

浒苔硫酸多糖基水凝胶的制备及在超级电容器领域的应用

高宏旭, 徐 婷, 庞业鹏, 李银平*

青岛科技大学生物工程学院, 山东 青岛

收稿日期: 2026年6月27日; 录用日期: 2026年7月20日; 发布日期: 2026年7月27日

摘 要

随着可穿戴电子设备和能源可持续发展的日益增长, 开发绿色环保、高性能且具备环境耐受性的柔性储能器件已成为当前研究的热点。优异的可拉伸性、形状适应性和良好的生物相容性使得水凝胶成为制备柔性可穿戴电子设备的理想材料。但单层网络型水凝胶所制备的超级电容器存在机械性能差和不稳定性等问题, 构建多层网络状水凝胶或引入天然材料等措施, 可有效解决上述缺点。浒苔多糖(SPEP)是从大型海藻浒苔中提取的一种具有刚性结构的水溶性酸性多糖, 将其引入水凝胶中可增强水凝胶的机械性能。本实验采用热水浸提法制备SPEP, 利用SPEP、丙烯酰胺、氯化锂和甘油通过一锅法制备聚丙烯酰胺/浒苔多糖/Li⁺/甘油(PAM/SPEP/Li⁺/Gly)水凝胶, 并对其形貌、理化性质和各种性能进行测试。结果表明: 通过改变SPEP、Li⁺和甘油的浓度可以调节水凝胶的性能, 从而制备出满足于不同应用领域的水凝胶。通过添加SPEP、LiCl和Gly使水凝胶的机械、抗冻性能和所制备超级电容器的电化学性能有显著的提升。当SPEP、Li⁺和Gly浓度分别为1.12%、22%和7.6%时, 水凝胶的综合性能最佳, 拉伸强度和韧性分别为92 kPa和548 kJ/m³, 导电性为2.244 S/m, 断裂伸长率为1019.22%。此外, 以PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶为电解质组装的超级电容器在500次折叠循环和10,000次循环充放电测试后, 仍有较高的电容保持率。该电容器在-40℃和-80℃下仍分别保持79.1%和39.49%的比电容。PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶的优异性能可以帮助超级电容器在低温环境下仍具有良好的比电容和可折叠性能, 进一步提高了水凝胶电解质超级电容器在极端寒冷的环境中应用的可能。

关键词

浒苔多糖, 水凝胶, 抗冻, 超级电容器

Preparation of Ulva Polysaccharide-Based Hydrogel and Its Application in Supercapacitors

Hongxu Gao, Ting Xu, Yepeng Pang, Yinping Li*

*通讯作者。

文章引用: 高宏旭, 徐婷, 庞业鹏, 李银平. 浒苔硫酸多糖基水凝胶的制备及在超级电容器领域的应用[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(3): 345-361. DOI: 10.12677/amc.2026.143033

Abstract

With the increasing demand for wearable electronic devices and sustainable energy development, the development of green, high-performance, and environmentally tolerant flexible energy storage devices has become a research hotspot. The excellent stretchability, shape adaptability, and good biocompatibility of hydrogels make them ideal materials for fabricating flexible wearable electronic devices. However, supercapacitors fabricated from single-network hydrogels often suffer from poor mechanical properties and instability. Constructing multi-network hydrogels or introducing natural materials can effectively address these drawbacks. *Enteromorpha polysaccharides* (SPEP), extracted from the large seaweed *Sargassum*, are water-soluble acidic polysaccharides with a rigid structure. Introducing SPEP into hydrogels can enhance their mechanical performance. In this experiment, SPEP was prepared using a hot water extraction method, and a one-pot synthesis approach was employed to fabricate polyacrylamide/SPEP/Li⁺/glycerol (PAM/SPEP/Li⁺/Gly) hydrogels using SPEP, acrylamide, lithium chloride, and glycerol. The morphology, physicochemical properties, and various performance metrics of the resulting hydrogels were subsequently characterized and evaluated. The results demonstrate that adjusting the concentrations of SPEP, Li⁺ and glycerol can effectively modulate the hydrogel's properties, enabling the fabrication of hydrogels tailored for different applications. The incorporation of SPEP, LiCl and Gly significantly enhanced the mechanical properties, frost resistance and electrochemical performance of the resulting supercapacitors. At optimal concentrations of 1.12% SPEP, 22% Li⁺ and 7.6% Gly, the hydrogel exhibited superior comprehensive performance: tensile strength of 92 kPa, toughness of 548 kJ/m³, conductivity of 2.244 S/m, and fracture elongation of 1019.22%. Furthermore, supercapacitors assembled with the PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%} hydrogel electrolyte maintained excellent capacitance retention after 500 folding cycles and 10,000 charge/discharge cycles. Remarkably, these devices retained 79.1% and 39.49% of their specific capacitance at -40°C and -80°C, respectively. The outstanding properties of the PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%} hydrogel enable supercapacitors to maintain both high specific capacitance and foldability even under low-temperature conditions, significantly expanding the potential applications of hydrogel electrolyte-based supercapacitors in extreme cold environments.

Keywords

Enteromorpha Polysaccharides, Hydrogel, Anti-Freezing, Supercapacitors

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水凝胶是一种经过适度交联而具有三维网状结构的新型功能高分子材料[1], 其本身不溶于水, 但可以显著的溶胀在水中, 并可以吸收大量的水, 具有很好的保水性。水凝胶的巨大经济效应和社会效应, 使其成为当前的热门研究领域, 世界各地对水凝胶的研究、开发、应用及生产使用呈现出蓬勃发展态势。

随着科学发展,水凝胶材料的应用领域不断扩大,研究和开发性能更加优异的水凝胶材料已成大势所趋。近年来,由于水凝胶材料具有优越的柔韧性、黏附性、导电性和抗冻性等众多优势[2],为使水凝胶更好、更快的发展,应用来源广泛、造价低廉、环境友好的天然材料来制备水凝胶也是当前发展的要点。

近年来,生态环境的重要性和能源可持续发展的迫切需求引起了人们的广泛关注。设计和开发基于可再生天然材料的环境友好、高性能储能装置,提高能源利用效率,是当前面临的重要问题[3]-[5]。超级电容器因其循环寿命长、充放电速度快、功率密度高、成本低、不污染环境等优点成为储能器件的研究热点[5][6]。然而,传统的基于液态电解质的超级电容器存在一系列不可避免的问题,如机械性能差、器件漏液问题严重、抗冻性能有限等;这些限制使得这些设备无法满足可穿戴和便携式电子设备的要求[7][8]。近期,部分水凝胶材料在超级电容器电解质中的应用展现出卓越性能。例如, Silvaraj 团队[4]通过添加三氟甲基磺酸锂(LiTF)盐作为离子源,成功制备了聚(N-羟甲基丙烯酰胺)水凝胶,其与活性炭电极组合的超级电容器最大比电容可达 287.96 F/g。但这类材料在低温环境下会逐渐硬化并丧失电化学性能[8][9]。为提升抗冻性能,研究者尝试将水凝胶浸入有机溶液或水/有机溶剂体系,但该方法操作复杂且低温导电性较差[10]。

加入多糖是制备能兼容各种理想性能水凝胶的有效方法之一。由于 SPEP 分子中富含羧基、羟基和硫酸基团,这些基团能够作为水凝胶的交联位点。甘油(Gly)作为最经典、最有效的抗冻剂之一,可以有效提高水凝胶的抗冻性能,增强其环境稳定性。基于此,引入 SPEP、Li⁺和 Gly 制备出具有多种理想性能的水凝胶,将其应用于超级电容器领域。在本研究中,以 PAM 和 SPEP 为主要物质,通过引入 Gly 采用一锅法制备适用于极端低温环境、具有优异抗冻性能的 PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶,并将其作为电解质制备超级电容器。首先考察 Gly 浓度对水凝胶力学性能和离子电导率的影响。然后对 PAM、PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的微观结构进行了表征。此外,还考察了水凝胶的抗冻、保水、溶胀等性能。最后探究了 PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶电解质制备的超级电容器的各项性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂及材料

新鲜浒苔主要采集于青岛黄岛区沿海海域,将其晒干研磨成粉后,经过滤网过滤清洗烘干后使用;甘油,山东科源生化有限公司;丙烯酰胺,阿拉丁生化科技有限公司;氯化锂,安徽泽升科技有限公司;过硫酸铵,上海麦克林生化有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,阿拉丁生化科技有限公司;氧化石墨烯水溶液,苏州碳丰科技有限公司;尿素,国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 仪器及设备

电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9070A 型,上海齐欣科学仪器有限公司;超声波清洗机, 040ST 型,深圳市洁盟清洗设备有限公司;离心机, TD5A 型,青岛创合盛科教仪器设备有限公司;多头磁力搅拌器, HJ-6A 型,江苏科析仪器有限公司;真空冷冻干燥机, FD5 型,北京金西盟仪器有限公司;高速万能粉碎机, FW80 型,天津市泰斯特仪器有限公司;电子分析天平, AR224CN 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司;扫描电子显微镜, JSM-6700F 型,日本电子;差示扫描热量计, DSC204F1 型,德国耐驰公司;电化学工作站, CHI760e 型,上海辰华仪器有限公司。

2.3. 实验方法

2.3.1. 浒苔多糖的提取

称取 60 g 的粗浒苔溶解于 2 L H₂O 中,加热煮沸,在高温下搅拌 1.5 h 后加入 600 mL H₂O,继续搅

拌 0.5 h。趁热过滤，滤液在 4000 rpm 下离心 10 min。取上清液于-20℃冰箱中冷冻。自然解冻后水洗至清澈，收集滤渣放于烧杯中，将烧杯放入微波炉中加热后倒置培养皿，放置于-20℃冷冻 12 h。在-52℃下用冷冻干燥机进行冷冻干燥，然后粉碎收集待用。

2.3.2. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的制备

PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶采用一锅法制备。制备方法如下：称取一定量 LiCl 加入 6 mL 去离子水中，搅拌溶解后加入 20 μL 盐酸(3 mol/L)，一定量的 SPEP 和甘油，搅拌 10 min，加入 3 g PAM，搅拌 30 min，加入 80 μL 0.5 g/ml APS 水溶液和 80 μL 0.025 g/ml MBA 水溶液，搅拌 2 分钟后超声 10 min，倒入模具中在 70℃聚合 30 min，得到 PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶。通过改变 SPEP、Li⁺和 Gly 浓度制备一系列 PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶。

样品命名如下：聚丙烯酰胺水凝胶为 PAM，浒苔多糖浓度 0%，氯化锂浓度 9%，甘油浓度 7.6%对应的样品标记为 PAM/Li⁺_{9%}/Gly_{7.6%}；浒苔多糖浓度 1.12%，氯化锂浓度 9%，甘油浓度 7.6%对应的样品标记为 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{9%}/Gly_{7.6%}；多糖浓度 0%、0.38%、0.75%、1.12%、1.48%，氯化锂浓度 22%，甘油浓度 7.6%对应的样品分别标记为 PAM/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{0.38%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{0.75%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{1.48%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}；浒苔多糖浓度 1.12%，氯化锂浓度 0%、9%、16%、22%，甘油浓度 7.6%对应的样品分别标记为 PAM/SPEP_{1.12%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{9%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{16%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}；浒苔多糖浓度 1.12%，氯化锂浓度 22%，甘油浓度 0%、4%、7.6%、11%对应的样品分别标记为 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{4%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{11%}。

2.3.3. 还原氧化石墨烯水热凝胶工作电极的制备

将 25 mL 氧化石墨烯(GO)水溶液(2 mg/mL)加入到 5 mL 水中，加入 0.5 g 尿素搅拌 30 min。将混合物转移到内衬聚四氟乙烯的高压釜中，在 180℃烘箱反应 12 h，用水洗涤还原氧化石墨烯(rGO)水热凝胶去除残留尿素。将钛网裁剪成矩形小块(1×3 cm)，将 rGO 水热凝胶涂覆到矩形钛网上，反复按压形成工作电极，活性材料的相应质量负载约为 1 mg。

2.3.4. 超级电容器的制备

以 rGO 水热凝胶为电极，PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶为电解质，两个电极和水凝胶电解质组装成三明治结构制备超级电容器。

2.3.5. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的表征结果

采用 SEM 对水凝胶样品的微观形貌分布进行观察。将水凝胶浸泡在去离子水中 12 小时，然后冷冻干燥 12 小时。冻干的块体水凝胶粘到导电胶上进行真空喷金，最后使用扫描电子显微镜拍摄样品形貌。采用 FTIR 测定冻干的水凝胶样品。设置波长范围为 400~4000 cm⁻¹，分辨率为 4 cm⁻¹，扫描 32 次。采用 TGA 对水凝胶样品进行热重分析。温度范围为 28℃~800℃，加热速率为 10℃/min。采用 DSC 对水凝胶样品进行分析，温度范围为-80℃~25℃，加热速率为 10℃/min。

2.3.6. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的机械性能结果

在室温条件下，利用拉伸器对水凝胶的拉伸性能展开测试。拉伸实验过程中，将拉伸器的拉伸速度设定为 50 mm/min。所采用的圆柱形水凝胶样品，直径为 10 mm，高度为 80 mm。水凝胶的韧性(Toughness)则借助对应力-应变曲线进行积分运算获得。

$$\text{Toughness} = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

式中: ε_0 和 ε_f 分别为初始拉伸应变和断裂拉伸应变。 δ 为应力, ε 为应变。

2.3.7. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的保水性能结果

在恒温(25℃)和相对湿度下测定水凝胶的保湿性。将水凝胶样品(直径 1.5 cm, 高度 0.5 cm)暴露于空气中, 并以给定的间隔监测样品的重量。系统地评估水凝胶的保水性能(Weight retention)。计算公式(2)如下:

$$\text{Weight retention}\% = W_t/W_0 \times 100 \quad (2)$$

其中 W_t 是水凝胶在时间 t 的重量, W_0 是水凝胶的初始重量。

2.3.8. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的溶胀性能结果

实验开始时, 先使用天平对水凝胶样品进行精确称重, 记录初始重量。随后, 将称重后的水凝胶样品放入装有 100 mL 去离子水的烧杯中充分溶胀。每隔一定时间, 对其称重。水凝胶的溶胀率(Swelling ratio)按照公式(3)进行计算。

$$\text{Swelling ratio}\% = W_t/W_0 \times 100 \quad (3)$$

式中: W_0 为水凝胶样品的干重; W_t 为 t 时刻水凝胶的溶胀重量。

2.3.9. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的导电性能结果

通过电化学工作站测试水凝胶样品的导电性能。将参比电极与对电极共同连接在水凝胶样品的一端, 工作电极连接在另一端。电导率(σ)由公式(4)计算。

$$\sigma = L/(R \times S) \quad (4)$$

式中: R 、 L 、 S 分别为电阻(Ω)、长度(m)、截面积(m^2)。

2.3.10. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶在超级电容器的应用

柔性全固态超级电容器的电化学性能通过循环伏安法(CV)与恒电流充放电法(GCD)进行测试, 所有测试均在 CHI760E 电化学工作站上完成。比电容按下列公式(5)计算:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \quad (5)$$

其中: I (Ag^{-1})为放电电流密度(基于活性物质质量), Δt (s)为放电时间, ΔV (V)为放电电压降幅。

2.3.11. 数据处理与分析

每个样品实验均重复 3 次, 使用 IBM SPSS Statistics 27 软件进行均值、方差和误差的分析, 并使用 OriginPro 2023 作图。

3. 结果与讨论

3.1. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的成胶过程

在高温环境下, APS 作为引发剂受热引发, 促使 AM 发生聚合反应, MBA 作为交联剂使水凝胶形成三维孔状结构, 逐步形成 PAM 分子链(图 1)。SPEP 和 Gly 中的羟基(-OH)和羧基(-COOH)基团可以相互作用, 形成氢键[11]。Li⁺会和 SPEP 分子结合形成金属配位键[12]。二者协同作用下使水凝胶具备良好的机械性能, 使其结构稳定性增强。Li⁺在孔状结构中能够定向迁移, 使水凝胶具有导电性, 为其在超级电容器领域的应用奠定基础。Li⁺和甘油可以增强水凝胶的抗冻和抗干能力, 进一步扩展了该水凝胶制备的超级电容器的适用范围。

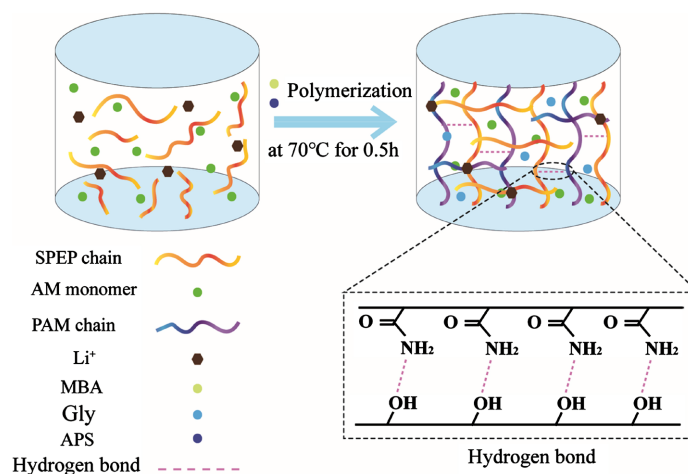


Figure 1. The gelling process of PAM/SPEP/Li⁺/Gly hydrogels
图 1. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的成胶过程

3.2. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的表征

3.2.1. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的 SEM 分析

用扫描电镜观察了 PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的微观结构(图 2)。由于 SPEP、PAM 和 Gly 发生交联,水凝胶内部呈现出三维孔状结构。从图 2(a)可以看出, PAM 水凝胶的孔稀疏且不规则。与 PAM 相比, PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶表现出具有较小孔径的多孔结构,随着 SPEP 和 Li⁺ 的增加,水凝胶的孔隙结构更加致密、孔径更小。对比图 2(c)和图 2(d)可以看出, Li⁺ 的增加会使水凝胶内部形成均匀的孔状结构,有利于增强水凝胶的机械性能和导电能力。

3.2.2. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的 DSC、FTIR、TGA 分析

图 3(c)展示了 SPEP、PAM、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}、及 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly 水凝胶的 FTIR 光谱。在 SPEP 的红外光谱图中, 3411.4 cm⁻¹ 处的吸收峰为 -OH 伸缩振动, 2936.12 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C-H 伸缩振动、1633.43 cm⁻¹ 和 1428.04 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=O 和 C-O 伸缩振动, 1255.44 cm⁻¹ 处的吸收峰为 S=O 伸缩振动[13][14]。SPEP 和 PAM 链之间氢键的形成通过峰从 3411.4 cm⁻¹ 到 3325.3 cm⁻¹ 的移动得到证实, 归因于酰胺键的 NH₂ [15], 在维持水凝胶结构中起重要作用。在 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly 水凝胶的红外光谱中, 1660.4 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 表明 -COOH 与 Li⁺ 之间形成金属配位键[12]。在 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly 水凝胶的红外光谱中, C=O 和 C-O 的特征峰分别移动到 1660.4 cm⁻¹ 和 1456.5 cm⁻¹, 表明 SPEP 中 -COOH 与 Li⁺ 之间形成金属配位键。与 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly 水凝胶相比, 随着 Gly 浓度的增加, PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{4%}、PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}和 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{11%}水凝胶的 -OH 吸收峰发生红移, 主要是因为 Gly 浓度的增加使其提供的羟基增多。总体表明 -COOH、-OH 和 Li⁺ 在水凝胶的合成中发挥关键作用, 促使水凝胶形成稳定的结构。

图 3(d)为 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶的 TG 图。水凝胶降解过程可分为三个阶段。在第一阶段, PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶的失重率为 38.42%, 该阶段质量损失可归因于热分解过程中水分子和 Gly 蒸发, 还有结合水的释放, 而 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶中含有亲水性 -OH, 合成过程中会吸附水分子, 在较低温度下, 这些自由水和结合水会首先失去 [16]。在第二阶段, PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶的失重率为 23.46%。在第三阶段, PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶失重率为 6.47%。后两个阶段的失重主要由于水凝胶中 PAM 分子链和 Gly 的分解以及碳水化合物的断裂 [17]。

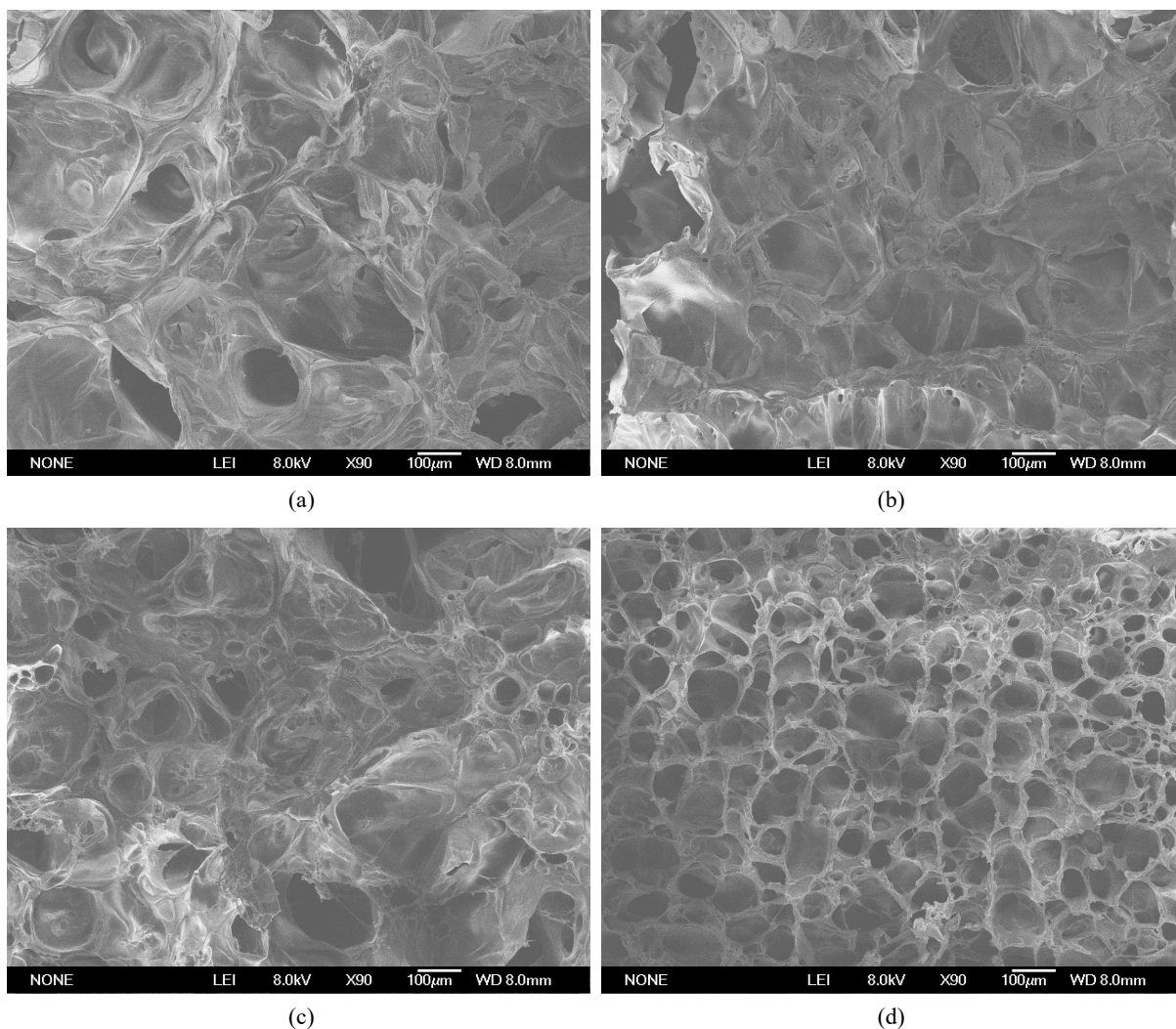
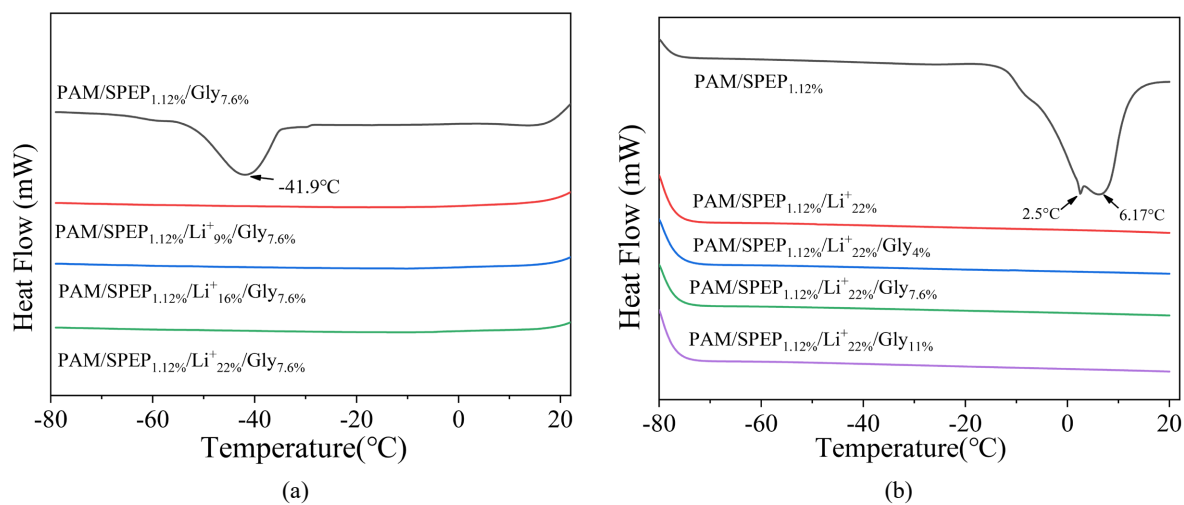


Figure 2. PAM (a), PAM/Li⁺9%/Gly7.6% (b), PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺9%/Gly7.6% (c), PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺22%/Gly7.6% (d) SEM images of the hydrogels

图 2. PAM (a), PAM/Li⁺9%/Gly7.6% (b), PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺9%/Gly7.6% (c), PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺22%/Gly7.6% (d) 水凝胶的 SEM 图像



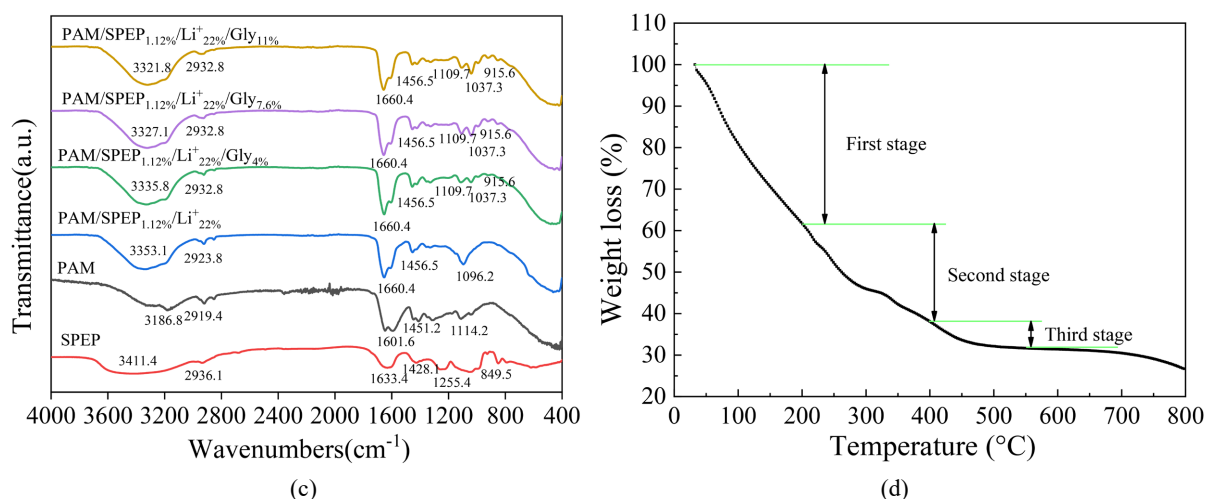


Figure 3. DSC of hydrogels with different lithium chloride concentrations (a) and glycerol concentrations (b). FTIR spectra of SPEP and hydrogel samples (c). TG of PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%} hydrogel (d)

图 3. 不同氯化锂浓度水凝胶 (a) 和甘油浓度水凝胶 (b) 的 DSC. SPEP 和水凝胶样品的 FTIR 光谱 (c), PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%} 水凝胶的 TG (d)

图 3(a)~(b) 为各组分水凝胶的 DSC 图, 表明了水凝胶中水的不同状态。在 PAM/SPEP_{1.12%}/Gly_{7.6%} 凝胶样品中可以观察到 -41.9°C 有一个吸收峰, 冻结温度在 0°C 以下, 表明 PAM/SPEP_{1.12%}/Gly_{7.6%} 凝胶中大部分水是结合水[18]。随着 Li⁺ 的加入, 凝胶中的水分直到 -80°C 也未曾冻结, 表明对冷冻的耐受性得到了提高。水凝胶中引入 Gly 后, 相当于形成了以水为溶剂、Gly 为溶质的溶液体系, 溶液的冰点会低于纯溶剂的冰点, 降低水凝胶的冰点[7] [19]。

3.3. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的机械性能

通过拉伸试验分析 SPEP、Li⁺ 和 Gly 浓度对水凝胶力学性能的影响。图 4(a)~(b) 展示了不同 SPEP 含量的 PAM/Li⁺/SPEP/Gly 水凝胶的拉伸应变 - 应力曲线和韧性图: 当 SPEP 含量从 0% 增至 0.38% 时, 水凝胶的拉伸强度增强; 其中含 1.12% SPEP 的样品表现出卓越的延展性。对比不同 LiCl 含量的 PAM/Li⁺/SPEP/Gly 水凝胶的应力 - 应变行为(图 4(c)~(d)), 发现随着 LiCl 含量增加, 材料的拉伸强度和伸长率同步上升。当 LiCl 含量达到 22% 时, PAM/Li⁺/SPEP/Gly 水凝胶展现出最优机械应力(90 KPa)和韧性(548 kJ/m³)。这种性能的显著增强可归因于氢键作用与 PAM/Li⁺/SPEP/Gly 基质中物理结构的协同效应。图 4(e) 和图 4(f) 可以看出, 加入 Gly 后水凝胶机械强度下降, 随着 Gly 浓度的增加, PAM/Li⁺/SPEP/Gly 水凝胶的机械强度和韧性先增加后降低, 表明随 Gly 浓度的增加, PAM/Li⁺/SPEP/Gly 水凝胶会从。这主要是因为 Gly 分子上存在较多的 -OH, 在水凝胶内部会形成氢键, 且 Gly 本身就是一种软化剂, 使得水凝胶的拉伸强度逐渐降低[20]~[22]。

3.4. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的保水性能

图 5 我们测试了水凝胶在常温下 15 天的失水率。我们将不同锂离子、甘油、浒苔多糖添加量的 PAM/Li⁺/SPEP/Gly 水凝胶在 25°C 下存放 15 天后, 进一步观察失水率曲线, 可以发现随着氯化锂含量的增加, 水凝胶保水性能逐渐增强, PAM/Li⁺/SPEP/Gly 水凝胶的失水量逐渐减少。Li⁺ 浓度达到 22% 时, 水凝胶在 15 天时仍有 98% 的保水率, 这主要是因为 Li⁺ 增加了水凝胶内部的交联密度, 进而阻止了水分短时间内的蒸发。由此可见, Li⁺ 的添加可以很大程度的提高水凝胶的保水效果。而不同甘油和浒苔多糖浓

度水凝胶的保水性能基本保持一致。该情况可能是 Li^+ 已经显著提升水凝胶的保水效果, 导致 Gly 的加入对其保水性能并没有明显提升。优异的保水能力使 PAM/ Li^+ /SPEP/Gly 水凝胶在相对干燥的环境中可长期使用。

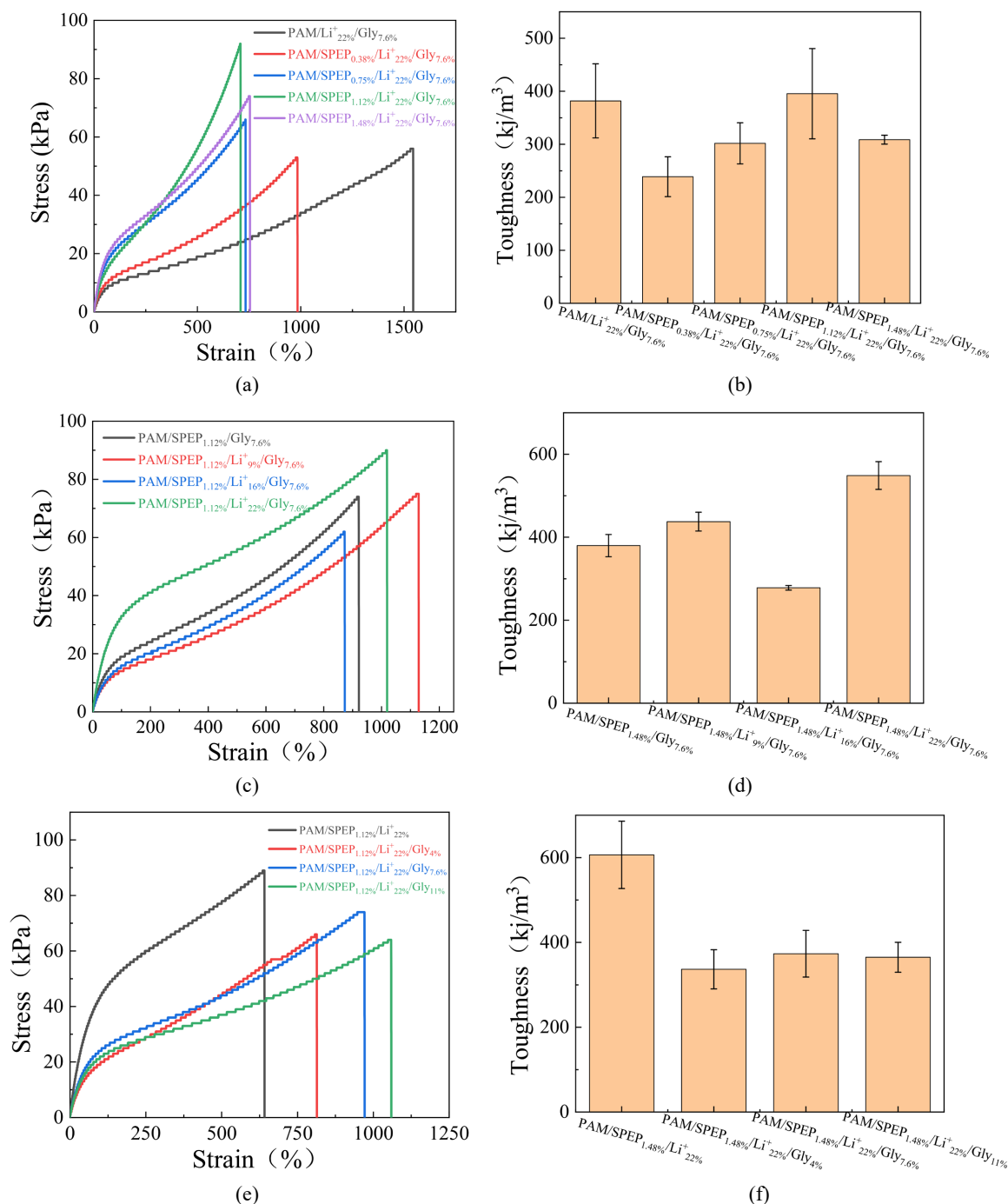


Figure 4. (a) Stress-strain curves and (b) toughness of hydrogels with varying SPEP concentrations, (c) stress-strain curves and (d) toughness of hydrogels with different LiCl concentrations, (e) stress-strain curves and (f) toughness of hydrogels with different Gly concentrations

图 4. 不同多糖浓度水凝胶应变-应力(a)和韧性(b), 不同氯化锂浓度水凝胶应变-应力(c)和韧性(d), 不同甘油浓度水凝胶应变-应力(e)和韧性(f)

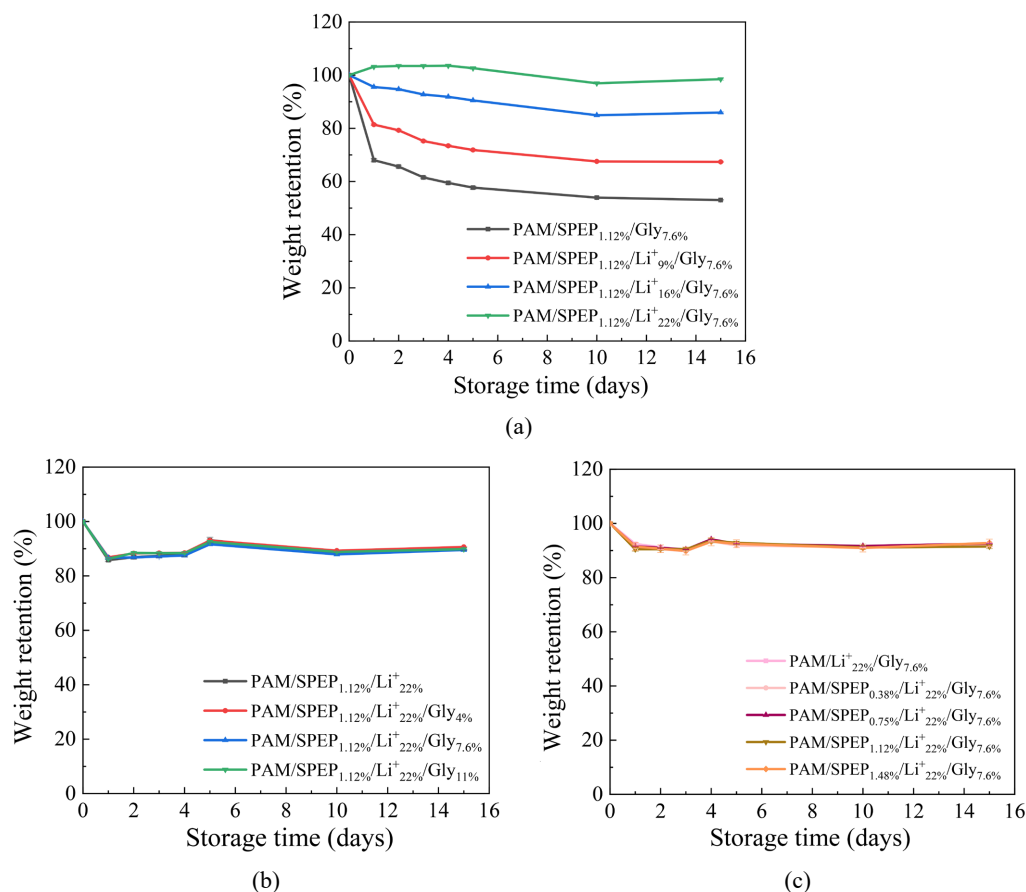


Figure 5. The water retention rates of hydrogels with varying concentrations of lithium chloride (a), glycerol (b), and Ulva polysaccharide (c)

图 5. 不同氯化锂浓度水凝胶(a), 甘油浓度水凝胶(b), 浒苔多糖浓度水凝胶(c)的保水率

3.5. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的溶胀性能

图 6(a)为不同 Li⁺浓度的水凝胶在去离子水中进行 48 h 的溶胀情况。随着 Li⁺浓度的增加, 水凝胶的溶胀率逐渐降低。当 Li⁺浓度为 22%时, 水凝胶的溶胀率最小, 在 40 h 后趋于平稳, 维持在 320%附近。这主要是因为 Li⁺浓度越高, 参与反应的 Li⁺越多, 使得水凝胶的交联密度越高, 导致水凝胶对于自由水的吸收越少。甘油的加入使水凝胶的溶胀率升高(图 6(b)), 这是因为 Gly 分子链中含有大量亲水基团, 这些基团可以与 H₂O 分子形成很强的氢键[23]。有效地锁定水凝胶体系中的 H₂O, 从而使水凝胶溶胀率升高。水凝胶的溶胀率随 SPEP 浓度的增加而降低(图 6(c))。不加 SPEP 的水凝胶在溶胀过后骨架会坍塌, 部分发生溶解, 加入 SPEP 后则不会溶解(图 6(d))。这是因为 SPEP 中的-COOH、-OH 和-OSO₃H 增加了水凝胶中亲水性官能团的含量[24], 含有丰富亲水性基团的水凝胶可以吸收大量的水而不溶解[25]。

3.6. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的导电性能

图 7 为 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶在不同温度下的电导率。水凝胶在 20℃电导率为 2.244 S/m, 高于已报道的部分水凝胶(表 1)。-20℃和-80℃时仍保持 84.34%和 41.59%的电导率。上述结果表明, PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶在低温环境下仍能保持较高的电导率, 这是因为该水凝胶具有优异的抗冻性能, 在低温下结合水和离子通道仍能发挥作用。水凝胶在不同温度下的电导率仍能保持相对稳定, 较其他 Li⁺水凝胶[26]具有更稳定的导电性能, 能适应更复杂环境。

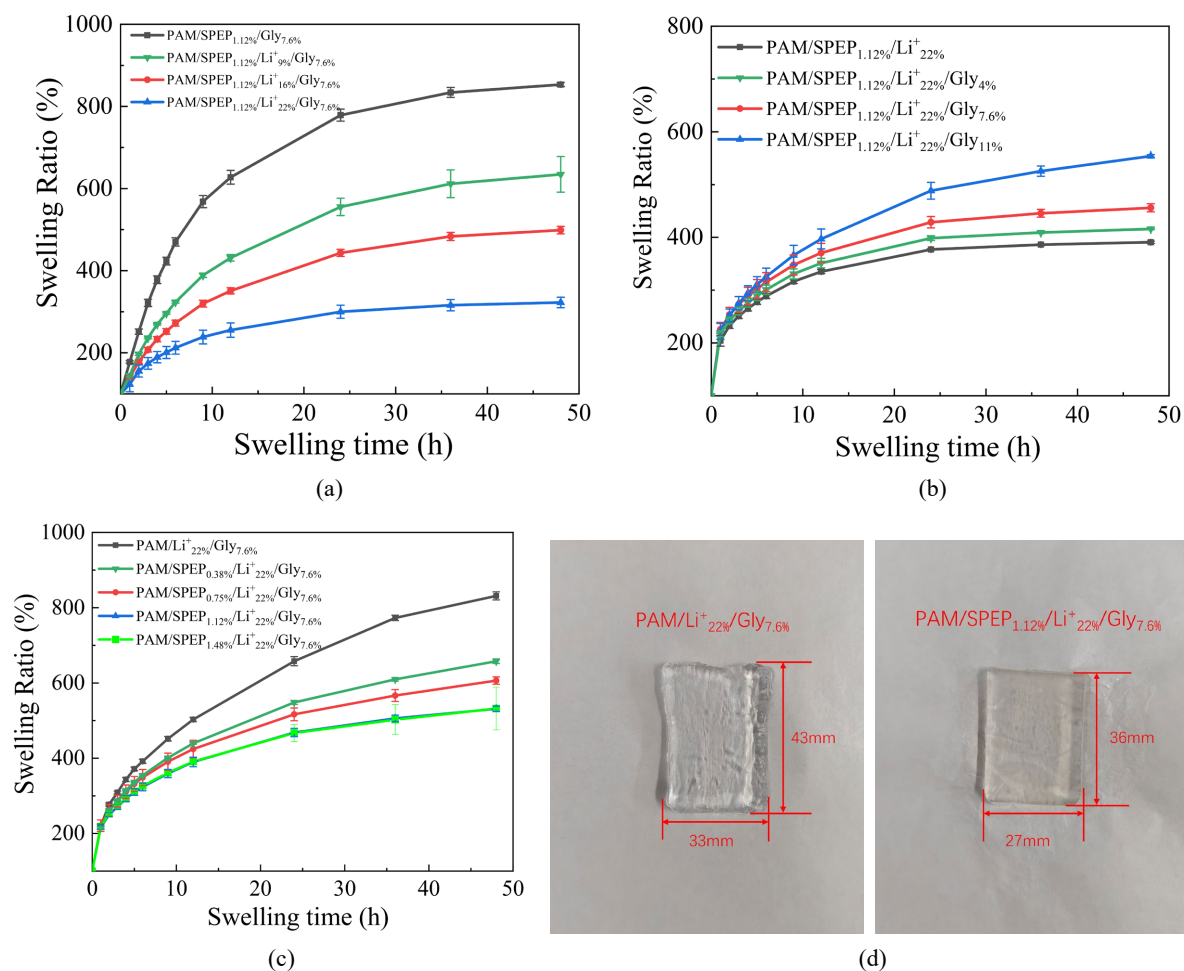


Figure 6. Swelling at different (a) LiCl (b) Gly (c) SPEP concentrations. (d) Swelling diagrams of PAM/Li⁺22%/Gly7.6% and PAM/SPEP1.12%/Li⁺22%/Gly7.6% hydrogels

图 6. 不同氯化锂浓度水凝胶(a), 甘油浓度水凝胶(b), 浒苔多糖浓度水凝胶(c), PAM/Li⁺22%/Gly7.6%和 PAM/SPEP1.12%/Li⁺22%/Gly7.6%水凝胶(d)的溶胀图

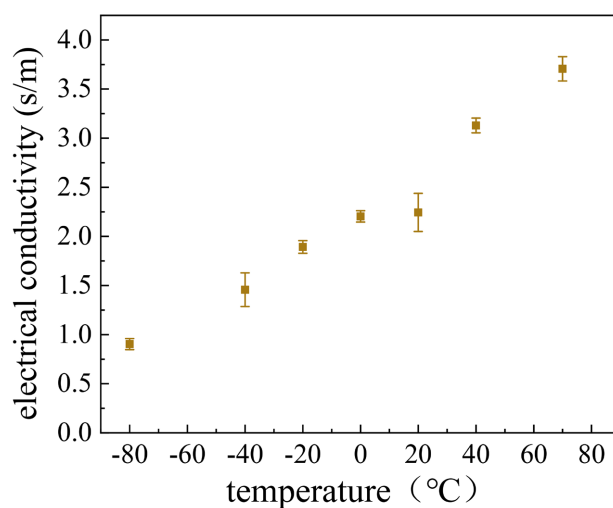


Figure 7. PAM/SPEP1.12%/Li⁺22%/Gly7.6% hydrogel conductivity at different temperatures

图 7. PAM/SPEP1.12%/Li⁺22%/Gly7.6%水凝胶在不同温度下电导率

Table 1. Comparison of PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%} hydrogel and the preparation of supercapacitors with other hydrogels
表 1. PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}水凝胶及制备超级电容器与其他水凝胶的对比

水凝胶名称	拉伸强度 (kPa)	断裂伸长率 (%)	导电率 (S/m)	比电容 (F/g)	-40℃ 电容保持率 (%)	Ref
PSBGL hydrogel	1780.00	68.10	3.01	187.8	/	[27]
PAM/LiCl/WSCA hydrogel	341.00	2087.00	16.7	98.40	64.00	[26]
SPA Hydrogel	240.00	1578.00	0.20	32	/	[28]
MCC/GA/PAA	60.00	250.00	1.24	/	/	[29]
p(AA-PEGMA)/PEG hydrogel	3.63	309.00	4.50	/	63.10	[30]
PG3-Zn hydrogel	88.00	1193.00	23.6	89.70	73.00	[31]
PAM/SPEP _{1.12%} /Li ⁺ _{22%} /Gly _{7.6%}	92.00	1019.22	2.24	109.22	79.10	Present

3.7. PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶制备超级电容器的 CV 和 GCD 曲线

如图 8(a)展示了以 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}为电解质的超级电容器在不同扫描速率(5~100 mV/s)下的循环伏安曲线。CV 曲线的面积随扫描速率增加而增大,表明组装的器件具有良好的电容特性[32]。

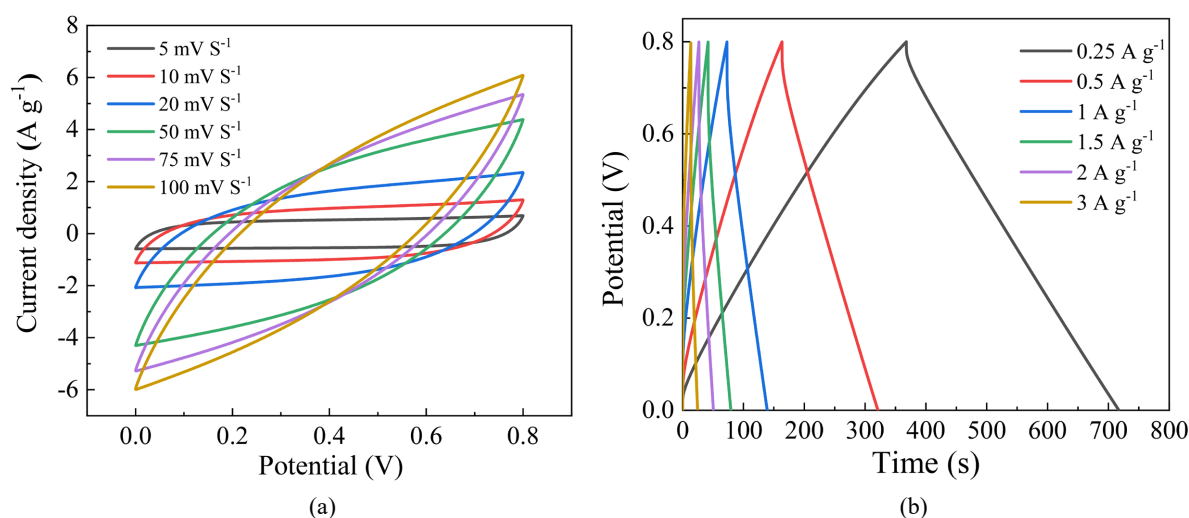


Figure 8. CV curves (a) at different scan rates and GCD curves (b) at different current densities for assembled devices with electrolyte composed of PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}

图 8. 以 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}为电解质的组装器件在不同扫速下的 CV 曲线(a)和不同电流密度下的 GCD 曲线(b)

而图 8(b)显示了 PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺_{22%}/Gly_{7.6%}为电解质的超级电容器在 0.25 至 3 A/g 电流密度下的典型三角形 GCD 曲线,表明了双电层电容器的理想性能。使用公式(5)计算比电容,最大比电容为 109.22 F/g。

在图 9(a)中对比了不同 SPEP 浓度水凝胶电解质的充放电行为:随着 SPEP 浓度的升高,充放电时间初步增加,后面影响较小。说明 SPEP 改善了水凝胶的电容性能,这可能是因为 SPEP 的添加改善了 PAM/SPEP/Li⁺/Gly 水凝胶的微观结构,使其更有利于电子传导,进而增强了电容,但过多 SPEP 中的硫酸根基团可能会络合 Li⁺,导致水凝胶电导率下降,进而降低电容。图 9(b)表现了不同 Li⁺浓度梯度对水凝胶电解质的影响,随着氯化锂浓度的增加,电容性能的显著提高,主要归因于锂离子浓度的增加,提高了组装的电容器的导电性和电子传导性,从而有助于电容性能的提升。

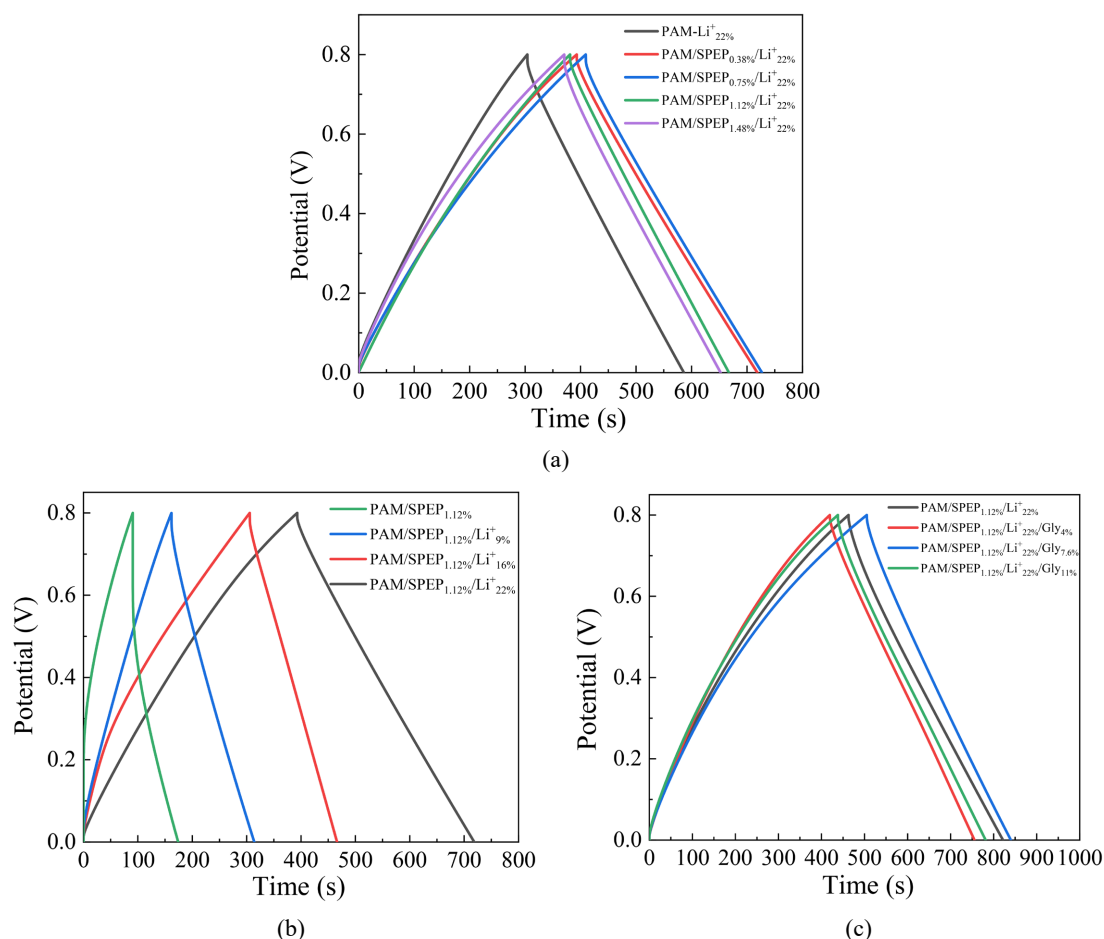


Figure 9. GCD curves of supercapacitors using hydrogels with different SPEP (a) Li⁺ (b) Gly (c) concentrations as electrolytes
图 9. 以不同 SPEP 浓度水凝胶(a), Li⁺浓度水凝胶(b), Gly 浓度水凝胶(c)为电解质的超级电容器 GCD 曲线

图 9(c)为不同甘油浓度对水凝胶电解质的影响,甘油的加入初步提高了水凝胶电解质电容器的电容性能,这主要由于 Gly 分子链中含有大量亲水基团,这些基团可以与 H₂O 分子形成很强的氢键,使水凝胶含水量增加,增强其电容性能。而进一步提高甘油浓度则使电容性能下降,可能是因为过多的甘油破坏了水凝胶的孔状结构,降低其电子传导性。

3.8. PAM/SPEP_{1.12%}/Li⁺ 22%/Gly_{7.6%}水凝胶制备超级电容器的电容保持率

图 10 通过两组数据揭示了温度对超级电容器性能的影响。低温环境下的应用一直是超级电容器面临的主要障碍。我们测试了组装器件在不同温度下的电化学性能,其恒电流充放电(GCD)曲线如图 10 所示。当温度从 20℃ 降至 -80℃ 时, GCD 曲线的放电时间同步缩短,这源于低温环境下离子迁移与扩散受限。即便在 -80℃ 下,组装器件的电容仍能维持初始值的 40% 左右,电容保持率曲线(图 10(b))进一步表明低温下电容器仍具有显著的灵活性与适用性。

图 11 揭示了柔性超级电容器在折叠和充放电循环中的优异性能。图 11(a)为超级电容器在不同折叠程度下的 GCD 图,在 90° 和 180° 弯曲状态下其电容性能均没有变化。此外,经过 500 次 180° 折叠循环后电容器仍能正常工作,电化学性能变化不大(图 11(b)),图 11(c)是超级电容器在不同循环次数下 180° 弯曲后的 180° 弯曲后的电容保持率,初始未弯曲时电容保持率为 100%,经过 500 次弯曲后,保持率仍接近于 100%。图 11(d)对比了电容保持率与库仑效率在长循环充放电中的变化:随着循环次数的增加,超级电容

器的电容保持率不断下降,但在 10,000 次循环后仍有 80%以上的保持率。库仑效率虽有所下降,但与原始数据相对比变化相差很小,表明超级电容器的优越性能。

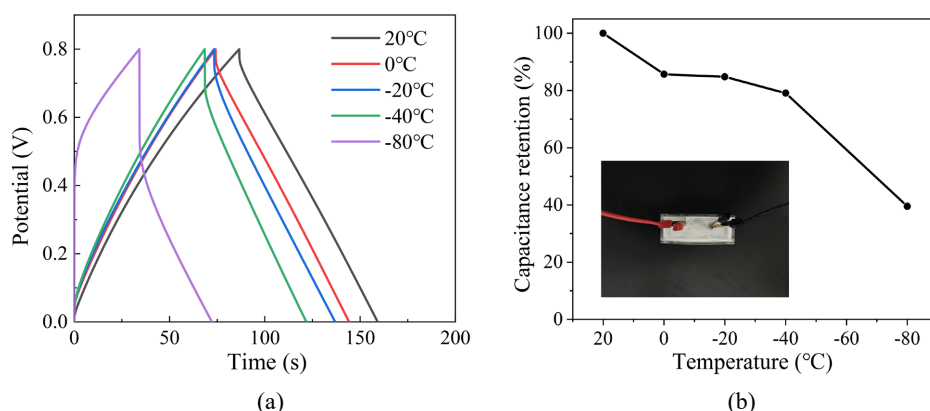


Figure 10. The GCD curves of the assembled device at various temperatures (a), and the capacitance retention of the supercapacitor at various temperatures (b)

图 10. 不同温度下组装器件的 GCD 曲线(a), 不同温度下超级电容器的电容保持率(b)

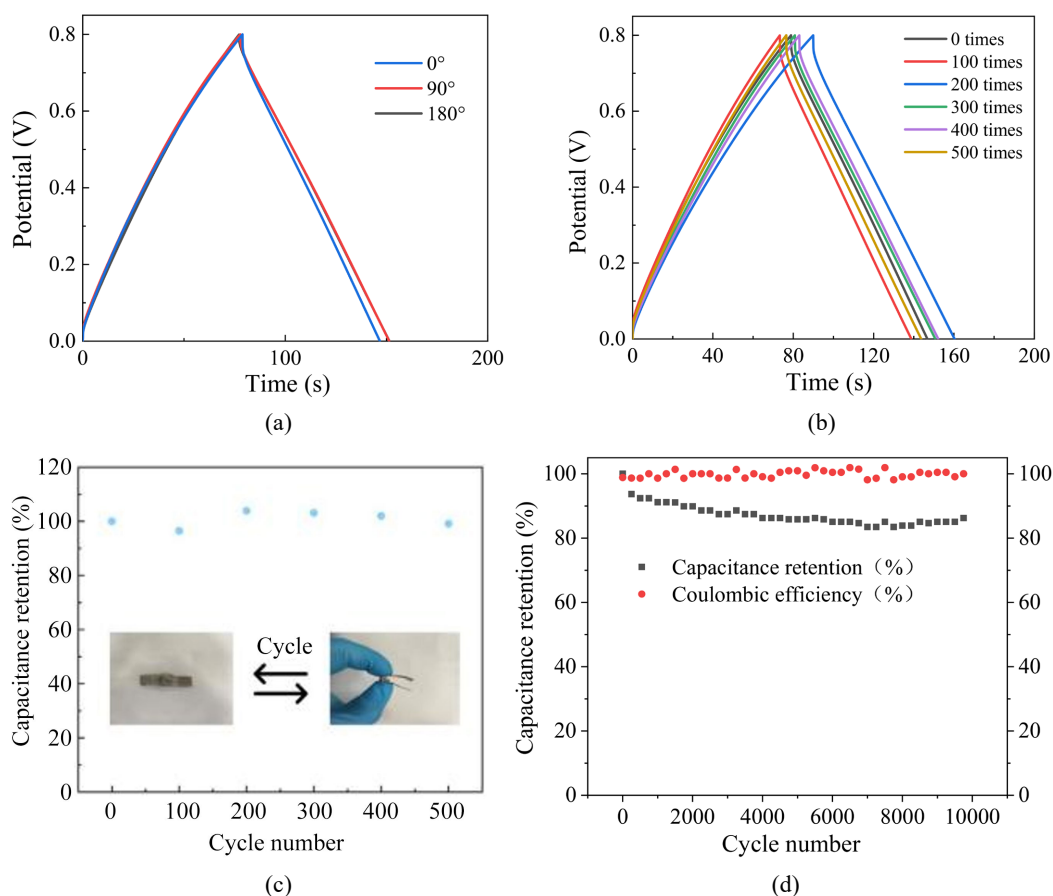


Figure 11. The GCD curves of supercapacitors at different folding degrees (a), GCD curves of supercapacitors at different folding cycles (b), capacitance retention of supercapacitors at different folding cycles (c), and capacitance retention and Coulombic efficiency after 10,000 charge-discharge cycles (d)

图 11. 超级电容器不同折叠程度 GCD (a), 超级电容器不同折叠次数 GCD (b), 超级电容器不同折叠次数电容保持率 (c), 超级电容器循环充放电 10,000 次电容保持率和库仑效率(d)

4. 结论

本研究通过简单的一锅法, 采用 SPEP, PAM, Li^+ , Gly 等材料, 成功制备出具有保水性、抗冻性的离子型导电水凝胶, 考察了水凝胶的机械, 溶胀, 保水性能等, 并系统探索了其在超级电容器电解质中的应用价值。由 SPEP 构建的三维交联网络则赋予材料优异的机械韧性, 水凝胶的内部结构变得更为紧密, 增强了机械性能。抗冻性方面, 锂离子的加入显著提高了 PAM/SPEP/ Li^+ /Gly 水凝胶的抗冻性能, 使水凝胶在室温环境下储存 15 天后仍保有优异的含水率, 且保水性能随 LiCl 浓度增加而提升, 在 Li^+ 浓度为 22% 时达到最优。这种长效保湿特性有效保障了超级电容器电解质在长期运行中的离子电导率稳定性, 避免了因为水分流失导致的性能衰减。

在超级电容器应用方面, 以 PAM/SPEP/ Li^+ /Gly 水凝胶为电解质组装的柔性全固态器件展现出优异的综合性能。水凝胶电解质在 -80°C 时仍未被冻结。循环伏安(CV)和恒电流充放电(GCD)测试表明, 器件在不同扫描速率和电流密度下均表现出良好的电容特性, Li^+ 浓度的提升直接增强离子导电性, 进一步优化电容性能。超级电容器在 500 次折叠循环和 10,000 次充放电循环后电容保持率仍有一定的稳定性。重要的是, 超级电容器在低温下仍表现出稳定的电化学性能, 在 -40°C 和 -80°C 下电容保持率仍有 79.1% 和 39.49%。PAM/SPEP/ Li^+ /Gly 水凝胶的这些特性, 结合其突出的抗低温和保水能力, 以及低温环境下的电化学测试证实, 该电容器在极端条件下仍能保持稳定工作, 验证了其作为高性能、耐低温环境超级电容器电解质的可行性。

参考文献

- [1] 杨振, 杨连利. 水凝胶的研究进展及发展新动向[J]. 化工中间体, 2007(1): 5-10.
- [2] 徐鸿涛, 沈勇, 潘虹, 徐丽慧. 基于动态可逆共价键的自愈合水凝胶的制备及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(11): 87-92.
- [3] Hina, M., Bashir, S., Kamran, K., Ramesh, S. and Ramesh, K. (2020) Synthesis and Characterization of Self-Healable Poly (Acrylamide) Hydrogel Electrolytes and Their Application in Fabrication of Aqueous Supercapacitors. *Polymer*, **210**, Article 123020. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123020>
- [4] Silvaraj, D.S., Bashir, S., Hina, M., Iqbal, J., Gunalan, S., Ramesh, S., *et al.* (2021) Tailorable Solid-State Supercapacitors Based on Poly (n-Hydroxymethylacrylamide) Hydrogel Electrolytes with High Ionic Conductivity. *Journal of Energy Storage*, **35**, Article 102320. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102320>
- [5] Bashir, S., Omar, F.S., Hina, M., Numan, A., Iqbal, J., Ramesh, S., *et al.* (2020) Synthesis and Characterization of Hybrid Poly (N, N-Dimethylacrylamide) Composite Hydrogel Electrolytes and Their Performance in Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **332**, Article 135438. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135438>
- [6] Li, G., Zhang, X., Sang, M., Wang, X., Zuo, D., Xu, J., *et al.* (2021) A Supramolecular Hydrogel Electrolyte for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, **33**, Article 101931. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101931>
- [7] Wang, H., Deng, Y., Qiu, J., Wu, J., Zhang, K., Shao, J., *et al.* (2020) *In Situ* Formation of “Dimethyl Sulfoxide/Water-in-Salt”-Based Chitosan Hydrogel Electrolyte for Advanced All-Solid-State Supercapacitors. *ChemSusChem*, **14**, 632-641. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002236>
- [8] Xu, T., Yang, D., Zhang, S., Zhao, T., Zhang, M. and Yu, Z. (2021) Antifreezing and Stretchable All-Gel-State Supercapacitor with Enhanced Capacitances Established by Graphene/PEDOT-Polyvinyl Alcohol Hydrogel Fibers with Dual Networks. *Carbon*, **171**, 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.071>
- [9] Sui, X., Guo, H., Cai, C., Li, Q., Wen, C., Zhang, X., *et al.* (2021) Ionic Conductive Hydrogels with Long-Lasting Antifreezing, Water Retention and Self-Regeneration Abilities. *Chemical Engineering Journal*, **419**, Article 129478. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129478>
- [10] Sui, X., Guo, H., Chen, P., Zhu, Y., Wen, C., Gao, Y., *et al.* (2019) Zwitterionic Osmolyte-Based Hydrogels with Antifreezing Property, High Conductivity, and Stable Flexibility at Subzero Temperature. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 1907986. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907986>
- [11] Wen, Y., Xue, C., Ji, D., Hou, Y., Li, K. and Li, Y. (2023) Eco-Friendly Enteromorpha Polysaccharides-Based Hydrogels for Heavy Metal Adsorption: From Waste to Efficient Materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **656**, Article 130531. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130531>

- [12] Kong, W., Huang, D., Xu, G., Ren, J., Liu, C., Zhao, L., *et al.* (2016) Graphene Oxide/Polyacrylamide/Aluminum Ion Cross-Linked Carboxymethyl Hemicellulose Nanocomposite Hydrogels with Very Tough and Elastic Properties. *Chemistry—An Asian Journal*, **11**, 1697-1704. <https://doi.org/10.1002/asia.201600138>
- [13] Ma, X., Duan, D., Chen, J. and Xie, B. (2022) Structure and Adsorption Performance of Cationic Enteromorpha Prolifera Polysaccharide-Based Hydrogel for Typical Pollutants: Methylene Blue, Cefuroxime, and Cr (VI). *Gels*, **8**, Article 546. <https://doi.org/10.3390/gels8090546>
- [14] Jiang, F., Chi, Z., Ding, Y., Quan, M., Tian, Y., Shi, J., *et al.* (2021) Wound Dressing Hydrogel of *Enteromorpha prolifera* Polysaccharide-Polyacrylamide Composite: A Facile Transformation of Marine Blooming into Biomedical Material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 14530-14542. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21543>
- [15] Chen, J., Dong, R., Ge, J., Guo, B. and Ma, P.X. (2015) Biocompatible, Biodegradable, and Electroactive Polyurethane-Urea Elastomers with Tunable Hydrophilicity for Skeletal Muscle Tissue Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 28273-28285. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10829>
- [16] Mohammadbagheri, Z., Rahmati, A. and Hoshyarmansh, P. (2021) Synthesis of a Novel Superabsorbent with Slow-Release Urea Fertilizer Using Modified Cellulose as a Grafting Agent and Flexible Copolymer. *International Journal of Biological Macromolecules*, **182**, 1893-1905. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.191>
- [17] Mohammadbagheri, Z., Movahedi, B., Saeedi, S. and Rahmati, A. (2024) An Eco-Friendly Composite Hydrogel Based on Covalently Crosslinked Cellulose/Poly (Glycerol Citrate) for Thallium (I) Removal from Aqueous Solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, **254**, Article 127840. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127840>
- [18] Zhang, Y., Li, Q., Chen, J., Zheng, Y., Lu, X. and Chen, Q. (2023) Rapid Gelation of Dual Physical Network Hydrogel with Ultra-Stretchable, Antifreezing, Moisturing for Stable and Sensitive Response. *Journal of Applied Polymer Science*, **140**, e53566. <https://doi.org/10.1002/app.53566>
- [19] Zeng, L. and Gao, G. (2023) Stretchable Organohydrogel with Adhesion, Self-Healing, and Environment-Tolerance for Wearable Strain Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 28993-29003. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c05208>
- [20] Bai, L., Yang, C., Sun, X., Yue, D., Wang, W., Chen, H., *et al.* (2025) Antifreeze Proteins and Surface-Modified Cellulose Nanocrystals for Designing Anti-Freezing Conductive Hydrogel Sensors. *Carbohydrate Polymers*, **350**, Article 123056. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123056>
- [21] Ling, Q., Ke, T., Liu, W., Ren, Z., Zhao, L. and Gu, H. (2021) Tough, Repeatedly Adhesive, Cyclic Compression-Stable, and Conductive Dual-Network Hydrogel Sensors for Human Health Monitoring. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **60**, 18373-18383. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03358>
- [22] Kong, D., Yang, B., Yuan, H., Du, C. and Tan, Y. (2025) 3D Printing of Glycerol-Mediated Alginate Hydrogels with High Strength and Stiffness. *Journal of Materials Science & Technology*, **213**, 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.07.001>
- [23] Wan, Z., Qu, R., Sun, Y., Gao, Y., Gao, G., Chen, K., *et al.* (2024) Physically Crosslinked Polyvinyl Alcohol, Phytic Acid and Glycerol Hydrogels for Wearable Sensors with Biocompatibility, Antimicrobial Stability and Anti-Freezing. *European Polymer Journal*, **211**, Article 112974. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112974>
- [24] Cui, F., Xi, L., Wang, D., Tan, X., Li, J. and Li, T. (2023) High-Release, Residue-Free Polysaccharide Hydrogel for Refrigerated Food Preservation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 6035-6046. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c17254>
- [25] Lin, Z., Li, F., Liu, X. and Su, J. (2023) Preparation of Corn Starch/Acrylic Acid/Itaconic Acid Ion Exchange Hydrogel and Its Adsorption Properties for Copper and Lead Ions in Wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **671**, Article 131668. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131668>
- [26] Zhang, K.F., Pang, Y.J., Chen, C.Z., *et al.* (2022) Stretchable and Conductive Cellulose Hydrogel Electrolytes for Flexible and Foldable Solid-State Supercapacitors. *Carbohydrate Polymers*, **293**, Article 119673. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119673>
- [27] Zhang, Z.C., Zhu, N.N., Teng, Q.J., *et al.* (2024) Fire-Resistant and Low-Temperature Self-Healing Bio-Based Hydrogel Electrolytes Based on Peach Gum Polysaccharide/Sisal Nanofibers for Flexible Supercapacitors. *International Journal of Biological Macromolecules*, **276**, Article 133759. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133759>
- [28] 杨仲丽. 海藻酸钠基多功能水凝胶电解质的制备及在柔性超级电容器中的应用[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2022.
- [29] Zhou, Y., Li, R., Wan, L., Zhang, F., Liu, Z. and Cao, Y. (2023) Self-Adhesive, Ionic-Conductive, Mechanically Robust Cellulose-Based Organogels with Anti-Freezing and Rapid Recovery Properties for Flexible Sensors. *International Journal of Biological Macromolecules*, **240**, Article 124171. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124171>
- [30] Chen, Y., Ren, H., Rong, D., Huang, Y., He, S. and Rong, Q. (2023) Stretchable All-in-One Supercapacitor Enabled by Poly(ethylene Glycol)-Based Hydrogel Electrolyte with Low-Temperature Tolerance. *Polymer*, **270**, Article 125796.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125796>

- [31] Deng, J.H., Tang, W.J., Han, D., *et al.* (2025) Highly Stretchable Dual Network Hydrogel Electrolytes for Supercapacitors at -80°C . *Journal of Power Sources*, **641**, Article 236856. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236856>
- [32] Liu, T., Ren, X., Zhang, J., Liu, J., Ou, R., Guo, C., *et al.* (2020) Highly Compressible Lignin Hydrogel Electrolytes via Double-Crosslinked Strategy for Superior Foldable Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **449**, Article 227532. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227532>