

## 过渡金属LDH材料电解水析氧性能研究进展

王清清<sup>1</sup>,袁嘉璐<sup>1</sup>,孙豫<sup>2</sup>,胡文清<sup>1</sup>,温斐航<sup>1</sup>,乔健<sup>3</sup>,孙银霞<sup>1</sup>,邓哲鹏<sup>1\*</sup>

(1. 兰州交通大学化学化工学院,甘肃兰州730070; 2. 西北民族大学实验教学部,甘肃兰州730030; 3. 兰州兰石集团有限公司能源装备研究院,甘肃兰州730314)

**摘要:** 氢能作为一种清洁能源,具有解决环境污染和能源短缺问题的巨大潜力。电催化水分解是一种可持续的制氢技术,因其高效性和环境友好性而备受关注。然而,水分解过程中析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)动力学迟缓,通常成为限制整体水分解速率的瓶颈。因此,开发高效的OER催化剂是提高水分解效率的关键。过渡金属层状双氢氧化物(Layered double hydroxides, LDH)材料,因其丰富的活性金属位点和可调的结构特性,在电催化水分解领域中展现出巨大潜力。研究表明,通过优化和修饰LDH结构,可以显著增强其在OER中的催化效能和稳定性。镍、钴、铁过渡金属基材料,因具有丰富的活性位点、高表面积和优异的电子传输特性,在水分解过程中表现出独特的优势。采用钨酸硼(BWO)阴离子插层的方法,诱导NiFe LDH发生不可逆的晶格畸变,从而提升其OER活性。D-NiFe LDH材料在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电势为209 mV,在 $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电势为276 mV。此外,通过构建异质结构调节活性位点的电子结构,可进一步提高电催化性能。S掺杂的 $\text{Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$ (S- $\text{Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$ )由CoFe-LDH纳米线-纳米片阵列构成,硫的掺杂不仅优化了电子结构,还增加了活性位点的数量。S- $\text{Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$ 在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液中表现出优异的OER性能,在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电势为255 mV,且稳定性良好。采用不同修饰方法,LDH材料的电催化性能均可得到显著提升,为实现高效、低成本电催化水分解技术提供了新的可能性。

**关键词:** 层状双氢氧化物;二维材料;异质结构;缺陷工程;杂原子掺杂;形貌控制;水制氢;OER

**中图分类号:** O646.51

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2024)06-0946-07

**引文格式:** 王清清,袁嘉璐,孙豫,等. 过渡金属LDH材料电解水析氧性能研究进展[J]. 材料研究与应用,2024,18(6): 946-952.

WANG Qingqing, YUAN Jialu, SUN Yu, et al. Progress on the Oxygen Precipitation Performance of Transition Metal LDH Materials for Electrolytic Water Precipitation[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(6): 946-952.

### 0 引言

随着全球对能源和环境安全的需求日益突出,大量使用可再生能源而不是化石燃料对于可持续发展至关重要。通过水分解产生的氢气,因其清洁和高效的特性被视为化石燃料的最佳替代品。尽管如此,阳极析氧反应(Oxygen evolution reaction)包含多个电子和质子转移步骤,并伴随着复杂的氧中间体,这导致了较高的过电位和反应动力学缓慢<sup>[1]</sup>,进而限制了水分解的整体效率。贵金属催化剂Pt/C和 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ 在OER过程中表现出卓越的催化活性,但储量的稀缺性阻碍了商业应用。近年来,过渡

金属衍生物因经济实惠和储量丰富等优势,吸引了科研工作者的广泛关注。大量研究表明<sup>[2]</sup>,过渡金属层状双氢氧化物(Layered double hydroxides),在碱性条件下作为OER电催化剂具有极大的潜力。LDH由正电荷的金属氢氧化物层和层间用于电荷平衡的阴离子交替堆叠构成,其化学式为 $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup>,其中 $\text{M}^{\text{II}}$ 和 $\text{M}^{\text{III}}$ 代表主层中的二价和三价金属阳离子,而 $\text{A}^{n-}$ 则是代表用于层间电荷补偿的阴离子。LDH结构中的层间阴离子具有可替换性,可以被不同的阴离子所替代。在腐蚀环境中,LDH层间的缓蚀剂阴离子会受外界

收稿日期:2024-11-02

基金项目:甘肃省教育厅青年博士支持项目(2024QB-038);兰州市青年科技人才创新项目(2023-QN-98)

作者简介:王清清,硕士研究生,研究方向为新能源材料。E-mail:2337456163@qq.com。

通信作者:邓哲鹏,博士,副教授,研究方向为新能源材料、纳米复合材料及量子化学计算研究。

E-mail:dengzp516@163.com。

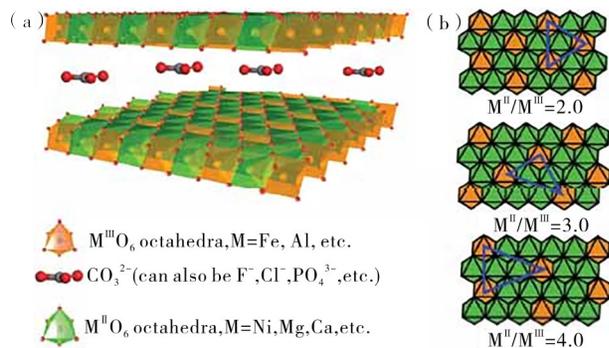
刺激而释放,同时又能够吸附并中和具有侵蚀性的阴离子(如 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ )。掺杂各种金属离子可以控制LDH的电子组成和结构几何形状,使其在OER方向表现卓越的活性<sup>[4]</sup>,包括高比表面积、表面空位缺陷产生的致密活性位点和丰富的化学成分。然而,LDH基催化剂的单独使用存在一些问题,包括结合位点的弱固有活性、低催化活性和较差的电子电导率等<sup>[5]</sup>。常见的解决方法是对其进行修饰和功能化<sup>[6]</sup>,或者选用LDH基衍生物及复合物,从而优化活性中心的电子结构,提高反应活性。

本文对LDH复合物及衍生物进行了探讨,同时对LDH不同调控策略和结构功能化修饰方法进行了总结。对LDH的OER性能进行了归纳,对LDH在OER电催化领域的应用具有重要意义。

## 1 过渡金属LDH基衍生物及复合材料

### 1.1 过渡金属LDH基衍生物

LDH基衍生物包括过渡金属氧化物、磷化物、硫化物、硒化物、碲化物等<sup>[8]</sup>,其经过热处理或其他化学处理过程后,可以实现结构和功能的多样化,并且在较宽的pH范围内展现出良好的稳定性和活性,能够适应不同的应用需求。图1为LDH的结构及金属位点的典型分布图<sup>[8]</sup>。



(a)—LDH的层状结构示意图;(b)— $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ 比值从2.0增加到4.0时LDH纳米片中金属阳离子的排列。

(a)—a schematic illustration of the layered structure of LDH;  
 (b)—arrangements of the metal cations in LDH nanosheets upon increasing the  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  ratio from 2.0 to 4.0.

图1 LDH的结构及LDH中金属位点的典型分布<sup>[8]</sup>

Figure 1 Structure of LDH and typical distribution of the metal sites in LDH

Zheng等<sup>[9]</sup>通过构建异质结调节活性位点的电子结构,提高电催化性能。S掺杂CoFe-LDH具有独特纳米线-纳米片阵列结构,硫化物和硒化物之间通过溶度积( $K_{\text{sp}}$ ),形成了具有独特纳米线-纳米片阵列结构的 $\text{S-Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$ 异质结构。硫的掺杂不仅调整了纳米线-纳米片阵列结构的电子结构,还增加了活性位点的数量。 $\text{S-Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$ 在

$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液中表现出优异的OER性能,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电位为255 mV,稳定性良好。Liu等<sup>[10]</sup>使用溶剂热法,通过限制NiFe-LDH的形成来调节 $\text{NiMoO}_4$ 微纳米棒的形貌,通过在泡沫铁(IF)表面形成FeS的沉淀使溶解达到平衡,同时释放微量、定量的硫离子和铁离子,合成了均匀S、Fe双掺杂 $\text{NiMoO}_4$ 微棒。优化的S、Fe- $\text{NiMoO}_4$ @IF活性位点丰富、电荷传输速率快,其不仅形貌可调控,而且OER性能优异,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电势为235.3 mV、Tafel斜率为 $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,具有良好的稳定性。

### 1.2 过渡金属LDH基复合材料

LDH材料与具有优良导电性及功能性的材料复合,能够改善其固有的导电性缺陷,进而增强OER进程中的催化活性<sup>[12]</sup>。例如,聚苯胺、聚吡咯等导电聚合物的引入,可以促使LDH材料导电网络的构建<sup>[13]</sup>,提高电导率。LDHs也可与碳材料(如石墨烯、碳纳米管(CNTs)、碳量子点(CQDs)等)复合<sup>[14]</sup>,构建高效的电子传输通道<sup>[15]</sup>,从而提高材料的电导率及增加电化学活性面积。同时,LDH材料与多孔材料(如多孔碳、多孔 $\text{SiO}_2$ )复合,增加了材料的比表面积和孔隙率<sup>[16]</sup>,从而提高了电化学反应中的传质效率,增加了活性位点数量。Zhang等<sup>[17]</sup>在覆盖ZnO纳米棒垂直阵列的ZIF-67前驱体上成功合成了NMC-LDH/ $\text{ZnO}@CC$ 纳米复合材料。所制备的NMC-LDH/ $\text{ZnO}@CC$ 材料形成了独特的正六边形结构,在 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下,其电容可达到 $9\,258 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,经过5 000次循环后电容保持率仍在87.5%。Xu等<sup>[18]</sup>通过在 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Se}_4$ @NiFe-LDH样品中形成NiFe-LDH相,成功制备了硒化物LDH复合材料 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Se}_4$ @NiFe-LDH,该材料呈绣球状微球形。这是由于 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Se}_4$ 与NiFe-LDH之间的界面相互作用,对异质结构的电子结构具有显著影响,优化后的Ni位点电荷重新分布并表现出优异的催化活性。在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Se}_4$ @NiFe-LDH过电势为237 mV。

## 2 过渡金属LDH材料对电解水析氧性能提升策略

近年来,各研究团队致力于用过渡金属LDH材料来提升电催化剂的活性和稳定性。常用的策略包括缺陷工程、构建异质结、杂元素掺杂和形貌控制等。

### 2.1 缺陷工程

缺陷工程是调整LDH局部表面微结构和电子

结构的有效策略之一,常见的缺陷类型是引入阳离子空位、氧空位或者原位刻蚀形成的空腔<sup>[19]</sup>。一般来说,空腔通常与阳离子和阴离子空位(氧空位)一起形成,其能够提供丰富的多孔结构,在电催化过程中提供额外的边缘活性位点<sup>[20]</sup>。氧空位能够优化LDH的表面化学和电子结构,并且可以作为OER过程中反应中间体和催化活性位点的有效吸附位点,从而提高电催化性能。阳离子空位主要是通过调节金属离子位点附近的电子密度,提高催化活性表面的暴露比例,进而改善催化活性。

Ma等<sup>[21]</sup>通过短时电位常数活化,将非金属源引入NiFe LDH中,用硼酸盐对NiFe LDH改性,制备了NiFe LDH纳米片B<sub>2</sub>-NiFe-(a-10)。在活化过程中,由于B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的干预,使得单个NiFeOOH表面转变为Ni(Fe)OOH/NiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>异质界面。所制备的B<sub>2</sub>-NiFe-(a-10)在100 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度下过电位超低至290 mV、Tafel斜率为44.8 mV·dec<sup>-1</sup>,100 h内稳定性良好。Wang等<sup>[22]</sup>研究发现,适当的添加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>能够生成具有氧缺陷的垂直二维六边形NiFe-LDH/FeOOH纳米片,通过调节金属-氧共价性,促进Fe—O位点的协同作用,从而增强催化性能。优化后的NiFe-LDH/FeOOH异质结构有良好的电催化活性,在1.0 mol·L<sup>-1</sup>的KOH溶液中,在20、100和1 000 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度下,其OER过电势分别为177、236和359 mV, Tafel斜率为62.05 mV·dec<sup>-1</sup>。Cho等<sup>[23]</sup>采用钨酸硼(BWO)阴离子插层方法,诱导NiFe LDH中形成不可逆的晶格畸变,从而增强OER活性。D-NiFe LDH材料在10和500 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度下,OER过电势分别为209和276 mV,同时在500 mA·cm<sup>-2</sup>下持续50 h表现出优异的稳定性,Tafel斜率为33.4 mV·dec<sup>-1</sup>。Zhang等<sup>[24]</sup>采用水热腐蚀法制备了具有晶格压缩特性的O-NiFe-LDH@NF,通过晶格收缩控制电子结构,该材料表现出优异的OER活性和稳定性,其在电流密度10和500 mA·cm<sup>-2</sup>下过电势分别为197和354 mV, Tafel斜率为50.1 mV·dec<sup>-1</sup>,300 h内稳定性良好。

## 2.2 构建异质结

异质结的构建有利于界面处的局部电荷极化,显著改善LDH材料的电子结构、活性位点及电荷分离效率。Wu等<sup>[25]</sup>将Ir单原子与NiFe LDH/NiMo异质界面偶联,合成了核壳纳米棒状的Ir<sub>SA</sub>-NiFe LDH/NiMo。Ir单原子可有效调节NiFe LDH/NiMo异质结构及催化剂的电子特性,从而调节关键反应中间体的吸附强度<sup>[26]</sup>,提高催化活性和稳定性,促进整体水分解。Ir<sub>SA</sub>-NiFe LDH/NiMo在

1.0 mol·L<sup>-1</sup>的KOH溶液中,在500 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下的OER过电位为236 mV,而在1 000 mA·cm<sup>-2</sup>的大电流密度下过电位为450 mV, Tafel斜率为22 mV·dec<sup>-1</sup>。同时,Ir<sub>SA</sub>-NiFe LDH/NiMo电极经过10 000次循环后表现出卓越的稳定性。Mu等<sup>[27]</sup>在NiFe-MOF-74微棱柱表面垂直生长出具有多孔的NiFe-LDH纳米片网络,合成的KC-MLH/NF-12具有MOF/LDH异质结电极,促进了电荷的快速传输及更多的活性位点暴露<sup>[28]</sup>。MOF/LDH异质结界面上的强相互作用,使其具有出色的OER活性。在10 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度下,过电势为159.7 mV, Tafel斜率为39.8 mV·dec<sup>-1</sup>,在小过电位下产生大电流密度( $\eta_{100}=230.2$  mV、 $\eta_{1000}=284.3$  mV),并表现出较强的稳定性。构建超亲水疏气的NiFe LDH-WN拉链状互锁异质结构,其中WN修饰NiFe LDH可以加速活性物质的转化、氧气的释放和质子受体的转移<sup>[29]</sup>,互锁异质结构限制WN和NiFe LDH的分布,防止金属偏析和避免催化剂溶解,使NiFe LDH-WN表现出优异的OER活性,在50 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度下过电势为228 mV, Tafel斜率为58 mV·dec<sup>-1</sup>,4 500 h内稳定性良好。

## 2.3 杂元素掺杂

通过杂元素掺杂,能够调整LDH的电子构型,引入的杂原子在基层与掺杂元素之间形成了协同作用,增加了活性位点的数量,进一步提高了OER的固有活性。通过水热-电沉积联合方法制备的具有非晶/晶界面的P掺杂氧化钴/NiFe层状双氢氧化物复合催化剂P-CoO<sub>x</sub>/NiFe LDHs,该催化剂表现出优异的OER催化性能,在300 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下,具有265 mV的极低过电势,Tafel斜率为38.7 mV·dec<sup>-1</sup><sup>[30]</sup>。Bai等<sup>[31]</sup>将硼(B)定量掺杂到镍铁合金氢氧化物中(质量分数为0%—20.3%),有效地调整了镍-铁-硼的电子相互作用,增强了OER性能,共水解合成法使镍和铁前驱体的水解速率与B—O—M键的形成速率同步,从而确保了在NiFe LDH中精确掺入B。研究结果表明,当B质量分数为13.5%时,NiFe LDH的OER性能最佳,在500 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下过电势仅为208 mV。Wu等<sup>[32]</sup>将Co掺杂到Ni(Co)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>OOH中,降低了Ni的氧化电位,提升了OER活性,成功合成了具有独特纳米片-纳米线混合的三元NiFeCo-0.6阵列形态,重构后在100 mA·cm<sup>-2</sup>和500 mA·cm<sup>-2</sup>下,过电位分别为261和318 mV, Tafel斜率为38 mV·dec<sup>-1</sup>,稳定性出色。Kimaka等<sup>[33]</sup>通过一种简单且可扩展的原位自组装法,成功合成了Ce和La掺杂的CeLaCoNiFe-LDH纳米片,其OER活性显著增强,

在 10、100 和 500  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下,过电位分别为 175、314 和 424 mV, Tafel 斜率为  $77.2 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。主要原因是在 CoNiFe-LDH 中掺杂的  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  能显著改变电子结构,使更多氧空位与电子相互作用,以及更多活性位点形成<sup>[34]</sup>,从而提高了电导率。Bao 等<sup>[35]</sup>通过化学剥离法形成非晶态 Si-ZnAl-LDH 纳米片,将 Si 掺入高度剥离的 ZnAl-LDH 纳米片中,在光辅助及电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下, Si-ZnAl-LDH 纳米片 OER 过电势为 260 mV, Tafel 斜率为  $86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

#### 2.4 形貌控制

模板法是制备 LDH 材料的常用技术,利用模板来引导 LDH 的成核和生长过程,从而形成具有特定形貌和尺寸的结构<sup>[36]</sup>。常见模板方法有硬模板法、软模板法原位生长法及基于 MOFs 的模板衍生化。Quoc 等<sup>[37]</sup>提出了一种基于二维叶形 ZIF (ZIF-L) 合成铁镍钴空心叶形 Fe-NiCo LDH 的新方法,铁的掺杂提高了比表面积和改变了孔结构,显著提高了 OER 性能。Fe<sub>60</sub>-NiCo LDH 在电流密度  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下表现出 253 mV 的较低过电位,在 20 h 内稳定性良好。Baek 等<sup>[38]</sup>通过具有多样化孔隙率和表面高密度羟基的镍催化剂 (Ni-CS) 来提高 OER 的性能, Ni-CS 孔内的交联结构与 NiFe LDH 形成独特结构的 NiFe LDH@Ni-CS, 在  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下,过电位为 302 mV、Tafel 斜率为  $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 稳定性显著。通过原位生长自模板法,即以 ZIF-67 作为模板,用银纳米线 (AgNWs) 合成具有空心糖葫芦状结构的 AgNWs@CoFe-LDH 复合材料,该催化剂可

增强定向电子传输和协同效应,在碱性介质中 OER 性能良好。Wu 等<sup>[39]</sup>通过协调蚀刻和沉淀过程,构建了具有非晶/晶体相和元素梯度分布的中空 CoNiFe-LDH 纳米笼,该纳米笼中独特的元素梯度分布会导致成分梯度,可以提供异质结效应,在调控形貌和电子结构方面发挥重要作用, OER 活性良好。在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下,中空 CoNiFe-LDH 纳米笼的过电势为 257 mV, Tafel 斜率为  $31.4 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

#### 3 过渡金属 LDH 材料在电解水 OER 的应用

LDH 材料通过结构设计和电子调控,在电解水 OER 中其催化性能和稳定性得到提高,因此具有巨大的应用潜力。在相同条件下, Zn-Co-LDH 催化剂的催化 OER 活性是传统材料的 4 倍<sup>[40]</sup>,同时表现出更低的过电势和更高的转换效率 (TOF)。3D 多孔结构的 OER 3D GN/CoAl-N 电催化剂是通过静电吸附作用,将剥离的单层 CoAl 纳米片在 3D 石墨烯网络上<sup>[41]</sup>自组装得到的,在碱性环境下 OER 催化活性优异。FeNi-GO LDHs 还原为 FeNi-rGO LDHs 后,由于 rGO 层电子传输能力的提高,使活性提高,促使催化 OER 反应的起始电位进一步降低<sup>[42]</sup>。SU-NiFe-LDH (TA) 能够在  $1500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下连续运行超过 1300 h,运行过程中活性和催化剂形态都保持稳定<sup>[43]</sup>。CoO/CoFe LDH 复合材料,通过单步脉冲激光液体烧蚀法合成,该复合材料性能提高的主要原因是两种物质复合时产生的大面积的两相界面,在电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时过电势为 254 mV, OER 性能优异<sup>[44]</sup>。过渡金属 LDH 材料在不同修饰策略下的 OER 性能列于表 1。

表 1 过渡金属 LDH 材料在不同修饰策略下的 OER 性能  
Table 1 OER properties of transition metal LDH materials under different modification strategies

材料名称	修饰策略	过电位/mV	电流密度/ $(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	Tafel斜率/ $(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	参考文献
B2-NiFe-(a-10)	缺陷工程	290	100	44.8	[21]
NiFe-LDH/FeOOH	缺陷工程	236	100	62.05	[22]
D-NiFe LDH	缺陷工程	276	500	50.1	[23]
O-NiFe-LDH@NF	缺陷工程	354	500	33.4	[24]
Ir <sub>SA</sub> -NiFe LDH/NiMo	构建异质结	236	500	22	[25]
KC-MLH/NF-12	构建异质结	159.7	10	39.8	[27]
NiFeCo-0.6	杂元素掺杂	261	100	38	[32]
CeLaCoNiFe-LDH	杂元素掺杂	314	100	77.2	[33]
Si-ZnAl-LDH	杂元素掺杂	260	10	86	[35]
NiFe LDH@Ni-CS	形貌控制	302	200	40	[37]
AgNWs@CoFe-LDH	形貌控制	207	10	76.19	[38]
CoNiFe-LDH	形貌控制	257	10	31.4	[39]

注:电解质均为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液。

## 4 结语

过渡金属LDH材料具有低成本、高活性特性,使其在电解水制氢领域中具有极为广泛的研究价值,随着研究的深入和技术的成熟,预计将在未来能源结构中占据重要地位<sup>[45]</sup>。

提高LDH固有活性的策略都是以优化电子结构、增加活性位点<sup>[46]</sup>、提高导电性、改善中间体的吸附能和提高材料稳定性等<sup>[47]</sup>途径为主。提升LDH材料的OER性能可以通过形貌控制<sup>[48]</sup>、杂元素掺杂法、构建异质结、与导电材料复合、活性位点的优化及缺陷工程等策略,增加活性位点和改善材料的电子性能,优化LDH材料的性能<sup>[49]</sup>。总之,通过合理调控和修饰设计,进一步优化LDH材料,其性能会得到显著提升,为实现其在电解水制氢领域的实际应用奠定了基础<sup>[50]</sup>。同时,在其他许多实际应用中也有诸多挑战,如全pH值范围应用<sup>[51]</sup>、反应机理深入研究及复合材料设计等方面,还需进行更多的努力。

## 参考文献:

- [1] 张静,李玉霞,刘玉香. LDH改性电极强化CW-MFC耦合系统深度处理污水研究[J]. 现代化工, 2024, 44(2): 123-129.
- [2] 黄楚蓉,岳鑫. Mn掺杂Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂的制备及析氧反应性能研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(2): 235-240.
- [3] WANG G, HUANG D, CHENG M, et al. Lamellar cluster-like grown FeCo layered double hydroxides as stable peroxymonosulfate activators at wide circumneutral pH[J]. Chem Eng J, 2024, 488: 150692.
- [4] 冯敏,岳鑫. 在酸性环境中非贵金属析氧反应电催化剂现状及发展趋势[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 189-196.
- [5] LI X, CHEN F, ZHAO B, et al. Ultrafast synthesis of metal-layered hydroxides in a dozen seconds for high-performance aqueous Zn (micro-) battery [J]. Nano-Micro Lett, 2023, 15(1): 32.
- [6] 金初龙,曾小军,张祖梁. CoAl-LDH/CoFe基普鲁士蓝衍生双金属磷化物异质结构的高效电催化OER性能[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 197-204.
- [7] LI J, ZHAO N, LIU X, et al. Two-dimensional layered double hydroxides for advanced sensors [J]. Coordin Chem Rev, 2025, 523: 216262.
- [8] 孙荷,王强,邓哲鹏,等. ZIF-67及其衍生物复合材料的制备和电化学性能研究进展[J]. 化学通报, 2022, 85(11): 1297-1303.
- [9] ZHOU D, LI P, LIN X, et al. Layered double hydroxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: Identification and tailoring of active sites, and superaerophobic nanoarray electrode assembly [J]. Chem Soc Rev, 2021, 50(15): 8790-8817.
- [10] ZHENG Y, ZHANG H, XIONG J, et al. Anion-induced vacancy enhances Co<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> heterostructures for high-efficiency hydrogen production [J]. Fuel, 2024, 360: 130651.
- [11] LI M X, XIAO B, ZHAO Z Y, et al. Morphology evolution regulation of dual-doped S, Fe-NiMoO<sub>4</sub> micro-rods based on precipitation-dissolution equilibrium for oxygen evolution[J]. Fuel, 2023, 336: 126769.
- [12] 胡磊,宫世坤,何柳柳,等. MOFs衍生的CoZnSe@NC电催化剂的制备及析氧性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1): 118-123.
- [13] MU G, WANG G, HUANG Q, et al. A kinetic control strategy for one-pot synthesis of efficient bimetallic metal-organic framework/layered double hydroxide heterojunction oxygen evolution electrocatalysts[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(13): 2211260.
- [14] WANG X, QIN Z, QIAN J, et al. FeNi-LDH nanoflakes on Co-encapsulated CNT networks for stable and efficient ampere-level current density oxygen evolution [J]. Appl Catal B-Environ Energy, 2024, 359: 124506.
- [15] 李净珊,徐洋洋,叶仪鹏,等. 氮掺杂碳纳米纤维负载NiCo-LDH纳米片用于超级电容器[J]. 上海纺织科技, 2024, 52(10): 44-50.
- [16] WAN H, XIE M Y, LI B, et al. Triple-function Mn regulation of NiFe (oxy) hydroxide for oxygen evolution reaction [J]. J Mater Sci & Technol, 2025, 207: 1-9.
- [17] ZHANG A, ZHANG Q, HUANG J, et al. NiMnCo-LDH in-situ derived from ZIF-67@ZnO as self-supporting electrode for asymmetric supercapacitor device[J]. Chem Eng J, 2024, 487: 150587.
- [18] XU K, ZHONG H, LI X, et al. Heterostructures by templated synthesis of layered double hydroxide to modulate the electronic structure of nickel sites for a highly efficient oxygen evolution reaction [J]. Small Sci, 2024, 4(4): 2300294.
- [19] DAO H T, SIDRA S, MAI M, et al. Dual efficiency enhancement in overall water splitting with defect-rich and Ru atom-doped NiFe LDH nanosheets on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires[J]. Chem Eng J, 2024, 485: 150054.
- [20] HUANG X, KIM K H, JANG H, et al. Intrabasal plane defect formation in NiFe layered double hydroxides enabling efficient electrochemical water oxidation [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(46): 53815-53826.

- [21] MA Y, WANG J J, LIU X H, et al. Short-time potentiostatic assisted borate to induce the generation of ultrathin NiFe LDH active phase for industrial-level water oxidation[J]. *Chem Eng J*, 2024, 490: 151490.
- [22] WANG Y H, LI L, SHI J, et al. Oxygen defect engineering promotes synergy between adsorbate evolution and single lattice oxygen mechanisms of OER in transition metal-based (oxy) hydroxide [J]. *Adv Sci*, 2023, 10(32): 2303321.
- [23] CHO D K, LIM H W, HARYANTO A, et al. Intercalation-induced irreversible lattice distortion in layered double hydroxides [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(31): 20459-20467.
- [24] GONG Z, WANG X, PI W, et al. Lattice contraction-driven design of highly efficient and stable O-NiFe layered double hydroxide electrocatalysts for water oxidation[J]. *Mater Today Phys*, 2024, 43: 101399.
- [25] WU Y, CHEN M, SUN H, et al. Coupling Ir single atom with NiFe LDH/NiMo heterointerface toward efficient and durable water splitting at large current density[J]. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2025, 360: 124548.
- [26] 胡潭伟, 丁悦, 唐梦凡, 等. 花状  $\text{MgCo}_2\text{O}_4@\text{CoMn}$  LDH 复合材料的制备与性能研究[J]. *江汉大学学报(自然科学版)*, 2024, 52(4): 5-14.
- [27] MU G, WANG G, HUANG Q, et al. A kinetic control strategy for one-pot synthesis of efficient bimetallic metal-organic framework/layered double hydroxide heterojunction oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(13): 2211260.
- [28] GE S, SHEN X, GAO J, et al. Synergy of Mo doping and heterostructures in  $\text{FeCo}_2\text{S}_4@\text{MoNiCo}$  LDH/NF as durable and corrosion-resistance bifunctional electrocatalyst towards seawater electrolysis at industrial current density[J]. *Chem Eng J*, 2024, 485: 150161.
- [29] 王强, 胡文清, 孙豫, 等. ZIF-67 衍生的离子掺杂材料制备及电催化性能研究进展[J]. *化学通报*, 2024, 87(2): 184-189.
- [30] 柯文学, 李俊贤, 杨广俊, 等. Mo 掺杂  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  的电催化析氧、析氢性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2024, 18(2): 225-234.
- [31] SU Q, WANG P, LIU Q, et al. Dual role of sulfur doping in NiCr LDH for water oxidation: Promoting surface reconfiguration and lattice oxygen oxidation[J]. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 351: 123994.
- [32] WU Y, LI Y, XIE Z, et al. Tracking the structural evolution and activity origin of Co-doped NiFe layered double hydroxide for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Chem Eng J*, 2024, 488: 151086.
- [33] KIMAKA P R R, WANG P, HE M, et al. Ce-and La-doped polymetallic layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution reaction performance at high current density [J]. *Sci China Chem*, 2024, 67(8): 2586-2598.
- [34] SU Q, LIU Q, WANG P, et al. Fe doping regulates the surface reconstruction and activates lattice oxygen of NiCr LDH for water oxidation [J]. *Chem Eng J*, 2024, 483: 149383.
- [35] BAO W, TANG Y, YU J, et al. Si-doped ZnAl-LDH nanosheets by layer-engineering for efficient photoelectrocatalytic water splitting [J]. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 346: 123706.
- [36] WANG S, FAN M, PAN H, et al. Achieving asymmetric redox chemistry for oxygen evolution reaction through strong metal-support interactions [J]. *J Energy Chem*, 2024, 96: 526-535.
- [37] QUOC HAO N, KIM J. Facile and efficient synthesis of hollow leaf-shaped iron doped nickel cobalt layered double hydroxide using 2-D metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2022, 34: 1399.
- [38] BAEK S, LEE G, KIM H R, et al. Novel approach to enhancing layered double hydroxide catalyst performance and stability through substrate structure control [J]. *Chem Eng J*, 2024, 496: 154295.
- [39] WU J, YANG T, FU R, et al. Constructing electrocatalysts with composition gradient distribution by solubility product theory: Amorphous/crystalline  $\text{CoNiFe}$ -LDH hollow nanocages [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(37): 2300808.
- [40] QIAO C, ZHANG Y, ZHU Y, et al. One-step synthesis of zinc-cobalt layered double hydroxide ( $\text{ZnCo}$ -LDH) nanosheets for high-efficiency oxygen evolution reaction [J]. *J Mater Chem*, 2015, 3(13): 6878-6883.
- [41] ZHANG G, XING J, ZHAO Y, et al. Hierarchical N, P Co-doped graphene aerogels framework assembling vertically grown  $\text{CoMn}$ -LDH nanosheets as efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air battery [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2021, 590: 476-486.
- [42] ZHAO W, XU H, LUAN H, et al. NiFe layered double hydroxides grown on a corrosion-cell cathode for oxygen evolution electrocatalysis [J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(2): 2102372.
- [43] GAO Z W, MA T, CHEN X M, et al. Strongly coupled  $\text{CoO}$  nanoclusters/ $\text{CoFe}$  LDHs hybrid as a synergistic catalyst for electrochemical water oxidation [J]. *Small*, 2018, 14(17): 1800195.

- [44] WU Y, LI Y, XIE Z, et al. Tracking the structural evolution and activity origin of Co-doped NiFe layered double hydroxide for enhanced oxygen evolution reaction[J]. Chem Eng J, 2024, 488: 151086.
- [45] FANG Q, WANG L, YANG D, et al. Ga-induced p-d orbital hybridization in CoFe LDH for boosted oxygen evolution electrocatalysis [J]. ACS Materials Lett, 2024, 6(9): 3963-3969.
- [46] WANG X, WANG N, ZHOU X, et al. MXene introduced between CoNi LDH and NiMoO<sub>4</sub> nanorods arrays: A bifunctional multistage composite for OER catalyst and supercapacitors[J]. Int J Hydrogen Energ, 2024, 86: 719-729.
- [47] GAO G, ZHAO R, WANG Y, et al. Core-shell heterostructure engineering of CoP nanowires coupled NiFe LDH nanosheets for highly efficient water/seawater oxidation[J]. Chinese Chem Lett, 2024, 35(8): 576-580.
- [48] 谢伊凡. 过渡金属 Co, Fe 基纳米复合材料的制备及电催化性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2024.
- [49] 郭浩男. 镍铁层状双金属氢氧化物的结构调控及其电催化特性研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2024.
- [50] 岳全鑫, 郭瑞华, 王瑞芬, 等. 3D 核壳结构 NiMoO<sub>4</sub>@CoFe-LDH 纳米棒的高效析氧及全解水性能研究[J]. 无机材料学报, 2024(11): 1254-1266.
- [51] 贾飞宏. 过渡金属硫化物异质结构电催化剂的构筑及全水解性能研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2024.
- [47] GAO G, ZHAO R, WANG Y, et al. Core-shell

## Progress on the Oxygen Precipitation Performance of Transition Metal LDH Materials for Electrolytic Water Precipitation

WANG Qingqing<sup>1</sup>, YUAN Jialu<sup>1</sup>, SUN Yu<sup>2</sup>, HU Wenqing<sup>1</sup>, WEN Feihang<sup>1</sup>, QIAO Jian<sup>3</sup>,  
SUN Yinxia<sup>1</sup>, DENG Zhepeng<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Experimental Teaching Department, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, China; 3. Lanzhou Lanshi Group Co., LTD. Energy Equipment Research Institute, Lanzhou 730314, China)

**Abstract:** Hydrogen energy, as a clean energy source, holds significant potential in addressing environmental pollution and energy shortages. Electrocatalytic water splitting, a sustainable hydrogen production technology, has gained considerable attention for its high efficiency and environmental benefits. However, the Oxygen Evolution Reaction (OER) at the anode often limits the overall water splitting rate due to its sluggish kinetics. Therefore, developing efficient OER catalysts is essential to improve the efficiency of water splitting. Layered Double Hydroxides (LDH) materials are highly promising for electrocatalytic water splitting because of their abundant active metal sites and tunable structural properties. Research on LDH materials has shown that modifying and optimizing their structures can significantly enhance both their catalytic activity and stability in OER. Transition metal-based electrocatalysts, particularly those based on nickel, cobalt, and iron, offer distinct advantages in water electrolysis due to their abundant active sites, high surface area, and rapid electron transport. The OER activity of NiFe LDH was enhanced through the boron tungstate (BWO) anionic intercalation method, which induced irreversible lattice distortion. The D-NiFe LDH material exhibited an OER overpotential of 209 mV at a current density of 10 mA·cm<sup>-2</sup>, and the overpotential reached 276 mV at a current density of 500 mA·cm<sup>-2</sup>. Additionally, the electronic structure of the active site was tuned by constructing a heterostructure S-doped Co<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (S-Co<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>), formed by the unique nanowire-nanosheet array of CoFe-LDH. Sulfur doping not only adjusted the electronic structure but also increased the number of active sites. In 1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH solution, S-Co<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> demonstrated excellent OER performance with an overpotential of 255 mV at a current density of 100 mA·cm<sup>-2</sup> and exhibited good stability. The electrocatalytic performance of LDH materials was significantly improved through various modification strategies, providing new opportunities for efficient and low-cost electrocatalytic water splitting technology.

**Keywords:** layered double hydroxides; two-dimensional materials; heterogeneous structure; defect engineering; heteroatom doping; morphology control; hydrogen production from water; OER

(学术编辑: 孙文)