

DOI: 10.19666/j.rlfed.202406142

静电纺丝碳纳米纤维电极液流电池研究进展

王绍民¹, 徐冉², 王灿文³, 李松涛³, 王学斌³, 秦世泰³, 王锐²

(1.国家能源集团山东电力有限公司, 山东 济南 250000;

2.北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211;

3.国家能源蓬莱发电有限公司, 山东 烟台 265600)

[摘要] 液流电池因其具有安全、循环寿命长、环境友好和扩容性强等优势, 成为目前最有前途的大规模储能技术之一。电极作为液流电池的关键材料, 其性能对电池性能有着重大影响。综述了静电纺丝碳纳米纤维电极在液流电池中的研究进展, 介绍了静电纺丝碳纳米纤维的制备原理以及关键制备参数的影响, 详细阐述了电纺碳纳米纤维电极结构和化学性质的调控方法及其对电池性能的影响, 包括纤维微观结构的调控、杂原子掺杂和催化改性等; 指出电极反应活性面积和化学性质影响的电化学活性与传质性能之间的协同是电极调控的关键, 通过对纤维进行造孔或新型结构设计可以调控纤维的微观结构和表面性质, 杂原子掺杂和引入催化剂可以提高电极的活性面积和亲水性, 以促进电极的电化学活性; 提出了电纺碳纳米纤维电极从实验室制备到规模化发展存在的问题及未来发展方向。

[关键词] 液流电池; 电极; 静电纺丝; 碳纳米纤维

[引用本文格式] 王绍民, 徐冉, 王灿文, 等. 静电纺丝碳纳米纤维电极液流电池研究进展[J]. 热力发电, 2024, 53(10): 11-20.
WANG Shaomin, XU Ran, WANG Canwen, et al. Research progress of electrospun carbon nano-fiber electrodes in flow batteries[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(10): 11-20.

Research progress of electrospun carbon nano-fiber electrodes in flow batteries

WANG Shaomin¹, XU Ran², WANG Canwen³, LI Songtao³, WANG Xuebin³,
QIN Shitai³, WANG Rui²

(1.National Energy Group Shandong Electric Power Co., Ltd., Jinan 250000, China;

2.National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China;

3.National Energy Penglai Power Generation Co., Ltd., Yantai 265600, China)

Abstract: Flow batteries are considered as one of the most promising technologies for large-scale energy storage, due to their inherent safety, long cycle life, environmental friendliness and robust scalability. As the key material of flow batteries, electrodes have a significant influence on battery performance. The research advancements of electrospun carbon nano-fiber electrodes in flow batteries are reviewed. The fabrication principles of electrospun carbon nano-fibers and their influence on the critical fabrication parameters are elucidated. It provides a comprehensive review of preparation methods for electrospun carbon nano-fiber electrodes with controllable structure and chemistry, properties and their effect on battery performance, including microstructural modulation of carbon nano-fibers, heteroatom doping, and catalytic modification. The key of electrode optimization is synergies between electrochemical activity and mass transport of electrodes, which are associated with the active areas and chemistry properties. The microstructure and surface properties of fibers can be controlled by strategies involving fiber porosity or new structural designs. Doping heteroatoms and introducing catalysts can increase the active area and hydrophilicity of the electrodes to promote the electrochemical activity of the electrodes. Lastly, the challenges and future developments of the electrospun carbon nano-fiber electrodes from laboratory preparation to scaling-up are outlined.

收稿日期: 2024-06-11

基金项目: 国家能源集团科技项目 (GJNY-2374)

Supported by: Technology Project of CHN ENERGY (GJNY-2374)

第一作者简介: 王绍民 (1971), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为储能技术, 12008061@chnenergy.com.cn.

通信作者简介: 王锐 (1978), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为电化学储能及能源催化, rui.wang.ej@chnenergy.com.cn.

Key words: flow batteries; electrodes; electrospun; carbon nano-fiber

在“双碳”目标驱动下，未来以新能源为主体的新型电力系统对具有调峰能力的大容量长时储能系统的需求愈发迫切。液流电池由于其安全、长循环寿命、环境友好无污染、储能容量与功率相互独立、扩容性强等优势，成为目前最具前途的长时储能技术之一^[1]。电极作为液流电池的核心部件之一，影响着活性物质的对流、扩散及电化学反应过程，其性能直接影响电池的整体性能。目前，常用的电极材料是基于碳纤维的碳毡(CF)、碳纸(CP)、碳布(CC)等碳电极材料，具有优异的稳定性和导电性，但较低的电化学反应活性和较差的动力学可逆性会导致电堆工作电流密度较低^[2]。以往大量研究是通过活化处理^[3]或催化处理^[4]等方法来改善电极的电化学活性。近年来，通过静电纺丝技术制备具有高活性表面积碳纳米纤维电极^[5]，并应用于燃料电池、液流电池等领域。Wei 等人^[6]首次通过静电纺丝结合热处理技术成功获得了对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对具有较好电化学活性的碳纳米纤维，并系统研究了热处理温度对碳纳米纤维电化学活性的影响。

本文针对静电纺丝技术的原理和影响纤维的关键参数进行了阐述，总结了电纺碳纳米纤维在液流电池领域的应用，从纤维的微观结构调控、亲水性的杂原子掺杂以及引入金属化合物催化剂 3 个方面进行分析，并对电纺碳纳米纤维的未来发展方向进行了展望。

1 静电纺丝碳纳米纤维制备及影响因素

1.1 静电纺丝碳纳米纤维制备原理

静电纺丝技术由 Formhals 于 1934 年首次提出，可以连续生产直径从几十纳米到几微米的超细纤维。该纤维具有极高的比表面积、较高的孔隙率(通常达到 90%)、轻便的重量、可调节的孔径、灵活的表面功能、高渗透性、出色的机械性能以及大的纵横比等优点^[7]。与块状材料相比，静电纺丝碳纳米纤维(下称电纺碳纳米纤维)具备较少的缺陷和更大的分子取向，因此具有较高的机械特性。

静电纺丝技术常用装置主要由高压电源、注射泵、带有金属针的喷丝头和收集器组成^[8]。静电纺丝过程示意如图 1 所示^[8]。在静电纺丝过程中，使用注射泵以某一速率将纺丝前驱体溶液从喷丝头中均匀挤出，当向喷丝头施加高电压时，挤出的旋转液滴由于静电力的作用在其表面积聚正电荷，这

种电荷的积累导致液滴表现出一种高度电敏感的状态，称为泰勒锥。当电压达到某值时，超细纳米纤维从锥形聚合物液滴(泰勒锥)中喷出，并被收集在最佳距离的金属收集器上。随后将获得的纳米纤维经预氧化处理和碳化过程得到纳米碳纤维。该方法可以从大量不同的聚合物中生产出纳米纤维^[9]，操作方便、成本低廉，通过改变纺丝过程的工艺参数以及纺丝前驱体溶液的组成和浓度，可以制备空心、多孔等多种形貌的纳米碳纤维用作电极材料。近年来，电纺碳纳米纤维作为新型电极应用在液流电池中^[10]。

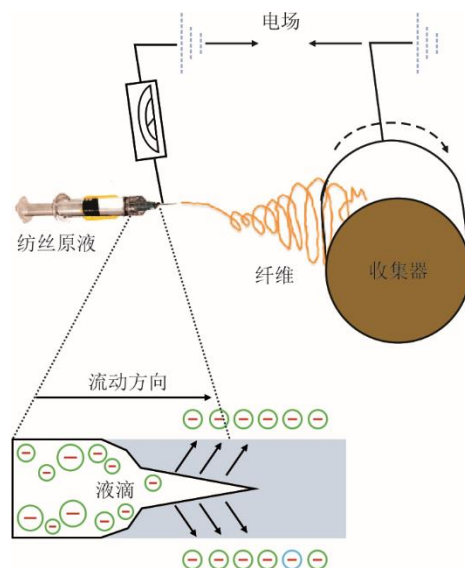


图 1 静电纺丝过程示意

Fig.1 Schematic diagram of electrospinning process

1.2 电纺碳纳米纤维制备的影响因素

在静电纺丝过程中，静电纺丝纤维的结构和性能主要受材料、制备工艺和环境等因素影响。材料因素包括静电纺丝溶剂、溶液黏度、浓度、电导率和表面张力，这些因素均对静电纺丝纤维的形成起至关重要的作用^[11]。静电纺丝的前驱体可以是聚合物溶液或熔融聚合物，但大多数静电纺丝主要采用聚合物前驱体溶液。制备液流电池电极时通常采用聚丙烯腈溶液前驱体，经过静电纺丝过程后获得纳米纤维聚合物堆叠结构，再经预氧化和碳化后处理，以实现碳纳米纤维的结构和导电性的调控。溶剂类型对于纳米纤维的形态和结构也尤为重要。为了形成静电纺丝前驱体溶液，聚合物需要溶解在适当的溶剂中。Wannatong 等人^[12]研究发现电纺聚苯乙烯(PS)纤维的直径随

着溶剂密度和沸点的增加而减小。他们发现 PS 和溶剂的溶解度参数值和介电常数相差较大时,会导致串珠形态纤维的形成。

施加的电压、进料速度和尖端到收集器的距离等工艺参数会显著影响纤维的形态和性能^[13]。一般,光滑、连续的纳米纤维通常可在一定电压范围内实现,电压较高有利于聚合物射流更好的拉伸,促进细纤维形成^[14],低电压时弱电场力无法克服表面张力,导致纳米纤维直径较大。Zhang 等人^[15]研究了电场强度对聚乙烯醇(PVA)静电纺纤维直径分布的影响。当施加的电压从 5 kV 增到 13 kV,且尖端到收集器间的喷射距离保持在 15 cm 时,随着施加电压的增加,平均纤维直径略有增加,当施加电压高于 10 kV 时,则会产生大量直径小于 150 nm 的细纤维。尖端到收集器间的喷射距离会影响纳米纤维的形貌,因此需要保持一个临界距离,制备光滑均匀的电纺碳纳米纤维。Ki 等人^[16]在 1.0 kV/cm 电场下,将尖端到收集器间的喷射距离设置为 10 cm,通过控制溶剂浓度,可以制备均匀且非常细(直径 70~170 nm)的明胶纳米纤维。研究发现,当该喷射距离较小时,会形成有缺陷的大直径纳米纤维,而随着喷射距离增加,纳米纤维直径会减小^[17]。Bakar 等人^[14]探讨了静电纺丝聚丙烯腈(PAN)纤维工艺参数对 PAN 纤维形态、导电性能以及热解温度对纤维直径的影响,研究发现,纤维直径会随着电压的增加而增加,而增加电压和流速的同时,纤维电阻随着工艺参数的变化而降低。

温度和相对湿度等环境因素也会影响静电纺丝纤维的结构。Yang 等人^[18]研究发现,随着环境温度的升高,聚合物表面张力和黏度会降低,电导率会增加,有利于形成更细的纤维结构;然而温度太高则会影响溶剂的蒸发速率,从而限制射流的延伸,导致拉伸时间减少,纤维直径增大;但如果环境温度太低,溶剂蒸发太慢,收集端的“湿”纤维会黏合,严重影响纤维的孔隙和形貌结构。相对湿度会影响溶剂的蒸发速率,从而影响纤维形态。研究发现^[19],在环境潮湿的情况下,喷射速度变慢会导致拉伸过程增长,纤维的直径因此变得更细。

2 电纺碳纳米纤维在液流电池中的应用

电纺碳纳米纤维具有可调节微观结构、可控表面化学成分和厚度设计等特点,但其用于液流电池

会存在动力学缓慢、电解液传质差等问题。研究人员通过对纤维的微观结构优化、杂原子掺杂和催化沉积等改性方法,提高电纺碳纳米纤维的电化学活性,改善离子在电极中的传质和渗透性。本章重点探讨电纺碳纳米纤维替代商业碳毡作为液流电池电极的潜力,总结了其优点、缺点和挑战。

2.1 电纺碳纳米纤维的微观结构调控

电纺碳纤维电极的比表面积通常比商用电极高几倍至几十倍以上,但其表现出的液流电池性能却低于商用电极。主要原因在于电纺碳纤维由直径几十纳米至几十微米的密集编织纤维堆叠而成,孔隙率小容易获得较大的比表面积,但也导致电解液渗透性低、传质能力差、流阻大,限制了有效活性面积的利用^[20]。因此,如何协同控制纤维直径平衡电极比表面积和传质性能的最大化,在最大限度上降低活化过电势和浓差过电势成为调控电纺碳纳米纤维微观结构的关键。

对于电纺碳纳米纤维,增大比表面积的方法除了减小纤维直径外,还可以在纤维上构造孔隙^[21]。孔隙结构拥有丰富的活性位点,介孔/大孔通道结构有利于电解液中的钒离子传输到内部介孔和微孔中,从而增强钒离子的反应动力学。表 1 汇总了电纺碳纳米纤维电极在不同微观结构中的性能对比。

表 1 全钒液流电池电纺碳纳米纤维微观结构电极性能比较
Tab.1 Performance comparison of electrospun carbon nanofiber microstructured electrodes in flow batteries

序号	电极	特点	能量效率	文献
1	PCNF-AECF	微米级碳纤维与高度多孔的碳纳米纤维交织而成的新型电极	79.30% (400 mA/cm ²)	[10]
2	PAM	大孔隙率多孔通道电极	81.03% (200 mA/cm ²)	[22]
3	PAECF	有序宏观结构的分层多孔碳纤维电极	87.20% (200 mA/cm ²)	[23]
4	BECNFW	水平对向共混静电纺丝技术制备电极	70.00% (80 mA/cm ²)	[24]
5	ECNF	梯度孔隙分布的三层微孔/介孔电纺纳米纤维电极	82.02% (5 mA/cm ²)	[25]
6	ECF	单轴排列的碳纤维电极	84.40% (100 mA/cm ²)	[26]
7	ECNFs-SCMS	新型球形二元碳纳米纤维电极	80.80% (200 mA/cm ²)	[27]
8	ECF	不同直径的平行双链纤维电极	80.50% (200 mA/cm ²)	[28]

赵天寿课题组^[10]成功开发了一种由双喷嘴静电纺丝方法合成整齐排列的微米级碳纤维与高度多孔的碳纳米纤维交织而成的新型电极 PCNF-AECF (图 2^[10])。

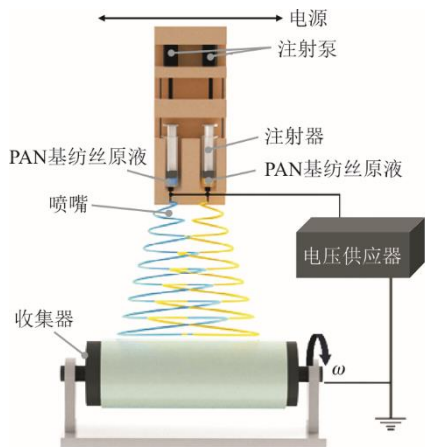


图 2 PCNF-AECF 制备工艺
Fig.2 Schematic diagram of preparation process of PCNF-AECF

微米级碳纤维为电解液流动提供了有效路径,提高了渗透性,且向面内呈均匀排列。而多孔碳纳米纤维因具有较小的纤维直径且每根纤维中丰富的开孔表现出较大的比表面积 ($318.1 \text{ m}^2/\text{g}$),为氧化还原反应提供了丰富的活性表面积。根据格子玻尔兹曼方法 (LBM) 模拟结果发现, PCNF-AECF 中对齐的微米纤维支架可以引导电解液流动,促进电解液均匀分布,并提高多孔碳纳米纤维表面积的利用率。以 PCNF-AECF 为电极组装的单电池在 $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下能量效率为 79.3%,且实现了高达 $5000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的极限电流密度,约 $1.9 \text{ W}/\text{cm}^2$ 的峰值功率密度 (图 3^[10])。

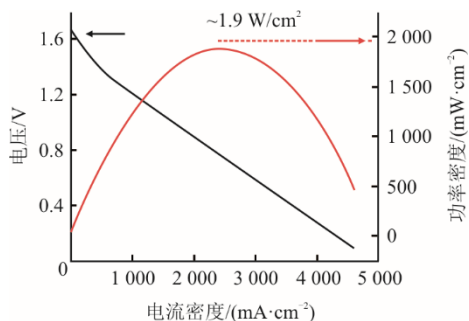


图 3 PCNF-AECF 功率密度分布
Fig.3 Power density of the PCNF-AECF

Zhang 等人^[22]采用静电纺丝技术将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 添加到聚丙烯腈 (PAN) 和 N,

N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的前驱体溶液中,制备了多孔通道碳纳米纤维电极 (图 4^[20])。PMMA 不仅作为牺牲相在纤维内形成多孔通道,而且它的热解也促进了纤维互连结构的形成,有效增加了碳纳米纤维的孔隙率并改善电极的传质效率。接触角测试可以看出,多孔通道碳纳米纤维电极具有良好的亲水性,电解液可以在电极内轻松流动,从而增强传质,经过 1200 次循环,能量效率衰减仅为 6%。

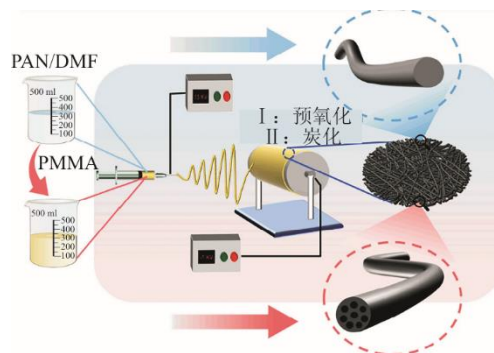


图 4 多孔通道碳纳米纤维电极制备
Fig.4 Schematic diagram of porous channel carbon nano-fibers

但 PMMA 做牺牲相时可能会导致孔隙不均匀或者孔隙率利用率较低,因此有研究人员通过在纤维表面制备均匀分布的开放式孔隙进一步扩大活性表面积。Sun 等人^[23]采用静电纺丝与 ZIF-8 辅助蚀刻方法,合成了具有有序宏观结构的分层多孔碳纤维电极。蚀刻方法可以形成具有约 50 nm 小孔的多孔纤维,为氧化还原反应提供较大活性表面积,而直径为 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 的多孔纤维的宏观排列结构可确保沿纤维方向高渗透性。由于活性表面积较大,沿纤维方向渗透性较高,组装的全钒液流电池 (钒电池) 在高电流密度 $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时能量效率仍高达 79.3%。张华民课题组^[24]通过水平对向共混静电纺丝法成功合成了自支撑超大孔高孔隙率碳纳米纤维网 (BECNFW) (图 5^[22])。与传统电纺碳纳米纤维网相比, BECNFW 保持了其自支撑性,具有更高的孔隙率和更大的孔径,直接用作钒电池的对称电极时可以有效降低浓差极化。Fenil 等人^[25]对使用 KOH 处理的电纺碳纳米纤维作为铁基氧化还原液流电池的电极进行研究,以 PAN 前驱体制备了一系列具有均匀形态、小纤维直径 (约 800 nm) 和合理孔隙率 (62%) 的电纺碳纳米纤维,经过 KOH 处理进一步降低了纤维直径 (约 300 nm) 并增加了纤维的孔隙率 (92%)。

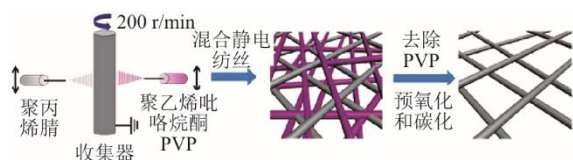


图 5 BECNFW 电极制备流程
Fig.5 Schematic diagram of preparation process of BECNFW electrode

由于电纺碳纳米纤维的直径低于 $1\ \mu\text{m}$, 为进一步解决纤维渗透性差问题, 研究人员根据电池的流场结构, 通过提高电极沿平面和面内方向的渗透性, 促进反应物均匀分布, 从而降低浓度过电势。Sun 等人^[26]利用静电纺丝技术制造单轴排列的碳纤维电极, 纤维直径为 $7\sim 12\ \mu\text{m}$, 三维模型模拟发现(图 6^[26]), 当排列纤维的方向垂直于流道方向时, 反应物和电流的面内分布更加均匀, 电池充放电测试进一步验证了该电极组装成的钒电池在电流密度为 $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 能量效率达 84.4%。

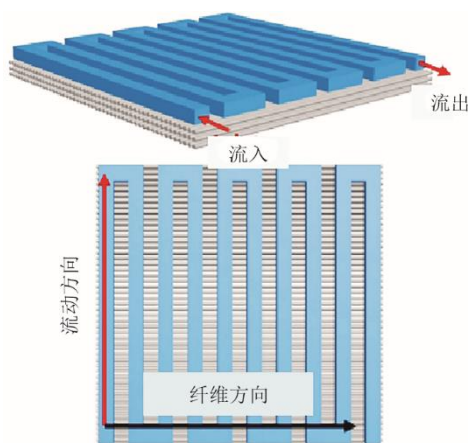


图 6 流道和流向的三维模型
Fig.6 3D model of flow channel and flow direction

当纤维直径增大时, 有助于纤维形成较大的孔隙, 增强电解液流动和传质。严川伟课题组^[27]将绿色水热法合成的淀粉基碳微球 (SCMS) 引入到电纺前驱体溶液中, 通过可控静电纺丝与热处理技术, 合成了一种新型球形二元碳纳米纤维电极 (ECNFs-SCMS) 结构, 以改善电极渗透性, 扫描电镜 (SEM) 结果显示 (图 7^[27]), SCMS 的直径为数微米, 约为碳纳米纤维尺寸的 10 倍。引入 SCMS 后, 由于微球对附近纤维的黏附力较强, 使得与微球相邻的碳纳米纤维直径增大, 同时微球起到一定支撑作用, 导致碳纳米纤维的三维网络结构变得更加稀疏, 这更有利于电解液在电极中的渗透和传输, 提高传质性能。XPS 结果表明, 由于引入的淀粉结构中有较多

羟基基团, 合成的电极中 C-OH 基团较引入 SCMS 前增加了 13%, 这可能是改善电极亲水性和活性位点的关键因素。

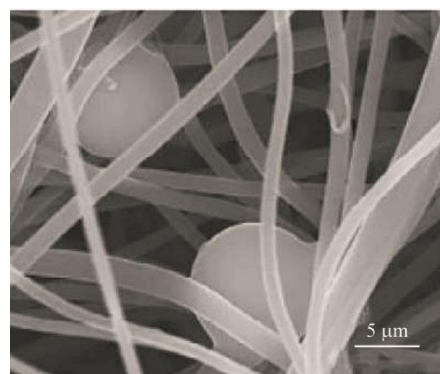


图 7 ECNFs-SCMS 电极 SEM 图
Fig.7 SEM of ECNFs-SCMS electrode

而电纺碳纳米纤维直径较小时, 又可为活性物质提供反应位点。Zhang 等人^[28]使用不同浓度配比的前驱体溶液制备了一种平行双链纤维电极 ECF, 并探究了 2 个注射器的 PAN 浓度关系, 结果表明随着浓度差增加, 纤维尺寸的差异变得更加明显。ECF-20%/10% 电极中纤维 A 直径为 $3.7\ \mu\text{m}$, 而 ECF-10%/10% 电极中纤维 A 直径仅为 $0.9\ \mu\text{m}$, 可见纤维直径变化导致纤维之间形成的孔隙直径也发生变化。单电池测试发现, ECF-20%/10% 电极表现出最佳性能, 极限电流密度达到 $900\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $200\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的能量效率达到 80.5% (图 8^[28])。这是由于随着孔隙从 ECF-10%/10% 逐渐扩大到 ECF-20%/10%, 传质性能得到增强。

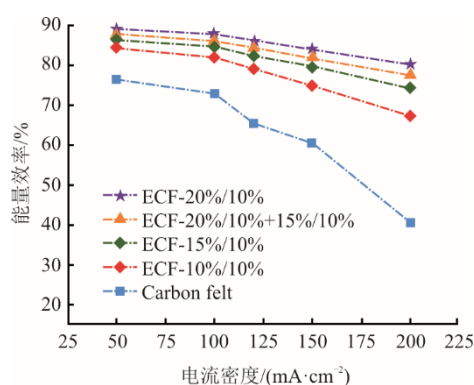


图 8 使用 ECF 不同浓度电极组装电池的能量效率
Fig.8 Energy efficiency of assembling batteries using ECF electrodes with different concentrations

2.2 杂原子掺杂改性电纺碳纳米纤维电极

在调控纤维电极微观结构的同时, 通过杂原子掺杂 (如 O、B、N、P 等) 也可以提高电极的比表

面积、亲水性以及丰富的活性位点,改善电极的电催化活性^[29]。Xu 等人^[30]通过多步静电纺丝工艺制备了具有反应区和电子传输区的集成电极(如图 9^[30])。

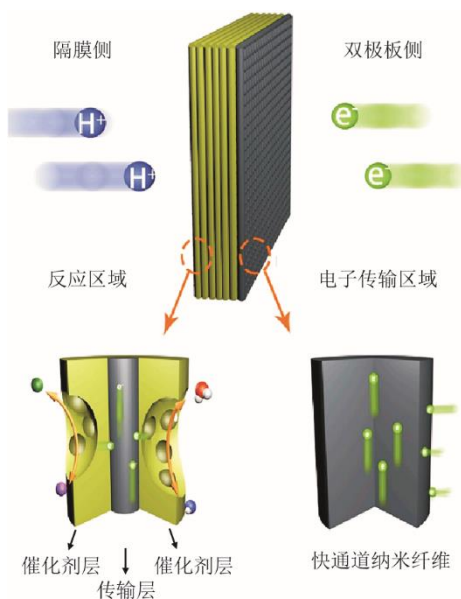


图 9 集成电极结构

Fig.9 Structural diagram of integrated electrode

该电极隔膜侧是活性物质的反应区域(厚度为 $600\ \mu\text{m}$),此区域具有较大的比表面积 ($50.13\ \text{m}^2/\text{g}$) 和较高的氧含量 (6.63%),丰富的氧官能团在提高电极亲水性的同时也加快了氧化还原反应速率。双极板侧是电子传输区域(厚度为 $50\ \mu\text{m}$),是由无孔低氧纳米纤维组成的超薄网,可以增加电极与双极板的接触面积。单电池测试中,该电极在 $250\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 下能量效率为 80.28% ,相比单独使用电纺碳纳米纤维电极能量效率提高了 17.87% 。Aziz 等人^[31]以玉米醇溶蛋白为氮源, PAN 为碳源制备了氮掺杂碳纳米纤维 (NCNR)。与经过 100 次循环后的碳纳米纤维相比, NCNR-2/CF 在 $40\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 循环 300 次后,容量保持率明显更高。由于 NCNR 表面丰富的 C-C=O、吡咯-N 和吡啶-N 均为钒离子提供了丰富的活性位点,增加了钒离子的转移速率并降低了氧化还原反应的活化能。图 10 展示了该电极对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的氧化还原反应机制^[31]。Cheng 等人^[32]在煅烧过程中使用柠檬酸铁铵作为活化剂通过静电纺丝合成了高度石墨化、具有大表面积 ($342.05\ \text{m}^2/\text{g}$) 的氮掺杂碳纳米纤维。通过透射电镜结果显示,未经过掺杂的样品 CNF-700 表面光滑,在边缘显示出一些明显的晶格条纹,而经过氮掺杂的样品 CNF-700-4 表面存在大量微孔,并出现了大量的石墨晶格条纹。高温下,随着柠檬酸铁铵的分解,导

致碳纳米纤维的石墨化程度增加,同时引入含氮原子有利于提高材料的亲水性。柠檬酸铁铵中含有的柠檬酸可以有效蚀刻材料表面,从而增加材料比表面积和缺陷位点,因此样品 CNF-700-4 组装的电池在充放电测试中表现出优异的电化学性能和良好的耐久性。Jung 等人^[33]提出了与石墨毡复合的介孔氮氧化钨纳米纤维 (mWONNFs/GF) 作为锌溴液流电池的电极,通过静电纺丝偏钨酸铵和聚乙烯吡咯烷前驱体溶液制备得到初生纤维,在 NH_3 处理过程中,初生纤维中产生了大量的氧空位,同时氨气中的氮原子嵌入到氧化钨晶格中。mWONNFs/GF 复合电极的氮掺杂和大孔为反应提供了丰富的活性位点,可以更好地实现溴电化学反应并提高电解液的浸润性。

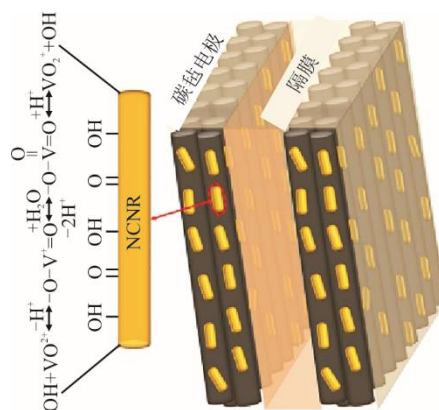


图 10 NCNR-2/CF 电极对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的氧化还原反应机制

Fig.10 Mechanism of oxidation-reduction reaction of $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ pairs on NCNR-2/CF electrode

2.3 催化改性电纺碳纳米纤维

将催化剂引入至电纺碳纳米纤维中主要有 2 种方法:一种是将一些碳基催化剂(如石墨烯、碳纳米管、碳黑等)直接添加至前驱体溶液中,后经碳化形成催化剂/纳米纤维复合材料,这种催化剂结构稳定,在静电纺丝和碳化过程中结构不会被破坏和改变;另一种是将金属盐添加至前驱体溶液中,电纺后经高温热解金属盐转变成金属氧化物催化剂,与碳纳米纤维形成复合电极^[34]。Wei 等人^[35]将含有大量边缘平面的石墨纳米粉末 (GNP) 用作电催化剂,并以不同的质量比嵌入电纺碳纳米纤维中以制成复合电极。添加 GNP 为电纺碳纳米纤维增加了边缘平面,扩大了电极活性面积,有利于钒离子与电极之间的电子转移;同时由于碳结构中的边缘面对钒氧化还原反应具有优异的电催化活性,在这两方面的协同作用下,复合电极的电化学活性将得到

极大提高。Maleki 等人^[36]将不同类型炭黑负载至聚丙烯腈基电纺碳纳米纤维中，拉曼光谱研究表明，与现有商用碳毡相比，负载炭黑的纤维更加有序，用作电极时，在循环伏安测试中表现出更低的峰值电位差和更高的峰值电流密度。

沉积金属氧化物催化剂也是提高传统商用电极电化学性能的常用手段，但电池经过长期循环容易出现电解液冲刷，造成催化剂从电极表面脱落。采用静电纺丝技术制备金属氧化物/碳纤维复合电极，是将金属盐添加至 PAN 前驱体溶液中，电纺后金属盐经高温热解转变成金属氧化物催化剂嵌入纳米纤维中，形成复集成电极。这种方法既不破坏碳纳米纤维结构，同时提高碳纳米纤维的电催化性能，引入的金属氧化物还可以提高纳米纤维的润湿性和电化学表面积^[37]。

研究发现^[38]，萤石结构的 CeO_2 具有大量氧空位，其氧传输和储存性能优异，良好的润湿性还可以改善碳材料的亲水性，提高 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的氧

化还原速率，其催化机制如图 11 所示^[38]。Jing 等人^[39]通过静电纺丝和碳化处理将 CeO_2 嵌入 PAN 基碳纳米纤维中制备 CeO_2/ECNF 电极，其电化学表面积是未添加电极的 4 倍，且明显改善了亲水性。充放电测试结果验证了该电极可以显著降低放电过程中的电化学极化，提高放电容量和能量效率。Lv 等人^[40]制备了 Cr_2O_3 纳米颗粒原位修饰的碳纳米纤维 $\text{CNF-Cr}_2\text{O}_3$ (图 12^[40])，发现静电纺丝制备的纳米纤维与 Cr_2O_3 结合更加牢固，碳纳米纤维与 Cr_2O_3 的协同作用可以有效增强钒电池的电化学性能。He 等人^[41]系统研究了 ZrO_2 含量对电纺碳纳米纤维形貌和电化学性能的影响，发现 ZrO_2 质量分数为 19.4% 的样品 ($\text{CNF-ZrO}_2\text{-18}$) 用于电池负极时表现出优异的电化学活性，以此电极组装的钒电池在 100 mA/cm^2 电流密度下能量效率为 73.3%，较以碳纳米纤维为电极组装成的钒电池能量效率提高了 8.3%，且该电池循环 50 次容量保持率为 95%，性能稳定。

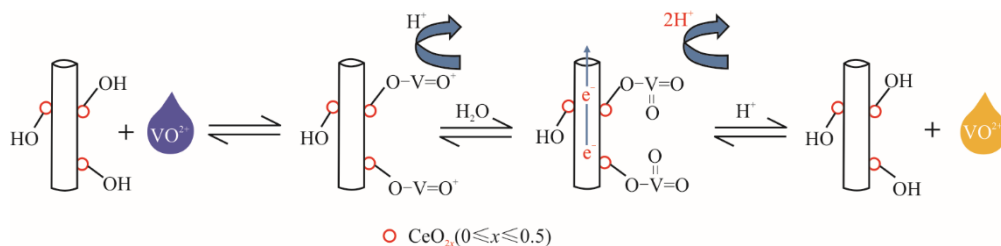


图 11 CeO_2 对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的催化机理
Fig.11 Catalytic mechanism of CeO_2 on $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ pairs

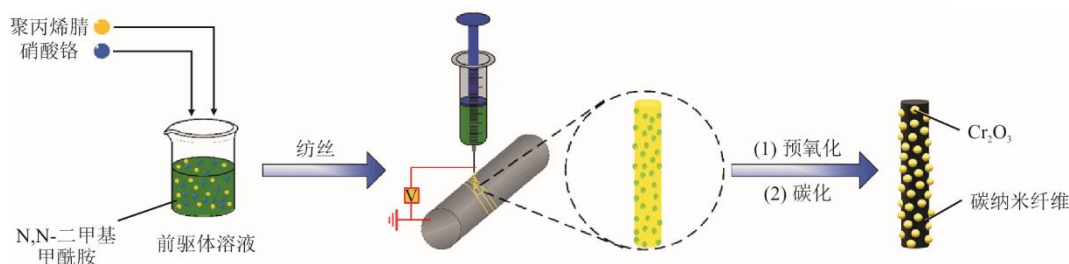


图 12 $\text{CNF-Cr}_2\text{O}_3$ 制备流程
Fig.12 Schematic diagram of preparation process of $\text{CNF-Cr}_2\text{O}_3$

钨基催化剂可以稳定存在于酸性电解质中，钨离子价态可变，有利于水的吸附和解离，促进钒离子吸附，并在低电位下发生氧化还原反应^[42]。Cheng 等人^[43]首次研究了碳化钨 (WC) 对钒氧化还原反应的电催化性能，以钨酸铵 (AMT) 为钨源，通过静电纺丝技术和原位碳热反应，在不使用黏结剂的情况下将 WC 纳米颗粒镶嵌至碳纳米纤维中，得到 CNF/WC 。该研究证明，使用带有 WC 的电池正负极能

量效率和容量保持率均得到明显改善 (图 13^[43])。Jing 等人^[44]根据钒电池正负极在反应动力学上的差异性，设计出正负极不同成分和结构的不对称碳纳米纤维电极材料，即正极为钨复合碳纳米纤维 (W-ECNFs)，负极为锑复合碳纳米纤维 (Sb-ECNFs)。纤维中引入氧化钨纳米颗粒，对正反应表现出良好的催化活性，并在强酸性环境中稳定性良好。含锑咪唑离子液体可以将具有高析氢电位的锑和氮杂

原子引入纤维中, 离子液体在高温下的分解也可能在一定程度上改善电极粗糙度和反应面积, 在负极反应中改善钒离子反应动力学。单电池性能测试发现, 该不对称电极在 200 mA/cm^2 下能量效率高达 81.33%, 250 次循环后无明显衰减 (图 14^[44])。

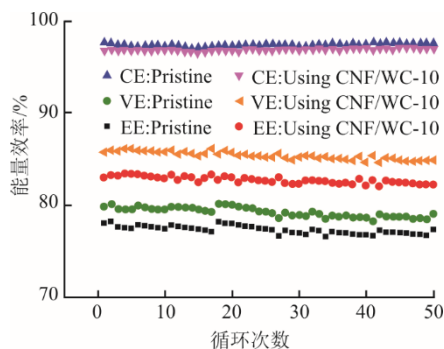


图 13 CNF/WC 组装电池在 50 mA/cm^2 下的循环性能
Fig.13 Cycle performance of CNF/WC assembled batteries at 50 mA/cm^2

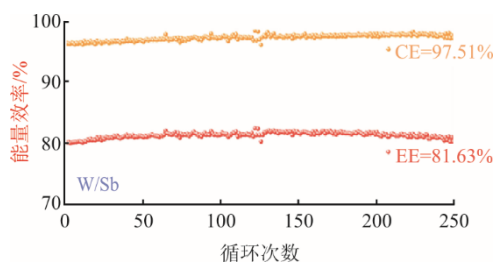


图 14 W/Sb-ECNFs 组装电池在 200 mA/cm^2 下的循环性能
Fig.14 Cycle performance of W/Sb-ECNFs assembled batteries at 200 mA/cm^2

相对于二元金属氧化物, 三元尖晶石结构氧化物中存在 2 种阳离子, 因此具有高电导率。Busacca 等人^[45]首次尝试了使用三元尖晶石氧化物作为钒电池的电极材料, 合成了基于亚锰酸镍和碳纳米纤维 ($\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$) 的复合材料, 材料表面存在羟基、羧基和含氮官能团, 提高了电极的活性面积和润湿性。充放电测试发现, 三元尖晶石结构的 NiMn_2O_4 和高石墨化程度的碳纳米纤维复合材料具有协同效应, 有助于提高电极的电导率, 增强钒氧化还原反应的电催化活性。

3 结论与展望

静电纺丝纤维技术可以通过调整制备工艺参数实现对纤维结构特征的灵活调控, 包括纤维直径、形状、取向和孔隙率等, 还可以通过杂原子掺杂和引入金属氧化物催化剂纳米颗粒进一步改进电极表面的亲水性和比表面积。本文概述了静电纺丝的原

理和制备电纺碳纳米纤维的关键工艺参数, 全面讨论和阐述了电纺碳纳米纤维电极在液流电池中的应用, 并重点分析了纤维微观结构、杂原子掺杂和催化剂引入对电极的孔结构、比表面积和渗透性等方面的影响及其与电池性能的构效关系。

不过, 目前电纺碳纳米纤维电极的制备及其在液流电池中的应用仍处于实验室研究阶段, 其制备工艺的后续仍面临诸多挑战, 需要在理论研究、工艺优化和设备创新上进行开发和研究。

1) 目前制备电纺纳米碳纤维电极的理论研究还较少, 制备过程的力学模型和数值模拟还是基于简化的模型, 需要在电场、磁场、气流场及热场等多场耦合条件下进行更深入、准确地模拟仿真, 从而指导制备过程的工艺参数和结构控制。

2) 目前, 静电纺丝制备对环境的温度和湿度控制要求苛刻, 合成效率和产率较低, 结构均一性不一致; 前驱体溶液使用的有机溶剂会带来环境和安全问题^[46], 因此需要开发对环境因素适应性较高、低成本的添加剂及溶剂体系, 并对制备工艺和设备进行设计优化, 提高产量和结构控制的均一性。

3) 电纺碳纳米纤维电极仍存在孔隙率低、孔径小、润湿性差等问题, 导致电池在高电流密度下性能较差, 目前的改性研究仍有待深入。未来可考虑将电极在微观与宏观尺度的结构设计、材料复合与表面处理等手段上进行协同设计, 并结合对电极-电解质界面的机制研究来提升电纺碳纳米纤维的电池性能。

[参考文献]

- [1] 李建林, 邸文峰, 李雅欣, 等. 长时储能技术及典型案例分析[J]. 热力发电, 2023, 52(11): 85-94.
LI Jianlin, DI Wenfeng, LI Yaxin, et al. Analysis of long-term energy storage technologies and typical case studies[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(11): 85-94.
- [2] 刘涛, 葛灵, 张一敏. 全钒液流电池关键技术进展与发展趋势[J]. 中国冶金, 2023, 33(4): 1-8.
LIU Tao, GE Ling, ZHANG Yimin. Advances and development trend in key technologies for all-vanadium redox flow battery[J]. China Metallurgy, 2023, 33(4): 1-8.
- [3] 曾艳, 吕早生, 刘俞辰, 等. 全钒液流电池中石墨毡电极的改性研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(1): 15-21.
ZENG Yan, LYU Zaosheng, LIU Yuchen, et al. Research on modification of graphite felt electrode in all-vanadium redox flow battery[J]. Electroplating and Finishing, 2019, 41(1): 15-21.
- [4] HE Z X, LV Y R, ZHANG T A, et al. Electrode materials for vanadium redox flow batteries: intrinsic treatment and introducing catalyst[J]. Chemical Engineering

- Journal, 2022, 427: 131680.
- [5] CHENG D X, LI Y H, ZHANG J L, et al. Recent advances in electrospun carbon fiber electrode for vanadium redox flow battery: properties, structures, and perspectives[J]. Carbon, 2020, 170: 527-542.
- [6] WEI G J, LIU J G, ZHAO H, et al. Electrospun carbon nanofibres as electrode materials toward VO₂⁺/VO₂⁺ redox couple for vanadium flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 709-717.
- [7] 王雅欣, 黄继伟, 凌新龙. 静电纺丝技术的发展现状及应用[J]. 纺织科学与工程学报, 2024, 41(2): 88-99.
WANG Yaxin, HUANG Jiwei, LING Xinlong. Development status and application of electrospinning technology[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2024, 41(2): 88-99.
- [8] HAIDER A, HAIDER S, KANG I K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2018, 11: 1165-1188.
- [9] 彭晓雪, 秦志宏, 贾嘉, 等. 静电纺 PAN 基纳米碳纤维在超级电容器电极材料中的研究进展[J]. 炭素技术, 2023, 42(6): 32-40.
PENG Xiaoxue, QIN Zhihong, JIA Jia, et al. Research progress of electrospinning PAN-based carbon nanofibers as super capacitors electrode materials[J]. Carbon Techniques, 2023, 42(6): 32-40.
- [10] HAN Z, WANG T D, CAI Y C, et al. Electrospun porous carbon nanofiber-based electrodes for redox flow batteries: Progress and opportunities[J]. Carbon, 2024, 222: 118969.
- [11] SUN J, WU M C, JIANG H R, et al. Advances in the design and fabrication of high-performance flow battery electrodes for renewable energy storage[J]. Advances in Applied Energy, 2021, 2: 100016.
- [12] WANGNATONG L, SIRIVAT A, SUPAPHOL P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene[J]. Polymer International, 2004, 53: 1851-1859.
- [13] YANG Z Q, GAO M, LAING W C, et al. One-dimensional electrospinning nanomaterials toward capacitive deionization: fundamentals, development, and perspectives[J]. Desalination, 2023, 567: 117010.
- [14] BAKAR S S S, FONG K C, ELEYAS A, et al. Effect of voltage and flow rate electrospinning parameters on polyacrylonitrile electrospun fibers[J]. Materials Science and Engineering, 2018, 318: 012076.
- [15] ZHANG C X, YUAN X Y, WU L L, et al. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats[J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 423-432.
- [16] KI C S, BAEK D H, GANG K D, et al. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution[J]. Polymer, 2005, 46: 5094-5102.
- [17] PELIPENKO J, KRISTL J, JANKOVIC B, et al. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2013, 456: 125-134.
- [18] YANG G, LI H, YANG J, et al. Influence of working temperature on the formation of electrospun polymer nanofibers[J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1): 1-10.
- [19] LIU Y N, LIU Y, LEE J H, et al. Ultrafine formation of optically transparent polyacrylonitrile/polyacrylic acid nanofibre fibrils via electrospinning at high relative humidity[J]. Composites Science and Technology, 2015, 117: 405-409.
- [20] KIM J Y, PARK H. Recent advances in porous electrodes for vanadium redox flow batteries in grid-scale energy storage systems: a mass transfer perspective[J]. Journal of Power Sources, 2022, 545: 231904.
- [21] SANKARALINGAM R K, SESHADRI S A, SUNARSO J, et al. Overview of the factors affecting the performance of vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 41: 102857.
- [22] ZHANG Y, ZHANG X, XU Z. An advanced large-porosity porous channel structure electrode for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 552(30): 232241.
- [23] SUN J, JIANG H, ZHAO C, et al. Holey aligned electrodes through in-situ ZIF-8-assisted-etching for high-performance aqueous redox flow batteries[J]. Science Bulletin, 2021, 66(9): 904-913.
- [24] XU C, LI X, LIU T, et al. Design and synthesis of a free-standing carbon nano-fibrous web electrode with ultra large pores for high-performance vanadium flow batteries[J]. RSC Advances, 2017, 7: 45932-45937.
- [25] FENIL D, NEDA S, MARWAN S, et al. Preparation and characterization of KOH-treated electrospun nanofiber mats as electrodes for iron-based redox-flow batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101053.
- [26] SUN J, JIANG H R, ZHANG B W, et al. Towards uniform distributions of reactants via the aligned electrode design for vanadium redox flow batteries[J]. Applied Energy, 2020, 259(1): 114198.
- [27] JING M, QI X, AN X. A feasible strategy to enhance mass transfer property of carbon nanofibers electrode in vanadium redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2021, 390(10): 138879.
- [28] ZHANG Z, LU M, YANG W, et al. Design of parallel double-chain fibrous electrode using electrospinning technique for vanadium redox flow battery with boosted performance[J]. Electrochimica Acta, 2023, 470(1): 143219.
- [29] SANKARALINGAM R K, SESHADRI S, SUNARSO J, et al. Overview of the factors affecting the performance of vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 41: 102857.
- [30] XU Z, XIAO W, ZHANG K, et al. An advanced integrated electrode with micron- and nano-scale structures for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2020, 450: 227686.
- [31] AZIZ A M, HOSSAIN I S, SHANMUGAM S. Hierarchical oxygen rich-carbon nanorods: efficient and durable electrode for all-vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 445: 227329.
- [32] CHENG D X, ZHU W J, GAO J Y, et al. High-graphitization, large-surface area, and porous carbon nanofiber: a superior bi-functional electrode for vanadium redox flow battery[J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 153919.
- [33] JUNG H, LEE J, PARK J, et al. A mesoporous tungsten oxynitride nanofibers/graphite felt composite electrode with high catalytic activity for the cathode in Zn-Br flow batter[J]. Small, 2023, 19: 2208280.

- [34] LV Y R, HAN C, ZHU Y, et al. Recent advances in metals and metal oxides as catalysts for vanadium redox flow battery: properties, structures, and perspectives[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 75: 96-109.
- [35] WEI G J, JING M, FAN X Z, et al. A new electrocatalyst and its application method for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 287: 81-86.
- [36] MALEKI M, EINAGAR G, BERNSMEIER D, et al. Fabrication of an efficient vanadium redox flow battery electrode using a free-standing carbon-loaded electrospun nanofibrous composite[J]. *Scientific reports*, 2020, 10: 11153.
- [37] HUANG R J, WANG Y, LIU S Q. Non-precious transition metal based electrocatalysts for vanadium redox flow batteries: rational design and perspectives[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 515: 230640.
- [38] ZHOU H P, XI J Y, LI Z H, et al. CeO₂ decorated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow battery[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 61912-61918.
- [39] JING M H, ZHANG X S, FAN X Z, et al. CeO₂ embedded electrospun carbon nanofibers as the advanced electrode with high effective surface area for vanadium flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215(16): 57-65.
- [40] LV Y R, CHENG D X, JIANG Y Q, et al. Electrospinning technology to prepare in-situ Cr₂O₃ modified carbon nanofibers as dual-function electrode material for vanadium redox battery[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628: 127287.
- [41] HE Z X, LI M M, LI Y H, et al. ZrO₂ nanoparticle embedded carbon nanofibers by electrospinning technique as advanced negative electrode materials for vanadium redox flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 309: 166-176.
- [42] XU J, ZHANG Y Q, HUANG Z F, et al. Surface modification of carbon-based electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35: 8617-8633.
- [43] CHENG G, JIANG Y Q, LI Y H, et al. Electrospun carbon nanofiber inlaid with tungsten carbide nanoparticle by in-situ carbothermal reaction as bifunctional electrode for vanadium redox flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 362: 137178.
- [44] JING M H, ZHANG A, LIU A, et al. Asymmetric batteries based on customized positive and negative electrodes-an effective strategy to further improve the performance of vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 473: 143478.
- [45] BUSACCA C, BLASI D, GIACOPPO N, et al. High performance electrospun nickel manganite on carbon nanofibers electrode for vanadium redox flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 355: 136755.
- [46] TAFOYA J P, THIELKE M, TIAN G Y, et al. Can electrospun nanofibres replace traditional carbon felt electrodes in redox flow batteries[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2022, 38: 100876.

(责任编辑 杨嘉蕾)