



## 超级电容器盐包水电解质的研究进展

桂秋月<sup>1</sup>, 王挺<sup>1</sup>, 赵振廷<sup>1</sup>, 韩叶虎<sup>1</sup>, 刘金平<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>广东省电子功能材料与器件重点实验室, 惠州学院能源与物理学院, 广东 惠州 516007;

<sup>2</sup>武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 水系超级电容器具有高功率、低成本、高安全、环境友好等优点, 被认为是极具潜力的下一代储能器件。然而, 传统水系电解液受水热力学分解电压 ( $\approx 1.23$  V) 的限制, 电化学稳定窗口较窄, 导致器件能量密度较低。盐包水电解质的提出显著拓宽了电化学稳定窗口 (可达约 3 V), 不仅提升了器件的工作电压, 也扩大电极材料的稳定工作区间协同提高其比容量。同时, 更宽的电位范围进一步拓展了正负极材料的选择及电位匹配范围, 使高电位赝电容材料及混合电容体系能够在水系环境中稳定运行。此外, 该体系还能够调控高浓度溶剂化结构与界面化学环境形成稳定界面层, 保障器件在高电压下的稳定运行。在此基础上, 近年来发展的多组分溶质、杂化溶剂及凝胶等衍生盐包水体系, 在保留宽电化学窗口优势的同时, 在降低体系黏度、提高离子电导率、改善低温性能以及赋予器件柔性及宽温适应性等方面展现出重要作用, 进一步拓展了水系超级电容器在柔性器件、微型储能等领域的应用潜力。本文综述了盐包水电解质的基本概念与工作机理、宽电化学窗口的形成机理、典型体系、存在挑战及优化策略, 并重点阐述了其衍生体系在超级电容器中的应用进展。最后, 对盐包水电解质的未来发展进行展望, 为构建兼具高工作电压、优异倍率性能、高能量密度及良好环境适应性的超级电容器提供理论依据与研究思路。

**关键词:** 盐包水电解质; 超级电容器; 高电压; 溶剂化结构; 界面钝化层

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0257

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1762-17

## Research progress in water-in-salt electrolytes for supercapacitors

GUI Qiuyue<sup>1</sup>, WANG Ting<sup>1</sup>, ZHAO Zhenting<sup>1</sup>, HAN Yehu<sup>1</sup>, LIU Jinping<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Guangdong Key Laboratory of Electronic Functional Materials and Devices, School of Energy and Physics, Huizhou University, Huizhou 516007, Guangdong, China; <sup>2</sup>School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

**Abstract:** Aqueous supercapacitors have attracted considerable attention as promising next-generation energy storage devices owing to their intrinsic advantages such as high power density, low cost, safety, and environmental friendliness. However, their practical energy density remains limited by the narrow electrochemical stability window of conventional aqueous electrolytes, which is constrained by the thermodynamic decomposition voltage of

收稿日期: 2026-03-28; 修改稿日期: 2026-04-17。

基金项目: 国家自然科学基金 (52172229, 51972257), 惠州学院教授、博士科研基金 (2026JB006, 2026JB007)。

第一作者: 桂秋月 (1993—), 女, 博士, 讲师, 研究方向为电化学储能器件, E-mail: guiqiuyue520@126.com; 通信作者: 刘金平, 博士, 教授, 研究方向为电化学能源材料与器件领域, E-mail: liujp@whut.edu.cn。

引用本文: 桂秋月, 王挺, 赵振廷, 等. 超级电容器盐包水电解质的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1762-1778.

**Citation:** GUI Qiuyue, WANG Ting, ZHAO Zhenting, et al. Research progress in water-in-salt electrolytes for supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1762-1778.

water (about 1.23 V). The introduction of water-in-salt electrolytes significantly broadens the electrochemical stability window (up to about 3 V), thereby increasing the operating voltages of the devices and expanding the stable potential range of electrode materials, which synergistically enhances their specific capacitance. Moreover, the wide potential window broadens the selection of cathode and anode materials and enlarges their potential-matching range, enabling high-potential pseudocapacitive materials and hybrid capacitors to function stably in aqueous environments. In addition, the electrolytes can regulate the solvation structure and interfacial chemical environment, facilitating the formation of a stable interphase and ensuring reliable device operation under high-voltage conditions. Building on this, emerging derivative systems, including multisolute, hybrid-solvent, and gel-based water-in-salt electrolytes, retain the advantage of a wide electrochemical window and offer reduced viscosity, enhanced ionic conductivity, improved low-temperature performance, and added flexibility along with wide temperature adaptability. These features further expand the application potential of aqueous supercapacitors in flexible electronics and microscale energy storage. This review summarizes the fundamental concepts and working mechanisms of water-in-salt electrolytes, the origin of their wide electrochemical stability window, representative systems, current challenges, and optimization strategies. Particular emphasis is placed on the application progress of their derivative systems in supercapacitors. Finally, future directions for water-in-salt electrolytes are discussed, with the aim of providing a theoretical basis and research perspective for the development of next-generation aqueous supercapacitors that combine high operating voltage, excellent rate capability, high energy density, and strong environmental adaptability.

**Keywords:** water-in-salt electrolytes; supercapacitor; high voltage; solvation structure; interfacial passivation layer

随着全球能源结构转型与可再生能源并网需求的增加, 开发安全、低成本与环境友好的储能技术, 成为支撑清洁能源发展的关键问题之一。水系超级电容器在这方面具有一定优势, 水系电解质不易燃爆, 本征安全性好; 功率密度高, 能实现快速充放电; 循环寿命长。因此在电网调频、动能回收及应急备用电源等对功率响应要求较高的应用场景中, 展现出独特的应用潜力<sup>[1-3]</sup>。然而, 水的热力学分解电位 (1.23 V) 较低, 从根本上限制了水系电解质的电化学稳定窗口, 这也成为制约其实际应用的主要瓶颈<sup>[4-5]</sup>。具体来说, 窄的电位窗口不仅限制了电极材料的选择, 也降低了超级电容器的工作电压窗口, 最终导致超级电容器能量密度难以提升。

根据超级电容器能量密度的计算公式 ( $E = 1/2CV^2$ , 其中  $C$  是电极容量,  $V$  是器件工作电压)<sup>[4,6]</sup>, 因此可以通过下面两种途径来提升其能量密度: 一是提高电极材料的比容量, 二是通过拓宽

电解质及器件的工作电位窗口<sup>[3, 7-10]</sup>。虽然在电极材料表面构建钝化层<sup>[11-12]</sup>、掺杂<sup>[13-14]</sup>、电解质杂化<sup>[15-16]</sup>或者设计特殊结构的凝胶电解质<sup>[17-18]</sup>等方法, 能够在一定程度上拓宽窗口, 但水系超级电容器的工作电压窗口仍然难以突破 2.5 V。另外, 高容量电极材料的研究一直在推进, 但往往受限于材料本征特性和结构稳定性; 而电压窗口的拓宽, 则更多依赖于电解质体系的根本性突破。

近年来, 盐包水电解质的提出为突破水系电解液电压限制提供了一种新的思路。Suo 等人<sup>[19]</sup>通过将双(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI) 以超过 20 mol/kg (以下记为  $m$ ) 的超高浓度溶解于水中, 首次构建了典型的盐包水电解质。在这种体系中, 阴离子参与了锂离子的溶剂化结构, 并优先在负极表面发生还原反应, 从而形成致密稳定的界面相。同时, 由于水分子被高度束缚, 其电化学活性显著降低, 使电解质的稳定电压窗口可拓展至约 3.0 V。更宽的

电压窗口不仅有助于提升电极材料的比容量，还能使那些在低浓度电解液中无法可逆运行的电极材料在水系环境中正常工作，从而为构建高电压、高能量密度的超级电容器提供了新方向。从机理角度来看，盐包水电解质的性能与其独特的溶剂化结构密切相关。例如，阴离子参与配位、优先还原行为以及由此形成的界面稳定机制，都是决定其性能的关键因素。因此，系统地理解这些微观过程，对于后续高性能电解质的设计具有基础性意义。同时，从应用角度出发，评估该类电解质在超级电容器中的适配性及实际表现，也同样十分重要。基于这些考虑，后续内容将分别从作用机理和器件应用两个方面展开讨论。

## 1 盐包水电解质的工作机制

理解盐包水电解质的工作机制对于解释其拓宽的电化学稳定窗口、开发高性能超级电容器电解质具有重要意义。通常，储能体系中的电解质需经历离子溶剂化、溶剂化离子输运等过程。而盐包水电解质呈现出与传统稀电解质截然不同的离子溶剂化结构。以LiTFSI为例，当溶解于水中时，溶剂分子( $\text{H}_2\text{O}$ )与盐阴离子(TFSI<sup>-</sup>)竞争配位于Li<sup>+</sup>。在低浓度体系( $\leq 5 \text{ m}$ )中，Li<sup>+</sup>的第一溶剂化层由4个水分子完全占据，TFSI<sup>-</sup>无法直接接触Li<sup>+</sup>，形成溶剂分离离子对，此时体系内存在大量易分解的自由水分子[图1(a)]<sup>[20]</sup>。随着浓度升高至5~10 m，水分子数量减少，TFSI<sup>-</sup>开始进入Li<sup>+</sup>的第一溶剂化层，形成接触离子对。当浓度超过20 m，TFSI<sup>-</sup>直接进入Li<sup>+</sup>的溶剂化鞘，形成紧密离子对与离子聚集体<sup>[19]</sup>[图1(a)]，其还原电位由1.40 V显著提升至2.30~2.90 V，与析氢电位(约2.6 V)形成竞争，从而优先还原生成LiF<sup>[21]</sup>。与此同时，电解液中溶解的 $\text{O}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 参与还原反应，分别生成 $\text{Li}_2\text{O}$ 与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ [图1(b)]。由于自由水含量极低(21 mol/L时仅约15%)，这些无机产物得以稳定沉积而不发生水解。形成的固体电解质界面(SEI)具有典型分层结构：外层以 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 为主，内层富含LiF与 $\text{Li}_2\text{O}$ ，并贯穿于多孔电极内部孔隙。这种溶剂化结构重构促使阴离子优先还原，形成稳定的无机SEI，从而抑制析氢反应、提升界面稳定性，为后续高电压水系电解液的设计奠定了机理基础。为进一步从根本机制理解这一现象，近期的理论研究从热力学角度对盐包

水的稳定性进行了深入探讨。Wang等人<sup>[22]</sup>提出了能级翻转机制：通过分子动力学-DFT-自由能计算的组合方法，指出阴离子还原电位本身受浓度影响不大，而水的还原电位随浓度大幅负移才是核心本质[图1(c)]。高浓度盐环境破坏了水的氢键网络、增加孤立水分子数量，使析氢反应的自由能壁显著升高，从而翻转阴离子与水的竞争反应顺序，水分子产生氢气的电位从约2.5 V大幅负移到约1.8 V，更不容易被还原。阴离子相对于水具有更正的电化学电位，从而优先形成阴离子衍生的SEI，有效抑制水的分解。

基于原位拉曼光谱与分子动力学模拟的研究进一步揭示了LiTFSI盐包水电解液在负极极化下的界面双电层结构<sup>[23]</sup>。结果表明，界面处多数水分子与Li<sup>+</sup>结合，形成零个、一个或两个氢键，对应三种羟基伸缩振动谱带；TFSI<sup>-</sup>阴离子则位于界面水层之外[图1(d)]。在强负极化条件下，电极表面Li<sup>+</sup>的富集降低了界面电场，诱导水分子形成异常的氢朝上结构，并引起羟基伸缩振动频率蓝移。这种原子尺度的双电层理解，为理解盐包水电解液在超级电容器中的界面行为提供了关键依据。

21 m LiTFSI水系电解液是最典型的盐包水体系之一，具有高溶解度、不水解性和高化学稳定性等特点，目前已广泛应用于各类高压水系电池和超级电容器中<sup>[6, 24-26]</sup>。将该电解质应用于碳基超级电容器中能够使得超级电容器的电压达到2.4 V<sup>[25]</sup>，其电压窗口明显高于低浓度水系电解液的电压窗口。传统水系电解质虽然具有较高的离子电导率，但其固有工作电压窗口较低。例如，传统低浓度电解质的工作电压范围为0~1 V，在625 W/kg的功率密度下仅能实现8.5 Wh/kg的最大能量密度<sup>[27]</sup>。即使采用石墨烯电极，在6 mol/L KOH等水系电解质中的能量密度和功率密度也分别仅为5.2 Wh/kg和174 W/kg<sup>[28]</sup>。相比之下，在21 m LiTFSI盐包水电解质中，使用活性炭构建超级电容器可在7 kW/kg的功率密度下实现5.8 Wh/kg的最大能量密度。另一方面，在该电解质体系中，构建工作电压为0~2.4 V的石墨烯超级电容器器件可在2.4 kW/kg的功率密度下获得55.3 Wh/kg的能量密度，比活性炭器件高出约7倍，也高于许多文献报道的传统水系电解质体系超级电容器的能量密度<sup>[25]</sup>。

围绕LiTFSI盐包水电解质，研究人员进一步探

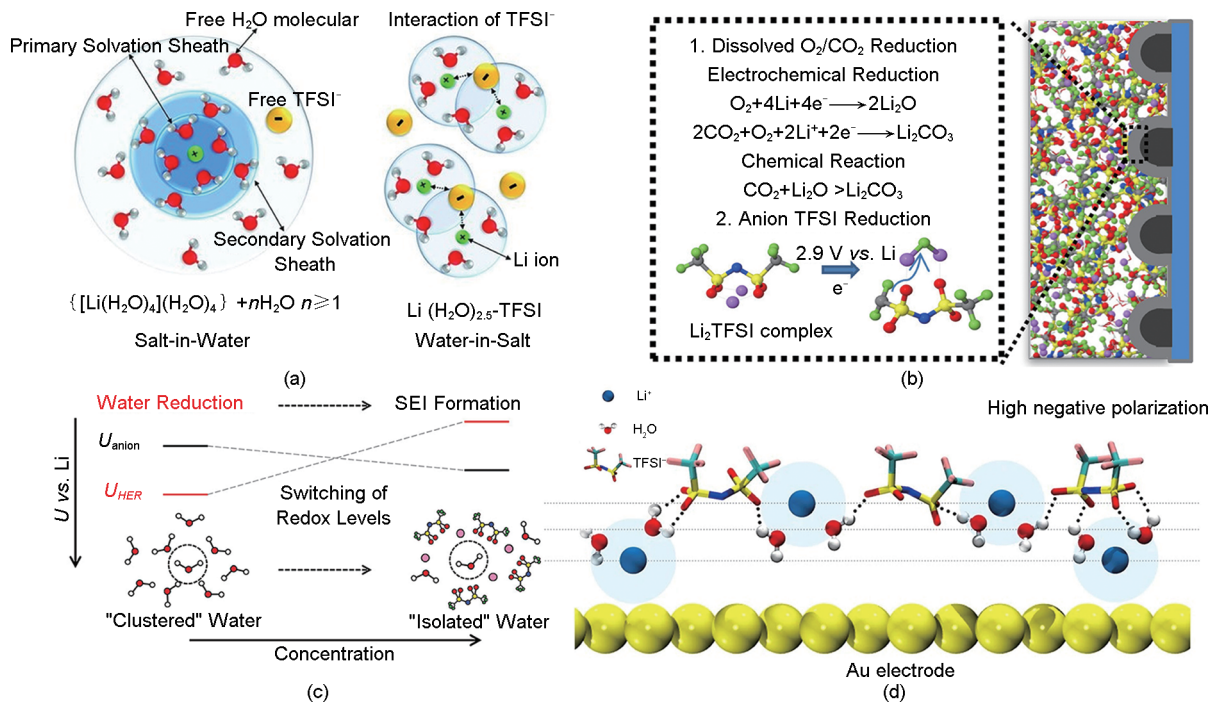


图 1 (a) 在稀释溶液和盐包水溶液中 Li<sup>+</sup> 一次溶剂化鞘层的演变过程<sup>[19-20]</sup>; (b) 盐包水电解质中 SEI 的形成机制<sup>[21]</sup>; (c) 在盐包水电解质体系中，阴离子与 H<sub>2</sub>O 的氧化还原能级顺序反转<sup>[22]</sup>; (d) 高浓度水系电解液中原子尺度电化学双层的结构示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 1 (a) Illustration of the evolution of the Li<sup>+</sup> primary solvation sheath in diluted and water-in-salt solutions<sup>[19-20]</sup>; (b) SEI formation mechanisms in water-in-salt electrolyte<sup>[21]</sup>; (c) In the water-in-salt electrolytes, the redox level ordering between anions and H<sub>2</sub>O is reversed<sup>[22]</sup>; (d) Schematic atomistic EDL structure in highly concentrated aqueous electrolyte<sup>[23]</sup>

究了其溶剂化结构、SEI 的形成过程与组成、离子传输路径以及电化学稳定窗口拓宽的机理，揭示了该体系中阴离子优先还原到抑制水还原的热力学与动力学机制的转变，并探讨了其在界面极化及击穿行为中的响应特征<sup>[29-32]</sup>。尽管 LiTFSI 盐包水电解质能显著拓宽水系电解液的窗口，但仍存在以下问题。例如离子电导率偏低，黏度较高，将会降低离子传输的速度，影响器件的倍率性能。另外，其价格较贵，低温下还容易出现盐析现象，这些都给实际应用带来了限制。针对上述问题，研究者从不同角度对盐包水电解质进行了优化。一方面，尝试采用其他低成本的盐构建单盐盐包水体系，在保持宽电压窗口的同时降低材料成本。另一方面，基于溶剂化结构重构与界面钝化机制，进一步设计了多组分/凝胶体系，以解决高浓度体系下离子传输动力学受限的问题，并引入新的功能特性：例如，通过引入第二组分或共溶剂降低黏度、提升低温电导率；通过凝胶化构建固态或准固态界面，赋予器件柔性及微型化能力。这些衍生设计既继承了盐包水

体系的宽窗口优势，又弥补了其在高倍率、低温和柔性应用场景中的不足。基于上述分析，第三节将从单盐盐包水电解质、多组分溶质盐包水电解质、杂化溶剂盐包水电解质及盐包水凝胶电解质四个方面，系统梳理其在超级电容器中的应用研究进展。

## 2 盐包水电解质在超级电容器中应用

### 2.1 单盐盐包水电解质

LiTFSI 凭借其高溶解度及优异的化学与热稳定性，成为最早被用于构建盐包水电解质体系的典型盐类。基于该体系，人们首次实现了水系电解液电化学稳定窗口的显著拓展，从而突破了传统水系储能器件的电压限制。在此基础上，一系列具备相似特性的高浓度水系电解质被相继开发，例如 7.5 m ZnCl<sub>2</sub><sup>[33]</sup>、21 m CH<sub>3</sub>COOK<sup>[34]</sup>、17 m NaClO<sub>4</sub><sup>[35]</sup>、20 m LiNO<sub>3</sub><sup>[36]</sup> 和 12 m NaNO<sub>3</sub><sup>[37]</sup> 等，其电化学稳定窗口可拓展至约 2.0~2.8 V。其中，成本更低的 NaClO<sub>4</sub><sup>[38-39]</sup> 与 LiNO<sub>3</sub><sup>[40]</sup> 被视为推动盐包水电解质商业化应用的重要替代选择，可有效缓解 LiTFSI 体系的高成本问

题。盐包水电解质对超级电容器的价值不仅体现在拓宽电压窗口本身，更在于为电极材料创造了全新的工作环境。

以本团队报道的高浓度  $\text{NaClO}_4$  盐包水电解质为例，其原位构建的稳定电极-电解质界面层是解锁高电压含氟聚阴离子正极材料（如氟磷酸钒氧钠）性能的关键<sup>[41]</sup>。这类电解质借助高盐浓度、低自由水活度的特性，在一定程度上抑制了电极溶解与水氧化副反应，为界面稳定提供了有利的初始环境。相比 21 m LiTFSI 盐包水电解质体系，Bu 等人<sup>[35]</sup>报道了使用 17 m  $\text{NaClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  电解液的碳基超级电容器展现出更好的电化学性能[图 2(a)]，此优势主要归因于其所含离子 ( $\text{Na}^+$  与  $\text{ClO}_4^-$ ) 尺寸较小且卓越的电导率。在高功率密度下，采用 17 m  $\text{NaClO}_4$  电解质的超级电容器的能量密度达到 16.7 Wh/kg，甚至高于非水系超级电容器（使用  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  电解质的为 13.7 Wh/kg，使用  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$  电解质的为 9.3 Wh/kg）。

进一步来看，盐包水电解质的引入不仅提升了传统双电层碳材料的工作电压窗口和容量表现，同时也显著拓展了赝电容材料以及电池型电极材料的应用范围。例如，Dong 团队<sup>[42]</sup>设计了一种基于 LiAc 的高浓度盐包水电解质体系。该体系不仅具有较高的离子电导率 65.5 mS/cm，同时还具备一定的环境友好性。图 2(b) 展示了其稳定电压窗口可以达到约 2.8 V。在这一电解质体系中，铌钨氧化物 ( $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ ) 能够表现出良好的可逆电化学行为。需要指出的是，在此前的研究中，这类材料通常只能在有机电解液中实现可逆反应。进一步研究表明，该电极材料具有明显的锂离子插层赝电容特性，并表现出优异的倍率性能、较高的面容量以及良好的循环稳定性[图 2(c)]。基于该盐包水电解质，并结合  $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$  负极与石墨烯正极所构建的水系锂离子混合电容器，能量密度可达到 41.9 W/kg（显著高于传统水系及部分有机系超级电容器），同时在 20000 W/kg 的高功率密度下仍能保持稳定工作，并且循环寿命超过 50000 次。这一结果表明，盐包水电解质能够使原本依赖有机体系的电极材料在水系环境中充分发挥其性能优势。

除了在单价离子的电解质外，盐包水电解质在多价离子体系中也展现出独特的优势<sup>[33, 43-45]</sup>。相关研究表明，在  $\text{ZnCl}_2$  基盐包水电解质中， $\text{Zn}^{2+}$  倾向

于形成  $[\text{ZnCl}]^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n=1\sim6$ ) 离子簇结构<sup>[33]</sup>。与传统的  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  溶剂化结构相比，该结构的逐步脱溶剂化能明显更低。同时，在部分脱溶剂化之后，离子尺寸进一步减小，使其更容易进入碳电极的微孔结构中，从而有利于容量的充分发挥。在盐包水电解质的加持下，这种双重优势使得构建的锌离子电容器在 450 W/kg 功率密度下能量密度高达 217 Wh/kg（基于正极），循环寿命超过 100000 次，该综合性能在使用不同锌盐电解质及多种碳材料的混合电容器中，能量密度与功率密度均处于最高水平。进一步从热力学与动力学角度分析该盐包水电解质的溶剂化结构<sup>[46]</sup>。结果表明，盐包水电解质因其极高的盐/水比形成了独特的溶剂化结构，这与传统稀电解质中观察到的  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  溶剂化结构存在本质差异，这种特殊的溶剂化结构能够使得电池展现出截然不同的宏观电化学行为[图 2(d)]。随着盐/水比升高， $\text{Zn}^{2+}$  溶剂化层中的水分子逐渐被  $\text{Cl}^-$  离子取代，溶剂化结构与能量分布随之改变。通过开路电位差实验与拉曼光谱揭示了高浓度下  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  向  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  转变的过程[图 2(e)]，证实了  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  强配位结构不仅提升了  $\text{Zn}^{2+}$  溶剂化能力，还显著降低了锌沉积的成核过电位，从而改善了锌负极在电化学过程中的可逆性。Yao 团队<sup>[46]</sup>基于  $\text{ZnCl}_2$  盐包水电解质也设计了锌离子电容器，基于该电解质能够抑制锌枝晶生长，结合氯气活化后产生的大孔隙碳电极，使得锌离子电容器的面容量高达 19.8 Ah/cm<sup>2</sup>，该性能优于大部分的锌离子电池，并且能够在 -60~65℃ 的宽温范围内稳定工作[图 2(f)]。

在功能拓展方面，盐包水电解质不仅可以作为离子传输介质，还可以通过引入氧化还原活性物质来提供额外的赝电容贡献。例如，通过在电解质中引入双氧化还原活性电对 (0.5 mol/kg  $\text{Br}^-/0.05$  mol/kg  $\text{Cc}^+$ )，可以在双电层电容基础上叠加拉第反应，从而显著提升整体能量密度[图 2(g)]<sup>[47]</sup>。值得注意的是，与碳电极材料双电层吸附同步发生的氧化还原反应的电压平台也能够实现恒定功率输出，这一性能明显优于传统超级电容器。电化学测试结果表明，通过系统优化氧化还原活性物种浓度，可以有效地利用氧化还原反应，使容量提升一个数量级（从 7.7 mAh/g 提高到 83.8 mAh/g）；在 0.5 A/g 电流密度下，能量密度也实现了相近幅度的提升（从

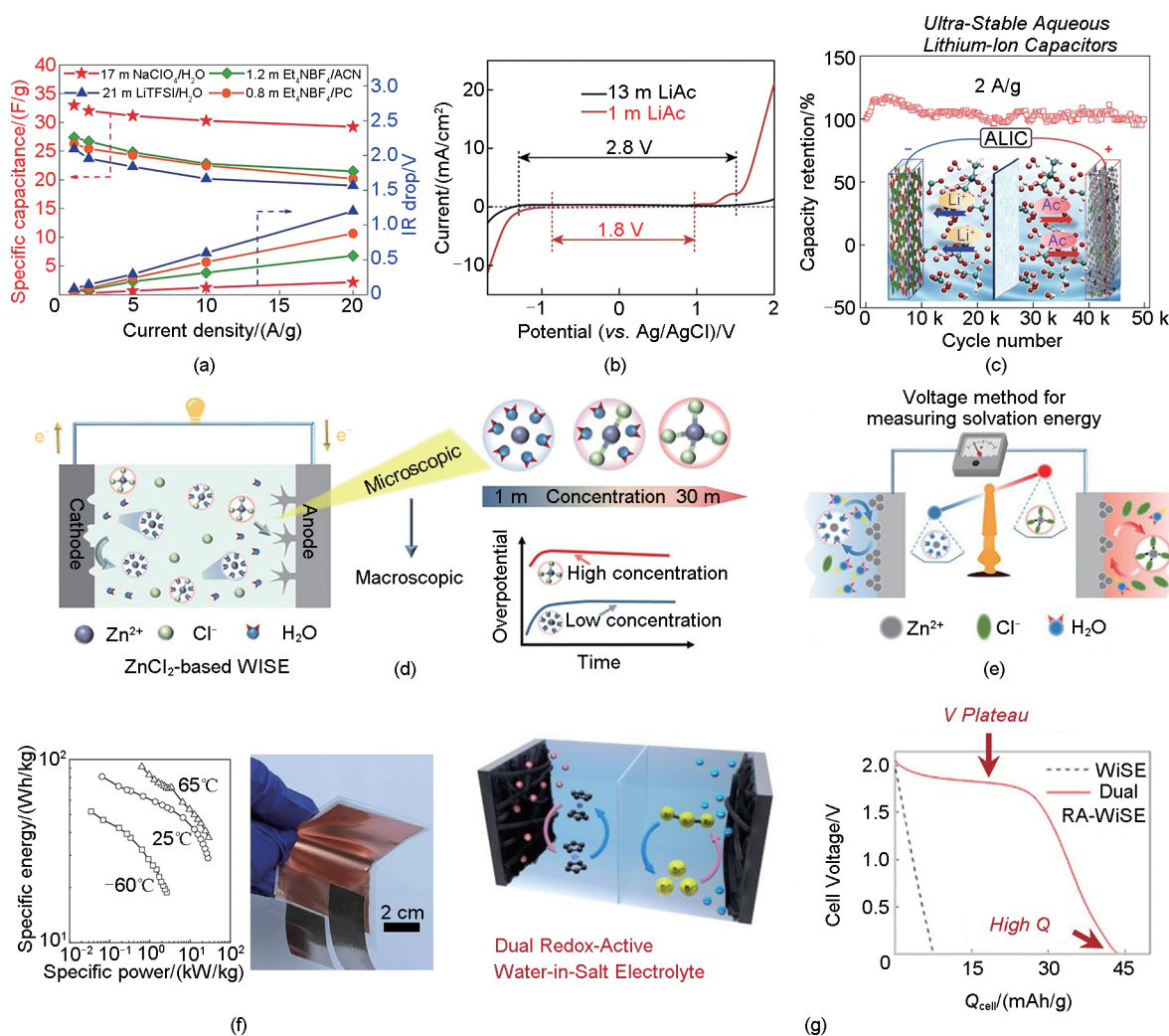


图 2 (a) 不同电解质组装的超级电容器在不同电流密度下的比容量<sup>[35]</sup>; (b) 在 1 m 和 13 m LiAc 电解液中, 以 10 mV/s 的扫描速率测得的循环伏安曲线<sup>[42]</sup>; (c) 水系锂离子电容器的电化学性能评估<sup>[42]</sup>; (d) 微观溶剂化环境与宏观电化学性能之间的关联<sup>[45]</sup>; (e) 开路电位差测量方法的示意图<sup>[45]</sup>; (f) 超级电容器在宽温度范围内功率-能量密度关系图及器件照片<sup>[46]</sup>; (g) 双氧化还原活性盐包水电解质超级电容器的示意图及其恒电流放电曲线<sup>[47]</sup>

Fig.2 (a) Specific capacitances of supercapacitors assembled with different electrolytes at various current densities<sup>[35]</sup>; (b) Cyclic voltammograms collected in 1 m and 13 m LiAc at 10 mV/s<sup>[42]</sup>; (c) Electrochemical performance evaluation of aqueous lithium-ion capacitors<sup>[42]</sup>; (d) The correlation between microscopic solvation environments and macroscopic electrochemical properties<sup>[45]</sup>; (e) Schematic illustration of the open circuit potential difference measurement method<sup>[45]</sup>; (f) Ragone plots (specific power vs. specific energy) of the supercapacitor over a wide temperature range, along with a photograph of the device<sup>[46]</sup>; (g) Schematic diagram of the dual redox-active water-in-salt electrolyte supercapacitor and its galvanostatic discharge curves<sup>[47]</sup>

7.3 Wh/kg 提高到 91.8 Wh/kg), 相较于纯盐包水电解质超级电容器有显著提高。

### 2.2 多组分溶质盐包水电解质

在前文中已系统阐述了单组分溶质盐包水电解质在拓宽电化学稳定窗口、调控溶剂化结构以及提升界面稳定性等方面所取得的重要进展。然而, 单一盐体系在离子电导率、界面离子传输动力学及高电压下的长期稳定性等方面仍存在一定局限, 例如

强离子间库仑相互作用带来的迁移阻力, 以及溶剂化结构单一所导致的界面调控能力不足。因此, 为进一步提升盐包水电解质的电化学稳定窗口、离子传输效率与界面适配能力, 引入多组分溶质成为一种有效策略。通过构建多离子协同调控的溶剂化环境, 不仅可以重塑离子配位结构、削弱离子缔合强度, 还能够优化电极/电解质界面行为, 从而实现更高能量密度、更优倍率性能及更长循环寿命的超

级电容器。

Long 团队<sup>[49]</sup>设计了双组分的 LiOTf/NaOTf 混合盐包水电解质, 引入双组分的溶质能够调控水分解电位从而进一步拓宽电解质的电化学窗口。双阳离子的协同作用削弱了离子间的强库仑相互作用, 从而降低了离子迁移势垒, 并促进了致密的界面离子积累[图 3(a)]。将这一混合电解质应用于高比表面积 (1505~2539 m<sup>2</sup>/g) 有机热解的多孔级碳电极中, 电解质能够在该电极中完成快速浸润和高效扩散。得益于优化的电极-电解质界面适配性, 构建的对称超级电容器表现出出色的电化学性能。在循环过程中, 基于双组分溶质的器件展现出高的库仑效率 (98.4%) 和优异的循环稳定性 (在 10 A/g 下连续循环 10000 次后保持率为 85.5%)。该器件在 550 W/kg 的功率密度下能量密度达到 39.2 Wh/kg, 在 22 kW/kg 时保持在 28.2 Wh/kg, 其性能优于相应的单盐盐包水电解质及其他已报道的水系器件。在盐包水电解质中加入质子也能够优化超级电容器的电化学性能, Yuan 团队<sup>[49]</sup>开发了一种硫酸和饱和卤化锂组成的酸性盐包水电解质, 当电解质中加入质子后, 电极表面大量的质子能够促进 MXene 表面强烈的质子诱导氧化还原反应, 大大提高了电极的容量。与纯酸性电解液相比, 该电解质将基于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的对称超级电容器的能量密度有效提升了一倍, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 电极在该电解质中展现出宽的工作电压窗口并保持其高电容特性。基于该电解质和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 电极构筑的对称超级电容器实现了高能量密度、优异的倍率性能和长循环寿命[图 3(b)], 为发展高性能 MXene 基对称储能器件提供了新的设计思路。

此外, 电解质中不同阴离子的种类也会对整体电化学性能产生重要影响<sup>[50-52]</sup>。Han 团队<sup>[51]</sup>将 1 m 乙酸锌加入 30 m 乙酸钾电解质中, 构成了一种无卤盐包水电解质, 并将其用于锌离子混合超级电容器中, 显著提高了锌沉积/剥离的可逆性与稳定性[图 3(c)]。另一研究还发现, 乙酸盐离子可在无任何沉淀或再结晶的情况下, 通过稀释自由水分子来中和基于 NaFSI 盐包水电解质 pH 值, 并将其工作电位窗口从约 2.7 V 拓宽至 3.1 V<sup>[52]</sup>。通过共聚焦拉曼光谱与核磁共振技术, 本研究系统探究了混合阴离子基电解质的物理化学特性[图 3(d)]。同时, 采用密度泛函理论计算解析了离子配位环境。研究发现, 在 NaFSI 体系中加入 NaOAc 后, 单个钠离子

可与两种阴离子同时结合。至关重要的是, 聚集离子对中形成了新型溶剂化环境, 完全不同于初始单阴离子接触离子对的溶剂化结构。向接触离子对体系引入 OAc<sup>-</sup> 离子后, 部分水分子从初级溶剂化层中被置换, 转化为自由水分子; 而在另一种聚集离子对结构中, 具有双氧原子的 OAc<sup>-</sup> 离子作为路易斯碱直接与钠离子配位。因此, 最终增强了盐包水电解液的氧化稳定性。基于 Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub> 电极与生物质衍生多孔碳电极构建的非对称超级电容器, 以及采用该混合盐包水电解质的活性炭对称超级电容器, 均实现了超过 5000 次的稳定循环, 其能量密度甚至高于一些有机系混合电容器。此外, 基于该电解质器件也能够 -20~60℃ 稳定工作[图 3(e)]。

Fu 等人<sup>[53]</sup>通过电化学测试、拉曼光谱、核磁共振及基于恒电势的分子动力学模拟, 系统研究了一系列亲水性阴离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 对盐包水电解质电化学稳定窗口的影响[图 3(f)~(h)]。结果表明, 亲水性阴离子可将窗口从 3.04 V 显著拓宽至 3.23 V, 这主要归因于: 在正极界面处, F<sup>-</sup> 阴离子诱导水分子远离电极表面, 减少其数量并促进更均匀的分布, 进而抑制了析氧反应的发生。在负极界面处, F<sup>-</sup> 阴离子改变了水分子的取向, 使氢原子偏离电极表面, 从而减轻了析氢反应的发生[图 3(h)]。基于该优化电解质组装的对称超级电容器在 1 A/g 下实现 26.09 F/g 的比电容 (提升约 23.71%), 并在 10000 次循环后库仑效率仍超过 97%。

### 2.3 杂化溶剂盐包水电解质

从改变溶质设计盐包水电解质的研究来看, 通过阴阳离子间的强配位作用明显提高了高浓度盐包水电解质的电化学稳定性, 但遗憾的是, 该电解质依旧面临着黏度高、电导率低及在低温下盐析出等问题, 制约了其在高功率与宽温域储能器件中的实际应用, 特别是对于高响应的超级电容器。因此, 如何在保持宽电压窗口的同时改善其离子传输速率与不同温度下的适应性, 已成为亟待解决的关键问题。近年来, 围绕这一目标研究人员从溶剂优化这一角度提出了多种电解质改性策略。

其中, 通过在电解质中引入共溶剂或稀释剂来改善盐包水电解质的黏度等物理化学性能是有效途径之一<sup>[40,54-58]</sup>。例如, 在最经典的盐包水电解质 (5 mol/L LiTFSI/H<sub>2</sub>O) 中引入乙腈作为共溶剂, 构建了乙腈/水共溶盐包水混合电解质体系<sup>[56]</sup>。该体系

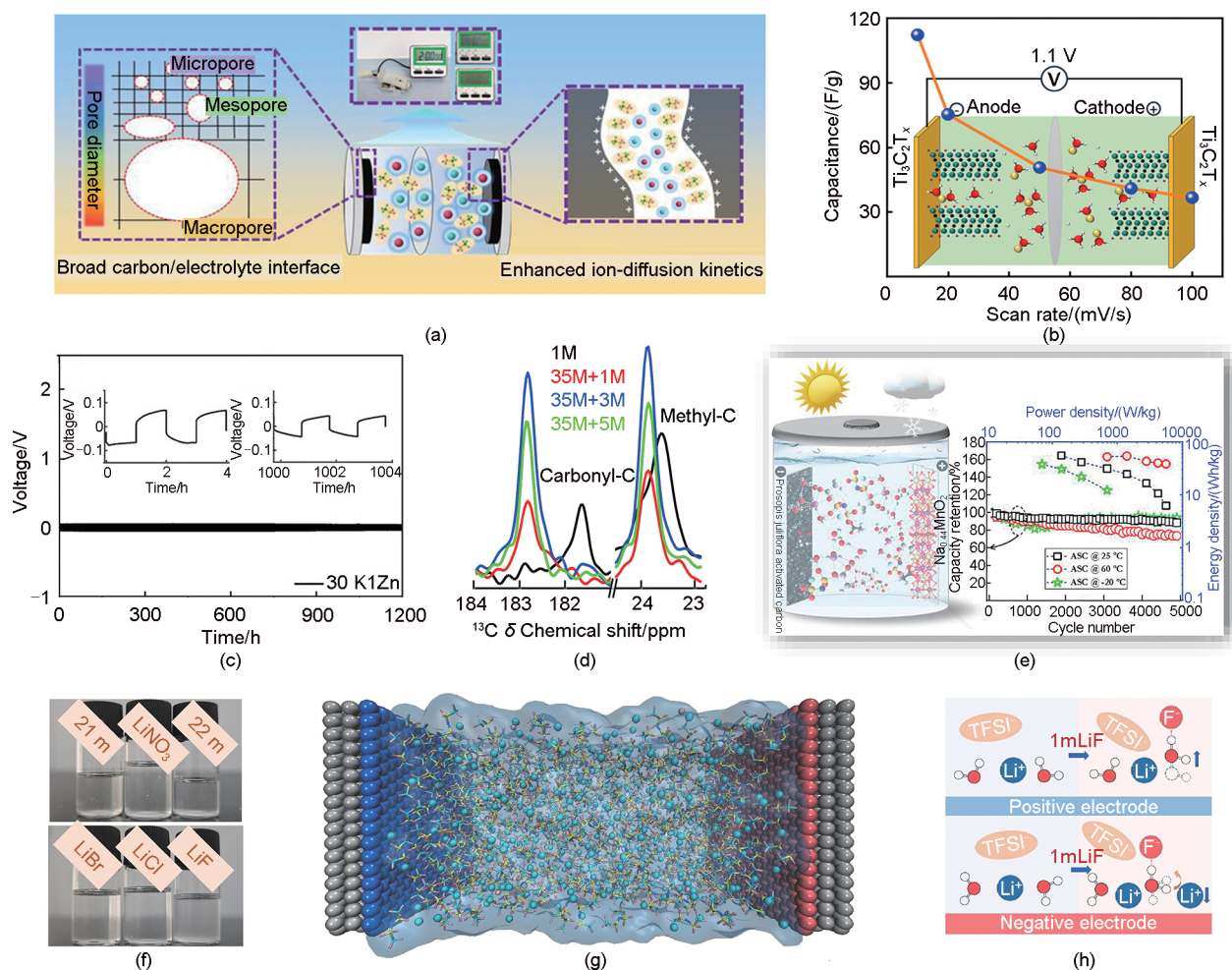


图3 (a) 组装超级电容器器件示意图及计时器供电实物图<sup>[48]</sup>; (b) 基于 $Ti_3C_2T_x$ 的对称超级电容器结构示意图及倍率性能<sup>[49]</sup>; (c) 在 $Zn||Zn$ 对称电池中, 于 $0.1\text{ mA/cm}^2$ 电流密度下记录的电压曲线<sup>[51]</sup>; (d)  $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱<sup>[52]</sup>; (e) 非对称超级电容器结构示意图及其电化学性能<sup>[52]</sup>; (f) 电解质光学照片图<sup>[53]</sup>; (g) 含 $\text{LiF}$ 的 $21\text{ m LiTFSI}$ 电解液三维结构模型<sup>[53]</sup>; (h) 正负极界面处水分子与离子的分布示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 3 (a) Schematic diagram of the assembled supercapacitor device and digital photograph of the powered timer<sup>[48]</sup>; (b) Schematic diagram of the  $Ti_3C_2T_x$ -based symmetric supercapacitor structure and its rate capability<sup>[49]</sup>; (c) Voltage profile recorded in a  $Zn||Zn$  symmetrical cell at a current density of  $0.1\text{ mA/cm}^2$ <sup>[51]</sup>; (d)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum<sup>[52]</sup>; (e) Schematic diagram of the asymmetric supercapacitor structure and its electrochemical performance<sup>[52]</sup>; (f) Photograph of the electrolyte<sup>[53]</sup>; (g) Three-dimensional model of the  $21\text{ m LiTFSI}$  with  $\text{LiF}$ <sup>[53]</sup>; (h) Schematic image of water molecules and ions at the positive and negative electrode interfaces<sup>[53]</sup>

除了能够保持盐包水电解质宽的电位窗口外, 还显著提高了离子电导率并降低了电解质的黏度, 使得构筑的超级电容器能够在 $-30\sim 50^\circ\text{C}$ 的宽温域稳定的工作。当温度为 $-30^\circ\text{C}$ 时, 超级电容器的容量和在 $25^\circ\text{C}$ 时容量相当。

乙腈在盐包水电解质中不仅可以作为共溶剂, 也可以作为稀释剂来稀释盐包水电解质超浓的电解质环境。Yu团队<sup>[40]</sup>使用溶剂的供体数作为描述溶剂与盐之间相互作用强度的指标, 筛选出对原始高盐电解质溶剂化微环境及固有性质影响较小的有机稀

释剂乙腈(黏度 $0.34\text{ mPa/s}$ ), 进而构建了一种新型局部盐包水电解质。该电解质在保持 $\text{Li}^+\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 团簇结构完整性的同时,  $\text{LiNO}_3$ 用量较低。在这种电解质中, 原本高浓度的 $\text{Li}^+\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 团簇会作为分散相分布在乙腈连续相中, 通过空间隔离效应削弱离子/团簇间的静电相互作用, 使得电解质黏度降低( $47.47\text{ mPa/s}$ 到 $7.04\text{ mPa/s}$ )。溶液中游离的乙腈溶剂减少, 电解质仍然展现出很高的安全性, 离子扩散速率明显提升, 比单溶剂电解质高出280倍[图4(a)]。这一效果主要源于乙腈与 $\text{H}_2\text{O}$

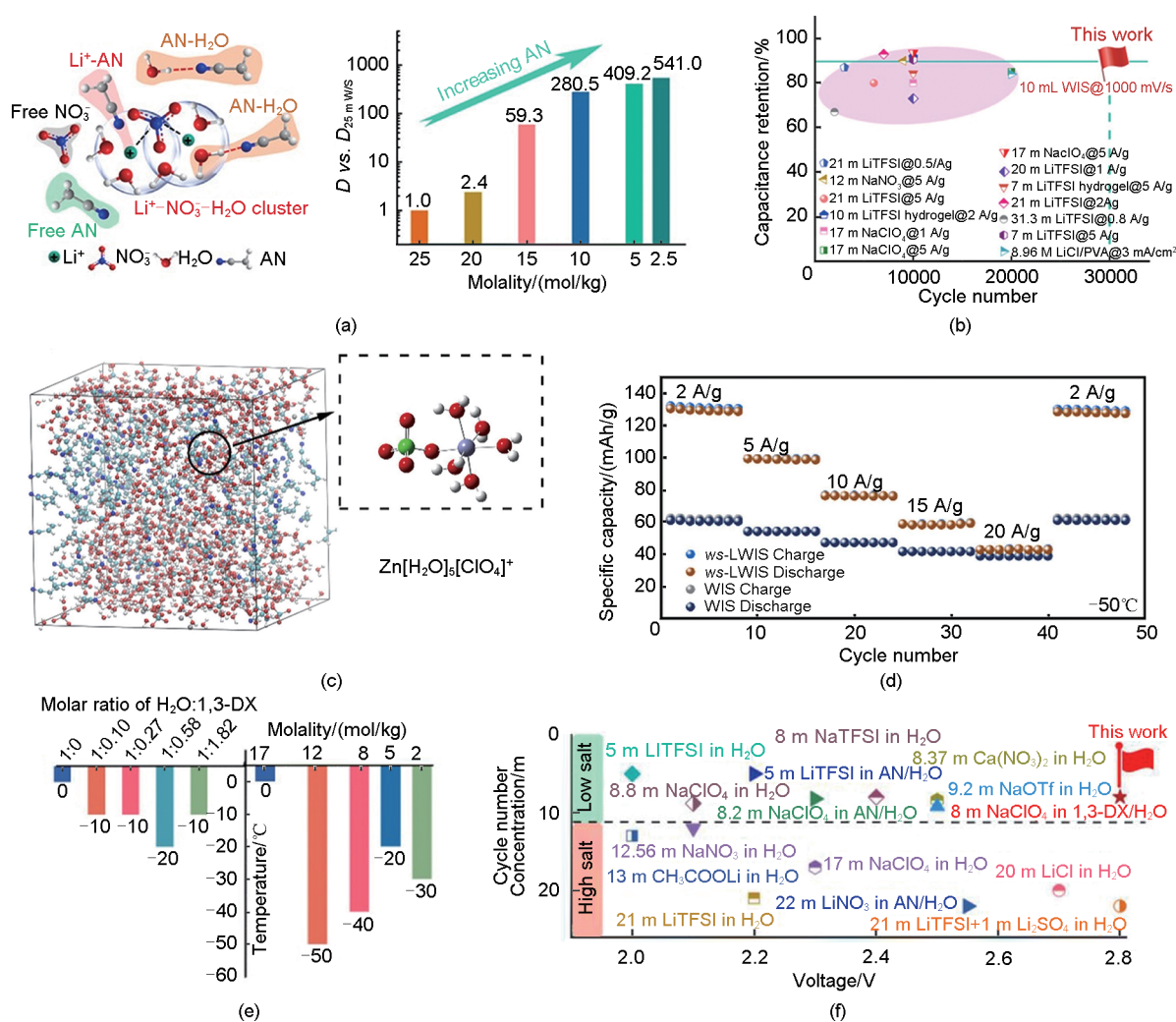


图4 (a) 盐包水电解质结构示意图及离子扩散系数<sup>[40]</sup>; (b) 盐包水电解质超级电容器电化学性能对比<sup>[40]</sup>; (c) 电解质溶剂化结构快照<sup>[54]</sup>; (d)  $-50^\circ\text{C}$ 下, 倍率性能对比<sup>[54]</sup>; (e) 电解质低温响应行为<sup>[55]</sup>; (f) 不同电解液浓度及电压窗口对比<sup>[55]</sup>

Fig. 4 (a) Schematic of the water-in-salt electrolyte structure and ion diffusion coefficient<sup>[40]</sup>; (b) Comparison of the electrochemical performance of water-in-salt electrolyte-based supercapacitors<sup>[40]</sup>; (c) Snapshots of water-in-salt electrolyte<sup>[54]</sup>; (d) Rate capability comparison at  $-50^\circ\text{C}$ <sup>[54]</sup>; (e) Low-temperature response behaviors<sup>[55]</sup>; (f) Comparison of concentration and voltage window with different electrolytes systems<sup>[55]</sup>

对  $\text{LiNO}_3$  配位能力和溶解度的巨大差异 (分别为 0.05 与 25 m 溶剂), 以及乙腈与  $\text{H}_2\text{O}$  之间适中的相互作用。即使在较高扫描速率下, 基于该电解质构筑的超级电容器仍表现出良好的倍率性能和循环稳定性, 性能优于此前报道的大多数盐包水电解质体系[图 4(b)]。此类弱溶剂化局部盐包水电解质也被拓展应用于锌离子电容器。其设计思路是: 在电解质的局部区域内保持高盐浓度以及盐包水电解质中阳离子、阴离子和水之间的原始配位关系, 这些区域被惰性溶剂分隔开。因此, 局部高浓电解质能够展现出盐包水电解质优异的物理化学性质, 同时降

低整体盐用量和电解质黏度。然而, 由于水的高溶剂化能力, 局部高浓电解质溶剂化鞘层中  $\text{Zn}^{2+}$  离子与  $\text{H}_2\text{O}$  之间仍然存在强配位作用, 使  $\text{Zn}^{2+}$  离子的去溶剂化动力学迟缓, 并引发有害的锌枝晶生长。此外, 在去溶剂化过程中,  $\text{H}_2\text{O}$  分子被释放出来并与锌负极接触, 从而导致析氢反应和其他副反应。近期在锌离子电池体系中有报道表明, 具有贫水溶剂化结构的弱溶剂化电解质可以解决这些问题<sup>[59-60]</sup>。需要降低  $\text{H}_2\text{O}$  的溶剂化能力, 使更多阴离子进入溶剂化鞘层。这可以通过引入介电常数和供体数均低于  $\text{H}_2\text{O}$  (分别为 80.4 F/m 和 18) 的溶剂来实现,

这两个参数分别与溶剂化离子间的静电力和溶剂的亲核行为相关。例如，将低介电常数（37.5 F/m）和低供体数（14.1）的乙腈加入  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  盐包水电解质中<sup>[54]</sup>。在该优化电解质中， $\text{Zn}^{2+}$ 的溶剂化结构从  $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$  演变为  $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_5[\text{ClO}_4]^+$  [图 4(c)]。这一变化显著降低了  $\text{Zn}^{2+}$  去溶剂化的活化能，从而增强了扩散和去溶剂化动力学。溶剂化鞘层中水含量的减少有效抑制了快速充放电过程中的析氢反应，提高了界面稳定性。此外，所设计的分级多孔碳纳米笼与这种溶剂化结构相匹配，能够容纳优化后的  $\text{Zn}^{2+}$  离子溶剂化结构，并展现出优异的  $\text{Zn}^{2+}$  离子存储能力。在  $-50^\circ\text{C}$  的低温下，电流密度为 2 A/g 时，基于该电解质体系构筑的锌离子电容器容量增加了 2.2 倍[图 4(d)]，而且在不同电流密度下，该器件的容量始终优于单溶剂盐包水电解质超级电容器的容量。

然而，并非所有低黏度有机溶剂均适合作稀释剂。研究通过对 20 种溶剂进行筛选，发现 1,3-二氧戊环（1,3-DX）因其低黏度及与水的弱相互作用而成为理想稀释剂<sup>[55]</sup>。通过形成相互连接且动态的网络来细化配位结构，将高溶解度  $\text{NaClO}_4$  盐包水电解质中致密的交联团簇分散为疏松的孤立团簇。这赋予了一种高效且耐低温的电解质多重能力：低黏度、高电压稳定性、不可燃性和亲电极特性。使用 1,3-DX 后，所形成的 LWIS 电解质继承了  $\text{Na}^+\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  的配位结构，保持了化学稳定的水分子和强  $\text{-OH}$  键，从而抑制了水分解副反应并维持了高电压输出。同时，1,3-DX 相互连接且动态的网络将致密的交联  $\text{Na}^+\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  团簇分散为疏松的孤立团簇。这种空间分离的溶剂化结构有利于降低所构建电解质的黏度并增强团簇的迁移能力，从而加速离子传输并实现高倍率能量输出。所得电解质在  $-40^\circ\text{C}$  仍保持液态[图 4(e)]，黏度仅为 7.33 mPa/s，离子扩散系数较 17 m 传统盐包水电解质提高 1622 倍，并支持非对称超级电容器实现 2.8 V 的高输出电压。此外，该器件在  $-30^\circ\text{C}$  下展现出卓越的循环稳定性，即使在 6 A/g 电流密度下循环 150000 次后仍保持接近 100% 的库仑效率，其循环稳定性超越了大多数先前报道的超级电容器性能[图 4(f)]。

此外，通过引入离子液体作为共溶剂引入盐包水电解质中，可进一步降低电解质中的水含量并拓宽电解质电压窗口。例如 Dou 等人<sup>[61]</sup>开发的盐/离子

液体包水电解质，水含量极低，电压窗口可达 4.7 V。在该电解质中，商业五氧化二铌材料可在低电位（相对于  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为  $-1.6\text{ V}$ ）下工作并发挥其全部容量，基于此研制的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  水系锂离子电池可在 2.8 V 高电压下稳定运行，循环寿命超过 3000 次，其能量与功率性能（0.37 kW/kg 时达 51.9 Wh/kg，4.9 kW/kg 时保持 16.4 Wh/kg）与非水系电解质体系相当，同时兼具更优的安全性能与库仑效率。

## 2.4 盐包水凝胶电解质

鉴于盐包水电解质构建的超级电容器的优势日益显著，有望将其应用于工程化的实际应用。将盐包水电解质凝胶化能够将高浓度的盐溶液原位固定在聚合物的网络中，在保持宽电压窗口和高安全性的同时，也解决了液态电解质易泄漏、界面不稳等问题，成为连接基础研究与实际应用的关键桥梁<sup>[66-70]</sup>。凝胶化不仅缓解了水分子迁移与重排、提升了电极的循环性能，在实际应用中还能够展现出很好的柔性及宽温适应性，特别适用于柔性可穿戴电子设备中，并且能够保证其在极端环境下稳定地运行。

Fu 团队<sup>[62]</sup>设计了一种自催化纳米增强体系的自粘附抗冻聚两性离子水凝胶电解质（单宁酸-ZnCl<sub>2</sub>-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基(3-磺丙基)-丙烯酸，简称 TC-Zn/PSA）水凝胶电解质，并将其用于锌离子电容器[图 5(a)]。在  $-60^\circ\text{C}$  至  $25^\circ\text{C}$  的宽温度范围内，该电解质展现出高的离子导电率、良好的界面黏附力以及较好的柔韧性。在该电解质中，单宁酸通过在凝胶基体界面处形成表面邻苯二酚基团的界面键，提高了界面锚定强度，从而增强了 TC-Zn/PSA 水凝胶电解质在反复外部冲击下的耐久性和拉伸性。更引人注目的是，TCs 与  $\text{ZnCl}_2$  结合构建了一个自催化纳米增强体系，该体系展现出多种优势的协同效应：快速凝胶化、机械增强、持久黏附性能、抗冻及保水能力[图 5(b)]。TCs 上的酚羟基被  $\text{Zn}^{2+}$  氧化为醌/半醌自由基，同时  $\text{Zn}^{2+}$  被还原为 Zn，后者迅速将过硫酸铵分解为  $\text{SO}_4\cdot^-$  自由基，从而引发 PSA 两种单体的快速凝胶化。得益于 Zn 的表面等离子体共振产生的光生电子以及 PSA 电离产生的  $\text{H}^+$ ，该自催化纳米增强体系中的可逆醌-邻苯二酚氧化还原反应维持了动态平衡，其中醌基、半醌基和邻苯二酚基团不断得到补充，并促成

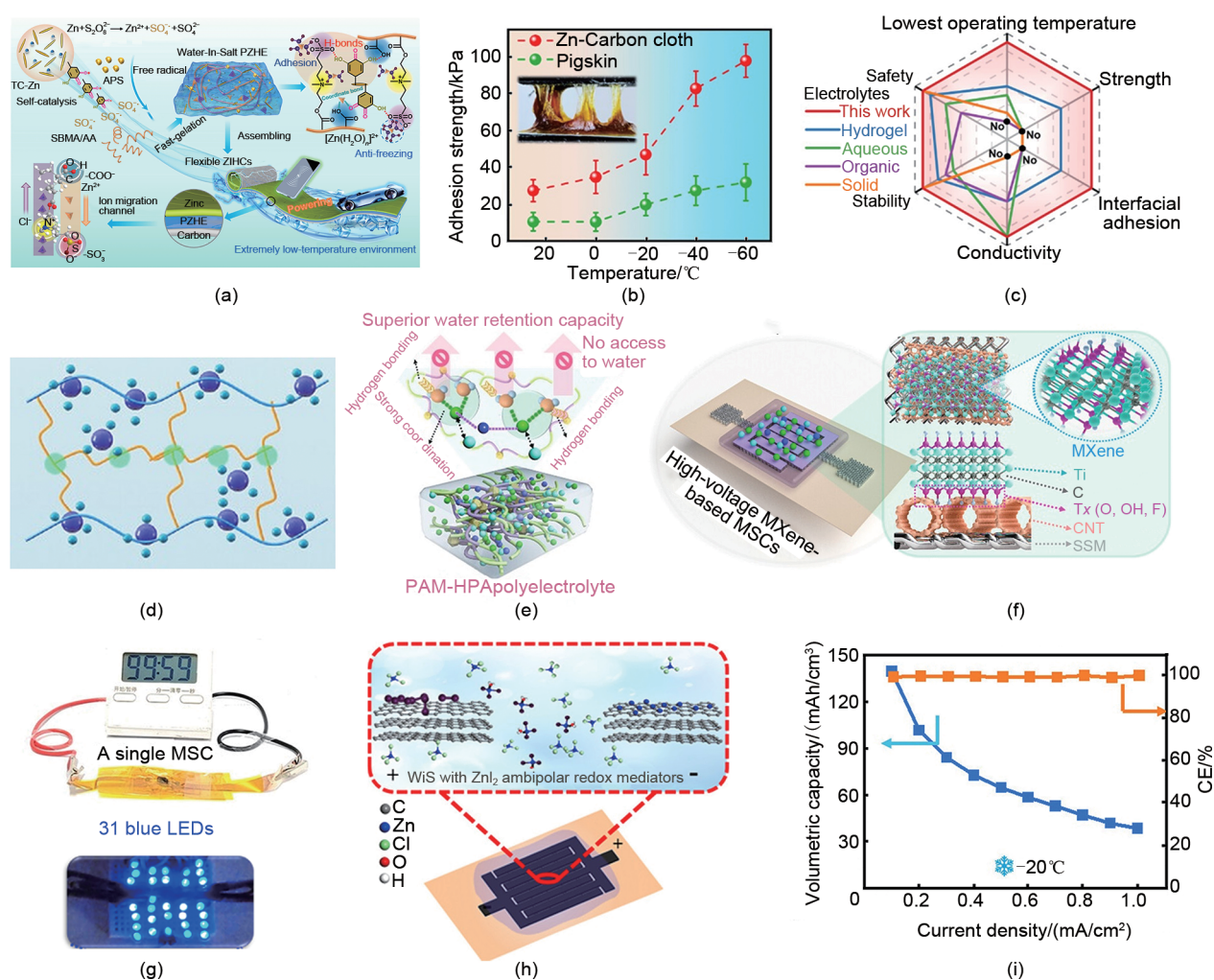


图5 (a) 基于自催化纳米增强体系的自黏附抗冻水凝胶电解质设计策略<sup>[62]</sup>; (b) 盐包水凝胶电解质在不同温度范围内对不同基底的黏附强度测试<sup>[62]</sup>; (c) 不同电解质综合性能的雷达图<sup>[62]</sup>; (d) 耐高温纤维素水凝胶电解质<sup>[63]</sup>; (e) PAM-HPA 盐包水凝胶电解质从室温升至高温过程中水分子状态变化的示意图<sup>[64]</sup>; (f) MXene 基微型超级电容器示意图<sup>[64]</sup>; (g) 单个微型超级电容器为计时器持续供电及同时点亮 31 个并联的 LED 灯珠的实物照片<sup>[64]</sup>; (h) 微型超级电容器示意图<sup>[65]</sup>; (i) 微型超级电容器在  $-20^{\circ}\text{C}$  下不同电流密度时的体积容量<sup>[65]</sup>

Fig. 5 (a) Designing strategy for the self-adhesive and antifreezing hydrogel electrolytes based on the self-catalytic nano-reinforced system<sup>[62]</sup>; (b) Adhesion strength testing of the water-in-salt hydrogel electrolyte on various substrates across different temperature ranges<sup>[62]</sup>; (c) Radar plots of the comprehensive performances of different electrolytes<sup>[62]</sup>; (d) High-temperature-capable cellulose hydrogel electrolyte<sup>[63]</sup>; (e) The Schematic diagram describing water molecules changes in PAM-HPA polyelectrolyte from room temperature to high temperature<sup>[64]</sup>; (f) Schematic diagram of an MXene-based micro-supercapacitor<sup>[64]</sup>; (g) Photograph showing a single micro-supercapacitor powering a timer continuously and simultaneously lighting up 31 parallel-connected LEDs<sup>[64]</sup>; (h) Schematic diagram of the micro-supercapacitor<sup>[65]</sup>; (i) Volumetric capacitance of the micro-supercapacitor at different current densities at  $-20^{\circ}\text{C}$ <sup>[65]</sup>

了水凝胶的长效能力。此外，引入的TCs在水凝胶的分级多孔网络中充当动态连接桥，显著增强了力学性能。所制备的填充  $7.5\text{ m ZnCl}_2$  的盐包水型水凝胶具有以下多重优势：①强韧的界面粘附，构建一体化的电极-凝胶电解质结构；②宽工作温度范围（ $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ ）；③优异的保水能力，减少副反应

和枝晶；④离子迁移通道实现高效离子传输，使锌金属电极能够稳定可逆地剥离/沉积。得益于这些协同优势，这种盐包水型聚两性离子水凝胶电解质在强度、界面粘附、导电性、环境适应性和安全性等方面综合表现较好，尤其在极端低温环境下，其性能优于水凝胶电解质、水系电解质、液态有机电

解质及固态电解质等其他体系[图5(c)]。

尽管水凝胶电解质在常温下具备高柔韧性、良好导电性与安全性，其在高温环境中常因水分蒸发及聚合物基体不稳定而导致力学性能与离子电导率下降。为提升高温适应性，研究人员设计了一种全生物基水凝胶盐包水电解质，以棉纤维和甲基纤维素为原料。棉短绒纤维素具有高度结晶结构，它能溶解在高浓度锌盐（65%~73%，质量分数）中，锌盐会破坏分子间氢键，随后与羟基配位。同时，高浓度的锌离子被捕获在纤维素链内，形成均相。在棉短绒纤维素存在下，甲基纤维素也能分散在73%的高浓度 $ZnCl_2$ 溶液中。长纤维素纤维上大量的羟基通过氢键和配位键来稳定甲基纤维素和离子。另外，棉纤维也能作为结构骨架，为聚合物-盐均匀相提供支撑位点；甲基纤维素在不同温度下可通过疏水相互作用，使电解质在宽温域内保持结构稳定，即使在超过60℃的高温下仍能维持机械完整性与导电稳定性<sup>[63]</sup>[图5(d)]。基于该电解质构建的锌离子混合超级电容器在120℃下比容量达到250.3 mAh/g，在60℃下循环10000次后容量保持率为85.4%。

盐包水凝胶电解质不仅具备宽的电化学窗口，其凝胶化特性还能赋予超级电容器良好的柔韧性和加工性能，因此非常适合用于微型超级电容器<sup>[71-74]</sup>。例如，Wang等人<sup>[72]</sup>将21 m LiTFSI盐包水凝胶电解质与预嵌锂离子的MXene导电墨水相结合，成功研究出适用于丝网印刷工艺的准固态微型超级电容器。为了进一步提高微型电容器盐包水凝胶电解质的保水能力，研究人员提出了一种聚合物辅助的阳离子溶剂化约束策略。该电解质以聚丙烯酰胺-羟丙基丙烯酸酯（PAM-HPA）聚合物为骨架，并且它能够增强阳离子与溶剂之间的相互作用，可以有效调控体系结构[图5(e)]。这种增强作用主要体现在两个方面：一方面是锂离子与水分子之间较强的配位作用，以及聚合物链的酰胺基、羟基与水之间形成的强氢键。另一方面则来源于聚合物链中酰胺基与羟基之间形成的氢键网络。两者协同作用，不仅能够进一步拓宽电化学稳定窗口（从1.8 V提升到了2.5 V），而且还能改善电解质的保水性能<sup>[64]</sup>。值得注意的是，在未引入任何有机添加剂的情况下，该PAM-HPA聚电解质在室温空气中放置超过3.5个月后，仍未出现明显的水分蒸发。得益

于PAM-HPA聚电解质对水的强限制作用，基于活性炭的水系对称微型超级电容器在所有已报道的纯水系碳基微型超级电容器中，实现了2.5 V的创纪录工作电压，面能量密度达到187.9  $\mu Wh/cm^2$ [图5(f)]。与工作电压较低的MXene基微电极搭配，该微型器件仍能保持超过2 V的高电压，并兼具较高的面能量密度和优异的循环寿命。此外，将PAM-HPA聚电解质在60℃烘箱中放置24小时后，所构建的微型超级电容器与未热处理样品相比，电容保持率仍接近90%。使用单个该微型超级电容器便能够驱动包括红、黄、蓝、绿以及白色在内的31个LED[图5(g)]。这一结果不仅有助于减少器件占用空间，同时也在一定程度上降低了整体制备成本。这项工作为开发具有宽电化学窗口的非干燥型聚电解质提供了新思路，有助于推动高性能、高安全性微型电源的发展。

在微型超级电容器的电解质体系中进一步引入双电极氧化还原电解质，能够进一步提高器件的容量。Meng团队<sup>[69]</sup>将活性氧化还原电对（ $ZnI_2 + ZnCl_2$ ）引入到高浓度盐水电解质中，正负极材料不仅展现出双电容容量，同时电解质中的氧化还原活性电对提供赝电容容量，协同提升石墨烯微型超级电容器的容量[图5(h)]。所制备的器件体积容量能够达到106 mAh/cm<sup>3</sup>，能量密度为111 mWh/cm<sup>3</sup>，显著优于已报道的石墨烯基微型电容器的容量。器件在5300次循环后容量保持率为92.1%。此外，原位表征结果表明，该策略能够有效抑制多碘离子（ $I_3^-$ 和 $I_5^-$ ）的形成与扩散，减少自放电，提高微型器件的响应能力。即使在低温-20℃环境下，当电流密度由1.0 mA/cm<sup>2</sup>降低至0.1 mA/cm<sup>2</sup>时，容量可恢复至139 mAh/cm<sup>3</sup>，同时库仑效率达99.3%[图5(i)]，说明在极端环境下器件仍具有较好的可逆性与稳定性。

### 3 结语与展望

本文阐述了盐包水电解质中通过高浓盐实现水系电解质的电压窗口拓宽的机制，在超浓的电解质中，电解质中的溶剂化结构重构并且破坏自由水之间的氢键网络，能够大大降低自由水的反应活性。同时，溶液中的阴离子能够在电极界面处富集并诱导生成SEI界面层，协同抑制水电解，最终将水系电解液的电化学稳定窗口拓展到3 V以上。基于该

电解质体系,通过引入其他的溶质或溶剂或电解质凝胶化等设计策略,在保持宽的电位窗口的同时,还能够有效提升离子传输能力、温度适应性及实际应用性能。将改性后的盐包水电解质体系应用于水

系超级电容器中(表1),不仅提高了器件工作电压,也使得电极发挥更高的容量,而且探索出更多的电极材料应用于超级电容器中,有助于提升器件的能量密度及其实际应用潜力。

表1 不同类型盐包水基电解质在超级电容器中的电化学性能对比

Table 1 Comparison of electrochemical performance of different types of water-in-salt-based electrolytes in supercapacitors

负极//正极	电解质	电压窗口/V	循环稳定性	能量密度@功率密度 (Wh/kg@W/kg)	参考文献
石墨烯//石墨烯	21 m LiTFSI	0~2.4	7000 (93%)	55.3@2400	[25]
碳//氟磷酸钒酸钠	17 m NaClO <sub>4</sub>	0~2.3	1000 (77%)	56.6@233.4	[41]
活性炭//活性炭	17 m NaClO <sub>4</sub>	0~2.3	20000 (85%)	23.7@1110	[35]
Nb <sub>18</sub> W <sub>16</sub> O <sub>93</sub> //石墨烯	13 m LiAc	0~2.2	50000 (约100%)	41.9@170.6	[42]
锌//碳	7.5 m ZnCl <sub>2</sub>	0~1.8	100000 (95.1%)	217 <sub>基于正极</sub> @450	[33]
锌//活性炭	7.5 m ZnCl <sub>2</sub>	0~2	50000 (84%)	19 <sub>基于正极</sub> @1400	[46]
碳纳米管//碳纳米管	17 m NaClO <sub>4</sub> -Cc <sup>+</sup> +Br <sup>-</sup>	0~2.4	8000 (91%)	91.8@-	[47]
多孔碳//多孔碳	9 m NaOTf+10 m LiOTf	0~2.2	10000 (85.5%)	39.2@550	[48]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> //Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	3 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +19.8 m LiCl	0~1.1	10000 (96.3%)	19.1@312.5	[49]
锌//活性炭	30 m KAc+1 m ZnAc <sub>2</sub>	0~1.8	10000 (约100%)	—	[51]
活性炭//Na <sub>0.44</sub> MnO <sub>2</sub>	35 m NaFSI+5 m NaOAc	0~2.8	5000 (88%)	55@140	[52]
活性炭//活性炭	21 m LiTFSI+1 m LiF	0~2.7	10000 (约100%)	95.5@-	[53]
活性炭//活性炭	5 m LiTFSI+乙腈	0~2.2	6000 (86%)	—	[56]
活性炭//活性炭	10 m LiNO <sub>3</sub> +乙腈	0~2.8	30000 (90%)	23.4@1135	[40]
锌//多孔碳	5 m Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +乙腈	0~2.5	2900 (91.3%, -50℃)	143.3 <sub>基于正极</sub> @2500 (-50℃)	[54]
活性炭//活性炭	8 m NaClO <sub>4</sub> +1,3-二氧戊环	0~2.2	20000 (81.1%)	18.7@1099	[55]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> //活性炭	21 m LiTFSI+离子液体	0~2.8	3000 (84.0%)	51.9@370	[61]
锌//活性炭	7.5 m ZnCl <sub>2</sub> +PSA <sup>①</sup>	0~2.2	100000 (84.6%, -40℃)	80.5 <sub>基于正极</sub> @720 (-40℃)	[62]
MXene//MXene	28 m LiTFSI/LiTF+PAM-HPA <sup>②</sup>	0~2.2	130000 (91%)	104.7 μWh/cm <sup>2</sup> @-	[64]
石墨烯//石墨烯	1 m ZnI <sub>2</sub> +15 m ZnCl <sub>2</sub> +水凝胶	0~1.35	5300 (92.1%)	33 mWh/cm <sup>3</sup> @15 W/cm <sup>3</sup>	[65]

注: ①PSA: 聚丙烯酸水凝胶; ②PAM-HPA: 聚丙烯酰胺-丙烯酸羟丙酯水凝胶

尽管盐包水电解质使水系超级电容器的应用成为可能,但从实验室研究走向大规模应用仍面临诸多挑战。目前超级电容器的能量密度还需要进一步地提升,通过设计厚电极与盐包水电解质体系协同作用有望提高超级电容器的能量密度。然而,盐包水电解质极高的浓度电解质黏度变大,导致与厚电极的界面润湿性较差,直接影响了倍率性能及厚电极器件的动力学性能。未来的电解质设计仍然需要在盐包水的溶剂化环境下,通过上述综述的策略(例如设计局部高浓电解质稀释电解质)对离子传输行为做进一步的优化,也可以从非水电解质、离子液体或深共晶电解质体系中借鉴电解质设计的思路,目的是实现高工作电压与高倍率性能之间的平衡。另外,高分子拥挤电解质也是一种新的电解质体系,其是否能够强化盐包水溶剂化特征、并能够

在降低黏度的同时维持较宽电压窗口,仍然还需要进一步探索。

其次,尽管前文综述中已多次提及多孔电极(如活性炭、MXene)与盐包水电解质的搭配,但关于多孔电极内离子传输与界面演化的深入探讨尚不充分。具体而言,电极界面上的界面结构和离子聚集行为能够抑制副反应的发生,但是将盐包水电解质与大比表面积的多孔电极结合时,电极-电解质界面结构和演变过程可能并不是简单地对平面电极的情况,尚有待进一步的研究。特别是由于微孔和介孔结构所引入的限制性的环境,盐包水的溶剂化结构、局部的离子排布以及所在界面结构和演化行为之间的相互作用等相关工作仍比较少。借助原位/准原位的表征和多尺度模拟,理解盐包水溶剂化结构在复杂界面发生的重构,会更加明确指导盐

包水界面的设计原理。此外，对于器件工程而言，盐包水电解质的凝胶化为提高安全性、封装性及柔性提供了一条通道，但凝胶电解质与电极构成的界面组成、界面化学性质及其对离子传输和电容响应等的影响鲜有相关研究，仍需要深入研究及优化。

从实际应用的角度来看，盐包水超级电容器的性能研究还需更多关注真实器件条件下的表现，比如厚电极在充放电过程中的容量发挥情况，宽温度范围内的循环稳定性，以及电源设备使用超级电容器的匹配性等问题。此外，盐包水电解质凭借其独特优势，不仅在超级电容器领域有应用前景，在微型储能器件、电化学传感器及其他高安全水系电化学储能器件中的应用潜力也值得进一步探索。将电极材料设计、电解质与电极之间的界面化学调控，以及高适应性器件构筑三者协同推进，有望推进盐包水电解质超级电容器实现更多场景的应用（图6）。

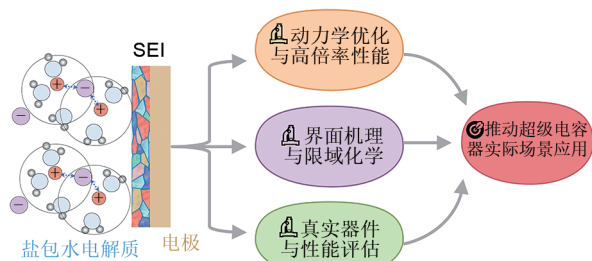


图6 盐包水电解质用于超级电容器的挑战与展望  
Fig. 6 Challenges and prospects of water-in-salt electrolytes for supercapacitors

### 参考文献

- [1] WANG F X, WU X W, YUAN X H, et al. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6816-6854.
- [2] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16070. DOI:10.1038/nenergy.2016.70.
- [3] SEENIVASAN S, ADHIKARI S, SIVAGURUNATHAN A T, et al. Supercapatteries: Unlocking the potential of battery-supercapacitor fusion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(3): 1054-1095.
- [4] ZUO W H, LI R Z, ZHOU C, et al. Battery-supercapacitor hybrid devices: Recent progress and future prospects[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(7): 1600539. DOI:10.1002/advs.201600539.
- [5] 陈雪丹, 陈硕翼, 乔志军, 等. 超级电容器的应用[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(6): 799-805. DOI: 10.12028/j. issn. 2095-4239.2016.0047.
- [6] CHEN X D, CHEN S Y, QIAO Z J, et al. Applications of supercapacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(6): 799-805. DOI:10.12028/j.issn.2095-4239.2016.0047.
- [7] XIE J P, LIN D W, LEI H, et al. Electrolyte and interphase engineering of aqueous batteries beyond "water-in-salt" strategy [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(17): 2306508. DOI:10.1002/adma.202306508.
- [8] RADHAKRISHNAN S, PATRA A, MANASA G, et al. Borocarbonitride-based emerging materials for supercapacitor applications: Recent advances, challenges, and future perspectives[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(4): 2305325. DOI: 10.1002/advs.2023 05325.
- [9] LIU X C, WANG T W, YI X B, et al. Construction of CA@MnO<sub>2</sub> core-shell heterostructure for supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 510: 161639. DOI:10.1016/j.cej.2025.161639.
- [10] KHAN H A, TAWALBEH M, ALJAWRNEH B, et al. A comprehensive review on supercapacitors: Their promise to flexibility, high temperature, materials, design, and challenges[J]. *Energy*, 2024, 295: 131043. DOI:10.1016/j.energy.2024.131043.
- [11] KUMAR Y A, ROY N, RAMACHANDRAN T, et al. Shaping the future of energy: The rise of supercapacitors progress in the last five years[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 98: 113040. DOI: 10.1016/j.est.2024.113040.
- [12] YAO L L, ZHENG K, KORIPALLY N, et al. Structural pseudocapacitors with reinforced interfaces to increase multifunctional efficiency[J]. *Science Advances*, 2023, 9(25): ea dh0069. DOI:10.1126/sciadv.adh0069.
- [13] HUANG S, DU X F, GUO Y, et al. Electrode surface-modified strategy for improving the voltage of aqueous supercapacitors[J]. *Small*, 2024, 20(21): 2306867. DOI:10.1002/smll.202306867.
- [14] ZUO W H, XIE C Y, XU P, et al. A novel phase-transformation activation process toward Ni-Mn-O nanoprism arrays for 2.4 V ultrahigh-voltage aqueous supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1703463. DOI: 10.1002/adma.201703463.
- [15] HUANG X J, CHU B X, HAN B M, et al. 2D-on-2D Al-doped NiCo LDH nanosheet arrays for fabricating high-energy-density, wide voltage window, and ultralong-lifespan supercapacitors[J]. *Small*, 2024, 20(37): 2401315. DOI:10.1002/smll.202401315.
- [16] 马世花, 尹起, 赵金平. 电解质杂化效应衍生的高性能水系超级电容器[J]. *电化学*, 2024, 30(11): 2408051. DOI: 10.61558/2993-074x.3481.
- [17] MA S H, YIN Q, ZHAO J P. Aqueous supercapacitors with wide operative voltage window and long cycling life enabled by electrolyte hybridization effect[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2024, 30(11): 2408051. DOI: 10.61558/2993-074x.3481.
- [18] HU Z Y, SONG Z R, HUANG Z D, et al. Reconstructing hydrogen bond network enables high voltage aqueous zinc-ion supercapacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(38): e202309601. DOI:10.1002/anie.202309601.
- [19] QIAN Y Z, WANG Z Y, WANG L, et al. Integrated Janus gel with

- bilayered heterostructure for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 686: 487-497. DOI:10.1016/j.jcis.2025.01.271.
- [18] ZHOU C J, ZHU Z M, LI J, et al. Highly reliable deep eutectic gel electrolyte with synergistic conductivity, fatigue resistance, and freezing tolerance for high-performance flexible supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 528: 172699. DOI: 10.1016/j.cej.2026.172699.
- [19] SUO L M, BORODIN O, GAO T, et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. *Science*, 2015, 350(6263): 938-943. DOI:10.1126/science.aab1595.
- [20] BORODIN O, SUO L M, GOBET M, et al. Liquid structure with nano-heterogeneity promotes cationic transport in concentrated electrolytes[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10462-10471. DOI: 10.1021/acsnano.7b05664.
- [21] SUO L M, OH D, LIN Y X, et al. How solid-electrolyte interphase forms in aqueous electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(51): 18670-18680.
- [22] WANG F, SUN Y, CHENG J. Switching of redox levels leads to high reductive stability in water-in-salt electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(7): 4056-4064. DOI: 10.1021/jacs.2c11793.
- [23] LI C Y, CHEN M, LIU S, et al. Unconventional interfacial water structure of highly concentrated aqueous electrolytes at negative electrode polarizations[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5330. DOI:10.1038/s41467-022-33129-8.
- [24] QIAN Y D, ZHOU Z M, ZHANG Q C, et al. Boosting the energy density of bowl-like  $\text{MnO}_2$ @Carbon through lithium-intercalation in a high-voltage asymmetric supercapacitor with "water-In-salt" electrolyte[J]. *Small*, 2024, 20(35): 2310037. DOI: 10.1002/smll.202310037.
- [25] MAHANKALI K, THANGAVEL N K, DING Y, et al. Interfacial behavior of water-in-salt electrolytes at porous electrodes and its effect on supercapacitor performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 326: 134989. DOI:10.1016/j.electacta.2019.134989.
- [26] LIANG T T, HOU R L, DOU Q Y, et al. The applications of water-in-salt electrolytes in electrochemical energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(3): 2006749. DOI: 10.1002/adfm.202006749.
- [27] SHAO Q G, TANG J, LIN Y X, et al. Carbon nanotube spaced graphene aerogels with enhanced capacitance in aqueous and ionic liquid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 751-759. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.12.052.
- [28] LEI Z B, LIU Z H, WANG H J, et al. A high-energy-density supercapacitor with graphene-CMK-5 as the electrode and ionic liquid as the electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 2313-2321.
- [29] NGUYEN H T D, LEE S C, LYU X Y, et al. Unique conductivity behavior in water-in-salt electrolytes driven by ion clusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(30): 26704-26713.
- [30] ZHAO Y, HU X D, STUCKY G D, et al. Thermodynamic, kinetic, and transport contributions to hydrogen evolution activity and electrolyte-stability windows for water-in-salt electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(5): 3438-3448.
- [31] FENG L H, GOLDSTEIN M, WANG Y, et al. Polarization-induced breaching of the liquid/liquid interface formed with water-in-salt electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(23): 19959-19967.
- [32] LIM J, PARK K, LEE H, et al. Nanometric water channels in water-in-salt lithium ion battery electrolyte[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(46): 15661-15667. DOI: 10.1021/jacs.8b07696.
- [33] WANG C, PEI Z X, MENG Q Q, et al. Toward flexible zinc-ion hybrid capacitors with superhigh energy density and ultralong cycling life: The pivotal role of  $\text{ZnCl}_2$  salt-based electrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(2): 990-997. DOI:10.1002/anie.202012030.
- [34] AVIREDDY H, BYLES B W, PINTO D, et al. Stable high-voltage aqueous pseudocapacitive energy storage device with slow self-discharge[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103961. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.103961.
- [35] BU X D, SU L J, DOU Q Y, et al. A low-cost "water-in-salt" electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7541-7547.
- [36] TULAPHON P, TANTITUMRONGWUT P, DITKANARUXKUL T, et al. High voltage aqueous based energy storage with "water-in- $\text{LiNO}_3$ " electrolyte[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2023, 16: 100553. DOI:10.1016/j.cej.2023.100553.
- [37] GUO J H, MA Y L, ZHAO K, et al. High-performance and ultra-stable aqueous supercapacitors based on a green and low-cost water-In-salt electrolyte[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(21): 5433-5438. DOI:10.1002/celec.201901591.
- [38] GOMEZ VAZQUEZ D, INGENMEY J, TRAPP K, et al. Extended stability window in water-in-salt electrolytes: Understanding the origins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(39): 35953-35961.
- [39] JHA P K, KOCHREKAR S, JADHAV A, et al. Wide electrochemical stability window of  $\text{NaClO}_4$  water-in-salt electrolyte elevates the supercapacitive performance of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72: 103758. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103758.
- [40] YU J H, YU C, SONG X D, et al. Microscopic-level insights into solvation chemistry for nonsolvating diluents enabling high-voltage/rate aqueous supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(25): 13828-13838.
- [41] GONG P, CHAI S B, LI X J, et al. *In situ* converting conformal sacrificial layer into robust interphase stabilizes fluorinated polyanionic cathodes for aqueous sodium-ion storage[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(25): 2501362. DOI: 10.1002/advs.202501362.
- [42] DONG S Y, WANG Y, CHEN C L, et al. Niobium tungsten oxide in a green water-in-salt electrolyte enables ultra-stable aqueous

- lithium-ion capacitors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 168. DOI:10.1007/s40820-020-00508-z.
- [43] DENG Y Q, WANG H F, ZHANG K F, et al. Flexible quasi-solid-state high-performance aqueous zinc ion hybrid supercapacitor with water-in-salt hydrogel electrolyte and N/P-dual doped graphene hydrogel electrodes[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(1): 2100191. DOI:10.1002/adsu.202100191.
- [44] ZHANG Y, WAN G, LEWIS N H C, et al. Water or anion? uncovering the Zn<sup>2+</sup> solvation environment in mixed Zn(TFSI)<sub>2</sub> and LiTFSI water-in-salt electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(10): 3458-3463.
- [45] HUANG J F, ZHAO Z X, YU J W, et al. Microstructural engineering-driven electrochemical performance in water-in-salt electrolytes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(8): e16806. DOI:10.1002/adfm.202516806.
- [46] YAO L L, KORIPALLY N, SHIN C, et al. Engineering electrocrystallization orientation and surface activation in wide-temperature zinc ion supercapacitors[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 3597. DOI:10.1038/s41467-025-58857-5.
- [47] PARK J, LEE J, KIM W. Redox-active water-in-salt electrolyte for high-energy-density supercapacitors[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(4): 1266-1273. DOI:10.1021/acscenergylett.2c00015.
- [48] LONG C, MIAO L, ZHU D Z, et al. Adapting a kinetics-enhanced carbon nanostructure to Li/Na hybrid water-in-salt electrolyte for high-energy aqueous supercapacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6): 5727-5737.
- [49] YUAN C Z, CHEN C F, YANG Z W, et al. Acidic "water-in-salt" electrolyte enables a high-energy symmetric supercapacitor based on titanium carbide MXene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(41): 55189-55197.
- [50] HAN J, MARIANI A, PASSERINI S, et al. A perspective on the role of anions in highly concentrated aqueous electrolytes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(4): 1480-1501.
- [51] HAN J, MARIANI A, ZARRABEITIA M, et al. Zinc-ion hybrid supercapacitors employing acetate-based water-in-salt electrolytes[J]. *Small*, 2022, 18(31): 2201563. DOI: 10.1002/smll.202201563.
- [52] SENNU P, CHUA R, DINTAKURTI S S H, et al. Supersaturated "water-in-salt" hybrid electrolyte towards building high voltage Na-ion capacitors with wide temperatures operation[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 472: 228558. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228558.
- [53] FU J L, LI X Z, LI Y B, et al. Hydrophilic anions for expanding the electrochemical stability window of water-in-salt electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170015. DOI:10.1016/j.cej.2025.170015.
- [54] ZHANG Y M, YAO S, CUI H Q, et al. Engineering weak solvation in localized water-in-salt electrolyte with hydrated-ion-sieving carbon pores for ultralow-temperature Zn-ion hybrid capacitors [J]. *Nano Energy*, 2026, 149: 111720. DOI: 10.1016/j.nanoen.2026.111720.
- [55] LAN S Q, YU J H, YU C, et al. Deciphering nanoscale spatially separated effects in high-voltage aqueous electrolyte for high-rate supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(4): e05680. DOI:10.1002/aenm.202505680.
- [56] DOU Q Y, LEI S L, WANG D W, et al. Safe and high-rate supercapacitors based on an "acetonitrile/water in salt" hybrid electrolyte[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3212-3219.
- [57] SUN Y L, WANG Y, LIU L Y, et al. Towards the understanding of acetonitrile suppressing salt precipitation mechanism in a water-in-salt electrolyte for low-temperature supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 17998-18006.
- [58] DONG D, ZHAO C, ZHANG X, et al. Aqueous electrolytes: From salt in water to water in salt and beyond[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37: DOI: 10.1002/adma.202418700.
- [59] ZHANG R Z, PANG W K, VONGSVIVUT J, et al. Weakly solvating aqueous-based electrolyte facilitated by a soft co-solvent for extreme temperature operations of zinc-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(13): 4569-4581.
- [60] SHI X, XIE J H, WANG J, et al. A weakly solvating electrolyte towards practical rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 302. DOI: 10.1038/s41467-023-44615-y.
- [61] DOU Q Y, WANG Y, WANG A P, et al. "Water in salt/ionic liquid" electrolyte for 2.8 V aqueous lithium-ion capacitor[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(21): 1812-1822. DOI: 10.1016/j.scib.2020.07.009.
- [62] FU Q J, HAO S W, MENG L, et al. Engineering self-adhesive polyzwitterionic hydrogel electrolytes for flexible zinc-ion hybrid capacitors with superior low-temperature adaptability[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 18469-18482. DOI: 10.1021/acsnano.1c08193.
- [63] YANG L Y, REN H Y, LEI P, et al. Hydrophobic association enabled salt-concentrated all-cellulose hydrogel electrolytes for high-temperature zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(6): e21038. DOI:10.1002/anie.202521038.
- [64] JIN X T, SONG L, LI M, et al. Non-drying hydrogel polyelectrolytes *via* polymer-assisted cation solvation-confinement toward H<sub>2</sub>O for ultrahigh-voltage aqueous micro-supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(41): e09050. DOI:10.1002/adma.202509050.
- [65] MENG C X, ZHOU F, LIU H Q, et al. Water-in-salt ambipolar redox electrolyte extraordinarily boosting high pseudocapacitive performance of micro-supercapacitors[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(5): 1706-1711.
- [66] TSAI H H, LIN T J, VEDHANARAYANAN B, et al. A 1.9-V all-organic battery-supercapacitor hybrid device with high rate capability and wide temperature tolerance in a metal-free water-in-salteelectrolyte[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 76-87. DOI:10.1016/j.jcis.2021.12.124.
- [67] CHEN B X, LU Z X, LIU J J, et al. Engineering organic electrode and water-in-salt hydrogel electrolyte to boost the cycling stability

- of quasi-solid-state organic supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163606. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163606.
- [68] YI W L, WU S, ZHOU Z X, et al. Low-cost "water-in-salt" hydrogel electrolyte enabled flexible supercapacitors with 2.7 V voltage and -40°C adaptability[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(17): 8838-8848. DOI:10.1021/acsaem.3c01409.
- [69] LEE H, GONG K, KANG H, et al. A flexible, high-energy density, and temperature-tolerant asymmetric supercapacitor based on water-in-salt gel electrolyte[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170714. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.170714.
- [70] PENG C, WANG N, HUANG X Y, et al. High-temperature tolerant flexible supercapacitors with redox-active water-in-salt hydrogel electrolytes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(32): 13112-13121.
- [71] SONG L, DAI C L, JIN X T, et al. Pure aqueous planar microsupercapacitors with ultrahigh energy density under wide temperature ranges[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(30): 2203270. DOI:10.1002/adfm.202203270.
- [72] WANG Y H, YUAN Y X, GENG H Y, et al. Boosting ion diffusion kinetics of MXene inks with water-in-salt electrolyte for screen-printed micro-supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(34): 2400887. DOI:10.1002/adfm.202400887.
- [73] PERJU A, ZHANG D Z, WANG R J, et al. operando tracking of resistance, thickness, and mass of  $Ti_3C_2T_x$  MXene in water-in-salt electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(20): 2405028. DOI:10.1002/aenm.202405028.
- [74] LIN Y, DING Y, ZHANG Y H, et al. Achieving superior electrochemical performance of polypyrrole-based micro-supercapacitors via redox  $ZnI_2$  and water-In-salt  $ZnCl_2$  electrolytes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(34): 2421597. DOI:10.1002/adfm.202421597.