

· 综述 ·

电子导电水凝胶电极在柔性储能系统中的应用研究进展

章炜* 夏欢† 陈鹏宇 曹昕 张涵凝 谢谦 易承杰 徐刚

(东南大学材料科学与工程学院 南京 211102)

摘要 电子导电水凝胶是一类将导电材料与水凝胶基体结合的新型水凝胶,具有高导电性、优异的柔韧性以及结构易于调控等优势,在柔性超级电容器和电池等领域表现出广阔的应用前景.迄今为止,各种电子导电水凝胶电极已经被开发出来,用于制备具有优异机械和电化学性能的柔性储能设备.本文回顾了近年来柔性超级电容器及电池中电子导电水凝胶电极的研究进展,讨论了提高导电水凝胶电极在柔性储能应用中的关键因素,系统地总结了基于导电聚合物水凝胶、石墨烯水凝胶及复合水凝胶电极的柔性超级电容器及基于硅基水凝胶和过渡金属氧化物水凝胶电极的柔性锂离子电池.最后,探讨了在该领域中导电水凝胶电极面临的挑战和机遇.

关键词 导电水凝胶, 柔性电极, 超级电容器, 锂离子电池

引用: 章炜, 夏欢, 陈鹏宇, 曹昕, 张涵凝, 谢谦, 易承杰, 徐刚. 电子导电水凝胶电极在柔性储能系统中的应用研究进展. 高分子学报, 2024, 55(3), 255-274

Citation: Zhang, W.; Xia, H.; Chen, P. Y.; Cao, X.; Zhang, H. N.; Xie, Q.; Yi, C. J.; Xu, G. Research progress on the application of electrically conductive hydrogel electrodes in flexible energy storage systems. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3), 255-274

凝胶,是一种充满丰富流体的弹性交联聚合物网络^[1-3].水凝胶则是由“水”和“凝胶”组成,其内部可以容纳大量的水,并在三维网络中达到溶胀平衡^[4-6].水凝胶的吸水 and 保水能来自于聚合物主干上的亲水性官能团,而其抗溶解性则是由交联的凝胶网络实现的,聚合物分子链之间的共价键产生内聚力,阻止水的进一步渗透^[7-10].

电子导电水凝胶属于新兴的水凝胶类型,它将亲水性基质与导电填料(例如金属纳米颗粒、导电聚合物或碳基材料)结合在一起^[11-13].电子导电水凝胶不仅具备可逆的膨胀和收缩能力,还能够广泛的条件下(如电场/磁场、光和离子导电性等)实现可控的液体交换或体积变化等响应^[14-17].此外,针对不同的应用场景,已经开发

出多种材料结构^[18],包括电子导电水凝胶纤维、薄膜和块体.功能和结构的多样化设计,使得电子导电水凝胶在多个领域具有广泛的应用前景,包括可再生能源^[19-21]、柔性电子^[22-24]、环境工程^[25-27]、医疗设备^[28-30]和药物输送系统^[31,32]等.

为了为可穿戴电子设备供电,已经设计出各种能够在连续弯曲、拉伸甚至扭曲状态下工作的柔性储能系统^[19,33].超级电容器和电池,如果在构造上具备电化学可持续性和机械韧性,将成为最具潜力的柔性储能系统^[34-36].尽管超级电容器和电池具有不同的储能机制,但它们在某些电化学方面存在相似之处^[37-39],例如它们的电化学反应都发生在电极/电解质界面上,电子和离子的传输是分开的^[40-43].因此,在分子水平上活性界面的电子传输相(电极材料)和离子传输相(电解质

2023-09-25 收稿, 2023-10-26 录用, 2023-12-21 网络出版.

† 共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: w69zhang@seu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23237

溶液)之间的协同作用非常重要.此外,柔性超级电容器或电池的性能强烈依赖于电极材料的性质,这些材料必须具备电化学活性和固有的柔韧性^[44-46].

传统的刚性材料必须以合适的结构设计^[47,48],例如微裂纹、皱褶、带状或锯齿形状微结构设计,甚至仿生结构,如防虾壳结构^[49],以在保持其导电性的同时实现柔韧性和可拉伸性^[50,51].这种方法直接利用目前可用的高性能电活性材料的巨大优势.然而,一旦这些材料的机械性能被规定,就难以以改变,而可穿戴电子设备需要材料在使用过程中具有可控的刚度^[52].

制备柔性储能材料的另一种方法是采用内在弹性材料作为关键组件.电子导电水凝胶已经被探索作为设计和构建柔性超级电容器和电池电极的潜在选择^[33,36].尽管电子导电水凝胶的电导率相对于其金属对应物较低,但这种“水性软材料”结合了水凝胶和电子导体的优势,同时表现出独特的性质,对于构建柔性储能器件非常有利^[53].原则上,电活性材料与水凝胶网络的结合为电子传输提供了连续的导电通道,并且水凝胶基体的多孔微结构能够吸收和容纳大量的离子液体,从而有助于建立理想的电极材料和电解质之间的界面,促进快速有效的电化学反应.此外,通过改变导电填料、杂质或水合状态,电子导电水凝胶的电化学性能和机械性能可以在广泛的范围内进行调节^[54,55].

目前,在柔性储能领域,基于电子导电水凝胶的储能应用已经取得了显著进展^[56-59].本文旨在探讨电子导电水凝胶在柔性超级电容器和电池方面的最新应用以及在其开发过程中面临的挑战.

1 电子导电水凝胶用于柔性超级电容器电极

作为电化学储能系统的关键成员之一,超级电容器基本由2个电极和电解质组成.根据电极/电解质界面的储能机制,超级电容器可分为2种不同的类型:双电层电容和赝电容器^[60,61],前者涉及正负电荷电层的形成和弛豫,而后者则需要储能在过程中进行氧化还原反应(插层或欠电位沉积)^[62,63].为了实现超级电容器的高度柔性化、轻量化以及低成本,需要将电活性材料涂覆或集

成到弹性基底上,例如橡胶^[64]、聚二甲基硅氧烷^[65]、纸张^[66]或棉织物^[67].然而,这些非电活性基底在最终的超级电容器结构中占据大量重量和空间,从而大大降低了整体电化学性能的效率.另外,由于2个电极和中间电解质之间的有效接触受到绝缘聚合物凝胶的不良扩散的限制,传统的柔性电极也会影响储能设备的电化学性能^[62].

相比之下,电子导电水凝胶结合了金属或半导体的电学特性与水凝胶的独特性能,提供了一系列功能,例如通过自身承受较大的机械变形、提供较高的离子或盐溶液溶胀吸收能力、固有的三维微结构导电网络、柔韧性和可拉伸性以及为电化学反应提供极高的表面积等^[68,69],因此电子导电水凝胶被认为是构建柔性超级电容器电极的理想框架.

表1比较了一些用于超级电容器的电子导电水凝胶的电化学和机械性能.如表中所示,水凝胶电极的性能主要受电活性材料的特性以及其在水凝胶网络内的相互作用的影响.在众多的电活性材料中,导电聚合物^[70-73]、石墨烯^[74-78]及复合材料^[79-86]因其高电导率、大电容、柔韧性和易处理性而常被用来制备柔性超级电容器,以下讨论将重点介绍这3种电极材料.

1.1 导电聚合物水凝胶

导电聚合物水凝胶作为超级电容器的应用,直到 Ingnas 等的开创性工作才得以实现^[92],他们将聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:SS)水凝胶浇铸到金箔电极上.循环伏安(CV)结果表明即使在极高的扫描速率下也能呈现出矩形形状的曲线,从而证明了其电容特性.然而,由于 PEDOT: PSS 的高分子质量和含水量,导致这种基于导电聚合物的水凝胶电极电容较低,并且机械强度较差.因此,大量的研究工作致力于开发基于各种 CPs 的高性能柔性电极,以提高水凝胶电极的电化学性能和机械性能.

最近研究表明,聚苯胺(PANI)和其掺杂剂直接形成的电子导电水凝胶,具备潜力成为超级电容器电极材料^[87].聚乙烯醇-聚苯胺(PVA-PANI)膜是通过冻融过程形成的,其中 PVA 分子链之间形成了丰富的氢键,构建了一个三维网络结构^[93].图1(a)展示了冻干 PVA-PANI 薄膜,呈现出随机多孔的表面形态,同时多孔薄膜表面富集了大量的 PANI 活性物质(图1(b)).通常,导电聚

Table 1 Electrochemical and mechanical properties of electrically conductive hydrogels for flexible supercapacitors.

Active material	Hydrogel network or synthesis method	Specific capacity (F/g)	Capacity retention (cycle number)	Energy density (Wh/kg)	Tensile strength (MPa)	Ref.
Conducting polymer	PANI	PVA	928 (0.5 A/g)	90% (1000)	13.6	5.3 [72]
	PANI	Phytic acid	480 (0.2 A/g)	83% (10000)		[87]
	PPy	Phytic acid	380 (0.1 A/g)	93% (2000)		[69]
	PANI	PAM	315 (2 A/g)	92% (35000)		[88]
	PANI	H ₂ SO ₄ -PVA	488 mF/cm ² (0.2 A/g)	93% (7000)	42	0.35 [73]
Graphene	Graphene	Hydrothermal	175 (1 A/g)		23.2	0.45 [89]
	Graphene	H ₂ SO ₄ -PVA	186 (1 A/g)	91.6% (10000)	0.61	[77]
	Graphene	Hydroquinone	441 (1 A/g)	87% (10000)		[76]
	GO	Ethylene diamine	232 (1 A/g)	96% (100)		10.3 [90]
	N-graphene	Hydrothermal	113.8 (185 A/g)	95.2% (4000)	205.0	[78]
	Graphene/Ni	Ni(NO ₃) ₂ /CO(NH ₂) ₂ /NH ₄ F	782 (0.2 A/g)	90% (10000)		[77]
Graphene composites	PPy/graphene	Poly(4-styrene sulfonic acid sodium)	640.8 (1 A/g)	90% (2000)	35.5	[83]
	Graphene/CNF	Sodium ascorbate	150 (1 A/g)	97.8% (2000)		[75]
	RuO ₂ /rGO	Hydrothermal	345 (1 A/g)	100% (2000)		[81]
	TiO ₂ /graphene	Hydrothermal	206.7 (0.5 A/g)	96.4% (2000)		[91]
	GO/V ₂ O ₅	Hydrothermal	320 (1 A/g)	70% (1000)		[82]
	MnO ₂ /graphene	PDMDAAC	445.7 (0.5 A/g)	82.4% (5000)	32	[84]
	PEDOT/graphene	Poly(4-styrene-sulfonic acid)	342 (0.5 A/g)	70% (1000)	34.63	[85]
	CNT/PANI	PVA	315 (0.5 A/g)	92% (1500)		[86]

合物在充电/放电过程中因体积的膨胀和收缩而导致循环稳定性较差. 然而, PVA-PANI 超级电容器表现出出色的电化学性能, 这要归功于其基底具备的强弹性特性, 这种特性能够在 PANI 膨胀/收缩过程中提供有效支撑和保护, 最大限度地减小了电化学性能在充放电循环中的衰减. 在 0~0.8 V 的电压范围内, 电流密度为 0.05 mA/cm² 时, PVA-PANI 表现出卓越的比电容(图 1(c)). PVA-PANI 超级电容器的循环伏安(CV)曲线与恒流充放电(GCD)曲线在 50 mV/s 扫描速率下保持一致(图 1(d)). 由于 PANI 具有特征性的赝电容行为, 因此可以观察到其氧化还原峰. 进一步研究了 PANI 超级电容器在 0.05 至 0.5 mA/cm² 不同电流密度下的充电/放电性能(图 1(e)), 这些 GCD 曲线在 0~0.8 V 范围内的形状相似, 表明 PANI 超级电容器在广泛的电流密度范围内都具有持续的电容性能.

图 1(f) 展示了 PANI 超级电容器在 10~300 mV/s 的不同扫描速率下的 CV 曲线, 无论扫描速率如何, 都能够观察到 PANI 的典型氧化还原峰, 揭示了 PANI 的特征赝电容行为. 为了研究 PANI 超级电容器中离子扩散过程的电阻, 图 1(g) 呈现了 PVA-PANI 超级电容器的奈奎斯特曲线. 2 个超级电容器原型的等效串联电阻约为 5 Ω, 其更陡峭的斜率表明 PVA-PANI 薄膜对通道中的低离子扩散阻抗更有利于电化学性能. 随着电流密度的增加, 电容减小(图 1(h)). 值得注意的是, 图 1(i) 显示了柔性 PVA-PANI 薄膜超级电容器具备自愈能力. 即使薄膜被剪刀切成两半, 但在 10 s 内轻压断口, 它在环境条件下成功自愈, 这归因于动态氢键的复合作用. 这些结果强有力地证明了 PVA-PANI 薄膜超级电容器的可应用性, 即使在受力断裂的情况下, 它们也能够重新恢复功能.

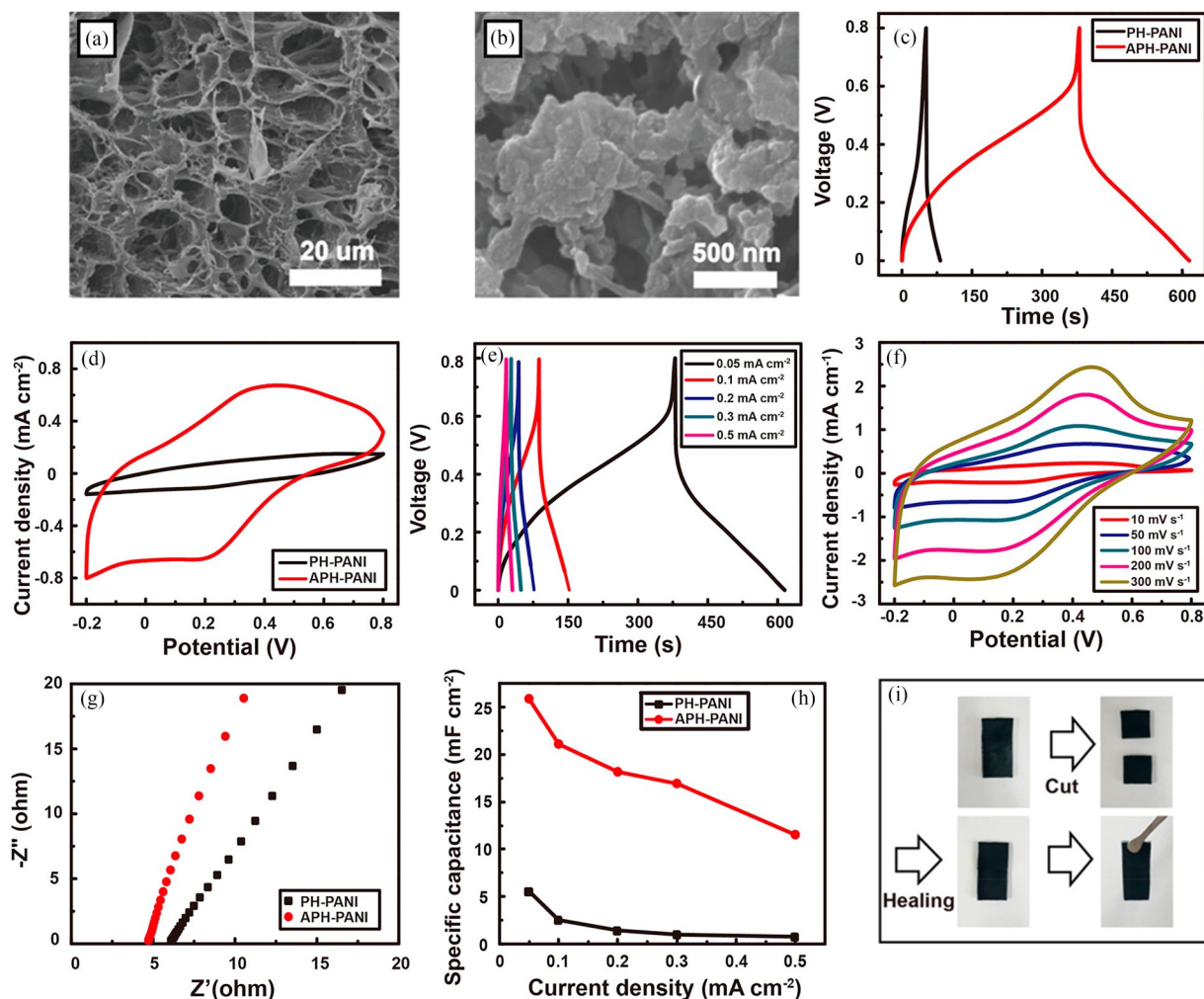


Fig. 1 SEM images of (a) cross section and (b) surface of the freeze-dried PANI hydrogel film. (c) GCD curves at 0.05 mA/cm^2 and (d) CV curves at 50 mV/s for PANI supercapacitors. (e) GCD curves of PANI supercapacitor at various charging/discharging current densities from 0.05 mA/cm^2 to 0.5 mA/cm^2 . (f) CV curves of PANI supercapacitor at various scan rates from 10 mV/s to 300 mV/s . (g) EIS curves PANI supercapacitors. (h) Specific capacitances of PANI supercapacitors at different current densities. (i) Self-healing process of the PANI film (Reprinted with permission from Ref. [93]; Copyright (2020) American Chemical Society).

综上, 由 PANI 和其掺杂剂形成的电子导电水凝胶, 以三维纳米结构的形式, 被认为是一种有潜力的超级电容器电极材料. 这种材料具有优越的电化学性能, 其强弹性特性有助于减小在充电/放电循环中的性能衰减, 使其在宽电流密度范围内都表现出持续的电容行为. 此外, PVA-PANI 薄膜超级电容器还展现出自愈能力, 即使在受力断裂的情况下也能够重新恢复功能, 这增加了其在不同变形条件下的应用潜力. 这项研究为超级电容器电极材料的开发提供了有力支持, 并为其广泛的应用领域打开了新的可能性.

此外, 聚吡咯(PPy)因其高导电性、热稳定性、易合成和无毒等特性, 已成为常用的导电聚

合物, 用于制备水凝胶电极. 导电 PPy 通过在 B-PVA/KCl 水凝胶薄膜中进行原位生长, 形成了 PPy/B-PVA/KCl 复合薄膜(如图 2(a)所示)^[94]. 这一薄膜中整个表面都被 PPy 所覆盖, 同时上下两层的 PPy 层通过薄膜的侧边缘连接在一起. 为了避免短路问题, 需要切割侧边的 PPy, 将顶部和底部的 PPy 层分开. 经过切割后, 得到一个具有电极-电解质-电极配置的集成超级电容器.

首先通过 GCD 测试在 $0\sim 0.8 \text{ V}$ 的电位窗口内, 在 0.8 mA/cm^2 的电流密度下评估了不同吡咯浓度制备的 PPy/B-PVA/KCl 一体化水凝胶薄膜超级电容器的电化学性能, 其中 PPy 作为电极材料. 如图 2(b)和 2(c)所示, 当吡咯浓度小于 0.6 mol/L

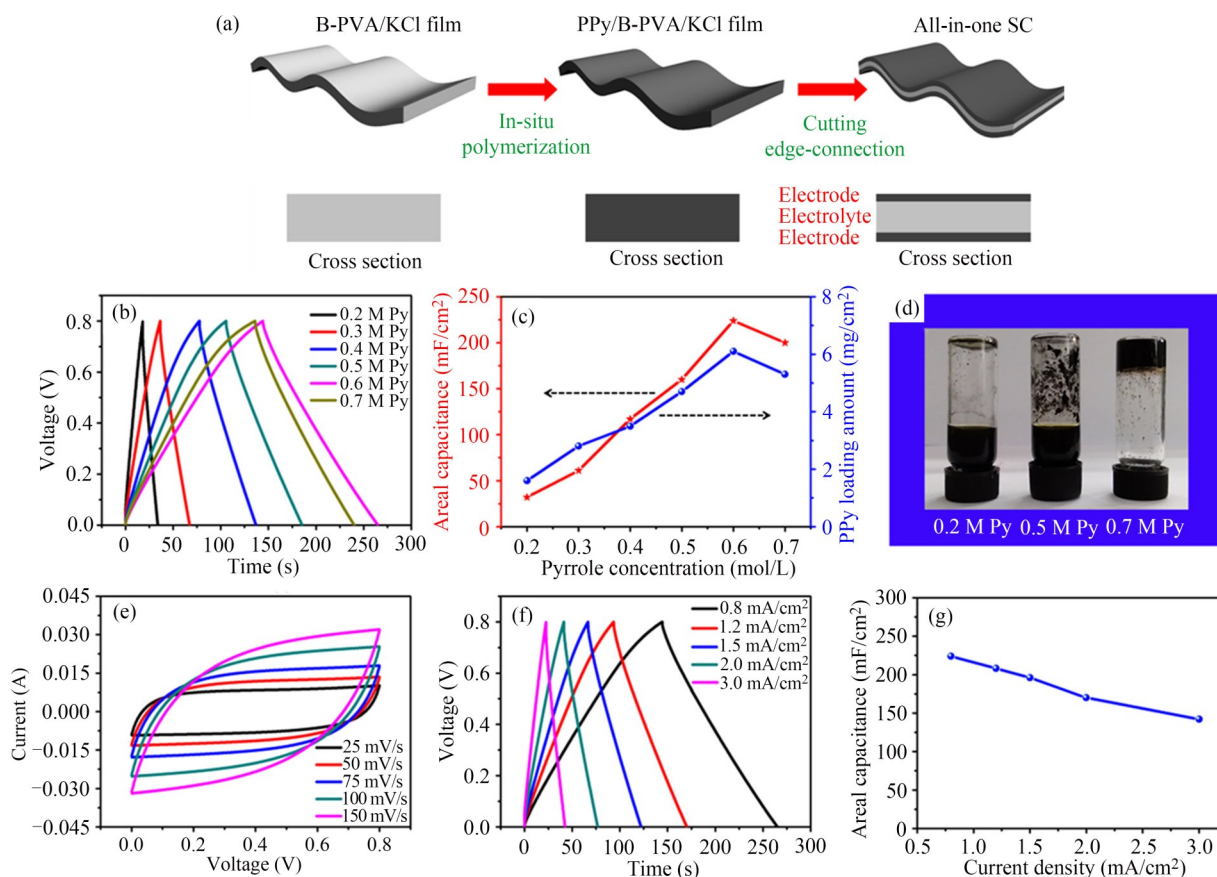


Fig. 2 (a) Schematic of the formation of an integrated supercapacitor based on single PPy/B-PVA/KCl film. (b) GCD curves of the supercapacitors based on various PPy/B-PVA/KCl films at 0.8 mA/cm^2 . (c) Areal capacitance of the supercapacitors based on various PPy/B-PVA/KCl films and the loading amount of single PPy layer in various PPy/B-PVA/KCl films. (d) Optical image of the mixed solution with various pyrrole concentrations after polymerization. (e) CV curves and (f) GCD curves of the single PPy (0.6 mol/L)/B-PVA/KCl film-based supercapacitor. (g) Area capacitance of the single PPy (0.6 mol/L)/B-PVA/KCl film based supercapacitor at various current densities (Reprinted with permission from Ref.[94]; Copyright (2019) American Chemical Society).

时, 面电容随吡咯浓度的增加而显著提高, 最大值出现在 0.6 mol/L 时. 然而, 在图 2(d) 中观察到, 当吡咯浓度达到 0.7 mol/L 时, 吡咯的混合溶液开始变得黏稠并失去流动性, 这阻碍了 PPy 的原位生长过程, 导致 PPy 在 PPy/B-PVA/KCl 薄膜中的负载量减少. 另外, 通过比较相同面积的冻干 B-PVA/KCl 和 PPy/B-PVA/KCl 薄膜的重量, 进一步证明了 0.6 mol/L 吡咯浓度是制备单个 PPy/B-PVA/KCl 水凝胶薄膜集成超级电容器的最佳浓度.

图 2(e) 展示了基于单个水凝胶薄膜(浓度为 0.6 mol/L) 的集成超级电容器的 CV 曲线. 在 $0 \sim 0.8 \text{ V}$ 范围内, 以 $25 \sim 150 \text{ mV/s}$ 的扫描速率进行测试, CV 曲线呈近似矩形, 表明集成超级电容器器件在广泛的扫描速率下工作, 并具有出色的电化学性能和速率能力. 图 2(f) 展示了单个薄膜

在不同电流密度下的 GCD 曲线, 所有这些 GCD 曲线都显示出典型的三角形形状. 此外, 根据 GCD 曲线计算出的不同电流密度下的特定面电容如图 2(g) 所示. 在 0.8 mA/cm^2 电流密度下, 最大面电容为 224 mF/cm^2 . 即使电流密度增加到 3 mA/cm^2 , 面电容仍然保持在 145 mF/cm^2 (约 65% 的电容保持率). 由于原位生长的 PPy 有效地提高了活性材料的负载量, 所制备的双电极固态柔性超级电容器器件具有更高的面电容. 这些卓越的电化学性能清晰地表明, 基于 PPy 的水凝胶的超级电容器是有前途的可穿戴电子设备的动力源.

1.2 石墨烯水凝胶

石墨烯水凝胶通常是通过水热反应制备的, 在制备过程中形成了清晰且相互连接的三维多孔网络, 因此通常表现出较强的机械性能. 典型

的石墨烯水凝胶的扫描电子显微镜图像显示了其孔径大小在纳米至数微米之间变化, 这些孔壁由部分重叠或聚合的石墨烯层组成^[95]. 在制备石墨烯水凝胶基固态柔性超级电容器时, 采用以下合成步骤^[77], 如图3(a)和3(b)所示. 首先, 采用改进的水热还原法合成了约3 mm厚的石墨烯水凝胶, 并将其浸泡在1 mol/L H₂SO₄水溶液中过夜. 接下来, 将石墨烯水凝胶切割成干重约3.5 mg的矩形条带, 将2个石墨烯水凝胶电极在约1 MPa的压力下压合30 min, 以形成一个薄的分离层, 将聚合物凝胶电解质与电极结合. 由此制备的设备具有高度的柔韧性和坚固性.

通过CV和GCD测试来评估柔性固态超级电容器的电容性能. 如图3(c)所示, 器件在不同扫

描速率下在0~1.0 V范围内进行CV测试, 即使在高达200 mV/s的扫描速率下, 器件的CV曲线也接近矩形, 表明具有出色的电容行为和低接触电阻. 根据CV曲线估算, 石墨烯水凝胶薄膜电极在10和200 mV/s的扫描速率下的比电容分别为187和137 F/g. GCD曲线呈线性和对称的三角形形状, 表明器件具有近乎理想的电容特性(图3(d)).

在固态器件中, 石墨烯水凝胶薄膜在186 A/g的电流密度下表现出高达1 F/g的比电容(图3(e)), 这表明聚合物凝胶电解质能够有效渗透到3D石墨烯网络中. 然而, 当电流密度从1 A/g增加到20 A/g时, 固态器件的比电容和倍率性能(分别约为130 F/g和70%的保持率)略低于1 mol/L

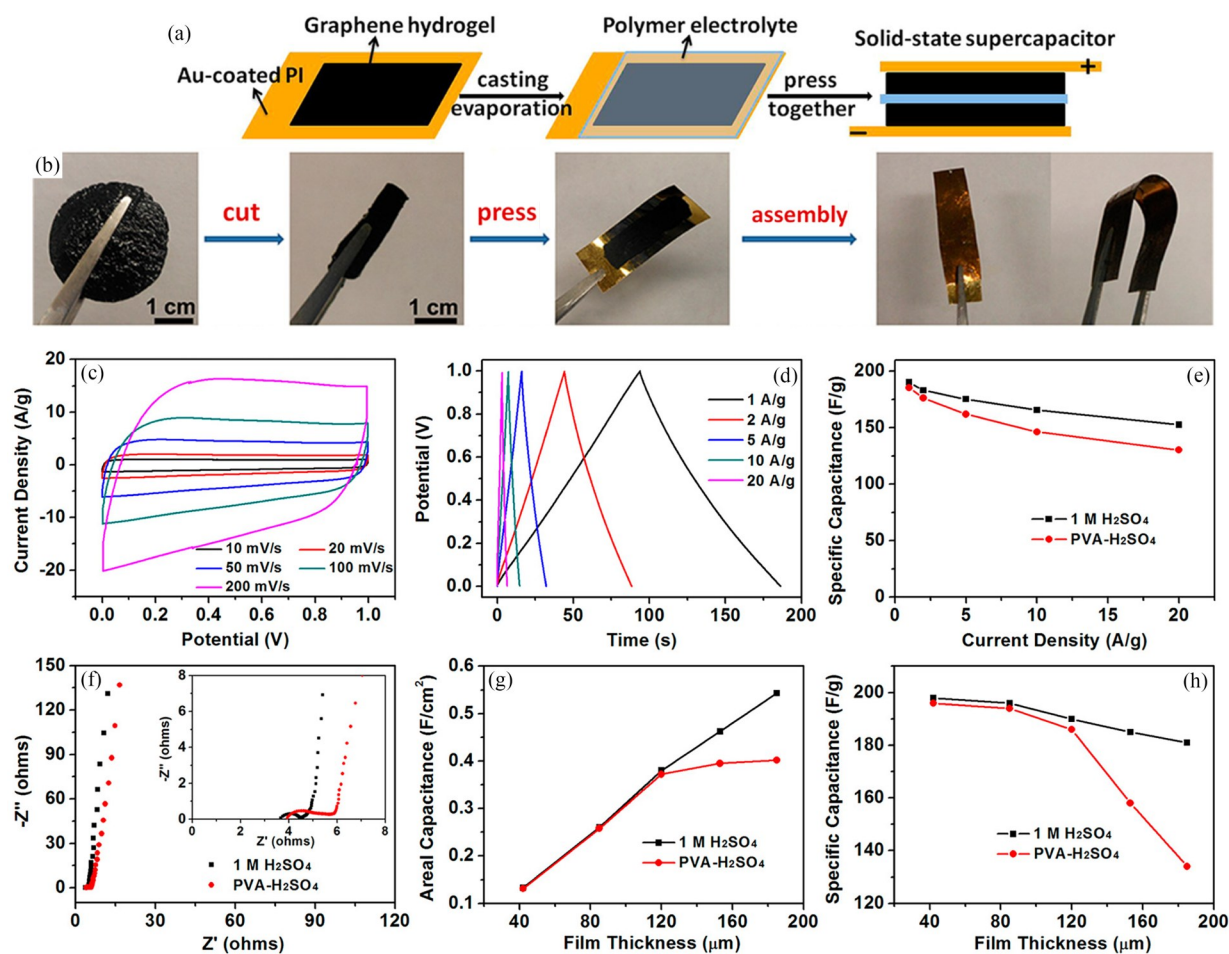


Fig. 3 (a) Schematic diagram and (b) photographs of the fabrication process of flexible solid-state supercapacitors based on graphene hydrogel films. (c) CV and (d) galvanostatic charge/discharge curves of the flexible solid-state device. (e) Comparison of specific capacitances and (f) Nyquist plots of a graphene hydrogel film electrode in H₂SO₄-PVA gel electrolyte and 1 mol/L H₂SO₄ aqueous electrolyte. The inset in (f) shows the magnified high-frequency regions of the Nyquist curves. Thickness dependence of (g) areal capacitance and (h) mass-specific capacitance of a graphene hydrogel film comparing a liquid (1 mol/L H₂SO₄) and a gel (H₂SO₄-PVA) electrolyte at a current density of 1 A/g (Reprinted with permission from Ref.[77]; Copyright (2013) American Chemical Society).

H₂SO₄溶液(分别约为152 F/g和80%的保持率)(图3(e)).这可能是由于固态器件中较高的内阻和电解质扩散速度较慢所导致的(图3(f)).

在液体电解质(1 mol/L H₂SO₄)中,面积比电容相对于电极厚度表现出几乎线性的趋势,但当电极厚度超过120 μm时,在凝胶电解质(H₂SO₄-PVA)中开始饱和,最大面积电容达到402 mF/cm²,出现在约185 μm厚的薄膜中(图3(g)).然而,质量比电容随着液体电解质中的膜厚度而适度下降,并且在饱和膜厚度(约120 μm)之前的凝胶电解质中也表现出类似的趋势,超过该膜厚度,由于凝胶电解质的浸润受限,凝胶电解质器件中的质量比电容会迅速下降(图3(h)).这些研究结果进一步强调了3D石墨烯水凝胶宏观结构的卓越性能,既提供了高导电网络,又为有效的电解质扩散提供了开放的通道,从而实现了卓越的电容性能.这些结果突显了石墨烯水凝胶在电容器领域的潜在应用,特别是在可穿戴电子设备等领域中具有广泛的应用前景.

1.3 复合水凝胶

水凝胶是一种新型材料,具有卓越的导电性和极佳的柔韧性,因此在柔性储能应用中具有巨大潜力.然而,与传统超级电容器相比,其电化学电容储能性能远远不足,无法满足实际工程需求的其中一个主要原因是水凝胶电解质双电层电容的特性受到离子扩散的限制,电容特性无法达到所需水平^[60,62,63].因此,为了设计高性能的柔性电极,可以通过将水凝胶与多种电活性材料结合使用,以实现氧化还原反应的优化和离子传输的增强.将导电性的二维纳米片与聚合物绝缘基质相结合被认为是增强导电水凝胶性能的一种有效策略,因为这样不仅可以作为增强相,还可以保留这些二维纳米片的天然结构和性能优势.石墨烯以其卓越的电化学性能和机械性能成为电子导电水凝胶的理想增强相.然而,目前大多数石墨烯水凝胶是通过水热法还原氧化石墨烯自组装形成的,这可能导致石墨烯水凝胶的亲水性降低,从而影响电解质溶液的浸润.与之不同,新型二维材料MXene可以与三维聚合物网络协同作用^[96-98],从而增强电子导电水凝胶的电化学活性和机械柔韧性,有望成为柔性储能的理想材料^[99-102].

基于上述考虑,通过合理调控Ti₃C₂的性能,

将二维Ti₃C₂纳米片与一维PPy纳米纤维和三维PVA水凝胶基体结合,成功制备出一种具有卓越柔韧性和电化学容量的三元(1D、2D和3D)电子导电水凝胶电极(图4(a))^[9].通过这种独特的多维组件分级设计,实现多孔纳米结构的相互连接,不仅有效抑制了MXene纳米片的堆叠,还促进了电解质溶液在整个网络中的扩散,从而展现出卓越的电容特性和机械性能.如图4(b)和4(c)所示,MXene-PVA水凝胶能够在各种形变条件下保持并恢复其原始形状.所有MXene-PVA水凝胶都表现出弹性线性区域,以及比纯PVA水凝胶高得多的拉伸强度(图4(d)).

为了评估这些纳米结构水凝胶作为超级电容器电极的电化学性能,在1 mol/L H₂SO₄电解质中使用传统的三电极配置进行了CV、EIS和GCD测量.各种MXene浓度的水凝胶电极的完整CV和GCD曲线如图4(e)~4(f)所示.它们呈现出典型的双层电容行为,CV曲线接近矩形.GCD曲线几乎是对称的且线性的,表明MXene-PVA水凝胶在充放电循环过程中发生了高度可逆的法拉第反应.随着扫描速率的增加,CV曲线逐渐偏离矩形,电荷存储机制从电容控制向扩散控制的离子传输转变.低频区EIS图的斜率接近陡峭的垂直线,表明具有良好的电容响应(图4(g)).1 mg/mL MXene水凝胶电极的等效串联电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})分别为1.04和1.75 Ω·cm²,表明低欧姆接触和良好的电荷转移动力学.这是由于水凝胶的互连多孔结构的存在,使得离子能够有效地传输到电活性MXene纳米片.

为了进一步提高MXene水凝胶的电化学性能,引入导电聚合物PPy.PPy能够进一步连接MXene纳米片,实现更有效的电子传输^[103].如图4(h)所示,MXene/PPy-PVA水凝胶与MXene-PVA水凝胶相比,具有更大的操作电位窗口和更出色的可逆氧化还原反应,这是由于赝电容和双层电容的贡献.在1 A/g的电流密度下,MXene/PPy-PVA水凝胶的比电容达到了614 F/g,远高于MXene水凝胶(图4(i)).这是因为,首先,PPy具有卓越的电导率,可以为整个聚合物网络提供电子传输的替代路径.其次,PPy的纳米纤维结构充当连接每个MXene纳米片的导电“桥”,通过促进电荷载流子迁移率来推动电化学反应.第三,PVA水凝胶的微/纳米多孔网络通过在电解

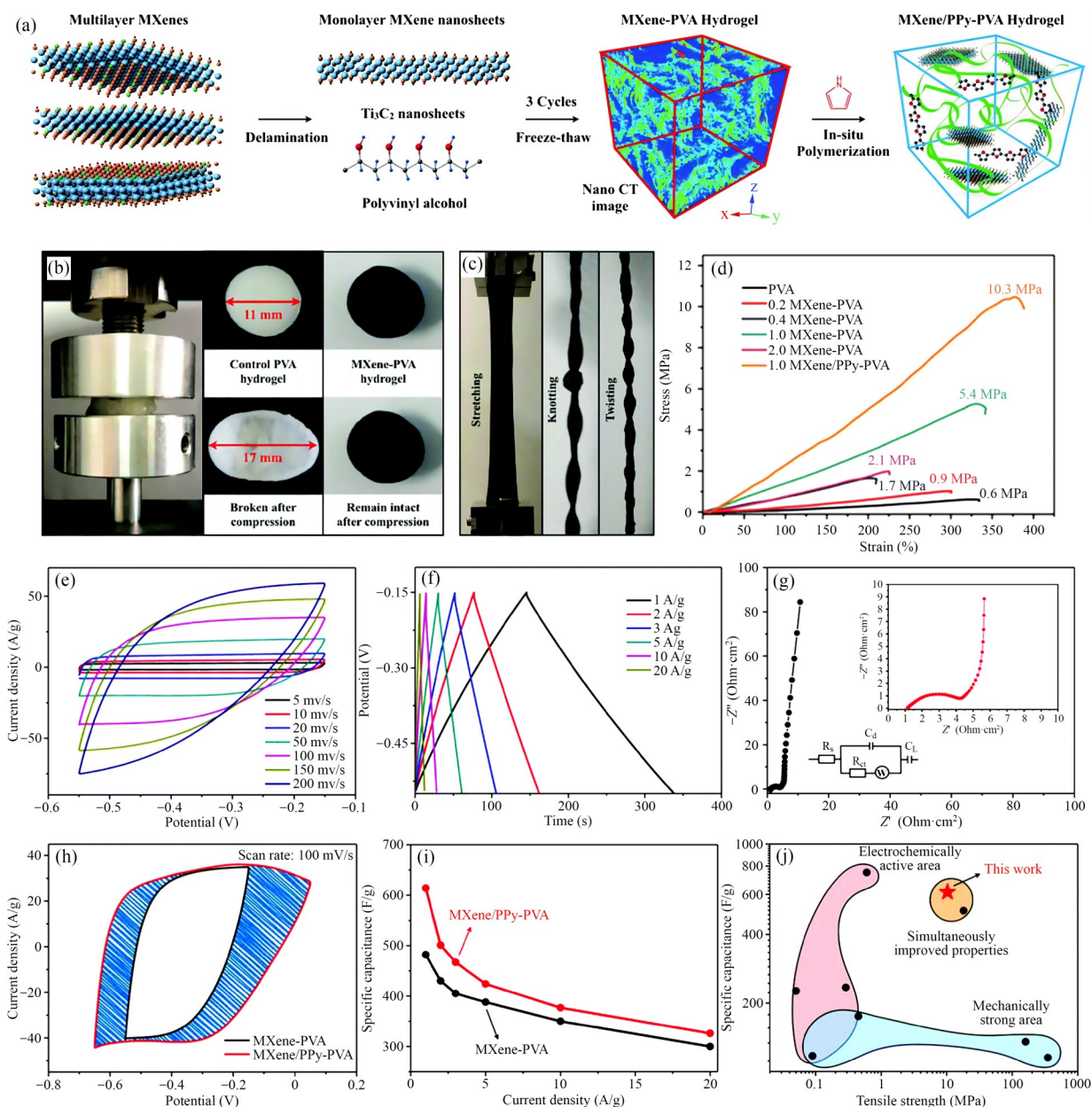


Fig. 4 (a) Schematic illustration of the fabrication of the MXene/PPy-PVA hydrogel. Photographs showing the compressive (b) and tensile (c) properties of MXene-PVA hydrogels. (d) The stress-strain curves of the MXene-PVA hydrogels with different MXene concentrations and the MXene/PPy-PVA hydrogel. Electrochemical characterization of MXene hydrogel electrodes: (e) CV, (f) galvanostatic charge/discharge and (g) EIS curves of 1 mg/cm³ MXene-PVA hydrogel. (h) Comparison of CV curves with MXene-PVA and MXene/PPy-PVA hydrogel at a scan rate of 100 mV/s; (i) Comparison of specific capacitances versus different current densities. (j) Mechanical and electrochemical property comparison of the MXene/PPy-PVA hydrogel to previously reported hydrogel-based electrodes (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright (2020) The Royal Society of Chemistry).

质和电极材料之间提供活性界面来促进离子扩散和交换。此外，水凝胶的亲水性和结构衍生的弹性使电极能够牢固地附着在集流体(亲水性碳布)上，并通过降低电荷和质量扩散电阻来确保稳定和快速的电化学过程。这使得MXene/PPy-PVA水凝胶能够同时保持高电化学性能和卓越的机械性

能(图4(j))。与此不同，由于疏水性 π - π 相互作用，大多数石墨烯水凝胶电极的比电容相对较低(低于300 F/g)。尽管一些导电聚合物(如PANI和PPy)可以在不使用绝缘聚合物基质的情况下直接交联，从而提高电化学性能，但这种水凝胶电极通常过于脆弱(拉伸强度低于0.3 MPa)，并显著限

制了其实际应用. 因此, 电化学性能和机械性能之间存在固有的权衡.

不同于传统的水凝胶构筑方式, 通过新型4D打印(3D打印+时间)构筑方式可高效构筑复合电子导电水凝胶^[104]. 以PEDOT:PSS和MXene为导电基材, 在4D打印技术中, 通过采用简单的热激自组装工艺获得了机械强度增强的交联MXene水凝胶. 该方法制备一系列MXene水凝胶, 包括 Nb_2CT_x 、 $Ti_3C_2T_x$ 和 $Mo_2Ti_2C_3T_x$ 水凝胶. 值得注意的是, 这3种MXene具有不同数量的原子层($n = 1, 2$ 和 3)及其表面上的不同过渡金属(Nb、Ti、Mo), 代表了具有不同结构和性能的MXenes的家族, 该策略具有良好的通用性. 复合水凝胶策略为用于柔性和可拉伸超级电容器设计具有所需纳米结构和平衡性能的水凝胶基电极提供了机会.

电子导电水凝胶是一种潜力巨大的高性能柔性超级电容器材料, 因为它可以提供更大的电极/电解质界面区域, 促进更有效的电化学反应. 此外, 水凝胶的天然柔软性使其成为构建可穿戴电子柔性电极的理想基材. 然而, 目前报道的柔性超级电容器在电化学性能方面仍远远不及传统刚性材料, 同时水凝胶的机械强度和完整性也相对较低, 这限制了它们的实际应用^[105-107]. 因此, 这个领域依然存在挑战.

为了克服这些问题, 研究者一直在积极探索易于操作且高效的制备方法, 以制备高性能的电子导电水凝胶. 事实上, 制备功能性水凝胶是发展柔性超级电容器的关键步骤, 其目的是增加有效的电化学反应, 降低界面处的电荷传输电阻, 同时提高机械耐受度. 此外, 适当对水凝胶进行功能性修饰可以赋予其额外的技术特性, 例如自修复能力、可拉伸性和透明度等. 这些特性也可以用于设计功能性的柔性超级电容器, 从而扩展其应用领域.

2 电子导电水凝胶用于柔性电池电极

电池通常由2个电化学活性电极和离子导电但电子绝缘的电解质组成的^[108,109]. 2个电极具有不同的化学电势, 当连接到外部电路时, 电子从负电势电极流向正电势电极, 离子则通过电解质传出, 以确保整个过程的电荷平衡, 从而使得电

能在整个系统内循环^[110,111]. 当任何一个电极上的氧化还原反应结束时, 电子传输也随之停止^[112]. 根据电池是否可以充电, 可将其分为一次性电池和二次电池. 一次性电池不可充电, 而二次电池可以通过施加相反方向的大电压进行充电^[113]. 锂离子电池(LIB)是目前最成功的二次电池, 可以为从电动汽车到消费电子产品等设备提供动力.

柔性LIB作为可穿戴电子设备的能源供给展现出巨大的潜力. 尽管已经进行了大量的努力, 但尚未开发出成熟商业化的柔性LIB^[114-116]. 制约柔性LIB技术实现的主要因素是开发出具有优异机械性能和可靠电化学性能的柔性电极^[78]. 目前实现柔性锂离子电极的技术障碍包括以下三个方面: (1)用于刚性电池中的传统电极材料与柔性设计不兼容; (2)使用期间离子和电子传导效率低下; (3)机械形变过程中电化学性能下降^[117,118].

电子导电水凝胶具有导电性、柔韧性和多孔性等多种独特性能, 可能成为解决上述问题的替代方案. 具体而言, 电子导电水凝胶作为柔性LIB电极时, 提供了以下优势: 电化学活性材料在三维空间的均匀负载, 足够的空间来容纳锂嵌入或脱出引起的体积膨胀/收缩, 连续的电子和离子传输通路, 以及能够有效抵抗机械变形^[118-120].

多年来, 研究人员已经通过许多不同的方式来设计水凝胶, 以满足柔性LIB电极的各种需求^[121-126]. 表2比较了一些用于柔性LIB的电子导电水凝胶的电化学特性. 如表中所示, 硅(Si)基^[121,122,124,127]和过渡金属氧化物基^[123,125,128]的电子导电水凝胶是LIB的常用材料, 接下来的讨论将重点关注这2种功能性电子导电水凝胶的电化学和物理性质.

2.1 硅基水凝胶

硅(Si)因其具有高理论比容量(4200 mAh/g)、相对丰富的资源、环境友好和有利的工作电压而被认为是一种有前途的LIB负极材料^[121,122]. 尽管Si负极具有上述优势, 但Si的硅吸收锂离子时, 其体积会大幅膨胀, 而在释放锂离子时会收缩. 这种体积变化会导致电池材料的微裂纹和破坏, 最终影响电池的性能和寿命. 为了改善硅基负极材料的电化学性能和赋予电极柔性, 已提出多种策略. 例如: Cui等^[121]采用了原位聚合的方法, 将电子导电水凝胶基质引入硅基负极材料中. 这一方法使硅纳米颗粒均匀嵌入多孔聚合物基质

Table 2 Electrochemical properties of electrically conductive hydrogels for flexible lithium-ion battery.

Electrochemically active nanoparticle	Conductive filler	Hydrogel network or synthesis method	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (cycle numbers)	Coulombic efficiency	Ref.
Si	PANI	Phytic acid	1600 (1 A/g)	90% (5000)	70%	[121]
	PPy/CNT	Phytic acid	1600 (3.3 A/g)	86% (1000)	99.5%	[122]
	Graphene	Hydrothermal	1020 (4 A/g)	80% (140)	53%	[127]
Transition metal oxide	TiO ₂	PEDOT:PSS/CNT	Ammonium persulfate	227 (0.5 mV/s)	77.3%	[125]
	CuO		Chitosan	672 (0.05 A/g)	90% (500)	[128]
	CoO	Graphene	Hydrothermal	1025.8 (0.1 A/g)	63.7%	[123]

中, 并且与 PANI 形成了密切接触, 构建了导电网络. 另一方面, Pope 等采用了一种策略^[129], 他们使用了由聚(环氧乙烷)-羧甲基纤维素水凝胶和石墨烯壳保护的 Si 核心(rGO/gel/Si). 在凝胶干燥时, 水凝胶的体积膨胀导致在 Si 核心内部形

成了空隙空间, 这些空隙空间位于 Si-Si 和 Si-rGO 界面之间, 有效地抑制了硅的体积膨胀^[129].

由 rGO/gel/Si 和 rGO/Si 制成的电极的容量与充电/放电速率的关系如图 5(a) 所示. 与 rGO/Si 样品(48.6%)相比, rGO/gel/Si 样品在高速率下显示

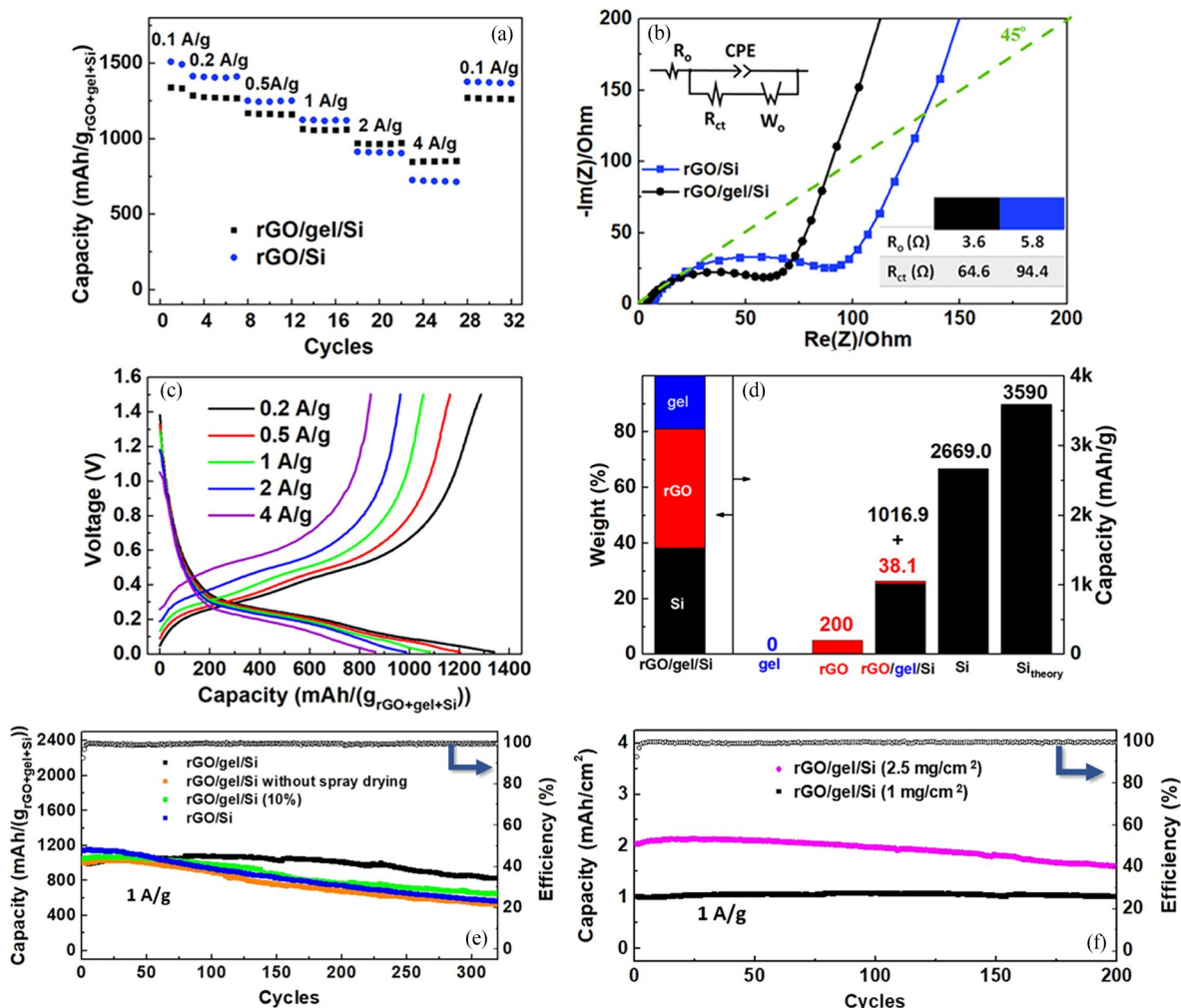


Fig. 5 Electrochemical performance of varying samples: (a) rate capability and (b) Nyquist plots of rGO/Si and rGO/gel/Si, (c) voltage profiles of rGO/gel/Si in terms of capacity at varying current densities, and (d) capacity contribution from varying components to rGO/gel/Si. Electrochemical performance of varying samples: (e) cyclic stability of rGO/Si and rGO/gel/Si prepared at varying conditions and (f) cyclic stability of rGO/gel/Si at varying mass loadings of active materials (Reprinted with permission from Ref.[129]; Copyright (2022) American Chemical Society).

出改进的容量保持率(64.1%), 后者仅从0.1 A/g时的 1333 mAh/(g_{rGO+gel+Si}) 下降到4 A/g时的 854 mAh/(g_{rGO+gel+Si}). 这两个样本的奈奎斯特图如图5(b)所示. 低频区所有直线的斜率均大于45°, 表明偏离了理想的半无限扩散条件, 这可能归因于褶皱rGO骨架的复杂多孔结构引起的额外电容行为. 与rGO/Si相比, rGO/gel/Si显示出更小的半圆, 表明 R_{ct} 更小, 这可以解释高速率下性能的改善. 水凝胶的加入可以通过以下方式改善电子和离子电荷的传输: (i)PEO是众所周知的用于LIB的固体电解质, 其可促进离子传导到芯内的硅或从芯内的Si传导, 以及(ii)将凝胶组分并入喷雾干燥分散体可影响GO/rGO在芯内的分布, 从而导致电子传导rGO的改进的3D网络. 在不同电流密度下, rGO/gel/Si的比容量的电压分布如图5(c)所示, 显示了硅在0.2 A/g下的锂化(放电)和脱锂(充电)过程的典型形状, 平台分别为-0.3~0.01 V和-0.2~0.6 V. 随着电流密度从0.2增加到4 A/g, Si的极化导致脱锂电位的明显增加和锂化电位的降低. rGO/gel/Si活性材料的所有组分的容量贡献如图5(d)所示. Gel、rGO和Si的重量百分比分别为~19 wt%、43 wt%和38 wt%. 在0.1 A/g下形成循环之后, 在1 A/g下测量变化样品的循环稳定性达320个循环. 如图5(e)所示, rGO/gel/Si显示出最佳的循环寿命, 仅从1055 mAh/(g_{rGO+gel+Si})降至862 mAh/(g_{rGO+gel+Si}), 表明当在皱缩的rGO壳和gel/Si核之间设计空隙空间时实现了最佳的长期性能. 对于rGO/gel/Si、未经喷雾干燥的rGO/gel/Si、rGO/gel/Si (10%)和rGO/Si材料, 第一次充电/放电循环的初始库仑效率值分别为75.6%、61.2%、73.8%和69.6%. 偏离100%的初始库仑效率表示在形成初始SEI层的碳/硅结构的锂化时发生不希望的副反应. 相对于未喷雾干燥的材料和没有凝胶的材料, rGO/gel/Si结构的初始库仑效率的提高表明保护性石墨烯壳降低了与电解质直接接触的活性材料的表面积. 将水凝胶的体积增加到40 wt%以上会在rGO框架上引入应力, 导致GO壳的展开或破裂, 因此无法进行测试. 因此, 加入20 wt%的CMC/PEO的rGO/gel/Si形成了表现出最佳电化学性能的优化核心. 即使在活性材料(rGO+gel+Si)的质量负载从1增加到2.5 mg/cm²之后, rGO/gel/Si在200次循环后仍保持约79%的初始容量

(~2.1 mAh/cm²) (图5(f)).

除了使用聚合物包覆硅纳米粒子的方法, 将硅纳米粒子锚定在石墨烯片层表面也被证明是提高硅作为LIB电极时电化学性能的有效方法. Jiang等^[127]采用了自组装的工艺制备了多孔石墨烯水凝胶, 其中包含硅纳米颗粒. 他们在硅纳米颗粒表面形成了极薄的SiO_x层, 以提高硅纳米颗粒在水凝胶基体中的分散性并增强它们与石墨烯纳米片的界面黏附力. 这种Si-石墨烯水凝胶LIB电极在高电流密度下(4 A/g)表现出了稳定的容量(1020 mAh/g)以及出色的长周期循环稳定性(0.1 A/g电流密度下140次循环后容量保持在1640 mAh/g). 这是因为导电水凝胶的连续导电网络使得硅纳米颗粒能够均匀分布并实现电子导通, 从而形成了一个良好连接的柔性LIB电极, 具有卓越的电化学性能.

总的来说, 将硅纳米颗粒锚定在石墨烯片层表面, 通过自组装的方式形成硅-石墨烯水凝胶电极, 是一种有效的策略, 可以显著提高硅作为LIB电极时的性能, 包括容量和循环稳定性. 这种方法充分利用了电子导电水凝胶的导电性质和多孔结构, 为柔性LIB电极的设计和制备提供了新的思路和可能性.

2.2 过渡金属氧化物基水凝胶

过渡金属氧化物的纳米结构由于其高电导率、理论容量和安全储锂的工作电压窗口, 被认为是一种潜力巨大的LIB电极材料^[130,131]. 一项研究由Bao等进行^[125], 他们构建了一种基于CNT(碳纳米管)和导电高分子网络的混合水凝胶体系, 并进一步负载TiO₂纳米颗粒以提高其作为LIB电极的容量. 首先, 他们制备了含有聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)、分散良好的CNT和TiO₂纳米颗粒的均相溶液, 然后加入凝胶剂以形成水凝胶. 这种水凝胶可剥离为独立支撑的薄膜并可切割成不同尺寸和形状来进行电池组装. 水凝胶原位聚合后形成互连的三维结构, 其中CNT对于确保机械强度和柔韧性至关重要, PEDOT:PSS负责电子的有效传输来实现高电导率, 而TiO₂则为了实现高容量和电化学稳定性. 当将TiO₂纳米颗粒掺入PEDOT:PSS/CNT水凝胶中时, CNT贯穿整个结构, 而TiO₂纳米颗粒则嵌入在基体中形成团簇. 通过将理想的负极或正极活性材料与这种CNT-导电聚

合物水凝胶体系耦合,可以很容易地制备具有可靠机械性能的柔性电池.

为了更好地适应由于锂嵌入引起的体积膨胀,研究人员提出使用具有较大内部空间的电化学活性纳米颗粒来制备 LIB 电极.例如, Lu 等^[128]成功制备了一种由空心氧化铜(CuO)和壳聚糖交联的超分子水凝胶电极,表现出了稳定的放电容量(430 mAh/g)并在 500 次循环后仍能保持 90% 的容量.另外,氧化钴(CoO)也被应用于制备 LIB 电极, Jia 等^[123]通过将 CoO 纳米颗粒锚定在石墨烯表面上来形成三维 CoO-石墨烯水凝胶电极,显示出高比容量(1025.8 mAh/g)和优异的倍率性能.

通过将各种活性材料引入到电子导电水凝胶中制备 LIB 电极,得到了复杂结构和独特性质的电极.这些电极具有多孔水凝胶支架,为电化学活性纳米颗粒的剧烈体积变化提供了内部空间,连续的导电网络促进了电子和离子的高效传输,而相互连接和缠绕的聚合物基质则确保了良好的机械稳定性^[132].电子导电水凝胶将各个组分的优势结合起来,为下一代柔性 LIB 提供了具有显著增强的机械和电化学性能的可能性.

3 总结与展望

本综述聚焦于电子导电水凝胶材料在柔性储能系统中的应用,如超级电容器和 LIB 等方面的最新研究进展.从材料设计的角度来看,具有导电、柔软和机械韧性的电子导电水凝胶是构建柔性电子器件的理想材料.选择合适的水凝胶基质和电活性填料,并充分发挥它们之间的协同作用,是提高电子导电水凝胶在柔性储能应用中的关键.目前已经开发了许多策略来制备具有所需特性的水凝胶材料.具体而言,一种有效的方法是通过将导电聚合物或石墨烯复合材料与水凝胶基体相结合,以提高能量存储和功率密度性能.同样,将过渡金属氧化物与水凝胶电解质结合也是一种有吸引力的方法来实现优异的循环稳定性.此外,增加水凝胶内部结构的表面积和孔隙度,并开发出有利于电子转移和离子扩散的导电通路,也是提高超级电容器和电池电化学性能的有效途径.

除了聚合物基质和导电填料的选择,还可以通过控制基质-填料间的相互作用和它们的界面

特性来调整电子导电水凝胶的性能.导电填料的分散和形貌也会影响电子导电水凝胶的电化学和机械性能,进而影响柔性储能设备的实际性能.事实上,建立电子导电水凝胶的结构-性能关系将有助于自下而上地了解这些材料,并通过设计和优化其基本参数以获得所需的性能.

尽管本综述中讨论的研究成果令人瞩目,但柔性储能系统中电子导电水凝胶的研究仍处于早期阶段.在将其推入实际应用之前,制备高性能的电子导电水凝胶仍面临着重大的科学和技术挑战,包括以下几个方面:

(1) 虽然可以将大量电活性材料与水凝胶集成来制备柔性超级电容器和电池,但是仍需要优化电活性材料和水凝胶基质的组成,以平衡其机械和电化学性能.因此,具有优异的能量/功率密度和出色的循环稳定性的高度柔性的储能系统仍然是最需要的.

(2) 柔韧性是选择水凝胶材料用于可穿戴电子应用的重要标准.然而,目前还没有准确的评估方法来精确衡量柔韧性.虽然弯曲和拉伸测试已经被广泛用于表征水凝胶的机械性能,但是在考虑器件的弯曲行为(弯曲角度、时间或半径)时,实验设置和评估电化学性能的标准或度量尺度仍需要建立.

(3) 寻找具有优异电化学和机械性能的新型水凝胶材料仅是发展柔性储能器件的第一步,还需要可靠的构造和结构设计,将所有组件集成为单个单元,进而组装成最终产品.目前,这些柔性储能器件应用于日常电子产品的能力仍然局限于实验室范围内.

(4) 随着未来技术创新朝着电子器件微型化和性能最大化的方向发展,制备轻薄的水凝胶材料以用于柔性微型超级电容器和微型电池的需求越来越大.同时,具有多种功能的微型化电子器件,如光学透明性、生物相容性和自愈性,将是柔性储能器件进一步发展面临的主要挑战.

(5) 测试水凝胶电子导电率的方法通常包括两探针电阻率测量、四探针电阻率测量及电导率计直接测量.四探针法电导率测量最为精确.通过 4 个独立的电极进行测量,能够提供准确的电阻率值,减少了电极接触电阻的影响.二探针法由于电流和电压通过相同的电极传递,电极接触电阻的影响可能更大,因此精度较低.商用电导

率计精度则更低。因此，两探针或四探针方法是测试电子导电水凝胶在干燥状态下的电导率的标准技术。然而，在它们溶胀的状态下，需要考虑溶胀液体的电导率以及导电填料分散和定向状态的变化，使得这种测试方法更加具有挑战性。

(6) 目前柔性超级电容器和锂离子电池的能

量和存储参数远远低于其传统类似物的水平和商业化要求。通过使用功能性导电水凝胶来提高整体电化学性能的努力仍在进行中。此外，迫切需要探索创新的概念和工业生产标准，以实现大规模的电子导电水凝胶制备技术。



作者简介：章炜，男，1987年生。2009年在华侨大学获得工学学士学位，2011、2015年在加拿大滑铁卢大学分别获得硕士、博士学位，同年进入滑铁卢大学开展博士后研究工作，2016年回国进入东南大学工作，现为东南大学材料科学与工程学院副教授。2022年，获英国皇家化学会全球1%高被引学者。主要研究方向：柔性储能材料(锂离子电池、锌离子电池、超级电容器)、可穿戴电子设备(传感器、能量存储设备)、功能水凝胶材料(导电水凝胶、黏附水凝胶、载药水凝胶)和生物仿生材料与界面(仿生结构、仿生界面、仿生系统)。

REFERENCES

- 1 Sangeetha, N. M.; Maitra, U. Supramolecular gels: functions and uses. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34(10), 821–836.
- 2 Johnson, J. A.; Turro, N. J.; Koberstein, J. T.; Mark, J. E. Some hydrogels having novel molecular structures. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(3), 332–337.
- 3 Qiu, Y. Y.; Song, B.; Pezzato, C.; Shen, D. K.; Liu, W. Q.; Zhang, L.; Feng, Y. N.; Guo, Q. H.; Cai, K.; Li, W.; Chen, H. L.; Nguyen, M. T.; Shi, Y.; Cheng, C. Y.; Astumian, R. D.; Li, X. P.; Stoddart, J. F. A precise polyrotaxane synthesizer. *Science*, **2020**, 368(6496), 1247–1253.
- 4 Li, X. Y.; Wang, D. H.; Ran, F. Key approaches and challenges in fabricating advanced flexible zinc-ion batteries with functional hydrogel electrolytes. *Energy Storage Mater.*, **2023**, 56, 351–393.
- 5 Fu, Q. J.; Hao, S. W.; Zhang, X. R.; Zhao, H. N.; Xu, F.; Yang, J. All-round supramolecular zwitterionic hydrogel electrolytes enabling environmentally adaptive dendrite-free aqueous zinc ion capacitors. *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16(3), 1291–1311.
- 6 Zhang, H. D.; Gan, X. T.; Song, Z. P.; Zhou, J. P. Amphoteric cellulose-based double-network hydrogel electrolyte toward ultra-stable Zn anode. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(13), e202217833.
- 7 Chen, P. Y.; Ruan, Q. S.; Nasser, R.; Zhang, H. N.; Xi, X. F.; Xia, H.; Xu, G.; Xie, Q.; Yi, C. J.; Sun, Z. M.; Shahsavan, H.; Zhang, W. Light-fueled hydrogel actuators with controlled deformation and photocatalytic activity. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(34), e2204730.
- 8 Shui, T.; Pan, M. F.; Li, A.; Fan, H. B.; Wu, J. P.; Liu, Q.; Zeng, H. B. Poly(vinyl alcohol) (PVA)-based hydrogel scaffold with isotropic ultratoughness enabled by dynamic amine-catechol interactions. *Chem. Mater.*, **2022**, 34(19), 8613–8628.
- 9 Shui, T.; Pan, M. F.; Lu, Y.; Zhang, J. W.; Liu, Q. X.; Nikrityuk, P. A.; Tang, T.; Liu, Q.; Zeng, H. B. High-efficiency and durable removal of water-in-heavy oil emulsions enabled by delignified and carboxylated basswood with zwitterionic nanohydrogel coatings. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 612, 445–458.
- 10 Xu, G.; Xia, H. A.; Chen, P. Y.; She, W.; Zhang, H. N.; Ma, J.; Ruan, Q. S.; Zhang, W.; Sun, Z. M. Thermochromic hydrogels with dynamic solar modulation and regulatable critical response temperature for energy-saving smart windows. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(5), 2109597.
- 11 Chen, Y.; Ma, J.; Li, D. H.; Zhu, C. X.; Zhang, W.; Miao, C. Y. LaMnO₃ nanocomposite double network hydrogel electrodes with enhanced electrochemical and mechanical performance for flexible supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, **2021**, 888, 161555.
- 12 Cheng, T.; Zhang, Y. Z.; Wang, S.; Chen, Y. L.; Gao, S. Y.; Wang, F.; Lai, W. Y.; Huang, W. Conductive hydrogel-based electrodes and electrolytes for stretchable and self-healable supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(24), 2101303.

- 13 Zhang, W. T.; Guo, F. J.; Mi, H. Y.; Wu, Z. S.; Ji, C. C.; Yang, C. C.; Qiu, J. S. Kinetics-boosted effect enabled by zwitterionic hydrogel electrolyte for highly reversible zinc anode in zinc-ion hybrid micro-supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(40), 2202219.
- 14 Sekine, S.; Ido, Y.; Miyake, T.; Nagamine, K.; Nishizawa, M. Conducting polymer electrodes printed on hydrogel. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(38), 13174–13175.
- 15 Lo, C. Y.; Zhao, Y. S.; Kim, C.; Alsaied, Y.; Khodambashi, R.; Peet, M.; Fisher, R.; Marvi, H.; Berman, S.; Aukes, D.; He, X. M. Highly stretchable self-sensing actuator based on conductive photothermally-responsive hydrogel. *Mater. Today*, **2021**, 50, 35–43.
- 16 You, J. O.; Auguste, D. T. Conductive, physiologically responsive hydrogels. *Langmuir*, **2010**, 26(7), 4607–4612.
- 17 Ferris, C. J.; Panhuis, M. I. H. Conducting bio-materials based on gellan gum hydrogels. *Soft Matter*, **2009**, 5(18), 3430–3437.
- 18 Li, W. W.; Liu, J. A.; Wei, J. N.; Yang, Z. Y.; Ren, C. L.; Li, B. X. Recent progress of conductive hydrogel fibers for flexible electronics: fabrications, applications, and perspectives. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(17), 2213485.
- 19 Zhang, W.; Ma, J.; Zhang, W. J.; Zhang, P. G.; He, W.; Chen, J.; Sun, Z. M. A multidimensional nanostructural design towards electrochemically stable and mechanically strong hydrogel electrodes. *Nanoscale*, **2020**, 12(12), 6637–6643.
- 20 Liao, M. H.; Wan, P. B.; Wen, J. R.; Gong, M.; Wu, X. X.; Wang, Y. G.; Shi, R.; Zhang, L. Q. Wearable, healable, and adhesive epidermal sensors assembled from mussel-inspired conductive hybrid hydrogel framework. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(48), 1703852.
- 21 Han, L.; Lu, X.; Liu, K. Z.; Wang, K. F.; Fang, L. M.; Weng, L. T.; Zhang, H. P.; Tang, Y. H.; Ren, F. Z.; Zhao, C. C.; Sun, G. X.; Liang, R.; Li, Z. J. Mussel-inspired adhesive and tough hydrogel based on nanoclay confined dopamine polymerization. *ACS Nano*, **2017**, 11(3), 2561–2574.
- 22 Li, J. Y.; Ding, Q. L.; Wang, H.; Wu, Z. X.; Gui, X. C.; Li, C. W.; Hu, N.; Tao, K.; Wu, J. Engineering smart composite hydrogels for wearable disease monitoring. *Nano Micro Lett.*, **2023**, 15(1), 1–45.
- 23 Zhang, C. Y.; Nayeem, M. O. G.; Wang, Z. Q.; Pu, X.; Dagdeviren, C.; Wang, Z. L.; Zhang, X. H.; Liu, R. Y. Conductive hydrogels for bioenergy harvesting and self-powered application. *Prog. Mater. Sci.*, **2023**, 138, 101156.
- 24 Gao, W.; Huang, J. Y.; He, J.; Zhou, R. H.; Li, Z. M.; Chen, Z. Y.; Zhang, Y. F.; Pan, C. F. Recent advances in ultrathin materials and their applications in e-skin. *InfoMat*, **2023**, 5(8), e12426.
- 25 Caruso, M. R.; D'Agostino, G.; Milioto, S.; Cavallaro, G.; Lazzara, G. A review on biopolymer-based treatments for consolidation and surface protection of cultural heritage materials. *J. Mater. Sci.*, **2023**, 58, 12954–12975.
- 26 Hu, H.; Tong, Y. W.; He, Y. L. Current insight into enhanced strategies and interaction mechanisms of hydrogel materials for phosphate removal and recovery from wastewater. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 892, 164514.
- 27 Flores-Valenzuela, L. E.; González-Fernández, J. V.; Carranza-Oropeza, M. V. Hydrogel applicability for the industrial effluent treatment: a systematic review and bibliometric analysis. *Polymers*, **2023**, 15(11), 2417.
- 28 Ding, H. J.; Zhong, M. J.; Kim, Y. J.; Pholpabu, P.; Balasubramanian, A.; Hui, C. M.; He, H. K.; Yang, H.; Matyjaszewski, K.; Bettinger, C. J. Biologically derived soft conducting hydrogels using heparin-doped polymer networks. *ACS Nano*, **2014**, 8(5), 4348–4357.
- 29 Guarino, V.; Alvarez-Perez, M. A.; Borriello, A.; Napolitano, T.; Ambrosio, L. Conductive PANi/PEGDA macroporous hydrogels for nerve regeneration. *Adv. Healthc. Mater.*, **2013**, 2(1), 218–227.
- 30 Guo, B. L.; Glavas, L.; Albertsson, A. C. Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38(9), 1263–1286.
- 31 Miguel, F.; Barbosa, F.; Ferreira, F.; Silva, J. C. Electrically conductive hydrogels for articular cartilage tissue engineering. *Gels*, **2022**, 8(11), 710.
- 32 Chen, Y.; Wang, X.; Tao, S.; Wang, Q.; Ma, P. Q.; Li, Z. B.; Wu, Y. L.; Li, D. W. Research advances in smart responsive-hydrogel dressings with potential clinical diabetic wound healing properties. *Mil. Med. Res.*, **2023**, 10(1), 1–24.
- 33 Lv, Q. Y.; Li, X. Y.; Tian, X.; Fu, D. A.; Liu, H. A.; Liu, J. A.; Song, Y.; Cai, B.; Wang, J. A.; Su, Q. F.; Chen, W.; Zou, M. Z.; Xiao, F.; Wang, S. A.; Wang, Z.; Wang, L. A degradable and biocompatible supercapacitor implant based on functional sericin hydrogel electrode. *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(16), 2203814.
- 34 Yang, R. X.; Chen, X. Y.; Zheng, Y.; Chen, K. Q.; Zeng, W. S.; Wu, X. Recent advances in the 3D printing of electrically conductive hydrogels for flexible electronics. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(14), 5380–5399.
- 35 Zheng, B. H.; Zhou, H. W.; Wang, Z.; Gao, Y.; Zhao, G. X.; Zhang, H. L.; Jin, X. L.; Liu, H. B.; Qin, Z. H.; Chen, W. X.; Ma, A. J.; Zhao, W. F.; Wu, Y. P. Fishing net-inspired multiscale ionic organohydrogels with outstanding mechanical robustness for flexible electronic devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(28), 2213501.

- 36 Li, L.; Meng, J. A.; Zhang, M. T.; Liu, T. X.; Zhang, C. Recent advances in conductive polymer hydrogel composites and nanocomposites for flexible electrochemical supercapacitors. *Chem. Commun.*, **2022**, 58(2), 185–207.
- 37 Winter, M.; Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.*, **2004**, 104(10), 4245–4270.
- 38 Wang, Y. G.; Song, Y. F.; Xia, Y. Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(21), 5925–5950.
- 39 Shen, Y. L.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. J.; Gu, L.; Zhao, X. Y.; Shen, X. D. A pyrite iron disulfide cathode with a copper current collector for high-energy reversible magnesium-ion storage. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(41), e2103881.
- 40 Liu, X. W.; Chen, C.; He, Q.; Kong, Q.; Blackwood, D.; Li, N.; Yu, L.; Chen, J. Self-supported transition metal-based nanoarrays for efficient energy storage. *Chem. Rec.*, **2022**, 22(10), e202100294.
- 41 Wang, Y. N.; Jiang, J. Y.; Liu, X. X.; Liu, X. Q.; Xiang, Y.; Wu, R.; Chen, Y.; Chen, J. S. Local confinement and alloy/dealloy activation of Sn-Cu nanoarrays for high-performance lithium-ion battery. *Electrochim. Acta*, **2020**, 336, 135690.
- 42 Cao, X.; You, Y. Y.; Sha, D. W.; Xia, H. A.; Wang, H.; Zhang, J.; Hu, R. X.; Wei, Y. C.; Bao, Z. H.; Xu, Y.; Pan, L.; Lu, C. J.; He, W.; Zhou, M.; Sun, Z. M. Ultralong cycle life for deep potassium storage enabled by BiOCl/MXene van der Waals heterostructures. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(34), 2303275.
- 43 Sha, D.; You, Y. R.; Hu, R.; Cao, X.; Wei, Y. C.; Zhang, H.; Pan, L.; Sun, Z. M. Comprehensively understanding the role of anion vacancies on K-ion storage: a case study of Se-vacancy-engineered VSe₂. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(15), 2211311.
- 44 Liu, X. X.; He, Q. A.; Xiao, S. H.; Li, X. R.; Chang, L.; Xiang, Y.; Hu, K.; Niu, X. B.; Wu, R.; Chen, J. S. Realizing efficient overall water splitting by tuning the cobalt content in self-supported Ni_x-co_y-P microarrays. *ChemElectroChem*, **2021**, 8(7), 1307–1315.
- 45 Jiang, J. Y.; Liu, X.; Han, J. Y.; Hu, K.; Chen, J. Self-supported sheets-on-wire CuO@Ni(OH)₂/Zn(OH)₂ nanoarrays for high-performance flexible quasi-solid-state supercapacitor. *Processes*, **2021**, 9(4), 680.
- 46 Liu, X. X.; Wu, R.; Wang, Y.; Xiao, S. H.; He, Q.; Xiao, B. N.; Blackwood, D. J.; Chen, J. S. Self-supported core/shell Co₃O₄@Ni₃S₂ nanowires for high-performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **2019**, 311, 221–229.
- 47 Wu, F. S.; Hu, P. Y.; Hu, F. Y.; Tian, Z. H.; Tang, J. W.; Zhang, P. G.; Pan, L.; Barsoum, M. W.; Cai, L. Z.; Sun, Z. M. Multifunctional MXene/C aerogels for enhanced microwave absorption and thermal insulation. *Nano Micro Lett.*, **2023**, 15(1), 194.
- 48 Shao, Z. P.; Cheng, S. T.; Zhang, Y. X.; Guo, H. Z.; Cui, X. S.; Sun, Z. H.; Liu, Y. P.; Wu, Y.; Cui, P.; Fu, J. C.; Su, Q.; Xie, E. Q. Wearable and fully biocompatible all-in-one structured “Paper-like” zinc ion battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(29), 34349–34356.
- 49 Yu, K. Q.; Ji, X. Z.; Yuan, T. Y.; Cheng, Y.; Li, J. J.; Hu, X. Y.; Liu, Z. F.; Zhou, X. A.; Fang, L. Robust jumping actuator with a shrimp-shell architecture. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(44), 2104558.
- 50 Wang, L. Y.; Yang, Y.; Chen, Y. H.; Majidi, C.; Iida, F.; Askounis, E.; Pei, Q. B. Controllable and reversible tuning of material rigidity for robot applications. *Mater. Today*, **2018**, 21(5), 563–576.
- 51 Liu, Z. F.; Fang, S.; Moura, F. A.; Ding, J. N.; Jiang, N.; Di, J.; Zhang, M.; Lepró, X.; Galvão, D. S.; Haines, C. S.; Yuan, N. Y.; Yin, S. G.; Lee, D. W.; Wang, R.; Wang, H. Y.; Lv, W.; Dong, C.; Zhang, R. C.; Chen, M. J.; Yin, Q.; Chong, Y. T.; Zhang, R.; Wang, X.; Lima, M. D.; Ovalle-Robles, R.; Qian, D.; Lu, H.; Baughman, R. H. Hierarchically buckled sheath-core fibers for superelastic electronics, sensors, and muscles. *Science*, **2015**, 349 (6246), 400–404.
- 52 Zhu, Y. E.; Peng, L. L.; Fang, Z. W.; Yan, C. S.; Zhang, X. A.; Yu, G. H. Structural engineering of 2D nanomaterials for energy storage and catalysis. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(15), 1706347.
- 53 Shi, Y.; Yu, G. H. Designing hierarchically nanostructured conductive polymer gels for electrochemical energy storage and conversion. *Chem. Mater.*, **2016**, 28(8), 2466–2477.
- 54 Yin, X. D.; Zheng, W.; Tang, H. F.; Zhang, P. G.; Sun, Z. M. Novel 2D/2D 1T-MoS₂/Ti₃C₂T₂ heterostructures for high-voltage symmetric supercapacitors. *Nanoscale*, **2023**, 15(24), 10437–10446.
- 55 Lee, G.; Kang, S. K.; Won, S. M.; Gutruf, P.; Jeong, Y. R.; Koo, J.; Lee, S. S.; Rogers, J. A.; Ha, J. S. Fully biodegradable microsupercapacitor for power storage in transient electronics. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(18), 1700157.
- 56 Zheng, S. H.; Wang, H.; Das, P.; Zhang, Y.; Cao, Y. X.; Ma, J. X.; Liu, S. F.; Wu, Z. S. Multitasking MXene inks enable high-performance printable microelectrochemical energy storage devices for all-flexible self-powered integrated systems. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(10), 2005449.
- 57 Chen, C. R.; Qin, H. L.; Cong, H. P.; Yu, S. H. A highly stretchable and real-time healable supercapacitor. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(19), 1900573.

- 58 Zhang, H. N.; Chen, P. Y.; Xia, H.; Xu, G.; Wang, Y. P.; Zhang, T. F.; Sun, W. W.; Turgunov, M.; Zhang, W.; Sun, Z. M. An integrated self-healing anode assembled *via* dynamic encapsulation of liquid metal with a 3D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ network for enhanced lithium storage. *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(12), 5240–5250.
- 59 Zha, W. W.; Ruan, Q. S.; Kong, L. Q.; Xi, X. F.; Ali Turgunov, M.; Zhang, W.; Chang, K.; Sun, Z. M. A suspension-mimicking hydrogel-based n-type polymer photocathode for solar-driven water splitting. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2022**, 3(5), 100863.
- 60 Chee, W.; Lim, H.; Zainal, Z.; Huang, N.; Harrison, I.; Andou, Y. Flexible graphene-based supercapacitors: a review. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 4153–4172.
- 61 Conway, B. E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138(6), 1539.
- 62 Hall, P. J.; Mirzaeian, M.; Isobel Fletcher, S.; Sillars, F. B.; Rennie, A. J. R.; Shitta-Bey, G. O.; Wilson, G.; Cruden, A.; Carter, R. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3(9), 1238–1251.
- 63 Liu, Q.; Nayfeh, O.; Nayfeh, M. H.; Yau, S. T. Flexible supercapacitor sheets based on hybrid nanocomposite materials. *Nano Energy*, **2013**, 2(1), 133–137.
- 64 Yang, Z. B.; Deng, J. E.; Chen, X. L.; Ren, J.; Peng, H. S. A highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(50), 13453–13457.
- 65 Yu, C. J.; Masarapu, C.; Rong, J. P.; Wei, B. Q.; Jiang, H. Q. Stretchable supercapacitors based on buckled single-walled carbon-nanotube macrofilms. *Adv. Mater.*, **2009**, 21(47), 4793–4797.
- 66 Ghosh, D.; Das, C. K. Hydrothermal growth of hierarchical Ni_3S_2 and Co_3S_4 on a reduced graphene oxide hydrogel@Ni foam: a high-energy-density aqueous asymmetric supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(2), 1122–1131.
- 67 Hu, L. B.; Pasta, M.; La Mantia, F.; Cui, L. F.; Jeong, S.; Deshazer, H. D.; Choi, J. W.; Han, S. M.; Cui, Y. Stretchable, porous, and conductive energy textiles. *Nano Lett.*, **2010**, 10(2), 708–714.
- 68 Armelin, E.; Pérez-Madrigal, M. M.; Alemán, C.; Díaz, D. D. Current status and challenges of biohydrogels for applications as supercapacitors and secondary batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(23), 8952–8968.
- 69 Shi, Y.; Pan, L. J.; Liu, B. R.; Wang, Y. Q.; Cui, Y.; Bao, Z. N.; Yu, G. H. Nanostructured conductive polypyrrole hydrogels as high-performance, flexible supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(17), 6086–6091.
- 70 Shown, I.; Ganguly, A.; Chen, L. C.; Chen, K. H. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. *Energy Sci. Eng.*, **2015**, 3(1), 2–26.
- 71 Zeng, S.; Chen, H. Y.; Cai, F.; Kang, Y. R.; Chen, M. H.; Li, Q. W. Electrochemical fabrication of carbon nanotube/polyaniline hydrogel film for all-solid-state flexible supercapacitor with high areal capacitance. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(47), 23864–23870.
- 72 Li, W. W.; Lu, H.; Zhang, N.; Ma, M. M. Enhancing the properties of conductive polymer hydrogels by freeze-thaw cycles for high-performance flexible supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(23), 20142–20149.
- 73 Wang, K.; Zhang, X.; Li, C.; Sun, X. Z.; Meng, Q. H.; Ma, Y. W.; Wei, Z. X. Chemically crosslinked hydrogel film leads to integrated flexible supercapacitors with superior performance. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(45), 7451–7457.
- 74 Zhang, L.; Shi, G. Q. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(34), 17206–17212.
- 75 Wu, Y.; Liu, S.; Zhao, K.; Yuan, H.; Lv, K.; Ye, G. Facile synthesis of 3D graphene hydrogel/carbon nanofibers composites for supercapacitor electrode. *ECS Solid State Lett.*, **2015**, 4(12), M23–M25.
- 76 Xu, Y. X.; Lin, Z. Y.; Huang, X. Q.; Wang, Y.; Huang, Y.; Duan, X. F. Functionalized graphene hydrogel-based high-performance supercapacitors. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(40), 5779–5784.
- 77 Xu, Y. X.; Lin, Z. Y.; Huang, X. Q.; Liu, Y. A.; Huang, Y.; Duan, X. F. Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films. *ACS Nano*, **2013**, 7(5), 4042–4049.
- 78 Chen, P.; Yang, J. J.; Li, S. S.; Wang, Z.; Xiao, T. Y.; Qian, Y. H.; Yu, S. H. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor. *Nano Energy*, **2013**, 2(2), 249–256.
- 79 Wang, Y. F.; Yang, X. W.; Pandolfo, A. G.; Ding, J. E.; Li, D. High-rate and high-volumetric capacitance of compact graphene-polyaniline hydrogel electrodes. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6(11), 1600185.
- 80 Mao, L.; Guan, C.; Huang, X. L.; Ke, Q. Q.; Zhang, Y.; Wang, J. 3D graphene-nickel hydroxide hydrogel electrode for high-performance supercapacitor. *Electrochim. Acta*, **2016**, 196, 653–660.
- 81 Yang, Y. Y.; Liang, Y. R.; Zhang, Y. D.; Zhang, Z. Y.; Li, Z. M.; Hu, Z. A. Three-dimensional graphene hydrogel supported ultrafine RuO_2 nanoparticles for supercapacitor electrodes. *New J. Chem.*, **2015**, 39(5), 4035–4040.

- 82 Zhang, H.; Xie, A. J.; Wang, C. P.; Wang, H. S.; Shen, Y. H.; Tian, X. Y. Bifunctional reduced graphene oxide/V₂O₅ composite hydrogel: fabrication, high performance as electromagnetic wave absorbent and supercapacitor. *ChemPhysChem*, **2014**, 15(2), 366–373.
- 83 Pattanauwat, P.; Aht-ong, D. Controllable morphology of polypyrrole wrapped graphene hydrogel framework composites via cyclic voltammetry with aiding of poly(sodium 4-styrene sulfonate) for the flexible supercapacitor electrode. *Electrochim. Acta*, **2017**, 224, 149–160.
- 84 Zhang, N. S.; Fu, C. P.; Liu, D.; Li, Y. L.; Zhou, H. H.; Kuang, Y. F. Three-dimensional pompon-like MnO₂/graphene hydrogel composite for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, **2016**, 210, 804–811.
- 85 Pattanauwat, P.; Aht-Ong, D. One-step method to fabricate the highly porous layer of poly(pyrrole/(3,4-ethylenedioxythiophene)/) wrapped graphene hydrogel composite electrode for the flexible supercapacitor. *Mater. Lett.*, **2016**, 184, 60–64.
- 86 Xiang, X.; Zhang, W. J.; Yang, Z. P.; Zhang, Y. Y.; Zhang, H. J.; Zhang, H.; Guo, H. T.; Zhang, X. T.; Li, Q. W. Smart and flexible supercapacitor based on a porous carbon nanotube film and polyaniline hydrogel. *RSC Adv.*, **2016**, 6(30), 24946–24951.
- 87 Pan, L. J.; Yu, G. H.; Zhai, D. Y.; Lee, H. R.; Zhao, W. T.; Liu, N.; Wang, H. L.; Tee, B. C. K.; Shi, Y.; Cui, Y.; Bao, Z. N. Hierarchical nanostructured conducting polymer hydrogel with high electrochemical activity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2012**, 109(24), 9287–9292.
- 88 Hao, G. P.; Hippauf, F.; Oschatz, M.; Wisser, F. M.; Leifert, A.; Nickel, W.; Mohamed-Noriega, N.; Zheng, Z. K.; Kaskel, S. Stretchable and semitransparent conductive hybrid hydrogels for flexible supercapacitors. *ACS Nano*, **2014**, 8(7), 7138–7146.
- 89 Li, W. W.; Gao, F. X.; Wang, X. Q.; Zhang, N.; Ma, M. M. Strong and robust polyaniline-based supramolecular hydrogels for flexible supercapacitors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(32), 9196–9201.
- 90 Luan, V. H.; Tien, H. N.; Hoa, L. T.; Hien, N. T. M.; Oh, E. S.; Chung, J.; Kim, E. J.; Choi, W. M.; Kong, B. S.; Hur, S. H. Synthesis of a highly conductive and large surface area graphene oxide hydrogel and its use in a supercapacitor. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(2), 208–211.
- 91 Zhang, Z. Y.; Xiao, F.; Guo, Y. L.; Wang, S.; Liu, Y. Q. One-pot self-assembled three-dimensional TiO₂-graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(6), 2227–2233.
- 92 Ghosh, S.; Inganäs, O. Conducting polymer hydrogels as 3D electrodes: applications for supercapacitors. *Adv. Mater.*, **1999**, 11(14), 1214–1218.
- 93 Li, W.; Li, X. F.; Zhang, X. T.; Wu, J.; Tian, X. H.; Zeng, M. J.; Qu, J.; Yu, Z. Z. Flexible poly(vinyl alcohol)-polyaniline hydrogel film with vertically aligned channels for an integrated and self-healable supercapacitor. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, 3(9), 9408–9416.
- 94 Sun, K. J.; Feng, E. K.; Zhao, G. H.; Peng, H.; Wei, G. G.; Lv, Y. Y.; Ma, G. F. A single robust hydrogel film based integrated flexible supercapacitor. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(1), 165–173.
- 95 Xu, Y. X.; Sheng, K. X.; Li, C.; Shi, G. Q. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, **2010**, 4(7), 4324–4330.
- 96 Hu, F. Y.; Wang, X. H.; Niu, H. H.; Zhang, S.; Fan, B. B.; Zhang, R. Synthesis and electromagnetic wave absorption of novel Mo₂TiC₂T_x MXene with diverse etching methods. *J. Mater. Sci.*, **2022**, 57(16), 7849–7862.
- 97 Hu, F. Y.; Zhang, F.; Wang, X. H.; Li, Y. Y.; Wang, H. L.; Zhang, R.; Li, H. X.; Fan, B. B. Ultrabroad band microwave absorption from hierarchical MoO₃/TiO₂/Mo₂TiC₂T_x hybrids via annealing treatment. *J. Adv. Ceram.*, **2022**, 11(9), 1466–1478.
- 98 Wang, X. H.; Bao, S.; Hu, F. Y.; Shang, S. Y.; Chen, Y. Q.; Zhao, N.; Zhang, R.; Zhao, B.; Fan, B. B. The effect of honeycomb pore size on the electromagnetic interference shielding performance of multifunctional 3D honeycomb-like Ag/Ti₃C₂T_x hybrid structures. *Ceram. Int.*, **2022**, 48(12), 16892–16900.
- 99 Bao, Z. H.; Lu, C. J.; Cao, X.; Zhang, P. G.; Yang, L.; Zhang, H.; Sha, D. W.; He, W.; Zhang, W.; Pan, L.; Sun, Z. M. Role of MXene surface terminations in electrochemical energy storage: a review. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, 32(9), 2648–2658.
- 100 Shang, S. Y.; Zhao, N.; Chen, Y. Q.; Wang, X. H.; Hu, F. Y.; Fan, B. B.; Zhao, B. A.; Lu, H. X.; Wang, H. L.; Zhang, R. Ti₃C₂T_x/rGO aerogel towards high electromagnetic wave absorption and thermal resistance. *CrystEngComm*, **2022**, 24(25), 4556–4563.
- 101 Hu, R.; Sha, D.; Cao, X.; Lu, C. J.; Wei, Y. C.; Pan, L.; Sun, Z. M. Anchoring metal-organic framework-derived ZnTe@C onto elastic Ti₃C₂T_x MXene with 0D/2D dual confinement for ultrastable potassium-ion storage. *Adv. Energy Mater.* **2022**, 12(47), 2203118.

- 102 Qiao, J. Y.; Kong, L. Q.; Xu, S. K.; Lin, K. X.; He, W.; Ni, M.; Ruan, Q. S.; Zhang, P. G.; Liu, Y.; Zhang, W.; Pan, L.; Sun, Z. M. Research progress of MXene-based catalysts for electrochemical water-splitting and metal-air batteries. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 43, 509–530.
- 103 Wu, F. S.; Tian, Z. H.; Hu, P. Y.; Tang, J. W.; Xu, X. Q.; Pan, L.; Liu, J.; Zhang, P. G.; Sun, Z. M. Lightweight and flexible PAN@PP/MXene films with outstanding electromagnetic interference shielding and Joule heating performance. *Nanoscale*, **2022**, 14(48), 18133–18142.
- 104 Li, K.; Zhao, J.; Zhussupbekova, A.; Shuck, C. E.; Hughes, L.; Dong, Y. Y.; Barwich, S.; Vaesen, S.; Shvets, I. V.; Möbius, M.; Schmitt, W.; Gogotsi, Y.; Nicolosi, V. 4D printing of MXene hydrogels for high-efficiency pseudocapacitive energy storage. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 6884.
- 105 Wang, G. P.; Zhang, L.; Zhang, J. J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(2), 797–828.
- 106 Choudhury, N. A.; Sampath, S.; Shukla, A. K. Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview. *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2(1), 55–67.
- 107 Huang, Y.; Li, H. F.; Wang, Z. F.; Zhu, M. S.; Pei, Z. X.; Xue, Q.; Huang, Y.; Zhi, C. Y. Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. *Nano Energy*, **2016**, 22, 422–438.
- 108 He, W.; Fan, Z. X.; Huang, Z. Q.; Liu, X. Y.; Qian, J. C.; Ni, M.; Zhang, P. G.; Hu, L. F.; Sun, Z. M. A Li⁺ and PANI co-intercalation strategy for hydrated V₂O₅ to enhance zinc ion storage performance. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(36), 18962–18971.
- 109 Cao, X.; Xia, H. A.; Zhao, X. Y. Toward dendrite-free alkaline zinc-based rechargeable batteries: a minireview. *Funct. Mater. Lett.*, **2019**, 12(5), 1930004.
- 110 Shen, Y. L.; Wang, Y. J.; Miao, Y. C.; Li, Q. A.; Zhao, X. Y.; Shen, X. D. Anion-incorporated Mg-ion solvation modulation enables fast magnesium storage kinetics of conversion-type cathode materials. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(19), 2208289.
- 111 Shen, Y. L.; Wang, Y. J.; Miao, Y. C.; Yang, M.; Zhao, X. Y.; Shen, X. D. High-energy interlayer-expanded copper sulfide cathode material in non-corrosive electrolyte for rechargeable magnesium batteries. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(4), e1905524.
- 112 Xue, M.; Cao, M. F.; Xu, C. Y.; Xiao, D. W.; Zhang, X. G. EQCM investigation of a dual-doped polymer electrode for Li-ion batteries with improved reversible capacity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(22), 25584–25591.
- 113 Zhang, H. N.; Ren, M. X.; Jiang, W.; Yao, J.; Pan, L. M.; Yang, J. Hierarchical Sb₂S₃@m-Ti₃C₂T_x composite anode with enhanced Na-ion storage properties. *J. Alloys Compd.*, **2021**, 887, 161318.
- 114 Yu, G. X.; Wang, Y. P.; Li, K.; Chen, D. M.; Qin, L. G.; Xu, H.; Chen, J.; Zhang, W.; Zhang, P. G.; Sun, Z. M. Solution-processable Li₁₀GeP₂S₁₂ solid electrolyte for a composite electrode in all-solid-state lithium batteries. *Sustainable Energy Fuels*, **2021**, 5(4), 1211–1221.
- 115 Pan, L.; Sun, S.; Yu, G. X.; Liu, X. X.; Feng, S. F.; Zhang, W.; Turgunov, M.; Wang, Y. P.; Sun, Z. M. Stabilizing solid electrolyte/Li interface via polymer-in-salt artificial protection layer for high-rate and stable lithium metal batteries. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 449, 137682.
- 116 Yang, M.; Chen, R.; Shen, Y. L.; Zhao, X. Y.; Shen, X. D. A high-energy aqueous manganese-metal hydride hybrid battery. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(38), 2001106.
- 117 Gwon, H.; Hong, J.; Kim, H.; Seo, D. H.; Jeon, S.; Kang, K. Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(2), 538–551.
- 118 Zhou, G. M.; Li, F.; Cheng, H. M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(4), 1307–1338.
- 119 Cheng, J. L.; Gu, G. F.; Ni, W.; Guan, Q.; Li, Y. C.; Wang, B. Graphene oxide hydrogel as a restricted-area nanoreactor for synthesis of 3D graphene-supported ultrafine TiO₂ nanorod nanocomposites for high-rate lithium-ion battery anodes. *Nanotechnology*, **2017**, 28(30), 305401.
- 120 Liu, Q. C.; Xu, J. J.; Xu, D.; Zhang, X. B. Flexible lithium-oxygen battery based on a recoverable cathode. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7892.
- 121 Wu, H.; Yu, G. H.; Pan, L. J.; Liu, N.; McDowell, M. T.; Bao, Z. N.; Cui, Y. Stable Li-ion battery anodes by *in situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1943.
- 122 Liu, B. R.; Soares, P.; Checkles, C.; Zhao, Y.; Yu, G. H. Three-dimensional hierarchical ternary nanostructures for high-performance Li-ion battery anodes. *Nano Lett.*, **2013**, 13(7), 3414–3419.

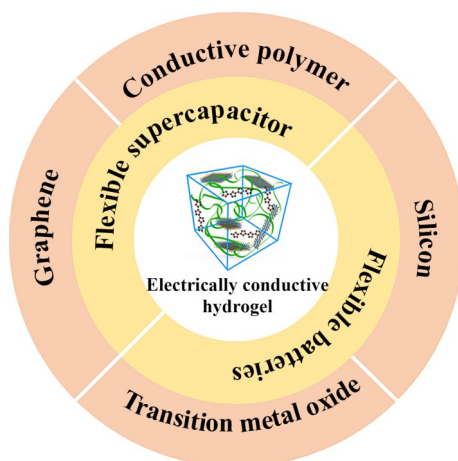
- 123 Zhang, M.; Wang, Y.; Jia, M. Q. Three-dimensional reduced graphene oxides hydrogel anchored with ultrafine CoO nanoparticles as anode for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2014**, 129, 425–432.
- 124 Liu, J.; Zhang, Q.; Wu, Z. Y.; Wu, J. H.; Li, J. T.; Huang, L.; Sun, S. G. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(48), 6386–6389.
- 125 Chen, Z.; To, J. W. F.; Wang, C.; Lu, Z. D.; Liu, N.; Chortos, A.; Pan, L. J.; Wei, F.; Cui, Y.; Bao, Z. N. A three-dimensionally interconnected carbon nanotube-conducting polymer hydrogel network for high-performance flexible battery electrodes. *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4(12), 1400207.
- 126 Zhou, T.; Gao, X. P.; Dong, B.; Sun, N.; Zheng, L. Q. Poly(ionic liquid) hydrogels exhibiting superior mechanical and electrochemical properties as flexible electrolytes. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(3), 1112–1118.
- 127 Bai, X. J.; Yu, Y. Y.; Kung, H. H.; Wang, B.; Jiang, J. M. Si@SiO₂/graphene hydrogel composite anode for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, **2016**, 306, 42–48.
- 128 Lyu, F. C.; Yu, S. C.; Li, M. C.; Wang, Z. Y.; Nan, B.; Wu, S. F.; Cao, L. J.; Sun, Z. F.; Yang, M. Y.; Wang, W. X.; Shang, C. Q.; Lu, Z. G. Supramolecular hydrogel directed self-assembly of C- and N-doped hollow CuO as high-performance anode materials for Li-ion batteries. *Chem. Commun.*, **2017**, 53(13), 2138–2141.
- 129 She, Z. M.; Uceda, M.; Pope, M. A. Encapsulating a responsive hydrogel core for void space modulation in high-stability graphene-wrapped silicon anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(8), 10363–10372.
- 130 Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(16), 2930–2946.
- 131 Cheng, F. Y.; Liang, J.; Tao, Z. L.; Chen, J. Functional materials for rechargeable batteries. *Adv. Mater.*, **2011**, 23(15), 1695–1715.
- 132 Xia, H.; Xu, G.; Cao, X.; Miao, C. Y.; Zhang, H. N.; Chen, P. Y.; Zhou, Y.; Zhang, W.; Sun, Z. M. Single-ion-conducting hydrogel electrolytes based on slide-ring pseudo-polyrotaxane for ultralong-cycling flexible zinc-ion batteries. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(36), e2301996.

Review

Research Progress on the Application of Electrically Conductive Hydrogel Electrodes in Flexible Energy Storage Systems

Wei Zhang*, Huan Xia, Peng-yu Chen, Xin Cao, Han-ning Zhang, Qian Xie, Cheng-jie Yi, Gang Xu
(School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211102)

Abstract Electrically conductive hydrogels (ECHs) represent a novel class of hydrogels that combine conductive materials with a hydrogel matrix. They exhibit high electrical conductivity, excellent flexibility, and ease of



* Corresponding author: Wei Zhang, E-mail: w69zhang@seu.edu.cn

structural modulation, thereby offering promising prospects in fields such as flexible supercapacitors and batteries. Various ECHs electrodes have been developed to date for the fabrication of flexible energy storage devices with outstanding mechanical and electrochemical performance. This review summarizes recent advancements in ECHs electrodes for flexible supercapacitors and batteries, discusses key factors for enhancing their performance in flexible energy storage applications, outlines the synergistic effects between the hydrogel matrix and electroactive fillers in ECHs electrodes, and systematically introduces flexible supercapacitors based on conductive polymer hydrogels, graphene hydrogels, and composite hydrogel electrodes. Additionally, it presents flexible lithium-ion batteries employing silicon-based hydrogels and transition metal oxide hydrogel electrodes. Finally, challenges and opportunities in the realm of ECHs electrodes in this field are explored.

Keywords Electrically conductive hydrogel, Flexible electrode, Supercapacitor, Lithium-ion battery