无机插层材料在电化学能量存储与转换领域的研究进展

邵明飞, 卫敏*, 段雪

化工资源有效利用国家重点实验室; 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: weimin@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2014-02-26; 接受日期: 2014-03-14; 网络版发表日期: 2015-01-19

doi: 10.1360/N032014-00056

摘要 由于全球能源和环境危机的不断加剧, 清洁高效能源的研究和应用引起了人们的极大关注. 层状双金属氢氧化物 LDHs 是一类典型的阴离子黏土材料, 由于其电化学活性高、稳定、价廉, 近年来被广泛用于电化学传感器、超级电容器、锂离子电池和燃料电池等领域. 本文详细介绍了插层材料 LDHs 的材料设计、可控制备及其在电化学能量存储与转换领域的研究进展, 并进一步讨论了 LDHs 材料在该领域面临的挑战和发展趋势.

关键词

插层材料
电化学
能量存储与转换

1 引言

随着全球环境和能源危机的不断加剧, 清洁高效能源(如氢能、新型染料电池、超级电容器等)的研究和应用面临前所未有的机遇和挑战. 在能量的存储与转换过程中, 新材料的研究和开发是实现这一过程的必经之路. 层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种具有超分子结构的阴离子插层材料, 其结构通式为: $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$. 其中 M^{2+} 为二价金属离子(如 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 等), M^{3+} 为三价金属离子(如 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等), x 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比值, A^{n-} 代表层间阴离子. 由于其独特的超分子层状结构, 层板金属离子种类、比例的可调控性和层间阴离子可交换性, 其在催化、吸附、药物载体、多功能添加剂、光学材料和能量存储与转化等领域具有重要的应用价值^[1-6].

研究者利用 LDHs 插层材料的特点, 通过多种设计与合成方法, 实现了 LDHs 在电极表面的有效组装^[7-10]. 近年来, 该类材料在电化学能量存储与转换

领域已经引起了广泛的关注和研究兴趣. LDHs 层板金属元素种类可调, 含过渡金属离子的 LDHs 材料(如 Ni, Co, Fe, Mn 等)能够发生氧化还原反应, 是其电催化反应的基础. 利用 LDHs 的主客体相互作用和拓扑转变可以实现衍生电化学活性材料的制备. 此外, 由于 LDHs 独特的层状结构和较大的比表面积, 有利于分子在 LDHs 表面的吸附与催化反应的发生. LDHs 除了自身可以作为电活性物质外, 还可以作为电活性物种(如生物酶和贵金属纳米颗粒等)的载体, 为电化学反应提供合适的场所和微环境, 保障反应高效进行. 然而, 传统的合成方法和技术手段制备的 LDHs 颗粒较大且易于聚集, 降低了 LDHs 的电化学活性和稳定性. 因此, 如何在纳米尺度下更加合理、有效地研究 LDHs 类材料的可控制备和电化学性质, 成为该研究领域的重点和难点问题.

本文综述了 LDHs 插层材料在电化学能量存储与转化领域的研究进展, 分两部分探讨了 LDHs 类材料的组成、尺寸和微观结构对其电化学性质的影响: (1) LDHs 插层材料在电化学储能领域的应用, 包括超级电容器和锂离子电池, 讨论了 LDHs 组成、微观

结构及其复合材料对电化学能量存储性质的影响; (2) LDHs 类材料在电催化、光电化学催化等能量转化体系中的研究进展, 讨论了 LDHs 组成和结构的精细调控与其电、光电化学催化性能的关系. 最后, 对该领域的发展进行了展望和论述.

2 LDHs 电化学储能材料

2.1 超级电容器

超级电容器由于其充放电速率快、能量密度高、循环稳定时间长等优势, 在移动通讯、信息技术、航空航天、国防科技等领域均有重要的应用价值. 超级电容器按照储能机理的不同可分为双电层电容和赝电容两大类. 常用的超级电容器材料主要包括: 碳基材料、过渡金属氧化物及氢氧化物、导电聚合物等^[11,12]. 与双电层电容材料相比, 赝电容材料具有比电容和能量密度高等优点. 含过渡金属元素的 LDHs 插层材料是一类重要的赝电容材料, 由于其电化学活性高、稳定、价廉, 近年来受到广泛关注. 但是, 该类材料存在导电性差、纳米粒子易于聚集等缺点, 从而导致活性组分利用率和功率密度较低. 为了解决以上问题, 多级结构 LDHs 及其复合材料的构筑成为人们关注的焦点, 并取得了一定的研究进展, 为新型电化学储能材料的研究和应用提供了新思路 and 基础.

2.1.1 多级结构 LDHs 超级电容器

LDHs 具有层板金属元素处于原子级分布、种类和比例可调的优点, 为研究和拓展新型超级电容器材料提供了重要的理论和材料基础. 早期的研究主要集中于 LDHs 粉体材料, 易于聚集的特点极大限制了充放电性能. 如 NiAl-LDH 在 0.4 A/g 的电流密度下比电容只有 140 F/g^[13], CoAl-LDH 在 2 A/g 的电流密度下比电容为 145 F/g^[14]. 近年来, 纳米材料的迅猛发展为超级电容器领域提供了新的研究思路, 通过微观、介观、宏观的多尺度、有序的多级结构材料的构筑, 不但能够实现电化学材料和电解液的充分接触, 提高活性物种的充分利用, 而且加快了电子的传递速率, 提高了反应的动力学过程, 为高性能超级电容器的设计提供了基础.

LDHs 多级结构材料的设计合成及其超级电容器性质研究取得了一定的研究进展. Wang 课题组^[15]利用原位生长的方法制备了泡沫镍上负载 NiAl-LDH

的复合材料, 由于泡沫镍载体和电活性 LDHs 之间具有较大的接触面积, 其在 10 mA/cm² 的充电密度下比电容达到了 701 F/g, 同时也具有很好的充放电稳定性. Hu 课题组^[16]以聚乙二醇为结构导向剂, 利用共沉淀的方法制备了多孔的 CoNi-LDH. 由于该类材料具有丰富的介孔结构, 使其具有高的比电容(1809 F/g)和良好的稳定性, 在 10 A/g 的电流密度下循环充放电 1000 次, 仍能保持 90.2% 的比电容. 此外, 2008 年 Gupta 课题组^[17]在不锈钢片上利用电沉积的方法制备的 CoNi-LDH, 在 1 mol/L KOH 溶液中电容量达到 2104 F/g, 这也是当时文献报道的 LDHs 类材料所能达到的最大数值. 近年来研究发现, 三维核壳结构、空心结构的 LDHs 有利于提高 LDHs 的分散性和活性位的暴露; 特别是空心状的 LDHs 纳米微球, 由于质量轻、比表面大、活性位丰富等优势在新型超级电容器等方面具有很大的应用价值. 2012 年本课题组^[18]设计合成了一种内部结构可调的 LDHs 微球(图 1), 在电化学电容性能上表现出优异的效果. 而且, 通过 LDHs 微球由实心到蛋黄式再到空心结构的调变, 发现 LDHs 的微观结构对其电化学性质具有显著影响. LDHs 空心微球具有更好的氧化还原活性, 其比电容达到 703 F/g, 远大于蛋黄式(416 F/g)、核壳式(360 F/g)以及粉体 LDHs 的电容量(117 F/g) (图 2). 同时, 空心微球具有较好的比率特性, 当充放电电流密度由 2 A/g 增加到 25 A/g 时, 电容量保持 75%, 而蛋黄式为 65.5%, 核壳式为 48.1%. 空心微球这种优异的电容性质得益于大的比表面积使得其活性位充分暴露, 同时合适的孔道结构有利于电子和电解质的快速传输.

2.1.2 LDHs/碳材料超级电容器

近年来, 轻型、可延展、便携式储能器件引起了人们的广泛关注. 对于构筑优良的柔性电容器器件, 具有突出机械性能、大电容量的自支撑电极材料至关重要. 目前, 主要的材料集中于碳纳米管、石墨烯、碳纤维等碳材料基元, 其导电性和机械性能优异, 并且可以提供电化学双层电容行为. 但是, 碳材料比表面较小、易团聚, 严重限制了其进一步发展. 另外, 目前柔性电容器的能量密度在商业化应用中还不足以提供充足的电力支持, 尚不能替代锂电池在当今工业中的地位.

碳材料本身是一种双电层电容材料^[11,19], 而且

图 1 内部结构可调的 $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$ 微球的电镜图. (a, e) $\text{SiO}_2/\text{AlOOH}$; (b, f) 核壳式 SiO_2/LDHs 微球; (c, g) 蛋黄式 SiO_2/LDHs 微球; (d, h) 空心式 LDHs 微球^[18]

图 2 内部结构可调的 $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$ 微球的电化学性质: (A) 循环伏安曲线; (B) 放电曲线; (C) 比电容量曲线; (D) 交流阻抗谱^[18]

还可以作为过渡金属氧化物、氢氧化物以及导电聚合物的载体^[20]. 但是, 碳材料在充放电过程中容易发生溶胀和收缩, 导致从电极表面机械脱落, 这极大限制了碳材料在能量存储领域的应用. 为了解决这一问题, 实现碳材料和赝电容材料之间的化学接触是有

效的途径之一. 碳材料经修饰后, 表面可带有负电基团(如羟基), 经共沉淀可以实现碳材料和 LDHs 复合材料的制备. Frackowiak 课题组^[21]通过这一方法成功实现了活性炭表面负载 LDHs, 显著提高了比电容. 这是由于活性炭具有好的导电性, 能够快速传递

LDHs 氧化还原产生的电子; 此外, 活性炭高的比表面积和丰富的孔道结构也为电极反应的发生提供了良好的环境. Xia 课题组^[22]将 CoAl-LDH 和活性炭复合后, 在高电位窗口 0.9~1.5 V 下实现有效的充放电, 其比电容达到 77 F/g, 能量密度为 15.5 W h/kg. 除了无定形炭材料, 一维结构的碳纤维也是一类优良的超级电容器材料和载体. 本课题组^[23]在高导电性的碳纤维上原位生长 LDHs, 并进一步通过原位还原沉积方法负载和锚定 MnO_2 纳米线, 得到了一种新颖的多级复合结构材料(MnO_2 /LDH/CFs, 图 3(A, B)). 电活性 LDHs 和 MnO_2 同时贡献赝电容行为, 碳纤维作为一维集流体保证了电子/离子的传输. 该整体式的电极结构提高了电子充放电能力和循环稳定性. 本课题组^[24]进一步通过原位生长手段将高电容活性的 NiMn-LDH 嫁接到碳纳米管(CNT)表面, 构筑了一种有序的三维多级结构材料(图 3(C)), 将其进一步组装成电容器, 比容量高达 2960 F/g (电流密度为 1.5 A/g) (图 4). 该结构中高比表面积的 NiMn-LDH 纳米片保证了充分快速的赝电容反应; 碳纳米管组成的柔韧网络促进了电荷的快速传递, 同时可以缓冲 LDHs 充放电过程中发生的体积变化. 将该材料应用于柔性电容器, 表现出优异的电荷储存能力(能量密度达到 88.3 W h/kg)及循环能力.

石墨烯作为一种原子级厚度的二维层状材料, 具有比表面积大、导电性和机械性能优异等特点, 在纳米电子器件、传感器、电池、电容器和储氢等领域具有重要的应用价值^[25]. 在超级电容器领域, 它不仅是一种良好的双电层电容材料, 而且还可以作为过渡金属氧化物等赝电容材料的载体和电子传输通道. 以石墨烯为基础制备的超级电容器复合材料已经展现出良好的性能优势. Wang 课题组^[26]采用水热合成法制备了石墨烯/NiAl-LDH 复合材料(图 5(A)), 其最大比电容达到 781.5 F/g; 循环充放电 200 次后, 其比电容增加了 22.56%. 这说明石墨烯和 LDHs 之间具有一定的协同作用, 归因于 LDHs 电化学活性和石墨烯导电性的有效结合, 使得氧化还原反应的电子能够在电极之间迅速传递. 除了水热合成法, 基于静电作用的自组合法也能实现层状石墨烯和 LDHs 的有序复合. Jin 课题组^[27]将带负电的氧化石墨烯和带正电的 LDHs 胶体溶液混合, 获得了 CoAl-LDH/氧化石墨烯复合材料(图 5(B)). 该复合材料比电容达到 1031 F/g (电流密度: 1 A/g); 循环 6000 次后, 其电容量几乎没有变化. 三维电极材料的构筑对提高电容性质具有重要意义. 最近报道了 LDHs/碳纳米管/石墨烯三元多级结构复合材料^[28], 由于独特的三维结构, 其具有更高的比电容和更好的稳定性.

图 3 (A, B) MnO_2 /LDHs/CFs 的制备示意图和电镜图^[23]; (C) NiMn-LDH/CNT 的电镜图^[24]

图 4 NiMn-LDH/CNT 超级电容器的组装和充放电性能测试^[24] 图 5 (A) 石墨烯/NiAl-LDH 纳米复合材料的制备过程示意图^[26]; (B) 石墨烯/CoAl-LDH 复合材料的制备过程示意图^[27]

2.1.3 LDHs/导电聚合物复合材料

赝电容材料虽然比电容高,但在实际应用中存在很多不足,如易于聚集、导电性差,从而限制了其在该领域的发展.一个有效的手段是将赝电容材料固定到特定的导电载体,以提高导电性和比表面积,而导电聚合物就是一个很好的选择.2013 年本课题组^[29]在柔性导电基底上构筑了 CoAl-LDH 纳米片阵列,进一步采用电化学沉积法将聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)沉积到 LDHs 表面,得到了 LDH@PEDOT 核壳结构纳米片阵列材料,其表现出高容量、高能量密度及良好的循环稳定性(图 6).此外,由于基底柔性可折叠,该类电极材料在柔性能量存储器件领域表现出潜在的应用前景.

2.2 锂离子电池

随着能源需求日益增长以及化石资源消耗带来的巨大环境压力,开发新能源已成为世界各国的战略定位与战略需求.新能源及新能源汽车已作为我国规划列入七大战略性新兴产业.可充放电电池能够实现化学能和电能之间的可逆转化,其中锂离子电池由于高的能量密度和工作电压、无记忆效应和低自放电等优点,从微器件到大型电动装置都有着重要的应用价值,一直是人们关注和研究的热点问题.当前基于石墨为负极,钴酸锂为正极的商业化锂离子电池成本较高,稳定性不甚令人满意,而且存在二次污染.因此,新材料的研究和开发对该领域的可持续发展具有重要意义.

图 6 (A) CoAl-LDH/PEDOT 核壳结构纳米阵列的制备示意图; (B) CoAl-LDH/PEDOT 纳米阵列的放电曲线和比电容量^[29]

LDHs 作为一种层状超分子类材料, 层板元素分布均匀, 且元素种类和比例可调, 通过高温处理可以实现氢氧化物到复合金属氧化物和尖晶石类化合物的拓扑转变, 是实现金属氧化物可控制备的重要前体. 这种以 LDHs 为前体制备的尖晶石类化合物颗粒较小且尺寸分布均匀, 具有较好的电化学性质. Yang 课题组^[30]以 $\text{NiFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -LDH 为前体, 在 700°C 下焙烧 3 h 制备了 NiFe_2O_4 尖晶石, 其初始能量密度为 1239 mA h/g , 稳定后达到 701 mA h/g . 同样, 金属元素和尺寸分布均匀的金属氧化物同样可以用该类方法实现可控制备, 并表现出了较好的锂离子充放电性能^[31]. 除了传统的颗粒状材料, 具有特殊纳米结构的 LDHs 类材料近年来也有较多的报道. Huang 课题组^[8]首先在合金上制备了 CoFe -LDH 纳米片阵列, 通过焙烧得到了复合金属氧化物纳米片阵列, 最后负载碳材料, 获得的复合纳米阵列作为锂离子电池正极材料具有更高的能量密度和稳定性.

LDHs 类材料除了作为制备过渡金属氧化物的前体, 由于独特的层板限域效应, 还可以作为微反应器和催化剂制备一些特殊纳米复合材料. Zhang 课题组^[32]用 LDHs 作催化剂, 利用化学气相沉积的方法制备了直径为 $40\text{--}60 \text{ nm}$ 的人字形碳纳米纤维, 通过改变催化剂的组成和焙烧温度调控纳米纤维的直径和比表面积(图 7). 将该碳纳米纤维应用于锂离子电池负极材料, 其比电容达到了 330 mA h/g . Yang 课题组^[33]采用 LDHs 前体法, 经高温处理碳源分子在二维

限域空间的生长, 从而制备了长度约为 1 nm , 直径约为 20 nm 的碳纳米环(图 8). 将碳纳米环应用于锂离子电池负极材料, 表现出优异的储锂性能: 充放电电流密度为 0.4 A/g 时, 循环 100 次, 质量比容量为 1263 mA h/g . 与第二次放电比容量相比, 其容量保持率为 100%; 电流密度为 1、4.8、15 和 45 A/g 时, 质量比容量分别为 1216、939、758 和 508 mA h/g , 容量保持率分别为 98%、76%、61% 和 41%. 因此, LDHs 类材料不仅是一类性能优异的锂离子电池材料, 同时也是制备其他锂电材料的催化剂.

3 LDHs 用于电化学能量转换材料

3.1 析氧与氧气还原反应

析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)是从水的氧化实现氧气析出的反应, 它同时也是很多重要的能量转化与存储的过程反应, 如水分解和可充放电的金属-空气电池. 析氧反应过程需要高效催化剂的参与, 其中, IrO_2 和 RuO_2 分别是在酸性和碱性条件下最有效的 OER 催化剂之一^[34,35]. 但是, 这两种贵金属催化剂的成本较高, 而且稳定性也不理想. 当前, 很多工作都集中在开发具有高活性、高稳定性和低成本的催化剂, 如过渡金属氧化物和钙钛矿类材料^[36,37]. 2013 年, Dai 课题组^[38]研究发现, NiFe -LDH 和碳纳米管的复合物可以作为一种高效的非贵金属 OER 催化剂, 其催化活性和稳定性均超过商用的贵

图 7 (A) 以 NiAl -LDH 为催化剂制备的人字形碳纳米纤维的电镜照片; (B) 碳纳米纤维作为锂离子电池正极材料的性能评价^[32]

图8 (A) 以 LDHs 为“微反应器”和催化剂制备碳纳米环的示意图; (B) 碳纳米环在锂离子嵌入和脱出前后的透射电镜照片和形貌变化示意图^[33]

金属 Ir 类催化剂(图 9). 由于 LDHs 纳米片和碳纳米管之间的相互交错和作用, 该催化剂兼具 NiFe-LDH 电催化分解水的高活性和碳纳米管的导电性, 从而保证了 OER 反应的高效进行. 同年, Asefa 课题组^[39]研究发现, ZnCo-LDH 不但具有高效的电催化水氧化的能力, 而且也能实现醇类化合物的电催化氧化(图 10). 在 OER 反应方面, ZnCo-LDH 具有比钴氧化物和氢氧化物更低的过电位; 此外, ZnCo-LDH 对于醇到酮的转化具有很好的活性和选择性.

除了析氧反应, 氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)在新能源技术领域也具有重要的意义. 铂基材料是最高效的氧还原反应催化剂之一, 但是高成本、低稳定性制约了其实际应用^[40-42]. 近年来, 研究发现, LDHs 类材料可以作为高效、稳定的氧还原反应的催化剂或催化剂前体. Tadanaga 课题组^[43]研究了不同元素组成的 LDHs 在碱性条件下催化氧还

原的行为, 发现含过渡金属离子的 NiAl-LDH 的催化活性明显优于 MgAl-LDH. 不仅过渡金属 LDHs 可以作为催化剂, 其焙烧产物复合金属氧化物或尖晶石也具有高的催化活性^[44-46]. 以 CoFe-LDH 为前体制备的 Co/CoO/CoFe₂O₄ 复合材料能够显著提高非贵金属催化剂的氧还原反应活性^[44]; 而以 CoMn-LDH 为前体制备的 Co₃O₄/Co₂MnO₄ 复合材料兼具催化氧还原反应和析氧反应的功能^[45].

3.2 光电催化分解水

近年来, 纳米结构金属氧化物材料在光电化学(photoelectrochemical, PEC)分解水领域引起了强烈关注, 对实现太阳能到化学能的转化具有重要意义. 但是, 如何抑制光生载流子的复合以及促进水分解动力学是亟待解决的问题. 2013 年, 本课题组^[47]利用电合成方法实现了 LDHs 材料在 ZnO 半导体纳米棒上的沉积, 得到了一种有序的 ZnO/LDHs 核壳式纳米阵

图 9 (A) NiFe-LDH/CNT 的电镜照片(a~c)、XRD (d)和结构示意图(e); (B) NiFe-LDH/CNT 的 OER 性能评价曲线^[38]

图 10 (A) ZnCo-LDH 的 OER 性能评价; (B) ZnCo-LDH 电催化氧化醇类化合物的转化率和选择性^[39]

列材料(图 11). 该结构中, ZnO 纳米棒核能够有效利用太阳能产生电子和空穴, 实现水的光催化分解, 壳层 LDHs 作为助催化剂加速了水分解速率. 此外, 多级的纳米结构为电子和电解质溶液的传输提供了有效通道. 因此, 光催化剂和助催化剂的偶合显著提升了其光电化学分解水的能力(图 12). 研究表明, 沉积 LDHs 后在光照下的电流强度显著增加, 在 0.5 V 时的光电流 (1.5 mA/cm^2) 是单纯氧化锌阵列 (0.5 mA/cm^2) 的 3 倍. 说明 LDHs 能够很好地促进水分解, $I-T$ 曲线进一步证明了这种变化趋势. 交流阻抗谱研究表明, 沉积 LDHs 后, 电阻变小, 说明 LDHs 的引入增强了电极的导电性, 有利于光生载流子的快速分离和传递. 由于二者的协同效应, LDHs 作为助催化剂, 半导体金属氧化物作为光催化剂的复合材料

在光电催化分解水领域具有潜在的应用价值.

3.3 醇的催化氧化

直接乙醇燃料电池由于其毒性低、能量密度高和易操作的特点, 近年来在能量转换领域引起了广泛关注. 传统的铂基材料催化剂成本高、易毒化, 严重限制了其进一步的实际应用. 相对于铂, 有着较低成本和不易毒化特点的钯基催化剂成为有前景的新一代乙醇电催化剂材料^[48,49]. 然而, 传统浸渍-焙烧法得到的催化剂颗粒易于发生团聚和迁移, 从而极大降低了催化剂的活性和寿命. 因此, 实现钯纳米颗粒的有效负载和分散具有重要意义. 2013 年, 本课题组^[50]设计并构筑了一种钯基异质结构材料: 首先在导电基底 ITO 表面构筑 CoAl-LDH 纳米墙结构

图 11 ZnO/LDHs 复合材料的形貌和结构表征: 电镜图、元素分析和 XRD 曲线^[47]

图 12 ZnO/LDHs 复合材料的光电化学分解水性能测试^[47]

(LDH-NWs), 再利用原位自发氧化还原方法负载钯纳米颗粒(Pd NPs) (图 13). CoAl-LDH 纳米墙充当体系还原剂和三维结构骨架作用. 得益于高度暴露的钯活性位点和界面的化学键合作用, 该 Pd/LDH-

NWs 电催化剂表现出良好的乙醇电催化作用, 优于商业化的 Pd/C 催化剂. DFT 模拟计算进一步揭示了 Pd 和 LDHs 之间的协同作用. 本工作提出了利用结构化的 LDHs 无机载体提高贵金属电催化性能的新途径.

图 13 LDHs 纳米片阵列负载 Pd 纳米颗粒的透射电镜照片^[49]

LDHs 除了可以作为贵金属催化剂的分散介质和提供助催化性能, 由于层板金属元素种类可调, 可以通过筛选合适的层板金属元素实现其对乙醇的电催化氧化^[51]. 2013 年本课题组^[52]通过表面活性剂作为软模板, 实现了一类含铁 LDHs 多级结构微球的可控

制备, 通过改变表面活性剂的添加量实现了 LDHs 微球由实心到空心的调变(图 14). 研究发现, 空心微球对乙醇具有最高的电催化活性. 空心微球比蛋黄式和实心微球具有更丰富的介孔结构(2~5 nm)和更大的比表面积(空心微球 213.6 m²/g). 这说明在电催化方面空心微球更利于活性位的暴露和电解质溶液的接触与传递. 图 15 可以看出, 不同结构的 LDHs 微球均在 0.3 和 0 V 出现一对氧化还原峰, 这归因于 Fe²⁺/Fe³⁺在 OH⁻存在下发生的氧化还原反应. 加入 1 mol/L 的乙醇后, MgFe-LDH 颗粒对乙醇没有表现出电催化氧化作用, 但是 MgFe-LDH 纳米微球却在约 0.45 V 处有新的乙醇氧化峰出现, 空心微球的电催化乙醇氧化的效果最好, 氧化电流为 1.14 mA/cm², 约为蛋黄式微球的 2 倍(0.53 mA/cm²), 为实心微球的 4 倍(0.32 mA/cm²). 空心微球高的比表面积使得催化活性位充分暴露, 丰富的孔道结构促进了反应底物的扩散, 因此具有最优异的催化性能.

4 结论和展望

近年来, LDHs 类材料在电化学能量存储与转换领域的研究已经取得了一定的进展, 不同种类和不

图 14 内部结构可调的 MgFe-LDH 微球的电镜照片^[51]

图 15 内部结构可调的 MgFe-LDH 微球的电催化乙醇的活性和稳定性^[51]

同功能的 LDHs 电极材料相继被报道. 利用过渡金属 LDHs 自身的氧化还原活性, 其可以作为电化学能量存储材料; 层板的可变价金属离子具有高效的电催化性质, 能够实现对一些分子的催化氧化或还原. 基于 LDHs 的复合材料具有更优异的物理化学性质, 有利于实现协同电催化. 此外, 除了对 LDHs 电极材料组成的调控, 其微纳结构对电化学活性具有重要影响: 高的比表面积和丰富的孔结构能够显著提高其能量存储与转化性能. 因此, LDHs 作为电极材料具有很大的发展空间, 通过对组成、结构、形貌的调变, 能够实现其电化学能量存储与转换功能的强化. 然而, 由于影响 LDHs 材料电化学性质的因素很多, 针对不同的功能体系, 实现该类材料的功能强化仍然是一个具有挑战的难题. 考虑到实际应用, 围绕 LDHs 的组成、尺寸以及微观形貌等因素, 实现基于 LDHs 材料的设计、获得以 LDHs 为基础的复合材料也是值得关注的焦点. 相对于传统的粉体材料, LDHs 多级结构材料由于独特的结构、组成、形貌和

表面性质, 在电化学能量存储与转换领域表现出了高活性、高能量密度及良好的循环稳定性等优势. 但是, 如何实现结构有序、功能强化的 LDHs 多级结构材料构筑, 获得更高效、稳定的电化学性能仍是亟待解决的问题. 此外, LDHs 层板元素与层间客体对其电化学性能的影响以及电催化剂与助催化剂之间的协同效应仍需进一步深入研究; 对光能、电能到化学能转化的途径、原理和方法需要进一步认识和探索, 从而为材料的设计和构筑提供理论依据.

因此, 通过系统的实验设计, 不断优化 LDHs 及其复合材料的制备技术, 采用先进的测试表征手段和计算化学方法研究电子转移与表面电化学反应的机理, 探索该类材料设计与制备的理论基础、揭示材料结构与电化学性能的关联仍然是当前研究的难点和重点. 相信随着纳米科技的高速发展, 借助于一些新的表征手段, 将有效促进 LDHs 材料的合成、电化学储能与能量转换机理的深入理解, 推动该类材料在清洁能源和可持续发展中的应用.

致谢 本工作得到国家重大科学研究计划(2014CB932102)、国家自然科学基金和北京市自然科学基金(2132043)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Li L, Feng YJ, Li YS, Zhao WR, Shi JL. Fe₃O₄ core/layered double hydroxide shell nanocomposite: versatile magnetic matrix for anionic functional materials. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5888–5892
- 2 Goh KH, Lim TT, Dong ZL. Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide with nitrate intercalation. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2537–2543
- 3 Wei M, Pu M, Guo J, Han JB, Li F, He J, Evans DG, Duan X. Intercalation of l-dopa into layered double hydroxides: enhancement of both chemical and stereochemical stabilities of a drug through host-guest interactions. *Chem Mater*, 2008, 20: 5169–5180
- 4 Purohit PJ, Huacuja-Sanchez JE, Wang DY, Emmerling F, Thunemann A, Heinrich G, Schonhals A. Structure property relationships of nanocomposites based on polypropylene and layered double hydroxides. *Macromolecules*, 2011, 44: 4342–4354
- 5 Yan DP, Lu J, Wei M, Han JB, Ma J, Li F, Evans DG, Duan X. Ordered poly(*p*-phenylene)/layered double hydroxide ultrathin films with blue luminescence by layer-by-layer assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 121: 3119–3122
- 6 Zhao MQ, Zhang Q, Huang JQ, Wei F. Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides-properties, synthesis, and applications. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 675–694
- 7 Zhao JW, Kong XG, Shi WY, Shao MF, Han JB, Wei M, Evans DG, Duan X. Self-assembly of layered double hydroxide nanosheets/Au nanoparticles ultrathin films for enzyme-free electrocatalysis of glucose. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13926–13933
- 8 Jiang J, Zhu JH, Ding RM, Li YY, Wu F, Liu JP, Huang XT. Co-Fe layered double hydroxide nanowall array grown from an alloy substrate and its calcined product as a composite anode for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 15969–15974
- 9 Scavetta E, Ballarin B, Gazzano M, Tonelli D. Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 1027–1033
- 10 Yarger MS, Steinmiller EMP, Choi KS. Electrochemical synthesis of Zn-Al layered double hydroxide (LDH) films. *Inorg Chem*, 2008, 47: 5859–5865
- 11 Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2520–2531
- 12 Wei WF, Cui XW, Chen WX, Ivey DG. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1697–1721
- 13 Liu XM, Zhang YH, Zhang XG, Fu SY. Studies on Me/Al-layered double hydroxides (Me=Ni and Co) as electrode materials for electrochemical capacitors. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 3137–3141
- 14 Su LH, Zhang XG. Effect of carbon entrapped in Co-Al double oxides on structural restacking and electrochemical performances. *J Power Sources*, 2007, 172: 999–1006
- 15 Wang J, Song YC, Li ZS, Liu Q, Zhou JD, Jing XY, Zhang ML, Jiang ZH. *In situ* Ni/Al layered double hydroxide and its electrochemical capacitance performance. *Energy Fuels*, 2010, 24: 6463–6467
- 16 Hu ZA, Xie YL, Wang YX, Wu HY, Yang YY, Zhang ZY. Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 2737–2741
- 17 Gupta V, Gupta S, Miura N. Potentiostatically deposited nanostructured Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors. *J Power Sources*, 2008, 175: 680–685
- 18 Shao MF, Ning FY, Zhao YF, Zhao JW, Wei M, Evans DG, Duan X. Core-shell layered double hydroxide microspheres with tunable interior architecture for supercapacitors. *Chem Mater*, 2012, 24: 1192–1197
- 19 Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 1774–1785
- 20 Simon P, GoGoSi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater*, 2008, 7: 845–854
- 21 Malak-Polaczyk A, Vix-Guterl C, Frackowiak E. Carbon/layered double hydroxide (LDH) composites for supercapacitor application. *Energy Fuels*, 2010, 24: 3346–3351
- 22 Wang YG, Cheng L, Xia YY. Electrochemical profile of nano-particle CoAl double hydroxide/active carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution. *J Power Sources*, 2006, 153: 191–196
- 23 Zhao JW, Lu ZZ, Shao MF, Yan DP, Wei M, Evans DG, Duan X. Flexible hierarchical nanocomposites based on MnO₂ nanowires/CoAl hydrotalcite/carbon fibers for high-performance supercapacitors. *RSC Adv*, 2013, 3: 1045–1049
- 24 Zhao JW, Chen JL, Xu SM, Shao MF, Zhang Q, Wei F, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. Hierarchical NiMn layered double hydroxide/carbon nanotubes architecture with superb energy density for flexible supercapacitors. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2938–2946
- 25 Geim AK, Novoselov KS. The rise of grapheme. *Nature Mater*, 2007, 6: 183–191
- 26 Gao Z, Wang J, Li ZS, Yang WL, Wang B, Hou MJ, He Y, Liu Q, Mann T, Yang PP, Zhang ML, Liu LH. Graphene nanosheet/Ni²⁺/Al³⁺ layered double-hydroxide composite as a novel electrode for a supercapacitor. *Chem Mater*, 2011, 23: 3509–3516

- 27 Wang L, Wang D, Dong XY, Zhang ZJ, Pei XF, Chen XJ, Chen B, Jin J. Layered assembly of graphene oxide and Co–Al layered double hydroxide nanosheets as electrode materials for supercapacitors. *Chem Commun*, 2011, 47: 3556–3558
- 28 Yang WL, Gao Z, Wang J, Ma J, Zhang ML, Liu LH. Solvothermal one-step synthesis of Ni–Al layered double hydroxide/carbon nanotube/reduced graphene oxide sheet ternary nanocomposite with ultrahigh capacitance for supercapacitors. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5: 5443–5454
- 29 Han JB, Dou YB, Zhao JW, Wei M, Evans DG, Duan X. Flexible CoAl LDH@PEDOT core/shell nanoplatelet array for high-performance energy storage. *Small*, 2013, 9: 98–106
- 30 Li XD, Yang WS, Li F, Evans DG, Duan X. Stoichiometric synthesis of pure NiFe_2O_4 spinel from layered double hydroxide precursors for use as the anode material in lithium-ion batteries. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67: 1286–1290
- 31 Liang ZQ, Huo RJ, Yin YX, Zhang FZ, Xu SL, Guo YG. Carbon-supported Ni@NiO/ Al_2O_3 integrated nanocomposite derived from layered double hydroxide precursor as cycling-stable anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 108: 429–434
- 32 Cheng XB, Tian GL, Liu XF, Nie JQ, Zhao MQ, Huang JQ, Zhu WC, Hu L, Zhang Q, Wei F. Robust growth of herringbone carbon nanofibers on layered double hydroxide derived catalysts and their applications as anodes for Li-ion batteries. *Carbon*, 2013, 62: 393–404
- 33 Sun J, Liu HM, Chen X, Evans DG, Yang WS, Duan X. Carbon nanorings and their enhanced lithium storage properties. *Adv Mater*, 2013, 25: 1125–1130
- 34 Walter MG, Warren EL, McKone JR, Boettcher SW, Mi Q, Santori EA, Lewis NS. Solar water splitting cells. *Chem Rev*, 2010, 110: 6446–6473
- 35 Lee Y, Suntivich J, May K, Perry EE, Shao-Horn Y. Synthesis and activities of rutile IrO_2 and RuO_2 nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 399–404
- 36 Li YG, Hasin P, Wu YY. $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution. *Adv Mater*, 2010, 22: 1926–1929
- 37 Suntivich J, May KJ, Gasteiger HA, Goodenough JB, Shao-Horn Y. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, 2011, 334: 1383–1385
- 38 Gong M, Li YG, Wang HL, Liang YY, Wu JZ, Zhou JG, Wang J, Regier T, Wei F, Dai HJ. An advanced Ni–Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8452–8455
- 39 Zou XX, Goswami A, Asefa T. Efficient noble metal-free (electro) catalysis of water and alcohol oxidations by zinc-cobalt layered double hydroxide. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17242–17245
- 40 Bing Y, Liu H, Zhang L, Ghosh D, Zhang J. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2184–2202
- 41 章欢, 戴煜, 胡晓宏, 陈胜利, 陈经广. Pt 单层修饰 Pd/C 氧还原催化剂. 中国科学: 化学, 2011, 41: 1784–1790
- 42 Dai Y, Ou LH, Liang W, Yang F, Liu YW, Chen SL. Efficient and superiorly durable Pt-lean electrocatalysts of Pt–W alloys for the oxygen reduction reaction. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2162–2168
- 43 Kubo D, Tadanaga K, Hayashi A, Tatsumisago M. Improvement of electrochemical performance in alkaline fuel cell by hydroxide ion conducting NiAl layered double hydroxide. *J Power Sources*, 2013, 222: 493–497
- 44 Huo RJ, Jiang WJ, Xu SL, Zhang FZ, Hu JS. Co/CoO/ CoFe_2O_4 /G nanocomposites derived from layered double hydroxides towards mass production of efficient Pt-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, 2014, 6: 203–206
- 45 Wang DD, Chen X, Evans DG, Yang WS. Well-dispersed Co_3O_4 / Co_2MnO_4 nanocomposites as synergistic bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Nanoscale*, 2013, 5: 5312–5315
- 46 Tian GL, Zhao MQ, Yu DS, Kong XY, Huang JQ, Zhang Q, Wei F. Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube hybrids: *in situ* formation on bifunctional catalysts and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution/reduction reaction. *Small*, 2014, 10: 2251–2259
- 47 Shao MF, Ning FY, Wei M, Evans DG, Duan X. Hierarchical nanowire arrays based on ZnO core-layered double hydroxide shell for largely enhanced photoelectrochemical water splitting. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 580–586
- 48 Wu HX, Li HJ, Zhai YJ, Xu XL, Jin YD. Facile synthesis of free-standing Pd-based nanomembranes with enhanced catalytic performance for methanol/ethanol oxidation. *Adv Mater*, 2012, 24: 1594–1597
- 49 Chen XM, Wu GH, Chen JM, Chen X, Xie ZX, Wang XR. Synthesis of “clean” and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3693–3695
- 50 Zhao JW, Shao MF, Yan DP, Zhang ST, Lu ZZ, Li ZX, Cao XZ, Wang BY, Wei M, Evans DG, Duan X. A hierarchical heterostructure based on Pd nanoparticles/layered double hydroxide nanowalls for enhanced ethanol electrooxidation. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5840–5846
- 51 Wang Y, Zhang D, Peng W, Liu L, Li M. Electrocatalytic oxidation of methanol at Ni–Al layered double hydroxide film modified electrode in alkaline medium. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 5754–5758
- 52 Shao MF, Ning FY, Zhao JW, Wei M, Evans DG, Duan X. Hierarchical layered double hydroxide microspheres with largely enhanced performance for ethanol electrooxidation. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 3513–3518

Recent advances in energy storage and conversion systems based on layered double hydroxides materials

Mingfei Shao, Min Wei*, Xue Duan

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering; Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: weimin@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Recently, considerable efforts have been devoted to exploiting clean and efficient power sources owing to the increasing demands for low-cost and renewable energy, coupled with concerns over environmental pollution. Layered double hydroxides (LDHs) are a class of 2D anionic clays which have been widely used in the fields of electrochemical sensors, supercapacitors, alkaline secondary batteries and fuel cells, due to their desirable properties including low cost, high electrochemical activity and stability. In this review, we summarized the recent progress in the controlled fabrication of electrochemically active LDHs materials and their employment in energy storage and conversion. Furthermore, current challenges and future strategies are discussed from the viewpoint of material design and practical application.

Keywords: layered double hydroxides, electrochemistry, energy storage and conversion