

# 静电纺碳纳米纤维电极材料的 电化学性能提升策略

魏祎程 翁晓焯 李龙鑫 刘呈坤

西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048

**摘要:** 静电纺碳纳米纤维(CNF)因高比表面积和孔隙率,优异的吸附能力和电化学性能,在超级电容器领域表现出色。全面回顾静电纺 CNF 的制备方法,并系统总结提升其电化学性能的多种策略,包括设计多孔结构(如分级和中空多孔结构)、复合其他碳材料(如石墨烯和碳纳米管)、引入赝电容材料(如有机聚合物、杂原子、二维材料及过渡金属化合物)等。这些策略通过增加比表面积、提高离子传输效率和增强电极稳定性,显著提升 CNF 的电容性能和循环寿命。未来,研究应聚焦开发多功能 CNF 复合材料,优化结构设计,并探索新的高性能材料,推动 CNF 在下一代超级电容器中的应用。

**关键词:** 静电纺丝;碳纳米纤维(CNF);电极材料;柔性超级电容器

中图分类号:TS 176

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)11-0017-13

## Strategies for improving electrochemical performance of electrospun carbon nanofiber electrode materials

Wei Yicheng, Weng Xiaoxuan, Li Longxin, Liu Chengkun

School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi, China

**Abstract:** Electrospun carbon nanofibers (CNFs), owing to their high specific surface area and porosity, excellent adsorption capacity and electrochemical performance, performing outstandingly in the field of supercapacitors. The preparation methods of electrospun CNFs were comprehensively reviewed, and various strategies for enhancing their electrochemical performance were systematically summarized. These strategies included the design of porous structures (such as hierarchical and hollow porous structures), the compounding with other carbon materials (such as graphene and carbon nanotubes), and the introduction of pseudocapacitive materials (such as organic polymers, heteroatoms, two-dimensional materials, and transition metal compounds). These strategies notably enhanced the capacitance performance and cycle life of CNFs by increasing the specific surface area, improving ion transport efficiency, and strengthening electrode stability. In future, research should focus on developing multifunctional CNF composites, optimizing structural design, and exploring new high-performance materials to advance the application of CNFs in next-generation

基金项目:陕西省创新能力支撑计划-科技资源开放共享平台项目(2020-PT-043,纺织纤维材料及制品检验检测平台)

收稿日期:2025-05-06

作者简介:魏祎程,女,2001年生,在读硕士研究生,主要研究方向为柔性复合微纳米纤维的制备及应用,3045719758@qq.com

通信作者:刘呈坤,教授,博士,主要研究方向为功能微纳纤维材料的制备及应用,liuchengkun@xpu.edu.cn

supercapacitors.

**Keywords:** electrospinning; carbon nanofiber (CNF); electrode material; flexible supercapacitor

随着对可再生能源可靠利用需求的日益增长,高效的电化学储能和转换技术变得尤为重要。超级电容器因高功率密度和长循环寿命而受到关注<sup>[1-2]</sup>。静电纺纳米纤维因独特的形态和优异的物理化学性质,在超级电容器领域展现出优秀的电化学性能<sup>[3]</sup>。这些纤维具有高比表面积、高孔隙率和低密度等特点,能有效提升超级电容器的整体性能,被认为是制备超级电容器电极材料的理想之选<sup>[4]</sup>。

超级电容器的电化学性能主要通过能量密度、功率密度和循环稳定性等衡量,这些性能指标的重要程度会因具体应用场景的不同而有所差异<sup>[5]</sup>。从电极材料角度来看,影响超级电容器性能的关键因素包括比表面积、孔隙率、电导率及电极材料的类型等<sup>[6]</sup>。其中,碳纳米纤维(CNF)因具有较高的比表面积而有助于电荷存储,进而实现更高的能量密度<sup>[7]</sup>。然而,纯静电纺基电极在追求高比表面积的同时,常面临能量密度受限(作为双电层电容材料)、倍率性能不足、循环稳定性欠佳及力学性能差等挑战<sup>[8]</sup>。

因此,本研究聚焦解决电极力学性能与电化学性能之间的平衡问题,系统总结提升静电纺 CNF 电极材料电化学性能的策略,强调静电纺制备的 CNF 作为柔性超级电容器柔性基底的作用,针对“结构设计-材料复合-杂原子修饰”三大策略展开分析,并揭示其协同机制,同时对未来的研究方向进行展望,以为相关研究人员提供系统参考,为推动柔性超级电容器技术的发展提供新思路和新方向。

## 1 静电纺制备 CNF 电极材料

传统的制备 CNF 的方法有很多,主要包括化学气相沉积法、模板法及固相合成法等,但这些方法存在成本高昂、工艺复杂、产品纯度较低等问题,故尚未得到广泛应用<sup>[9-10]</sup>。与上述方法相比,静电纺丝技术可方便快捷地制备出各种亚微米级或纳米级超细纤维,这些超细纤维具有比表面积大、孔隙率高和纤维连续性好等特点,是目前制备连续 CNF 的有效方法<sup>[11-12]</sup>。

采用静电纺丝法制备一维 CNF 时,可通过调整前驱体溶液、加工参数和设备几何形状等优化纤维的形态与性能,使其适合作为超级电容器的电极材料。其制备过程包括 4 个关键步骤——泰勒锥的形成、射流的引发、射流的稀释和固化,以及碳化处理。纺丝时,聚合物溶液被放置于喷丝板上,它们在高压电场的作用下形成泰勒锥并喷射出射流,然后射流在电场中加速、拉伸并伴随着溶剂的挥发,直径减小,最终固化成纳米纤维。该工艺能显著提升纤维的比表面积,且有助于 CNF 膜中  $\beta$  相结晶度的形成。碳化处理通常是在惰性气氛中开展热退火操作的,其能促使非碳元素的挥发,同时使碳原子重新排列以形成 CNF。最终所得 CNF 膜具有高比表面积、优异的导电性和力学性能,满足超级电容器等电化学储能装置对高性能电极材料的要求,在电化学储能领域具有巨大的应用潜力。静电纺丝装置示意图如图 1 所示<sup>[9]</sup>。

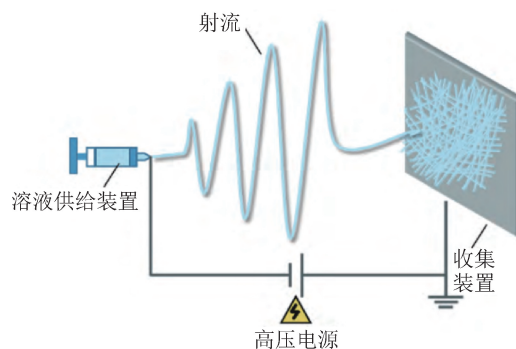


图 1 静电纺丝装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning device

用于电化学能量存储和转换的静电纺 CNF 直接成网后可用作电极,且无需额外添加黏结剂和导电剂。CNF 膜的电化学性能在很大程度上取决于其结构特征,如中空和多孔结构能够提高离子的传输效率和材料的固有电导率,这对于提升超级电容器的能量密度和功率密度至关重要。此外,静电纺丝技术可以将杂原子引入纳米纤维中。例如,高度多孔的氮掺杂 CNF 在碱性和酸性介质中都会表现出优异的性能,其比电容远优于非活性 CNF。将 CNF 与金属氧化物、硫化物、氮化物、导电聚合物等

功能材料结合,可以进一步优化电极材料的性能,实现优势互补<sup>[10]</sup>。

## 2 设计多孔结构提高比表面积

在基于 CNF 的电化学双电层电容器(EDLC)中,储能主要通过电极表面的双电层机制实现,其过程不涉及化学反应,而是在电极表面形成电荷分离层。材料比表面积越大,则意味着表面具有更多的活性,可提供更多的活性位点,以便有效地捕获和释放更多的电解质离子,实现可逆的电容充放电过程。因此,提升 CNF 材料的比表面积和孔隙率对于提高电容电极性能至关重要,其中构建具有特定孔形态的 CNF 材料是一种有效的途径,如采用不同的静电纺丝技术、调节前驱体溶液中的模板剂成分及含量,以及选择合适的活化方法等。

### 2.1 微孔和介孔分级多孔结构

微孔(孔径小于 2 nm)具有较高的比表面积,可用于储存电解质并能提供丰富的活性位点;介孔(孔径 2~50 nm)具有中等的比表面积,可以促进电荷的传递,以及作为电解质离子扩散的通道。电解液中的离子通常不能完全通过内部微孔,其需要借助介孔来获得快速的电解质渗透通道,以确保充电和放电过程高效。因此,具有微孔和介孔分级多孔结构的 CNF 电极材料是高性能超级电容器的理想选择。

相较于活化法在控制孔隙大小方面的难易程度,模板法在产生微孔和介孔分级结构方面更具有调控性。模板法静电纺丝即先通过混合牺牲模板材料纺丝,再通过碳化或溶剂溶解牺牲材料,实现对纤维材料结构的精确控制。Ma 等<sup>[11]</sup>通过碳化酸洗的方式除去模板剂四乙基正硅酸盐(TEOS),制备了具有微孔和介孔分级结构的 CNF(Mi-CNF 和 Me-CNF)材料。其中, Mi-CNF 的比表面积为 1 841 m<sup>2</sup>/g, Me-CNF 的比表面积为 1 674 m<sup>2</sup>/g,介孔率为 64%。电化学测试显示 Me-CNF 在 30 A/g 时电容保留率为 71%,比电容为 150 F/g,凸显了介孔对快速充放电的重要性。Ma<sup>[12]</sup>的另一研究以 TEOS/酚醛树脂(PR)/聚乙烯基吡咯酮(PVP)/F127 混合溶液进行静电纺丝,通过碳化氯化工艺制备 CNF,发现其介孔率在 60%~70%,比表面积在 1 765~1 890 m<sup>2</sup>/g,且在

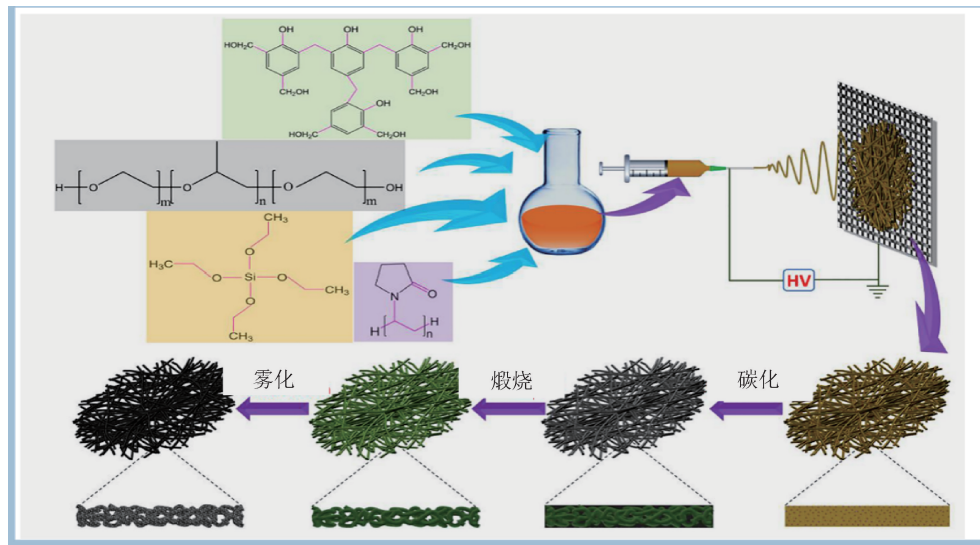
不同电流密度下展现出优异的比电容(0.1 A/g 时为 316 F/g,100 A/g 时为 186 F/g)。这表明,介孔的引入显著改善了离子的响应行为,有利于快速充放电。Sun 等<sup>[13]</sup>证明了沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8)是一种能生成介孔的高效模板剂。碳化升温过程中,ZIF-8 挥发,部分微孔转化为介孔,此时比表面积达 1 177 m<sup>2</sup>/g。Jia 等<sup>[14]</sup>通过碳化工艺,以煤中提取的一种松散介质组分与聚丙烯腈(PAN)共混,进而制备出 CNF。其中,松散介质组分热解产生的小分子气体会促进分级多孔结构的形成,所得 CNF 比表面积达 616.82 m<sup>2</sup>/g。

利用酚醛树脂(NOC)<sup>[15]</sup>作为 PAN 基 CNF 的模板剂时,无需采取额外处理即可获得微孔和介孔结构。这是因为 NOC 具有更广泛的分解温度范围。利用模板剂并经过球磨工艺,可以使模板剂更好地分散在前驱体溶液中。采用球磨 SBA-15 介孔二氧化硅(介孔结构呈有序六边形)<sup>[16]</sup>作为模板剂制备的 CNF,其微孔和介孔呈现出良好的平衡分布状态。微孔和介孔分级多孔结构纳米纤维制备示意图 2 所示<sup>[12-13]</sup>。

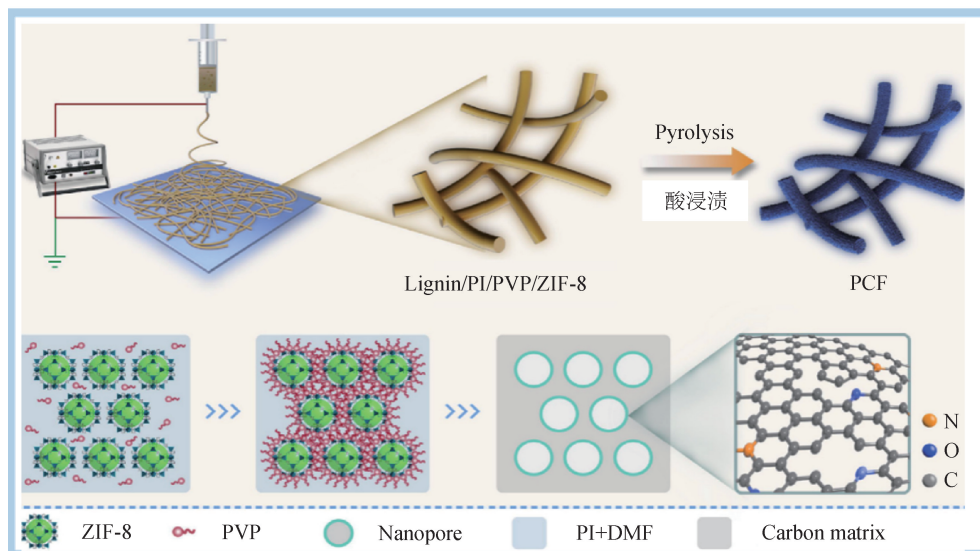
### 2.2 中空多孔结构

同轴法静电纺丝技术通常用于制备具有核壳结构的纳米纤维。与传统的静电纺纳米纤维相比,中空纳米纤维具有额外的内表面,可提供更多的活性位点,且有利于电解质离子的扩散<sup>[17-19]</sup>。Li 等<sup>[20]</sup>开发了一种以石墨烯纳米片(GN)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为核、以 PAN 和 PVP 为壳的中空多孔 CNF,用于柔性全固态超级电容器的集成电极。研究发现,当 GN 的添加量为 2%(质量分数)时,该电极用于三电极体系中,能在 1 A/g 的电流密度下提供 249 F/g 的高比电容,且经 2 000 次循环后,容量保持率为 90%。类似地,Zhu 等<sup>[21]</sup>以 PMMA 和 PAN 分别为核和壳,制备了由多壁碳纳米管(MWCNT)桥接的中空分层多孔 CNF。其中,PMMA 是形成中空结构和介孔的模板剂,而 PVP 有助于在壳层中形成微孔。这种桥接结构的电极表现出 461.0 F/g(207.4 mF/cm<sup>2</sup>)的高比电容,并能在各种变形条件下保持良好的柔韧性。

多通道中空结构是中空结构的一种特殊形式。有研究人员对比了分级微介孔、单通道中空、多通道中空等不同类型的多孔 CNF,研究了孔形态对多孔



a) SiC衍生CNF制备过程示意



b) 多孔碳纤维(PCF)样品的制备和孔径控制过程示意

图2 具有分级多孔结构的CNF的制备示意

Fig. 2 Preparation diagram of CNFs with hierarchical porous structure

CNF比表面积和电化学性能的影响,发现多通道中空CNF具有最高的比表面积,进而使得相应的CNF电极性能最佳<sup>[22]</sup>。该结论得出后,多通道中空结构越来越受到关注。Huang等<sup>[23]</sup>以乙酰丙酮氧钒 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 、聚苯乙烯(PS)和PAN为前驱体,通过调节PS的添加量控制纤维内部通道的数量,制备了多通道非晶态钒CNF。该纤维作为电极材料,能在 $0.5\text{ A/g}$ 的电流密度条件下表现出 $739\text{ F/g}$ 的高比电容。此外,Ishita等<sup>[24]</sup>基于聚苯乙烯泡沫塑料(PF)和PAN的溶解度差异,利用废弃的PF作为

牺牲材料,合成了多通道多孔CNF。

多孔结构在一定程度上会带来纤维强力低和柔韧性差的问题,Zhao等<sup>[25]</sup>通过在静电纺聚合物溶液中引入Sn成分,通过碳化和活化处理,制备出一种柔韧性得到改善的CNF,可用作电极材料。研究发现,该电极具有 $1423.96\text{ m}^2/\text{g}$ 的高比表面积,在 $0.5\text{ A/g}$ 的电流密度条件下表现出 $342.05\text{ F/g}$ 的高比电容。Sn纳米颗粒在CNF表面锚定并均匀分散,有助于吸收应力、提高断裂韧性,进而改善电极的柔韧性。

### 3 复合其他高性能纳米碳材料增强双电层电容

当前,石墨烯(GR)和碳纳米管(CNT)是最受关注的新型纳米碳材料。为进一步提高复合电极的电导率和力学性能,研究人员常将 GR 和 CNT 等高双电层特性的纳米碳材料与 CNF 复合,用于双电层电容。

#### 3.1 复合石墨烯

石墨烯是一种由碳原子以六边形层状排列构成的二维材料,具有许多独特且理想的性能,如强度高、柔韧性好、光学透明和导电优异等,是理想的超级电容器用电极材料<sup>[26]</sup>。根据其结构和组成特征,石墨烯可分为单层石墨烯、少层石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、掺杂石墨烯、石墨烯量子点、石墨烯纳米带和石墨烯泡沫等类型。石墨烯通常用作纳米导电填料,能在一定程度上提高材料力学性能。然而,石墨烯层之间强烈的 $\pi$ - $\pi$ 堆叠作用通常会阻碍电解质离子进入活性位点并扩散,从而影响电容性能。Zhang 等<sup>[27]</sup>通过逐层静电纺丝技术设计并制造了层状 CNF 材料,解决了这个问题。GR/CNF 独特的分层结构可以增强电解质渗透并提高离子传输速率。所得对称超级电容器在  $1 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下显示出  $1\,536 \text{ mF/cm}^2$  的比电容。此外, Li 团队<sup>[20]</sup>通过将 GR 纳米片掺入芯层溶液中,通过同轴静电纺丝法制备了嵌入 GR 纳米片的中空氮掺杂 CNF。碳化后,GR 会以纳米片的形式自由膨胀,并连接相邻的 CNF。这不仅缩短了离子扩散长度,还增加了 CNF 的活性位点和电导率。由该电极组装的超级电容器可以在  $1 \text{ A/g}$  的电流密度条件下提供  $249 \text{ F/g}$  的高比电容。

氧化石墨烯(GO)因其在溶剂中的优良分散性而备受关注,其在一定程度上解决了 GR 的分散性问题。研究表明,将少量 GO 引入 PAN 溶液中,经过静电纺丝和碳化可以提高电极的稳定性和电导率。其中,GO 在碳化过程中被加热还原成 GR。

此外,还可以采用化学还原法将 GO 还原。Wang 等<sup>[28]</sup>以氯化锡( $\text{SnCl}_2$ )为 GO 的还原剂,先将碳化后的 PAN 薄膜浸泡在  $\text{SnCl}_2$  和盐酸的混合溶液中,然后将浸泡后的 PAN 薄膜置于 GO 溶液中,

从而在 CNF 表面连续、均匀地锚定还原氧化石墨烯(rGO)层,随后沉积聚吡咯(PPy),得到比电容为  $203 \text{ F/g}$  的复合电极。该电极组装成柔性超级电容器后可提供  $15 \text{ Wh/kg}$  的高能量密度,功率密度为  $500 \text{ W/kg}$ ,  $10\,000$  次循环后电容保留率仍达  $76\%$ 。Selvaraj 等<sup>[29]</sup>以 rGO 为导电填料,经静电纺和碳化工艺制备了超级电容器负电极,发现在  $m(\text{PAN}) : m(\text{rGO})$  为  $9:1$  的情况下,比电容达  $251.5 \text{ F/g}$  (电流密度为  $0.5 \text{ A/g}$ )。与 GR 相比,rGO 表面含有羟基等官能团,润湿性更好,这有利于电解质离子的吸附和扩散,从而显著提升电容性能。

石墨烯量子点(GQD)是尺寸小于  $100 \text{ nm}$  的石墨烯纳米颗粒,其结合了石墨烯和量子点共同的特性。Zhu 等<sup>[30]</sup>对 GQD 的边缘活性位点进行了研究,提出了一种水热部分水解策略,以暴露出嵌入 CNF 中的 GQD 的边缘位点。这种新型的富边缘位点的 CNF 具有良好的电解质润湿性,由该电极组装的超级电容器表现出良好的比电容( $1 \text{ A/g}$  时为  $200 \text{ F/g}$ ,  $100 \text{ A/g}$  时为  $130 \text{ F/g}$ )和良好的循环稳定性(经过  $10\,000$  次循环后电容保留率仍保持在  $98\%$ )。进一步的研究表明,嵌入 GQD 可以极大地提高 CNF 的力学强度。在此基础上,Zhao 等<sup>[31]</sup>继续研究了一种新型 GQD 增强 CNF,该电极具有良好的电导率和强大的力学性能,与不含 GQD 的 CNF 相比,复合了 GQD 的 CNF 的电导率和力学强度分别提高了  $5.5$  倍和  $2.5$  倍,比表面积从  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $2\,032 \text{ m}^2/\text{g}$ ,均匀嵌入的 GQD 在构建 CNF 整个增强相和导电网络中发挥着至关重要的作用。

#### 3.2 复合碳纳米管

碳纳米管是具有开放的管状结构的一维量子材料,用 CNT 来增强 CNF 的双电层电容性能是行之有效的有效的一种方法。研究表明,CNT 可以提高 CNF 的导电性、力学强度和柔韧性。Iqbal 等<sup>[32]</sup>验证了在 PAN 前驱体中加入 CNT 制备 CNF,不仅能提高电容和循环稳定性,而且能提高柔韧性,组装的超级电容器在电流密度为  $1 \text{ A/g}$  时比电容为  $220 \text{ F/g}$ ,同时在这种变形状态下皆呈现出良好的柔性。Huang 等<sup>[33]</sup>将 CNT 分散在前驱体溶液中进行纺丝,再经预氧化和碳化得到 CNF,最后通过电沉积方法在 CNF 上负载  $\text{MnO}_2$ 。研究发现,由于  $\text{MnO}_2/\text{CNF-CNT}$  具有独特的结构和高电导率,其在电流密度为  $0.5 \text{ A/g}$  的条件下

比电容达 483.5 F/g。此外, Kim 等<sup>[34]</sup> 制备了高度多孔的氮掺杂 CNT, 并将这些 CNT 生长在中空 CNF 之上。发现, 优化的 CNT@CNF 具有接近 712 F/g 的超高比电容, 且具有出色的倍率性能。

在储能领域, 将 GR 和 CNT 用于超级电容器电极材料的应用正日益增多。无可争议的是, CNT 作为一类新型纳米材料, 在当前的研究中受到了更为广泛的关注, 且在理论性能上, 其硬度、韧性、导电性、导热性和稳定性等均超越了 GR。然而, 在实际应用中, 电极材料的性能会因材料组分的差异以及电极的结构设计而有所不同, 这些因素会影响它们在电学性能上的表现。因此, 不能单一地评判哪种材料在超级电容器电极的应用上更具优势。

## 4 引入赝电容材料形成混合电容

混合型超级电容器 (hybrid supercapacitor) 是一种结合了赝电容机制和电化学双层电容机制的超级电容器, 其通过充分发挥 2 种电能存储机制的优势, 实现高比电容、高能量密度和高功率密度的电能存储。

### 4.1 复合有机聚合物

导电聚合物 (CP) 因其赝电容性能和优异的可逆性而被用作赝电容电极材料, 但其在充放电过程中会发生膨胀和收缩, 导致循环寿命较差, 而以 CNF 为基体复合 CP 制备的电极正好解决了这一问题。CNF 的网状结构可以作为 CP 的骨架, 即使在体积变化的情况下, 也能保持电极结构稳定, 从而提高循环寿命。在不同的 CP 材料中, 聚苯胺 (PANI) 因易于合成且成本低、环境稳定性好、导电性好等优点而得到了广泛应用。Yanilmaz 等<sup>[35]</sup> 采用溶胶-凝胶、静电纺丝和碳化工艺制备了柔性 CNF, 并通过原位聚合在其表面形成 PANI 涂层。研究发现, 在对称超级电容器中, 该柔性电极具有 234 F/g 的高比电容, 且经 1 000 次循环后电容保留率约为 90%, 在功率密度为 500 W/kg 时可获得 32 Wh/kg 的高能量密度。

聚吡咯 (PPy) 是研究最广泛的 CP 之一, 通过化学方法 (如电化学沉积法或化学原位聚合法) 在 CNF 表面负载 PPy, 可制备出具有核壳结构 (核层为 CNF、壳层为 PPy) 的复合电极材料。这种结构不仅

能提高电极的比表面积, 还能增加电极的电化学活性位点, 增强电极的电化学性能, 进而显著提高电极的比电容和循环稳定性。Chen 等<sup>[36]</sup> 制备了 PAN 基 CNF, 并在其表面电化学沉积 PPy, 用于组装纤维状全固态超级电容器。研究发现, 该电极能在不同的弯曲角度下展现出优异的柔韧性和稳定性。通过表面修饰构筑核壳结构能显著提高材料的电学性能。Hu 等<sup>[37]</sup> 采用静电纺丝、碳化和化学原位聚合等方法, 有效地设计了一款包覆 PPy 的 CNF 复合电极, 发现该电极比表面积达 872.60 m<sup>2</sup>/g, 由其组装的超级电容器比电容达 213.7 F/g。Gao 等<sup>[38]</sup> 同样采用化学聚合法, 将 PPy 作为外壳负载到 CNF 上, 形成了具有核壳结构的超级电容器电极材料。研究发现, 该核壳结构复合电极在 1 A/g 时比电容可达 342.13 F/g, 经 1 000 次循环后电容衰减仅 4.6%, 且由该电极制备的对称超级电容器在功率密度为 50 W/kg 时, 能量密度达 3.10 Wh/kg。该电极电学性能明显优于前一项研究, 这可能与核层 CNF 原料不同以及制备工艺差异有关。

多孔有机聚合物 (POP) 用作超级电容器电极材料具有独特优势。其具有高表面积和多孔结构, 且具备电化学稳定性及可调性、设计灵活性等特性, 是开发高性能超级电容器的理想材料。POP 通常包括超交联聚合物 (HCP)、固有微孔聚合物 (PIM)、共轭微孔聚合物 (CMP)、多孔芳香骨架 (PAF) 和共价有机骨架 (COF) 等。其中, COF 表现出较高的能量密度, 且 COF 有序的孔隙通道能促进离子的运输, 因此它是一种很好的用于超级电容器电极的赝电容材料, 但其电导率较差, 在超级电容器中通常表现为缓慢的充放电速率, 进而导致其功率性能较差。因此, 为实现 COF 的高值利用, 常通过构建以 COF 与 CNF 为基底的复合电极材料以弥补 COF 电极材料的不足, 使之具有高导电性、优异的氧化还原性, 以及更多的活性位点和整体的力学强度。

### 4.2 引入杂原子

CNF 引入杂原子是指将杂原子通过化学键连接到 CNF 骨架中, 在 CNF 中掺杂或共掺杂氮、硫、磷等杂原子, 以提高其电导率和比电容, 这对于改善电极表面的赝电容性能特别是提高能量密度具有重要作用。

#### 4.2.1 单一氮掺杂

在众多掺杂类型中,氮掺杂因具有丰富的前驱体源、易实现且掺杂程度高等特点,近年受到了广泛的研究。氮、碳原子尺寸相近,故在氮原子取代碳原子时,对 CNF 骨架结构的破坏程度较小,其稳定性易保持。此外,由于氮原子比碳原子更具电负性,这意味着氮原子的电子云结构更倾向于吸引电子,这使得掺杂后的 CNF 具有更优异的导电性。单一氮掺杂的 CNF 通常采用原位合成法制备,即在制备过程中同时引入碳源和氮源前驱体,通过惰性气氛高温碳化来实现。Li 等<sup>[39]</sup>选用二氰二酰胺(DCDA)作为氮源,不仅提高了 CNF 的氮掺杂水平,还扮演了牺牲性模板的角色,分解后形成了多尺度的纳米孔。研究表明,该氮掺杂电极还表现出高 CO<sub>2</sub> 吸附容量和良好的 CO<sub>2</sub> 电还原性能。Yao 等<sup>[40]</sup>以 ZIF-8 为氮源,将 ZIF-8 与 PAN 共混纺丝,然后经过加热和酸联合处理,制备了一种柔性富氮 CNF。该项研究通过改变 ZIF-8 的含量和煅烧温度控制 CNF 的比表面积和氮含量,其中 PAN/ZIF-8 在 800 °C 下可得到最高的比表面积(559 m<sup>2</sup>/g),电流密度为 0.5 A/g 时比电容高达 302 F/g。可见,碳化温度和前驱体类型对氮掺杂的可控合成至关重要,其中温度会对样品的氮含量、形态和孔道类型产生影响。

#### 4.2.2 多元杂原子共掺杂

杂原子掺杂也会对电极性能产生积极影响。氮(N)掺杂可以通过产生外部缺陷和官能团,提高材料的润湿性和导电性;磷(P)掺杂可以诱导赝电容并提高润湿性;硼(B)掺杂可以通过引入外部半导体性质,改善碳基材料的导电性。这些掺杂都能通过创建大量活性位点,提升材料的电化学性能。且由于多种杂原子的协同作用,多元杂原子共掺杂理论上较单一掺杂更能提高电容性能。Dahal 等<sup>[41]</sup>采用 PAN 和 ZIF-8 纳米粒子混合进行静电纺丝,随后采用硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)处理以维持三维网络结构,再使用三水合硼酸铵(NH<sub>4</sub>HB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O)水溶液处理,并通过碳化实现了 N 和 B 共掺杂。发现所得材料用于超级电容器电极时,能在 0.5 A/g 的电流密度下提供 295 F/g 的高比电容,在 10 000 次充放电循环后保持较高的速率和 94.5% 的电容保留率。Li 等<sup>[42]</sup>同样选用 PAN 和 ZIF-8 共混纺丝得到纳米纤维,不同的是其氮硼掺杂方式,其采用了鞣酸(TA)

涂层作为蚀刻剂和中间体,通过与 1,4-苯二甲硼酸(BDBA)反应,实现了氮硼共掺杂。经过碳化后,得到的柔性 N/B 共掺杂分层多孔 CNF 用作超级电容器的独立电极具有高比电容(1 A/g 电流密度时为 288.2 F/g)和良好的循环稳定性(10 A/g 条件下进行 8 000 次循环后,电容保留率为 96.9%),用此电极组装对称超级电容器具有较高的能量密度和优异的稳定性(10 A/g 条件下进行 8 000 次循环后,电容保留率为 99.7%)。这 2 种不同的氮硼掺杂实现方法导致电极材料性能不同,且可以看出,前者比电容略高,而后者循环稳定性略优,它们都为制备高性能 CNF 电极提供了更多选择。

相比二元杂原子共掺杂,三元杂原子共掺杂在材料的选择上更具挑战性,这主要体现在化学性质调控的难度、性能评估的复杂性以及成本和可行性的考量等方面。三元掺杂的电容性能相比二元和单一掺杂的具有潜在的优势,具体体现在电容性能提升、电化学稳定性改善、多功能性增强及性能优化空间增大等方面。当然,三元掺杂并不总是优于二元掺杂或单一掺杂,具体需根据应用需求,通过细致的材料设计和工艺优化来发挥其优势。

#### 4.3 复合二维过渡金属碳氮化物

层状 MXene 材料是一类具有二维结构的过渡金属碳化物或氮化物,其因独特的层状结构、丰富的表面官能团及优异的导电性和离子插层能力,在电化学储能领域展现出巨大的应用潜力。将 MXene 与 CNF 复合,可显著提升超级电容器的电子传导速度和电容存储空间,同时 MXene 的赝电容特性将进一步增强电极的电化学性能。

Yan 等<sup>[43]</sup>首次将 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 应用于超级电容器电极,其通过静电纺丝和碳化工艺制备了 CNF 电极,比电容达 133.1 F/g。Pathak 等<sup>[44]</sup>以含 MXene(质量分数为 5%)和 PAN(质量分数为 10%)的 DMF 均匀溶液为壳层,以 PMMA 为核层,通过同轴静电纺丝技术纺丝,并在碳化后得到中空 CNF,用于制备柔性自支撑电极,并通过涂覆 PPy 层进一步提升比电容至 477.2 F/g(1 A/g),高效利用了 MXene 纳米片。同样是采用静电纺丝法和碳化法,Hwang 等<sup>[45]</sup>制备了独立的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/CNF 复合电极,并研究了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 尺寸对纤维成形和电化学性能的影响,发现小尺寸 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 的复合电极在

300 mV/s 下比电容为 90 F/g, 是纯 CNF 电极的 2.3 倍。此外, 该复合电极在 10 000 次循环后电容保留率高达 98%, 展现出优异的柔性。MXene 除了提供赝电容外, 还能作为氧化钌 ( $\text{RuO}_x$ ) 的生长模板, 甚至作为催化剂模板。Levitt 等<sup>[46]</sup>将分层后的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene 单个纳米片加入 PAN 纺丝溶液中, 得到了质量分数高达 35% 的 MXene 纳米纤维。然后将该纳米纤维碳化, 得到了 CNF 电极。研究发现, 该电极具有较高的面积电容 ( $205 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ), 几乎是该研究中纯 PAN 基 CNF 的 3 倍。MXene 材料有望成为高性能超级电容器用电极材料, 用于储能领域。

#### 4.4 复合过渡金属化合物

CNF 因高电导率和良好的力学强度而成为理想的导电基底。其与过渡金属化合物 (TMC) 复合后, 可构建高效的电子传输层, 同时, CNF 能够在一定程度上缓冲过渡金属的体积膨胀, 提高材料的循环稳定性。

##### 4.4.1 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物 (TMO) 因高比电容和多变的氧化态、良好的化学和热稳定性、较低的成本, 在超级电容器中表现优异, 但其较差的循环稳定性、纳米颗粒易团聚性和低导电性等限制了其性能的发挥。研究表明, 以 CNF 为基底复合 TMO, 可显著提升电极材料的电化学性能和稳定性。

二氧化钌 ( $\text{RuO}_2$ ) 是最早的赝电容材料之一, 其具有高达  $700 \sim 2\,000 \text{ F}/\text{g}$  的理论比电容和接近金属级别的电导率 ( $105 \text{ S}/\text{cm}$ ), 但其高结晶度限制了比电容的发挥。二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ ) 是另一种典型的赝电容材料。与  $\text{RuO}_2$  相比,  $\text{MnO}_2$  因低成本和优异的电化学性能而被广泛应用, 尽管其电导率较低 ( $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ ), 但理论比电容高达  $1\,350 \text{ F}/\text{g}$ , 且环境友好, 是超级电容器理想的电极材料。例如, Liu 等<sup>[47]</sup>通过静电纺丝制备了 CNF, 并在高锰酸钾溶液中浸泡, 得到表面装饰  $\text{MnO}_2$  纳米须的电极, 发现其比电容为  $83.3 \text{ F}/\text{g}$ , 能量密度为  $84.3 \text{ Wh}/\text{kg}$ 。

此外, 超级电容器中使用的 TMO 还有氧化铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 其具有更高的电导率 ( $10^2 \sim 10^3 \text{ S}/\text{cm}$ )。Pai 等<sup>[48]</sup>在静电纺丝前驱体溶液中加入乙酰乙酮酸铁, 并在碳化后得到嵌入 Fe 纳米颗粒的 CNF。这些颗粒在水电解质系统中可原位转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 电极的循环稳定性显著提高。其他 TMO 还包括氧化钴

( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、氧化镍 ( $\text{NiO}$ )、氧化铜 ( $\text{CuO}$ )、五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 等, 它们也被用于超级电容器的电极材料中。

近年, TMO 因其高比电容和电导率而备受关注。通过结合多种金属氧化物, 可引入费米能级差异并增强氧化物间的协同作用, 进而提高材料的本征电导率和长期稳定性。Jia 等<sup>[49]</sup>通过在纺丝液中添加  $\text{SiO}_2$ , 制备了  $\text{CNF}/\text{SiO}_2$ , 然后在其表面涂覆  $\text{NiO-CoO}$  层, 形成类似花瓣的堆积结构。研究表明,  $\text{SiO}_2$  的添加增强了  $\text{NiO-CoO}/\text{CNF}$  界面的结合力。这种独特的形貌与双金属 TMO 的协同作用显著提升了材料的电化学性能。该电极在  $0.5 \text{ A}/\text{g}$  时比电容达  $518.1 \text{ F}/\text{g}$ 。相比于涂层与复合结构仅在表面发挥作用, 利用前驱体与内部复合更能提高材料的稳定性<sup>[50]</sup>。Allado 等<sup>[51]</sup>通过低电流电沉积法将  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  均匀包裹在 CNF 周围, 形成了多孔形貌。其电极的比电容在  $5 \text{ mV}/\text{s}$  条件下为  $728 \text{ F}/\text{g}$ , 经过 11 000 次循环后电容保留率为 71.8%。

##### 4.4.2 过渡金属硫化物

过渡金属硫化物 (TMS) 因低电负性、高导电性及丰富的氧化还原反应特性成为了超级电容器的理想电极材料, 但它们在充放电过程中易发生电极极化、溶解和粉碎等现象, 导致电容损失显著, 因此近年来, 研究者们通过多种策略优化 TMS 的电化学性能, 包括制备复合材料和调控形貌结构等。Wang 等<sup>[52]</sup>采用静电纺丝法和热硫化法制备  $\text{FeS-CNF}$  电极材料, 发现:  $\text{FeS}$  纳米颗粒均匀附着于 CNF 表面; 电极在电流密度  $2 \text{ A}/\text{g}$  条件下展现出  $502 \text{ F}/\text{g}$  的高比电容, 且经 1 000 次循环后电容保留率为 90%, 其循环稳定性良好。

双金属 TMS 相比单金属 TMS, 前者能提供更高的赝电容。研究者们基于密度泛函理论计算, 揭示了  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  相对于  $\text{NiS}$  和  $\text{CoS}$  的优势, 表明 Ni 和 Co 的协同作用可降低氢氧根的吸附能, 并能在费米能级附近提供更多活性电子, 从而促进电化学反应。因此, 研究者们开发了多种  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  复合材料: Xie 等<sup>[53]</sup>制备了多孔  $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-CNF}$  电极, 其在  $1 \text{ A}/\text{g}$  时比电容为  $757.97 \text{ F}/\text{g}$ , 10 000 次循环后电容保留率为 95.15%。Abdel-Salam 等<sup>[54]</sup>通过水热法制备了  $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-CNF}$ , 其比电容为  $754.4 \text{ F}/\text{g}$  ( $1 \text{ A}/\text{g}$ ), 比电容性能优异。对比可知, 二者比电容相差不大。然而,

Ma 等<sup>[55]</sup>通过静电纺丝和碳化工艺制备了  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  嵌入 CNF 的复合材料,其比电容高达  $1\ 169\ \text{F/g}$  ( $1\ \text{A/g}$ ), $10\ 000$  次循环后电容保留率达  $87.2\%$ 。Tao 等<sup>[56]</sup>在 CNF 上生长  $\text{NiCo}$  硫化物,制备的  $\text{NiCoS}$ -CNF 电极在  $1\ \text{A/g}$  时比电容为  $205\ \text{F/g}$ 。此外,为改善长期充放电过程中 TMS 剥离和电极比电容下降的问题,Zhang 等<sup>[57]</sup>设计了原位硫化技术构建的核壳结构电极  $\text{NiCo/NiCoS}_x$ -CNF,其在  $800\ \text{W/kg}$  时能量密度为  $38.73\ \text{Wh/kg}$ , $8\ 000$  次循环后电容保留率高达  $93.1\%$ 。综上所述,尽管这些研究都使用了相同种类的 TMS 来提升电极材料的电化学性能,但实际所展现出的性能各有差异,究其原因与 TMS 的负载量和尺寸在很大程度上依赖于碳化时的温度及双金属前驱体组分比例,且预氧化工艺和碳化工艺也会影响 CNF 柔性基底的导电性和双电层性能。值得一提的是, $\text{MnMoS}_4$  作为一种多金属 TMS,也被用于柔性超级电容器电极材料。Anand 等<sup>[58]</sup>通过溶剂热处理制备了  $\text{MnMoS}_4$ -CNF,其比电容高达  $1\ 727.9\ \text{F/g}$  ( $1\ \text{A/g}$ ), $6\ 000$  次循环后电容保留率接近  $84\%$ 。

#### 4.5 复合层状双氢氧化物

在赝电容材料中,层状双氢氧化物(LDH)有着独特的二维层状结构和高比表面积,其层状结构由金属氢氧化物片层和阴离子层组成。丰富的结构缺陷使得 LDH 具有较低的活化能,从而促进了离子的快速转移,保障了氧化还原反应的顺利进行。但传统方法制备的 LDH 存在活性位点暴露不足、体积变化大和电阻增加等问题,这限制了离子的有效扩散。因此,需开发一种简单有效的策略来设计 LDH,如由金属有机框架(MOF)衍生的 LDH 因可调的金属中心、大比表面积和可调的孔隙结构等,不仅确保了电荷的快速传输,还提供了更多的暴露于表面的活性位点,用于氧化还原反应。Poudel 等<sup>[59]</sup>将静电纺中空 CNF 置于硝酸镍乙醇溶液中,通过水热法将表面的  $\text{Co-MOF}$  转化为  $\text{NiCo-LDH}$ ,电极性能显著提升。此外,通过调整金属离子类型和物质的量比以及选择合适的阴离子,可精确控制 LDH 的层状结构。如 Yan 等<sup>[60]</sup>通过静电纺丝、碳化和共沉淀法在 CNF 表面生成  $\text{CoNi-LDH}$  纳米片和花状纳米球,并随机紧密覆盖在纤维表面,所得材料展现出优异的电化学性能。由该电极材料组装的非对称超级电容

器比电容达到  $1\ 319.4\ \text{F/g}$ , $10\ 000$  次循环后电容保留率为  $82.2\%$ 。Ma 等<sup>[61]</sup>在前驱体溶液中引入 Ni,制备了含 Ni 的 CNF,并通过水热法将  $\text{NiAl-LDH}$  与 CNF 结合。所得电极在  $1\ \text{A/g}$  时比电容达  $1\ 228.2\ \text{F/g}$ ,经  $80\ 000$  次循环后电容保留率为  $88.6\%$ 。

此外,三元组分的 LDH 的特点在于其能够插入金属阳离子,因此具备高度灵活的离子交换能力,以及可调节的组分和材料结构。Babu 等<sup>[62]</sup>通过水热法在静电纺中空 CNF 上生长  $\text{ZMA-LDH}$  纳米片和赤铁矿纳米棒,以形成一个多维的纳米结构。其中,Zn 的数量显著优化了  $\text{ZMA-LDH}$  的纳米结构、形态和电化学性能。由该电极材料组装的超级电容器,在电流密度为  $1\ \text{mA/cm}^2$  条件下具有  $3\ 437\ \text{F/cm}^2$  的高面积电容和超高的循环稳定性。

#### 4.6 复合金属有机框架

金属有机框架(MOF)是一类具有特殊结构的材料,其由金属离子或簇团与有机配体(有机分子)通过配位键自组装形成。MOF 的结构类似于三维晶体,其中金属离子或簇团充当结构框架的节点,有机配体连接这些节点并形成均匀的网络结构。MOF 通常具有高度可调的孔隙和巨大的比表面积,其中的金属离子在 MOF 中的氧化还原反应提供了优异的赝电容性能,配体促进了框架内的价间电荷转移。几种过渡金属阳离子如  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ ,以及各种有机配体如二羧酸、联吡啶、吡啶-二羧酸、苯 1,4-二羧酸(对苯二甲酸)、三聚甲等,已被用于合成纯金属 MOF,然而它们在储能领域的应用受到了其较差的电导率和自堆积的限制。而将 MOF 与 CNF 复合制备柔性电极恰好有效解决了这一问题。

Kim 等<sup>[34]</sup>通过简单且低成本的方法,在静电纺 PAN 基纳米纤维上原位聚合了均匀的  $\text{ZIF-67 MOF}$ ,实现了  $712\ \text{F/g}$  的高比电容。Singh 等<sup>[63]</sup>利用水热辅助法在 CNF 表面原位生长  $\text{Cu-MOF}$  颗粒,并比较了  $\text{Cu-MOF}$ 、CNF 和  $\text{Cu-MOF@CNF}$  作为超级电容器电极材料的电化学性能,发现在相同的电流密度 ( $1\ \text{A/g}$ ) 条件下, $\text{Cu-MOF@CNF}$  的比电容为  $303.2\ \text{F/g}$ ,较其他 2 种高出许多。

## 5 结论与展望

实际研究中,研究人员常常综合使用上述多种

策略来提升 CNF 基电极电化学性能。本研究从多角度回顾了静电纺 CNF 作为超级电容器电极材料的电化学性能提升策略,如通过设计多孔结构,复合其他高性能材料以及掺杂杂原子等方法,显著提升 CNF 的比表面积、离子传输效率和电极稳定性,进而提高其电容性能和循环寿命。这些策略不仅优化了 CNF 的物理和化学性质,还为超级电容器电极材料的设计提供了新思路。尽管 CNF 在超级电容器电极材料领域的应用取得了显著进展,但在实际应用中,CNF 基电极材料的性能仍有待做进一步的验证。未来,应更多地关注材料在实际设备中的表现,包括长期循环稳定性、倍率性能和环境适应性等,通过不断优化材料设计和制备工艺,探索新型高性能材料,推动 CNF 在下一代超级电容器中发挥重要作用,为可再生能源存储和高效能量转换提供有力支持。



期刊采编平台



中国知网下载

## 参考文献

- [ 1 ] YANG H Q, KOU S Q. Recent advances of flexible electrospun nanofibers-based electrodes for electrochemical supercapacitors: a minireview[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(8): 7811-7831.
- [ 2 ] WANG Y, YOKOTA T, SOMEYA T. Electrospun nanofiber-based soft electronics[J]. *NPG Asia Materials*, 2021, 13: 22.
- [ 3 ] 王程斋, 刘建允, 廖金金, 等. ZnCl<sub>2</sub>/PAN 基静电纺多孔碳纳米纤维电极的制备及其电容脱盐性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2014, 40(5): 527-531.
- [ 4 ] MERCANTE L A, ANDRE R S, FACURE M H M, et al. Recent progress in conductive electrospun materials for flexible electronics: energy, sensing, and electromagnetic shielding applications [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142847.
- [ 5 ] 贺晓亚. 静电纺丝技术应用研究进展[J]. *国际纺织导报*, 2020, 48(4): 12-14.
- [ 6 ] HONG X D, HE J H, DUAN C X, et al. Recent advance in electrochemically activated supercapacitors: activation mechanisms, electrode materials and prospects [ J ]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 209: 115134.
- [ 7 ] ZHANG N S, WANG M Y, QUAN Y, et al. A review of binder-free electrodes for advanced supercapacitors [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, 141: 1-31.
- [ 8 ] 朱建华. 静电纺碳纳米纤维基超级电容器柔性电极的制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- [ 9 ] 吕欢, 李姗姗, 赵岩, 等. 静电纺纳米纤维膜在蛋白质吸附领域的应用进展[J]. *国际纺织导报*, 2022, 50(2): 20-25.
- [ 10 ] MUTHUKUTTY B, SATHISH KUMAR P, LEE D, et al. Multichannel carbon nanofibers: pioneering the future of energy storage [ J ]. *ACS Nano*, 2024, 18 ( 40 ): 27287-27316.
- [ 11 ] MA C, SHENG J, ZHAO Y, et al. Preparation and comparative study of microporous and mesoporous carbon nanofibers as supercapacitor electrodes [ J ]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18 ( 1 ): 699-704.
- [ 12 ] MA C, FAN Q C, DIRICAN M, et al. Rational design of meso-/micro-pores for enhancing ion transportation in highly-porous carbon nanofibers used as electrode for supercapacitors [ J ]. *Applied Surface Science*, 2021, 545: 148933.
- [ 13 ] SUN Y, XUE J J, LI Z W, et al. Rational design of ZIF-8 assimilated hierarchical porous carbon nanofibers as binder-free electrodes for supercapacitors [ J ]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 895: 115471.
- [ 14 ] JIA J, QIN Z H, YANG X Q, et al. Electrospun carbon nanofibers from PAN and a loose medium component of coal as binder-free electrodes for supercapacitors [ J ]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 132: 104233.
- [ 15 ] WANG H, WANG H J, RUAN F T, et al. High-performance all-solid-state supercapacitor electrode materials using freestanding electrospun carbon nanofiber mats of polyacrylonitrile and novolac blends [ J ]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306 ( 6 ): 2100040.
- [ 16 ] YAN S H, TANG C G, YANG Z, et al. Hierarchical porous electrospun carbon nanofibers with nitrogen doping as binder-free electrode for supercapacitor [ J ]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(19): 16247-16259.

- [17] RAZA F, NI X P, WANG J Q, et al. Ultrathin honeycomb-like  $\text{MnO}_2$  on hollow carbon nanofiber networks as binder-free electrode for flexible symmetric all-solid-state supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 30: 101467.
- [18] SUN X W, XU T, BAI J, et al.  $\text{MnO}_2$  nanosheets grown on multichannel carbon nanofibers containing amorphous cobalt oxide as a flexible electrode for supercapacitors [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(12): 8675-8684.
- [19] TOMBOC G M, KIM H. Derivation of both EDLC and pseudocapacitance characteristics based on synergistic mixture of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  and hollow carbon nanofiber: an efficient electrode towards high energy density supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 392-404.
- [20] LI X L, CHEN X Y, ZHAO Y J, et al. Flexible all-solid-state supercapacitors based on an integrated electrode of hollow N-doped carbon nanofibers embedded with graphene nanosheets [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 332: 135398.
- [21] ZHU J H, ZHANG Q, GUO L F, et al. Highly flexible, freestanding supercapacitor electrodes based on hollow hierarchical porous carbon nanofibers bridged by carbon nanotubes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134662.
- [22] HYUN B G, SON H J, JI S, et al. Multi-dimensional carbon nanofibers for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Electroceramics*, 2017, 38(1): 43-50.
- [23] HUANG G F, LI C P, BAI J, et al. Controllable-multichannel carbon nanofibers-based amorphous vanadium as binder-free and conductive-free electrode materials for supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22144-22154.
- [24] ISHITA I, SINGHAL R. Porous multi-channel carbon nanofiber electrodes using discarded polystyrene foam as sacrificial material for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2020, 50(8): 809-820.
- [25] ZHAO C J, SUN N, LI M K, et al. Sn-improving flexible carbon electrode from electrospun nanofibers for a high-performance supercapacitor [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(17): 13467-13475.
- [26] JAVED K, OOLO M, SAVEST N, et al. A review on graphene-based electrospun conductive nanofibers, supercapacitors, anodes, and cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2019, 44(5): 427-443.
- [27] ZHANG R, YAN J W, WANG L, et al. Achieving ion accessibility within graphene films by carbon nanofiber intercalation for high mass loading electrodes in supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 513: 230559.
- [28] WANG J M, HUANG Y, GAO Y, et al. The construction of carbon nanofiber composites modified by graphene/polypyrrole for flexible supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104581.
- [29] SELVARAJ A R, RAJA I S, CHINNADURAI D, et al. Electrospun one dimensional (1D) pseudocapacitive nanorods embedded carbon nanofiber as positrode and graphene wrapped carbon nanofiber as negatrode for enhanced electrochemical energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 46: 103731.
- [30] ZHU J Y, WANG L X, GAN X M, et al. Graphene quantum dot inlaid carbon nanofibers: revealing the edge activity for ultrahigh rate pseudocapacitive energy storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 47: 158-166.
- [31] ZHAO J, ZHU J Y, LI Y T, et al. Graphene quantum dot reinforced electrospun carbon nanofiber fabrics with high surface area for ultrahigh rate supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(10): 11669-11678.
- [32] IQBAL N, WANG X F, AHMED BABAR A, et al. Highly flexible  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$  doped carbon nanofibers for  $\text{CO}_2$  adsorption and supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 476: 87-93.
- [33] HUANG C L, CHIANG L M, SU C A, et al.  $\text{MnO}_2$ /carbon nanotube-embedded carbon nanofibers as core-shell cables for high performing asymmetric flexible supercapacitors [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 103: 142-153.
- [34] KIM T, SUBEDI S, DAHAL B, et al. Homogeneous elongation of N-doped CNTs over nano-fibrillated hollow-carbon-nanofiber: mass and charge balance in asymmetric supercapacitors is no longer problematic [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(20): 2200650.
- [35] YANILMAZ M, DIRICAN M, ASIRI A M, et al. Flexible polyaniline-carbon nanofiber supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019,

- 24: 100766.
- [36] CHEN L, LI D P, CHEN L N, et al. Core-shell structured carbon nanofibers yarn @ polypyrrole @ graphene for high performance all-solid-state fiber supercapacitors[J]. Carbon, 2018, 138: 264-270.
- [37] HU Z R, LI D D, KIM T H, et al. Lignin-based/polypyrrole carbon nanofiber electrode with enhanced electrochemical properties by electrospun method [J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 841956.
- [38] GAO L L, WANG Y, LIU Y Q, et al. Core-shell PPy @ N-doped porous carbon nanofiber-based electrodes for high-property supercapacitors[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 663: 131056.
- [39] LI Q, GUO J N, XU D, et al. Electrospun N-doped porous carbon nanofibers incorporated with NiO nanoparticles as free-standing film electrodes for high-performance supercapacitors and CO<sub>2</sub> capture [J]. Small, 2018, 14(15): 1704203.
- [40] YAO Y C, WU H L, HUANG L, et al. Nitrogen-enriched hierarchically porous carbon nanofiber network as a binder-free electrode for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 606-614.
- [41] DAHAL B, MUKHIYA T, OJHA G P, et al. In-built fabrication of MOF assimilated B/N co-doped 3D porous carbon nanofiber network as a binder-free electrode for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2019, 301: 209-219.
- [42] LI Q, WU M C, ZHAO J, et al. Tannic acid-assisted fabrication of N/B-codoped hierarchical carbon nanofibers from electrospun zeolitic imidazolate frameworks as free-standing electrodes for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(5): 3050-3058.
- [43] YAN W K, BI J Q, WANG W L, et al. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/carbon nanofibers fabricated by electrospinning as electrode material for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(10): 6441-6449.
- [44] PATHAK I, ACHARYA D, CHHETRI K, et al. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene integrated hollow carbon nanofibers with polypyrrole layers for MOF-derived freestanding electrodes of flexible asymmetric supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143388.
- [45] HWANG H, BYUN S, YUK S, et al. High-rate electrospun Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/carbon nanofiber electrodes for flexible supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2021, 556: 149710.
- [46] LEVITT A S, ALHABEB M, HATTER C B, et al. Electrospun MXene/carbon nanofibers as supercapacitor electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(1): 269-277.
- [47] LIU X H, SUN J L, LIU Y F, et al. Electrospun NiO/C nanofibers as electrode materials for hybrid supercapacitors with superior electrochemical performance [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(38): 16985-16995.
- [48] PAI R, SINGH A, SIMOTWO S, et al. *In situ* grown iron oxides on carbon nanofibers as freestanding anodes in aqueous supercapacitors [J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(6): 1701116.
- [49] JIA J, QIN Z H, YANG X Q, et al. SiO<sub>2</sub> anchored stacked-petal structure CoO-NiO/CNF as electrodes for high-rate-performance supercapacitors[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 134: 109786.
- [50] MOHAMMADPOUR-HARATBAR A, KIAERAD P, MAZINANI S, et al. Bimetallic nickel-cobalt oxide nanoparticle/electrospun carbon nanofiber composites: preparation and application for supercapacitor electrode [J]. Ceramics International, 2022, 48(7): 10015-10023.
- [51] ALLADO K, LIU M X, JAYAPALAN A, et al. Binary MnO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> metal oxides wrapped on superaligned electrospun carbon nanofibers as binder free supercapacitor electrodes [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(9): 8396-8405.
- [52] WANG Z, LIU C, SHI G F, et al. Preparation and electrochemical properties of electrospun FeS/carbon nanofiber composites [J]. Ionics, 2020, 26(6): 3051-3060.
- [53] XIE F, ZHU H X, QU Y R, et al. Promoted OH<sup>-</sup> adsorption and electron-transfer kinetics by electrospinning mono-disperse NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocrystals within porous CNFs for solid asymmetric supercapacitors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 657: 63-74.
- [54] ABDEL-SALAM A I, ATTIA S Y, MOHAMED S G, et al. Designing a hierarchical structure of nickel-cobalt-sulfide decorated on electrospun N-doped carbon nanofiber as an efficient electrode material for hybrid supercapacitors [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023,

- 48(14): 5463-5477.
- [55] MA Z Q, SUN Z Q, JIANG H, et al. Nanoporous electrospun NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> embedded in carbon fiber as an excellent electrode for high-rate supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2020, 533: 147521.
- [56] TAO B F, YANG W S, ZHOU M, et al. Designing a carbon nanofiber-encapsulated iron carbide anode and nickel-cobalt sulfide-decorated carbon nanofiber cathode for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 621: 139-148.
- [57] ZHANG Z Y, WANG J, ZHU Z Y, et al. Scalable *in situ* formation of amorphous NiCoS<sub>x</sub> nanosheets on porous carbon-based nanofibers for asymmetric supercapacitors [J]. Science China Materials, 2023, 66(9): 3484-3492.
- [58] ANAND S, CHOUDHURY A. MnMoS<sub>4</sub> anchored at carbon nanofiber as a flexible electrode for solid-state asymmetric supercapacitor device [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 299: 127517.
- [59] POUDEL M B, KIM A A, LOHANI P C, et al. Assembling zinc cobalt hydroxide/ternary sulfides heterostructure and iron oxide nanorods on three-dimensional hollow porous carbon nanofiber as high energy density hybrid supercapacitor [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 60: 106713.
- [60] YAN C X, JIA S, WEI J, et al. Efficient dual conductive network based on layered double hydroxide nanospheres and nanosheets anchored in N-carbon nanofibers for asymmetric supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 930: 167332.
- [61] MA Q, HAN X X, CUI J L, et al. Ni embedded carbon nanofibers/Ni-Al LDHs with multicomponent synergy for hybrid supercapacitor electrodes [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 649: 129270.
- [62] BABU P, JOO K. Confinement of Zn-Mg-Al-layered double hydroxide and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods on hollow porous carbon nanofibers; a free-standing electrode for solid-state symmetric supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132345.
- [63] SINGH M, GUPTA A, SAHARAN P, et al. Rational designed Cu-MOF @ 1D carbon nanofibers as free-standing and flexible electrode for robust electrochemical energy storage [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 67: 107617.

## 欢迎订阅 2026 年《上海纺织科技》

《上海纺织科技》创刊于 1973 年,是由上海市纺织科学研究院主办的综合性纺织技术类期刊,国内外公开发刊,已连续九届(1992、1996、2000、2004、2008、2011、2014、2017、2020 年)被评为全国中文核心期刊,为中国科技核心期刊,以及 RCCSE 中国核心学术期刊,并入选《世界期刊影响力指数(WJCI)报告(2024 科技版)》和《纺织领域高质量科技期刊分级目录(2025 版)》。

五十多年来,《上海纺织科技》一直遵循“面向经济发展、加强科技交流、传播新兴技术、促进行业发展”的办刊宗旨,及时传播、普及、推广纺织学科的前沿技术,报道业界的最新动态,并针对企业生产,产品开发与管理提供思路、方法和实用技术。重点报道覆盖整个纺织产业链的新技术、新工艺、新设备、新产品以及管理、经营新理念。“导向性、知识性、实用性”是《上海纺织科技》的报道特色,期刊在全国纺织企事业单位拥有广泛的读者群。

《上海纺织科技》现已被“中国期刊全文数据库”“中国科技论文统计源期刊”“中国学术期刊综合评价数据库”“万方数据资源系统-数字化期刊群”“中国科技期刊精品数据库”,以及美国“乌利希国

际期刊指南”和“EBSCO 学术数据库”等多家数据库收录。

《上海纺织科技》国际标准连续出版物号为 ISSN 1001-2044、国内统一刊号为 CN31-1272/TS。月刊,每期定价 20 元,全年 240 元,每月 18 日出版。

邮政局订阅

本刊邮发代号 4-397,请广大读者到当地邮政局咨询订阅。

编辑部订阅

请读者通过电话或邮件向本刊编辑部直接订阅。

地址:上海市平凉路 988 号《上海纺织科技》编辑部  
邮编:200082

电话:021-55211341, 021-55210011-373

在线投稿系统:<http://sfk.cbpt.cnki.net>

邮箱:shfzkjtg@126.com

微信公众号:“上海纺织科技”

收款单位:上海市纺织科学研究院有限公司

开户银行:中国银行上海市杨浦支行营业部

账号:435159252974