

特约专栏

# LDHs 材料的制备及光催化应用研究进展

李海金<sup>1</sup>, 韩秋彤<sup>2</sup>, 贾虎<sup>1</sup>, 周勇<sup>2</sup>, 邹志刚<sup>2</sup>

(1. 安徽工业大学数理科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

(2. 南京大学物理学院 环境材料与再生能源研究中心 江苏省纳米技术重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)具有层板化学组分可调、层间阴离子易交换、插层分子种类多、比表面积大等优点, 可作为理想的光催化剂, 具有重要的应用前景。LDHs 光催化剂的制备方法主要有共沉淀法、水热法、离子交换法等, 在此基础上, 探讨了 LDHs 光催化材料在光催化产氢或产氧、光催化还原 CO<sub>2</sub>、光降解有机污染物以及光电催化等领域的应用。尽管 LDHs 材料的光催化应用研究取得了良好的进展, 但是 LDHs 光催化材料的催化活性仍然较低, 实现太阳能的高效利用及光催化反应过程的高转化率仍然具有很大的挑战性。针对这一困境, 可以采取以下措施: ① 开发新的纳米材料合成技术, 实现 LDHs 材料的成分、微结构的可控合成; ② 发展原位表征技术, 直观研究光催化反应的微观动态过程和相关规律; ③ 构建新颖的 LDHs 基光催化材料, 使其光子吸收与利用率、光生载流子分离效率与表面催化反应效率协同提高, 获得较高光催化效率。

**关键词:** 层状双金属氢氧化物; 合成方法; 光催化; 光电催化; 展望

**中图分类号:** O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)02-0091-07

## Research Progress on Synthesis of Layered Double Hydroxides(LDHs) and Their Applications in Photocatalysis

LI Haijin<sup>1</sup>, HAN Qiutong<sup>2</sup>, JIA Hu<sup>1</sup>, ZHOU Yong<sup>2</sup>, ZOU Zhigang<sup>2</sup>

(1. School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

(2. Eco-Materials and Renewable Energy Research Center, Jiangsu Key Laboratory for Nano Technology, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Layered double hydroxides (LDHs) photocatalysts have emerged as one of the most ideal photocatalysts, owing to their flexibility in composition of hydroxide layer, facile exchange ability of interlayer anions and a range of intercalation molecule, and high specific surface areas. LDHs photocatalysts were prepared by coprecipitation, hydrothermal method, ion exchange route, and other techniques. As one of the promising photocatalysts, the research progress and application of LDHs photocatalysts in photocatalytic and/or photoelectrocatalytic O<sub>2</sub> generation and H<sub>2</sub> evolution, photoreduction of CO<sub>2</sub>, and photodegradation of organic pollutants are reviewed. Despite the many recent advances in photocatalytic performance of LDHs, the low photocatalytic efficiency of LDHs is always a key factor and great challenge to restrict the practical application of this technology. For high conversion efficiency of photocatalytic reaction, some strategies may be adopted to enhance the photocatalytic efficiencies of LDHs: ① development of new synthesis methods to controllably produce LDHs with an optimum compositions and nanostructures; ② exploration of advanced in-situ techniques to directly characterize microdynamic reaction process and correlations between photocatalytic properties and influence factor for LDHs photocatalysts under reaction condition; ③ design of novel LDHs-based photocatalysts to achieve high photocatalytic efficiency by the aid of synergistic enhancement in photon absorption and utilization, the separation of photogenerated carriers and surface photocatalytic reaction efficiency.

**Key words:** layered double hydroxides; synthesis methods; photocatalysis; photoelectrocatalysis; outlook

收稿日期: 2018-06-28 修回日期: 2018-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(21673001, 21773114, 21473091); 安徽省自然科学基金项目资助(1608085ME102)

第一作者: 李海金, 男, 1980 年生, 教授, 硕士生导师

通讯作者: 周勇, 男, 1972 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhouyong1999@nju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.02.02

## 1 前言

目前, 世界能源消耗约 80% 仍来自石油、煤、天然气等化石能源, 并大量排放 CO<sub>2</sub> 等污染物, 引起了严重的温室效应, 给人类社会的可持续发展带来巨大负面影

响。植物光合作用以太阳光为驱动力,从  $\text{H}_2\text{O}$  中夺取电子实现  $\text{CO}_2$  到碳水化合物的转化,其本质是一个氧化还原过程。该过程利用太阳能实现了  $\text{CO}_2$  的能源化,不需额外能量,不引入或排放有害物质。师法于自然,利用太阳能激发半导体光催化剂所产生的光生电子与空穴分解水制  $\text{H}_2$ ,还原  $\text{CO}_2$  为甲醇、甲烷、乙烷等有机燃料,将太阳能转变为化学能储存起来,还可有效清除有机污染物,治理环境污染<sup>[1]</sup>。因此,基于半导体的光催化技术是解决世界能源短缺和环境污染问题的理想途径之一。

近几十年来,国内外专家学者对光催化材料以及应用开展了大量研究。 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  等氧化物材料<sup>[2-5]</sup>、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$  等硫化物材料<sup>[6, 7]</sup>、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaP}$  等磷化物材料相继报道<sup>[8, 9]</sup>。虽然光催化材料的研究取得了长足进展,但是光催化转化效率较低,远没有达到实用化要求<sup>[10]</sup>。光催化转化效率主要由光吸收效率、光生载流子分离效率以及表面催化反应效率决定<sup>[1, 11]</sup>。近年来,二维光催化材料以其自身的优势,在光催化领域中的应用逐渐成为研究热点<sup>[12-15]</sup>。纳米层状二维光催化材料往往具有较大的比表面积,因而具有更多的催化活性中心,有助于催化反应的进行;通过剥离等方法减少层状材料层数,可以有效减少光生载流子的体相复合率,使其快速迁移至表面进行催化反应;调控层状材料的成分、微结构等扩展光谱吸收范围,增加光子利用率,可提升光催化效率<sup>[16, 17]</sup>。二维层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)以其独特的物化性质引起了广泛的关注。LDHs 的分子式可以写为  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等二价阳离子;  $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  等三价阳离子;  $\text{A}^{n-}$  是夹层阴离子,如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等;  $m$  为结晶水的量;  $x$  是  $\text{M}^{3+}$  与  $\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$  的物质的量的比值,一般  $0.16 \leq x \leq 0.33$ )<sup>[18]</sup>。如图 1 所示,LDHs 的层状主体构架(主体层)是由带正电荷( $\text{M}^{2+}$ 、 $\text{M}^{3+}$ )的结构单元组成,层间为阴离子或中性分子( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、无机阴离子或有机带电离子等)。通过调控  $\text{M}^{2+}$  与  $\text{M}^{3+}$  阳离子,LDHs 的能带带隙范围在 2.0~3.4 eV 之间,能够提高可见光的吸收,而且一般不会额外引入载流子复合中心。如在 Zn 基 LDHs 材料中,  $\text{ZnCe}$  与  $\text{ZnTi}$  LDHs 的吸收带边分别为 280 和 310 nm,而  $\text{ZnCr}$  LDHs 在可见光区 410 与 570 nm 有两个较强的吸收峰,由  $\text{CrO}_6$  八面体中的  $\text{Cr}^{3+}$  的 3d 轨道之间的跃迁所致( $\text{A}_{2g} \rightarrow \text{T}_{2g} + \text{T}_{1g}$ )。  $\text{CuCr}$  与  $\text{NiCr}$  LDHs 材料在该处也具有可见光吸收<sup>[12, 19]</sup>。Cr 基 LDHs 材料往往具有可见光响应特性。理论计算也表明,3d 轨道对 LDHs 材料的带隙具有重要的影响。具有相同  $\text{M}^{2+}$  离子的

Ga 基和 Al 基 LDHs 材料,具有 3d 轨道的 Ga 基 LDHs 材料具有较小的带隙。具有相同  $\text{M}^{3+}$  离子的 LDHs 材料,  $\text{Mg}^{2+}$  无 d 轨道,  $\text{Zn}^{2+}$  的 d 轨道为满的( $\text{d}^{10}$ ),而  $\text{Co}^{2+}$ ( $\text{d}^7$ )和  $\text{Ni}^{2+}$ ( $\text{d}^8$ )的 d 轨道未填满,因此带隙大小顺序为:  $\text{NiM}^{3+} < \text{CoM}^{3+} < \text{ZnM}^{3+} < \text{MgM}^{3+}$  LDHs。一般  $\text{NiM}^{3+}$  与  $\text{CoM}^{3+}$  LDHs 材料都具有较好的可见光响应,而  $\text{ZnM}^{3+}$  与  $\text{MgM}^{3+}$  LDHs 材料只具有紫外光响应<sup>[20, 21]</sup>。LDHs 的无机化合物层以及插层的化学组成可控性大,能够有效调控催化活性位点的位置,调控光催化反应活化方式以及产物选择性。随着 LDHs 层数的减少,厚度不断减小,缩短光生电子与空穴迁移路径,有效抑制光生电子与空穴的复合。因此,LDHs 材料在光催化研究与应用领域具有巨大的发展潜力(图 2)<sup>[22]</sup>。本文在介绍 LDHs 材料制备方法的基础上,分析了其在分解水、 $\text{CO}_2$  还原、降解有机污染物等方面的应用及提高光催化活性的策略。

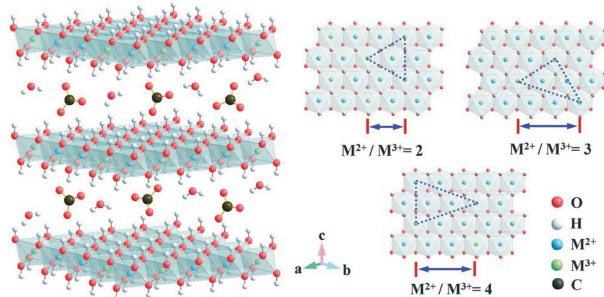


图 1 双金属氢氧化物材料(LDHs)结构示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 1 The idealized structure of layered double hydroxides (LDHs)<sup>[22]</sup>

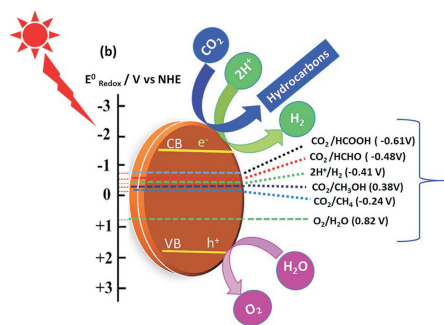


图 2 半导体光催化分解水和还原  $\text{CO}_2$  能带示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Schematic energy diagrams of the semiconductor for photocatalytic water splitting and  $\text{CO}_2$  reduction process (vs. NHE,  $\text{pH}=7$ )<sup>[27]</sup>

## 2 LDHs 材料的制备方法

### 2.1 共沉淀法制备 LDHs 材料

共沉淀法是将两个或两个以上组分同时沉淀制备纳米材料的一种方法,一次可以同时获得几个组分,而且各个组分之间的比例较为恒定,分布也比较均匀,设备

要求相对简单,反应条件较为温和,一般用尿素以及氢氧化钠等碱性溶液作为沉淀剂,利用该方法合成了一系列 LDHs 纳米材料。如将适当比例的 Ni 和 Co 两种硝酸盐溶于含乙二醇和去离子水的溶液中,加入尿素后,在 90 ℃ 回流 3 h 后,经洗涤烘干制备出厚度为 16 nm 的 NiCo LDHs 纳米薄片<sup>[23]</sup>。可以用该方法合成多组分的 LDHs 材料, Zhu 等将 Cu, Zn, Fe 的硫酸盐溶于 NaOH 溶液中, 40 ℃ 下老化 24 h, 合成了 Cu-Zn-Fe LDHs 纳米片<sup>[24]</sup>。超薄 LDHs 纳米片(厚度<10 nm)一般用剥离法制备,而利用共沉淀法也可以一步合成超薄 LDHs 纳米片<sup>[25, 26]</sup>。向 Co 与 Mn 的硝酸盐溶液中加入 NaNO<sub>3</sub> 以及 NH<sub>4</sub>F 并通入 N<sub>2</sub>, 加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 使 Mn<sup>2+</sup> 变为 Mn<sup>3+</sup>, 用 NaOH 溶液调节 pH 到 10, 可以制备出厚度为 3.6 nm 的超薄 CoMn LDHs 材料<sup>[26]</sup>。以 LDHs 纳米片为基础,可以合成其他微结构的 LDHs 纳米材料。如 Wei 等以 SiO<sub>2</sub> 和 AlOOH 为模板,利用共沉淀法原位合成出 NiAl LDHs 纳米薄片自组装而成的空心球<sup>[27]</sup>。

## 2.2 水热法制备 LDHs 材料

水热法是制备纳米材料广泛使用的方法,该方法能够有效控制纳米材料的晶体结构、微结构、晶粒度以及分散性。水热法也是制备 LDHs 纳米材料的常用方法。Wei 等以 MgCl<sub>2</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 为离子源,加入适量的 NaOH 溶液(0.15 mol/L),进行不同温度与时间的水热过程,可控合成了厚度在 50~130 nm 之间的 MgAl LDHs 纳米片<sup>[28]</sup>。除了纳米片二维纳米结构外,以 Ni 和 Al 的硝酸盐以及尿素为原料,利用水热法在 Ni 丝上可以原位合成 NiAl LDHs 纳米片的三维分级结构<sup>[29]</sup>。利用该方法,在静电纺织聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)纳米纤维多孔膜上成功合成了 MgAl LDHs 纳米片分级结构<sup>[30]</sup>。此外,利用水热法可以制备 LDHs 与其他半导体材料的纳米复合材料。Xiang 等在先期制备的 BiVO<sub>4</sub> 薄膜电极上,加入适量的 Ni 和 Al 的硝酸盐、尿素以及氟化铵,在 100 ℃ 下水热 15 h,合成了 BiVO<sub>4</sub>/NiAl LDHs 异质结光电极<sup>[31]</sup>。

## 2.3 离子交换法制备 LDHs 材料

基于 LDHs 材料层间阴离子的可交换性,离子交换法是制备纳米 LDHs 材料的一种常用方法<sup>[32]</sup>。如果参与反应的阳离子或阴离子在碱性溶液中不能稳定存在,用共沉淀法无法制备 LDHs 材料,可用离子交换法进行合成。Xu 等用离子交换法合成了直链烷基磺酸盐插层 Mg<sub>2</sub>Al LDHs 纳米材料,在回流条件下, Mg<sub>2</sub>Al-Cl LDHs 中的 Cl<sup>-</sup> 易于与磺酸盐交换,磺酸盐阴离子可以在层间相互作用,形成相互交叉的填充结构,层间距随摩尔比近似于线性变化<sup>[33]</sup>。利用该方法可以制备多酸(polyoxo-

metalate, POM) 插层 LDHs 纳米材料。Kydd 等在制备 ZnAl、MgAl 以及 MgGa LDHs 前驱体的基础上,通过离子交换法将 PW<sub>11</sub> 和 H<sub>2</sub>W<sub>12</sub> POM 阴离子插层到水滑石前驱体中,成功合成了一系列新型的多酸插层水滑石复合材料<sup>[34]</sup>。一般而言, LDHs 纳米材料的层间阴离子被交换的优先顺序为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > OH<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, LDHs 纳米材料中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 最易发生离子交换, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 交换困难,可利用去除 CO<sub>2</sub> 预处理过的去离子水进行交换,增加 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 交换的彻底性<sup>[35]</sup>。

除了上述合成方法外,溶胶-凝胶法<sup>[36, 37]</sup>、自组合法<sup>[38]</sup>等亦可以合成不同成分、微结构的 LDHs 纳米材料。随着纳米技术的不断发展,新的 LDHs 制备方法将不断涌现,现有的合成方法也将不断改进。

# 3 LDHs 材料在光催化领域的应用

## 3.1 光催化产氢

LDHs 材料的成分可调控性大,通过调控 M<sup>2+</sup> 与 M<sup>3+</sup> 阳离子种类以及数量可以提高光催化制氢的效率。Cr 3d/t<sub>2g</sub> 与 Cr 3d/e<sub>g</sub> 的分裂实现了光生载流子的激发,调控 Zn 和 Cr 比例可以改善 ZnCr LDHs 材料的光催化性能, Zn 和 Cr 物质的量之比为 2:1 时其吸收带边移至可见光区,增加了可见光的吸收,光催化产氢的效率为 18 200 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup><sup>[39]</sup>。Fe 掺杂的(Mg/Al+Fe) LDHs 材料中, FeO<sub>6</sub> 八面体提高了材料的结晶性,使导带电势变得更负,因此当 Mg 和 Al+Fe 的物质的量的比例为 10:(4+1) 时可见光下具有较好的光催化产氢性能<sup>[40]</sup>。MTi LDHs (M=Ni, Zn, Mg) 材料中,由于 TiO<sub>6</sub> 八面体分散性好, Ti<sup>3+</sup>-O 缺陷提供了空穴捕获中心,提高了光生载流子的分离效率,可见光下具有较高的产氢效率<sup>[41]</sup>。在 LDHs 材料中引入插层物是提高产氢效率的重要措施之一。当 ZnCr LDHs 材料层间引入 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 其被光生空穴氧化,提高了光生电荷分离效率,进一步提高了产氢效率(28 867 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>)<sup>[39]</sup>。使用助催化剂亦是提高 LDHs 纳米材料光催化产氢性能的有效措施<sup>[42, 43]</sup>。以 CdSe 量子点为助催化剂的 LDH-CdSe 材料提高了可见光下产氢性能<sup>[44]</sup>。由于表面局域等离子共振效应, Au 或 Ag 助催化剂增强了可见光吸收,也有效提高了 LDHs 的产氢效率<sup>[45]</sup>。

## 3.2 光催化产氧

Garcia 等制备了金属离子物质的量之比不同的 ZnCr LDHs 材料, Zn 和 Cr 物质的量之比为 4:2 时在 410 和 570 nm 存在两个吸收带, Cr<sup>3+</sup> 对光催化活性具有重要的作用, 410 nm 光照下分解水产氧的表现量子效率达到了 60.9%<sup>[12]</sup>。LDHs 的主体层间以范德华力等弱相互作用



结合, 很容易通过物理或者化学方法实现层与层之间的剥离, 从而实现超薄化, 大大缩短了光生载流子迁移距离, 有效抑制了光生电子和空穴的复合几率, 可以大幅提高光催化性能<sup>[24, 25, 46]</sup>。如 Sasaki 等采用离子交换与剥离相结合的方法制备出单层 CoAl LDHs 超薄纳米结构<sup>[47]</sup>。Wei 等通过在 LDHs 晶格中引入  $M^{2+}$  阳离子 ( $Ni^{2+}$  或  $Zn^{2+}$ ) 成功合成了厚度约 2 nm、颗粒尺寸约为 30 nm 的 NiTi LDHs 超薄纳米材料<sup>[48]</sup>。NiTi LDHs 可见光辐照下分解水产氧的表观量子效率为 65% ( $\lambda = 400$  nm), 产氧速率为  $2148 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 而体材料只有  $267 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。提高光催化产氧效率的另一个重要措施是制备 LDHs 纳米复合材料。TiO<sub>2</sub> 是广泛研究的光催化材料, ZnCr LDHs 与超薄 TiO<sub>2</sub> 纳米片交替组装形成二维纳米异质结(图 3), 两者之间具有有效的电子耦合效应, 可见光吸收增强, 光生载流子的分离效率增加, 可见光下 TiO<sub>2</sub>/ZnCr LDHs 的产氧速率为  $\sim 1.18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 远高于 ZnCr LDHs 的产氧速率 ( $\sim 0.67 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 光化学反应的稳定性也获得了提升<sup>[49]</sup>。TiO<sub>2</sub> 与 CoAl LDHs 形成的核壳结构纳米球可见光下的产氧速率为  $\sim 2.24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 也有效提高了光催化产氧性能<sup>[50]</sup>。还原氧化石墨烯(RGO)具有优良的电子传导特性, RGO/NiTi LDHs 复合材料中, LDHs 的光生电子快速迁移至 RGO 中, 有效提高了光生电荷的分离效率, 可见光下的产氧速率达到了  $1.968 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 500 nm 光波下量子效率为 61.2%<sup>[51]</sup>。

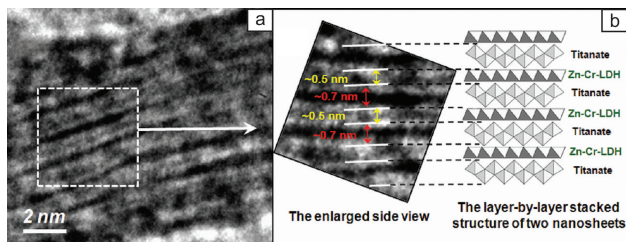


图 3 ZnCr LDHs 与 TiO<sub>2</sub> 纳米薄片交替组装形成二维纳米异质结的高分辨透射电镜照片(a)及微结构示意图(b)<sup>[49]</sup>

Fig. 3 HRTEM image (a) and structural model (b) of ZnCr LDHs/layered titanate nanosheets heterojunction<sup>[49]</sup>

### 3.3 光催化还原 CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> 是非极性分子, 内部空间电荷分布均匀, 且 C、O 之间为双键, 将 CO<sub>2</sub> 分子活化并还原为碳氢化合物十分困难, 光催化还原效率很低。2011 年, Izumi 等首先报道了 LDHs 可光催化还原 CO<sub>2</sub> 生成 CO, 还原速率为  $620 \text{ nmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[52]</sup>。Zhang 等研究发现, 还原速率与 ZnAl LDHs 的颗粒尺寸有关, 与体材料相比, 厚度为  $\sim 2.7$  nm 的超薄 ZnAl LDHs 具有较高的光催化还原

CO<sub>2</sub> 速率<sup>[53]</sup>。超薄 ZnAl LDHs 中富含氧空位 ( $V_o$ ) 与不饱和  $Zn^{2+}$  形成  $Zn^{2+}-V_o$  配位, 有效捕获 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 分子, 增强光生电荷的分离效率, CO 的生成速率达到了  $7.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。通过 LDHs 中的  $M^{2+}$  与  $M^{3+}$  阳离子种类以及数量的调控可以实现光催化还原 CO<sub>2</sub> 产物的选择性, 如在 ZnGa LDHs 中引入 Cu<sup>2+</sup> 形成 Zn-Cu-Ga LDHs 材料, CO<sub>2</sub> 还原后的主要产物为 CH<sub>3</sub>OH, 其产率为  $170 \text{ nmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[52]</sup>。根据文献的报道, 含有二价阳离子 ( $Mg^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  或  $Cu^{2+}$ ) 及三价阳离子 ( $Al^{3+}$  或  $Ga^{3+}$ ) 的 LDHs 材料具有良好的 CO<sub>2</sub> 吸附性能, 光催化还原 CO<sub>2</sub> 为 CO 或 CH<sub>4</sub>, 含  $Zn^{2+}$  的 LDHs 还原产物主要是 CO, 而含有  $Cu^{2+}$  的 LDHs 还原产物主要是 CH<sub>3</sub>OH<sup>[21, 27, 54]</sup>。此外, LDHs 负载贵金属 (Pt, Au, Pd) 助催化剂以及与其他半导体形成复合材料亦是提高光催化还原 CO<sub>2</sub> 性能的重要策略<sup>[55-57]</sup>。商用 TiO<sub>2</sub> 与 CoAl LDHs 形成纳米异质结, 有效促进了光生载流子的分离, 将 CO<sub>2</sub> 光催化还原为 CO, 产物具有较好的选择性 ( $>90\%$ )<sup>[58]</sup>。C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgAl LDHs 纳米复合材料也有效提高了光催化还原 CO<sub>2</sub> 为 CO 及 CH<sub>4</sub> 的效率<sup>[59, 60]</sup>。

### 3.4 光催化环境净化

LDHs 材料具有特殊的层状结构、大比表面积和良好的阴离子交换性, 在环境净化方面具有良好的应用前景。LDHs 材料对有机污染物具有较高的降解效率, 可以有效降解酚类或羧酸类化合物、氧杂蒽或偶氮基染料、氯化芳烃等污染物。CuAl LDHs 能够有效吸附甲基紫 2B 染料分子 (MV2B), 层间芳香环间的  $\pi-\pi$  相互作用是影响 MV2B 吸附的主要因素, 最大吸附能力为  $361.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[61]</sup>。因此, CuAl LDHs 可以高效光催化降解 MV2B。 $M^{\text{II}}$ Cr LDHs ( $M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) 材料中, CoCr LDHs 对甲基橙 (MO) 具有最大的光催化降解效率, 这可能是由于其在可见光区具有较强的光吸收、较大的比表面积、合适的能带结构、较低的光生载流子复合率<sup>[62]</sup>。因此, 可以通过调控 LDHs 的金属离子来提高光催化降解性能。LDHs 负载贵金属或构建纳米复合材料能够有效促进光生载流子的分离, 是提高光催化降解效率的另一个有效途径。Pt 负载到 ZnTi LDHs 后, 光催化降解罗丹明 B 的效率比负载 Pt 之前提高了 17 倍<sup>[63]</sup>。与 ZnCr LDHs 相比, RGO/ZnCr LDHs 具有较强可见光吸收能力, RGO 有利于光生电荷的快速迁移, 有效降低了光生载流子的复合几率, 能够更有效光降解罗丹明 B<sup>[64]</sup>。RGO/NiFe LDHs、RGO/MgAl LDHs 等复合材料都有效提高了光催化降解有机污染物效率<sup>[65-67]</sup>。TiO<sub>2</sub> 与 LDHs (MgAl、ZnCr、ZnCe LDHs) 形成纳米异质结材料, 有效抑制了光生载流子的复合率, 能够高效降解有机污染物<sup>[68-70]</sup>。

### 3.5 光电催化以及电催化应用

光电催化以及电催化产  $\text{H}_2$  或产  $\text{O}_2$  中, 高效的光电极材料是提高转换效率的关键, LDHs 材料有其自身的优势, 在该领域具有重要的应用前景。LDHs 材料的导电性不佳, 催化活性较低, 往往与其他半导体形成纳米复合材料或与导电基质(导电玻璃、金属、碳纸等)复合, 提高催化活性。Zhang 等成功制备出三维介孔网状石墨烯(3D GN)与超薄 CoAl LDHs 纳米片(CoAl-NS)的纳米复合材料 3D GN/CoAl-NS(图 4)<sup>[38]</sup>。CoAl-NS 比表面积大,

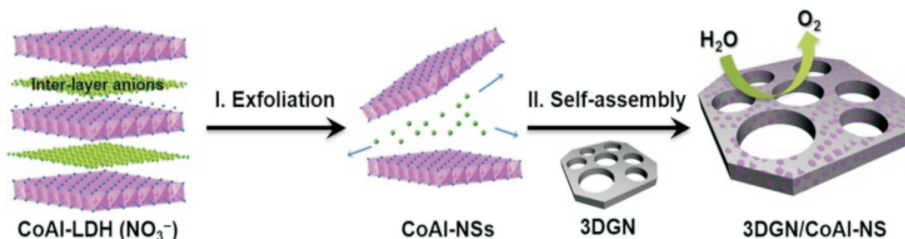


图4 3D GN/CoAl-NS 纳米复合材料的制备过程及结构示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of fabrication and structure of 3D GN/CoAl-NS<sup>[38]</sup>

RGO/NiFe LDHs 纳米复合电极中, RGO 具有良好的导电性和较大的比表面积, 电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时需要的过电势为 245 mV, 法拉第效率为 97%, 具有较高的电催化分解水性能,  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的生成比例接近于 2:1<sup>[72]</sup>。氮掺杂石墨烯与 NiCo LDHs 形成的复合电极同样具有较高的电催化析氧性能<sup>[73]</sup>。Duan 等合成的 ZnO/CoNi LDHs 核壳结构纳米线阵列光电极中, 纳米分级结构有助于增加比表面积, 异质结结构促进了光生载流子的有效分离和迁移, 使得 ZnO/CoNi LDHs 光电极的光电流密度相比于 ZnO 电极提升了 3 倍, 而且具有很好的稳定性<sup>[74]</sup>。他们所制备的  $\text{TiO}_2/\text{CoNi}$  LDHs、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoNi}$  LDHs 光电极同样获得了较高的光电催化性能。在  $\text{BiVO}_4/\text{CoAl}$  LDHs、 $\text{CdS}/\text{CoAl}$  LDHs、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnCo}$  LDHs 以及  $\text{WO}_3/\text{NiFe}$  LDHs 光电极体系中, 光电催化性能获得了显著提高<sup>[31, 75-77]</sup>。

## 4 结 语

LDHs 纳米材料层板的化学组成、层间的离子种类和数量以及插层组装体的粒径尺寸和分布可调控性大, 能够有效调控其物理、化学特性, 在光催化领域具有重要的应用价值, 是一个充满前景的新兴研究领域。LDHs 材料的二维纳米结构具有较大的比表面积, 较多的表面活性位点, 有效的可见光吸收及光生载流子分离与迁移, 能够有效提高光催化性能, 未来可广泛应用于光分解水、 $\text{CO}_2$  光还原、有机污染物光降解、光电催化以及电催化领域。但 LDHs 纳米材料的光催化效率低, 有效改善和

具有较多的活性位点, 而 3D GN 具有很好的导电性, 电荷迁移率高。因此, 3D GN/CoAl-NS 的电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时需要的过电势较小(252 mV), 塔菲尔斜率为  $36 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 具有较高的电催化析氧性能。Jin 等以碳纸为导电基底, 制备出 NiCo LDHs 纳米片, 具有良好的电催化析氧活性, 减小 NiCo LDHs 纳米片的厚度进一步促进催化活性的提高, 过电势为 367 mV 时, 电流密度达到  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 塔菲尔斜率为  $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ <sup>[71]</sup>。

提高光催化性能仍是一项严峻的挑战:

(1) LDHs 纳米材料的合成方法主要有共沉淀法、水热法、离子交换法及自组合法等, 目前的合成方法对微结构(纳米粒子尺寸、分布等)没有实现完全可控合成, LDHs 的层数较多。超薄 LDHs 的纳米材料(层厚 $<10 \text{ nm}$ )具有较高的光催化性能, 目前只有少量合成技术能够一步法制备超薄 LDHs 的纳米材料, 多数超薄 LDHs 纳米材料是通过物理或化学剥离法制备, 影响最终的微纳结构以及表面性质。纳米 LDHs 复合材料使得光催化性能得到显著提高, 界面性质对该类材料的光催化性能有着重要的影响。因此, 开发超薄 LDHs 纳米材料、纳米 LDHs 复合材料的合成技术是目前面临的一个重要课题。

(2) 光催化反应是一个十分复杂的过程, 开发先进的 LDHs 纳米材料光催化反应机理探究技术是面临的另一个挑战。例如开发光电原位电镜表征技术, 直接观察和动态表征光生电子与空穴在纳米结构表/界面的分离与复合机理。结合电子全息像的原位观察和分析, 或以电子束作为干扰源直观研究光催化反应的微观动态过程和相关规律。此外, 还可以利用原位电子自旋共振(ESR)、原位核磁共振(NMR)、原位红外光谱(FITR)、原位扩展 X 射线吸收谱精细结构谱(EXAFS)以及原位探针技术研究光催化反应的微观过程。

(3) 目前, 研究人员通过调控层板化学组成、层间的离子种类和数量, 插层组装体, 掺杂, 微结构, 复合其他半导体材料等措施提高光催化性能。但是 LDHs 纳米材料的光催化效率低仍是限制其应用的一个关键因素。

材料光催化效率主要由光子吸收与利用效率、光生载流子分离效率及表面催化反应效率决定,需要三者协同提高才能实现光催化效率的增加。因此,与原位表征相结合,调控物质组成、微观结构尤其是表界面特性,构建有助于上述三个决定性效率协同提升的新型 LDHs 材料,是面临的重要挑战。随着国家科技投入的增加以及纳米技术的深入发展,对提高 LDHs 材料的光催化效率也是一个战略机遇。

## 参考文献 References

- [1] Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant J R. *Nature Photonics*[J], 2012, 6(8): 511-518.
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chemical Reviews*[J], 1995, 95(3): 735-758.
- [3] Li R, Zhang F, Wang D, et al. *Nature Communications*[J], 2013, 4: 1432.
- [4] Chen X, Zhou Y, Liu Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(7): 3372-3377.
- [5] Liu Q, Zhou Y, Kou J, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(41): 14385-14387.
- [6] Cheng L, Xiang Q, Liao Y, et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(6): 1362-1391.
- [7] Wang G, Huang B, Li Z, et al. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 8544.
- [8] Barton E E, Rampulla D M, Bocarsly A B. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(20): 6342-6344.
- [9] Sato S, Arai T, Morikawa T, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(39): 15240-15243.
- [10] Varghese O K, Paulose M, Latempa T J, et al. *Nano Letters*[J], 2009, 9(2): 731-737.
- [11] Li X, Yu J G, Low J X, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(6): 2485-2534.
- [12] Gomes Silva C, Bouizi Y, Fornes V, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(38): 13833-13839.
- [13] Centi G, Perathoner S. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2008, 107(1-2): 3-15.
- [14] Guan M, Xiao C, Zhang J, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(28): 10411-10417.
- [15] Zhu Y, Peng L, Fang Z, et al. *Advanced Materials*[J], 2018, 30(15): 1706347.
- [16] Tan C, Cao X, Wu X J, et al. *Chemical Reviews*[J], 2017, 117(9): 6225-6331.
- [17] Sun Z, Ma T, Tao H, et al. *Chem*[J], 2017, 3(4): 560-587.
- [18] Fan G, Li F, Evans D G, et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(20): 7040-7066.
- [19] Zhao Y, Zhang S, Li B, et al. *Chemistry-A European Journal*[J], 2011, 17(47): 13175-13181.
- [20] Xu S, Pan T, Dou Y, et al. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(33): 18823-18834.
- [21] Zhao Y, Jia X, Waterhouse G I N, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(6): 1501974.
- [22] Mohapatra L, Parida K. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(28): 10744-10766.
- [23] Li R, Hu Z, Shao X, et al. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 18737.
- [24] Lu H, Zhu Z, Zhang H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(38): 25343-25352.
- [25] Wang Q, O'Hare D. *Chemical Reviews*[J], 2012, 112(7): 4124-4155.
- [26] Song F, Hu X. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(47): 16481-16484.
- [27] Shao M, Ning F, Zhao Y, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2012, 24(6): 1192-1197.
- [28] Xu Z P, Stevenson G S, Lu C Q, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(1): 36-37.
- [29] Wang B, Williams G R, Chang Z, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(18): 16304-16311.
- [30] Shami Z, Amininasab S M, Shakeri P. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(42): 28964-28973.
- [31] Tang Y, Wang R, Yang Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(30): 19446-19455.
- [32] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. *Inorganic Chemistry*[J], 1990, 29(26): 5201-5207.
- [33] Xu Z P, Brateman P S. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(10): 4021-4026.
- [34] Weir M R, Kydd R A. *Inorganic Chemistry*[J], 1998, 37(21): 5619-5624.
- [35] Yan K, Wu G, Jin W. *Energy Technology*[J], 2016, 4(3): 354-368.
- [36] Zhao Y, He S, Wei M, et al. *Chemical Communications*[J], 2010, 46(17): 3031-3033.
- [37] Prince J, Montoya A, Ferrat G, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(24): 5826-5835.
- [38] Ping J, Wang Y, Lu Q, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 28(35): 7640-7645.
- [39] Parida K, Mohapatra L. *Dalton Transactions*[J], 2012, 41(4): 1173-1178.
- [40] Parida K, Satpathy M, Mohapatra L. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(15): 7350-7357.
- [41] Zhao Y, Chen P, Zhang B, et al. *Chemistry*[J], 2012, 18(38): 11949-11958.
- [42] Hong J, Wang Y, Pan J, et al. *Nanoscale*[J], 2011, 3(11): 4655-4661.
- [43] Ma X Y, Chai Y Y, Evans D G, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(17): 8693-8701.
- [44] Lee J M, Gunjekar J L, Ham Y, et al. *Chemistry-A European Journal*[J], 2014, 20(51): 17004-17010.
- [45] Carja G, Birsanu M, Okada K, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(32): 9092.

- [46] Song F, Hu X. *Nature Communications*[J], 2014, 5: 4477.
- [47] Liu Z, Ma R, Osada M, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(14): 4872–4880.
- [48] Zhao Y, Li B, Wang Q, *et al. Chemical Science*[J], 2014, 5(3): 951–958.
- [49] Gunjekar J L, Kim T W, Kim H N, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(38): 14998–15007.
- [50] Dou Y, Zhang S, Pan T, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(15): 2243–2249.
- [51] Li B, Zhao Y, Zhang S, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(20): 10233–10239.
- [52] Ahmed N, Shibata Y, Taniguchi T, *et al. Journal of Catalysis*[J], 2011, 279(1): 123–135.
- [53] Zhao Y, Chen G, Bian T, *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(47): 7824–7831.
- [54] Li C, Wei M, Evans D G, *et al. Small*[J], 2014, 10(22): 4469–4486.
- [55] Katsumata K, Sakai K, Ikeda K, *et al. Materials Letters*[J], 2013, 107: 138–140.
- [56] Izumi Y. *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2013, 257(1): 171–186.
- [57] Ahmed N, Morikawa M, Izumi Y. *Catalysis Today*[J], 2012, 185(1): 263–269.
- [58] Kumar S, Isaacs M A, Trofimovaite R, *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 209: 394–404.
- [59] Hong J D, Zhang W, Wang Y B, *et al. ChemCatChem*[J], 2014, 6(8): 2315–2321.
- [60] Tonda S, Kumar S, Bhardwaj M, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(3): 2667–2678.
- [61] Guzmán-Vargas A, Lima E, Uriostegui-Ortega G A, *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 363: 372–380.
- [62] Baliarsingh N, Parida K M, Pradhan G C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2014, 53(10): 3834–3841.
- [63] Chen G, Qian S, Tu X, *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 293: 345–351.
- [64] Lan M, Fan G, Yang L, *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2014, 53(33): 12943–12952.
- [65] Liu C, Zhu H, Zhu Y, *et al. Micro & Nano Letters*[J], 2018, 13(1): 127–130.
- [66] Komarala E P, Doshi S, Mohammed A, *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(46): 40389–40398.
- [67] Zhao G, Li C, Wu X, *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 434: 251–259.
- [68] Carja G, Nakajima A, Dranca S, *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(35): 14722–14728.
- [69] Paredes S P, Valenzuela M A, Fetter G, *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2011, 72(8): 914–919.
- [70] Huang Z, Wu P, Lu Y, *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 246–247: 70–78.
- [71] Liang H, Meng F, Caban-Acevedo M, *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15(2): 1421–1427.
- [72] Youn D H, Park Y B, Kim J Y, *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 294: 437–443.
- [73] Chen S, Duan J, Jaroniec M, *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(51): 13567–13570.
- [74] Shao M F, Ning F Y, Wei M, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(5): 580–586.
- [75] He W H, Wang R R, Zhang L, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(35): 17977–17982.
- [76] Xu D, Rui Y, Li Y, *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 358: 436–442.
- [77] Fan X L, Gao B, Wang T, *et al. Applied Catalysis A: General*[J], 2016, 528: 52–58.

(编辑 惠 琼)