

煅烧温度对钠离子电池 O₃-NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 正极材料的影响

刘冬梅¹, 何一芃^{2*}, 余凌智², 周旺³, 陈杰¹

(1.东南大学成贤学院基础部, 江苏南京 210088;

2.中车时代电动汽车股份有限公司, 湖南株洲 412007;

3.株洲中车时代电气股份有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要: O₃型正极材料因较高的理论比容量成为钠离子电池正极材料研究的热点。采用共沉淀法制备 Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂ 前驱体并配钠煅烧为 O₃-NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 正极材料, 探究煅烧温度对该正极材料物相结构与电化学性能的影响。结果表明, 煅烧温度影响正极材料表面钠残渣含量, 进而影响其电化学性能。2.0~4.0 V 的电压范围内, 850°C 下制备的 NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 正极材料表现出最优电化学性能, 1 C 下循环 100 次后容量保持率为 71.08%, 5 C 下放电比容量为 91.67 mAh/g。

关键词: 钠离子电池; Ni/Fe/Mn 基正极材料; 表面残碱

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)12-0176-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.032

Effect of calcination temperature on O₃-NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ cathode material for sodium ion battery

LIU Dong-mei¹, HE Yi-peng^{2*}, YU Ling-zhi², ZHOU Wang³, CHEN Jie¹

(1.Southeast University Chengxian College, Nanjing 210088, China; 2.CRRC Electric Vehicle Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China; 3.Zhuzhou CRRC Times Electric Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: O₃-type cathode material has become a research hotspot for sodium-ion battery due to its high theoretical specific capacity. Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂ precursor is prepared via a coprecipitation method, and then calcined with sodium to obtain O₃-NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ cathode material. The influence of calcination temperature on the phase structure and electrochemical performance of this cathode material is explored. Results show that calcination temperature affects the content of sodium residue on the surface of the cathode material, which in turn affects its electrochemical performance. Within the voltage range of 2.0–4.0 V, NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ cathode material prepared at 850°C exhibits the optimal electrochemical performance, its capacity retention rate is 71.08% after 100 cycles at 1 C and its discharge specific capacity is 91.67 mAh·g⁻¹ at 5 C.

Key words: sodium-ion battery; Ni/Fe/Mn-based cathode materials; surface residual alkali

钠离子电池(SIBs)的高、低温性能相较锂离子电池更加优异,在大规模储能领域与低速电动车领域更具优势^[1-6]。正极材料直接影响钠离子电池的性能及成本,低成本、高性能的正极材料成为钠离子电池商业化的关键因素^[7-10]。能量密度高且工艺成熟的层状过渡金属氧化物正极材料是当下正极材料主流选择^[9-12]。煅烧温度作为正极材料合成中的重要参数直接影响其表面残碱含量与电化学性能^[15-18]。煅烧温度过高会导致正极材料二次结晶,并影响其电化学性能。煅烧温度较低会导致微量碳酸钠残留在正极材料表面与空气中的水和二氧化碳反应形成钠残渣,进而导致正极材料表面阻抗增加。

因此,正极材料制备过程中的煅烧温度探究必不可少。

笔者采用共沉淀法制备了 Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂ 前驱体并配钠煅烧为 O₃-NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 正极材料,探究了煅烧温度对该正极材料物相结构的影响,并对其首次放电比容量、循环稳定性及倍率性能等电化学性能进行了深入的分析。

1 实验方法

1.1 实验原料及合成方法

正极材料的制备:将 Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂ 前驱体和 AR 级无水 Na₂CO₃ 按照 n(Na):n(Ni+Fe+

收稿日期:2024-08-30;修回日期:2024-10-14

作者简介:刘冬梅(1985-),女,硕士,讲师,研究方向为新能源材料与器件,sally8291@hotmail.com;何一芃(1995-),男,硕士,工程师,研究方向为新能源材料与器件,通讯联系人,heyipeng.cy@crrec.cc。

Mn)= 1.03:1 的摩尔比混合研磨; 随后将材料置于管式炉中, 在空气氛围下煅烧 24 h, 煅烧温度分别为 750、800、850℃ 和 900℃; 煅烧结束后立即高温取料, 移至手套箱冷却制得目标样品。

1.2 材料结构表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker) 分析样品晶体结构, 测试范围为 10~90°, 扫描速度为 5°/min。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F) 观测正极材料微观形貌。

1.3 电化学性能测试

在室温、10%湿度下进行实验, 按 8:1:1 的质量比称取正极材料、乙炔黑、聚偏二氟乙烯(PVDF), 均匀研磨后混合 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 并涂覆于铝箔, 在 120℃ 下干燥 4 h 后获得正极片。电解液由碳酸丙烯酯(PC)、1 mol/L NaClO₄ 和 5% 的氟乙烯碳酸酯(FEC) 组成, 负极采用金属钠, 用玻璃纤维作隔膜。在充满氩气的手套箱中组装 CR2025 纽扣电池。在 2.0~4.0 V 的电压区间下, 利用新威尔 MIM-200-160CH 电池测试柜测试电化学性能, 利用 CHI660E 型电化学分析仪进行电化学阻抗谱测试, 频率为 0.1 Hz~1 000 kHz, 电压振幅为 5 mV, 所有电化学测试均在室温进行。

1.4 酸碱滴定测试

取 2 mg 正极材料溶于 100 mL 去离子水中, 充分搅拌直至正极材料完全溶解, 将该体积记为 A1; 过滤后滤液的体积记为 A2。将 10 g/L 的酚酞溶液溶于体积分数为 95% 的乙醇溶液, 使混合溶液呈红色, 再用 0.024 mol/L 的 HCl 滴定至无色, HCl 体积记为 V1; 最后向溶液中加入适量 20 g/L 的甲基红乙醇溶液, 使溶液呈橙黄色, 用 0.024 mol/L 的 HCl 滴定至红色, HCl 体积记为 V2。钠残渣的质量分数的计算式分别为:

$$\text{NaOH}(\%) = \left\{ \frac{(V1 - V2) \times c(\text{HCl}) \times M(\text{NaOH})}{(m \times 1000)} \right\} \times (A1/A2) \quad (1)$$

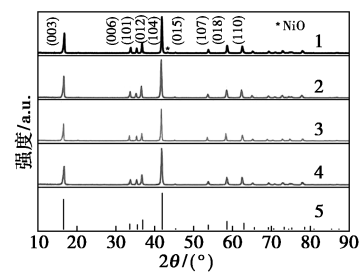
$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \left\{ \frac{V2 \times c(\text{HCl}) \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{(m \times 1000)} \right\} \times (A1/A2) \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 正极材料物相结构的影响

通过 XRD 测试探究煅烧温度对 NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 正极材料物相结构的影响, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, NFM-750℃ 存在 NiO 杂相, 随着温度的升高, NiO 杂相消失, 这与文献[19]

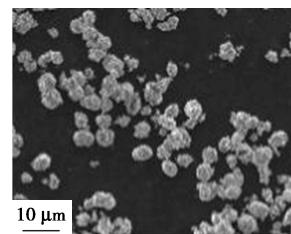
中报道的规律一致。正极材料在 2θ = 16.5、33.5、35.5、36.8、41.9、53.7、58.5、62.9° 处出现的衍射峰分别对应于 (003)、(006)、(101)、(012)、(104)、(107)、(018)、(110) 晶面, 特征峰位置与 NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (PDF#54-0887) 的标准 PDF 卡相对应, 属于 O3 型 α-NaFeO₂ 层状结构, R-3m 空间群。晶胞体积分别为 122.13、122.53、122.81 Å³ 和 123.16 Å³, 随温度升高而依次增大。



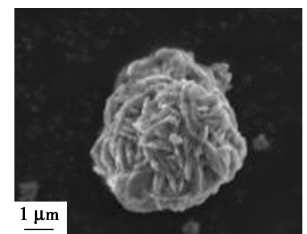
1—NFM-750℃; 2—NFM-800℃; 3—NFM-850℃;
4—NFM-900℃; 5—PDF#54-0887

图 1 不同煅烧温度下合成的 NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 的 XRD 图谱

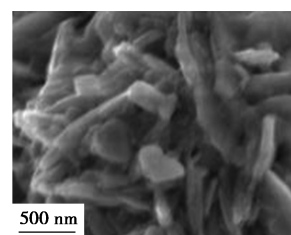
不同煅烧温度下合成的 NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 正极材料扫描电子显微镜(SEM)图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 二次颗粒为块状一次颗粒(长度约 1~1.5 μm)堆积而成的类球形。煅烧温度较低时, 正极材料一次颗粒表面存在细小颗粒, 这是未完全反应的碳酸钠在表面与空气和二氧化碳反应而形成的钠残渣^[20]。煅烧温度 ≥ 850℃ 时, 正极材料一次颗粒表面钠残渣明显减少, 块状结构更清晰, 高温促使一次颗粒生长速度增快, 其粒径略微增大。此外, 表面更光滑、饱满。



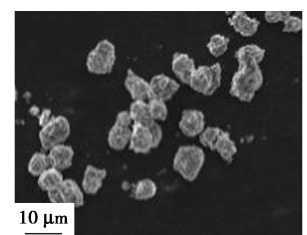
(a) 750℃ 的低放大倍数



(b) 750℃ 的高放大倍数



(c) 750℃ 的局部放大



(d) 800℃ 的低放大倍数

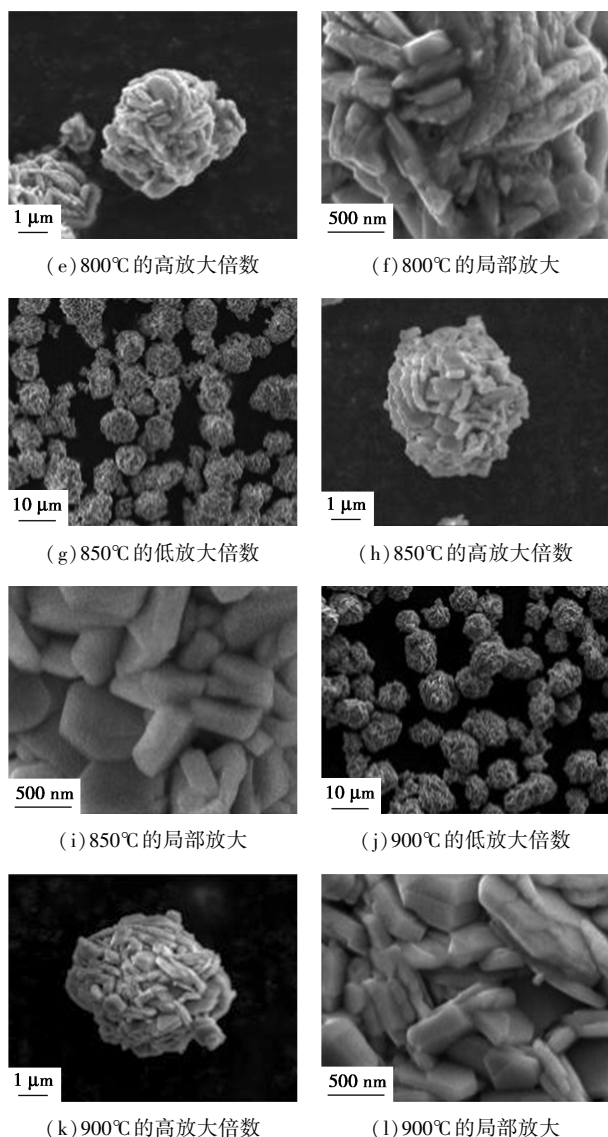
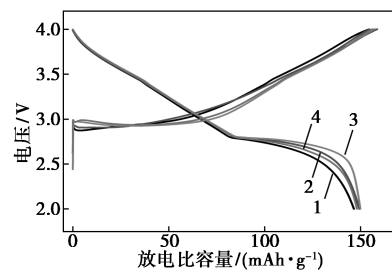


图 2 不同煅烧温度下合成的 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 前驱体的 SEM 图

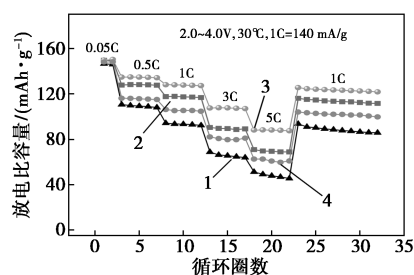
2.2 煅烧温度对 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正极材料电化学性能的影响

将不同煅烧温度下制备的正极材料组装成 CR-2025 型扣式电池并在恒温 30℃ 下对其电化学性能进行测试,以探究煅烧温度对 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正极材料电化学性能的影响,如图 3 所示。从图 3 (a) 中可以看出,其首次放电比容量和库仑效率均呈现先上升后下降的趋势,分别为 146.45、148.30、149.83、148.04 mAh/g 和 93.91%、94.47%、95.58%、94.01%。NFM-750℃ 和 NFM-900℃ 均呈现较低的首次放电比容量和库仑效率。这可归因于低温时未完全反应的钠源 (Na_2CO_3) 残留在正极材料表面而导致其表面阻抗增加,致使正极材料首次放电比容量和库仑效率降低。而高温时钠源

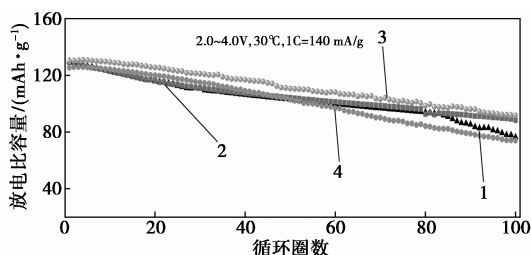
(Na_2CO_3) 在煅烧过程中挥发,正极材料缺乏足量钠源,且高温下正极材料易二次结晶。这都将降低正极材料的结晶性,导致正极材料相较最优样的首次放电比容量降低^[21]。



(a) 首次充放电曲线



(b) 倍率性能图



(c) 循环性能图

1—NFM-750℃; 2—NFM-800℃; 3—NFM-850℃; 4—NFM-900℃

图 3 不同煅烧温度的 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 在 2.0~4.0 V 的首次充放电曲线和倍率性能、循环性能图

从图 3(b) 中可以看出, NFM-850℃ 在 1~5 C 下的倍率性能均为最优。此外,在 1 C 的电流密度下 NFM-850℃ 放电比容量高达 128.03 mAh/g, 相较 NFM-750℃、NFM-800℃ 和 NFM-900℃ 放电比容量分别高出 33.85、10.48、21.84 mAh/g。当电流密度从 5 C 重新回到 1 C, NFM-850℃ 样品放电比容量可以恢复至 125.51 mAh/g 的水平,充分体现煅烧温度对倍率性能的影响。

从图 3(c) 中可以看出, 1 C 电流密度下循环 100 圈, 正极材料的容量保持率随温度升高呈现先上升后下降的趋势, 该规律与文献[22]中的报道一致。NFM-850℃ 表现出最佳循环性能, 100 圈循环后 NFM-850℃ 放电比容量仍有 91.67 mAh/g, 而

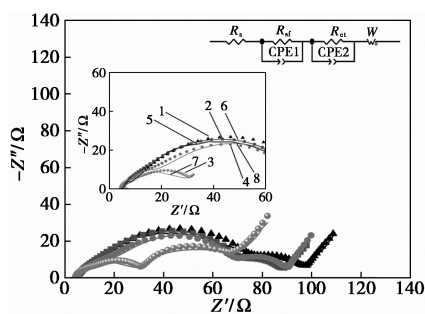
NFM-750°C、NFM-800°C 和 NFM-900°C 仅有 76.39、88.32 mAh/g 和 73.93 mAh/g。

酸碱滴定结果用于验证煅烧温度对钠残渣的影响, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 较低的煅烧温度导致部分碳酸钠残留于正极材料表面形成钠残渣; 煅烧温度升高后, 碳酸钠在正极材料中的扩散速度加快, 因此钠残渣随煅烧温度升高而减少。煅烧温度过高时会使碳酸钠微量挥发^[23], 故 NFM-900°C 表面钠残渣质量分数相较于其余 3 个样品明显减少。

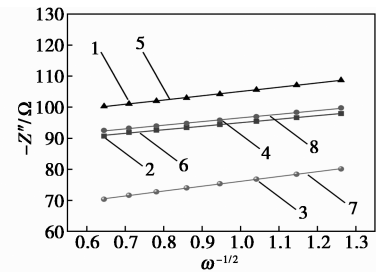
表 1 不同煅烧温度的 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 钠残渣滴定结果

样品	$w(\text{NaOH})/\%$	$w(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\%$
NFM-750°C	2.59	3.21
NFM-800°C	2.12	2.57
NFM-850°C	1.56	2.21
NFM-900°C	1.38	1.64

$\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正极材料在 2.0~4.0 V 循环前的电化学阻抗谱及钠离子扩散系数线性拟合图如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, 正极材料交流阻抗曲线由高频区域低频区组成, 第 1 个半圆为高频区, 代表正极材料表面膜阻抗 (R_{sf}), 第 2 个半圆为中频区, 表示电荷转移阻抗 (R_{ct})^[24]。各正极材料循环前具体阻抗值如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 由于正极材料表面残碱随着温度的升高而减少, 因此阻抗值呈现随温度升高而依次减小的规律。根据公式 $D = (R^2 T^2) / (2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2)$ [R 为气体常数 (J/mol/K), T 为绝对温度 (K), A 为电极活性表面积 (cm^2), n 为氧化还原反应中转移的电子数, F 为法拉第常数 (C/mol), C 为 Na 的初始浓度 (mol/cm^3), σ 为沃伯格常数] 计算正极材料的钠离子扩散系数, NFM-750°C、NFM-800°C、NFM-850°C 和 NFM-900°C 下制备的正极材料钠离子扩散系数分别为 8.59×10^{-13} 、 2.34×10^{-12} 、 8.56×10^{-12} cm^2/s 和



(a) 电化学阻抗谱



(b) 钠离子扩散系数线性拟合图

1—NFM-750°C; 2—NFM-800°C; 3—NFM-850°C;
4—NFM-900°C; 5—NFM-750°C-fit; 6—NFM-800°C-fit;
7—NFM-850°C-fit; 8—NFM-900°C-fit

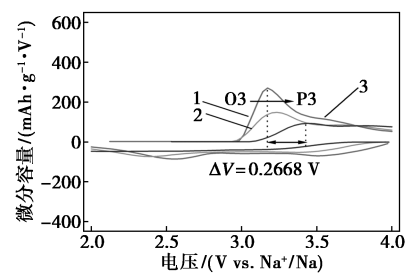
图 4 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正极材料在 2.0~4.0 V 循环前的电化学阻抗谱及钠离子扩散系数线性拟合图

表 2 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正极材料循环前的阻抗值

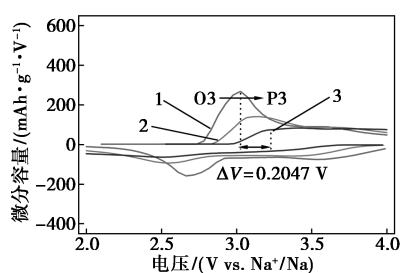
样品	R_{sf}/Ω	R_{ct}/Ω
NFM-750°C	7.84	57.25
NFM-800°C	7.63	47.41
NFM-850°C	6.43	32.12
NFM-900°C	7.56	49.52

2.23×10^{-12} cm^2/s 。扩散系数随煅烧温度的升高先增加后降低, 与倍率性能规律相吻合^[25]。

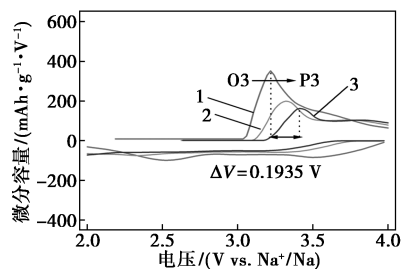
使用微分容量曲线 (dQ/dV) 来分析样品在充放电过程中的相变情况, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 的微分容量曲线在 2.0~4.0 V 之间存在 1 对氧化还原峰, 对应钠离子脱出/嵌入过程中 O3 相到 P3 相的转变^[19]; 该过程可为正极材料在充放电过程中提供容量, 不同循环圈数间氧化峰的电位差值代表正极材料循环过程中的可逆性^[26]。850°C 下制备的正极材料第 1 圈与第 100 圈的电位差值为 0.193 5 V, 分别比煅烧温度为 750、800°C 和 900°C 的小 0.062 1、0.011 2 V 和 0.147 1 V。意味着煅烧温度为 850°C 下制备的样品在充放电过程中的结构退化最小、可逆性最佳, 该结论与正极材料循环性能相对应。



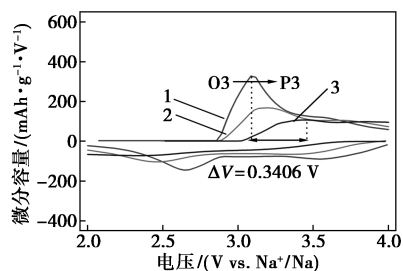
(a) NFM-750°C 在 2.0~4.0 V 的微分容量曲线



(b) NFM-800°C 在 2.0~4.0 V 的微分容量曲线



(c) NFM-850°C 在 2.0~4.0 V 的微分容量曲线



(d) NFM-900°C 在 2.0~4.0 V 的微分容量曲线

1—1st; 2—50th; 3—100th

图 5 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正极材料在 2.0~4.0 V 的微分容量曲线

3 结论

通过改变煅烧温度研究其对正极材料物相结构的影响。此外,将正极材料组装为 CR2025 型扣式电池并对其电化学性能进行深入分析,包括首次放电比容量、循环稳定性、倍率性能。研究结论如下:

(1) 煅烧温度与正极材料表面的钠残渣成反比,煅烧温度越高,正极材料表面钠残渣越少。煅烧温度较低时,正极材料表面可能存在残留的碳酸钠,这些碳酸钠易与空气中的水和二氧化碳反应,形成钠残渣,从而增加正极材料表面的阻抗,降低其倍率性能。

(2) 高煅烧温度(900°C)导致碳酸钠微量挥发,促使正极材料合成中缺乏足量钠源,导致其结晶性降低、放电比容量下降,因而循环、倍率性能较差。最佳煅烧温度为 850°C 条件下制备的正极材料在 2.0~4.0 V 的电压区间内 1 C 下循环 100 次后容量

保持率为 71.08%,5 C 大倍率电流下放电比容量为 91.67 mAh/g。

参考文献

- [1] 阮艳莉,郑斌,刘萍.钠离子电池正极材料 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 的制备及电化学性能研究[J].现代化工,2016,36(7):95-99.
- [2] 白晓宇,郭文林,任志强,等.钠离子电池正极材料最新进展[J].现代化工,2023,43(4):76-80.
- [3] Mao Y, Zhou C, Gong H, *et al.* High-efficiency separator capacity-compensation strategy applied to sodium-ion batteries[J]. Small, 2023, 19(46):2303259.
- [4] Wang P, You Y, Guo Y, *et al.* Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: Phase transition, air stability, and performance[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(8):1701912.
- [5] Liu Y F, Han K, Peng D, *et al.* Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: From air stability, interface chemistry to phase transition[J]. InfoMat, 2023, 5(6):e12422.
- [6] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451:652-657.
- [7] Zhao S, Shi Q, Feng W, *et al.* Research progresses in O3-type Ni/Fe/Mn based layered cathode materials for sodium ion batteries[J]. Carbon Neutrality, 2023, 2:13.
- [8] Yang Y, De N, Liu X F, *et al.* Revealing the anionic redox chemistry in O3-type layered oxide cathode for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 38:130-140.
- [9] Zhao S, Shi Q, Feng W, *et al.* $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modified O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as high rate and air stable cathode for sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2023, 441:141859.
- [10] Yuan X G, Guo Y J, Gan L, *et al.* A universal strategy toward air-stable and high-rate O3 layered oxide cathodes for Na-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(17):2111466.
- [11] Ren H X, Yu L, Bai Y, *et al.* Unraveling anionic redox for sodium layered oxide cathodes: Breakthroughs and perspectives[J]. Advanced Material, 2022, 34(8):2106171.
- [12] Wang H, Ding F, Wang Y. In situ plastic-crystal-coated cathode toward high-performance Na-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8:1434-1444.
- [13] Liu Q Q, Liu J F, Yang Z H, *et al.* A high rate and stability cathode material for half/full sodium-ion batteries: Nb-substituted $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_x\text{O}_2$ layered oxides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 968(15):172272.
- [14] Huang Z X, Gu Z Y, Heng L Y, *et al.* Advanced layered oxide cathodes for sodium/potassium-ion batteries: Development, challenges and prospects[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452(3):139438.
- [15] Xu W L, Dang R B, Zhou L, Yang Y, *et al.* Conversion of surface residual alkali to solid electrolyte to enable Na-ion full cells with robust interfaces[J]. Advanced Materials, 2023, 35(42):2301314.

(下转第 187 页)

- (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143 (15): 172–196.
- [4] Li X, Liu B, Pei B, *et al.* Inkjet bioprinting of biomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(19): 10793–10833.
- [5] Saadi M, Maguire A, Pottackal N T, *et al.* Direct ink writing: A 3D printing technology for diverse materials [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28): e2108855.
- [6] Kang W, Zeng L, Ling S, *et al.* Three-dimensional printed mechanically compliant supercapacitor with exceptional areal capacitance from a self-healable ink [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(32): 2102184.
- [7] Bom S, Ribeiro R, Ribeiro H M, *et al.* On the progress of hydrogel-based 3D printing: Correlating rheological properties with printing behaviour [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2022, 615(5): 121506.
- [8] Young Ryu S, Kwak C, Kim J, *et al.* 3D-printable, lightweight, and electrically conductive metal inks based on evaporable emulsion templates jammed with natural rheology modifiers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628(15): 758–767.
- [9] Li M C, Wu Q, Moon R J, *et al.* Rheological aspects of cellulose nanomaterials: Governing factors and emerging applications [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(21): e2006052.
- [10] Ajdary R, Huan S, Zanjanzadeh Ezazi N, *et al.* Acetylated nanocellulose for single-component bioinks and cell proliferation on 3D-printed scaffolds [J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(7): 2770–2778.
- [11] Hausmann M K, Siqueira G, Libanori R, *et al.* Complex-shaped cellulose composites made by wet densification of 3D printed scaffolds [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(4): 1904127.
- [12] Håkansson K M O, Henriksson I C, de la Peña Vázquez C, *et al.* Solidification of 3D printed nanofibril hydrogels into functional 3D cellulose structures [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2016, 1(7): 1600096.
- [13] Cao D, Xing Y, Tantratian K, *et al.* 3D printed high-performance lithium metal microbatteries enabled by nanocellulose [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(14): e1807313.
- [14] Zhou G, Liu X, Liu C, *et al.* 3D printed MXene-based films and cellulose nanofiber reinforced hydrogel electrolyte to enable high-performance flexible supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(6): 3734–3744.
- [15] Li M, Zhou S, Cheng L, *et al.* 3D printed supercapacitor: Techniques, materials, designs, and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(1): 3734–3744.
- [16] Liu L, Niu Z, Chen J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4340–4363.
- [17] Pan S, Lin H, Deng J, *et al.* Novel wearable energy devices based on aligned carbon nanotube fiber textiles [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 5(4): 1401438.
- [18] Lekawa-Raus A, Patmore J, Kurzepa L, *et al.* Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(24): 3661–3682.
- [19] Zhou G, Li M C, Liu C, *et al.* 3D printed nitrogen-doped thick carbon architectures for supercapacitor: Ink rheology and electrochemical performance [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(10): e2206320.
- [20] Hoeng F, Denneulin A, Bras J. Use of nanocellulose in printed electronics: A review [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(27): 13131–13154.
- [21] Kuzmenko V, Karabulut E, Pernevik E, *et al.* Tailor-made conductive inks from cellulose nanofibrils for 3D printing of neural guidelines [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 22–30.
- [22] Li H, Liang J. Recent development of printed micro-supercapacitors: Printable materials, printing technologies, and perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(3): e1805864. ■
-
- (上接第 180 页)
- [16] Zhang T, Kong J, Shen C, *et al.* Converting residual alkali into sodium compensation additive for high-energy Na-ion batteries [J]. *ACS Energy Letter*, 2023, 8(11): 4753–4761.
- [17] Yu L Z, Dong H J, Chang Y X, *et al.* Elucidation of the sodium kinetics in layered P-type oxide cathodes [J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65(17): 2005–2014.
- [18] Sugeun Jo, Jeongwoo Han, Sungjae Seo, *et al.* Solid-state reaction heterogeneity during calcination of lithium-ion battery cathode [J]. *Advanced Material*, 2023, 35(10): 2207076.
- [19] Ding F, Zhao C, Xiao D, *et al.* Using high-entropy configuration strategy to design Na-ion layered oxide cathodes with superior electrochemical performance and thermal stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(18): 8286–8295.
- [20] Wu Y Q, Wu H F, Deng J S, *et al.* Insight of synthesis of single crystal Ni-rich $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ cathodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(11): 2303758.
- [21] Kunkanadu Rajappa Prakasha, Jekabs Grins, Aleksander Jaworski, *et al.* Temperature-driven chemical segregation in co-free Li-rich layered oxides and its influence on electrochemical performance [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(8): 3637–3647.
- [22] Geon-Tae, Hoon-Hee Ryu, Tae-Chong Noh, *et al.* Microstructure-optimized concentration-gradient NCM cathode for long-life Li-ion batteries [J]. *Materials Today*, 2022, 52: 9–18.
- [23] Jayse Langdon, Arumugam Manthiram. A perspective on single-crystal layered oxide cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 37: 143–160.
- [24] Chen S, Zhang X K, Xia M T, *et al.* Issues and challenges of layered lithium nickel cobalt manganese oxides for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 895: 115412.
- [25] Wu Y Q, Wu H F, Deng J H, *et al.* Insight of synthesis of single crystal Ni-rich $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ cathodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(11): 2303758.
- [26] Nam-Yung, Hoon-Hee Ryu, Geon-Tae, *et al.* Optimized Ni-rich NCM cathode for electric vehicle batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(9): 2003767. ■