

层状金属氢氧化物的结构调控 及其超级电容器应用进展

刘 强, 叶 飞, 庞睿吕婧, 刘 扬, 胡林峰

(东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘 要: 随着环境污染与能源危机的加剧以及人类对能源的需求日益增长, 亟需寻找一种新型储能器件替代传统的化石燃料。超级电容器因其高功率密度、长循环寿命、宽温度范围、高安全性、环境友好的优势, 成为具有广泛应用前景的储能技术。然而, 受制于比电容(C)低和电压窗口(V)窄的影响, 超级电容器的能量密度难以满足储能市场的需求, 严重限制了其实际应用。综述了如何通过微观形貌调控和晶体结构调控策略设计、优化层状金属氢氧化物以提高其赝电容性能, 并详细阐述了上述策略增强层状金属氢氧化物能量密度的机理, 展望了层状金属氢氧化物在未来超级电容器领域的发展前景。

关键词: 超级电容器; 层状金属氢氧化物; 能量密度; 形貌调控; 晶体结构调控

中图分类号: TB34; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)05-0321-10

引用格式: 刘强, 叶飞, 庞睿吕婧, 等. 层状金属氢氧化物的结构调控及其超级电容器应用进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(5): 321-330.

LIU Q, YE F, PANG R L J, *et al.* Research Progress on Structure Regulation of Layered Hydroxides and Their Application Supercapacitors[J]. Materials China, 2022, 41(5): 321-330.

Recent Progress on Structure Regulation of Layered Hydroxides and Their Application in Supercapacitors

LIU Qiang, YE Fei, PANG Ruilvjing, LIU Yang, HU Linfeng

(School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: As the series environmental pollution and energy crisis, and the growth of energy demand, it is very essential to develop novel energy storage device to replace traditional fossil fuels. Supercapacitors has been considered as a prospective energy storage device with broad application prospects due to the high power density, long cycle life, wide temperature range, high safety and environmental friendliness. However, the energy density of supercapacitors ($E = 1/2CV^2$) cannot meet the application requirements owing to the relatively low specific capacitance (C) and small voltage window (V). This review summarizes the strategies for designing and optimizing inorganic layered hydroxides to enhance the specific capacitance by morphology and crystal structure regulation, respectively. We also expound our viewpoints on the future development prospects of the layered hydroxides for energy storage applications.

Key words: supercapacitor; layered metal hydroxides; energy density; morphology regulation; crystal structure regulation

1 前 言

随着当今社会可再生能源技术的不断突破, 相关领

域对高性能储能装置的需求日益增加。超级电容器由于具有功率密度高、充放电速率快、环境友好和循环寿命长等优势, 成为当前电子器件中具有较高发展潜力的储能装置之一^[1-3]。但是, 当前超级电容器的能量密度偏低, 导致难以实际应用于电动汽车以及便携式电子器件领域中, 其根本问题依旧是缺乏低成本、高性能的电极材料。在过去的几十年中, 多类材料已经被开发应用于超级电容器电极材料, 例如: 碳材料、导电聚合物和过渡金属氧化物等。然而, 上述材料仍然存在各种问题,

收稿日期: 2021-06-04 修回日期: 2021-07-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51872051)

第一作者: 刘 强, 男, 1995年生, 博士研究生

通讯作者: 胡林峰, 男, 1982年生, 教授, 博士生导师,

Email: linfenghu@seu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202106002

限制了其商业化应用。其中,碳材料通常能量密度较低,难以满足现代电子产品的要求^[4];导电聚合物的循环寿命较短^[5,6];过渡金属氧化物的低电导率使得其倍率性能较差、功率密度较低^[7]。因此,开发和合成具有高能量密度、高功率密度、低成本和长循环寿命的新材料对商业化超级电容器来说仍然是一项具有挑战性的任务。

由电容器能量方程: $E = \frac{1}{2} CV^2$ 可知,想要提升器件的能量密度,主要有提高容器工作电压(V)和提升电容器电容(C)这 2 种途径。超级电容器工作电压一般受电解质限制。其中,有机电解质的工作窗口虽然能达到 3 V,但其成本高、安全性低、内阻大且只能在无氧环境中使用;相较而言,水系电解质价格便宜、安全性好、离子电导率高且使用不受环境限制,但是由于水的分解电压较低,水系超级电容器的工作电压通常不超过 1 V。综上,通过提升工作电压的方式来提升器件能量密度的难度较高。相对而言,通过提升电极材料比电容来提升器件能量密度是相对可行的途径^[8]。

近年来,具有赝电容特征的层状金属氢氧化物逐渐成为超级电容器研究领域的新兴电极材料。本文针对超级电容器能量密度不足这一挑战,系统地总结了层状金属氢氧化物材料如何通过微观形貌调控和晶体结构调控 2 类策略来提升超级电容器的能量密度(图 1),并从离子迁移、电化学性能及稳定性提升等方面阐述了其增强机理,最后对层状金属氢氧化物类赝电容材料在高性能超级电容器领域的未来发展进行了展望。

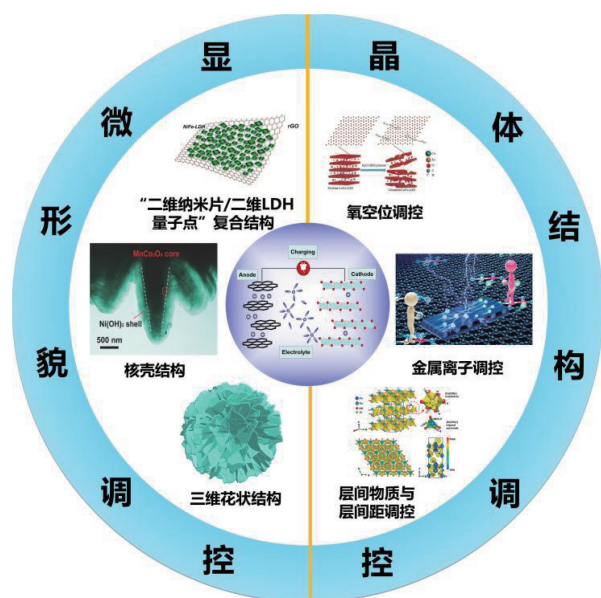


图 1 层状金属氢氧化物在提升电化学性能方面的调控策略

Fig. 1 Regulation strategies of layered metal hydroxides in electrochemical performance enhancement

2 层状氢氧化物基超级电容器

层状金属氢氧化物(layered metal hydroxides, LMHs)包括层状单金属氢氧化物(layered single hydroxides, LSHs)和层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)。LSHs 根据晶体结构中氢氧根离子是否被其他阴离子取代而分为 2 大类^[9]。不存在取代的一类金属氢氧化物结构通式为 $M(\text{OH})_2$ 。该类 LSHs 通常为原始水镁石相,其晶胞结构是以二价金属阳离子为中心,配位羟基离子为顶点的八面体结构,主体层通过共享八面体边线沿水平方向生长,形成二维薄片,例如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ^[10,11]。另一类 LSHs 则是金属氢氧化物晶格中氢氧根被其他阴离子部分取代,其结构通式为 $M(\text{OH})_{2-mx}A_x^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 A^{m-} 代表阴离子(如 Cl^- 、 NO_3^-)。LDHs 也被称为类水滑石化合物,是一种层间插入阴离子的二维金属氢氧化物,且具有 2 种价态的阳离子,其结构通式可以表示为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]A_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[12], 其中 M^{2+} 代表二价金属阳离子(例如 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等), M^{3+} 代表三价金属阳离子(例如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 等), A^{m-} 代表主体层间的无机阴离子(例如 Cl^- 、 OH^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等)或有机阴离子, x 可以是 0.2 到 0.33 之间的任何值, n 代表结晶水分子的含量^[13]。LDHs 与 LSHs 的相同之处在于其主体层均是由 $[M(\text{OH})_6]$ 八面体沿 ab 平面生长而成;不同之处在于 LSHs 结构中存在的阴离子主要是取代 OH^- , 而在 LDHs 中,阴离子主要用以平衡由于氢氧化物主体层中的 M^{3+} 离子部分取代 M^{2+} 离子而产生的正电荷。在 LDH 中,除了使用二价和三价离子外,还可以引入 M^+ 和 M^{4+} 离子来扩展 LDH 的范围,例如 LiAl-LDH ^[14] 和 NiTi-LDH ^[15]。

层状金属氢氧化物是典型的法拉第赝电容材料,具有很高的理论比电容,是极具潜力的超级电容器电极材料,具有以下显著的优势:①层状金属氢氧化物可以通过面内结晶的方式生长为二维层片的微观形貌。这种纳米薄片具有较大的比表面积、较多的活性位点和较短的扩散距离,有助于离子在纳米片表面和电解质之间迅速迁移^[16],从而显著提高器件的库伦效率^[17];②层状金属氢氧化物主体层中的金属阳离子(例如 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 或 Mn^{2+})可以进行多组元掺杂与优化,实现多种金属离子协同效应以提升电化学性能^[18]。

但由于层状金属氢氧化物材料自身较差的机械稳定性及较低的电导率,其在商业超级电容器领域中的实际应用受到限制。因此,人们尝试多种结构调控的策略来解决这些问题,在当前层状金属氢氧化物制备方法(水热法^[19]、电沉积法^[20]、化学剥离-自组装法^[21]、模板法^[22]

等)的基础上,采用微观形貌调控和晶体结构调控2类手段,提高其赝电容性能和器件的综合性能。

3 层状氢氧化物的结构调控

3.1 微观形貌调控

3.1.1 “二维纳米片/二维 LDH 量子点”复合结构

通常,在纳米片、线、带、棒等结构中,通过剥离得到的纳米片结构具有较大的表面积,活性位点的数量与其总原子数相当。此外,横向尺寸在 10 nm 以下的纳米片,通常表现出优越的物理/化学性能^[23, 24]。另一方面,将纳米片材料附着在另一导电二维材料上可以为快速电化学反应提供更多的活性位点,并缩短载流子的扩

散距离^[25]。受此启发,作者课题组^[26]采用一步沉淀策略,在还原氧化石墨烯(rGO)上原位生长单分散的 Ni-Fe LDH 量子点(如图 2a~2c 所示)。在 LDH 量子点和超薄二维石墨烯中形成的固有原子界面可以很好地调整电子分布并将界面处的相互作用最大化。原子界面处原子轨道的充分杂化允许载流子离域,这促进了界面上的电荷转移并导致能带弯曲形成内置电场^[26]。该“二维纳米片/二维 LDH 量子点”结构展现出高的比电容(在 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时为 $2715 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)(图 2d)。以该纳米复合材料为工作电极、rGO 为对电极的非对称超级电容器展现出较高的能量密度($120 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)和功率密度($1.3 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[26]。

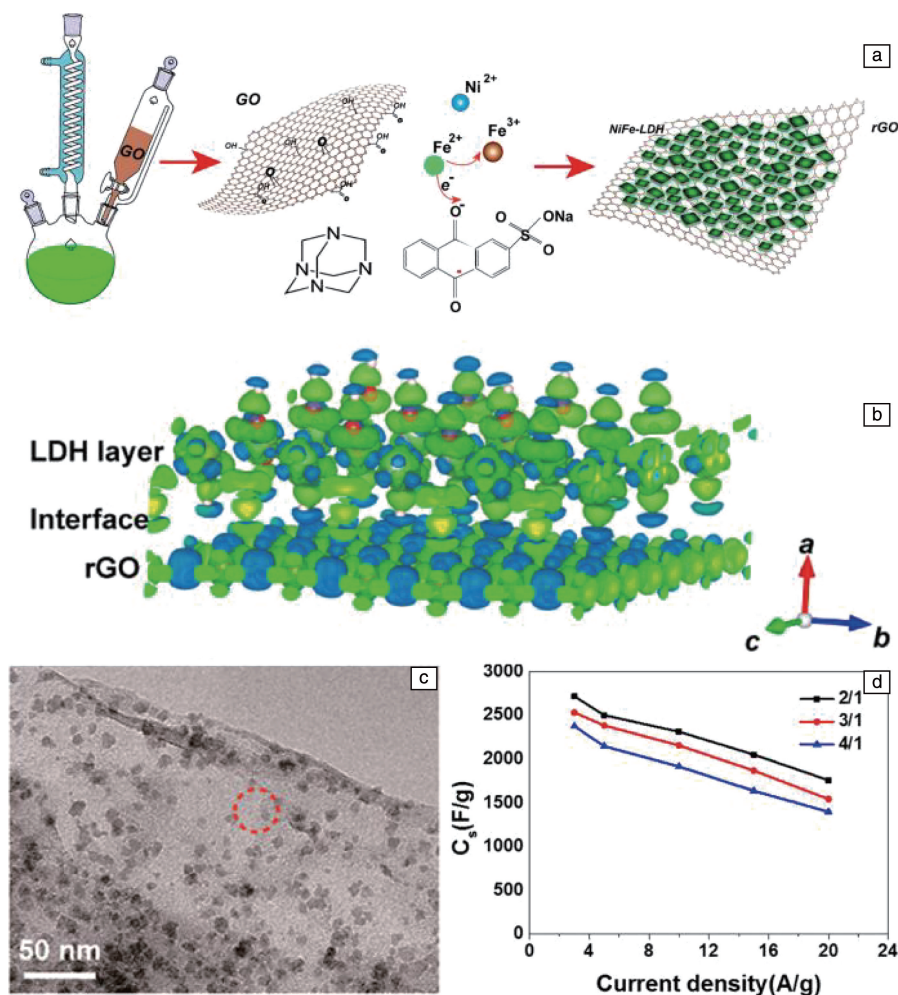


图2 “二维纳米片/二维 LDH 量子点”复合结构 LDH/rGO 的制备过程、形貌表征和电化学测试^[26]: (a) LDH 量子点在氧化石墨烯(graphene oxide, GO)上原位生长示意图; (b) 通过 DFT 计算研究, LDH 量子点和 rGO 界面的 3D 电荷密度差异, 蓝色和绿色区域分别代表电荷积累和耗尽; (c) Ni₂-Fe₁ LDH@rGO 复合结构的 TEM 照片; (d) 用不同 Ni/Fe 物质的量的比制备的 LDH/rGO 混合电极比电容的比较

Fig. 2 Preparation process, morphology characterization, and electrochemical test of “2D nanosheet/2D LDH quantum dots” composite structure LDH/rGO^[26]: (a) schematic illustration of the *in-situ* solution growth of LDH ultrafine nanosheets (UNs) on GO; (b) 3D charge-density difference for the interface of LDH UNs and rGO by DFT calculation studies, blue and green regions represent charge accumulation and depletion, respectively; (c) typical TEM images of the Ni₂-Fe₁ LDH UNs@rGO composite; (d) comparison of C_s of the LDH/rGO hybrid electrodes prepared with different Ni/Fe atomic mole ratios

3.1.2 核壳结构

核壳结构是由一种材料通过化学键或其他作用力将另一种纳米材料包覆起来形成的有序组装结构。包覆的壳可以改变核材料表面电荷、增强表面反应活性、提高稳定性等。此外,壳内中空结构可以充当电解质离子的储存空间,而由超薄纳米片组成的壳则可以提供通道,增强电解质离子的扩散,使复合材料氧化还原反应更充分,提高电极的倍率性能^[27]。与此同时,纳米核壳结构可以有效抑制纳米片(线、带、棒等)材料在充/放电过程中产生的团聚,提高材料的电导率和机械稳定性。作者课题组^[28]以六亚甲基四胺为形貌导向剂,通过水热、退火等步骤制备了纳米花状的 $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳材料,如图 3a 和 3b 所示。该纳米核壳材料中层状的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片形成的壳不仅增强了 MnCo_2O_4 纳米带的电导率,还显著增

加了 MnCo_2O_4 与镍泡沫集流体的接触面积,有效提升了 MnCo_2O_4 在电化学反应过程中的利用率。此外,纳米花结构可以有效缩短电极中离子和电子的扩散路径,促进离子和电子在快速充放电过程中的迁移和扩散。并且,相邻 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片之间的空隙不仅可以充当“离子库”以促进电解质离子的运输,还可以缓冲充/放电过程中核材料的体积变化以维持结构稳定性。因此,在这 2 种赝电容材料(MnCo_2O_4 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$)的协同作用下,具有独特核壳纳米花结构的 $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合电极表现出优异的比电容,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下为 $2154 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (是 MnCo_2O_4 电极的 4 倍,如图 3c 所示)。并且,以该材料为工作电极、活性炭为对电极的非对称超级电容器表现出长循环寿命(2500 次循环后电容保持 90%),在 $1.4 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 功率密度下具有 $48 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 能量密度(图 3d)。

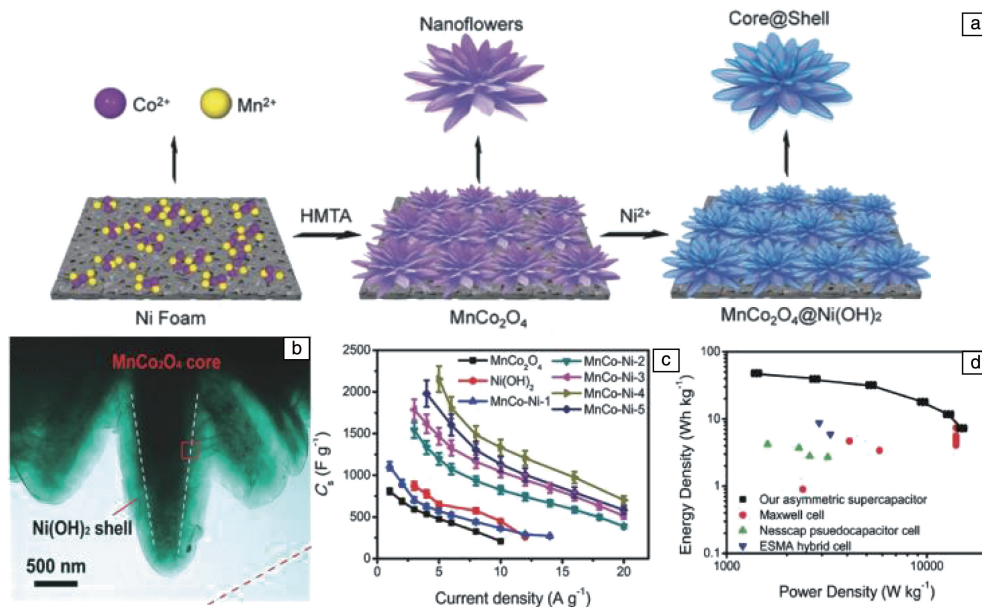


图 3 核壳结构 $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备过程、形貌表征和电化学测试^[28]: (a) 电极设计过程示意图; (b) $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米花的 TEM 照片; (c) $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 MnCo_2O_4 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的比电容比较; (d) 作者团队制备的超级电容器与一些商业超级电容器的 Ragone 图对比

Fig. 3 Preparation process, morphology characterization and electrochemical test of core-shell structure $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[28]: (a) schematic illustration of the general electrode design process; (b) typical TEM image of the $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ belt-based core-shell nanoflowers; (c) specific capacitances comparison of $\text{MnCo}_2\text{O}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$, MnCo_2O_4 and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes; (d) Ragone plots of our supercapacitor based on the full cell, compared with some high-end commercial supercapacitors

3.1.3 三维花状结构

通常,三维(3D)纳米结构是指由零维、一维、二维中的一种或多种基本结构单元组成的复合材料。金属氢氧化物纳米片(线、带、棒等)可以通过自组装过程形成 3D 结构。LMHs 的 3D 结构有利于电解液的渗入,可有效促进电子和离子的快速转移,降低电极与电解质之间的界面接触电阻,增强材料的能量存储能力^[29];更重要的是,3D 结构不仅可以使材料具有良好的孔结构,还可

以避免 LMHs 纳米片(线、带、棒等)在长期电化学反应中的团聚,保证电化学活性物质在法拉第氧化还原反应中的利用率^[30]。新疆大学 Wu 课题组^[31]通过简单的水热共沉淀法制备得到镍钴层状氢氧化物(NiCo-LDH ,如图 4a 所示)。 NiCo-LDH 纳米片自组装成的花状 3D 纳米结构(如图 4b 所示)具有较高的比表面积,有利于离子快速进入材料内表面;并且,在该材料中, Ni 和 Co 可以共同提供电容。因此,以 NiCo-LDH 为工作电极、氮

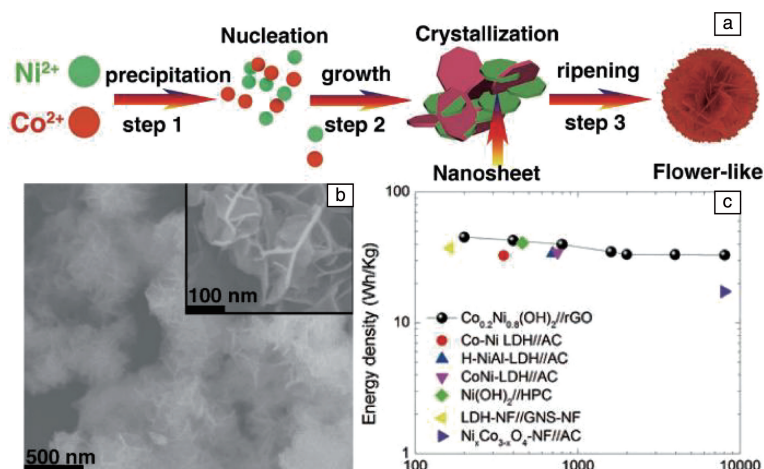


图4 三维花状结构 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ 的制备过程、形貌表征和电化学测试^[31]: (a) 花状 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ 的合成机理示意图, (b) $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ 的 SEM 照片, (c) $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ //NGA 非对称超级电容器的 Ragone 图以及与其他材料的对比

Fig. 4 Preparation process, morphology characterization and electrochemical test of three-dimensional flower-like structure $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ ^[31]: (a) schematic illustration of the synthetic mechanism of the flower-like $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, (b) SEM images of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, (c) Ragone plot of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ //NGA asymmetrical supercapacitor and a comparison with other materials

掺杂石墨烯气凝胶为对电极构筑的不对称超级电容器能量密度可达到 $32 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 功率密度为 $8027 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 4c 所示)^[31]。

3.2 晶体结构调控

3.2.1 氧空位调控

氧空位的引入可以缩小材料的禁带宽度, 并且随着结构中缺氧程度的增加, 离子扩散的活化势垒随之降低^[32]; 同时, 氧空位缺陷会改变材料的电子性质, 氧空位处成为带正电的施主中心, 在氧空位周围能束缚 2 个准自由电子维持电中性, 在施加外电场后, 准自由电子可以成为自由电子进行移动, 从而提升材料内载流子浓度, 加速表面氧化还原反应的动力学, 具有氧空位缺陷的材料展现出优异的电化学性能^[33]。研究者发现, 氧空位浓度取决于温度^[34]、气压^[35]、金属杂质^[36]等, 材料的缺陷结构亦随之变化。北京大学 Zou 课题组^[37]通过在泡沫镍上原位电沉积的策略制备了层状镍锰双氢氧化物材料(NiMn-LDH) (如图 5a 所示), 并首次通过双氧水处理调控材料氧空穴浓度以及 LDH 的形貌, 提升材料电容性能 (图 5c 所示)。通过第一性原理计算 (图 5b) 可知, 活性材料中的氧空穴可以提供更多的活性位点, 有利于 LDH 和电解液中 OH^- 的相互作用。调控氧空穴浓度后的 NiMn-LDH 材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下展现出较高的比容量 ($1183 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$)、倍率性能 (电流密度增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比容量保持率为 70.6%) 和循环寿命 (2000 次循环后, 比容量保持率为 95.7%) (如图 5d 所示)。氧空位调控策略为超级电容器电极材料的性能提升研究提供了新的视角。

3.2.2 层内金属离子调控

通常来说, 调控层状氢氧化物材料中的金属离子主要有 3 种途径: ① 使用其他金属阳离子部分取代原有的金属阳离子, 将单金属氢氧化物转变为双金属氢氧化物, 或者双金属氢氧化物转变为三元金属氢氧化物^[38]; ② 调节层状双金属氢氧化物中二价阳离子和三价阳离子的比例; ③ 使用四价和一价阳离子取代二、三价金属阳离子^[39]。哈尔滨工业大学 Huo 课题组将 Mn 离子掺杂进 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 以提升其电容性能并揭示其机制。在初始循环中掺杂的 Mn^{3+} 发生不可逆氧化转变为 Mn^{4+} 并保留在 NiO_2 中, 有效抑制从 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$ 到 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{-NiOOH}$ 的相变, 并进一步保持电极的结构完整性^[40]。这主要是由于 Ni^{3+} 的 Jahn-Teller 效应会引起的结构势垒, 使得 Ni^{4+} 难以发生可逆氧化还原变化, Mn^{4+} 离子的存在可以抑制 Ni^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应, 使得更多的 Ni^{4+} 参与氧化还原^[39]; 并且, Mn^{4+} 离子还能在层间吸引更多的负离子, 保持层间空间不变, 提高循环寿命。该研究阐明了化学掺杂与电容性能之间的密切关系, 为超级电容器电极材料的开发提供了理论基础与实例。

改变层状双氢氧化物中金属阳离子的原子比可以有效调控材料的形貌、晶体结构和电容性能。作者课题组利用十六烷基三甲基溴化铵作为纳米结构生长助剂, 在镍泡沫上生长具有超薄纳米片和多孔纳米结构的镍钴层状双氢氧化物 (NiCo-LDH) 复合膜 (图 6a)。研究发现, 由带正电荷的主体层、层间电荷补偿阴离子和溶剂化分子组成的层状晶体结构可以促进电极材料间的深层离子

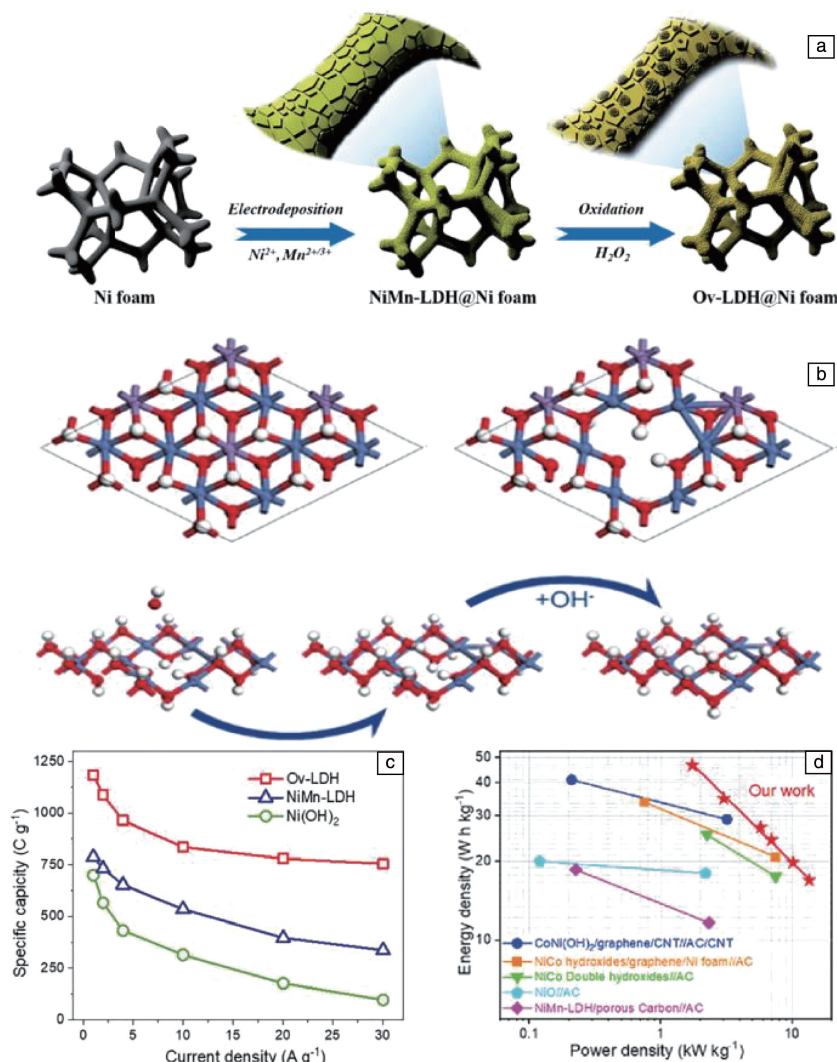


图 5 氧空位调控 NiMn-LDH 的制备过程和电化学测试^[37]: (a) 镍泡沫上的分层 Ov-LDH 3D 体系结构的两步制备的示意图; (b) NiMn-LDH 超晶格、Ov-LDH 晶胞的优化结构、 OH^- 在 Ov-LDH 上的吸附以及第二次 OH^- 在 Ov-LDH-OH 上的吸附示意图; (c) Ov-LDH、 Ni(OH)_2 和 NiMn-LDH 的比容量与电流密度的函数关系, 比容量由每个电流密度的相应放电曲线计算得出; (d) Ov-LDH//AC 的 Ragone 图和一些报道的基于 Ni-/Mn- 的非对称超级电容器

Fig. 5 Preparation process and electrochemical test of NiMn-LDH regulated by oxygen vacancies^[37]: (a) schematic illustration of the two-step fabrication strategy for the hierarchical Ov-LDH 3D architecture on nickel foam; (b) optimized structures of NiMn-LDH supercell, Ov-LDH unit cell, OH^- adsorption on Ov-LDH and the second OH^- adsorption on Ov-LDH-OH; (c) specific capacity of Ov-LDH, Ni(OH)_2 , and NiMn-LDH as a function of the current densities calculated from the corresponding discharge curve for each current density; (d) Ragone plots of the Ov-LDH//AC and some reported Ni-/Mn- based asymmetric supercapacitor

扩散, 从而有效利用活性位点; 此外, 双金属氢氧化物比单一氢氧化物具有更强的层状取向, 可以改善电子在活性材料和集电器界面间的传输; 并且可以更好地利用镍钴氢氧化物自身的赝电容性能 (图 6e~6g)。所制备的 NiCo-LDH 混合薄膜电极显示出显著增强的比电容 ($2682 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电流密度为 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 和能量密度 ($77.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相对功率密度为 $623 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[41]。在此基础上, 还通过调控材料的镍钴离子比, 可控制备出不同形貌的样品 (图 6b~

6d)。当钴离子物质的量的浓度为零时, 纳米片厚度为 60 nm 且孔隙率较低; 随着钴离子浓度的提升, 纳米片的平均厚度逐渐下降, 并且材料孔隙率逐渐提升; 当钴离子浓度增加到 40% 时, 纳米片的平均厚度减小到 26 nm ; 而当钴离子浓度继续提升后, 纳米片又逐渐变厚, 并且孔隙逐渐消失, 这说明通过调控金属阳离子比例可以调控纳米材料的尺寸和多孔性。该现象归因于通过调控金属离子浓度可增加晶体定向生长能力并减弱纳米片的自团聚。

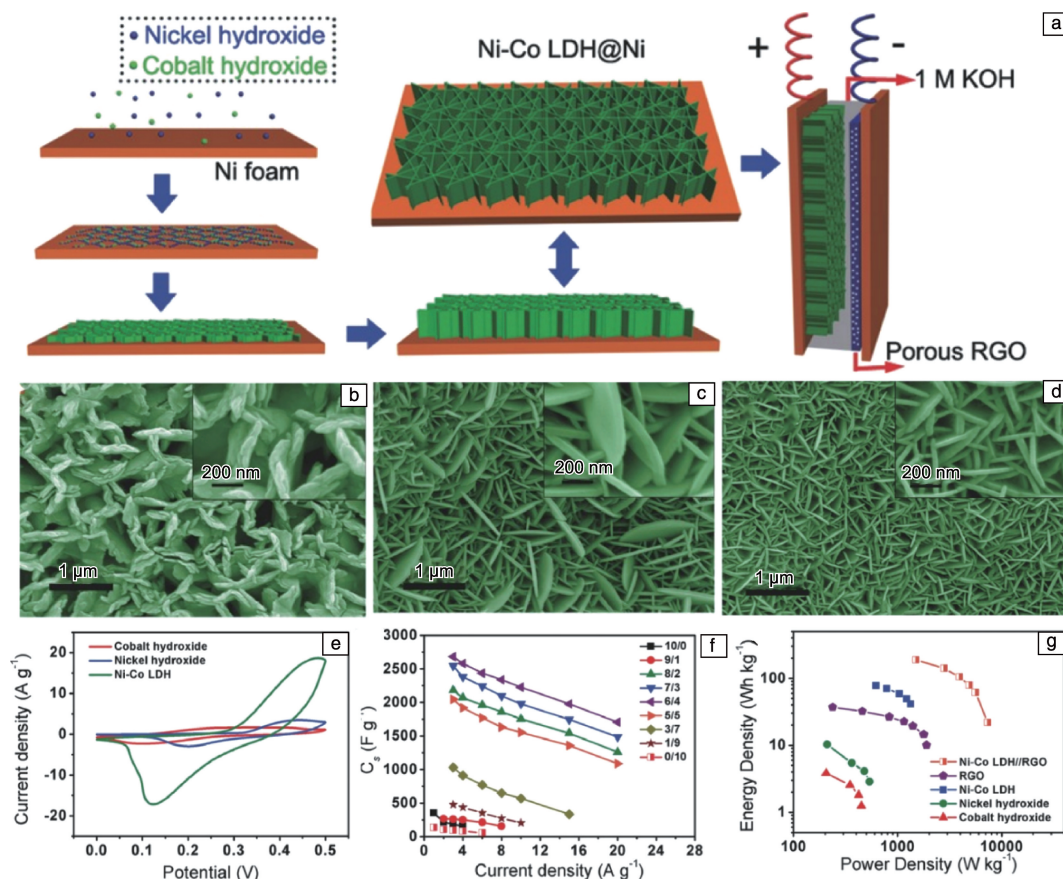


图6 层内金属离子调控 NiMn-LDH 的制备过程、形貌表征及电化学测试^[41]: (a) Ni-Co LDH 复合薄膜的形成机理和非对称超级电容器的示意图; (b~d) 在不同 Ni:Co 进料物质的量的比和不同纳米片厚度下获得的纳米片的 SEM 照片: (b) 10:0, 60 nm, (c) 9:1, 50 nm, (d) 6:4, 26 nm; (e) Ni-Co LDH 复合电极、氢氧化镍和氢氧化钴电极在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线对比; (f) 不同 Ni:Co 物质的量的比制备的 Ni-Co LDH 混合电极的比电容对比; (g) Ni-Co LDH 复合电极、氢氧化镍、氢氧化钴、RGO 电极和 Ni-Co LDH//RGO 不对称超级电容器的能量密度与功率密度对比图

Fig. 6 The preparation process, morphology characterization, and electrochemical test of NiMn-LDH regulated by metal ions in the layer^[41]: (a) the formation mechanism of Ni-Co LDH composite films and schematic diagram of asymmetric supercapacitors; (b~d) SEM images of the as-obtained nanosheets obtained at different Ni:Co feeding mole ratios and with various nanosheet thickness: (b) 10:0, 60 nm, (c) 9:1, 50 nm, (d) 6:4, 26 nm; (e) comparison of CV curves of the Ni-Co LDH hybrid-, nickel hydroxide-, and cobalt hydroxide- electrodes at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (f) comparison of specific capacitances of the Ni-Co LDH hybrid electrodes prepared with different Ni:Co feeding mole ratios; (g) comparison of energy density vs power density curves of the Ni-Co LDH hybrid-, nickel hydroxide-, cobalt hydroxide-, RGO- electrodes and the Ni-Co LDH//RGO asymmetric supercapacitor

3.2.3 层间物质与层间距调控

层间阴离子对 LMHs 的电容性能起到重要作用。有研究者认为, LMHs 较小的层间距缺乏反应的活性位点, 不利于离子的扩散, 导致其高理论电容利用率较低。因此, 通过调控层间离子获得较大的层间距成为提升 LMHs 电容性能的一个重要研究方向。较大的层间距可以促进电解质离子在层间快速地可逆插入/脱出, 贡献部分嵌入式赝电容。通过引入柱撑层阴离子或大分子是增大材料层间距的有效途径。在氧化还原反应过程中, 电解质中的 OH^- 通过与过渡金属相互作用进行电荷存储^[42, 43]。然

而, 由于 OH^- 在 LMHs 层间的扩散阻力较大, 传输速率较慢, 导致内部活性表面的统一性差, 导致电容性能不佳。研究者发现, OH^- 可以存储在二维层状金属氢氧化物材料的层间, 从而可以缩短扩散距离, 有效增加材料活性表面的活性。此外, 在充放电过程中, 材料较大的层间距还可以充当电化学反应过程中电解质离子的“离子缓冲带”。作者课题组通过共沉淀法制备了大层间距的六边形层状 $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 纳米片(图 7a~7c)^[44], 其优势有以下几点: ① 纳米片的层间距为 1.53 nm, 这样大的层间距作为“离子缓冲带”大大降低了 OH^- 到二维

层状结构内表面的扩散阻力；② 纳米片厚度仅有~30 nm，超薄的厚度可以大大缩短离子扩散路径，有利于加速氧化还原反应；③ $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 纳米片高暴露的(001)表面提供了更多的活性位点用于电荷存储，可以提升材料的比电容(图 7d)；④ $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 材料中的 Zn^{2+} 可以增强材料电子传递，使得钴离子获得高氧化态，从而产生更高的赝电容^[45, 46]；⑤ 材料原位生长在集流体上在成功去粘结剂化的同时，也使得集流体与活性材料之间具有较小的电荷转移电阻，极大地促进了界面的电荷转移，在电化学反应过程中表现出优越的电子迁移率；⑥ $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 纳米片具有较高的比表面积，使其具有较高的电化学双电层电容。因此， $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 纳米片在 $3\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出 $3946.5\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容；基于 $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 纳米片工作电极、还原氧化石墨烯对电极的不对称超级电容器表现出 $114.8\text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量密度(平均功率

密度为 $643.8\text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$)(图 7e 和 7f)。

此外，有机阴离子通常具有较大的离子半径，是取代普通层间阴离子(CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^-)的上佳选择^[47, 48]。辽宁工业大学 Wang 课题组通过添加不同物质的量的十二烷基硫酸根作为柱撑阴离子，可调控镍锰层状双氢氧化物的层间距($7.38 \sim 28.41\text{ \AA}$)，系统地揭示了材料层间距和电容性能之间的定量关系^[49]。作者总结出材料的比电容与镍锰层状双氢氧化物的平均层间距大小呈正相关。随着层间距的逐渐增大，十二烷基硫酸根柱撑镍锰层状双氢氧化物表现出更低的电荷转移电阻和更快的离子扩散速率，从而展现出更高的电容和倍率性能。以平均层间距为 28.41 \AA 的样品为工作电极的超级电容器在 $1, 5$ 和 $10\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的比电容分别为 $131, 82$ 和 $60\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一现象可以为性能最优的层状金属氢氧化物的结构设计提供理论基础。

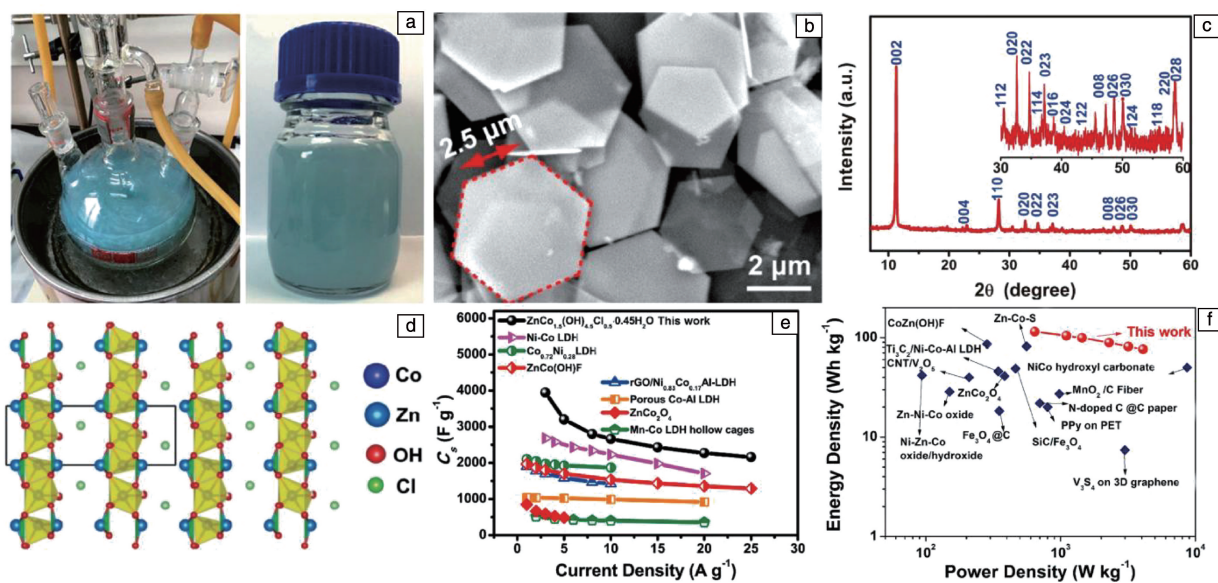


图 7 $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 样品的制备过程、结构和形貌表征，电化学测试^[44]：(a) 样品的合成装置照片和水分散体的照片，(b) 六方纳米片的 SEM 照片，(c) 所制备的 $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 样品的粉末 XRD 图谱，(d) 层状 $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 晶体沿 b 轴的左视图，(e) $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 和先前报道的过渡金属氧化物/氢氧化物电极在不同电流密度下的比电容，(f) $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}/\text{PVA-KOH}/\text{rGO}$ 和报道的全固态超级电容器的能量密度与功率密度对比图

Fig. 7 Preparation device, structure and morphology characterization, and electrochemical test of $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ sample^[44]：(a) optical photographs of the synthesis process and the aqueous dispersion of $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ sample, (b) SEM images of $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ hexagonal nanosheets, (c) XRD pattern of as-prepared $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ sample (inset: enlarged view of the pattern in high angles), (d) side-view along b -axis of layered $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ crystal, (e) comparison of specific capacitances of the $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ and previously reported transition metal oxide/hydroxide electrodes at varied current densities, (f) comparison of the energy densities vs power density curves of $\text{ZnCo}_{1.5}(\text{OH})_{4.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}/\text{PVA-KOH}/\text{rGO}$ and recently reported all-solid-state supercapacitors

大分子插层同样可以提升 LMHs 的电容性能。尽管这类大分子(葡萄糖或乙二醇)是中性分子,但它们含有带负电的 OH^- 基团,可以通过 OH^- 和 LMHs 带正电的主体层之间的静电相互作用进行插入。大分子插层不仅可以扩大 LMHs 的层间距,而且对 LMHs 的相结构起到良性作用,可以提高其稳定性^[47, 16]。江苏大学 Chen 课题组在泡沫镍上原位生长镍锰双金属氢氧化物纳米线阵列,利用葡萄糖进行插层后包覆一层 Co_3O_4 。葡萄糖分子的嵌入使得镍锰双金属氢氧化物纳米片晶面间距由 7.49 扩大到 8.27 Å,增强了电解质离子的扩散,提升了材料的电容性能。以该材料为工作电极的超级电容器在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下表现出 $1644\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高赝电容性能,并且在 5000 次循环后仍然具有 94.2% 的比容量保持率,表现出优异的循环稳定性。该工作改性策略的通用性为调控材料层间距、设计材料结构提供了新思路,并为后续开发超级电容器高性能电极开辟了道路^[50]。

4 结 语

层状金属氢氧化物由于成本低廉、制备工艺简单以及理论比电容高等优势,被认为是最具应用前景的超级电容器电极材料之一。本文总结了近年来基于无机层状氢氧化物的结构调控策略及其对超级电容器的性能提升。一方面,通过层状氢氧化物的微观形貌调控策略,设计并合成各种纳米复合结构以提供大量电化学活性位点、促进电解质离子和电荷的快速传递,有效增强层状金属氢氧化物电极材料的反应动力学。另一方面,通过层状氢氧化物的晶体结构调控,引入柱撑层阴离子或大分子,增大层间距,确保电解液离子快速的嵌入/脱出,贡献部分嵌入式赝电容;增加氧空穴缺陷可以获得更高的电导率,同时加快离子的吸附和扩散动力学;掺杂金属阳离子有助于调节材料电子结构并降低其机械应力,从而提升材料的电容。

虽然层状金属氢氧化物当前已经展现出可观的电容性能,但在大规模应用之前,仍有一些关键问题需要解决。首先是如何在不添加粘结剂的情况下有效地增加电极的质量载荷。通常,在超级电容器的实际应用中,为了增加活性物质的质量载荷,会使用粘结剂对其进行固定。然而,粘结剂的加入会抑制活性物质与电解质之间的电子/电荷转移,导致器件性能的下降。虽然当前已报导了多种无粘结剂电极的制备策略,但其质量载荷仍然很低(1~3 mg)。其次,当前已开发出多类型金属氢氧化物并揭示其电容机制,应该继续深入探明不同改性策略对提升材料性能的实际贡献,为获得电化学性能最优的层状金属氢氧化物提供详细的数据库。最后,虽然通过

对层状金属氢氧化物进行形貌、晶体结构调控以提升其电容性能在实验室中获得较大成功,但在实际规模化生产中对这些材料进行复现仍然需要相当大的努力;此外,大规模生产的制造过程应该基于绿色节能、环保、低成本,这对生产工艺与设备提出了更高的要求。

参考文献 References

- [1] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, *et al.* *Nature Energy* [J], 2016, 1(6): 1–10.
- [2] NOORI A, EL-KADY M F, RAHMANIFAR M S, *et al.* *Chemical Society Reviews* [J], 2019, 48(5): 1272–1341.
- [3] WANG F X, WU X W, YUAN X H, *et al.* *Chemical Society Reviews* [J], 2017, 46(22): 6816–6854.
- [4] CHEN L F, HUANG Z H, LIANG H W, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2013, 6(11): 3331–3338.
- [5] KUMAR N A, BAEK J B. *Chemical Communications* [J], 2014, 50(48): 6298–6308.
- [6] ZHAO H, ZHOU M, WEN L, *et al.* *Nano Energy* [J], 2015, 13: 790–813.
- [7] XIONG S S, LIN M X, WANG L D, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2021, 546: 149064.
- [8] 刘桂静. 基于(氧化)石墨烯/聚吡咯复合材料的非对称电容器[D]. 泉州: 华侨大学, 2014.
LIU G J. *Research on Graphene(Oxide)/Polypyrrole Composite Electrode Material in Asymmetric Supercapacitors* [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2014.
- [9] YIN H J, TANG Z Y. *Chemical Society Reviews* [J], 2016, 45(18): 4873–4891.
- [10] ROGEZ G, MASSOBRIO C, RABU P, *et al.* *Chemical Society Reviews* [J], 2011, 40(2): 1031–1058.
- [11] MA R Z, SASAKI T. *Advanced Materials* [J], 2010, 22(45): 5082–5104.
- [12] WANG Y Y, YAN D F, HANKARI S E, *et al.* *Advanced Science* [J], 2018, 5(8): 1800064.
- [13] MIAO Y F, GUO R T, GU J W, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2020, 527: 146792.
- [14] POKHRIYAL M, YADAV D K, PAL S, *et al.* *European Journal of Inorganic Chemistry* [J], 2019, 2019(19): 2412–2418.
- [15] ABAZARI R, MAHJOUR A R, SANATI S, *et al.* *Inorganic Chemistry* [J], 2019, 58(3): 1834–1849.
- [16] WANG C H, ZHANG X, XU Z T, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(35): 19601–19610.
- [17] WANG X L, ZHANG J Q, YANG S B, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2019, 295: 1–6.
- [18] GUO X L, LIU X Y, HAO X D, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2016, 194: 179–186.
- [19] GUO D X, SONG X M, TAN L C, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J], 2019, 7(2): 2803–2810.

- [20] JIA D D, JIANG D G, ZHENG Y W, *et al.* *Nanoscale*[J], 2019, 11 (6): 2812–2822.
- [21] TIAN H, BAO T, JIANG Y, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 354: 1132–1140.
- [22] LIU X M, ZHANG L, GAO X R, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(26): 23236–23243.
- [23] YU Z N, TETARD L, ZHAI L, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(3): 702–730.
- [24] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2008, 47(16): 2930–2946.
- [25] HASA I, HASSOUN J, PASSERINI, S. *Nano Research*[J], 2017, 10 (12): 3942–3969.
- [26] JIANG Y C, SONG Y, LI Y M, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(43): 37645–37654.
- [27] WANG Q F, MA Y, LIANG X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(22): 10361–10369.
- [28] ZHAO Y, HU L F, ZHAO S Y, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2016, 26(23): 4085–4093.
- [29] ZHAO H P, LEI Y. *Advanced Energy Materials* [J], 2020, 10 (28): 2001460.
- [30] XIONG H T, LIU L L, FANG L, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 857: 158275.
- [31] CAO J J, MEI Q F, WU R L, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2019, 321: 134711.
- [32] YAN D, WANG W, LUO X, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 334: 864–872.
- [33] ZHANG X Y, LIU X Q, ZENG Y X, *et al.* *Small Methods*[J], 2020, 4(6): 1900823.
- [34] YIN D, NING X M, ZHANG R Z, *et al.* *Small* [J], 2020, 16 (40): 2001752.
- [35] CHEN C D, YANG B R, LI G T, *et al.* *Advanced Science*[J], 2019, 6(7): 1801189.
- [36] WU T Z, SUN S N, SONG J J, *et al.* *Nature Catalysis*[J], 2019, 2 (9): 763–772.
- [37] TANG Y Q, SHEN H M, CHENG J Q, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(11): 1908223.
- [38] CHEN H, ZHANG H, ZHANG Y, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 375: 121926.
- [39] SINGH S, SHINDE N M, XIA Q X, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2017, 46(38): 12876–12883.
- [40] ZHANG Z G, HUO H, YU Z J, *et al.* *Journal of Energy Chemistry* [J], 2021, 61: 497–506.
- [41] CHEN H, HU L F, CHEN M, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2014, 24(7): 934–942.
- [42] XU J, GAI S L, HE F, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(4): 1022–1031.
- [43] SHAO M F, NING F Y, ZHAO Y F, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2012, 24(6): 1192–1197.
- [44] PAN Z C, JIANG Y C, YANG P Y, *et al.* *ACS Nano*[J], 2018, 12 (3): 2968–2979.
- [45] ZOU X X, GOSWAMI A, ASEFA T. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(46): 17242–17245.
- [46] JIANG S, PANG M J, ZHAO J G, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 326: 1048–1057.
- [47] SILVA A S D, SANCHIS-GUAL R, CARRASCO J A, *et al.* *Batteries & Supercaps*[J], 2020, 3(6): 499–509.
- [48] VARGA G, SOMOSI Z, KÓNYA Z, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 581: 928–938.
- [49] WANG X L, LI Z, ZHANG J Q, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2020, 398: 125618.
- [50] QUAN W, XU Y Y, WANG Y T, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 488: 639–647.

(编辑 张雨明)



特约撰稿人胡林峰

胡林峰: 男, 1982 年生, 东南大学教授, 博士生导师。2007 年和 2010 年分别获得清华大学工学硕士学位和筑波大学博士学位, 入选“国家高层次人才特殊支持计划-青年拔尖人才”、

江苏省杰青, 兼任中国硅酸盐学会会员、江苏省复合材料学会专委会委员、江苏省材料学会会员。主要研究方向为新型水系储能器件及其关键材料的开发, 基于层状化合物的设计合成、

结构调控和多组分复合, 实现其在水系锌离子电池、超级电容器、锂离子电池等领域的高性能应用。在 *Adv Mater*, *Angew Chem Int Ed*, *Energy Environ Sci*, *Adv Energy Mater* 等期刊上发表学术

论文 90 余篇, 他引 7800 余次, H-index 39。获得上海市自然科学一等奖 (2014 年, 第四完成人)。承担和参加了国家自然科学基金面上项目、青年基金、国家重点研发计划等国家项目。