

水滑石超级电容器电极材料层间距调控研究进展

王晓亮¹, 高靖淞¹, 宋晓琦¹, 张一波¹, 潘奎¹, 王宏伟¹, 郭力歌¹,
李盼盼¹, 刘忆², 黄传辉², 杨绍斌¹

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁省地矿工程特种材料专业技术创新中心,
辽宁省矿物高值化与储能材料重点实验室, 辽宁 阜新 123000;
2. 徐州工程学院机电工程学院, 江苏 徐州 221111)

摘要: 水滑石具有二维层状结构和高理论比电容, 在超级电容器电极材料领域崭露头角。通过调控层间距, 提高水滑石层间电活性位点利用率, 降低离子传输阻力, 成为水滑石等二维电极材料常用而有效的结构调控方法。近年来, 水滑石层间距调控和电容性能研究报道迅速增加, 但至今关于水滑石层间距调控提升电容性能的综述文章依然很少。因此, 本文对水滑石的结构和储能机理进行了介绍, 系统对比评述了离子交换法和一步合成方法调控层间距的优缺点, 深入对比并总结了客体插层、金属阳离子配比调控、插层及水滑石载量调控等方法对水滑石层间距、成分、结构和电容性能的影响研究的进展情况, 梳理出了调控层间距提升电容性能的常用方法和电容性能提升的内在机制, 为推进水滑石电极材料的深入研究和应用发挥重要作用。

关键词: 水滑石; 超级电容器电极材料; 层间距调控; 电容性能

中图分类号: TM 911, O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2162-13

网络出版时间: 2024-05-14



社会快速发展和资源大量消耗引起了一系列环境问题, 迫切要求能源向低排放和零排放的可持续发展方向。风能、太阳能等绿色能源具有间歇性, 其快速发展和广泛应用必须不断优化改进储能设备^[1]。在众多储能装置中, 超级电容器具有高功率密度、快速充放电和优异的循环稳定性等优点而备受关注^[2], 然而限制其广泛应用的瓶颈是能量密度低。研发高能量密度电极材料成为提高超级电容器能量密度的关键课题^[3-5]。

层状双金属氢氧化物(LDH)^[6]是水滑石和类水滑石化合物的统称, 是研究最广泛的层状无机材料之一。由带正电荷的氢氧化物层板、层间阴离子和水分子组成, 其化学通式为 $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ ^[7], x 是 $M(III)$ 二价金属离子与 $[M(II)+M(III)]$ 二价、三价金属离子的摩尔比值, 可以是 0.2 到 0.3 之间的任意值; A^{n-} 作为平衡板层正电荷的层间阴离子(Cl^- 、 CO_3^{2-} 等), 保证水滑石呈现电中性; m 则是结晶水的数量^[9], 其晶体结构如图 1

所示。常见的二价金属阳离子 $M(II)$ 有 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等、常见的三价金属阳离子 $M(III)$ 有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 等。二价金属阳离子与 6 个 OH^- 配位形成电中性的八面体氢氧化物单元, 三价阳离子形成的八面体氢氧化物单元带 1 个单位正电荷。二价和三价金属阳离子为核心的八面体单元共边连接形成带正电荷的层板。在静电作用下, 层板会吸附阴离子平衡正电荷, 表面羟基与阴离子、水分子形成氢键^[8], 通过氢键和静电作用组装成板层、层间阴离子和水分子交替排布的二维组装超分子结构。2 个

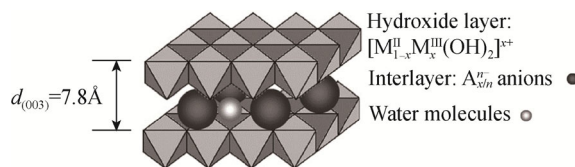


图 1 水滑石晶体结构及层间距示意图^[10]

Fig. 1 Crystal structure and interlayer spacing diagram of hydrotalcite^[10]

收稿日期: 2023-09-20。 修订日期: 2023-11-02。

基金项目: 国家自然科学基金(51974152)。

第一作者: 王晓亮(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-20. Revised date: 2023-11-02.

First author: WANG Xiaoliang (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ningke@163.com

阳离子层板之间的间距就是层间距, 其尺寸与阴阳离子的类型、数量和排列有关。正是由于其板层阳离子、层间阴离子的可调节属性衍生出了水滑石的多种结构和类型。

水滑石作为电池型电极材料其储能原理是通过离子嵌入、脱出体相的法拉第反应进行能量存储和释放, 依靠外电场驱动离子快速嵌入其层状结构中形成两极间的高电位差, 实现充电过程。当充电电场消失后高电位差驱动离子从水滑石层间脱出完成放电过程, 并具有和电池相似的氧化还原循环伏安曲线和明显的充放电平台^[11-14]。用 LDH 作为超级电容器电极材料可以提供很多优势:

1) 具有层状结构, 纳米片形态水滑石具有较大的比表面积和大量的活性位点。纳米片的超薄厚度, 有助于离子从电解质快速转移到活性物质表面^[15]。

2) LDH 板层金属阳离子可调节, 可按需合成不同成分、不同比例阳离子 LDH。通过调节阳离子可以改变 LDH 形貌、层间距以及实现多种氧化还原态, 提高电容性能^[16]。

3) LDH 具有良好的阴离子交换能力, 可以通过插入各种有机或无机阴离子来调节层间距。较大的层间距有利于电解质离子快速扩散, 从而显著提高电化学性能^[17]。

层间距调控是发挥二维材料层间电化活性, 调控电化学反应动力学的有效手段。石墨、石墨烯、过渡金属硫化物、过渡金属碳化物等二维材料的层间距调控已经有广泛报道。层间距调控也是提升水滑石电化学性能非常有效的方法, 近年来研究报道逐渐增多。但是, 目前尚关于水滑石层间距调控及其超级电容性能的综述比较少见。为了填补这一空白, 本文整合目前的研究, 从水滑石结构、层间距调控方法、调控层间阴离子和板层阳离子等角度进行总结评述, 讨论层间距对电容性能的影响规律。

1 水滑石层间距调控方法

天然水滑石开采难度较大, 纯度低, 工业上通常使用人工合成高纯度水滑石。自 Miyata^[18]成功使用强碱水解无机盐直接合成了水滑石以来, 研究人员开发出了很多种不同方法合成水滑石。目前文献报道用于超级电容器电极材料水滑石合成并调控层间距的方法有阴离子交换法^[19]、共沉淀法^[20]、水热法^[21-22]等多种方法。

1.1 离子交换法

离子交换法是层间客体和层间距调控常用方

法。离子交换法利用水滑石层间阴离子的可交换性, 将目标阴离子与水滑石前驱体的层间阴离子进行交换, 从而得到目标客体阴离子插层水滑石产物^[23], 该方法的优点是可以通过控制离子交换的反应条件, 不仅可以保持前驱水滑石的固有层状结构, 还可以重新选用层间阴离子的类型和数目, 进而改变水滑石的层间距和性能。

影响离子交换反应的因素有:

1) 离子的交换能力取决于层间的库伦力和氢键的强度。通常情况下带负电荷越多, 离子半径越小的阴离子与层板的结合力越强, 越容易发生离子交换进入层间, 取代低价阴离子^[24]。一般按照 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ 的顺序进入层间^[25]。Liu 等^[26]使用密度泛函理论(DFT)计算出 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 和 I^- 9 种不同无机阴离子的结合能, 发现结合能顺序与上述阴离子进入水滑石层间的顺序一致, 也说明结合能大小可以反映阴离子交换顺序。常见硝酸盐和氯化物对应的阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 在层间更容易被置换, 被认为是阴离子交换最常见和最合适的前驱体层间客体阴离子^[27]。Dwiasi 等^[28]用 NiAl-LDH- NO_3^- 为前驱体, 通过离子交换法将苯甲酸根离子插入到水滑石层间替换 NO_3^- , 形成 NiAl-LDH-Benzoate。Costantino 等^[29]对比卤素阴离子在 ZnAl-LDH 中的交换顺序, 得出 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 的离子交换顺序。

2) 选用合适的溶剂有利于前驱体水滑石层板的溶胀, 使得离子交换更容易进行。无机阴离子的交换一般采用水为溶剂, 而对于有机阴离子通常采用有机溶剂促进离子交换反应^[30]。Li 等^[31]以 ZnNiCo-LDH- NO_3^- 作为前驱体, 成功在乙酸的水溶液中, 利用离子交换法将乙酸根阴离子(AA^-)插入层间, 将层间距从 8.4 Å (ZnNiCo-LDH- NO_3^-) 扩大到 12.8 Å (ZnNiCo-LDH- AA^-)。Guan 等^[32]在酒石酸溶液中将 MgAl-LDH- NO_3^- 层间的 NO_3^- 交换成酒石酸阴离子(TA)插层的水滑石(MgAl-LDH-TA)。Lee 等^[33]通过溶剂热离子交换, 在 1-丙醇和甲苯的二元有机溶剂混合物中将脂肪族二羧酸插入 MgAl-LDH 层间, 使用醇和甲苯作为有机溶剂有利于水滑石前驱体层板打开, 便于离子交换。

3) 交换介质的 pH 值越小, 越有利于减小层板与层间阴离子的作用力, 有利于离子交换的进行, 但是当 pH 值过低时对水滑石的碱性层板有破坏作用, 因此进行离子交换的溶液 pH 值一般要大于

4^[30]。Chisem 等^[34]在酸性条件下, 成功将 LiAl-LDH-CO₃²⁻前驱体中的 CO₃²⁻交换成 Cl⁻、NO₃⁻, 很好证明了酸性条件可以减弱水滑石前体阴离子与板层的作用力, 有利于与板层作用力较弱的 Cl⁻、NO₃⁻进入层间。同样, 赵维等^[35]成功将 NO₃⁻插层的 MgAl-LDH 在谷氨酸配制的酸溶液中离子交换, 制备出谷氨酸根插层镁铝水滑石(MgAl-LDH-G)。

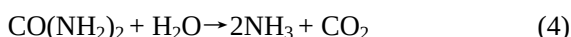
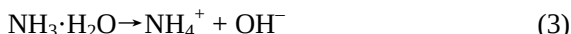
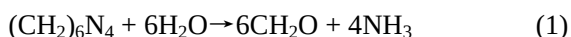
离子交换法也存一些缺点, 比如: 需要先制备前驱体, 再进行离子交换, 工艺流程长; 前驱体中插层阴离子应易于被替换, 这限制了前驱体水滑石的插层客体类型; 为充分替换前驱体层间客体, 离子交换时间一般较长, 离子交换有时需要在加热条件下进行, 对实验条件有较高要求。

1.2 一步合成法

在合成过程中, 将目标客体引入层间的一步合成法具有工艺流程短等诸多优点。水滑石合成过程中客体阴离子或分子插层与板层自组装过程同时进行。通过一步合成法, 如共沉淀法、水热法合成水滑石并调控层间距, 近年来报道逐渐增多。共沉淀法和水热法, 相比于离子交换法, 不需要先合成水滑石前驱体和后续离子交换 2 个步骤^[36], 具有更高的效率, 因此逐步被广泛使用。

共沉淀法是利用金属盐溶液与沉淀剂发生温和沉淀反应形成带有正电荷的板层, 带正电荷板层吸附溶液中阴离子组装得到结构规整、多层堆叠的插层结构水滑石^[30]的合成方法, 是制备水滑石最常见的方法。制备水滑石的共沉淀法又可分为变化 pH 值法和恒定 pH 值法^[30]。变化 pH 值法是将含有水滑石层板组成离子的 M²⁺和 M³⁺混合盐溶液在快速搅拌的条件下滴加到含有目标阴离子的碱溶液中, 然后在一定温度下晶化^[37]。恒定 pH 值法是将含有水滑石层板组成离子的 M²⁺和 M³⁺盐溶液和含有目标阴离子的碱溶液同时缓慢滴加到一起并进行搅拌, 通过控制相对滴加速率保持 pH 值不变, 在一定温度下反应可以得到纯度更高的插层水滑石^[38]。

水热法合成水滑石常见沉淀剂是六次甲基四胺和尿素^[39]。在水热温度下, 六次甲基四胺和尿素会缓慢分解产生氢氧根离子使溶液呈现稳定的弱碱性环境, 反应过程如反应式(1)~式(6)^[40–41]:



当反应体系达到 2 种或多种金属氢氧化物的溶度积, 体系中 2 种或多种阳离子产生共沉淀反应, 形成二价和三价(或四价)阳离子形成八面体氢氧化物共边生长的带正电荷水滑石板层, 通过层间客体与板层交替组装形成多层堆叠的水滑石。

与一般的湿化学法相比较, 水热法反应速度较快且可以实现常规条件下不能进行的反应^[42]。共沉淀法在不隔绝空气的条件下, 由于 CO₂ 溶于溶液, 合成的水滑石层间会插入与板层亲和力很强的 CO₃²⁻, 导致层间距较小^[43]。插入与板层亲和力较低的阴离子必须避免高亲和力的阴离子(如 CO₃²⁻)存在。因此一般在隔绝 CO₂ 条件下, 使用金属硝酸盐或氯化物^[44], 才能获得 NO₃⁻或 Cl⁻插层的水滑石。当其它阴离子浓度很高时, CO₃²⁻浓度较低时, 可以实现 CO₃²⁻和其他阴离子同时插层^[17]。Wang 等^[17]使用水热法, 通过保持尿素的物质的量小于化学反应计量比和控制反应时间来调节 NiMn-LDH 的层间距, 证明了当 NO₃⁻浓度较高时, 即使溶液中存在 CO₃²⁻, 也可以实现 NO₃⁻插层, 获得 CO₃²⁻和 NO₃⁻同时插层的双层间距结构。说明离子浓度和离子所带电荷密度共同影响阴离子进入水滑石层间的顺序, 另外水热合成法在密闭环境中进行, 可以有效避免敞开体系引入杂质离子的干扰, 并且反应温度高, 反应更容易进行。采用沉淀法和常规离子交换法难以在层间插入与水滑石板层亲和力较低的有机物质或者体积较大的客体阴离子, 而水热合成并进行直接插层已被证明是有效的方法, Lan 等^[45]采用了水热法将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)插入到 NiCo-LDH 纳米片层间与碳布合成了一种混合电极。

共沉淀方法合成水滑石过程中, 由于反应物和沉积剂添加过程中无法实现浓度绝对均匀, 存在水滑石在高浓度区域先成核, 在其他区域后成核, 先成核晶粒生长时间长, 后成核晶粒生长时间短, 导致水滑石晶粒尺寸分布广泛。使用水热法可以避免这种现象的产生, 采用尿素或乌洛托品等沉淀剂水解产生氢氧根的合成水滑石过程中, 沉淀剂几乎同时水解产生浓度均匀的氢氧根, 与金属阳离子结合, 在同一时间段形成水滑石晶核, 晶粒的生长时间相当, 因此粒度分布范围小。颗粒尺寸可以通过反应温度、反应物浓度、反应时间进行控制。Ogawa 等^[46]利用水热法用尿素作为沉淀剂合成了均匀沉淀的水滑石, 得到了直径在 2~20 μm 范围内的 MgAl-LDH,

实验结果表明: 水热反应的温度较高, 晶粒生成时间较长, 有利于晶粒的长大, 并在长时间晶粒溶解和生长的动态平衡中获得晶格排列更规则的高结晶度结构。Sharma 等^[47]采用共沉淀法在低过饱和条件下合成 Mg-Al 摩尔比为 2.0~3.5 的水滑石, 然后在 70~140 °C 水的自生压力下进行水热处理, 发现提高温度和延长时间的水热处理显著提高了水滑石的结晶度和晶粒尺寸。水热法合成水滑石的优点有晶粒生长完整、纯度高、形状和结构可控^[48], 可以控制颗粒的粒径及其分布^[49]。

2 水滑石电极材料层间距对电容性能的影响研究

水滑石由金属阳离子和层间阴离子构成, 两者都会影响水滑石的晶体形态、结构等物理、化学性质^[50]和电化学性能。在层板中间插入不同的阴离子改变层间距, 控制生长结构和形貌, 可以优化电化学性能^[51]。调控金属阳离子的组合与比例, 也可以改变层间距, 也是提升水滑石超级电容器电极材料^[52]性能的重要方法。在调控层间距基础上增大水滑石负载量, 是获得接近商用电极的一个有效途径。层间距的扩大, 可以使水滑石层间的离子转移加快, 从而提高与电解质阴离子的交换能力, 也可以调整微孔结构并提供更多的活性位点, 从而增强比电容、倍率性能和循环稳定性^[53]。本节从调节层间客体插层调控层间距、同时调节板层金属阳离子和层间距、同时调控层间距和负载量 3 个方面评述水滑石电极材料层间距调控研究进展。

2.1 通过客体插层调控层间距提高电容性能

水滑石作为电极材料, 一般使用碱性溶液作为水系电解液, 电解液中 OH⁻ 进入层间参与诱导过渡金属元素价态的变化来存储电荷^[54]。常见水滑石的层间阴离子是 CO₃²⁻, 层间距与 CO₃²⁻ 插层镁铝水滑石层间距相当(7.8 Å, 包括约 4.5 Å 的板层厚度)^[10, 55]。由于水滑石层间距小, 扩散阻力较大, OH⁻ 的传输速率慢, 内部活性位点暴露较少, 造成电化学性能较差。通过选择合适的层间客体插入水滑石的层板之间扩展层间距, 进而达到提高水滑石电容性能的目的。

常利用 X 射线衍射技术(XRD)测量水滑石的(003)和(006)衍射峰位置, 应用布拉格方程[式(7)]计算层间距^[56], 根据(003)、(006)衍射峰的位置是否偏移及计算得到的层间距是否变化, 判断分子或者离子是否插入层间。一般也需要利用红外光谱或者元素分

析方法佐证插层分子或离子存在于水滑石样品中。

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

其中: λ 为使用的 X 射线的波长(nm); d 为晶面间距(nm); θ 为入射 X 射线与对应晶面的夹角(°)。

2.1.1 无机阴离子插层 不同种类和数量无机阴离子、水分子进入层间, 会因为阴离子尺寸、负电荷数量、离子构型、离子构成元素等多种因素引起阴离子与板层之间成键、作用力改变, 形成层间水分子不同排布结构, 进而改变水滑石层间距。

第一性原理计算模拟结果显示, 层间距与插层客体垂直水滑石板层方向上的尺寸正相关^[57-58]。Wang 等^[58]采用第一性原理方法计算了不同阴离子插层 NiAl-LDH 模型和不同金属阳离子比 NiAl-LDH 模型, 当 Ni²⁺、Al³⁺ 的摩尔比为 3 的情况下, NiAl-LDH 的层间距按 OH⁻ (7.05 Å) < CO₃²⁻ (7.29 Å) < HCOO⁻ (7.55 Å) < Cl⁻ (7.82 Å) < Br⁻ (8.13 Å) < I⁻ (8.56 Å) < SO₄²⁻ (8.71 Å) < NO₃⁻ (9.01 Å) < C₆H₅SO₃⁻ (13.09 Å) < C₁₂H₂₅SO₃⁻ (24.26 Å) 的顺序增加。CO₃²⁻、OH⁻ 和 HCOO⁻ 与层板的夹角很小, HCOO⁻ 具有最小的长短轴差值 0.24 Å, 其长轴与层板的夹角为 1.74°, 几乎与主体层板平行。C₆H₅SO₃⁻ 和 C₁₂H₂₅SO₃⁻ 接近垂直于层板, C₁₂H₂₅SO₃⁻ 的长短轴差值达到了 12.4 Å, 与主体层板之间的角度达到 87.1°, 因此对于水滑石层间的多原子阴离子, 其长短轴尺寸差越大, 阴离子越倾向于垂直于主体层板, 造成层间距扩大。Costa 等^[59]使用 DFT 方法计算得出阴离子半径为 1.33、1.33、1.81 Å 和 1.96 Å 的 F⁻、OH⁻、Cl⁻ 和 Br⁻ 插层 ZnAl-LDH 的晶胞参数 c 值分别为 22.24、22.70、23.47 Å 和 23.76 Å, 得出水滑石层间距与插入层间的球形卤素阴离子和小尺寸线性 OH⁻ 尺寸正相关。

水滑石层间水分子数量、排布方式、与阴离子的作用也影响层间距尺寸。Li 等^[60]通过分子动力学计算了不同无机阴离子和水分子插层的 NiAl-LDH, 发现层间水分子排布的模拟结果有 3 种类型(图 2)。当层间阴离子为 F⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、Br⁻、OH⁻ 和 NO₃⁻ 时, 层间的水分子和插层阴离子平行于层板且紧凑排列, 此时水滑石层间距为 7.6 Å; 当层间阴离子为 SO₄²⁻ 且层间水分子不多时, 水分子的排布松散, 间距扩大到 8 Å; 当层间水分子较多时, 水分子会呈现双层排布, 进一步将层间距扩大到 10.5 Å, 这证明当层间客体种类与数量不同时, 会改变层间客体的排布, 改变水滑石层间距。Wang 等^[61]也应

用分子动力学计算研究了 NiAl-LDH 的超分子结构、溶胀规律、稳定性和阴离子扩散规律。研究发现：层间水分子数大于 8 时，水分子呈现规则的层状排列，通过氢键与层间阴离子结合；随着水分子数量的增加，阴离子和层板之间的氢键逐渐减

弱，阴离子和水分子之间的氢键逐渐增加，当水分子的数量为 16 时达到极值；当水分子的数量大于 24 时，层间距缓慢增加，最大层间距稳定在 19 Å 左右；层间距、结合能和水合能显示了膨胀的上限为水分子的数量为 32。

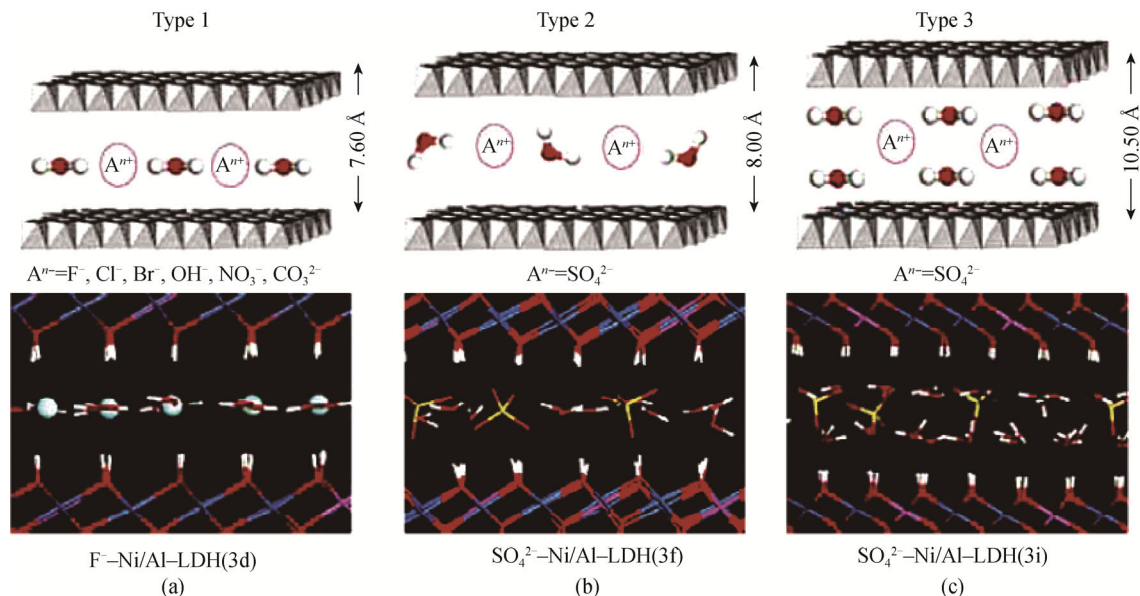


图 2 NiAl-LDH 不同阴离子与层间水分子模拟的堆积方式^[60]

Fig. 2 Stacking mode of different anions and interlayer water molecules of NiAl-LDH was simulated^[60]

根据水滑石在水系电解质中的工作机制可知，只有 OH^- 进入水滑石层间才能发挥层间电化学反应，进而提高比电容。但层间常见阴离子 CO_3^{2-} 与板层结合力远强于 OH^- 与板层的结合力，阻碍 OH^- 进入层间^[62]。因此交换能力弱的阴离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 插层水滑石被广泛关注，其可增强 OH^- 与水滑石层间的相互作用，提高电容性能。Liu 等^[63]研究了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 插层对 MnCo-LDH 的结构和电容性能的影响，发现插层产物 $\text{CoMn-LDH-SO}_4^{2-}$ 具有稳定的晶体结构和 1.08 nm 大层间距， MnCo-LDH-NO_3^- 和 MnCo-LDH-Cl^- 层间距分别为 0.76 nm 和 0.78 nm。以 $\text{MnCo-LDH-SO}_4^{2-}$ 作为正极所组装的混合超级电容器在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下表现出 $582 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$) 的高容量和良好的倍率性能，明显高于其他两种层间阴离子的水滑石。

CO_3^{2-} 可来源于沉淀剂、碳酸盐和空气中 CO_2 溶解等多个途径，不希望发生 CO_3^{2-} 插层，一般必须在不添加碳酸盐、尿素等产生 CO_3^{2-} 的反应物情况下，同时在隔绝空气或气体保护条件下合成水滑石，这对合成条件有较高要求。采用特殊的离子交换方法可以将 CO_3^{2-} 从水滑石层间交换出来。Lv 等^[64]将超声分

散的 $\text{NiAl-CO}_3\text{-LDH}$ 悬浊液滴入经过氮气排气处理的 NaCl 盐酸溶液，在 30°C 和氮气保护条件下搅拌 12 h，将 Cl^- 插入前驱体层间，合成了 NiAl-Cl-LDH ，获得了更大的层间距，表现出优异的电容性能，在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下，比电容达到 $2512 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ，大于 $\text{NiAl-CO}_3\text{-LDH}$ ($1387 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 的比电容。Wang 等^[17]发现了一种可以减小 CO_3^{2-} 负面影响的简易合成方法，发现通过控制尿素的加入量使碳酸根处于低浓度情况下，加大与板层结合弱的目标阴离子 NO_3^- 浓度，可以实现 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 同时插层，获得双层间距结构，小幅度增大了层间距。水热反应 4 h 后双层间距分别为 0.787 nm 和 0.742 nm 的样品，在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下，其容量保持率最高分别为 72.1% 和 48.3%，2000 次循环充放电后的容量保留率为 79%，并且在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下得到 $846.5 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容。

采用剥离再组装的方法也可以实现目标阴离子的插层和层间距的调控。Kim 等^[65]用不同尺寸的阴离子 (NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-) 重新组装剥离的水滑石纳米片， NO_3^- 插层的 CoAl-LDH-NO_3^- 层间距为 8.15 Å，大于 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 插层等层间距 7.81、7.87 Å 和 8.00 Å，在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下，重新组装过程中

插入不同离子等水滑石比电容随着层间距增大呈现逐渐增大的趋势, Cl^- ($1\,235\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) < Br^- ($1\,538\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) < I^- ($1\,945\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) < NO_3^- ($2\,230\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), 说明通过插入大尺寸阴离子扩大水滑石的层间距对比电容的提升是有益的。

2.1.2 有机阴离子插层 有机阴离子的尺寸一般都大于无机阴离子, 采用有机阴离子代替原来的层间小尺寸阴离子对增加层间距有积极作用^[66], 有利于加快离子传输速度, 暴露更多的活性位点, 增强赝电容活性。Xiao 等^[67]使用一步水热法将 3 种不同尺寸的阴离子 [CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和十二烷基硫酸根 (DS^-)] 插入 CoAl-LDH 层间, 得到了 3 种不同层间距的水滑石: $\text{CoAl}(\text{CO}_3^{2-})\text{-LDH}$ (0.76 nm)、 $\text{CoAl}(\text{SO}_4^{2-})\text{-LDH}$ (0.87 nm)、 $\text{CoAl}(\text{DS}^-)\text{-LDH}$ (2.58 nm), 在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 比电容为 $\text{CoAl}(\text{DS}^-)\text{-LDH}$ ($1\,481.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) > $\text{CoAl}(\text{SO}_4^{2-})\text{-LDH}$ ($1\,252.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) > $\text{CoAl}(\text{CO}_3^{2-})\text{-LDH}$ ($1\,149.2\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), 大尺寸有机阴离子电极材料的比电容最大, 比电容大小与层间距大小顺序一致。Zhang 等^[66]以油酸根 (OA) 作为插层离子, 应用溶剂热法合成了扩大层间距的 NiAl-LDH-OA , 得到了层间距为 $43.7\text{ \AA}$ 的样品, 实现了超高电容 (在 $1.68\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时为 $1.040\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$) 以及优异的电容保持率 (在电流提升到 $16.8\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时为 79.42%)。提高层间距可以增加离子

存储并且使离子沿着层间通道快速扩散, 这为提升水滑石电极材料的倍率性提供了可行方法。

有机阴离子对层间距的影响, 除受离子尺寸影响, 还受到亲水、疏水基团和基团排列姿态的影响。Kumar 等^[68]通过分子动力学模拟一元羧酸阴离子 (CHO_2^- 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 和 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$) 插层 MgAl-LDH 的结构与性质发现, 尽管 3 种有机阴离子横向尺寸相当, 但由于 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$ 有额外的疏水— CH_2 基团导致金属氢氧化物板层的排斥力更大, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$ 插层水滑石具有最大的层间距。3 种不同的阴离子的— COO^- 基团的方向是不同的, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$ 的— COO^- 基团与水滑石层板平行, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 的— COO^- 基团无序排列, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$ 的— COO^- 基团垂直于层板 (图 3), 这也导致 CHO_2^- 插层水滑石层间距最小, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 和 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$ 插层水滑石层间距较大, 实验结果也证明有机阴离子插层对增大层间距的显著作用。Li 等^[31]利用离子交换法将链长 $7\text{ \AA}$ 苯甲酸根阴离子 (BA^-) 和链长 $6\text{ \AA}$ 乙酸根阴离子 (AA^-) 插入 ZnNiCo-LDH 层间, 使层间距从 $8.4\text{ \AA}$ (ZnNiCo-LDH-NO_3^-) 分别扩大到 $12.8\text{ \AA}$ (ZnNiCo-LDH-AA^-) 和 $15.2\text{ \AA}$ (ZnNiCo-LDH-BA^-), 具有最大层间距的 ZnNiCo-LDH-BA^- 也同时具有最高的比电容 ($1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时为 $378\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 说明添加量较大、浓度较高的 AA^- 和 BA^- 在水滑石层间双层排布。

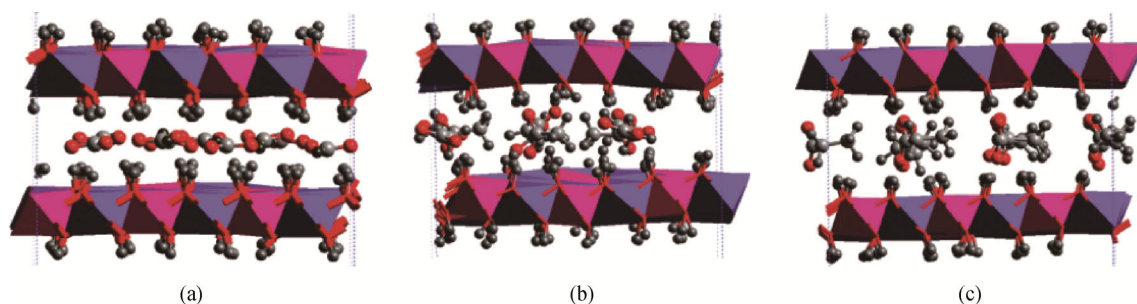


图 3 (a) 甲酸根插层 MgAl-LDH 的 MD 模型; (b) 乙酸根插层 MgAl-LDH 的 MD 模型; (c) 丙酸根插层 MgAl-LDH 的 MD 模型^[68]
Fig. 3 (a) MD model of formate intercalated MgAl-LDH ; (b) MD model of acetate intercalated MgAl-LDH ; (c) MD model of propionate intercalated MgAl-LDH ^[68]

插层阴离子浓度不仅影响排布层数, 也影响阴离子排布姿态。当阴离子浓度较低时, 长链阴离子在层间的存在姿态接近于平行板层排布, 当插层阴离子浓度较高时, 阴离子长链与板层的交角逐渐增大直至垂直, 层间距也随着逐渐增大^[25]。Wang 等^[55]通过一步水热法并加入不同物质的量的十二烷基磺酸钠 (SDS) 作为插层剂, 合成了不同层间距结构的 NiMn-LDH , 得出十二烷基磺酸根随着浓度增大,

与板层的夹角由平行逐渐趋向垂直, NiMn-LDH 层间距从 $7.38\text{ \AA}$ 增大到 $28.41\text{ \AA}$, 当 SDS 添加 0.5 mmol 和 1 mmol 时, NiMn-LDH 出现了双层间距结构, 通过 XRD 得到的衍射峰和布拉格方程计算出层间距, 并提出了平均层间距的计算公式。三电极体系的比电容和混合超级电容器的电容和平均层间距大小呈正相关, 层间平均层间距最大的样品为 $28.41\text{ \AA}$, 其在电流密度分别为 1 、 5 、 10 、 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件

下的比电容分别为 325、290、258、209 mA·h·g⁻¹，以该样品作为混合电容器的正极材料在 1、5、10 A·g⁻¹ 下的电容分别为 131、82、60 F·g⁻¹。此外，混合电容器装置获得了最高的能量密度和更好的循环稳定性。当插层有机阴离子浓度低时，阴离子倾斜排列在层间距，层间距小于插层阴离子的链长和板层厚度和。Lan 等^[45]将少量 SDBS (0.8 mmol) 加入反应体系，水热合成的 SDBS 插层 NiCo-LDH 纳米片层间距只由 0.79 nm 增大到 1.52 nm，说明 SDBS 倾斜排布在水滑石层间，层间距没有显著增大。但增大的层间距使离子迁移更快，从而提高比电容，所制备的 NiCo-SDBS-LDH@CFC 杂化材料在 0.5 A·g⁻¹ 时具有优异的比电容 748.2 C·g⁻¹。Lin 等^[69]调控十二烷基 SDBS 的加入量逐渐增大，先出现了 CO₃²⁻ 和 SDBS 同时插层的双层间距结构 NiCo-LDH，继续增大 SDBS 的添加量，NiCo-LDH 层间只有 SDBS 插层，出现大尺寸单层间距结构，NiCo-LDH 的层间距从 CO₃²⁻ 插层的 0.72 nm 增加至 SDBS 插层的 1.53 nm，大层间结构在电流密度为 3 A·g⁻¹ 时获得了 1646 F·g⁻¹ 的质量比电容。

在插层有机阴离子浓度足够高的情况下，长链有机阴离子以接近垂直姿态存在于水滑石板层之间，有机阴离子的链长越长，插层水滑石的层间距越大，电解质离子进入层间的阻力越小，层间电化学活性位参与反应的数量越多，电容性能也相应提高。Alvaro 等^[70]通过离子交换将 SO₄²⁻、乙烷基硫酸根、辛基硫酸根、DS⁻、十八烷基硫酸根插层进入 CoAl-LDH 层间，层间距离从 7.5 Å 扩大到 32.0 Å，比电容也在 1 A·g⁻¹ 下从 750 F·g⁻¹ 增加到 1100 F·g⁻¹。

层间距主要受有机阴离子长度影响，随着链长增加而增大，但增加的速率受插层有机阴离子结构影响。比如 Zhao 等^[71]通过嵌入直链或共轭平面构型的多羧酸阴离子，发现层间距与有机阴离子长度正相关，随着阴离子链长增加，直链有机阴离子插层水滑石层间距增加速率大，共轭平面构型多羧酸阴离子插层水滑石层间距增加速率小。最大层间距为直链多羧酸阴离子插层 NiCo-LDH，达到 1.247 nm，共轭平面构型多羧酸阴离子插层 NiCo-LDH 最大层间距 0.932 nm，实现了对 NiCo-LDH 层间距离的亚纳米级精细调节。由共轭 1,4-苯二羧酸阴离子柱撑的水滑石层间距 0.908 nm，实现了离子扩散和电子转移之间的最佳匹配。在电流密度为 1 A·g⁻¹ 时拥有高达 2115 F·g⁻¹ 的质量比电容，在 150 A·g⁻¹ 的超大电流密度下的

倍率性为 20%。

2.1.3 分子插层 除了无机阴离子和有机阴离子等可以插入水滑石层间以外，葡萄糖、乙二醇等大分子也可以插入水滑石层间，增大层间距尺寸或获得插层分子所具备的功能属性。Wang 等^[15]报道了乙二醇插层 NiCo-LDH 纳米片，具有 9.64 Å 的层间距，在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下，得到了 4160 F·g⁻¹ 的比电容，明显高于大多数已报道的数据，在 50 A·g⁻¹ 的电流密度下，比电容为 131 F·g⁻¹，并且循环性能优异。乙二醇插层的 CoNi-LDH 纳米片具有高的比表面积，存在很多直径呈 2~5 nm 的介孔结构，其中 1.2 nm 微孔含量较多，这非常有利于电化学反应。乙二醇可能会改变反应溶液的 pH 值或者黏度，从而在合成过程影响水滑石的结晶成核。也有选择对晶体成核和晶体结构的影响较小的葡萄糖作为插层剂嵌入水滑石层间的报道。Lv 等^[72]通过一步水热法合成了葡萄糖插层的 NiMn-LDH。插入葡萄糖以后 NiMn-LDH 的层间距达到了 9.4 Å，循环稳定性在 1000 次循环中从 45% 提高到 64%，在进行一次退火处理以后，其循环稳定性进一步提高到了 90%。没有葡萄糖插层的情况下，在 0.5 A·g⁻¹ 的电流密度下比电容为 852 F·g⁻¹，通过葡萄糖插层增大层间距后，在 0.5 A·g⁻¹ 的电流密度下，获得了 1464 F·g⁻¹ 的高比容量，以及优异的倍率性能(10 A·g⁻¹ 下为 870 F·g⁻¹)。在导电基底上生长葡萄糖插层的水滑石复合材料可以利用导电基底提高导电性，降低黏结剂的影响，进一步提高电容。Chen 等^[73]在柔性碳纤维布构建了杂化葡萄糖插层 NiMn-LDH (NiMn-G-LDH)@NiCo₂S₄ 中空纳米管的分级核壳结构，葡萄糖分子插层使层间距从 8.4 Å 扩大到 9.4 Å，如图 4 所示。高度导电的空心 NiCo₂S₄ 纳米管阵列不仅为离子和电解质的转移提供高速通道，还可以调节 NiMn-G-LDH 纳米片的生长，获得的复合材料 NiMn-G-LDH@NiCo₂S₄@CFC 作为自支撑柔性电极可以在 1 A·g⁻¹ 下提供 1018 C·g⁻¹ 的优异比容量，是原始 NiCo₂S₄@CFC 的 2 倍。无黏结剂的大层间距水滑石电极带来的大尺寸通道可以增强电化学反应动力学，改善电子传导及离子传输，增强比电容、倍率性能。

无机阴离子、有机阴离子和分子插层的水滑石电极材料的研究结果在表 1 进行了汇总，展示了水滑石成分体系、层间客体、层间距、电容性能的对对应关系。

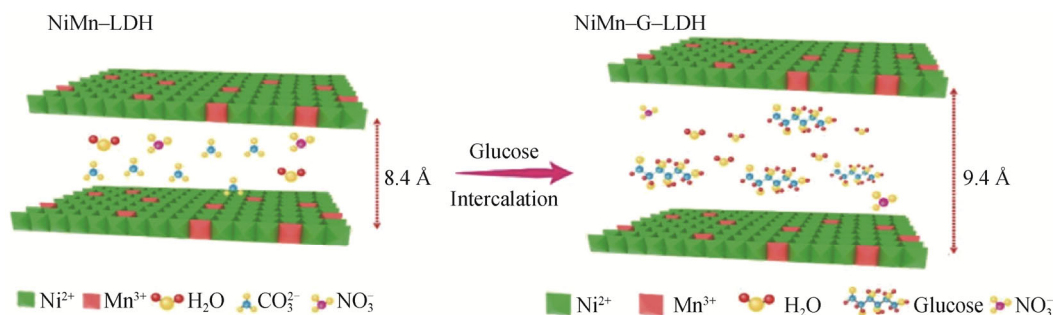
图 4 葡萄糖嵌入后 LDH 层间距离的图示^[73]Fig. 4 Illustration of interlayer distance of LDH after glucose intercalation^[73]

表 1 层间客体对水滑石层间距和比电容的影响总结

Table 1 Summary of the influence of interlayer objects on the interlayer spacing and specific capacitance of LDH

Chemical composition	Interlayer object	Interlayer spacing/Å	Current density	Specific capacitance	Reference
NiMn-LDH	CO ₃ ²⁻ /NO ₃ ⁻	7.87/7.42	1.00 A·g ⁻¹	846.50 C·g ⁻¹	[17]
CoAl-LDH	CO ₃ ²⁻	7.60	1.00 A·g ⁻¹	1 149.20 F·g ⁻¹	[67]
CoAl-LDH	SO ₄ ²⁻	8.70	1.00 A·g ⁻¹	1 252.70 F·g ⁻¹	[67]
CoAl-LDH	DS ⁻	25.80	1.00 A·g ⁻¹	1 481.70 F·g ⁻¹	[67]
MnCo-LDH	SO ₄ ²⁻	10.80	2.00 mA·cm ⁻²	582.00 mC cm ⁻²	[63]
MnCo-LDH	NO ₃ ⁻	7.60	2.00 mA·cm ⁻²	350.00 mC cm ⁻²	[63]
MnCo-LDH	Cl ⁻	7.80	2.00 mA·cm ⁻²	338.00 mC cm ⁻²	[63]
CoAl-LDH	NO ₃ ⁻	8.15	1.00 A·g ⁻¹	2 230.00 F·g ⁻¹	[65]
CoAl-LDH	Cl ⁻	7.81	1.00 A·g ⁻¹	1 235.00 F·g ⁻¹	[65]
CoAl-LDH	Br ⁻	7.87	1.00 A·g ⁻¹	1 538.00 F·g ⁻¹	[65]
CoAl-LDH	I ⁻	8.00	1.00 A·g ⁻¹	1 945.00 F·g ⁻¹	[65]
NiAl-LDH	OA ⁻	43.70	1.68 mA·cm ⁻²	1.04 C cm ⁻²	[66]
ZnNiCo-LDH	BA ⁻	15.20	1.00 A·g ⁻¹	378.00 mAh·g ⁻¹	[31]
NiCo-LDH	DBS ⁻	15.20	0.50 A·g ⁻¹	748.20 C·g ⁻¹	[45]
NiCo-LDH	DBS ⁻	15.30	3.00 A·g ⁻¹	1 646.00 F·g ⁻¹	[69]
NiMn-LDH	DS ⁻	28.41	1.00 A·g ⁻¹	325.00 mAh·g ⁻¹	[55]
NiCo-LDH	Glycol	9.64	1.00 A·g ⁻¹	4 160.00 F·g ⁻¹	[15]
NiMn-LDH	Glucose	9.40	0.50 A·g ⁻¹	1 464.00 F·g ⁻¹	[72]
NiMn-LDH	Glucose	9.40	1.00 A·g ⁻¹	1 018.00 C·g ⁻¹	[73]
NiMn-LDH	DS ⁻	18.89	5.00 mA·cm ⁻²	6 311.00 mF cm ⁻²	[81]
NiCo-LDH	Glycol	9.64	0.20 A·g ⁻¹	774.00 F·g ⁻¹	[82]

2.2 金属阳离子和层间距关联调控提升电容性能

水滑石是在单金属氢氧化物基础上同晶替换得到的双金属或多金属氢氧化物,具备单金属氢氧化物的特点,又比单金属氢氧化物更具优势。具有 2 358 F·g⁻¹ 的理论比电容电池型电极材料 Ni(OH)₂ 被视为同晶替换制备水滑石常见基体^[74],可以通过 Ni(OH)₂ 与 NiOOH 之间发生相变来存储电能^[75]。然而,纯 Ni(OH)₂ 由于导电性较差和电化学过程不稳定性等因素,仍无法充分发挥其超高的理论容量^[56]。引入额外的 1 种或多种金属离子同晶替换部分 Ni²⁺,获得与 Ni(OH)₂ 结构相同的水滑石,可改善结构稳定性、电化学活性和电荷转移能力,提高比电容^[76]。

以 Ni(OH)₂ 为结构骨架的镍铝水滑石中铝离子分散于层板中,具有维持结构和层间距稳定的作用,但是 Al 是固定三价的金属,无电化学活性。

NiMn、NiCo 等双活性金属水滑石具有更高的电化学性能,活性二价金属离子与三价金属离子的摩尔比对水滑石的结构、形貌、层间距和电容性能均有影响。调整二价和三价金属阳离子的比例,可以同时调控层间距,但是这种方法调节层间距范围有限,二价金属阳离子和三价金属阳离子的比值增大,使层板正电荷减少,为保持静电平衡,吸入层间的阴离子数量减少,减小了阳离子和阴离子之间的作用力,使水滑石的层间距增大。Wang 等^[58]通

过第一性原理计算得出 NiAl-LDH 中 Ni、Al 摩尔比值为 2、3、5、8 的层间距为 7.96、8.01、8.09、8.12 Å。Li 等^[77]研究 Ni^{2+} 与 Al^{3+} 摩尔比分别为 4、3 和 2 的样品层间距发现, 比值增加会导致更大的层间距, 层间距从 NiAl-LDH-2 的 7.62 Å 增加到 NiAl-LDH-4 的 7.90 Å。层间距的扩大使离子扩散更快, 电容性能更好。同时, 水滑石层中引入更多的 Ni 原子增加了 Ni 氧化还原活性位点的浓度, 却牺牲了水滑石的结晶度, 这导致赝电容电荷存储能力显著降低。当 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 摩尔比值为 3 时, 测试得到的高比容量($1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量为 $2128 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)得益于氧化还原位点浓度和结晶度的平衡。Guo 等^[16]发现随着 Mn 离子的增加, 在泡沫镍上生长分层镍锰水滑石(NiMn-LDH)层间距和结晶度会随之改变, 当 Ni、Mn 的摩尔比为 3:1 时, 具有最大的比电容 $1511 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (在电流密度为 $2.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时), 并且具有优异的倍率性能, 在电流密度为 $48 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时比电容保持 80.1%, 经过 3000 次循环充放电, 样品的电容保持率为 92.8%。Yuan 等^[78]发现随着 Ni、Cu 摩尔比值的增大, 水热法合成的(Ni, Cu)(OH)₂CO₃ 层间距扩大, 结构逐渐疏松, 更多电化学活性位点与电解质接触。当 Ni、Cu 的摩尔比为 0.89:0.11 时, 比电容最高, 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量为 $1017.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

除了调控原料中二价和三价阳离子比例来实现调控阳离子比例, 还可以采用氧化二价阳离子转变为三价阳离子, 实现阳离子的比例调控, 这种方法可以获得同一元素 2 种价态阳离子构成的水滑石, 如 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 与 Co^{3+} 组成同成分水滑石, 还可以在不引入其它元素的情况下, 通过调控二价和三价阳离子比例, 小幅度改变层间距。Tian 等^[79]通过调控双氧水加入量为 0.4、0.8、1.6、3.2 ml, 将诱导氧化 NO_3^- 为层间阴离子的 NiCo-LDH 部分二价阳离子氧化三价阳离子, 实现二价和三价阳离子的比例调节。随着双氧水加入量增大, 三价离子比例增大, 层间距分别为 0.75、0.77、0.79 nm 和 0.84 nm。较大层间距结构不仅可以加快 OH^- 的扩散, 而且增强了电化学反应过程结构稳定性, 在电流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时得到 $802 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的优异比容量, $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时比容量保持率为 86.7%。

不改变二价和三价阳离子比例, 将部分二价阳离子替换成半径不等的其它二价阳离子, 获得三元水滑石, 可以实现阳离子和层间距调控。Ding 等^[80]研究了系列 $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{Al-LDH}$ ($x=0,1,2,3$) 的结构, 随着 Co^{2+} 在板层中计量数从 0 到 2, 003 峰向低角度

移动, 层间距由 $\text{Ni}_3\text{Al-LDH}$ 的 7.7 Å 增大到 $\text{NiCo}_2\text{Al-LDH}$ 的 8.3 Å, 这是因为 Co^{2+} 的离子半径 (0.72 Å) 大于 Ni^{2+} (0.69 Å), 增加 Co^{2+} 的比例, 导致层间距增大, 更大的层间距有利于 OH^- 扩散, Co、Ni 阳离子的共存的协同作用有利于发挥电容性能, $\text{NiCo}_2\text{Al-LDH}$ 具有最高的比电容。

2.3 层间距和负载量关联调控提高电容性能

对于理论能量密度较高的水滑石电极材料来说, 同时获得高电容性能和满足实际应用的电极材料高负载量是一个难以解决的难题^[81]。使用黏结剂将粉状活性材料粘附到导电基体上制备电极, 可以获得相对较高的质量负载, 但是黏结剂不导电, 无电化学活性, 会覆盖活性物质电化学活性表面, 抑制电子、离子转移, 导致比电容下降。为了解决这个问题, 越来越多的研究人员直接在泡沫镍、碳纤维布等导电基体上原位生长水滑石等活性材料, 但大部分报道显示, 在导电基底生长活性材料存在负载量上限, 活性物质负载量难于超过 $3 \text{ mg}^{[81]}$ 。通过简单延长合成时间获得的大沉积量会由于活性物质层厚度增加, 离子传输阻力增大, 显著降低电容性能。在保持高电容性能的情况下提高负载量, 需要调控水滑石具备有利于离子传输的结构, 在不显著降低电容性能的情况下提高水滑石负载量。Wang 等^[82]报道了以 SDS 为插层剂和软模板, 通过一步水热法将 NiMn-LDH 原位生长在泡沫镍上, 层间距由不添加插层剂的 0.739 nm 增加至添加 4 mmol SDS 的 1.889 nm, 水滑石在泡沫镍表面的生长厚度由 $0.5 \mu\text{m}$ 增加 $1.95 \mu\text{m}$ 。通过对水滑石进行插层, 实现水滑石片层在泡沫镍表面垂直生长, 水滑石片层的生长长度、生长高度相比不加添加剂均有明显提高, 片层之间趋向于等间距排列, 提高了生长密度, 得到了高负载量, 并且增大了层间距, 片层之间存在数十至数百纳米的间隙有利于电解质离子的传输, 获得了较高的电容性能。添加 4 mmol SDS 的电极负载的活性物质最多 ($4.9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时面积电容最高 ($6311 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$), 倍率性能最高 (52%), 该电极组装的混合超级电容器在功率密度为 $831 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 能量密度最高 ($34.61 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$); 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 10000 次循环后电容保持率为 85%。Wang 等^[83]通过改进共沉淀法, 采用真空冷冻干燥技术, 将乙二醇作为表面活性剂和插层剂嵌入 NiCo-LDH 纳米片, 层间距由 7.90 Å 扩大到 9.64 Å, 并锚定在泡沫镍上形成无黏结剂的高负载质量 ($3.27 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 电极。活性物质与集流体直接接触, 层间距的扩大,

提高了氧化还原活性位点利用率, 具有电子传递速度快、离子扩散强等优点, 从而大大提高了电容和循环性能。在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下达到 $774 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容, 在 400 次循环后保持率达到了 83%, 在 $3.27 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 高负载质量下 500 次循环后保持率仍为 75%。

因此, 在制备水滑石的过程中添加阴离子或者分子表面活性剂作为插层剂, 可以在获得更大的层间距, 增加离子传输速率的同时, 使其拥有高负载, 进而得到更好的电容性能。

3 总结与展望

水滑石材料具有形貌组份可调、低成本、制备方法多样和理论比电容高等优势, 近些年作为一种超级电容器热门电极材料而受到极大关注。水滑石独特的二维结构和其通过电解质离子嵌入和脱出层间的储能方式, 决定了层间距调控是提高电容性能的有效方法。本文综述了水滑石层间距调控在超级电容器领域的应用研究进展, 阐述了水滑石的结构, 储能机理以及作为电极材料的优势。分别从一步合成和离子交换 2 个角度介绍了调控水滑石层间距的方法。系统对比了在水滑石层间插入无机阴离子、有机阴离子和分子等不同客体对层间距和电容性能产生的影响, 评述了调控其金属阳离子组对比对层间距和电容性能的影响, 阐述了通过添加插层剂同时增大层间距和负载量的方法, 以及该方法对获得高载量高电容电极的重要意义。再次明确了层间距调控是水滑石提升电容性能的有效方法。

随着微波合成等精准控温、均匀、快速加热合成技术不断发展, 人工智能控制技术与合成设备的结合, 多指标观测原位实验技术的进步, 精确观测和精准控制合成升温速率、温度场和浓度场等技术将是实现水滑石精准合成和层间距精确控制的有效途径, 并有望实现根据需求, 精准调控层间客体的种类、数量、排布姿态, 能更加精确的研究层间客体种类、数量、排布姿态、孔道对电解质离子传输的影响机制, 对层间活性位电化学反应的影响机制, 对层间距和层结构演变的影响机制等。多指标观测原位合成实验技术与第一性原理、分子动力学和机器学习等计算模拟方法结合, 能更好研究微观结构、电化学反应等过程, 也必将发挥越来越重要的作用。

参考文献:

[1] RAZA W, ALI F, RAZA N, et al. Recent advancements in

supercapacitor technology[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 441–473.

- [2] BOSE S, KUILA T, MISHRA A K, et al. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(3): 767–784.
- [3] CHEN C J, ZHANG Y, LI Y J, et al. All-wood, low tortuosity, aqueous, biodegradable supercapacitors with ultra-high capacitance[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(2): 538–545.
- [4] QI D P, LIU Y, LIU Z Y, et al. Design of architectures and materials in In-plane micro-supercapacitors: Current status and future challenges[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(5): 1602802.
- [5] LIU L L, NIU Z Q, CHEN J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(15): 4340–4363.
- [6] XIE W F, SONG Y K, LI S J, et al. Integrated nanostructural electrodes based on layered double hydroxides[J]. *Energy Environ Materials*, 2019, 2(3): 158–171.
- [7] WANG Y Y, YAN D F, EL HANKARI S, et al. Recent progress on layered double hydroxides and their derivatives for electrocatalytic water splitting[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(8): 1800064.
- [8] FAN G L, LI F, EVANS D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(20): 7040–7066.
- [9] TAVIOT-GUÉHO C, PRÉVOT V, FORANO C, et al. Tailoring hybrid layered double hydroxides for the development of innovative applications[J]. *Adv Funct Materials*, 2018, 28(27): 1703868.
- [10] ZHAO B B, LI C C, XU C L. Insight into the catalytic mechanism of glycerol hydrogenolysis using basal spacing of hydrotalcite as a tool[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(9): 1985–1994.
- [11] CONWAY B E. Transition from ‘supercapacitor’ to ‘battery’ behavior in electrochemical energy storage[J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 1539.
- [12] WANG X, LIN Y Y, SU Y, et al. Design and synthesis of ternary-component layered double hydroxides for high-performance supercapacitors: Understanding the role of trivalent metal ions[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 225: 263–271.
- [13] BROUSSE T, BÉLANGER D, LONG J W. To be or not to be pseudocapacitive?[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(5): 5185–5189.
- [14] LONG J W, BALDUCCI A, BELANGER D, et al. A guideline for reporting performance metrics with electrochemical capacitors: from electrode materials to full devices [R]. NAVAL RESEARCH LAB WASHINGTON DC WASHINGTON United States, 2017: A1487.
- [15] WANG C H, ZHANG X, XU Z T, et al. Ethylene glycol intercalated cobalt/nickel layered double hydroxide nanosheet assemblies with ultrahigh specific capacitance: Structural design and green synthesis for advanced electrochemical storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(35): 19601–19610.
- [16] GUO X L, LIU X Y, HAO X D, et al. Nickel-manganese layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 194: 179–186.
- [17] WANG X L, ZHANG J Q, YANG S B, et al. Interlayer space regulating of NiMn layered double hydroxides for supercapacitors by controlling hydrothermal reaction time[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 295: 1–6.
- [18] MIYATA S, OKADA A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties—The systems Mg^{2+} – Al^{3+} – SO_4^{2-} and Mg^{2+} – Al^{3+} – CrO_4^{2-} [J]. *Clays Clay Miner*, 1977, 25(1): 14–18.

- [19] 张骄佼, 田森林, 周键. 镁铝水滑石的合成与应用研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(7): 144–148.
ZHANG Jiaojiao, TIAN Senlin, ZHOU Jian. Mater Rev, 2013, 27(7): 144–148.
- [20] 张康丽, 许雯, 徐敏虹, 等. ZnAlH₂O 水滑石基复合氧化物的制备与光催化性能研究[J]. 湖州师范学院学报, 2021, 43(8): 33–39.
ZHANG Kangli, XU Wen, XU Minhong, et al. J Huzhou Univ, 2021, 43(8): 33–39.
- [21] LEE S C, LIU S D, SHINDE P A, et al. A systematic approach to achieve high energy density hybrid supercapacitors based on Ni–Co–Fe hydroxide[J]. Electrochim Acta, 2020, 353: 136578.
- [22] FANG S W, LI J, XIANG C L, et al. Anchoring sea urchin-like cobalt-nickel carbonate hydroxide on 3D carbon sponge for electrochemical energy storage[J]. J Alloys Compd, 2020, 845: 156024.
- [23] LAN T, KAVIRATNA P D, PINNAVAIA T J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites[J]. Chem Mater, 1995, 7(11): 2144–2150.
- [24] DANG L N, LIANG H F, ZHUO J Q, et al. Direct synthesis and anion exchange of noncarbonate-intercalated NiFe-layered double hydroxides and the influence on electrocatalysis[J]. Chem Mater, 2018, 30(13): 4321–4330.
- [25] CARLINO S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods[J]. Solid State Ion, 1997, 98(1–2): 73–84.
- [26] LIU H M, ZHAO X J, ZHU Y Q, et al. DFT study on MgAl-layered double hydroxides with different interlayer anions: Structure, anion exchange, host-guest interaction and basic sites[J]. Phys Chem Chem Phys, 2020, 22(4): 2521–2529.
- [27] P NEWMAN S, JONES W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests[J]. New J Chem, 1998, 22(2): 105–115.
- [28] DWIASI D W, MUDASIR M, ROTO R. Ion exchange of benzoate in Ni-Al-benzoate layered double hydroxide by amoxicillin[J]. Open Chem, 2019, 17(1): 1043–1049.
- [29] COSTANTINO U, VIVANI R, BASTIANINI M, et al. Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions[J]. Dalton Trans, 2014, 43(30): 11587–11596.
- [30] 段雪, 张法智, 等. 无机超分子材料的插层组装化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 62–67.
- [31] LI Y, HUANG B, ZHAO X, et al. Zeolitic imidazolate framework-L-assisted synthesis of inorganic and organic anion-intercalated hetero-trimetallic layered double hydroxide sheets as advanced electrode materials for aqueous asymmetric super-capacitor battery[J]. J Power Sources, 2022, 527: 231149.
- [32] GUAN X, WANG F Y, REN Q, et al. Preparation and mechanism of tartaric acid-intercalated hydrotalcite retarder for oil-well cement[J]. Constr Build Mater, 2023, 399: 132580.
- [33] LEE J H, RHEE S W, JUNG D Y. Solvothermal ion exchange of aliphatic dicarboxylates into the gallery space of layered double hydroxides immobilized on Si substrates[J]. Chem Mater, 2004, 16(19): 3774–3779.
- [34] CHISEM IC, JONES W, MARTÍN I, et al. Probing the surface acidity of lithium aluminium and magnesium aluminium layered double hydroxides[J]. J Mater Chem, 1998, 8(8): 1917–1925.
- [35] 赵继, 李玉红, 郭江海, 等. 谷氨酸插层镁铝水滑石的制备、表征及其对水中铅离子的吸附性能研究[J]. 化学与生物工程, 2018, 35(6): 32–36.
- ZHAO Wei, LI Yuhong, GUO Jianghai, et al. Chem Bioeng, 2018, 35(6): 32–36.
- [36] GE X, GU C D, WANG X L, et al. Ionothermal synthesis of cobalt iron layered double hydroxides (LDHs) with expanded interlayer spacing as advanced electrochemical materials[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(40): 17066–17076.
- [37] MORCOS C, SERON A, MAUBEC N, et al. Comprehension of the route for the synthesis of Co/Fe LDHs via the method of coprecipitation with varying pH[J]. Nanomaterials, 2022, 12(9): 1570.
- [38] BORGES G A, FERREIRA G M D, SIQUEIRA K P F, et al. Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside[J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 575: 194–205.
- [39] LI X J, ZHOU J, LI X C, et al. Bifunctional petaloid nickel manganese layered double hydroxides decorated on a freestanding carbon foam for flexible asymmetric supercapacitor and oxygen evolution[J]. Electrochim Acta, 2017, 252: 275–285.
- [40] SHI L, SUN P, DU L H, et al. Flexible honeycomb-like NiMn layered double hydroxide/carbon cloth architecture for electrochemical energy storage[J]. Mater Lett, 2016, 175: 275–278.
- [41] HUANG L, LIU B C, HOU H J, et al. Facile preparation of flower-like NiMn layered double hydroxide/reduced graphene oxide microsphere composite for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. J Alloys Compd, 2018, 730: 71–80.
- [42] 崔小明. 水滑石类层状化合物的生产及应用前景[J]. 上海化工, 2009, 34(3): 27–31.
CUI Xiaoming. Shanghai Chem Ind, 2009, 34(3): 27–31.
- [43] MA S L, FAN C H, DU L, et al. Intercalation of macrocyclic crown ether into well-crystallized LDH: Formation of staging structure and secondary host-guest reaction[J]. Chem Mater, 2009, 21(15): 3602–3610.
- [44] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. Clays Clay Miner, 1983, 31(4): 305–311.
- [45] LAN Y Q, LI M Y, FAN W, et al. Functional molecules regulated and intercalated nickel-cobalt LDH nano-sheets on carbon fiber cloths as an advanced free-standing electrode for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2019, 321: 134708.
- [46] OGAWA M, KAIHO H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles[J]. Langmuir, 2002, 18(11): 4240–4242.
- [47] SHARMA S K, KUSHWAHA P K, SRIVASTAVA V K, et al. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(14): 4856–4865.
- [48] 李俊燕. 类水滑石化合物的合成及应用研究进展[J]. 化工科技, 2015, 23(3): 77–80.
LI Junyan. Sci Technol Chem Ind, 2015, 23(3): 77–80.
- [49] DAUD M, KAMAL M S, SHEHZAD F, et al. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: A review of recent progress in synthesis and applications[J]. Carbon, 2016, 104: 241–252.
- [50] ZHAO M M, ZHAO Q X, LI B, et al. Recent progress in layered double hydroxide based materials for electrochemical capacitors: Design, synthesis and performance[J]. Nanoscale, 2017, 9(40): 15206–15225.
- [51] TAN C L, CAO X H, WU X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. Chem Rev, 2017, 117(9): 6225–6331.
- [52] 周明明. MOFs 衍生钴镍化合物及其复合材料的制备与电化学性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
ZHOU Mingming. Study on preparation and electrochemical performance

- of MOFs derived cobalt-nickel compound and its composites[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [53] GAO X R, WANG P K, PAN Z H, et al. Recent progress in two-dimensional layered double hydroxides and their derivatives for supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(6): 1226–1254.
- [54] XU J, GAI S L, HE F, et al. A sandwich-type three-dimensional layered double hydroxide nanosheet array/graphene composite: Fabrication and high supercapacitor performance[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(4): 1022–1031.
- [55] WANG X L, LI Z, ZHANG J Q, et al. Effect of average interlayer spacing on capacitance of NiMn layered double hydroxide[J]. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125618.
- [56] JING C, DONG B Q, ZHANG Y X. Chemical modifications of layered double hydroxides in the supercapacitor[J]. *Energy & Environ Materials*, 2020, 3(3): 346–379.
- [57] LIU H M, ZHAO X J, ZHU Y Q, et al. DFT study on MgAl-layered double hydroxides with different interlayer anions: structure, anion exchange, host-guest interaction and basic sites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(4): 2521–2529.
- [58] WANG X, ZHAO H, CHANG L, et al. First-principles study on interlayer spacing and structure stability of NiAl-layered double hydroxides[J]. *ACS omega*, 2022, 7(43): 39169–39180.
- [59] COSTA D G, ROCHA A B, SOUZA W F, et al. Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of ZnAlAn- hydrotalcite-like compounds ($\text{An}=\text{Cl}^-$, F^- , Br^- , OH^- , CO_3^{2-} or NO_3^-): An ab initio study[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 56: 16–22.
- [60] LI H, MA J, EVANS D G, et al. Molecular dynamics modeling of the structures and binding energies of α -nickel hydroxides and nickel-aluminum layered double hydroxides containing various interlayer guest anions[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(18): 4405–4414.
- [61] WANG X L, CHANG L M, ZHAO H N, et al. Theoretical study on the swelling mechanism and structural stability of $\text{Ni}_3\text{Al-LDH}$ based on molecular dynamics[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(3): 3286–3297.
- [62] JING C, CHEN Y X, ZHANG X, et al. Low carbonate contaminative and ultrasmall NiAl LDH prepared by acid salt treatment with high adsorption capacity of methyl orange[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(27): 11985–11998.
- [63] LIU X M, ZHANG L, GAO X R, et al. Enlarged interlayer spacing in cobalt-manganese layered double hydroxide guiding transformation to layered structure for high supercapacitance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(26): 23236–23243.
- [64] LV H F, RAO H B, LIU Z, et al. NiAl layered double hydroxides with enhanced interlayer spacing via ion-exchange as ultra-high performance supercapacitors electrode materials[J]. *J Energy Storage*, 2022, 52: 104940.
- [65] KIM N, GU T H, SHIN D, et al. Lattice engineering to simultaneously control the defect/stacking structures of layered double hydroxide nanosheets to optimize their energy functionalities[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(5): 8306–8318.
- [66] ZHANG H, USMAN TAHIR M, YAN X L, et al. Ni-Al layered double hydroxide with regulated interlayer spacing as electrode for aqueous asymmetric supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2019, 368: 905–913.
- [67] XIAO Y H, SU D C, WANG X Z, et al. Layered double hydroxides with larger interlayer distance for enhanced pseudocapacitance[J]. *Sci China Mater*, 2018, 61(2): 263–272.
- [68] KUMAR P P, KALINICHEV A G, KIRKPATRICK R J. Molecular dynamics simulation of the energetics and structure of layered double hydroxides intercalated with carboxylic acids[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(36): 13517–13523.
- [69] LIN Y Y, XIE X L, WANG X, et al. Understanding the enhancement of electrochemical properties of NiCo layered double hydroxides via functional pillared effect: An insight into dual charge storage mechanisms[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 246: 406–414.
- [70] ALVARO SEIJAS-DA SILVA, ROGER SANCHIS-GUAL, CARRASCO J A, et al. Boosting the supercapacitive behavior of CoAl layered double hydroxides via tuning the metal composition and interlayer space[J]. *Batteries Supercaps*, 2020, 3(6): 499–509.
- [71] ZHAO J, GE C X, ZHAO Z Y, et al. Sub-nanometer-scale fine regulation of interlayer distance in Ni-Co layered double hydroxides leading to high-rate supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 105026.
- [72] LV L, XU K, WANG C D, et al. Intercalation of glucose in NiMn-layered double hydroxide nanosheets: An effective path way towards battery-type electrodes with enhanced performance[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 216: 35–43.
- [73] CHEN S X, LU C X, LIU L, et al. A hierarchical glucose-intercalated NiMn-G-LDH@NiCo₂S₄ core-shell structure as a binder-free electrode for flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1852–1863.
- [74] KIM S I, THIYAGARAJAN P, JANG J H. Great improvement in pseudocapacitor properties of nickel hydroxide via simple gold deposition[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(20): 11646–11652.
- [75] TANG Y Q, SHEN H M, CHENG J Q, et al. Fabrication of oxygen-vacancy abundant NiMn-layered double hydroxides for ultrahigh capacity supercapacitors[J]. *Adv Funct Materials*, 2020, 30(11): 1908223.
- [76] CHEN H, HU L F, CHEN M, et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *Adv Funct Materials*, 2014, 24(7): 934–942.
- [77] LI G N, ZHANG X H, QIU D T, et al. Tuning Ni/Al ratio to enhance pseudocapacitive charge storage properties of nickel-aluminum layered double hydroxide[J]. *Adv Elect Materials*, 2019, 5(8): 1900215.
- [78] YUAN P W, GUO S H, GAO S Q, et al. Influence of Ni/Cu ratio in nickel copper carbonate hydroxide on the phase and electrochemical properties[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 780: 147–155.
- [79] TIAN H, ZHU K X, LI W, et al. Facile synthesis of Ni-Co layered double hydroxide with nitrates as interlayer anions via an oxidation-induced anion intercalation process for hybrid supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 377: 138087.
- [80] DING S Q, DU X, YANG Y Y, et al. Theoretical and experimental investigations of the electronic/ionic conductivity and deprotonation of $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{Al-LDHs}$ in an electrochemical energy storage system[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(25): 17313–17323.
- [81] HUANG J, XIE Y P, YOU Y, et al. Rational design of electrode materials for advanced supercapacitors: from lab research to commercialization [J]. *Adv Funct Materials*, 2023: 2213095.
- [82] WANG X L, CHENG Y, QIAO X Y, et al. High-loading and high-performance NiMn layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam for supercapacitor via sodium dodecyl sulfonate intercalation[J]. *J Energy Storage*, 2022, 52: 104834.
- [83] WANG C H, ZHANG X, SUN X Z, et al. Facile fabrication of ethylene glycol intercalated cobalt-nickel layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam as flexible binder-free electrodes for advanced electrochemical energy storage[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 191: 329–336.

Research Progress on Layered Double Hydroxide Electrode Materials for Supercapacitors

WANG Xiaoliang¹, GAO Jingsong¹, SONG Xiaoqi¹, ZHANG Yibo¹, PAN Kui¹, WANG Hongwei¹, GUO Lige¹,
LI Panpan¹, LIU Yi², HUANG Chuanhui², YANG Shaobin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Geology and Mineral Engineering Special Materials Professional Technology Innovation Center of Liaoning Province, Key Laboratory of Mineral High Value Conversion and Energy Storage Materials of Liaoning Province, Fuxin 123000, Liaoning, China;

2 School of Mechanical and Electrical Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Supercapacitors have attracted recent attention because of their high power density, fast charging and discharging capability, long cycle life, and good stability. However, the generally low energy density of supercapacitors restricts their applications. The electrode material is the most critical part in the supercapacitor and significantly affects the performance. In recent years, a rational design of electrode materials is proved to be an effective way to improve the capacitance performance of supercapacitors. Among many electrode materials, layered double hydroxide (*i.e.*, hydrotalcite and hydrotalcite-like) has the advantages of adjustable morphology and composition, high theoretical specific capacitance, low cost, easy synthesis and considerable energy density and power density, *etc.*, and emerges in the field of supercapacitor electrode materials. The unique two-dimensional structure of the layered double hydroxide (LDH) and its energy storage mode through electrolyte ions embedded and dislodged in the interlayer dictate that an interlayer spacing modulation is an effective method to improve its capacitance performance. Enhancing the utilization of electrochemically active sites between LDH layers and reducing the ion transport velocity resistance *via* regulating the layer spacing become a commonly used and effective structural modulation method for two-dimensional electrode materials such as LDH.

This review summarized the research progress on the application of LDH interlayer spacing regulation in the field of supercapacitors, introduced the structure of LDH, the energy storage mechanism, and the advantages of LDH as an electrode material, and described the influencing factors and the advantages and disadvantages about the interlayer spacing regulation from the two different perspectives of the ion-exchange method and the one-step synthesis method, respectively. The target anion intercalation in the two methods concerns the anion charge density and anion concentration in the reaction system. The interlayer spacing values of different guest intercalated LDH, such as inorganic anions, organic anions, and molecules, were discussed. The factors affecting interlayer spacing and capacitance performance were summarized. A small interlayer spacing significantly inhibits ion diffusion and charge transport, which is not conducive to achieving a high capacitance performance. Organic anion intercalation is more likely to achieve a larger interlayer spacing and a higher capacitance performance. Appropriate interlayer objects and interlayer spacing are crucial for achieving a high capacitance performance. The influence of metal cations ratio on the interlayer spacing and capacitance performance was evaluated, and three methods for regulating metal cations were summarized. The ratio of divalent and trivalent cations in the synthesis process can be adjusted to achieve the control of positive charge concentration in the basal layer and the control of interlayer force, thus controlling the interlayer spacing. The oxidation of divalent cations during or after synthesis is controlled to achieve a positive charge density. Selecting cations of different radii to synthesize LDH affects the distribution of basal layer charges, thereby affecting the interlayer spacing. This review elaborated on the method of adding intercalation agents during the process of regulating interlayer spacing, which can simultaneously increase the interlayer spacing and load mass, and is of great significance for obtaining high load and high capacitance electrodes. This review outlined common methods for improving capacitance performance by regulating interlayer spacing and the underlying mechanisms for improving the capacitance performance, playing an important role in promoting the in-depth research and application of LDH electrode materials.

Summary and prospects Some prospects for future development were provided. In the future, with the continuous development of precise temperature control, uniform, and rapid heating synthesis technologies such as microwave synthesis, the combination of artificial intelligence control technology and synthesis equipment, the advancement of multi index observation *in-situ* experimental technology, and the precise observation and control of synthesis heating rate, temperature field, and concentration field are effective ways to achieve precise synthesis of hydrotalcite and precise control of interlayer spacing. And it is expected to achieve precise control of the types, quantities, and layout of interlayer objects according to demand. The influences of interlayer object types, quantities, arrangement attitudes, and pores on the electrolyte ion transport, and the related mechanism on the interlayer active site electrochemical reactions, and the related mechanism on the interlayer spacing and layer structure evolution can be investigated more accurately. The combination of multi-index observation *in-situ* synthesis experimental technology with the first-principles, molecular dynamics, and machine learning simulation methods can be utilized to analyze the microstructure, electrochemical reactions, and other processes.

Keyword layered double hydroxide; supercapacitor; interlayer spacing regulation; capacitor performance