

层状双氢氧化物析氧催化剂的研究进展

Research progress in layered double hydroxides catalysts for oxygen evolution reaction

谢博尧,张纪梅,郝帅帅,毕明刚,朱海彬,张丽萍
(天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程国家重点实验室,天津 300387)

XIE Bo-yao,ZHANG Ji-mei,HAO Shuai-shuai,BI Ming-gang,
ZHU Hai-bin,ZHANG Li-ping

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Technology,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387,China)

摘要:层状双氢氧化物具有制备简单,层间客体可调节,合成成本较低,稳定性较好等优点,因此成为析氧催化剂的研究热点,但仍存在电荷传输速率低,过电位相对较高等问题,因此需要对其改性来加快其大规模应用。首先介绍了层状双氢氧化物的结构特点,简述了其析氧反应的催化机理,然后总结了不同种类的优化改性策略来增强其催化活性。优化改性方法分别包括:与导电基材复合;合成超薄纳米片法;与石墨烯复合法;杂化改性法。重点探讨了层状双氢氧化物析氧催化剂在电解水制氢方面的应用,提出了不同改性方法的优缺点,阐明将其适当结合,有利于制备更高效的析氧催化剂,最后指出了这类催化剂仍面临的问题:回收率较低,催化剂稳定性和可实现的电流密度尚未达到工业化需求,无法实现大规模制备等难点。

关键词:催化剂;电解;氢;层状双氢氧化物

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000900

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)01-0001-09

Abstract: The layered double hydroxides become research hot spot of oxygen evolution catalyzer for its easy preparation, feasible moderation of interlayer object, low cost and good stability but due to its low transmission speed of its electric charge, higher overpotential, so the modification is needed before mass application. The constructional character of the layered twinned material was firstly introduced, the catalytic mechanism of its oxygen evolution reaction was briefly described, then different kinds of optimization modification strategies to enhance its catalytic activity were introduced. The optimization modification strategies include: combination with conductive substrate, synthesis ultrathin nanometer plate, graphene compounding process, hybrid modification. The application of the stratified dihydride oxygen evolution catalyst in electrolysis of water to hydrogen and the advantages and disadvantages of different modification methods were put forward. The better-efficient oxygen evolution catalyst can be achieved through different kinds of modification. In the end, the difficulties in this kind of catalyzer were pointed out, including low recycle rate, catalyst stability, current density not meeting the requirements of industrialization and massive production.

Key words: catalyst; electrolysis; hydrogen; layered double hydroxide

目前,煤、石油和天然气等传统化石能源的过度开发和大量使用造成了严重的能源危机和环境污染^[1],因此寻找可再生的新能源对实现可持续发展有重要的意义。电解水制氢^[2],金属-空气电池^[3]和燃料电池^[4]作为新能源受到人们的广泛关注,它们都是双电极体

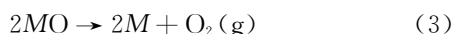
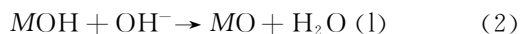
系,即阴极发生析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)或氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR),而阳极发生析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)。这几种新能源无法大规模应用的重要原因是由于析氧反应是缓慢的动力学过

程。析氧反应是四电子转移过程,而析氢反应是两电子转移过程,因此析氧过程需要更高的能量克服反应能垒^[6]。迄今为止,研究人员已开发出许多种类的析氧电催化剂来加速反应,降低其过电位(overpotential, η)。其中,贵金属氧化物 RuO_2 ^[6] 和 IrO_2 ^[7],在酸性溶液中表现出优异的 OER 催化性能,然而由于储量稀少和价格昂贵阻碍了其工业化应用。层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)催化剂由于储量丰富,价格便宜,稳定性较好,受到了研究人员的广泛关注^[8]。尽管经过一段时间的发展,有些层状双氢氧化物 OER 电催化剂性能已接近贵金属基催化剂,但多数催化剂在 10 mA/cm^2 的交换电流密度下的过电位仍相对较高^[9-12],需要对层状双氢氧化物催化剂改性增强其催化性能,加快其工业化应用。本文介绍了层状双氢氧化物的结构特性和析氧反应催化机理,总结了不同种类的优化改性策略来增强层状双氢氧化物 OER 催化剂的催化性能。优化改性方法分别包括:与导电基材复合,合成超薄纳米片,与石墨烯复合法,杂化改性法,为后续 LDHs 析氧催化剂的研究提供了一定的参考。

1 层状双氢氧化物

层状双氢氧化物也被称为阴离子黏土^[13],图 1 为层状双氢氧化物结构示意图^[14],结构通式为: $[\text{M}_x^{2+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/P}^{P-}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, M^{2+} 和 M^{3+} 分别表示层板上二价和三价的金属阳离子, m 表示 LDH 层间结晶水数, A^{n-} 表示层间阴离子, $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 表示表面电荷,由两种阳离子的比例决定。由于 LDH 的层板组成多样且富含羟基,层间客体可调节,合成成本较低,储量丰富,污染少等优势,因而其应用广泛,如用于催化^[15]、超级电容器^[16]、电池^[17]、阻燃剂^[18]等。层状双氢氧化物析氧催化剂常用合成方法有共沉淀法、离子交换法、水热合成法,但由于 LDHs 析氧催化剂导电性较差,过电位较高,而其层板表面富含羟基,利于对其改性增强其催化活性。

一般情况下,层状双氢氧化物催化剂析氧反应在碱性环境下进行,其机理^[19]为:



许多金属离子都可以用来合成结构稳定的层状双氢氧化物。如二价金属阳离子 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} ; 三价

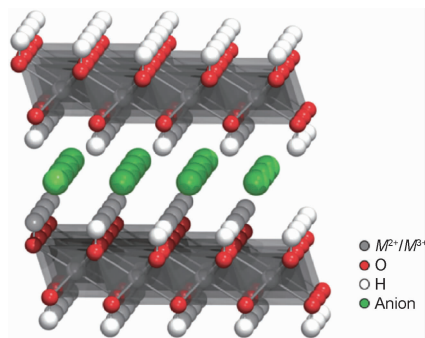


图 1 层状双氢氧化物结构示意图^[14]

Fig. 1 Typical structure diagram of a layered double hydroxide^[14]

金属阳离子 Al^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} 。以 $[\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/P}^{P-}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 为例,对于上述离子,唯一的影响因素是半径大小,在八面体配位的情况下,其半径大小与 Mg^{2+} (0.072 nm), Al^{3+} (0.054 nm) 差异不大。由于其种类和组成多样性,以及金属离子的比例和排列不同,这在原子尺度上设计不同的催化剂提供了极大的可能,这在其他二维材料体系中难以实现。许多不同种类的 LDHs 催化剂中包含 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 等变价金属离子,这使其可以直接作为活性催化剂。另外,一些 LDHs 催化剂中的 Cr^{3+} , Ti^{4+} , Ce^{4+} 金属离子,可使其具备光催化能力。层状双氢氧化物析氧催化剂制备方法简单,方便易得,这使得用于剥离的块状的层状双氢氧化物的物理化学结构易于通过化学合成调控。另外通过合适的二维限域生长在溶液中可直接合成超薄或单层的 LDHs,单层的 LDHs 纳米片比表面积大,会暴露更多的活性位点,降低催化反应的过电位。单层 LDHs 中暴露的羟基为其作为多相催化剂提供了可能,并且还可以作为锚定位点,用于进一步修饰其他分子或纳米结构。在某些条件下,如加热、氧化或还原性气氛,大块 LDHs 往往通过脱水、二羟基化、金属离子的氧化、阴离子的除去或相变转化为其他化合物。因此,超薄二维 LDHs 可以用作前驱体来制备其他超薄材料,如金属氧化物、金属-有机杂化物和硫属化合物。但单一的 LDHs 导电性较差,不利于电子和空穴分离,往往将其负载在导电基材上或与碳材料复合以加快电荷传输,增强 OER 催化性能。

2 LDHs 析氧催化剂优化改性策略

2.1 将 LDHs 负载在导电基材上

单一的 LDHs 导电性较差,不利于电子和空穴分离,通常将其负载在导电基材上,如镍泡沫^[20] (nickel

foam)、玻碳电极(GCE)^[21]、FTO 导电玻璃^[22]上等。由于导电基材种类丰富,且成本相对较低,因此这种方法是提高催化剂性能的最常用方法,但仅将 LDHs 与导电基材复合其催化性能仍不能达到工业需求,故常与其他改性方法联用。Jiang 等^[23]将 NiCo-LDH 纳米片垂直生长在三维多孔的镍泡沫上,其电催化析氧启动过电位仅为 290 mV,与商业应用的 RuO₂ 催化剂相差不多。由于镍泡沫比表面积较大,且导电性好,镍泡沫和 NiCo-LDH 形成了独特的纳米空间阵列,导致其催化性能的提高。镍泡沫具有优异结构,且价格便宜,因此常被用作析氧催化剂基底。

2.2 合成超薄 LDHs 纳米片

层状双氢氧化物应用广泛,但应用范围往往受薄层厚度的影响,因为 LDHs 经常会发生堆积,甚至形成凝胶状^[24]。单层的 LDHs 纳米片比表面积大,可以最大限度地利用其结构特性。LDHs 单层纳米片不仅可以用于基本理论研究,也可作为基底与其他材料复合,形成不同的功能性纳米材料。合成超薄 LDHs 纳米片有两种不同的路径,分别是“自下而上直接合成法”和“自上而下剥层法”^[25]。

2.2.1 直接合成薄膜法

“自下而上直接合成法”和“自上而下剥层法”二者最大的区别是:前者通常是化学反应,后者是物理过程。相比于后者,“自下而上直接合成法”通常指经过不同的前驱体直接合成超薄 LDHs 纳米片,成本更低,且更易按比例放大。但二者仍难以实现所需不同结构的可控合成,其调控方法仍需不断探索。

Yu 等^[26]利用超薄的 Ni-Fe 层状双金属氢氧化物通过简单的自模板方法合成了一种分级空心的纳米棱柱,这是首次将 Ni 前驱体作为自牺牲模板合成了规则的纳米棱柱。在硫酸亚铁水消耗 Ni 前驱体时,其表面上生成了单层的 NiFe-LDH 纳米片,且内部的模板在溶解的同时转换为一种活性物质,最后合成的 NiFe-LDH 空心的纳米棱柱比表面积大,OER 电催化活性较强,且稳定性优异,经过 1000 圈循环伏安法测试,在 10 mA · cm⁻² 电流密度下的过电位变化很小。相比于传统的软、硬模板法,自模板法中的模板材料不仅起到传统模板的支撑框架作用,还可以直接参与到中空纳米结构壳层的形成过程中,即模板材料直接转化为壳层或者作为壳层的前驱体。因此,自模板法具有反应步骤少和无需额外模板等特点,在中空纳米结构设计 with 组分优化上具有显著的优势。

通常层状双氢氧化物包括两种不同的金属,单金属 LDHs 仍鲜有报道,Xu 等^[27]通过硝酸钴和二甲基咪唑在水-甲醇溶液中反应,不需沸石咪唑脂框架的预

制备,一步合成法原位制备了 Co 基超薄的层状双氢氧化物。制备的这种 LDHs 纳米片尺寸可达到原子级别,富含氧空位,且具有 3D 多孔结构,通过比较发现将其负载在 GCE 上 OER 催化活性最好,在 10 mA · cm⁻² 的电流密度下其过电位低于商业用途的 RuO₂ 催化剂。这为在水-甲醇溶液中设计制备高催化活性高稳定性的超薄 LDHs 纳米片提供了一种新思路。

Zhang 等^[28]设计了一种高效的电解水双功能催化剂,首先将超薄的 Ni 纳米片阵列直接生长在 Ni 泡沫上。这种方法制备的纳米片拥有独特的 3D 分层超薄结构,且由于合金效应,按最佳摩尔比 5 : 1 得到的负载在 Ni 泡沫上的 Ni₅Fe 层状双氢氧化物,在 1 mol/L KOH, 10 mA · cm⁻² 的电流密度下,析氧反应过电位为 210 mV,析氢反应过电位为 133 mV。更值得注意的是,这种 Ni₅Fe-LDH @ NF 催化剂在外加电压为 1.59 V,电流密度为 10 mA · cm⁻² 时即可完成水的全分解,且在 50 mA · cm⁻² 的高电流密度下仍能保持优异的稳定性。相比于单一功能的 OER 催化剂,研发能在同一体系中同时进行高效 HER 和 OER 反应的全分解双功能电催化剂可以降低材料的制备成本,简化反应体系,从而极大地降低生产成本,具有更加广阔的应用前景。

2.2.2 剥层法

除了通过原位调控直接合成超薄的 LDHs 外,也可通过剥层法制备。“自上而下剥层法”指先插入层状材料增加层间距离,后经过剥离分层形成纳米片结构^[14]。图 2 为 LDHs 常用剥离过程。与其他层状无机化合物相比,LDHs 由于其高的电荷密度而难以剥离。当研究人员在 LDHs 层间插入阴离子有机客体(如氨基酸或表面活性剂)并通过超声使其分散在某些溶剂中时,发现了 LDHs 的剥离现象。之后发展为在水溶液中通过静电排斥实现剥离;近年来,通过使用甲酰胺作为溶剂,而不需要层间有机物的预插入,实现了快速剥离;目前,通过水等离子体激活剥离制备 LDH 纳米片,仅需几分钟就能完成,这种方法更省时高效。相比于直接合成薄膜法,剥层法虽然步骤繁琐复杂,但其是获得高质量超薄纳米片最有效的方法。剥层法的另一个缺陷是以无机阴离子插层块状 LDHs 为前驱体时,会产生横向尺寸为几纳米的裂纹现象。因此除了开发高质量的层状堆积的 LDHs 前驱体外,更需进一步探索剥层法的热力学和动力学过程。

Song 等^[29]通过液相剥离将片层堆积的 Ni-Fe、Ni-Co 和 Co-Co LDHs 剥离成单层 LDHs 纳米片,制备得到的单层 LDHs 纳米片相比于片层堆积的 LDHs

其过电位和塔菲尔斜率降低,且 Ni-Fe 和 Ni-Co LDHs 纳米片比昂贵的 IrO_2 催化剂 OER 催化活性高,图 3 为其过电位对比图。催化剂性能提高是由于剥离增大了电化学比表面积,导致活性位点密度增加,导电性提高。这种“自上而下”制备 OER 催化剂的策略可广泛应用于开发新的金属氧化物析氧催化剂。

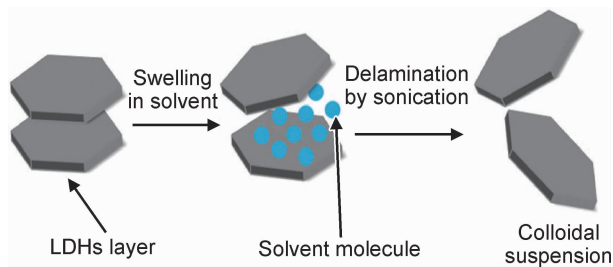


图 2 LDHs 常用剥离过程^[14]

Fig. 2 A general process to exfoliate LDHs^[14]

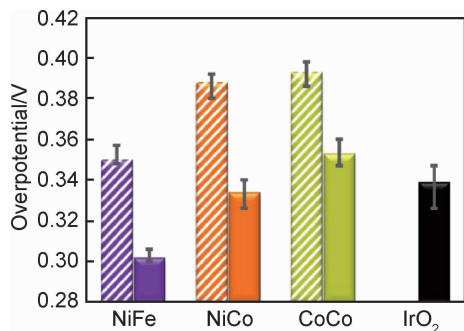


图 3 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电位 (阴影柱状图表示层状堆积的 LDHs, 实心柱状图表示剥离的 LDHs 纳米片和 IrO_2 纳米颗粒)^[29]

Fig. 3 Overpotential (with error bars) required for $J = 10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (patterned columns: layered LDHs; solid columns: exfoliated LDHs nanosheets and IrO_2 nanoparticles)^[29]

Liu 等^[30] 先通过水热法制备了初始的 CoFe-LDHs, 后将制得的样品在介质阻挡放电 (DBD) 等离子体反应器中反应 5 min, 即获得了超薄的 CoFe-LDHs 纳米片。水等离子剥离 LDHs 的关键是通过破坏金属层和层间阴离子之间的静电相互作用, 等离子体可以刻蚀部分层间阴离子来剥落纳米片和金属氢氧化物层以产生 O, Fe 和 Co 空位。由于其独特的结构性质, 通过剥离制备的超薄 LDHs 纳米片电催化 OER 活性显著增强, 与常用的超声剥离相比, 水等离子剥离更清洁, 效率更高, 且能产生许多活性空位和活性边缘。

传统的有机液相剥离昂贵、耗时、甚至需要使用有毒的化合物, 且由这种方法获得的 LDHs 纳米片会因为表面活性位点受溶剂分子的强力吸附, 导致催化活性的降低, 且一旦除去溶剂分子以获得粉末产物,

LDH 纳米片往往会重新堆积。Wang 等^[31] 使用氩气等离子体刻蚀破坏了 CoFe-LDHs 层间固有的静电作用, 将堆积的 LDHs 剥离成超薄的纳米片。剥离得到的 Co-Fe 超薄 LDHs 纳米片能够以粉末的形式稳定存在, 其 OER 过电位明显降低, 因为剥离会暴露更多的活性位点, 且具有多种类型的空位, 这可以有效调节表面电子结构, 减少配位数。相比于有机溶剂液相剥离, 这种“干剥离”更省时、清洁、无毒且能避免有机溶剂分子的吸附。这种剥离方法为 LDH 基材料新应用的发现提供了更多可能, 也为开发其他富含缺陷的二维纳米材料提供了一种有效方法。

2.3 与石墨烯复合

除了将 LDHs 负载在导电基材上来增强导电性外, 还可将其与碳材料复合以加快电荷传输, 增强 OER 催化性能, 常用的碳材料包括碳纳米管^[32-34], 石墨烯等。石墨烯自 2004 年报道以来, 因其独特的二维平面结构、光学和电化学性质, 成为各个领域的研究热点^[35-36]。由于石墨烯优异的导电性和电子迁移率, 高的理论比表面积, 化学稳定性好, 因此其被广泛应用于新型催化剂的开发^[37-40]。LDHs 与石墨烯复合要先进行剥层预处理, 将其剥离为单层的纳米片。石墨烯的制备方法多样, 氧化-还原法是最常用的方法, 但是该方法所产生的废液对环境污染比较严重, 且低成本、高质量、大面积的制备仍难以实现, 与石墨烯复合的 OER 电催化剂稳定性较差, 不适合大规模工业生产。

Ping 等^[41] 通过静电自组装的方法将剥离的单层 CoAl-LDH 纳米片与 3D 网状石墨烯复合, 制备了多孔的 OER 催化剂。作者通过电化学阻抗谱 (EIS), 电化学活性面积 (ECSA) 和比表面积测试法 (BET) 测试表明相较于堆积的 CoAl-LDHs, 剥离的 CoAl-LDH 纳米片比表面积更大, 暴露了更多的活性位点, 这有利于水氧化过程中空穴-电子的转移。由于 3D 网状石墨烯大的比表面积, 多孔交联网状结构, 这不仅能防止 CoAl-LDH 纳米片的重新堆积, 也促进了电解液快速进入催化剂, 加快了 OER 反应速率。作者分别使用静电自组装和滴铸法合成了不同的 3D GN/CoAl-NS, 结果表明相比于常用的滴铸法, 即将剥离的 LDH 纳米片涂覆在玻碳电极上, 往往纳米片会重新复合, 且纳米片与玻碳电极之间电接触性差, 因此导致其电催化效率通常很低。而静电自组装能够使单层的 CoAl-LDH 纳米片更均匀地包覆在 3D 网状石墨烯上, 且能促进 OER 过程中电子空穴的快速传递, 加快电催化的动力学反应过程。实验表明通过静电自组装制备的催化剂几何电流密度更大, 电子/空穴转

移速率更快。这种 3D GN/CoAl-NS 催化剂在碱性溶液中表现出了高效的 OER 催化性能和稳定性,这为设计储量丰富、稳定的 3D 多孔电解水催化剂提供了一种新思路。

Jia 等^[42]利用缺陷石墨烯和单层的 NiFe-LDH 复合制备了高效的异质结构的 OER 和 HER 双功能电催化剂。作者通过控制结构-性质相关性,最大限度地实现 3D 过渡态金属原子和碳缺陷之间的直接界面接触,显著缩短了扩散距离,增强了电子转移速率;且由于缺陷石墨烯大的比表面积和优异的导电性,也利于催化性能的提高。之后其通过密度泛函理论(DFT)计算发现当把 NiFe-LDH-NS 与缺陷石墨烯复合后,这两种组分上的电荷会进行重新分布,NiFe-LDH-NS 中的电子会向缺陷石墨烯转移,缺陷石墨烯的空穴会向 NiFe-LDH-NS 转移。富集电子的石墨烯会增强 HER 催化剂性能,富集缺陷的 NiFe-LDH-NS 会增强 OER 催化性能,而且催化剂表面电荷的重新分布会将 HER 和 OER 反应的活性位点分隔开,进一步促进了材料的催化能力,通过性能测试这一猜想得到证明。这种双功能催化剂在 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下,外加电压 1.5 V 时就可实现电解水的全分解。该团队还构建了一套由 1.5 V 的太阳能电池板驱动的简易光伏电解水装置模型,将电解水的装置简化,这一应用在偏远地区的能源供给方面有潜在的商业应用价值。

2.4 杂化改性

2.4.1 直接掺杂

掺杂改性^[43]能显著地优化 OER 过程的电子结构和中间产物的键能,因此被视为提高催化性能有效的途径之一。不同元素的掺杂和掺杂浓度会对催化剂产生极大的影响,因此选择合适的材料是掺杂改性提高催化性能的关键。相比于储量稀少,价格昂贵的

RuO_2 和 IrO_2 贵金属催化剂,NiFe-LDHs 由于卓越的 OER 催化性能在非贵金属催化剂中脱颖而出,因此研究人员基于此开展了大量工作以制备性能更佳 OER 催化剂。虽然羟基氧化物是 LDHs 析氧反应中真正的活性中心,这一点已得到证实,但羟基氧化物和 LDH 之间巨大的活性差距却仍无法解释,因此探究其真正的活性起源对设计其他新型高效的 OER 电催化剂以及解释 OER 机理有重要的意义。在催化剂上负载贵金属 Au 纳米结构形成贵金属-催化剂界面是提升电催化性能的一种有效方法,掺杂单原子 Au 能最大限度地减少贵金属用量,在低成本的情况下也能提升其催化活性^[44]。Zhang 等^[45]通过电化学沉积的方法制备了 0.4% (质量分数)的单原子 Au 掺杂的 NiFe-LDH 纳米片复合材料,通过电化学测试其 OER 性能,相比于未负载 Au 的 NiFe-LDH 纳米片提升了 6 倍,说明单原子 Au 能极大地增强 OER 催化活性,这与其构建的理论模型一致,并通过差分电荷密度对机理进行了解释。图 4(a)是 Au/NiFeOOH 模型 OER 中间产物转化路径示意图,在水氧化过程中,单个 Au 原子在吸附点周围移动,其中限速步骤为 O_2 的形成过程(步骤 IV),所需电位为 0.23 V ,表明在 Au/NiFe-LDH 纳米片体系中,除了原位转化的 NiFeOOH 作为活性物种外,底层 LDH 以及层间阴离子(CO_3^{2-})和 H_2O 对维持表层的 NiFeOOH 电荷平衡起到极为重要的作用。图 4(b)是 Au/NiFeOOH 表面 OER 过程吉布斯自由能图示,单原子 Au 会造成 Fe 位点以及周围原子电荷重新分布,减小了 OER 中间产物在 Fe 位点的吸附能,因此其 OER 催化性能显著提高。该工作从理论和实验上首次证明了单原子 Au 能改善催化剂的 OER 性能,为设计其他新型高效的电催化剂提供了新思路。

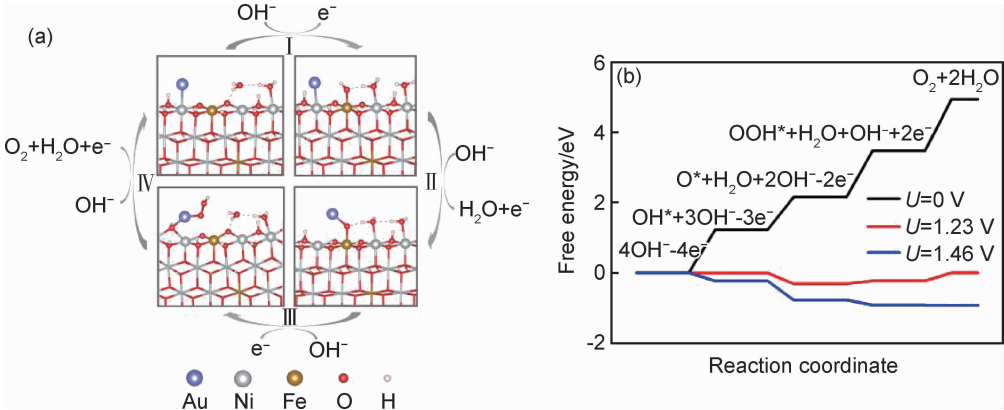


图 4 Au/NiFeOOH 模型 OER 中间产物转化路径(a)和 Au/NiFeOOH 表面 OER 过程吉布斯自由能图示(b)^[45]

Fig. 4 Proposed OER pathways with intermediates on Au/NiFeOOH model(a) and free energy diagram of OER over the surface of Au/NiFeOOH model (b)^[45]

2.4.2 以 LDHs 为前驱体制备其他材料

除了将层状双氢氧化物负载在导电基材上,或与碳材料复合增强其导电性,还可通过将 LDHs 作为前驱体,将其转化为相应的硫属化物(硫化物、硒化物、碲化物),来增强其固有的导电性,以提高其 OER 催化性能^[19]。硫属化物由于快速的电荷传输能力和耐酸性,起初被用来催化析氢反应^[46],后来研究人员试图通过检测这些催化剂是否具有析氧催化能力,来寻求电解水双功能催化剂。通过许多研究人员大量的努力,取得了不错的进展,加快了新能源的实际应用进程^[47-49]。该方法虽然步骤相对复杂,但所制备的催化剂一般同时具有多种催化能力,可降低工业生产成本。

Zhu 等^[50]将由水热法制备的 NiFe-LDH 前驱体通过湿化学法转化为负载在 Ni 泡沫上的双金属铁-镍硫化物纳米壁阵列($\text{Fe}_x\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$),该催化剂既可用于电催化分解水,也可用于分解尿素。其电解水全分解效率优于大多数新报道的过渡金属基双功能催化剂,此外,该电极用于尿素氧化反应(UOR)也表现良好,在含有 $0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位分别为 0.284 V 和 0.372 V (相对于饱和甘汞电极, SCE)。当在阳极用低热力学电势的 UOR 反应代替 OER 反应时,其过电位降低 140 mV ,且能保证 20 h 的稳定性。此外,作者还建立了由电池和太阳能驱动的由水和尿素组成电解液的全分解装置,在生产清洁能源氢气的同时,不仅能降低清洁水的用量,也能减少对富含尿素的污水处理,可节约生产成本,且能实现对尿素废水的重新利用。

分散和暴露活性位点是提高整体催化活性的重要途径。金属有机框架(MOFs)^[51]是金属离子和配体通过自组装形成活性位点高分散的一维,二维或三维结构,由 MOFs 为模板衍生出的多种纳米结构的碳/金属氧化物,已被用作高效水分解的催化剂^[52]。Cai 等^[53]合成了模板导向的 MOFs 材料,其衍生物显示出优异的电化学水分离能力,进一步突出了 MOFs 作为催化剂前驱体的优点。然而,制备的 MOFs 材料一般为粉末状,其衍生物通常也为粉末或颗粒状,当用作电解水催化剂时,它需要通过涂层或黏合过程来制备可用于电化学水分解的电极。因此,迫切需要制备以 MOFs 材料为前驱体结构化的电催化剂。类沸石咪唑骨架材料(ZIFs)是 MOFs 材料中的一类, Tang 等^[54]先通过将 ZIFs 的尺寸与 LDH 纳米壁的通道相匹配,使 ZIF 颗粒牢固地锚定到 LDH 通道的 3D 空

间中。之后,将 ZIFs 和 LDHs 同时拓扑转化为 N 掺杂的碳与 Co_3O_4 的复合材料,将其负载在 Ni 泡沫上,显示了优异的 OER 和 HER 催化活性。空间受限的生长既可以使金属氧化物高度分散到碳基体中,且能保证形成多活性组分的结构。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和能谱仪(EDS)分析证明超细的 Co_3O_4 颗粒被成功制备,且元素分布均一,XPS 表征证明 N 掺杂的石墨会影响催化性能。通过控制煅烧温度可以改变 Co_3O_4 颗粒和 N 掺杂的石墨的分布状况,优化催化剂性能,在 600°C 时催化剂性能最佳。将其置于双电极体系中,达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度仅需 1.59 V 即可完成电解水的全分解。该工作作为 MOF 材料在电解水制氢方面的应用提供了一定的借鉴意义。

锌空气电池(ZAB)^[55]是目前最有前途的能量转换技术之一,它同时具有燃料电池和电池的特性;ZAB 因其高能量密度、放电稳定性、低成本和操作安全而被应用于电动车辆和小型电子设备中。氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)是 ZAB 放电和充电过程中两个关键动力学过程,由于这两个反应均是缓慢动力学过程,因此开发高效而稳定的 ZABs 催化剂尤为重要。Li 等^[56]将 LDH 作为前驱体,同时形成双金属及其氧化物。以尿素为碳源和 CoFe-LDH 为前驱体通过热分解复合,得到了石墨壳层包覆的 Co_3O_4 掺杂的 Co/CoFe 纳米颗粒,复合材料显示出极优的双功能(ORR/OER)催化活性。所形成的核-壳结构协同地促进了 ORR 性能,而掺杂在金属表面上的钴氧化物提高了 OER 性能。此外,碳壳确保了高导电性,并有效地阻碍了 Co/CoFe 纳米粒子的聚集和进一步氧化。当将此催化剂用于可再充电 Zn 空气电池时,与基于 Pt/C 和 RuO_2 催化剂混合物的 Zn 空气电池相比,电池性能显示出更高的放电电位和循环稳定性(超过 65 h 循环实验)和较低的充电平台。图 5 是通过将 LDH 退火制备的碳包封 Co_3O_4 掺杂 Co/CoFe 双功能催化剂作为可再充电 Zn-空气电池的高效空气正极材料。这种新的有效的空气阴极材料,可以实际应用于可充电金属-空气电池或其他燃料电池。相较于 Zn 空气电池中的贵金属催化剂,这种方法可极大地降低生产成本,促进 ORR/OER 电催化应用中的廉价非金属材料研究的开展,加快可充电锌空气电池的实际应用。表 1 是部分析氧催化剂性能,可以看出过电位最低的催化剂其塔菲尔斜率不是最低的,说明不同催化剂的性能优劣需从多方面评判。

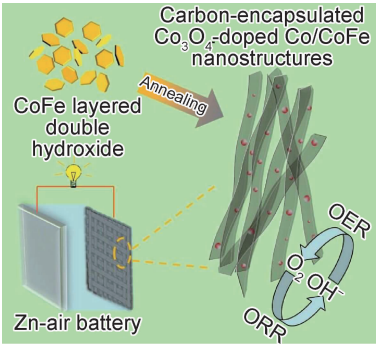


图 5 通过将 LDH 热退火制备的碳包封 Co_3O_4 掺杂 Co/CoFe 双功能催化剂作为可再充电 Zn-空气电池的高效空气正极材料^[56]

Fig. 5 Carbon-encapsulated Co_3O_4 -doped Co/CoFe bifunctional catalyst prepared by annealing LDH as a highly efficient air cathode in rechargeable Zn-air battery^[56]

表 1 部分析氧催化剂性能对比

Table 1 Comparison of performance of some catalysts for OER

Catalyst	Electrolyte	Substrate	Overpotential at current density of $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ / mV	Tafel slope/ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	Reference
Ni-Fe LDH hollow nanoprisms	Alkaline electrolyte	GCE	280	49.4	[21]
Co-Co LDH NS	1 mol/L KOH	GCE	340	56	[25]
Ni_5Fe LDH	1 mol/L KOH	NF	210	59	[26]
Co-Fe LDH	1 mol/L KOH	—	232	36	[29]
3D GN/CoAl-LDH-NS	1 mol/L KOH	—	252	36	[40]
NiFe LDH-NS@DG10	1 mol/L KOH	GCE	210	52	[41]
$\text{Fe}_{11.1\%}\text{-Ni}_3\text{S}_2$	0.33 mol/L UREA@1 mol/L KOH	NF	284	61.7	[50]
$\text{C}_3\text{O}_4\text{-NP@carbon matrix}$	1 mol/L KOH	NF	318	97	[54]
Co_3O_4 -doped Co/CoFe NP integrated with GS	0.1 mol/L KOH	—	368	72.8	[56]

Note: NS represents nanosheet; 3D GN represents 3D graphene network; DG represents defective graphene; NP represents nano-particles; GS represents graphitic shells.

杂材料；以 LDHs 为前驱体制备其他材料时，所制备的催化剂一般同时具有多种催化能力，可降低生产成本，但操作相对繁琐。不同优化改性策略各有优缺点，所以将其适当结合，有利于性能更好的 LDHs 析氧催化剂的合成。尽管研究人员在 LDHs 析氧催化剂这方面取得了不错的突破和进展，但只有制备更低过电位，增强催化剂稳定性，提高可实现电流密度和回收率，才能实现其大规模制备、加快电解水制氢金属-空气电池和燃料电池的工业化应用，推动解决能源问题。

参考文献

[1] TURNER J A. Sustainable hydrogen production [J]. Science, 2004, 305(5686): 972-974.
[2] ZENG K, ZHANG D. Recent progress in alkaline water electrol-

3 结束语

由于过渡态金属储量丰富，因此 LDHs 及其复合物催化剂合成成本低，且得益于其稳定性较好，易于改性等特点，被广泛应用于电催化析氧反应，本文介绍了关于 LDHs 析氧催化剂不同的优化改性策略。其中，与导电基材复合是最常用的方法，但这对催化性能的提升有限；直接合成薄膜法相比于剥层法成本更低，且更易按比例放大；剥层法虽然步骤相对复杂，且以无机阴离子插层块状 LDHs 为前驱体时，会产生横向裂纹，但其是获得高质量超薄纳米片最有效的方法；与石墨烯复合虽然催化性能会提高许多，但会导致电催化剂稳定性差；直接掺杂法中不同元素的掺杂和掺杂浓度会对催化剂产生很大的影响，因此需选择合适的掺

ysis for hydrogen production and applications [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(3): 307-326.
[3] SUNTIVICH J, GASTEIGER H A, YABUUCHI N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(7): 546-550.
[4] ARICO A S, SRINIVASAN S, ANTONUCCI V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development [J]. Fuel Cells, 2015, 1(2):133-161.
[5] KIM M, KIM S, SONG D, et al. Promotion of electrochemical oxygen evolution reaction by chemical coupling of cobalt to molybdenum carbide [J]. Applied Catalysis, 2018, 227: 340-348.
[6] FRYDENDAL R, PAOLI E A, KNUDSEN B P, et al. Benchmarking the stability of oxygen evolution reaction catalysts: the importance of monitoring mass losses [J]. Chemelectrochem, 2014, 1(12): 2075-2081.

- [7] CHEREVKO S, GEIGER S, KASIAN O, et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: a comparative study on activity and stability[J]. *Catalysis Today*, 2016, 262: 170-180.
- [8] ZHOU Q, CHEN Y, ZHAO G, et al. Active-site-enriched iron-doped nickel/cobalt hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5382-5390.
- [9] TAHIR M, PAN L, IDREES F, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review [J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 136-157.
- [10] 李凯丹. CoO/CoSe₂ 和单原子 Au/Ni-Fe LDH 异质催化剂的合成及电解水性能[D]. 天津:天津大学, 2017.
LI K D. Synthesis of CoO/CoSe₂ and single-atom Au/Ni-Fe LDH heterogeneous catalysts for water electrolysis[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [11] 郭剑. 还原型氧化钛/水滑石复合材料的制备及其光电催化水氧化性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
GUO J. Fabrication of reduced titania/layered double hydroxide hybrid materials towards photoelectrochemical water oxidation [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [12] 张丛. 水滑石基高效析氧电催化剂的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
ZHANG C. The design and synthesis of layered double hydroxides electrocatalysts toward enhanced oxygen evolution reaction [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [13] FAN G, LI F, EVANS D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20): 7040-7066.
- [14] YU J, WANG Q, OHARE D, et al. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(19): 5950-5974.
- [15] WANG L, HUANG X, JIANG S, et al. Increasing gas bubble escape rate for water splitting with nonwoven stainless steel fabrics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40281-40289.
- [16] SEKHAR S C, NAGARAJU G, YU J S. Conductive silver nanowires-fenced carbon cloth fibers-supported layered double hydroxide nanosheets as a flexible and binder-free electrode for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 58-67.
- [17] CHEN N, LONG C, LI Y, et al. High-performance layered double hydroxide/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) membrane with porous sandwich structure for anion exchange membrane fuel cell applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 552: 51-60.
- [18] WANG W, PAN H, SHI Y, et al. Fabrication of LDH nanosheets on beta-FeOOH rods and applications for improving the fire safety of epoxy resin [J]. *Composites Part A*, 2016, 80: 259-69.
- [19] SUEN N T, HUNG S F, QUAN Q, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(2): 337-365.
- [20] LI Z, NIU W, ZHOU L, et al. Phosphorus and aluminum co-doped porous Nio nanosheets as highly efficient electrocatalysts for overall water splitting [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(4): 892-898.
- [21] TAEI M, HAVAKESHIAN E, HASHEMINASAB F. A gold nanodendrite-decorated layered double hydroxide as a bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions in alkaline media [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(74): 47049-47055.
- [22] CHO S, JANG J W, PARK Y B, et al. An exceptionally facile method to produce layered double hydroxides on a conducting substrate and their application for solar water splitting without an external bias [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2301-2307.
- [23] JIANG J, ZHANG A, LI L, et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 445-451.
- [24] HUANG S, PENG H, TJIU W W, et al. Assembling exfoliated layered double hydroxide (LDH) nanosheet/carbon nanotube (CNT) hybrids *via* electrostatic force and fabricating nylon nanocomposites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(50): 16766-16772.
- [25] YIN H, TANG Z. Ultrathin two-dimensional layered metal hydroxides: an emerging platform for advanced catalysis, energy conversion and storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(18): 4873-4891.
- [26] YU L, YANG J F, GUAN B Y, et al. Hierarchical hollow nanoprisms based on ultrathin Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen evolution [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(1): 172-176.
- [27] XU X, ZHONG Z, YAN X, et al. Cobalt layered double hydroxide nanosheets synthesized in water-methanol solution as oxygen evolution electrocatalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14): 5999-6006.
- [28] ZHANG Y, SHAO Q, PI Y, et al. A cost-efficient bifunctional ultrathin nanosheets array for electrochemical overall water splitting [J]. *Small*, 2017, 13(27): 1700355-1-1700355-7.
- [29] SONG F, HU X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4477-1-4477-9.
- [30] LIU R, WANG Y, LIU D, et al. Water-plasma-enabled exfoliation of ultrathin layered double hydroxide nanosheets with multivacancies for water oxidation [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30): 1701546-1-1701546-7.
- [31] WANG Y, ZHANG Y, LIU Z, et al. Layered double hydroxide nanosheets with multiple vacancies obtained by dry exfoliation as highly efficient oxygen evolution electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(21): 5867-5871.
- [32] XU H, WANG B, SHAN C, et al. Ce-doped nife-layered double hydroxide ultrathin nanosheets/nanocarbon hierarchical nanocomposite as an efficient oxygen evolution catalyst [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(7): 6336-6345.
- [33] LIU H, ZHOU J, WU C, et al. Integrated flexible electrode for oxygen evolution reaction: layered double hydroxide coupled

- with single-walled carbon nanotubes film [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 2911-2915.
- [34] AHN S H, YU X, MANTHIRAM A. "Wiring" Fe-N_x-embedded porous carbon framework onto 1D nanotubes for efficient oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(26): 1606534.
- [35] 杨文彬, 张丽, 刘菁伟, 等. 石墨烯复合材料的制备及应用研究进展 [J]. *材料工程*, 2015, 43(3): 91-97.
- YANG W B, ZHANG L, LIU Q W, et al. Progress in research on preparation and application of graphene composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(3): 91-97.
- [36] 王楠, 燕绍九, 彭思侃, 等. 3D 打印石墨烯制备技术及其在储能领域的应用研究进展 [J]. *材料工程*, 2017, 45(12): 112-125.
- WANG N, YAN S Q, PENG S K, et al. Research progress on 3D printed graphene materials synthesis technology and its application in energy storage field [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(12): 112-125.
- [37] QIN K, WANG L, WEN S, et al. Designed synthesis of NiCo-LDH and derived sulfide on heteroatom-doped edge-enriched 3D rivet graphene films for high-performance asymmetric supercapacitor and efficient OER [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 8109-8119.
- [38] ISLAM M S, KIM M, JIN X, et al. Bifunctional 2D superlattice electrocatalysts of layered double hydroxide-transition metal dichalcogenide active for overall water splitting [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(4): 952-960.
- [39] ZHOU D, CAI Z, LEI X, et al. NiCoFe-layered double hydroxides/N-doped graphene oxide array colloid composite as an efficient bifunctional catalyst for oxygen electrocatalytic reactions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(9): 1701905-1-1701905-7.
- [40] ZHOU D, CAI Z, BI Y, et al. Effects of redox-active interlayer anions on the oxygen evolution reactivity of NiFe-layered double hydroxide nanosheets [J]. *Nano Research*, 2018, 11(3): 1358-1368.
- [41] PING J, WANG Y, LU Q, et al. Self-assembly of single-layer CoAl-layered double hydroxide nanosheets on 3D graphene network used as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7640-7645.
- [42] JIA Y, ZHANG L, GAO G, et al. A heterostructure coupling of exfoliated Ni-Fe hydroxide nanosheet and defective graphene as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1700017-1-1700017-8.
- [43] LU F, ZHOU M, ZHOU Y, et al. First-row transition metal based catalysts for the oxygen evolution reaction under alkaline conditions: basic principles and recent advances [J]. *Small*, 2017, 13(45): 1701931-1-1701931-18.
- [44] DARBY M T, REOCREUX R, SYKES E C H, et al. Elucidating the stability and reactivity of surface intermediates on single-atom alloy catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5038-5050.
- [45] ZHANG J, LIU J, XI L, et al. Single-atom Au/NiFe layered double hydroxide electrocatalyst: probing the origin of activity for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 3876-3879.
- [46] CHEN J S, REN J, SHALOM M, et al. Stainless steel mesh-supported NiS nanosheet array as highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5509-5516.
- [47] ZHU W, YUE X, ZHANG W, et al. Nickel sulfide microsphere film on Ni foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Chemical Communications*, 2015, 52(7): 1486-1489.
- [48] XIA C, JIANG Q, ZHAO C, et al. Selenide-based electrocatalysts and scaffolds for water oxidation applications [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(1): 77-85.
- [49] WANG Z, LI J, TIAN X, et al. Porous nickel-iron selenide nanosheets as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(30): 19386-19392.
- [50] ZHU W, YUE Z, ZHANG W, et al. Wet-chemistry topotactic synthesis of bimetallic iron-nickel sulfide nanoarrays: an advanced and versatile catalyst for energy efficient overall water and urea electrolysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(10): 4346-4353.
- [51] QIU J, ZHANG X, FENG Y, et al. Modified metal-organic frameworks as photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 231: 317-342.
- [52] WEI G, ZHOU Z, ZHAO X, et al. Ultrathin metal-organic framework nanosheets derived ultrathin Co₃O₄ nanomeshes with robust oxygen-evolving performance and asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 23721-23730.
- [53] CAI G, ZHANG W, JIAO L, et al. Template-directed growth of well-aligned MOF arrays and derived self-supporting electrodes for water splitting [J]. *Chem*, 2017, 2(6): 791-802.
- [54] TANG Y, FANG X, ZHANG X, et al. Space-confined earth-abundant bifunctional electrocatalyst for high-efficiency water splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(42): 36762-36771.
- [55] KASHYAP V, KURUNGOT S. Zirconium-substituted cobalt ferrite nanoparticle supported N-doped reduced graphene oxide as an efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air battery [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 3715-3726.
- [56] LI T, LU Y, ZHAO S, et al. Co₃O₄-doped Co/CoFe nanoparticles encapsulated in carbon shells as bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3730-3737.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21106101); 天津市自然科学基金项目(12JCZDJC29500, 13JCQNJC06300)

收稿日期: 2018-07-24; 修订日期: 2018-10-18

通讯作者: 张纪梅(1958—), 女, 教授, 博士, 研究方向为荧光纳米材料和生物传感器的制备及应用, 联系地址: 天津市西青区天津工业大学化学与化工学院 509(300387), E-mail: zhangjimei6d311@163.com