

超级电容器关键材料与器件专刊



数据驱动的直写式3D打印:超级电容器厚电极的微观结构调控与动力学优化

王嘉博^{1,2}, 王先超^{1,2}, 张桐^{1,2}, 刘荣明^{1,2}, 张芮川^{1,2}, 宋亚丹^{1,2}, 徐茂文^{1,2}, 穆星³, 刘逸骏^{1,2}
(¹西南大学材料与能源学院; ²电池材料与技术重庆市重点实验室, 重庆 400715; ³重庆纳星科技有限公司, 重庆 400025)

摘要: 超级电容器需兼顾高能量密度与高功率密度, 以适配可穿戴、便携式电子设备及微机电系统的供能要求。高活性物质负载量 ($>10 \text{ mg/cm}^2$) 下维持快速离子传输动力学, 是当前厚电极制造的核心难题。直写式3D打印 (direct ink writing, DIW) 可精准构筑垂直低曲折孔道与分级多孔结构, 为缓解厚电极离子传输动力学瓶颈提供了有效途径。针对DIW过程中墨水流动与多场耦合的复杂性, 融合机器学习的数据驱动方法, 可为墨水筛选与电极结构优化提供高效支撑。本文系统综述了DIW技术在超级电容器领域的研究进展, 阐述了MXene、石墨烯等高浓度电容型墨水的流变学准则与剪切诱导取向机制, 探讨了机器学习在构建“工艺-结构-性能”定量关系、电极拓扑逆向设计中的应用, 分析了3D打印在超厚电极构筑、二维材料堆叠抑制、高深宽比微型超级电容器制备中的技术优势。最后归纳了该领域在制造精度、数据标准化、多材料界面集成等方面的现存挑战, 并对经验式研发向数据驱动智能制造的转型方向进行了探讨。

关键词: 直写式3D打印; 超级电容器; 微观结构调控; 厚电极; 机器学习; 数据驱动

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0267

中图分类号: TM 535.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1748-14

Data-driven direct ink writing 3D printing: Microstructure regulation and kinetic optimization for thick-electrode supercapacitors

WANG Jiabo^{1,2}, WANG Xianchao^{1,2}, ZHANG Tong^{1,2}, LIU Rongming^{1,2}, ZHANG Ruichuan^{1,2},
SONG Yadan^{1,2}, XU Maowen^{1,2}, MU Xing, LIU Yijun^{1,2}

(¹School of Materials and Energy, Southwest University, ²Chongqing Key Laboratory of Battery Materials and Technology, Chongqing 400715, China; ³Chongqing Naxing Technology Co., Ltd., Chongqing 400025, China)

Abstract: Supercapacitors must achieve both high energy density and high power density to meet the power supply demands of wearable and portable electronic devices as well as microelectromechanical systems. Maintaining fast ion transport kinetics under high active-material mass loadings ($>10 \text{ mg/cm}^2$) remains a central challenge in the fabrication of thick electrodes. Direct ink writing (DIW), a three-dimensional printing technique, enables the precise construction of vertically aligned, low-tortuosity channels and hierarchical porous

收稿日期: 2026-03-30; 修改稿日期: 2026-04-23.

第一作者: 王嘉博 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为3D打印固态电池, E-mail: wjb1296661341@163.com; 通信作者: 刘逸骏, 副教授, 研究方向为能源材料化学, E-mail: liuyj26@swu.edu.cn.

引用本文: 王嘉博, 王先超, 张桐, 等. 数据驱动的直写式3D打印: 超级电容器厚电极的微观结构调控与动力学优化[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1748-1761.

Citation: WANG Jiabo, WANG Xianchao, ZHANG Tong, et al. Data-driven direct ink writing 3D printing: Microstructure regulation and kinetic optimization for thick-electrode supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1748-1761.

structures, offering an effective route to alleviate ion transport limitations in thick electrodes. Given the complexity of ink rheology and the multifield coupling involved in DIW processes, data-driven approaches integrating machine learning provide efficient support for ink screening and electrode structure optimization. This review systematically outlines recent progress in DIW technology for supercapacitor applications. It elaborates on the rheological requirements and shear-induced orientation mechanisms of high-concentration capacitive inks based on MXene, graphene, and related materials. The application of machine learning to establish quantitative "process-structure-performance" correlations and to enable the inverse design of electrode topologies is also discussed. The technical advantages of 3D printing in constructing ultrathick electrodes, suppressing restacking of two-dimensional materials, and fabricating high-aspect-ratio microsupercapacitors are analyzed. Finally, current challenges in this field, including manufacturing precision, data standardization, and integration of multimaterial interfaces, are summarized, and the paradigm shift from experience-driven development to data-driven intelligent manufacturing is highlighted.

Keywords: direct ink writing 3D printing; supercapacitors; microstructure regulation; thick electrodes; machine learning; data-driven

随着物联网、柔性可穿戴设备及微机电系统的快速发展,开发兼具高能量密度与高功率密度的储能器件已成为迫切需求^[1]。超级电容器凭借超快充放电速率、优异循环稳定性与宽温域适配性,成为适配便携式微电子器件、高脉冲电源场景的核心储能器件之一^[2]。然而,受限于电荷存储机制,超级电容器的能量密度始终难以满足日益增长的长续航需求^[3]。增加活性物质负载量虽然显著提升了单位面积的比能量,但是无可避免地延长了离子扩散路径。这种传输阻力的激增,直接导致器件在高倍率下的性能急剧恶化^[4,5]。活性物质负载量与离子快速传输之间的博弈,本质上源于传统电极制造工艺的局限性:无论是传统的浆料涂布还是抽滤成膜,其活性颗粒在微观上呈随机无序堆积,形成的迷宫状孔隙结构具有极高的曲折度(Tortuosity, $\tau > 3$),使得厚电极($> 100 \mu\text{m}$)深处的活性位点难以被电解液充分浸润,限制了器件性能提升^[6]。

为克服上述负载量与动力学之间的固有矛盾,增材制造技术的兴起为电极结构的精准构筑提供了全新的技术路径^[7]。特别是DIW技术,其在介观尺度对材料实现精确可控排布的独特优势,能够构建出具有垂直取向的低曲折度($\tau \approx 1$)离子通道与分级多孔网络。与传统制造工艺相比,DIW技术通过墨水微丝的逐层堆叠,实现了从二维平面电极向三维立体架构的跨越,这种结构演变不仅能够有效解耦电子传输与离子扩散

通道,更在保持高负载量($> 10 \text{ mg/cm}^2$)的同时实现超高倍率响应^[8-10]。同时,DIW可制备高深宽比微型超级电容器,并实现多材料、多功能器件的一体化集成,能够适配柔性电子设备的外形设计需求。

DIW技术的工程化应用仍存在诸多难点^[9]。作为一个涉及流体动力学、界面化学与材料科学的多物理场耦合过程,墨水可打印性的实现的关键流变参数较为敏感;同时,电极拓扑结构与电化学性能之间存在复杂的相互依赖关系。传统试错式研发周期长、成本高,难以全面覆盖工艺参数空间以优化方案。鉴于此,人工智能(AI)与机器学习技术的引入,标志着材料研发正在经历从“经验驱动”向“数据驱动”的模式转变^[11-12]。通过挖掘材料基因组数据并建立定量的构效关系模型,机器学习算法可辅助墨水配方筛选与电极结构定制,提升高性能储能器件的研发效率^[13-15]。

本文综述了数据驱动下DIW技术在超级电容器领域的研究进展,重点梳理墨水流变学调控机制、AI辅助结构设计策略,以及该技术在高性能定制化储能器件构筑中的应用,并总结了领域挑战与发展方向^[13,16]。

1 DIW技术的物理化学基础:流变与成形

DIW技术本质上是一种基于非牛顿流体微丝挤出、拉伸与逐层堆叠的动态过程,其制造精度、结构保形性以及最终电极的微观拓扑特性,主要取决

于墨水的本征流变学行为^[16-17]。相较于刮涂、旋涂等传统工艺，可打印墨水需在喷嘴内高剪切流动与沉积后低剪切/静止状态间快速可逆转变，这一流变特性是实现高深宽比、高保真电极成形的重要前提^[1, 18-19]。

表1 DIW技术用不同墨水的流变性能参数

Table 1 Rheological property parameters of different inks for direct ink writing 3D printing

墨水体系	黏度 η_a /(Pa·s)	屈服应力 τ_y /Pa	储能模量 G' /Pa	流动指数 n
纯MXene墨水 ^[17, 20]	$10^2 \sim 10^3$	200~400	$10^3 \sim 10^4$	0.25~0.35
MXene/CNF复合墨水 ^[21-22]	$>10^3$	>600	$>10^4$	0.15~0.25
氧化石墨烯墨水 ^[16, 23]	约 10^4	500~1000	约 10^5	0.20~0.30
CNT/导电聚合物 ^[11, 18]	约 800	150~300	约 10^3	0.40~0.50

表1汇总了MXene、石墨烯及导电聚合物等主流墨水体系的关键流变指标。只有当储能模量显著大于损耗模量且具有适宜屈服应力（yield stress, τ_y ）时，墨水方能满足自支撑成形要求；不同体系需通过调节固含量或引入流变改性剂（如CNF）来实现可打印性与电学活性之间的有效平衡^[11, 21-22]。

非牛顿流体特性与剪切变稀机制是墨水设计的重要基础。理想的电容型墨水（如碳纳米管、石墨烯、MXene及导电聚合物体系）需表现出显著的假塑性^[17]。在挤出阶段（剪切速率 $\dot{\gamma} > 10^2 \text{ s}^{-1}$ ），墨水内部的胶体网络或片层结构在剪切应力场下迅速解取向并沿流动方向排列，导致黏度急剧下降，从而降低喷嘴处的挤出压力，避免堵塞^[21-22]；而在挤出后（剪切速率 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ），墨水需立即恢复高黏度，以抵抗重力与表面张力引起的液滴化或过度铺展行为。对于高浓度二维材料墨水，其剪切变稀行为通常符合Power-law模型

$$\eta = K(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (1)$$

式中： η 为黏度， K 为稠度系数， $\dot{\gamma}$ 为剪切速率， n 为流动指数^[24]。

除黏度外，墨水的粘弹特性与屈服应力，会影响打印结构的保形效果与三维堆叠稳定性^[16, 25]。在静态或准静态条件下，适配DIW技术的墨水多表现出“类固体”凝胶行为，即其储能模量（ G' ）在全频段内显著大于损耗模量（ G'' ），并表现出与频率无关的线性平台区特征^[26-29]。根据流变学理论与工程

实践，墨水的初始屈服应力必须足以克服沉积微丝自身的重力应力与表面张力诱导的毛细管力^[14, 16]。特别是当构建大跨度的悬空桥梁或高深宽比晶格阵列时，若墨水的 G' 或 τ_y 不足，底层微丝将在上层累积载荷的压迫下发生塑性变形甚至结构坍塌^[25, 30]。目前常用调控方式包括：调整固含量、添加CNF或气相二氧化硅等流变改性剂、构建静电/氢键物理交联网络，以此提高墨水在零剪切状态下的支撑性能^[1, 6, 9]。

墨水的触变性与微观结构恢复动力学，会影响多层打印的垂直堆叠高度与层间界面结合质量。在逐层沉积的动态过程中，理想墨水需兼具显著的剪切变稀特性与微观胶体网络的快速重构能力^[31-32]。优异的触变意味着材料在失去高剪切速率后，其被破坏的微观胶体网络能够在极短的时间窗口内完成溶胶-凝胶转变^[33]。若结构恢复滞后（即触变性差），沉积线条将在完全固化前发生横向铺展与流动，导致打印分辨率丧失；恢复速率过快则会限制层间分子链扩散与界面浸润，易产生层间微孔或剥离。合理调控触变恢复速率，在保障形貌保真的基础上实现层间良好融合，有助于制备机械强度高、界面阻抗低的厚电极^[2, 4, 19]。

依托喷嘴内流动动力学与剪切诱导取向效应，DIW电极可形成独特的微观各向异性结构，这与传统涂布工艺的无序堆积结构存在明显差异^[1, 3, 18]。含一维CNT、二维MXene/石墨烯等各向异性单元的非牛顿流体，通过微米级锥形喷嘴时，管壁处的速度梯度会诱导产生强烈的剪切应力场^[34]。结合流体力学数值模拟结果与原位小角X射线散射（SAXS）表征数据可证实，该剪切力场可驱动活性单元沿挤出方向定向排列。这种由流场诱导的取向结构，不仅最大限度地暴露了活性位点，更在宏观上构建了电子与离子的定向传输高速通道^[35-36]。

前驱体墨水的流变设计与胶体网络重构，是将电学活性基元构建为三维承载器件的基础（图1）^[4]。高长径比NTO纳米线、电化学剥离石墨烯（EG）等复合体系，可提供电荷存储活性位点，并在溶剂中自组装形成多维物理交联网络，该网络是墨水实现快速流体-凝胶转变的关键。实际打印中，适配墨水可在喷嘴高剪切流动与沉积后零剪切状态间快速可逆切换^[26, 38]。由图1(b)流变特征可知，墨水需具备明显剪切变稀行为，以降低喷嘴挤出阻力、保

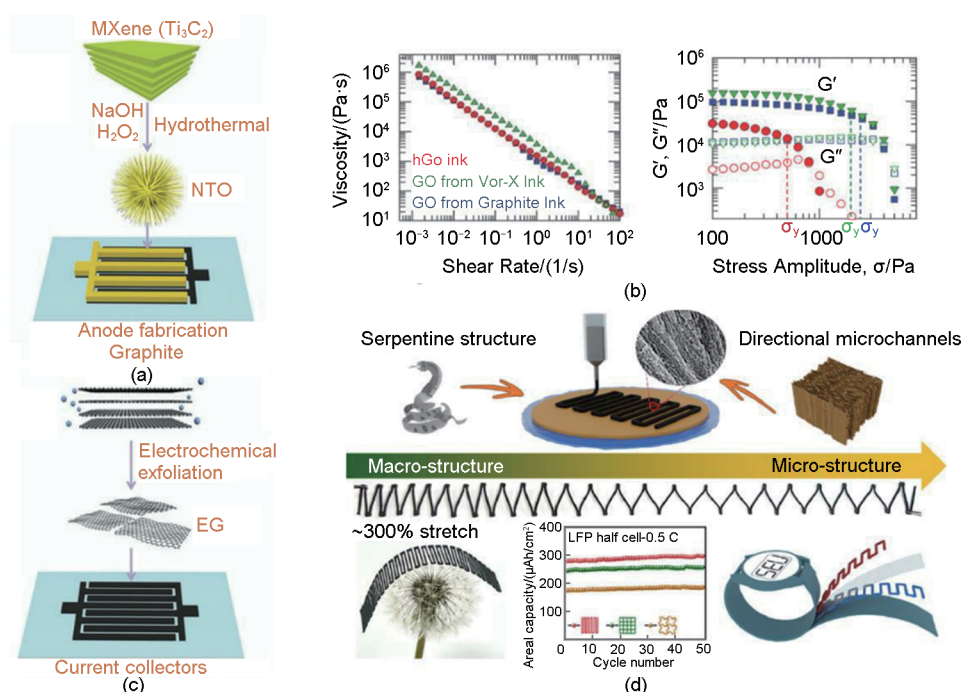


图1 数据驱动的DIW墨水设计与多尺度结构构筑。(a) (c) 基于NTO纳米线与电化学剥离石墨烯(EG)的高性能墨水制备及MSCs逐层打印示意图^[37]; (b) 可打印墨水的流变学判据: 剪切变稀黏度曲线(左)与粘弹模量(G' , G'')的应力依赖性(右)^[38]; (d) 结合路径规划与剪切诱导取向机制构建的蛇形柔性微通道结构^[39]

Fig. 1 Data-driven ink design and multi-scale structural engineering via DIW. (a) (c) Schematic illustration of the preparation of high-performance inks based on NTO nanowires and electrochemically exfoliated graphene (EG), and the layer-by-layer printing of MSCs^[37]; (b) Rheological criteria for printable inks: shear-thinning viscosity profiles(left) and stress dependence of viscoelastic moduli (G' , G'')(right)^[38]; (d) Serpentine flexible architectures constructed via path planning and shear-induced directional microchannels^[39]

证连续出液; 同时屈服应力与线性粘弹区初始储能模量需达到合适范围, 剪切场消失后可快速形成支撑性凝胶骨架, 减少微丝铺展与坍塌, 保障高深宽比结构的堆叠精度^[4, 39-40]。

在满足流变要求的基础上, DIW技术可将微观流体力学效应转化为器件性能优势。黏稠非牛顿流体通过锥形喷嘴时, 管壁速度梯度形成的剪切力矩, 可驱动纳米线、二维片层等各向异性单元沿挤出方向择优取向, 形成连续定向微通道。这类通道可降低传统电极的高曲折传质阻力, 减小离子扩散损耗^[38]。结合CAD打印轨迹规划, 定向通道可集成于蛇形、弹簧状等复杂结构中。这种微观取向与宏观组装结合的跨尺度设计, 可提升器件的面内应力耗散与抗形变能力, 兼顾力学适配性与离子传输动力学^[9, 39]。

2 机器学习辅助的墨水配方优化与结构设计

DIW技术的工程化应用, 需要在高维参数空间

中进行多变量优化^[26]。该过程涵盖了从前驱体组分设计、流变动力学匹配到路径规划及后处理的数十个耦合变量, 且变量间存在显著的非线性相互作用。传统的经验迭代法受限于离散参数搜索, 不仅研发周期冗长, 且难以解析复杂的物理耦合机制, 易使研发过程陷入局部优化状态^[41-43]。随着材料基因组工程与大数据技术的引入, 机器学习算法为建立“组分-结构-性能”的定量构效关系提供了严谨的方法论。通过整合DIW工艺高通量实验与多物理场仿真数据, 机器学习模型可在一定程度上降低对墨水流变-成形底层复杂机理的依赖, 推动研发模式从单一的电化学性能预测, 向电容型墨水配方与电极拓扑结构的多目标协同优化转变^[1, 44-45]。

建立前驱体组分与电化学性能之间的定量构效关系, 是实现高性能墨水快速开发的重要基础。受限于电极材料本征理化性质对器件性能的物理约束, 如何在海量碳源与赝电容材料库中精准锁定适配DIW工艺的高容量配方, 是该领域的研究难点之

—^[6, 9]。在此过程中,提取比表面积、孔径分布及杂质原子掺杂度等关键物理参数作为“材料描述符”,有助于构建高精度预测模型。针对实验数据典型的“小样本、高维度”特征,集成学习算法——特别是随机森林与梯度提升决策树,因其对非线性数据的优异容错能力,展现出显著优于传统神经网络的预测可靠性^[25, 29, 46]。通过SHAP值分析,机器学习研究发现,在高负载电极中,“介孔孔容”对倍率性能的影响可能大于“总比表面积”,这一发现为高功率墨水的设计提供了新的思路,也揭示了传统研究中可能存在的认知偏差^[24, 45, 47]。

从静态流变性能到动态高保真成形的跨越,是DIW工艺控制中的一个难点^[1, 6]。在实际打印过程中,挤出压力、针头移动速度与层高之间存在强烈的非线性耦合,微小的流变扰动(如屈服应力漂移)即可导致断墨或结构坍塌^[49]。为解决这一难题,利用人工神经网络构建连接“工艺参数”与“结构特征”的端到端代理模型,已成为替代高昂流体力学仿真、快速划定“可打印窗口”的有效手段。此外,结合计算机视觉的原位监测技术正推动制造过程向智能化转型。通过卷积神经网络对沉积线条进行实时的语义分割与缺陷识别,控制系统可基于反馈回路对挤出压力进行动态精准调节,这种闭环控制机制显著提升了MSCs的制造一致性与成品良率^[24-25, 44, 46]。

当制造精度获得保障后,电极拓扑结构的几何优化会影响器件的动力学性能。传统的正交晶格结构通常并非离子/电子传输的全局最优方案^[9]。逆向设计的核心在于打破“设计→评估”的传统线性思维,确立“目标性能→反推结构”的新路径^[24, 44, 48]。针对高负载下活性物质利用率与离子传输动力学之间的固有矛盾,生成对抗网络等生成式模型具有应用潜力。通过多目标博弈训练,算法能够在孔隙率与机械强度的双重约束下,生成类生物血管等具有低曲折度特征的分形结构^[26, 39]。利用遗传算法对帕累托最优解集进行搜索,有助于推动电极设计从“制造决定结构”向“性能导向结构”转变,在兼顾力学稳定性的同时,降低离子传输阻力^[8, 49-50]。

尽管前景广阔,但高质量标准化数据的稀缺仍是限制机器学习广泛应用的瓶颈之一^[51]。与图像识别领域不同,材料实验的高试错成本导致数据呈现“小样本”特征^[46, 52]。为突破这一限制,引入基于采

集函数的主动学习策略,构建“预测-验证-反馈”的贝叶斯优化闭环,成为提升研发效率的关键^[24, 44]。该策略能够精准筛选高价值实验参数点,将遍历化学空间所需的实验通量呈指数级压缩^[24, 53]。此外,针对纯数据驱动模型物理可解释性不足的问题,融合流体力学与电化学动力学的物理信息神经网络,正引领DIW工艺建模方法的创新与演进^[7, 54]。通过将流体力学Navier-Stokes方程或电化学Butler-Volmer动力学方程作为正则化约束内嵌至损失函数,实现了物理本构机理与数据驱动算法的深度融合^[45]。这种“物理-数据”双驱动模式显著增强了模型在超高剪切速率、大电流密度等极端工况下的泛化能力与可靠性,为下一代高性能3D打印储能器件的数字化提供了技术参考^[9, 33-34, 45]。

将墨水流变参数与打印工艺变量量化为可训练数据,是开展数据驱动优化的基础。如图2(a)所示,构建材料数据库时,除组分外,还需将表观黏度、屈服应力、剪切变稀指数等流变参数作为关键特征进行分析。结合图2(b)的端到端代理模型,机器学习在指导墨水流变参数优化中展现了突出的量化优势。例如,针对MXene/高分子复合墨水体系,利用高斯过程回归或支持向量机算法,模型能够精准预测不同分子量聚合物添加剂对墨水储能模量(G')的非线性影响。在实际的“预测-验证-反馈”闭环寻优中[对应图2(c)的主动学习策略],算法通过评估参数空间的不确定性,主动指导实验人员在临界固含量或相变边界区域补充测试点。实验数据证实,这种基于贝叶斯优化的闭环策略,能够精准划定“可打印窗口”,将寻找最佳流变配方所需的流变学测试流流量减少了70%以上^[56]。

此外,在打印参数的实时调控与结构逆向设计层面,数据驱动策略实现了工艺与结构的深度融合。在实际挤出过程中,喷嘴移动速度、挤出压力与针头内径的非线性耦合极易引发断墨或坍塌。通过引入卷积神经网络对原位机器视觉获取的沉积线条进行特征识别,可建立挤出压力动态补偿模型,将大面积阵列打印的线宽误差控制在 $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内^[45, 56]。而在电极拓扑结构设计上[图2(d)],AI生成的非直觉微观结构正是通过遗传算法,在结构力学稳定性(防止厚电极坍塌)与离子传输动力学(降低路径曲折度)的帕累托前沿上寻找到了全局最优解,实现了工艺、结构与电化学性能的协同

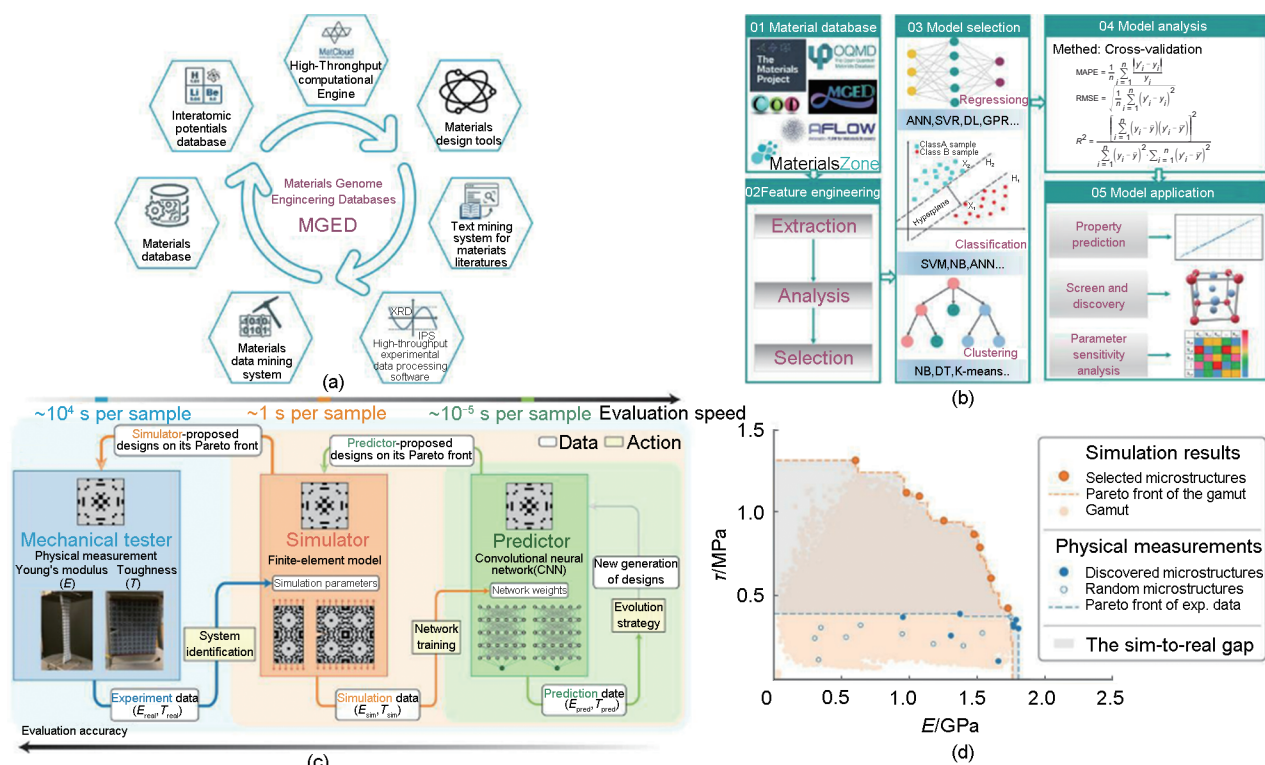


图2 机器学习辅助的材料筛选与电极结构逆向设计闭环。(a) 涵盖数据库构建、高通量计算与实验验证的材料基因组工程 (MGE) 全流程^[55]; (b) 特征工程提取与端到端性能预测代理模型的构建^[55]; (c) 基于贝叶斯优化的主动学习 (Active Learning) 策略, 用于缩小仿真与实验的偏差^[56]; (d) 帕累托前沿 (Pareto Front) 寻优与AI自动演化生成的非直觉微观拓扑结构^[56]

Fig. 2 ML-assisted closed-loop paradigm for material screening and structural inverse design. (a) Workflow of Materials Genome Engineering(MGE)encompassing database construction, high-throughput computation, and experimental validation^[55]; (b) Feature engineering and construction of end-to-end surrogate models for property prediction^[55]; (c) Active learning strategy based on Bayesian optimization to bridge the simulation-reality gap^[56]; (d) Pareto front optimization and AI-evolved micro-topologies featuring counter-intuitive geometries^[56]

调控^[16, 57]。

3 基于DIW技术的多尺度孔隙构筑与电极动力学调控

功能墨水的流变学调控是实现3D打印的基础, 机器学习提供了逆向设计的理论参考, 而电极拓扑结构的精准构筑则会影响到器件的最终性能^[4]。在传统的电极制造工艺中, 活性颗粒的随机堆积往往导致微观孔隙结构的不可控, 这种无序堆积引发了双重困境: 离子传输路径受限, 且深层活性位点利用率低下^[25, 51]。DIW技术凭借其在介观尺度上对材料实现精确可控排布的独特优势, 能够构建出从微孔 (<2 nm)、介孔 (2~50 nm) 到大孔 (>50 nm) 的分级多孔网络, 并在宏观尺度上实现垂直低曲折度通道的定向构筑^[58-59]。这种跨尺度的孔隙结构设计,

可有效缓解超级电容器电极高活性物质负载与快速离子传输之间的固有矛盾, 为高性能超级电容器的可控制造提供了全新技术思路^[1, 6, 60]。

垂直低曲折度孔道的构建与厚电极动力学解耦是DIW技术最为突出的优势之一^[6]。根据多孔介质传输理论, 电解液离子在电极内部的扩散行为满足下式:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{\varepsilon}{\tau^2} \quad (2)$$

式中: D_0 为离子本体扩散系数; ε 为电极孔隙率; τ 为孔隙曲折度因子。

在传统的涂布或辊压电极中, 随着厚度的增加 (通常>100 μm), 无序堆积的颗粒迫使离子必须绕过复杂的弯曲路径才能到达深层活性位点, 这种高曲折度 ($\tau > 3$) 结构导致离子扩散阻力呈指数级增长, 而在高电流密度下产生严重的浓差极化与容量衰

减^[19, 35]。相比之下, DIW技术构建的垂直取向通道从物理本质上改变了传质模型。由于 r 的最小化, 离子沿垂直孔道的扩散路径接近直线, 其有效扩散系数较传统无序结构提升了近一个数量级, 这种微观结构的改变有助于延缓动力学极限的出现。电化学阻抗谱(EIS)的量化对比显示, 即便在厚度高达

1 mm (负载量 $>20 \text{ mg/cm}^2$)的情况下, 3D打印垂直阵列电极的低频区扩散相角仍能保持在 -70° 以上, 且面积比电容随扫速增加的衰减率不到无序电极的三分之一^[44, 58]。这以坚实的定量结果证明了低曲折孔道可显著改善高负载厚电极的倍率动力学性能^[58, 60]。

表2 3D打印电极结构-性能对比表

Table 2 Comparison of structure and property for 3d-printed electrodes

电极架构(活性材料)	活性载量/(mg/cm^2)	面积比电容/(F/cm^2)	面积能量密度/($\mu\text{Wh/cm}^2$)	面积功率密度/($\mu\text{W/cm}^2$)
平面叉指电极(MXene薄膜) ^[35]	1.0~3.0	0.05~0.2	10~50	500~1000
3D打印微晶格(石墨烯气凝胶) ^[9, 50]	10~15	1.5~2.0	780~900	3000~4000
垂直取向阵列(MXene/纤维素) ^[61-62]	>20	>3.0	1200~1500	2000~2500
分级多孔支架(活性炭/CNT) ^[30, 61]	15~20	0.8~1.2	450~600	800~1200

表2对比了垂直微晶格、平面叉指及分级多孔支架等典型结构的构效关系。数据显示, 基于3D打印技术, 可对电极实现确定性孔隙结构的精准设计, 能够在高负载量($>10 \text{ mg/cm}^2$)下有效保持高能量密度与高功率特性, 优于传统无序结构电极^[24, 30, 61]。

针对二维纳米片(如MXene、石墨烯)在毛细管力与范德华力作用下易发生的不可逆重堆积的问题, DIW技术可通过结构设计加以改善^[60, 63-64]。在传统电极制备的干燥过程中, 片层间的紧密贴合往往会导致电化学死区的产生, 使得离子可及的有效比表面积远低于理论值。为解决这一问题, DIW技术常结合冰模板策略, 即利用水系墨水在低温下的相变动力学进行结构构筑^[5, 17, 30]。在定向冷冻过

程中, 成核生长的冰晶产生了强烈的体积排斥效应, 将二维纳米片推向晶界并诱导其沿冰晶生长方向有序排列; 随后的升华干燥去除了冰晶模板, 原位留下了蜂窝状或层状的分级多孔阵列^[8, 59, 65]。这种开放式的三维互连网络不仅最大程度暴露了材料的边缘活性位点, 同时构建了离子高速传输的低曲折度通道^[9]。此外, 基于“维度工程”的设计理念, 在二维片层间引入一维纳米纤维(如CNF、CNT)作为插层剂, 构建“1D-2D”协同支撑的互穿网络, 是进一步抑制体积收缩的有效手段^[10]。这种多维组装策略利用一维单元的桥接效应, 可减少二维片层的自聚集, 赋予了电极优异的机械柔性与应力耗散能力, 有助于保持器件在反复弯曲变形下的结构完整性与电化学稳定性^[11, 51, 60]。

表3 不同造孔策略的微观结构特征与力学性能对比

Table 3 Comparison of microstructural characteristics and mechanical properties for different pore-forming strategies

造孔策略	孔隙形貌特征	孔径范围/ μm	曲折度因子(r)	机械模量/MPa
冷冻干燥法 ^[7, 9]	层状/各向异性	10~100	1.0~1.5	0.1~1.0
相转化法 ^[7, 24]	海绵状/各向同性	<5	3.0~4.0	5.0~15.0
3D微晶格(宏观) ^[7, 59]	有序网格	200~500	1.0	>20.0
牺牲模板法 ^[7, 51]	球形/连通孔	0.1~10	1.5~2.5	1.0~5.0

随着微机电系统(MEMS)与可穿戴电子向微型化、高集成度方向发展, 如何在有限的基底投影面积内提高能量存储能力, 已成为微纳储能领域的研究难点^[7, 12]。受限于加工深度, 传统的光刻或激光直写技术通常仅能制备超薄($<10 \mu\text{m}$)的平面电极, 导致器件的面积比能量密度难以满足实际应用需求^[17, 25, 30, 66]。相比之下, DIW技术凭借多层堆

叠工艺, 能够构筑具有高深宽比的叉指电极阵列^[27]。这种垂直架构在保持占地面积不变的前提下, 显著提升了活性物质的体积负载量^[28]。更为关键的是, DIW技术能够将叉指间隙精确控制在数十微米量级, 在有效缩短离子传输路径的同时, 增强了电极边缘的电场效应, 从而赋予器件优异的功率密度与频率响应特性。相关研究表明, 基于高浓度

导电聚合物/石墨烯复合墨水的3D打印MSCs，其面积比电容远高于传统光刻器件^[39,60]。此外，借助计算机辅助设计（CAD）与多喷头协同调控，该技术实现了串/并联模组的一次性成形，为微型电子系统提供了高集成度、可定制的片上电源方案^[25, 29-30]。

实现从单极片制备到全器件一体化集成的跨越，是DIW技术走向实际应用的关键路径^[33]。完整的超级电容器涉及集流体、电极、隔膜与电解质的多层组装，传统的分步堆叠工艺不可避免地引入了高接触电阻，并伴随层间机械剥离的风险^[34, 41]。利

用多材料协同打印策略，可按需、逐层沉积集流体、活性材料及凝胶电解质，实现全器件的一体化制造^[42-43]。特别是在固态超级电容器中，DIW工艺允许凝胶电解质原位渗透至多孔电极骨架内部，构建三维互穿的离子传输网络。这种“固-胶立体接触”模式替代了传统的“固-固平面接触”，显著降低了界面电荷转移阻抗（ R_{ct} ）。同时，该结构有效耗散了动态弯曲形变中产生的界面剪切应力，从而大幅提升了柔性器件在复杂力学环境下的循环稳定性^[44, 48]。

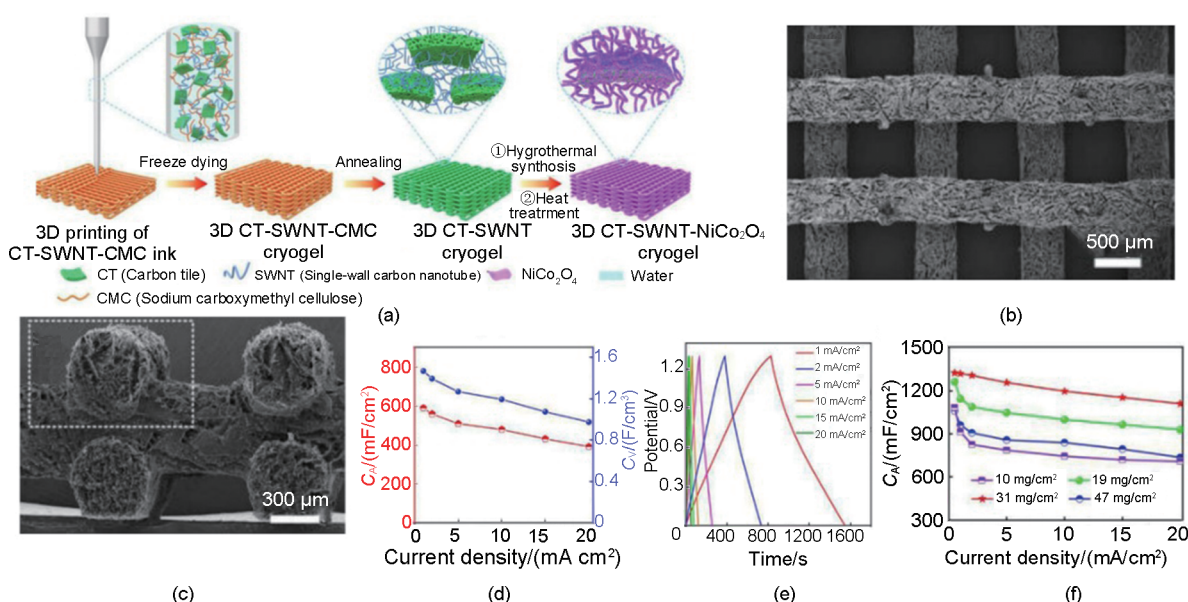


图3 冰模板辅助DIW构筑分级多孔复合电极及其电化学构效关系。(a) 溶剂晶体定向生长原位诱导互连微孔成形的制造工艺示意图；(b) (c) 复合电极的恒流充放电曲线与倍率性能，证实了分级多孔骨架对离子传输动力学的提升作用；(d) 3D打印网格电极的SEM形貌（标尺：300 μm）；(e) (f) 组装的非对称超级电容器（ASC）在宽电压窗口（1.6 V）下的循环稳定性与高能量/功率密度输出特性^[30]

Fig. 3 Fabrication of hierarchically porous composite electrodes via ice-templating DIW and their structure-property relationships. (a) Schematic of the manufacturing process showing interconnected micropore formation induced by directional crystal growth; (b) (c) Galvanostatic charge-discharge (GCD) profiles and rate performance, confirming enhanced ion transport kinetics enabled by the hierarchical skeleton; (d) SEM image of the 3D-printed grid electrode (scale bar: 300 μm); (e) (f) Cycling stability and high energy/power density output of the assembled asymmetric supercapacitor (ASC) within a wide voltage window of 1.6 V^[30]

为有效抑制二维活性物质的不可逆堆积，并彻底克服传统干燥过程中的结构坍塌难题，冰模板辅助DIW技术提供了一种有效的跨尺度孔隙构筑策略（图3）。如图3(a)所示，该工艺巧妙利用了低温下溶剂晶体的定向成核与生长作为原位造孔模板。在随后的升华干燥阶段，固态冰晶的直接相变不仅有效规避了液相挥发所引发的剧烈毛细管收缩应

力，更在电极内部原位留下了高度取向且相互连通的分级多孔骨架[图3(d)]^[30, 39]。

这种开放式的三维互穿网络从根本上重塑了厚电极内部的传质动力学。电化学表征显示，由于分级孔隙降低了离子扩散阻力，复合电极在高倍率下仍能保持较好的面积比容量[图3(c)]。更为关键的是，将其组装为非对称超级电容器后，这种由3D

打印定制的多孔骨架赋予了器件在 1.6 V 宽电压窗口下极高的系统级能量与功率密度输出[图 3(e) (f)]。这一系列成果表明,介观尺度的孔结构设计,对突破厚电极动力学限制具有重要意义^[30, 60]。

4 器件的一体化集成与柔性化功能定制

电极材料的微观结构设计会影响超级电容器的本征电化学性能,而器件层面的一体化集成与形态定制,是 DIW 技术走向实用化的重要环节^[24, 67-68]。传统的储能器件制造依赖于电极涂布、隔膜裁切、注液及封装等离散步骤,这种“分步组装”工艺不仅伴随有组件间存在显著的接触电阻与界面死区,还难以适配现代柔性电子系统对异形、微型及高集成度电源的需求^[54]。相比之下,DIW 技术凭借多材料协同打印能力,能够按需、逐层沉积集流体、活性电极及凝胶电解质,实现了从二维平面堆叠向三维全打印架构的技术路径。在固态超级电容器中,电极/电解质界面的离子传输效率直接决定器件的倍率响应与功率密度^[41-42, 58]。利用 DIW 技术,将流变改性的凝胶聚合物电解质原位挤出并渗透至多孔电极骨架中,可构建三维互穿的离子传输渗流网络^[33-34, 59]。这种“固-胶立体接触”模式替代了传统的“固-固平面接触”,有助于降低界面电荷转移阻抗,同时有效释放了动态弯曲过程中因模量失配引发的界面剪切应力,从而抑制柔性器件层间剥离的发生^[68]。此外,针对微型储能系统的电压匹配需求,DIW 技术展现了优异的片上集成能力^[51]。通过 CAD 路径规划,可在微小基底上一次性制造包含多个串/并联单元的模组,这种集成方式无需外部导线连接,有助于降低系统寄生电阻,并提升器件的系统级体积能量密度,为微机电系统提供了可靠的高压脉冲电源^[51, 62, 65, 69]。

结构化的力学设计与柔性可穿戴应用,体现了 DIW 技术在构筑耐形变储能器件方面的独特优势^[59]。随着智能织物与表皮电子的兴起,储能器件需要在拉伸、扭转及折叠等极端力学环境下保持电化学性能的稳定性^[58, 70]。传统的薄膜电极在反复大应变下易发生脆性断裂,而 DIW 技术通过宏观拓扑结构的力学编程,能够将外部施加的机械应变转化为结构的几何变形,从而保护活性材料免受破

坏^[13, 54]。例如,利用 DIW 技术构建的波浪形、弹簧状或岛-桥结构,通过结构单元的展开或旋转实现应力耗散^[24, 68]。更为重要的是,基于负泊松比原理设计的拉胀晶格结构,使储能器件在拉伸状态下能够横向膨胀而非收缩,从而保证了器件在大于 100% 超大应变下的结构完整性与电化学稳定性^[48, 68, 71]。

为了满足微电子系统的集成化需求并克服异质界面的工程瓶颈,光刻辅助的混合 3D 打印策略应运而生[图 4(a)]。该工艺将光刻的超高面内分辨率与 DIW 的三维空间构筑能力相融合,成功在 3 英寸晶圆级尺度上实现了数百个 MSCs 单元的单片集成[图 4(d)]^[72]。然而,在这种高密度集成系统中,集流体、电极与凝胶电解质构成的异质界面在长期电化学循环中面临着严峻的热力学与力学不稳定性挑战。在反复的离子插层/脱出过程中,活性电极不可避免地发生体积膨胀与收缩;金属集流体、多孔电极与凝胶电解质模量差异大,充放电循环中的体积形变易在界面产生循环剪切应力。长期累积下,极易引发微裂纹萌生乃至宏观剥离,导致器件集成系统内部接触电阻剧增,甚至破坏串联模组的电压输出线性度^[45, 68, 73]。

图 4(b)中严格的线性电压输出 ($R^2=0.999$) 初步验证了该混合打印工艺在控制初始寄生电阻方面的有效性。而为了从根本上克服上述界面应力集中与长循环机械失效难题,器件界面设计的核心正从单一的“物理堆叠”向“化学键合与动态修复”演进^[45]。如图 4(c) (e)所示,基于动态氢键网络设计的聚氨酯 (PU) 封装层与 MXene-rGO 复合气凝胶电极的结合,展示了解决极端机械损伤的有效范例。当界面或电极因应力过载发生物理断裂时,网络中的可逆氢键能够在室温下自发重组以耗散局部应力^[72]。图 4(f)的恒流充放电 (GCD) 曲线证实,经历多次“物理切断-原位自愈”循环后,器件不仅恢复了宏观机械完整性,其电化学传输网络也实现了近乎无损的重构^[68, 72-73]。

除了引入自修复机制,在墨水级的界面工程上,研究人员正进一步采用成分渐变的过渡层与原位交联策略。通过多喷头打印比例的动态调节,在刚性电极与柔性电解质之间构建模量平滑过渡的交界面,可从物理力学层面有效耗散循环过程中的剪切应力。同时,在墨水中引入可原位交联的聚合物前驱体,

使相邻打印层在后处理中共价键合，将脆弱的物理接触升级为坚固的化学互锁网络。这些跨尺度的界面工程策略与图4所示的自愈合微系统深度融合，是保障全打印集成器件在长循环 (>10000次) 及复杂力学工况下保持容量不衰减的关键路径^[45, 68, 74]。

5 结论与展望

综上所述，结合数据驱动策略的DIW技术，为

超级电容器厚电极的微观结构调控与动力学优化提供了有效途径^[9, 24]。本文系统梳理了DIW技术在该领域的研究进展，阐述了电容型墨水的流变学基础与剪切取向机制，探讨了机器学习在材料筛选与电极拓扑设计中的应用，并分析了该技术在打破厚电极动力学限制以及实现微型器件阵列化集成等方面的独特优势^[45]。尽管3D打印储能器件在超级电容器的微观结构调控上提供了全新途径，但要实现从

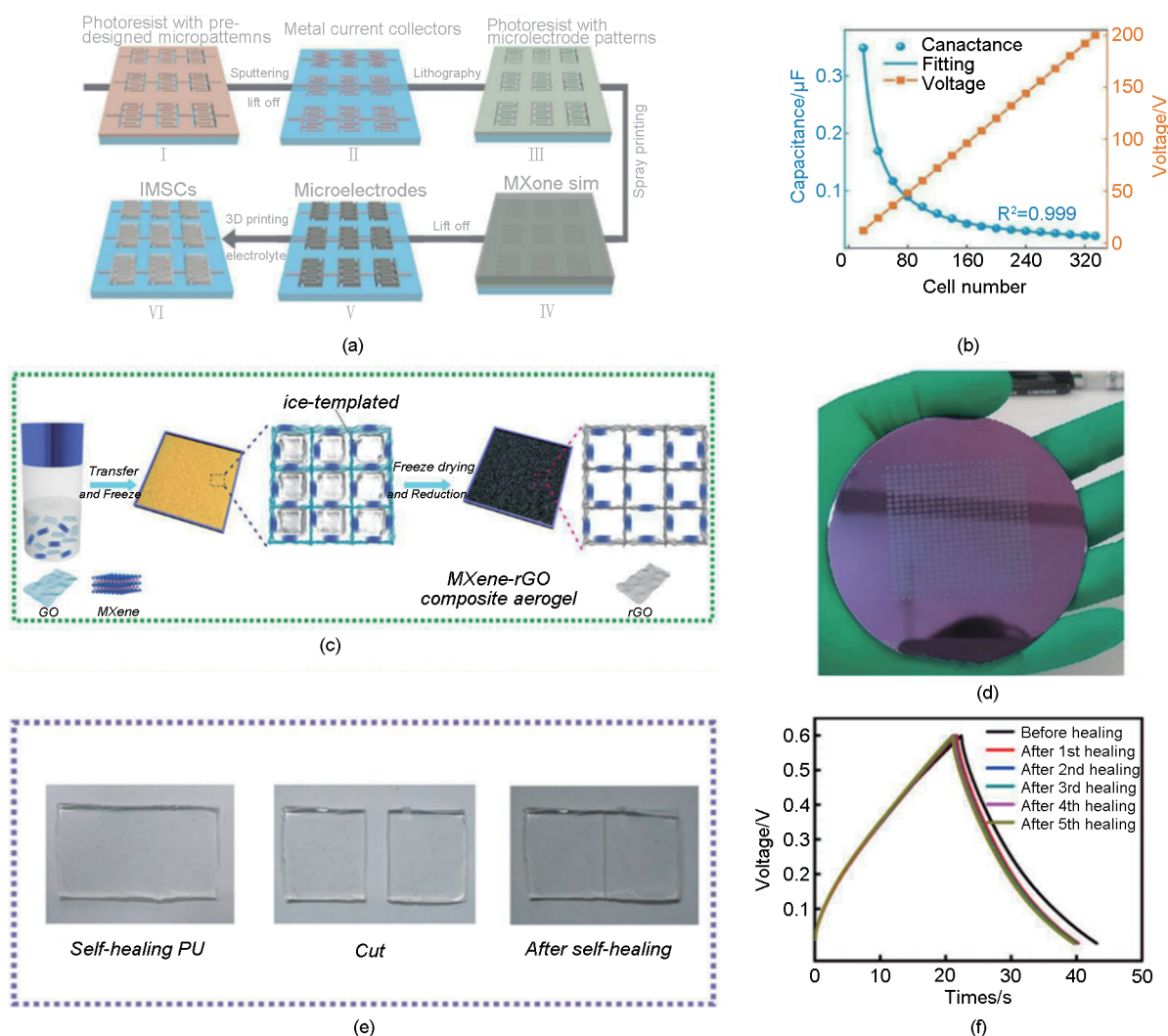


图4 光刻辅助3D打印构建片上集成微系统与本征自愈修复器件。(a) 包含集流体溅射、光刻图案化及凝胶电解质打印的单片集成混合制造工艺^[72]；(b) (d) 大规模串联集成MSCs的电压输出特性与3英寸晶圆级器件实物图^[72]；(c) (e) 自修复MXene-rGO复合气凝胶的制备流程及聚氨酯(PU)封装层的物理切断-自愈演示^[73]；(f) 经历多次“物理切断-原位修复”循环后的GCD曲线，验证了器件的电化学稳定性^[73]

Fig.4 On-chip integrated microsystems and intrinsic self-healing devices constructed via lithography-assisted 3D printing. (a) Hybrid manufacturing process flow involving current collector sputtering, lithography patterning, and DIW of gel electrolytes^[72]; (b) (d) Voltage output characteristics of large-scale series-integrated MSCs and photograph of a 3-inch wafer-level device; (c) (e) Preparation of self-healing MXene-rGO composite aerogels and demonstration of physical cutting-healing cycles of the polyurethane (PU) encapsulation layer^[73]; (f) GCD profiles after multiple "cutting-healing" cycles, verifying the electrochemical stability of the restored device^[73]

实验室基础研究向规模化实际应用的转化,仍面临一些工程与科学问题:

首先是打印工艺的稳定性与流变学控制。当前的墨水体系在连续挤出过程中对环境温度变化及溶剂挥发行为高度敏感,导致流变行为发生动态漂移。因此,需要开发具有宽操作窗口的本征稳定墨水,并引入流变传感器与光学监测等原位表征技术,实现从开环试错向闭环动态反馈的自动化升级^[51]。在具体技术路线上,未来应致力于构建基于机器视觉的动态补偿算法,确立将大面积阵列化打印的挤出线宽波动严格控制在 $\pm 5\ \mu\text{m}$ 以内的量化目标,以切实保障器件的结构均一性^[74]。

其次,在数据驱动研发层面,尽管储能领域已积累大量研究文献,但受限于各实验室间制备工艺与评价标准的不统一,适用于算法训练的高质量、标准化数据集仍然稀缺。这种数据碎片化现象,导致单纯的数据驱动黑箱模型难以适应复杂工况。未来的数据驱动研究可进一步引入物理信息神经网络,以流体力学和电动力学方程等为物理约束。例如,将非牛顿流体的Herschel-Bulkley模型或电极极化的Butler-Volmer方程作为约束条件嵌入模型损失函数中^[45, 68, 74]。只有通过这种机理与数据的深度融合,才能在多场耦合的复杂工况下实现结构的逆向设计,并在小样本条件下提升器件电化学性能的预测精度^[60, 70]。

此外,面向全单片集成超级电容器的应用需求,多材料体系异质界面的力学与热力学兼容性问题日益凸显,如凝胶电解质的高干燥收缩率导致其与刚性集流体或电极骨架间产生的应力失配,进而引发界面剥离。这就需要进一步开展界面工程研究,例如通过开发模量梯度缓冲层或收缩率匹配的复合墨水,以改善界面相容性^[74]。在保障器件结构完整性的同时,最大程度降低界面接触电阻,提升电荷传输效率^[60, 64]。

随着墨水流变调控、原位表征与物理约束算法的发展,DIW技术与数据驱动策略的协同融合,有望推动高集成度微纳储能系统的制造技术进步,为可穿戴电子与微机电系统打造定制化储能解决方案。

参考文献

[1] ZHOU L, NING W W, WU C, et al. 3D-printed microelectrodes with a developed conductive network and hierarchical pores

toward high areal capacity for microbatteries[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(2): 1800402. DOI: 10.1002/admt.201800402.

[2] LI Z W, CHEN D H, AN Y F, et al. Flexible and anti-freezing quasi-solid-state zinc ion hybrid supercapacitors based on pencil shavings derived porous carbon[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 307-314. DOI:10.1016/j.ensm.2020.01.028.

[3] WANG J W, SUN Q, GAO X J, et al. Toward high areal energy and power density electrode for Li-ion batteries via optimized 3D printing approach[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(46): 39794-39801.

[4] SALEH M S, LI J, PARK J, et al. 3D printed hierarchically-porous microlattice electrode materials for exceptionally high specific capacity and areal capacity lithium ion batteries[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 23: 70-78. DOI: 10.1016/j.addma.2018.07.006.

[5] MANTIS I, HEMANTH S, CAVIGLIA C, et al. Suspended highly 3D interdigitated carbon microelectrodes[J]. *Carbon*, 2021, 179: 579-589. DOI:10.1016/j.carbon.2021.04.069.

[6] ZHOU G Q, LI M C, LIU C Z, et al. 3D printed $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene/cellulose nanofiber architectures for solid-state supercapacitors: Ink rheology, 3D printability, and electrochemical performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(14): 2109593. DOI: 10.1002/adfm.202109593.

[7] LI X L, LING S W, ZENG L, et al. Directional freezing assisted 3D printing to solve a flexible battery dilemma: Ultrahigh energy/power density and uncompromised mechanical compliance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(14): 2200233. DOI: 10.1002/aenm.202200233.

[8] CIANCIOSI A, SIMON J, BARTOLF-KOPP M, et al. Direct ink writing of multifunctional nanocellulose and allyl-modified gelatin biomaterial inks for the fabrication of mechanically and functionally graded constructs[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 319: 121145. DOI:10.1016/j.carbpol.2023.121145.W

[9] FU J, WANG D, LI Y, et al. 3D printed silicon-based micro-lattices with ultrahigh areal/gravimetric capacities and robust structural stability for lithium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2024, 17(4): 2693-2703. DOI:10.1007/s12274-023-6113-0.

[10] HUO S D, SHENG L, SU B, et al. 3D printing manufacturing of lithium batteries: Prospects and challenges toward practical applications[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8): 2310396. DOI: 10.1002/adma.202310396.

[11] LI L, MENG J, BAO X R, et al. Direct-ink-write 3D printing of programmable micro-supercapacitors from MXene-regulating conducting polymer inks[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(9): 2203683. DOI:10.1002/aenm.202203683.

[12] MA J X, ZHENG S H, ZHOU F, et al. All 3D printing lithium metal batteries with hierarchically and conductively porous skeleton for ultrahigh areal energy density[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 304-312. DOI:10.1016/j.ensm.2022.10.036.

[13] MA J X, DAS P, WU Z S. Planar microscale electrochemical energy storage devices toward AI-integrated intelligent electronics [J]. *The Innovation*, 2025, 6(10): 100976. DOI: 10.1016/j.xinn.2025.100976.

[14] FANG S, TONG Z K, ZHANG X G. 3D nitrogen-doped carbon foam supported Ge@C composite as anode for high

- performance lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 188-195. DOI:10.1016/j.cej.2017.04.017.
- [15] SUN W, DU A, FENG Y, et al. Super black material from low-density carbon aerogels with subwavelength structures[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(10): 9123-9128.
- [16] VAN HAZENDONK L S, VONK C F, VAN GRONDELLE W, et al. Towards a predictive understanding of direct ink writing of graphene-based inks[J]. *Applied Materials Today*, 2024, 36: 102014. DOI:10.1016/j.apmt.2023.102014.
- [17] PARK J M, JANA M, BAEK S H, et al. MXene ink hosting zinc anode for high performance aqueous zinc metal batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 76: 187-194. DOI:10.1016/j.jechem.2022.09.018.
- [18] NAIR N M, PAKKATHILLAM J K, KUMAR K, et al. Printable silver nanowire and PEDOT: PSS nanocomposite ink for flexible transparent conducting applications[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(4): 1000-1010.
- [19] KIM S K, JEONG Y, BIDENKO P, et al. 3D stackable synaptic transistor for 3D integrated artificial neural networks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7372-7380.
- [20] ZHAO S J, KANG W, XUE J M. MXene nanoribbons[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(4): 879-888.
- [21] ZHU L L, ZHANG H, HU Z M, et al. Mesoporous MXene nanosheets/CNF composite aerogels for electromagnetic wave absorption and multifunctional response[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 157770. DOI: 10.1016/j.cej.2024.157770.
- [22] DONTULA K, MALOTHU U R, ARAGA R, et al. Flexible polyaniline/MXene/CNF composite nanofibrous mats as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(11): 7571-7584. DOI:10.1002/pc.27646.
- [23] KUMAR S, GOSWAMI M, SINGH N, et al. Pristine graphene-ink for 3D-printed flexible solid-state supercapacitor[J]. *Carbon Letters*, 2022, 32(4): 979-985. DOI:10.1007/s42823-022-00331-z.
- [24] KIM C, AHN B Y, CHO S H, et al. 3D printing for energy storage devices: Advances, challenges, and future directions[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(41): e05943. DOI:10.1002/adma.202505943.
- [25] XU T Z, XU Z M, YAO T Y, et al. Discovery of fast and stable proton storage in bulk hexagonal molybdenum oxide[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 8360. DOI: 10.1038/s41467-023-43603-6.
- [26] TU X F, ZHOU Y K, SONG Y J. Freeze-drying synthesis of three-dimensional porous LiFePO₄ modified with well-dispersed nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 329-338. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.12.220.
- [27] QIU X M, DUAN Y R, FAN L Z, et al. Lamellar sodium titanium silicate assembled by nanostrips decorated with N-rich 3D carbon for sodium dual-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146737. DOI:10.1016/j.cej.2023.146737.
- [28] TAN D Y, HASHIMOTO T, TAKIZAWA S. 3D modeling of PVDF membrane aging using scanning electron microscope and OpenCV image analysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 666: 121141. DOI:10.1016/j.memsci.2022.121141.
- [29] XIE X J, XU Z G, YU X, et al. Liquid-in-liquid printing of 3D and mechanically tunable conductive hydrogels[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 4289. DOI: 10.1038/s41467-023-40004-7.
- [30] YANG Z P, YANG X Y, YANG T T, et al. 3D printing of carbon tile-modulated well-interconnected hierarchically porous pseudocapacitive electrode[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 51-59. DOI:10.1016/j.ensm.2022.10.025.
- [31] LI Y J, ZHENG S H, LIU X, et al. Conductive microporous covalent triazine-based framework for high-performance electrochemical capacitive energy storage[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(27): 8124-8128. DOI: 10.1002/ange.201711169.
- [32] DAS P, WU Z S. MXene for energy storage: Present status and future perspectives[J]. *Journal of Physics: Energy*, 2020, 2(3): 032004. DOI:10.1088/2515-7655/ab9b1d.
- [33] CHEN G, HAN F M, MA H C, et al. High density 3D carbon tube nanoarray electrode boosting the capacitance of filter capacitor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 235. DOI:10.1007/s40820-024-01458-6.
- [34] CHENG J C, WANG C T, WANG K, et al. Constructing electron/ion conductive-enhanced ultrahigh loading LiFePO₄ electrodes using polytetrafluoroethylene and carbon nanotubes for high-performance batteries[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2024, 5(11): 2400148. DOI:10.1002/aesr.202400148.
- [35] SUN C, LIU S R, SHI X L, et al. 3D printing nanocomposite gel-based thick electrode enabling both high areal capacity and rate performance for lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122641. DOI:10.1016/j.cej.2019.122641.
- [36] ZHANG L Z, LIU D, WU Z S, et al. Micro-supercapacitors powered integrated system for flexible electronics[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 402-417. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.05.025.
- [37] ZHENG S H, HUANG H J, DONG Y F, et al. Ionogel-based sodium ion micro-batteries with a 3D Na-ion diffusion mechanism enable ultrahigh rate capability[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(3): 821-829.
- [38] LACEY S D, KIRSCH D J, LI Y J, et al. Extrusion-based 3D printing of hierarchically porous advanced battery electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(12): 1705651. DOI: 10.1002/adma.201705651.
- [39] LI J M, LI M L, GUO C, et al. 3D printing of multiscale biomimetic structural electrodes: Achieving ultrahigh deformability and areal capacity for Li-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 74: 103958. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103958.
- [40] ZHANG X H, ZHANG X, SUN X Z, et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium-ion capacitors: Modeling and capacity fading mechanism[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 488: 229454. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229454.
- [41] CONG M M, DU Y F, LIU Y Q, et al. Preparation of lithium iron phosphate battery by 3D printing[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(9): 14749-14756. DOI:10.1016/j.ceramint.2024.01.389.
- [42] LI M R, ZHOU S Q, CHENG L K, et al. Vertical-channel hierarchically porous 3D printed electrodes with ultrahigh mass loading and areal energy density for Li-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72: 103754. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103754.

- [43] LIU Y Y, WANG H, PAN D H, et al. 3D printed sodiophilic Nb₂CTx/reduced graphene oxide monoliths enable long cycle stability of sodium metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(46): 2405460. DOI:10.1002/adfm.202405460.
- [44] YUAN R X, SUN S X, LING S W, et al. Solvent exchange assisted 3D printing of low tortuosity thick electrode for high areal energy density and power density supercapacitors[J]. *Carbon*, 2024, 218: 118737. DOI:10.1016/j.carbon.2023.118737.
- [45] MA J X, LEE S Y, WU Z S. Intelligent structural microbatteries for adaptive microrobots[J]. *National Science Review*, 2025, 12(12): nwaf467. DOI:10.1093/nsr/nwaf467.
- [46] LEE J, LEE J H, LEE C, et al. Machine learning driven channel thickness optimization in dual-layer oxide thin-film transistors for advanced electrical performance[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(36): 2303589. DOI:10.1002/advs.202303589.
- [47] ALFARES A, SHA'ABAN Y A, ALHUMOUD A. Machine learning-driven predictions of lattice constants in ABX₃ Perovskite Materials[J]. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2025, 141: 109747. DOI:10.1016/j.engappai.2024.109747.
- [48] CHEN M Y, ZHANG X Q, YUAN W, et al. Direct ink writing to create low-tortuosity structured electrodes for advanced sodium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2025, 29(7): 2675-2685. DOI:10.1007/s10008-024-06181-1.
- [49] HE H N, LUO D, ZENG L, et al. 3D printing of fast kinetics reconciled ultra-thick cathodes for high areal energy density aqueous Li-Zn hybrid battery[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(12): 1253-1263. DOI:10.1016/j.scib.2022.04.015.
- [50] KIM E, SONG J, SONG T E, et al. Scalable fabrication of MXene-based flexible micro-supercapacitor with outstanding volumetric capacitance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138456. DOI:10.1016/j.cej.2022.138456.
- [51] ZHANG M T, BO K C, MA J X, et al. Consecutive 3D-printed layered cathodes with anisotropic ion transport networks for ultrahigh-areal-capacity lithium-ion batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2026, 69(3): 1451-1459. DOI: 10.1007/s11426-025-2868-7.
- [52] LIU F L, LUO X S, ZHOU X, et al. A new strategy for semi quantitative analysis of pore structure for lithium-ion battery electrodes[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 40: 110040. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.110040.
- [53] ISHIOKA S, FUJIWARA A, NAKANOWATARI S, et al. Designing catalyst descriptors for machine learning in oxidative coupling of methane[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(19): 11541-11546.
- [54] MWIZERWA J P, LI J, LI C, et al. High gravimetric and volumetric energy densities enabled by 3D-printed thick anode[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 120: 116407. DOI: 10.1016/j.est.2025.116407.
- [55] LIU Y, ESAN O C, PAN Z F, et al. Machine learning for advanced energy materials[J]. *Energy and AI*, 2021, 3: 100049. DOI: 10.1016/j.egyai.2021.100049.
- [56] LI B C, DENG B L, SHOU W, et al. Computational discovery of microstructured composites with optimal stiffness-toughness trade-offs[J]. *Science Advances*, 2024, 10(5): eadk4284. DOI: 10.1126/sciadv.adk4284.
- [57] GU W, CAO Y X, YE L W, et al. A Daniell-configured aqueous Zn²⁺/Li⁺ dual-cation battery-supercapacitor hybrid device with self-orienting ion charge for high energy density[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 84: 104813. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104813.
- [58] XU S, LI S P, ZHU L T, et al. Optimization of LiCoO₂ thick electrodes with low tortuosity for lithium-ion batteries by 3D printing[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(14): 9747-9756.
- [59] YANG F W, SHEN Y J, ZHANG Z P, et al. Ultra-long life solid-state lithium metal batteries enabled by 3D-printing of integrated porous cathode/composite polymer electrolyte with dynamic covalent bonds[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(42): e09057. DOI:10.1002/adma.202509057.
- [60] LIU H, ZHOU F, ZHANG Z, et al. An electric double-layer capacitor with high performance at - 80 °C [J]. *Energy & Environmental Science*, 2026.
- [61] YANG X F, TIAN Y H, LI S, et al. Heterogeneous Ni-MOF/V₂CTx - MXene hierarchically-porous nanorods for robust and high energy density hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(22): 12225-12234.
- [62] ZHAO Y, FU Z X, ZHAO J F. Weighted physics-informed neural network (weighted PINN) for obtaining elastic responses under Hertzian-like contact[J]. *Friction*, 2025, 13(10): 9441062. DOI: 10.26599/frict.2025.9441062.
- [63] XU K, ZHAO N, LI Y D, et al. 3D printing of ultrathick natural graphite anodes for high-performance interdigitated three-dimensional lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2022, 139: 107312. DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107312.
- [64] YANG K, WANG J, DING B, et al. Simultaneous optimization of internal electric fields and high-valence cations in cathode coating microstructures[J]. *ACS Nano*, 2026, 20(2): 2287-2299. DOI:10.1021/acsnano.5c17949.
- [65] YANG Y, DING J S, POISSON J, et al. Design of hydrogel electrolytes using strong bacterial cellulose with weak ionic interactions[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(16): 15963-15973. DOI: 10.1021/acsnano.5c02080.
- [66] XING F F, SU F, QIN J Q, et al. 2D VOPO₄ pseudocapacitive ultrafast-charging cathode with multi-electron chemistry for high-energy and high-power solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(21): 2204015. DOI: 10.1002/aenm.202204015.
- [67] ZHU Y Y, MA J X, DAS P, et al. High-voltage MXene-based supercapacitors: Present status and future perspectives[J]. *Small Methods*, 2023, 7(8): 2201609. DOI:10.1002/smt.202201609.
- [68] DAS P, MA J X, WU Z S, et al. Fundamental understanding of electrochemical energy storage devices *via in situ* or *operando* characterization[J]. *Chemical Society Reviews*, 2026, 55(7): 4160-4223.
- [69] ZHANG R Y, XU H, LI Z M, et al. Regulation of ion transport behavior in layer-by-layer assembled polymer/MXene heterostructure anodes for metal-free aqueous zinc ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(27): 2424649. DOI: 10.1002/adfm.202424649.
- [70] WEI L Y, FENG Y, GE S H, et al. Three-dimensionally printed ionogel-coated ceramic electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(5): 5789-5800.
- [71] FU Y H, ZHANG A P, MA J X, et al. Ultrathick LiCoO₂ cathodes with low tortuosity and accelerated kinetics enable high areal

- capacity and long-life customizable batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 78: 104291. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104291.
- [72] WANG S, LI L M, ZHENG S H, et al. Monolithic integrated micro-supercapacitors with ultra-high systemic volumetric performance and areal output voltage[J]. *National Science Review*, 2023, 10(3): nwac271. DOI:10.1093/nsr/nwac271.
- [73] YUE Y, LIU N S, MA Y N, et al. Highly self-healable 3D microsupercapacitor with MXene-graphene composite aerogel[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4224-4232.
- [74] REN Z H, SHI X Y, YANG E D, et al. 3D-printed stretchable modular integrated microsystems toward sweat monitoring powered by wireless charging sodium-ion micro-batteries[J]. *National Science Review*, 2025, 12(10): nwaf364. DOI: 10.1093/nsr/nwaf364.