

基于 CNF/CNT 复合水凝胶 3D 打印高强度、可拉伸超级电容器的制备及性能研究

刘维怡, 陈守创, 李雪超, 秦海利*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230000)

摘要:利用纤维素纳米纤维(CNFs)作流变改性剂,基于 CNFs 和碳纳米管(CNTs)之间有效的物理缠结作用,协同原位自由基聚合反应成功合成水凝胶油墨 CNF/CNT-PAM。进一步通过原位聚合引入电化学活性聚吡咯纳米颗粒,利用有效的三维结构模型设计成功制备了“三明治”结构的 3D 打印柔性超级电容器,并对电极凝胶的流变性能和机械性能进行测试。结果表明,凝胶墨水具有优异的剪切稀变能力且适用于直接墨水书写(DIW)打印,打印的结构材料可以实现 1 927% 的高拉伸性。再对所打印的柔性超级电容器电化学性能和机械性能进行系统性分析,器件的面积电容达到 265 mF/cm²,在 10 000 次循环中电容保持率为 94.5%,拥有 2.23 MPa 的高强度和 1 556% 的高拉伸性,未来能够应用于柔性电子器件领域。

关键词:3D 打印;水凝胶;聚吡咯;超级电容器;高性能

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0181-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.033

Preparation and properties study of 3D printing high strength and stretchable supercapacitor based on CNF/CNT composite hydrogel

LIU Wei-yi, CHEN Shou-chuang, LI Xue-chao, QIN Hai-li*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

Abstract:Based on the effective physical entanglement between cellulose nanofibers (CNFs) and carbon nanotubes (CNTs), CNF/CNT-PAM hydrogel ink is created via in situ radical polymerization using CNFs as a rheological modifier. Additionally, by adding electrochemically active polypyrrole nanoparticles through in-situ polymerization, a 3D printed flexible supercapacitor with a “sandwich” structure is successfully prepared by combining with an effective three-dimensional structural model design. The relevant rheological and mechanical performances of hydrogel ink are tested, and it is indicated that this hydrogel ink has an excellent shear-thinning property, and is proved to be an appropriate candidate for direct ink writing printing, and the printed hydrogel material can attain 1,927% high stretchability. Through systematically analyzing the electrochemical and mechanical properties of printed flexible supercapacitor, it is found that the area capacitance of the device reaches 265 mF·cm⁻² and its capacitance retention rate is 94.5% after 10 000 cycles. The supercapacitor presents a high strength of 2.23 MPa and a high tensile strain of 1 556%, and can be applied in the field of flexible electronic devices in the future.

Key words:3D printing; hydrogel; polypyrrole; supercapacitor; high performance

3D 打印技术又称为增材制造(AM),将三维模型数据转化为复杂几何实体,根据不同的打印原理主要分为 4 类:挤出式打印^[1]、粉末床熔融^[2]、光固化打印^[3]、喷墨打印^[4]。直接墨水书写法(DIW)打印是常用的 3D 打印技术之一^[5],具有操作简单、多功能性及材料多样性等优点。DIW 在构建各种先进功能电极方面表现优异^[6],通过调整油墨成分实现不同电极结构。然而,含有电化学活性材料的水凝胶油墨的流变性能对 DIW 打印至关重要,包括剪切稀变行为、屈服应力和模量自恢复性^[7]。这些特性影响油墨的挤出性能和打印后电极的形状保真度及

结构稳定性。为解决这一问题,可以添加流变改性剂调整凝胶的黏度、剪切稀变能力、屈服应力等提高印刷质量和效率^[8]。纤维素纳米材料因其良好的流变性调节能力^[9],成为有效的流变改性剂。纤维素纳米纤维(CNFs)能够通过调节形态、尺寸、表面化学和悬浮环境等参数控制其流变性质^[9-10]。并且具备高长径比、优异力学性能的 CNFs 能转化为强缠结网络的黏弹性凝胶^[11-12],用于先进功能材料的 3D 打印^[13]。因此开发基于纳米纤维素的水凝胶作为 3D 打印柔性超级电容器的墨水具有重要意义^[14-16]。

收稿日期:2024-03-08;修回日期:2024-09-25

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(JZ2021HGPA0064)

作者简介:刘维怡(2000-),女,硕士生,研究方向为柔性可拉伸材料与器件,1736654390@qq.com;秦海利(1987-),男,理学博士,副教授,硕士生导师,研究方向为柔性可拉伸材料与器件,通讯联系人,qinhaili@hfut.edu.cn。

为满足超级电容器严重变形下的柔韧性和导电性能,电极需要优异的机械性能和导电性能^[17]。碳纳米管(CNTs)作为高导电材料被广泛研究^[18],但其有限的分散能力和较强的聚集倾向会导致 DIW 打印期间喷嘴堵塞及电极活性物质负载不均^[19]。为解决这一问题,可以将导电填料 CNTs 与纳米纤维素基水凝胶复合,提升 3D 打印电子器件的机械性能和导电性能^[20]。CNF 和 CNT 通过 2 个一维结构单元之间物理缠结有效阻止 CNT 聚集,形成高度缠结的凝胶网络结构提升水凝胶的机械性能^[21]。随着 3D 打印技术的创新,设计复杂结构已成为提升柔性超级电容器整体性能的关键^[22]。设计满足最佳机械性能和更高电化学性能的 3D 打印柔性超级电容器仍然充满了挑战。

笔者将一维纤维素纳米纤维与导电聚合物结合制备具有优异性能的 3D 打印水凝胶油墨,通过 DIW 打印技术成功制备柔性超级电容器。选择 CNFs 为流变改性剂、CNTs 为导电纤维,利用 2 个一维结构单元之间的物理缠结作用,协同原位自由基聚合反应形成高度缠结的凝胶网络,改善复合电极材料的电化学性能和机械性能。设计“三明治”型 3D 打印柔性超级电容器,提高离子传输和电子传输能力,实现优异的电化学性能、循环寿命和变形能力。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

羧基化纤维素纳米纤维(CNF-C2.5 液体),质量分数为 0.8%,桂林奇宏科技有限公司生产;过硫酸钾(分析纯)、吡咯(化学纯),国药集团化学试剂有限公司生产;单壁碳纳米管水性分散液(SWCNTs),质量分数为 0.2%,TIME NANO 生产;丙烯酰胺(AM,质量分数为 99%)、三氯化铁(III)六水化合物(分析纯),阿拉丁试剂生产。

1.2 仪器

3D 打印机,Ender-3S 型,深圳市创想三维科技股份有限公司生产;场发射透射电子显微镜,HT-7000 型,日本日立生产;场发射扫描电子显微镜,SU8020 型,日本日立生产;电子万能材料试验机,Instron 5965 型,英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司生产;电化学工作站,CHI-760D 型,上海辰化仪器有限公司生产;流变仪,TA HR 10 型,美国 TA 生产。

2 实验方法

2.1 CNF/CNT-PAM 水凝胶的制备

室温条件下,配制 0.2% CNFs,在 4 mL 0.2% CNFs 溶液中加入 1 mL SWCNTs 分散液,超声分散得到均匀的混合溶液。逐步将 0.8 g 单体 AM、25 mg 引发剂过硫酸钾加入到混合溶液中于室温下超声 30~50 s 后,静置于真空干燥箱中除去溶解的氧气,得到均匀的前驱溶液。最后将前驱溶液置于 60℃ 烘箱中进行 10 min 热聚反应,即制备得到均匀的 CNF/CNT-PAM 水凝胶。

2.2 柔性电极材料的制备

通过溶胀法引入 0.5 mol/L 的吡咯单体于 CNF/CNT-PAM 水凝胶中,用 0.5 mol/L FeCl₃ 氧化剂溶液诱导吡咯单体聚合制备导电聚合物水凝胶。随后,将 1.42 g Na₂SO₄ 溶于 10 mL 去离子水中,制得 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液。将导电聚合物水凝胶浸泡于该电解液中 0.5 h,然后在 60℃ 的真空干燥箱中干燥 2 h 恢复至初始状态,得到柔性电极材料 CNF/CNT-PAM-PPy 水凝胶。

2.3 3D 打印柔性电极材料

将柔性电极凝胶油墨用自主设计和改装的 Ender 3S 型 3D 打印机进行 3D 模型打印,并通过空气压缩机控制打印过程中压力,使得针筒中凝胶油墨完成模型打印。

2.4 3D 打印柔性超级电容器

3D 打印长 1 cm×宽 1 cm 柔性电极 CNF/CNT-PAM-PPy 水凝胶与电解质层 CNF/PAM-Na₂SO₄ 水凝胶组装成厚度为 2 mm 三明治结构柔性超级电容器。

2.5 水凝胶流变性能测试

利用流变仪分析凝胶油墨的流变性能,包括剪切稀变能力、屈服应力以及弹性恢复性能。在 0.1~1 000 s⁻¹ 的剪切速率下测试凝胶油墨黏度变化;在 0.1~10⁴ Pa 剪切应力下测试屈服应力;振荡应力扫描循环测试弹性恢复性能。

2.6 水凝胶机械性能测试

利用电子万能材料试验机测试其机械性能,包括拉伸应变、韧性、断裂强度以及杨氏模量。通过设计打印构件模型为骨头状样条进行拉伸测试,其中拉伸时的速率设定为 20 mm/min。

2.7 3D 打印柔性超级电容器的电化学性能测试

利用电化学工作站测试电化学性能包括循环伏安曲线(CV)、恒电流充放电曲线(GCD)以及阻抗

曲线(EIS)。固态超级电容器的面电容计算式为:

$$C = I \times \Delta t / (S \times \Delta U) \quad (1)$$

式中: I 、 Δt 、 S 和 ΔU 分别为充放电过程中电容器的放电电流、放电时间、电极材料的表面积以及窗口电压。

3 结果与讨论

3.1 3D 打印 CNF/CNT-PAM 凝胶油墨设计原理

CNFs 作为流变改性剂在 DIW 打印中调节凝胶油墨的性能至关重要,通过改善墨水组分的相互作用和分散性提升油墨的流变行为。CNFs 与 CNTs 的相互作用能防止 CNTs 聚集,使其均匀分散,改善油墨的黏度和稳定性,提高电极的电化学性能,进而提升超级电容器的性能。CNFs 和 CNTs 之间的物理缠结效应加强了纤维之间的结合力,形成稳定的复合结构,显著提升水凝胶的机械性能。因此,CNFs 和 CNTs 的协同效应在流变性能、机械性能和导电性能方面发挥重要作用。

3.2 CNFs 和 SWCNTs 的形貌及 CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 水凝胶的结构表征

CNFs 和 SWCNTs 的形貌表征如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出,CNFs 具备高长径比,直径在 4~10 nm,长度在 1~3 μm 范围,且分散性较好。从图 1(b) 中可以看出,SWCNTs 长度在 5~30 μm ,直径在 1~2 nm 范围。从图 1(c)、图 1(d) 中可以看出,CNT/PAM 凝胶内部网络结构不均匀,而 CNF/CNT-PAM 水凝胶的网络结构均匀紧密、孔径分布

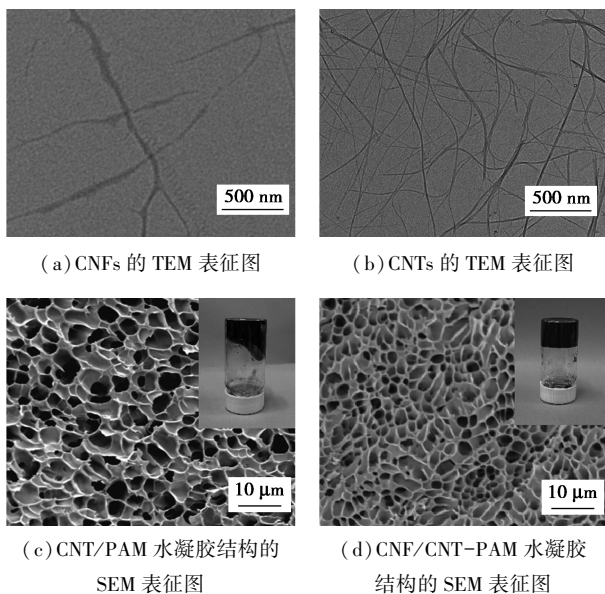
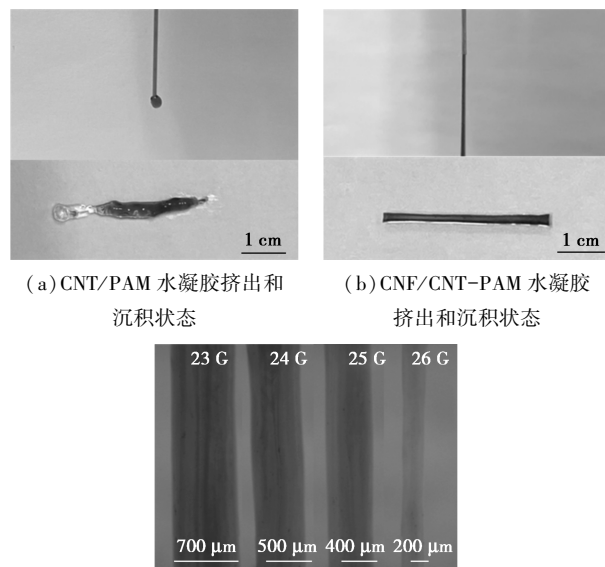


图 1 CNF、CNT 的形貌表征及 CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 水凝胶结构表征

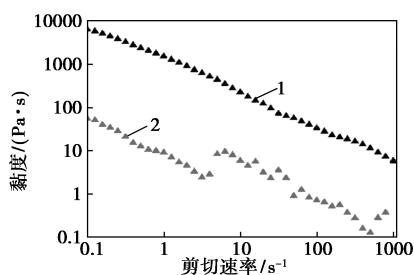
均匀、高分子链均匀分布,形成了均匀蜂窝网络。光学照片显示掺入 CNFs 的凝胶无明显流动变形,证明成功制备 CNF/CNT-PAM 水凝胶。

3.3 CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 水凝胶可打印性能表征

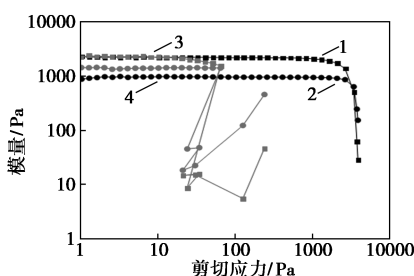
CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 水凝胶可打印性能如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,CNT/PAM 水凝胶油墨的挤出状态呈液滴状悬挂在打印针头上,沉积时发生平面扩散和坍塌现象。从图 2(b) 中可以看出,CNF/CNT-PAM 水凝胶油墨的挤出状态表现出均匀细丝并在空气中保持形状,沉积时表现良好的形状保真度。从图 2(c) 中可以看出,在 70 psi 挤出压力和 2 mm/s 打印速度下,23G 至 26G 针头挤出的细丝均连续且均匀。从图 2(d) 中可以看出,CNF/CNT-PAM 水凝胶油墨在低剪切速率下黏度较高,而在高剪切速率下黏度逐渐降低,表现出剪切稀变行为。因为高剪切速率下分子间相互作用减弱,油墨流动性增强。而 CNT/PAM 水凝胶则不符合剪切稀变行为。从图 2(e) 中可以看出,CNF/CNT-PAM 水凝胶油墨在低剪切应力下, G' 大于 G'' 表明其为固体状态,黏度稳定。随着剪切应力的增加,油墨出现屈服点,之后黏度显著下降; G' 小于 G'' 表明其表现为流体状态,显示出剪切稀变特性。而 CNT/PAM 水凝胶则不符合这一行为。从图 2(f) 中可以看出,CNF/CNT-PAM 水凝胶在 3 次高低应力振荡循环测试中从凝胶状态迅速转变为液体流动状态,表现出稳定且快速恢复的性能,模量值几乎不变。由此证明,CNF/CNT-PAM 水凝胶具有良好的剪切稀变能力、屈服应力和弹性恢复性能,具备优异的可打印性能。



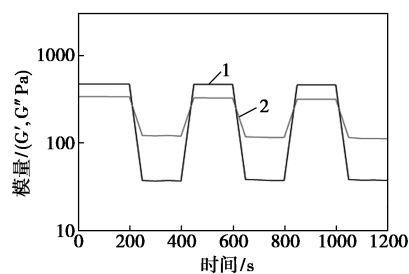
(c) 不同分辨率打印下细丝显微镜光学图片



1—CNF/CNT-PAM; 2—CNT/PAM
(d) 剪切速率-黏度曲线



1—CNF/CNT-PAM(G'); 2—CNF/CNT-PAM(G'');
3—CNT/PAM(G'); 4—CNT/PAM(G'')
(e) 剪切应力- G' 和 G'' 曲线

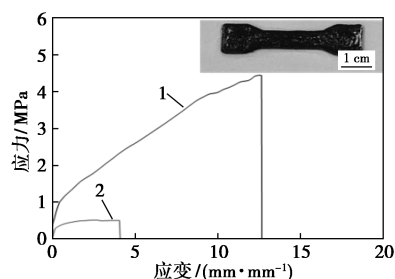


1— G' ; 2— G''
(f) CNF/CNT-PAM 水凝胶振荡循环测试曲线

图 2 CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 可打印性能表征

3.4 3D 打印 CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 骨头状水凝胶机械性能表征

3D 打印 CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 骨头状水凝胶机械性能表征如图 3 所示。从图 3 中可以看出,拉伸应变由 410% 增加到 1 270%。由于引入 CNFs 与 CNTs 2 个一维结构的单元之间发生物理缠结效应,有助于形成高度缠结的凝胶网络结构。



1—CNF/CNT-PAM; 2—CNT/PAM
(a) 样品的应力-应变曲线



(b) 3D 打印 CNF/CNT-PAM 骨头状样品的拉伸过程光学图片

图 3 对比 3D 打印 CNT/PAM、CNF/CNT-PAM 骨头状水凝胶机械性能表征

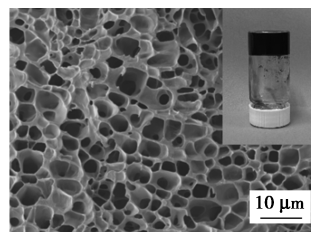
3D 打印不同水凝胶样品的机械性能如表 1 所示。从表 1 中可以看出,韧性由 1.76 MJ/m^3 增加到 36.617 MJ/m^3 ; 断裂强度由 0.478 MPa 增加到 4.425 MPa ; 杨氏模量由 1.502 MPa 增加到 2.663 MPa 。CNFs 的添加增加水凝胶的抗拉强度在其拉伸时更具韧性,也提高弹性模量在其受力时更加坚固。由此证明,3D 打印 CNF/CNT-PAM 骨头状水凝胶具有优异的机械性能。

表 1 对比 3D 打印不同水凝胶样品的机械性能

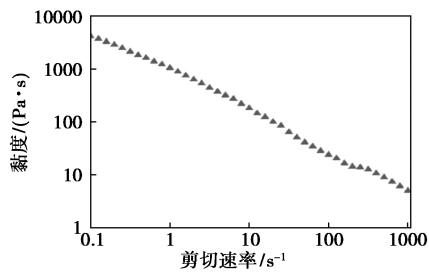
| 凝胶样品 | 韧性/ ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) | 断裂强度/ MPa | 杨氏模量/ MPa |
|-------------|------------------------------------------|--------------|--------------|
| CNF/CNT-PAM | 36.617 | 4.425 | 2.663 |
| CNT-PAM | 1.760 | 0.478 | 1.502 |

3.5 CNF/CNT-PAM-PPy 电极凝胶结构、打印性能、机械性能表征

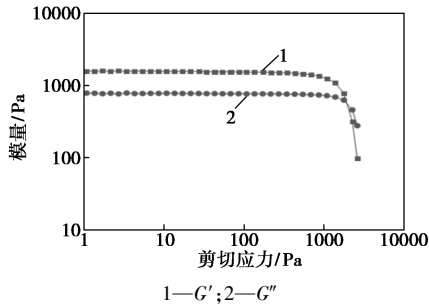
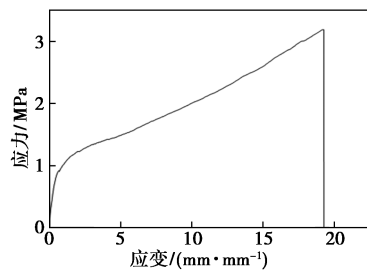
CNF/CNT-PAM-PPy 电极凝胶结构、打印性能、机械性能如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,聚吡咯颗粒均匀生长在水凝胶网络骨架中,保持孔径结构的均一性提供优异的导电性能。由图 4(b)中可以看出,CNF/CNT-PAM-PPy 电极凝胶油墨在剪切作用下的黏度随剪切速率的增加而减小,表现出剪切稀变行为。由图 4(c)中可以看出,油墨在剪切应力增加时出现屈服点,屈服点前黏度稳定,屈服点后黏度显著下降,进一步证明了其剪切稀变特性。因此,该电极凝胶适合作为 DIW 油墨。由图 4(d)、图 4(e)可以看出,3D 打印的 CNF/CNT-PAM-PPy 骨头状水凝胶断裂应变为 1 927%,断裂应力为



(a) 凝胶结构 SEM 表征图



(b) 剪切速率-黏度曲线

(c) 剪切应力- G' 和 G'' 曲线

(d) 应力-应变曲线



(e) 3D 打印骨头状样品的拉伸过程光学图片

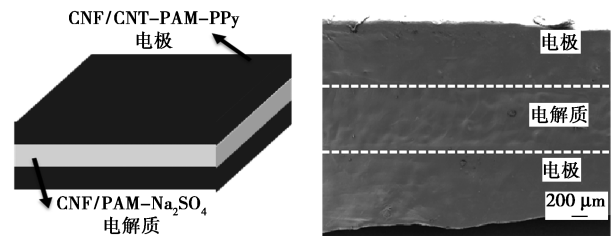
图4 CNF/CNT-PAM-PPy 电极凝胶结构、打印性能、机械性能表征

3.187 MPa, 展现出优异的机械性能, 适合用作 3D 打印柔性超级电容器的电极材料。

3.6 3D 打印柔性超级电容器的组装及机械性能表征

3D 打印超级电容器的电极-电解质-电极“三明治”结构组装图及机械性能表征结果 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 由 3D 打印 CNF/CNT-PAM-PPy 电极材料与 CNF/PAM-NaSO₄ 水凝胶电解质层叠加组装而成。从图 5(b) 中可以看出, 电极与电解质材料通过氢键紧密结合, 三层结构有效减少界面电阻, 提升离子和电子的传输能力, 具有高比电容特性。从图 5(c)、图 5(d) 中可以看出, 拉伸试验表明

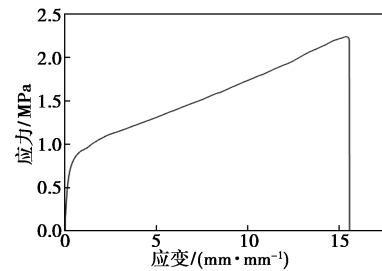
该超级电容器的断裂应力为 2.23 MPa, 断裂伸长率达到 1556%, 证明其优异的拉伸性能。



(a) 3D 打印柔性超级电容器

(b) 三层凝胶结构 SEM 图

组装示意图



(c) 应力-应变曲线

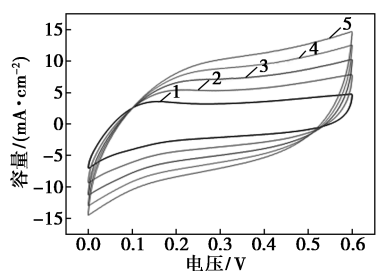


(d) 3D 打印柔性超级电容器拉伸过程光学图片

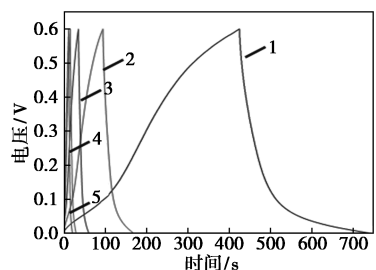
图5 3D 打印超级电容器组装及机械性能表征

3.7 3D 打印柔性超级电容器电化学性能表征

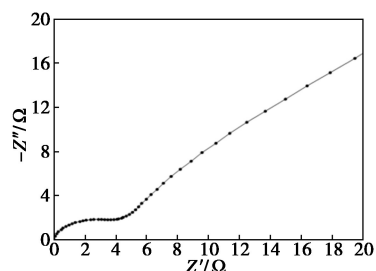
3D 打印超级电容器的电化学性能表征结果如图 6、表 2 所示。从图 6(a) 中可以看出, CV 曲线呈准矩形和镜像对称, 扫描速率提高时充放电时电流响应增加, 表明电容器保持良好的电容性。从图 6(b) 中可以看出, GCD 曲线基本为三角形, 表明具有可逆的充放电能力, 在 0.5 mA/cm² 电流密度下, 面电容达到 265 mF/cm²。从图 6(c) 中可以看出, EIS 曲线显示 4 Ω 的低电荷转移电阻, 表明优异的电荷传输能力。从图 6(d)、图 6(e) 中可以看出, 在 10 000 个循环后电容保持率为 94.5%, 由于电极凝胶的交联网络结构稳定, 提供良好的循环稳定性。从图 6(f) 中可以看出, 电容器拉伸形变从 0% 到 1500% 时 CV 曲线无明显偏差, 保持稳定的电学性能。从图 6(g) 中可以看出, 电容器拉伸形变下, 小灯泡亮度稳定。3D 打印电极和电解质材料的优异机械性能和强相互作用有利于电容器界面间离子交换能力, 证明了 3D 打印柔性超级电容器在拉伸应变下优异的电容稳定性。



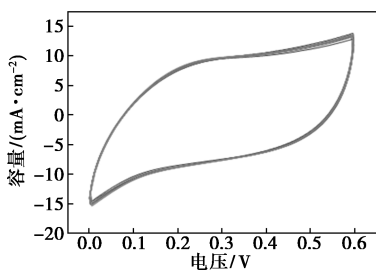
1—100 mV/s; 2—200 mV/s; 3—300 mV/s; 4—400 mV/s;
5—500 mV/s
(a) 不同扫速下的 CV 曲线



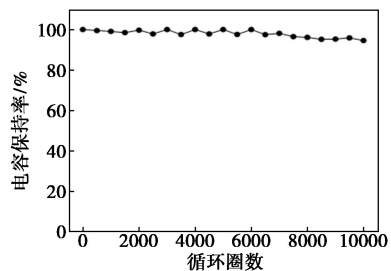
1—0.5 mA/cm²; 2—1 mA/cm²; 3—1.5 mA/cm²;
4—2 mA/cm²; 5—2.5 mA/cm²
(b) 不同电流密度下的 GCD 曲线



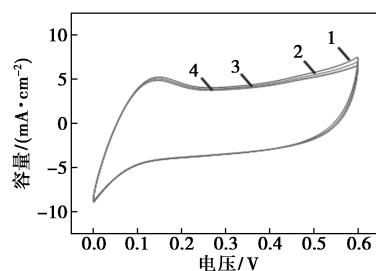
(c) EIS 曲线



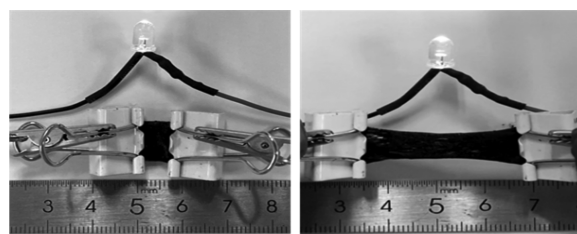
(d) 循环 10 000 圈的 CV 曲线



(e) 循环稳定性性能



1—0%; 2—500%; 3—1 000%; 4—1 500%
(f) 拉伸形变从 0 到 1 500% 时扫描速率为 100 mV/s 的 CV 曲线



(g) 原始状态、拉伸状态导电性的光学照片

图 6 3D 打印柔性超级电容器的电化学性能表征

表 2 3D 打印柔性超级电容器不同电流密度下的
面积电容

| 电流密度/(mA·cm ⁻²) | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 面积电容/(mF·cm ⁻²) | 265.00 | 260.00 | 151.00 | 96.67 | 83.35 |

4 结论

选择 CNFs 为油墨流变改性剂, 利用一维结构单元 CNFs 和 CNTs 之间物理缠结效应显著提升 DIW 打印柔性超级电容器的电容稳定性和机械性能。基于 CNF/CNT 复合水凝胶的 3D 打印柔性超级电容器展示了优异的电化学性能, 电流密度为 0.5 mA/cm² 时面积电容达 265 mF/cm²。经过 10 000 次循环, 电容保持率为 94.5%, 显示良好的长期稳定性。在 0%~1500% 的拉伸形变下, 电容器具备稳定的电容性能。因此 3D 打印柔性超级电容器未来能够应用于柔性电子器件领域, 促进智能可穿戴领域的发展。

参考文献

- [1] Cheng M, Deivanayagam R, Shahbazian-Yassar R. 3D printing of electrochemical energy storage devices: A review of printing techniques and electrode/electrolyte architectures [J]. Batteries & Supercaps Reviews, 2020, 3(2): 130-146.
- [2] Yuan S, Shen F, Chua C K, et al. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 91: 141-168.
- [3] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, et al. Additive manufacturing

- (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. ■