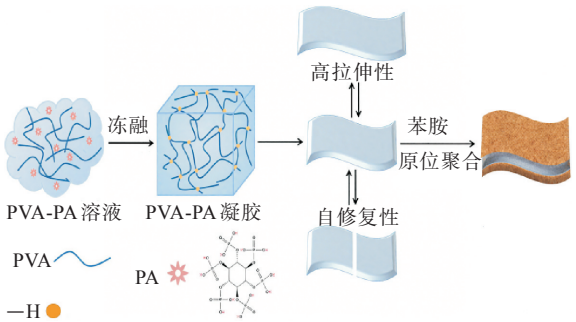

图5 一体式PVA/PA-PANI超级电容器的形成示意图[55]

Fig. 5 The formation of the all-in-one PVA/PA-PANI supercapacitor[55]

而,由于水凝胶电解质中的水分在低温环境下易发生冻结,目前能够在低温条件下稳定工作的SCs相关报道仍较为有限。水分子与聚合物链之间的强氢键作用会导致离子电导率降低,进而使水凝胶脆性增加甚至断裂[56],从而严重影响SCs的电化学性能。目前降低水凝胶凝固点的方法主要有以下2种:(1)在水凝胶电解质中引入无机盐和有机溶剂,通过降低电解质凝固点以抑制冰晶形成[57-58];(2)加入离子液体改善水凝胶电解质的低温使用性能。上述两种方法均通过降低SCs的凝固点拓展其耐受低温范围[59]。

科研人员为了解决上述问题,研发了一种适用于低温环境的ASCs,Fan等[60]通过丙烯酰胺及含有磺酸钠基团和双键基团的水溶性Janus型多面体低聚倍半硅氧烷(acrylamides-polyhedral oligomeric silsesquioxane,AS-POSS)进行共聚,设计并制备了一种新型Janus POSS基水凝胶电解质,将苯胺原位聚合于Janus POSS基水凝胶电解质两侧,制备出耐低温ASCs。其中,磺酸钠基团赋予了Janus POSS基水凝胶电解质优异的抗冻性能,使其在低温下表现出优异的柔韧性和离子电导率,在−20 ℃下具有较高的离子电导率(0.067 S·cm^{-1})和高度可拉伸性(1445%)。Liu等[61]以PVA、明胶、甘油为材料制备出具有双网络结构的水凝胶电解质PVA/明胶/甘油(poly(vinyl alcohol)/gelation/glycerol,PGG),再在该水凝胶表面原位合成PPy,得到了聚乙烯醇/明胶/甘油/聚吡咯(poly(vinyl alcohol)/gelatin/glycerol/polypyrrole,PGGP)耐低温ASCs,如图6所示。该耐低温ASCs在1 mA·cm^{-2}的电流密度下具有1 320.5 mF·cm^{-2}的面电容,且在5 mA·s^{-1}电流速率下经过10 000次循环性能测试后,电容保持率为初始值的83.5%,展现出良好的循环能力。此外,该ASCs具有179.6 (μW·h)·cm^{-2}的最大能量密度和695.5 μW·cm^{-2}的功率密度。PGGP在5 mA·cm^{-2}的电流密度下分别于25、−10和−25 ℃循环2 000次后,电容保持率分别达到初始值的97%、94%和87%,该结果证实PGGP不仅能在低温环境下正常工作,还具备良好的电容保持能力。

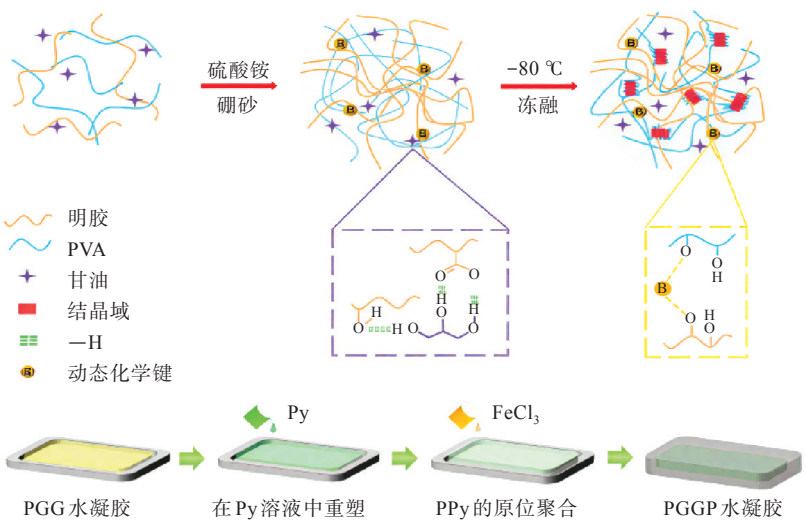

图6 PGGP水凝胶的示意性合成[61]

Fig. 6 Schematic synthesis of PGGP hydrogel[61]

5 总结与展望

ASCs在柔性、可拉伸性、自修复及耐低温等关键性能的研究中已取得显著突破。采用水凝胶、GO等柔性基底,并结合CNT、导电聚合物等电极材料的原位聚合策略,同时引入共价键交联以增强界面结合力,有效提升了柔性ASCs的机械强度与离子传输效率,使其能够更好地适应可穿戴

设备的反复弯曲需求。采用蜂窝状、波浪形等特殊结构设计，或与PU、PDMS等弹性基体复合，使可拉伸性ASCs在较大形变下仍能保持稳定的电化学性能。此外，将纳米导电材料与弹性聚合物进行复合，可同时提升可拉伸性ASCs的拉伸性能和电极的电荷存储能力。在自修复ASCs性能的研究中，通过引入具有动态可逆相互作用的硼酸酯键、氢键等，自修复ASCs在遭受物理损伤后，其结构与电化学性能得以快速恢复。在耐低温ASCs性能的研究中，通过引入磺酸钠基团、甘油等抗冻成分或构建双网络结构抑制冰晶形成，耐低温ASCs在−20 ℃甚至更低温度下的离子电导率与循环稳定性得到了明显改善。未来，围绕材料设计实现ASCs的多功能集成，同时深入探究其界面作用机制，推动ASCs在柔性可穿戴设备中获得更广泛的实际应用。

参考文献

[1] YUAN X M, WU P C, GAO Q, et al. Multifunctionally wearable monitoring with gelatin hydrogel electronics of liquid metals [J]. Materials Horizons, 2022, 9(3): 961−972.

[2] WANG J, LOU H Y, MENG J J, et al. Stretchable energy storage E-skin supercapacitors and body movement sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 305: 127529.

[3] CHEN X, VILLA N S, ZHUANG Y F, et al. Stretchable supercapacitors as emergent energy storage units for health monitoring bioelectronics [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(4): 1902769.

[4] PARK H, KIM J W, HONG S Y, et al. Dynamically stretchable supercapacitor for powering an integrated biosensor in an all-in-one textile system [J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 10469−10480.

[5] HSIAO C, LEE C, TAI N. Biomass-derived three-dimensional carbon framework for a flexible fibrous supercapacitor and its application as a wearable smart textile [J]. RSC Advances, 2020, 10(12): 6960−6972.

[6] ZHANG D D, HUANG T Y, DUAN L. Emerging self-emissive technologies for flexible displays [J]. Advanced Materials, 2020, 32(15): 1902391

[7] GAO H, LI J R, ZHANG F H, et al. The research status and challenges of shape memory polymer-based flexible electronics [J]. Materials Horizons, 2019, 6(5): 931−944.

[8] WANG F X, WU X W, YUAN X H, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(22): 6816−6854.

[9] YIN L, LI S, LIU X H, et al. Ionic liquid electrolytes in electric double layer capacitors [J]. Science China Materials, 2019, 62(11): 1537−1555.

[10] CHEN R, YU M, SAHU R P, et al. The development of pseudocapacitor electrodes and devices with high active mass loading [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(20): 1903848.

[11] HIMADRI REDDY P C, AMALRAJ J, RANGANATHA S, et al. A review on effect of conducting polymers on carbon-based electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Synthetic Metals, 2023, 298: 117447.

[12] CHEN X L, PAUL R, DAI L M. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage [J]. National Science Review, 2017, 4(3): 453−489.

[13] LIBICH J, MÁCA J, VONDRÁK J, et al. Supercapacitors: properties and applications [J]. Journal of Energy Storage, 2018, 17: 224−227.

[14] ZHOU Q W, FU L, ZHU J W. Electrochemical sensors go nano: carbon nanomaterials for ultrasensitive heavy metal analysis [J]. Current Nanoscience, 2025, 21(4): 596−612.

[15] 张怀康，吴可新，程诚，等. 化学浴法合成氢氧化镍@碳纳米管复合材料及其电化学性能研究[J]. 当代化工研究，2025(2)：194−196.

[16] ZHANG X, LI F Z, ZHU C Y, et al. Effect of low-dose irradiation on the properties of GO and GO membrane [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, 191: 109864.

[17] 宁佳鑫，邓勇，李亮. MXene及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(4)：371−376，407.

[18] YIN B S, ZHANG S W, KE K, et al. Advanced deformable all-in-one hydrogel supercapacitor based on conducting polymer: toward integrated mechanical and capacitive performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 805: 1044−1051.

[19] GUO Y, ZHENG K Q, WAN P B. A flexible stretchable hydrogel electrolyte for healable all-in-one configured supercapacitors [J]. Small, 2018, 14(14): 1704497.

[20] SUN X W, LI L S, HE S Y, et al. Covalent bonding homo-all-in-one configuration enables a flexible supercapacitor with superior mechanical durability exceeding 50 000 cyclic deformations [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(11): 6214−6226.

[21] PENG X, PENG L L, WU C Z, et al. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(10): 3303−

3323.

[22] MIAO L, SONG Z Y, ZHU D Z, et al. Recent advances in carbon-based supercapacitors [J]. Materials Advances, 2020, 1(5): 945−966.

[23] QIN K Q, KANG J L, LI J J, et al. Continuously hierarchical nanoporous graphene film for flexible solid-state supercapacitors with excellent performance [J]. Nano Energy, 2016, 24: 158−164.

[24] PENG H R, YAO B, WEI X J, et al. Pore and heteroatom engineered carbon foams for supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(19): 1803665.

[25] YU D S, ZHAI S L, JIANG W C, et al. Transforming pristine carbon fiber tows into high performance solid-state fiber supercapacitors [J]. Advanced Materials, 2015, 27(33): 4895−4901.

[26] 陈奇, 李海朝. 碳纳米结构构建: 十二烷基二甲基苄基氯化铵@氯化钠体系[J]. 化学通报, 2023, 86(5): 635−639.

[27] LI H F, HAN C P, HUANG Y, et al. An extremely safe and wearable solid-state zinc ion battery based on a hierarchical structured polymer electrolyte [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(4): 941−951.

[28] WANG K, ZHANG X, LI C, et al. Chemically crosslinked hydrogel film leads to integrated flexible supercapacitors with superior performance [J]. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7451−7457.

[29] ZHANG K, ZHANG X Y, ZOU B H, et al. A leather-based electrolyte for all-in-one configured flexible supercapacitors [J]. Chemical Communications, 2022, 58(50): 7070−7073.

[30] HAN L, HUANG H L, FU X B, et al. A flexible, high-voltage and safe zwitterionic natural polymer hydrogel electrolyte for high-energy-density zinc-ion hybrid supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123733.

[31] YU J L, ZHOU J, YAO P P, et al. A stretchable high performance all-in-one fiber supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2019, 440: 227150.

[32] LÜ Z S, TANG Y X, ZHU Z Q, et al. Honeycomb-lantern-inspired 3D stretchable supercapacitors with enhanced specific areal capacitance [J]. Advanced Materials, 2018, 30(50): 1805468.

[33] HE S S, QIU L B, WANG L, et al. A three-dimensionally stretchable high performance supercapacitor [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(39): 14968−14973.

[34] XIE Y Z, LIU Y, ZHAO Y D, et al. Stretchable all-solid-state supercapacitor with wavy shaped polyaniline/graphene electrode [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(24): 9142−9149.

[35] LEE H, LEE G, YUN J, et al. Facile fabrication of a fully biodegradable and stretchable serpentine-shaped wire supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 62−71.

[36] WANG S L, LIU N S, SU J, et al. Highly stretchable and self-healable supercapacitor with reduced graphene oxide based fiber springs [J]. ACS Nano, 2017, 11(2): 2066−2074.

[37] ZHANG R Z, YAN K, PALUMBO A, et al. A stretchable and bendable all-solid-state pseudocapacitor with dodecylbenzenesulfonate-doped polypyrrole-coated vertically aligned carbon nanotubes partially embedded in PDMS [J]. Nanotechnology, 2019, 30(9): 095401.

[38] JEONG H T. Electrochemical performances of semi-transparent and stretchable supercapacitor composed of nanocarbon materials [J]. Carbon Letters, 2020, 30(1): 55−61.

[39] MAITY D, TADE R, SABNIS A S. Development of bio-based polyester-urethane-acrylate (PUA) from citric acid for UV-curable coatings [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2023, 20(3): 1083−1097.

[40] ABDEL-HAKIM A, EL-MOGY S A, EL-ZAYAT M M. Radiation crosslinking of acrylic rubber/styrene butadiene rubber blends containing polyfunctional monomers [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 157: 91−96.

[41] QI F Y, ZHAO C, WANG C Y, et al. Polyaniline electrochemically deposited on tailored metal mesh for dynamically stretchable supercapacitors [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(16): A3932−A3939.

[42] LEE H, JUNG G, KEUM K, et al. A textile-based temperature-tolerant stretchable supercapacitor for wearable electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(50): 2106491.

[43] WEI X X, WANG J L, MA H, et al. Super-strong CNT composite yarn with tight CNT packing *via* a compress-stretch process [J]. Nanoscale, 2022, 14(25): 9078−9085.

[44] XIANG X, YANG Z P, DI J T, et al. *In-situ* twisting for stabilizing and toughening conductive graphene yarns [J]. Nanoscale, 2017, 9(32): 11523−11529.

[45] BAO S X, CHEN B, ZHANG Y M, et al. Synthesis of coated solvent impregnated resins by PVA cross-linked with vapor-phase glutaraldehyde for adsorption of vanadium (IV) [J]. Reactive and Functional

Polymers，2018，128：58−66.

[46] YANG J，HU X Y，FANG X H，et al. Tough and redox-mediated alkaline gel polymer electrolyte membrane for flexible supercapacitor with high energy density and low temperature resistance [J]. Journal of Membrane Science，2022，650：120386.

[47] ZENG J，DONG L B，SHA W X，et al. Highly stretchable，compressible and arbitrarily deformable all-hydrogel soft supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal，2020，383：123098.

[48] HU M M，WANG J Q，LIU J，et al. An intrinsically compressible and stretchable all-in-one configured supercapacitor [J]. Chemical Communications，2018，54(48)：6200−6203.

[49] WANG X，XING Z H，YANG C，et al. A Stretchable and healable gelatin hydrogel assisted by Hofmeister effect for all-in-one flexible supercapacitor [J]. Energy Technology，2022，10(12)：2200897.

[50] LI P P，JIN Z Y，PENG L L，et al. Stretchable all-gel-state fiber-shaped supercapacitors enabled by macromolecularly interconnected 3D graphene/nanostructured conductive polymer hydrogels [J]. Advanced Materials，2018，30(18)：1800124.

[51] TAN X H，CHU K B，CHEN Z J，et al. Recent advances in self-healing hydrogel composites for flexible wearable electronic devices [J]. Nano Research Energy，2024，3(3)：e9120123.

[52] TANG L J，MA Y，YANG C X，et al. A self-healing hydrogel derived flexible all-solid-state supercapacitors based on dynamic borate bonds [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry，2023，118：511−518.

[53] ZHAO L J，ZHANG H，TANG N，et al. Natural phytic acid-assisted polyaniline/poly(vinyl alcohol) hydrogel showing self-reinforcing features [J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2023，15(35)：41927−41936.

[54] SHI Y H，ZHANG Y，JIA L M，et al. Stretchable and self-healing integrated all-gel-state supercapacitors enabled by a notch-insensitive supramolecular hydrogel electrolyte [J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2018，10(42)：36028−36036.

[55] GAO X J，HU Q Z，SUN K J，et al. A novel all-in-one integrated flexible supercapacitor based on self-healing hydrogel electrolyte [J]. Journal of Alloys and Compounds，2021，888：161554.

[56] JIAN Y K，HANDSCHUH-WANG S，ZHANG J W，et al. Biomimetic anti-freezing polymeric hydrogels：keeping soft-wet materials active in cold environments [J]. Materials Horizons，2021，8(2)：351−369.

[57] MORELLE X P，ILLEPERUMA W R，TIAN K，et al. Highly stretchable and tough hydrogels below water freezing temperature [J]. Advanced Materials，2018，30(35)：1801541.

[58] CHEN M F，ZHOU W J，WANG A R，et al. Anti-freezing flexible aqueous Zn-MnO_2 batteries working at −35 ℃ enabled by a borax-crosslinked polyvinyl alcohol/glycerol gel electrolyte [J]. Journal of Materials Chemistry A，2020，8(14)：6828−6841.

[59] XIA S，SONG S X，LI Y，et al. Highly sensitive and wearable gel-based sensors with a dynamic physically cross-linked structure for strain-stimulus detection over a wide temperature range [J]. Journal of Materials Chemistry C，2019，7(36)：11303−11314.

[60] FAN K Q，LIU S，FENG W B，et al. Janus POSS-based hydrogel electrolytes with highly stretchable and low-temperature resistant performances for all-in-one supercapacitors [J]. Journal of Applied Polymer Science，2024，141(2)：e54793.

[61] LIU C L，ZENG B X，JIANG L，et al. Tough and self-healable double-network hydrogel for environmentally resistant all-in-one supercapacitors and strain sensors [J]. Chemical Engineering Journal，2023，460：141787.

本文编辑：苗　变