LDHs/碳复合纳米材料的催化性能研究进展

赵英吉, 范国利*, 李峰

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: fangli@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2016-12-24; 接受日期: 2017-03-20; 网络版发表日期: 2017-04-05

国家自然科学基金(编号: 21325624, 21521005)资助项目

摘要 层状双金属氢氧化物(LDHs)是一类典型的结构可调的阴离子层状功能材料, 直接或经焙烧、还原处理后可作为高活性、高稳定性、廉价的催化剂或催化剂载体应用到催化领域. 碳纳米材料自身良好的力学、电学、化学性质使其可作为理想的功能组元构筑LDHs/碳复合纳米材料, 进而增强催化性能. 本文综述了由LDHs与碳材料构筑的复合纳米催化材料的设计、可控制备及其在电催化、光催化、催化加氢及氧化等多相催化领域的应用进展, 并从材料的可控制备及应用方面讨论了LDHs/碳复合纳米材料在多相催化领域面临的挑战与发展前景.

关键词 阴离子层状材料, 碳材料, 多相催化, 可控制备

1 引言

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxide, LDHs), 即水滑石类化合物, 包括水滑石和类水滑石. LDHs是由类水滑石结构的纳米级层板纵向有序排列形成的三维晶体结构, 其化学组成通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, 其中M为金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子, x 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比值, y 为结晶水的个数. LDHs独特的超分子层状结构特性使得其主体层板金属组成及比例, 层间客体种类及数量、层内空间尺寸、主客体相互作用等均具有可调变性. LDHs的这些结构特点使其在催化、吸附、光电、生物/医药、传感、能量存储等领域显示了广阔的应用前景^[1-8]. 在催化领域, LDHs可直接作为催化剂或催化剂载体应用到非均相催化领域, 也可作为催化前体材

料, 经结构拓扑转变构筑新型、高效、稳定、廉价的负载型金属催化剂^[9-18]. 但LDHs纳米材料在催化领域应用时纳米片层结构间易于堆垛和团聚的特性使得对其结构、形貌、粒径、表面性质进行精准调控比较困难, 这也成为限制其催化性能提升的瓶颈.

碳纳米材料(如碳纳米管、碳纤维、石墨烯、无定形碳、氮化碳、碳量子点等)在硬度、光学特性、导电性、导热性、表/界面特性等方面具有优异的性能, 并在诸多领域有着广泛的应用^[19-24]. 近年来, 碳纳米材料的研究与应用迅猛发展, 为基于LDHs与碳纳米材料构筑复合纳米催化材料, 实现催化性能的强化提供了可能.

利用LDHs材料组成和结构的可设计性, 结合碳纳米材料高的稳定性和优异的物化性能, 在一维、二维、三维多尺度上进行结构设计和功能组合构筑复

引用格式: 赵英吉, 范国利, 李峰. LDHs/碳复合纳米材料的催化性能研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 396-407
Zhao Y, Fan G, Li F. Recent advances in catalytic properties of LDHs/carbon composite materials. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 396-407, doi: 10.1360/N032016-00237

合纳米催化材料,不但能够解决LDHs粉体材料在应用时的团聚问题,而且基于LDHs/碳纳米材料构筑的负载型金属催化材料中金属活性组分与碳纳米材料形成的金属-碳活性物种,以及活性组分与碳纳米材料间的相互作用对于提高催化剂的活性,增强催化剂的稳定性具有促进作用^[25,26]. 基于LDHs/碳材料构筑的复合纳米催化材料设计制备及催化性能方面的研究工作的开展,对于实现LDHs催化材料性能的提升,拓展LDHs在催化领域的应用空间具有重要的科学意义和实用价值,也为新型、高效、高稳定性的催化材料的设计提供了新的思路和实验基础. 本文重点综述了基于LDHs/碳复合材料的纳米催化材料的组装方法和在催化领域应用的研究进展,讨论了催化剂的组成、微观结构,与碳纳米材料间的相互作用对催化剂催化性能的影响.

2 LDHs/碳纳米复合催化材料

2.1 基于碳纳米管的复合催化材料

碳纳米管(CNT)作为碳材料家族的一员,由于其光、电、热等方面的特性,加之其高的比表面积和一维结构特征使其在催化领域得到了广泛的应用. CNT独特的一维孔道结构,可提供一维的限域空间,通过在CNT的管壁内制备高分散的金属催化材料,使得活性中心呈现单原子或接近单原子分布状态,提高催化剂的活性和稳定性,实现催化性能的强化^[27-30]. 同时, CNT高的比表面积、热稳定性、强的导电能力使其可作为理想的载体材料构筑负载型纳米催化材料,并应用于诸多催化领域^[31-34].

在电催化领域,将具有电催化活性的LDHs与导电性的CNT复合是提高LDHs电催化性能的重要手段. Dai课题组^[35]发现将具有电催化分解水活性的NiFe-LDH组装到CNT表面后,由于CNT的导电性、LDHs超薄纳米片状结构特性及二者间的紧密接触,使得所得NiFe-LDH/CNT催化剂在电化学析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)中的催化性能得到强化(图1),催化活性和稳定性大幅超过电沉积法制备的NiFeO_x催化剂(0.5 mA/cm²时,过电位为1.51 V)及商用的贵金属Ir类催化剂.

2016年,徐赛龙课题组^[36]通过水热法制备了CoAl-LDH/三聚氰胺催化剂前体,以三聚氰胺提供C源和N

源,以前体中的Co作为催化活性中心催化生长CNT,得到Co@N-CNT复合催化材料. 由于LDH层板独特的晶格限域效应及制备过程中生成的无定型Al₂O₃对Co纳米颗粒的分散和锚定作用,使得所得CNT的长度远高于以Co(OH)₂及Co(NO₃)₂为催化剂前体制备得到CNT的长度,Co纳米颗粒得以高度均匀分散(图2),因而,在氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)中具有较低的起始电位(929 mV vs. RHE)和半波电位(849 mV vs. RHE)与模板法制备的Co-N/HGS催化剂(起始电位1019 mV vs. RHE, 半波电位909 mV vs.

图1 (a) NiFe-LDH/CNT的透射电子显微镜(TEM)照片; (b) NiFe-LDH/CNT的OER性能评价曲线^[35] (网络版彩图)

图2 (A) Co@N-CNT催化剂的合成示意图; (B) Co@N-CNT催化剂的TEM (a~d)和STEM (e, f)照片^[36] (网络版彩图)

RHE)相比,均显著降低.同时由于Co纳米颗粒被包埋在N掺杂的CNT底端,碳包覆层的存在显著提高了催化剂的稳定性.

电化学传感作为电催化领域的一个重要分支,因其简便、快捷、灵敏度高等优点被广泛应用于医药、环境保护、食品检测等领域.高性能电化学传感器的关键是高活性、高稳定性电催化材料的设计和制备.LDHs因其组成和结构可调性,本身纳米尺寸的特殊电、磁、氧化还原、酸碱性等特性,以及较好的生物相容性使其在电化学传感领域有着潜在的应用价值.为了弥补LDHs纳米材料导电性差的缺点,提高LDHs纳米材料在电催化传感领域应用时的性能,本课题组^[37]将ZnAl-LDH纳米粒子组装到经过聚丙烯酸修饰的碳纳米管(PCNT)上得到ZnAl-LDH/PCNT复合电催化材料,将其固载到玻碳电极表面用于邻苯二酐的电催化氧化,由于PCNT表面的羧基基团和LDHs层板上的羟基基团能够与邻苯二酐中的醇羟基相互作用,提高了邻苯二酐在电极表面的覆盖度($5.65 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$),结合PCNT强的电子转移能力使得该催化剂对邻苯二酐的电催化氧化能力显著提升,同时,邻苯二酐和间苯二酐在该电极表面不同的氧化电极电势使得该催化剂能够同步实现对邻苯二酐和间苯二酐的检测.

在光催化领域,基于LDHs层板金属阳离子原子水平高度分散的特性,层板上含有催化活性中心的LDHs可直接或经焙烧处理后作为高性能的光催化材料^[38-40].然而LDHs本身能隙较宽、导电性差的特点使得光催化反应过程中光生载流子的迁移率较低,光生电子易与空穴复合,影响其光催化性能的发挥.

本课题组^[41]采用L-半胱氨酸修饰的CNT作为载体,制备了ZnAl-LDH/CNT纳米复合催化材料,L-半胱氨酸桥连剂的引入,不仅能增强ZnAl-LDH纳米粒子与CNT间的相互作用,还能抑制ZnAl-LDH纳米片粒径的增大,提高ZnAl-LDH在CNT表面的分散,所得ZnAl-LDH/CNT在紫外光照射条件下表现了很高的对甲基橙的光降解效率.将具有可见光光催化活性的ZnAlIn-LDH纳米片组装到经吡啶酸修饰的CNT表面,经惰性气氛下焙烧得到ZnAlIn-MMO/CNT复合光催化剂,CNT的引入使得复合材料对可见光的响应范围拓宽,且能隙降低至2.08 eV (图3),可见光条件下对染料分子的降解效率得到了显著的提升^[42],这主要与具有

图3 不同光催化剂的紫外吸收光谱(插图为样品的能隙谱图)^[42] (网络版彩图)

高轴向导电性质的CNT的引入能够抑制光生电子和空穴的复合,提高了对光生电子的利用率有关.

基于LDHs/CNT的复合纳米催化材料不仅在光、电催化领域显示了优异的性能,同时CNT大的比表面积、高的热稳定性、高温条件下CNT骨架中C的还原性,使其可作为理想的载体材料构筑负载型金属催化剂用于重要石油化工反应.本课题组^[43,44]分别用硝酸和聚丙烯酸处理CNT,使得其表面富含羟基、羧基等含氧官能团,以L-半胱氨酸为桥连剂,实现NiAl-LDH在CNT表面的高度均匀分散得到NiAl-LDH/CNT催化剂前体,经高温自还原得到高分散的Ni/CNT加氢催化剂.研究表明,与浸渍法制备的催化剂相比,由于LDHs前体中Al和Ni组分受晶格能最低效应及晶格定位效应的影响,显著抑制了在焙烧还原过程中Ni纳米颗粒的长大和聚集,易得到粒径较小的高活性Ni纳米颗粒.桥连剂的引入利于NiAl-LDH纳米粒子与CNT的复合,同时CNT与NiAl-LDH纳米粒子间的强的相互作用,能够抑制晶化过程中NiAl-LDH粒子的长大及在焙烧还原过程中Ni活性组分的迁移和聚集,进一步将Ni纳米颗粒的粒径大小降低为5~6 nm (图4),高度分散的Ni⁰物种及Ni⁰与CNT间的电子相互作用使其对氯代硝基苯的加氢性能显著提升.本课题组^[45]通过制备CoAl-LDH/CNT前体,焙烧得到了CNT负载的CoO和CoAl₂O₄三元复合催化材料,催化剂中多组分间的协同效应使其在催化高氯酸铵的热分解反应中体现了

很高的催化活性, 能够将高氯酸铵的热分解温度从原来的 355°C 降低到 271°C.

本课题组^[46]以 LDHs 为前体, 在制备高分散金属催化剂方面进行了大量的研究工作. 提出了以 LDHs 为前体制备碳纳米管的新方法, 并通过在制备催化剂前体的过程中引入葡萄糖作为碳源, 经过水热碳化构筑 LDHs/无定型碳的杂化前体, 以前体中的无定形碳为 C 源, 经高温自还原得到无定形碳负载的金属基催化剂, 使得金属活性组分的分散度进一步提高, 从而用于制备高质量的 CNT 纳米材料^[47,48]. 通过调变水热碳化过程中葡萄糖的含量及前体的焙烧还原温度实现对催化剂织构性能的调控, 同样实现了碳纤维纳米材料(CNFs)的气相沉积生长, 高度分散的 Ni 纳米颗粒被包埋在 CNTs 中(图 5), 将得到的 NiC-Ni/CNTs 复合催化材料用于氯代硝基苯的加氢反应, 邻氯苯胺的产率高达 96.6%, Ni 活性组分表面形成的 NiC 物种对于提高催化剂活性, 增强催化剂稳定性起到了促进作用^[49].

2.2 基于石墨烯的复合催化材料

随着能源危机和环境污染问题的加剧, 绿色、可

图 4 Ni/CNT 高分散催化剂的 TEM 照片 (a) 和局部放大图 (b)^[44]

图 5 不同 NiC-Ni/CNFs 催化剂的扫描电子显微镜 (SEM) (a) 和 TEM (b) 照片^[49]

再生能源的开发和利用显得尤为重要. 近年来, 大量研究工作集中在由“碳能”向“氢能”的转换领域. 水的分解反应是实现氢能转换和利用的重要途径. 电催化析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 和 OER 是从水的分解反应实现 H_2 及 O_2 析出的反应, 是很多清洁能源转换与存储的过程反应. 对于此类反应来说, Pt、Pd、Ir、Ru 等金属及金属氧化物是目前常用的高效催化剂, 但因价格昂贵、稳定性差等缺点难以广泛应用^[50-54]. 如何设计开发廉价、高活性、高稳定性的催化剂是该领域研究的重心. 石墨烯 (graphene) 作为碳材料家族中的一员, 因其大的理论比表面积和极高的室温电子迁移率使其成为理想的基元材料构筑新型 OER 和 HER 电催化材料.

徐赛龙课题组^[55]通过将 CoFe-LDH 与石墨烯复合, 经焙烧和结构拓扑转变得到 Co/CoO/CoFe₂O₄/G 复合催化剂, 该催化剂中多元组分间的协同效应结合石墨烯优异的电学性能, 使其在 OER 反应中的催化活性远高于商用 Pt/C 催化剂的催化性能, 同时催化剂具有很高的抗甲醇中毒能力.

Yang 课题组^[56]采用层层组装的方式将带正电的 FeNi 水滑石层板与带负电的氧化石墨烯复合, 构筑 FeNi-GO 复合催化材料, 经还原得到 FeNi-rGO, 并考察其在碱性条件下 OER 性能. 如图 6 所示, FeNi-GO 催化剂在 OER 反应中呈现了较低过电位 (0.21 V), 且经化学还原后得到的 FeNi-rGO 的过电位进一步降低为 0.195 V, 该电位是已报道的非贵金属催化剂中最低的.

Zhang 课题组^[57]通过静电组装的方式将剥离后的 CoAl-LDH 纳米片组装到三维石墨烯骨架 (3DGN) 上得到 3DGN/CoAl-NS 复合催化材料 (图 7), 该催化材料在 OER 反应中的催化活性和稳定性显著高于石墨烯负载的 IrO₂ 及未剥离的 CoAl-LDH 得到的 3DGN/IrO₂、3DGN/CoAl-B 催化剂的催化性能. 这主要是由于 CoAl-NS 纳米片暴露了更多的可接近的活性位, 石墨烯与表面 CoAl-NS 纳米片的单层分布利于 OER 反应中电子的转移; 同时三维石墨烯高的比表面积、丰富的孔道结构, 以及相互交联的导电性骨架有利于电解质与催化剂的充分接触, 从而提高了反应速率.

2015 年张强课题组^[58]采用 N 掺杂的多孔结构的石墨烯 (NGF) 作为载体, 利用 N 的掺杂和石墨烯表面缺陷位的吸附和锚定作用, 结合石墨烯载体的多孔结构, 将金属离子限定在石墨烯载体的特定区域, 实现对 NiFe-

图6 (a) IR补偿后的极化曲线; (b) 起始电位与10 mA/cm²时的过电位对比; (c, d) 稳定性测试^[56]

图7 (a, b) 3DGN/CoAl-NS在OER中的性能; (c) 3DGN/CoAl-NS的制备示意图^[57] (网络版彩图)

LDHs成核和生长的控制, 得到NiFe LDH/NGF复合催化材料(图8), 该催化材料在OER反应中具有较低的塔菲尔斜率(45 mV/dec), 电流密度为10 mA/cm²时的过电位为337 mV, 显著低于由浸渍法制备的m-NiFe/CN_x (10 mA/cm²时的过电位360 mV)及商用Ir/C催化剂(10 mA/cm²时的过电位410 mV)。

随着“碳经济”向“氢经济”的转变, 如何高效利用电化学的方法从水中获取H₂, 越来越受到关注。杨文胜课题组^[59]将NiAl-LDH与石墨烯复合, 并在其表面包覆多巴胺, 经焙烧处理后得到N-C@Ni-Al₂O₃@GO复合催化材料, 考察其在HER中的性能。研究结果发现, 该催化剂的起始过电位较低, 仅为-75 mV具有十分优异的HER活性和稳定性(图9)。这主要与催化剂中Ni组分的高度均匀分散, Ni-C包覆层与Ni活性组分间的协

图8 NiFe LDH/NGF催化剂的示意图(a)和TEM照片(b)^[58] (网络版彩图)

图9 不同催化剂的HER性能评价(a)和Tafel曲线(b)^[59] (网络版彩图)

同作用降低了反应的活化能, 以及石墨烯骨架及添加物XC-72的桥连作用使得催化剂对电子的传导能力提升有关。

石墨烯优异的导电性能, 与LDHs在二维空间结构上的匹配性使得基于LDHs/石墨烯的电催化性能也得到显著提升。徐赛龙课题组^[60]采用共沉淀法制备了NiAl-LDH/氧化石墨烯复合材料, 并以Na₂S作为还原

剂还原氧化石墨烯得到NiAl-LDH/石墨烯复合材料, 将其用于多巴胺的电催化氧化(图10). 研究表明, 与NiAl-LDH相比, 石墨烯的引入使得复合材料对多巴胺的电催化氧化性能得到显著提升.

2015年, 本课题组^[61]基于LDH、单壁碳纳米管和石墨烯构筑了具有三维结构的LDH-CNT-G复合催化材料, 并通过Au纳米粒子的表面修饰得到Au/LDH-CNT-G电催化材料, 将其应用于葡萄糖的电催化氧化(图11). 研究表明, 石墨烯和单壁碳纳米管复合所形成的三维结构有助于NiAl-LDH纳米粒子的分散, 同时具有导电性的石墨烯和单壁碳纳米管的引入以及表面Au纳米粒子的修饰, 使得Au/LDH-CNT-G电催化材料的电子传导能力得到了显著提升, 在葡萄糖检测

图 10 (A) NiAl-LDH/G的TEM照片; (B) NiAl-LDH/G和NiAl-LDH的CV曲线(a)和NiAl-LDH/G不同扫速下CV曲线(b)^[60] (网络版彩图)

图 11 (a) LDH-CNT-G催化剂的制备示意图; (b) 电催化氧化葡萄糖性能评价^[61] (网络版彩图)

应用中表现了极高的灵敏度和稳定性.

石墨烯优异的透光性和高的表面电子迁移率, 使得基于LDHs/石墨烯的复合光催化剂的性能得到了极大提升. 卫敏课题组^[62]采用原位生长的方法制备了NiTi-LDH/石墨烯复合光催化材料, 并将其用于可见光条件下水的分解反应. 研究表明, 石墨烯的引入显著降低了催化材料的能隙(1.78 eV), 且电子从NiTi-LDH纳米片向石墨烯的转移使得复合材料的载流子迁移率大大增加, 从而使其在光解水反应中体现了极高的活性(图12), 氧气的生成速率最高可达 1.968 mmol/(g h) . 2015年, 本课题组^[63]将ZnCr-LDH与石墨烯纳米材料复合制备ZnCr-LDH/石墨烯复合光催化剂, 该催化剂在可见光下对染料分子罗丹明B具有极高的光催化降解能力, 这主要得益于可见光条件下ZnCr-LDH八面体结构中 Cr^{3+} 离子的 Cr-3dt2g 向 Cr-3deg 轨道的转变, 以及石墨烯强的电子传导能力.

2016年卫敏课题组^[64]基于前期工作的基础上采用

图 12 (a) NiTi-LDH/RGO光催化分解水的性能; (b) 光催化机理示意图^[62] (网络版彩图)

水热法在掺氟二氧化锡导电玻璃(FTO)基体表面构筑TiO₂的纳米阵列, 利用悬涂法将氧化石墨烯包覆到TiO₂纳米阵列表面, 焙烧还原得到TiO₂/石墨烯纳米材料, 最后通过电沉积的方法将NiFe-LDH水滑石沉积到TiO₂/石墨烯复合材料表面构筑三元的TiO₂/石墨烯/NiFe-LDH复合光电催化材料, 并将其用于水的光电分解反应。研究表明, 石墨烯的存在利于TiO₂表面光生电子快速转移, NiFe-LDH组分的存在能够加速催化剂表面水的氧化反应(图13), TiO₂、石墨烯及NiFe-LDH三组分间的协同作用使其对光的转化效率和光生电流密度得到提高。因而, 在水的光电分解反应中拥有极高的催化活性和稳定性。

石墨烯高的比表面积和热稳定性使其成为理想的载体材料构筑负载型催化剂。本课题组^[65]利用共沉淀法实现LDH纳米材料在氧化石墨烯(GO)表面的原位成核和生长, 同步实现GO载体的还原得到系列单分散的LDHs/石墨烯复合材料。图14为制备的CoCuAl-LDH/

图 13 (A) TiO₂/rGO/NiFe-LDH的制备示意图; (B) 氧气总产量(a), LSV曲线(b), 基于电化学活性面积与几何面积光电流强度对比(c)^[64] (网络版彩图)

图 14 CoCuAl-LDH/石墨烯催化剂的STEM照片^[65] (网络版彩图)

石墨烯复合催化材料的扫描透射电子显微镜(STEM)照片, CoCuAl-LDH高度均匀分散在石墨烯载体表面。所得CoCuAl-LDH/石墨烯催化剂在乙苯的氧化反应中体现了优异的催化性能, 当乙苯的转化率为96.8%时, 催化剂对苯乙酮的选择性高达95.4%, 认为这主要得益于催化剂中Co²⁺和Cu²⁺组分在石墨烯载体表面的高度均匀分散及活性组分与石墨烯载体间强的相互作用。通过制备NiAl-LDH/石墨烯前体, 利用石墨烯骨架上C的还原性, 经过高温自还原得到石墨烯负载的高分散Ni基纳米金属催化剂^[66]。NiAl-LDH纳米粒子与石墨烯载体间的强相互作用, LDHs层板中Ni、Al金属元素的均匀分布, 以及焙烧还原过程中形成的无定型

Al_2O_3 对Ni活性组分的阻隔和锚定等多重作用使得Ni活性组分高度均匀分散在石墨烯载体表面(图15). 与传统浸渍法和共沉淀法制备的石墨烯负载的Ni基催化剂, 以及以活性炭为载体制备的Ni基催化剂相比, 采用LDHs前体法制备的催化剂在肉桂醛的选择性加氢生成苯丙醛的反应中的催化性能得到了极大的提升.

2.3 基于氮化碳和无定形碳的复合催化材料

氮化碳纳米材料可以看作碳材料中部分C原子被N原子取代的碳材料家族的衍生物, 由于N元素的引入, 其物化性能与单纯的碳材料相比呈现显著的差异, 可作为功能性的组元构筑复合功能材料^[67,68]. 本课题组^[69]以CuAl-LDH/三聚氰胺为前体, 经高温自还原得到氮化碳包覆的铜基催化剂Cu@CN. 如图16所示, 粒径大小约为8.5 nm的Cu颗粒高度分散在氮化碳基质中, Cu颗粒表面存在着0.5~0.7 nm的CN包覆层. 将所得催化剂用于苯乙烯和正辛醇的加氢-脱氢耦合反应. 催化剂中CN包覆层存在着大量强碱性位, Cu^0 活性中心和碱性位间的密切接触, 以及 Cu^0 和CN包覆层间 Cu^+ 物种的存在等因素间的协同效应, 使得催化剂对底物醇中的羟基官能团的吸附和活化, 以及氢质子的转移能力大大提高, 因而具有极高的催化活性和选择性, 150℃条件下正辛醇的转化率高达91%, 辛醛的选择性达100%.

氮化碳材料及特定组成的LDHs均具有光催化活性, 如何在纳/微尺度上实现二者的均匀复合, 提高复合材料的光催化性能成为该领域的研究重点. 2015年, 本课题组^[70]制备了ZnIn-LDH/三聚氰胺复合前体, 通过 N_2 气氛条件下焙烧实现氮化碳与锌铜复合金属氧化物(ZnIn-MMO)的高度均匀复合, 得到ZnIn-MMO/g- C_3N_4 复合光催化剂. 瞬态吸收光谱结果表明, 催化剂表面电子和空穴的复合时间显著延长, 这是由于g- C_3N_4 的引入提高了催化剂的对电子的传导能力所致. ZnIn-MMO/g- C_3N_4 光催化剂高的比表面积, 以及 In_2O_3 、ZnO、g- C_3N_4 三组分间的协同效应利于染料分子在催化剂表面的吸附和活化, 因而, 催化剂在可见光条件下对有机染料分子的降解能力得到了显著提高.

项课题^[71]通过制备NiFe-LDH/三聚氰胺前体, 焙烧后得到NiFe-MMO/ C_3N_4 复合光催化剂, 该催化剂能够同步实现水的分解及氧的还原制备 H_2O_2 . 研究发现, 催化剂价带的正向移动使得对水的催化氧化能力

图15 催化剂的SEM (a)和TEM (b)照片^[66]

图16 (A) 催化剂的TEM (a), HRTEM (b), HAADF-STEM (c), EDS面扫能谱($d_1 \sim d_4$)图片; (B) 催化剂表面正辛醇的原位红外谱图^[69] (网络版彩图)

得到提升, 导带的正向移动利于分子氧还原制备 H_2O_2 . 如图17所示, 该催化剂在pH 3的酸性环境下, 300 W的氙灯照射90 min后, 溶液中的 H_2O_2 浓度可达63 μM , 显示了很高的光催化活性, 且溶液的pH越低, H_2O_2 的产率越高.

无定型碳作为碳材料家族中的一员, 因大的表面积、可控的孔道结构及表面丰富的含氧官能团使其在催化领域占有重要的地位. 无定型碳可通过糖类分子(如葡萄糖、果糖)的水热碳化, 或含碳有机物一定温度下焙烧获得. 本课题组^[72~76]围绕无定型碳负载的金属催化剂的制备及催化性能方面开展了大量的研究工作. 通过制备不同金属组成的LDHs/无定型碳前体, 制备了系列高分散的Cu基、Ni基、Pd基负载型的加氢催化剂, 在酯加氢、氯苯的加氢脱氯、 α 、 β -不饱和醛酮的加氢反应中体现了优异的催化活性、选择性和长期稳定性. 如图18所示为通过构筑硼酸根插层的NiAl-LDH/C杂化前体, 经焙烧还原得到B促进的Ni/C复合催化剂, B的引入不仅能够提高Ni活性中心的分散度, 同时Ni-B相互作用能够诱使电子从B转移到Ni活性中心上, 从而利于Ni活性中心上C-Cl键的吸附和

图 17 不同催化剂光解水生成 H_2O_2 的性能评价^[71] (网络版彩图)

图 18 (A) B-Ni/C催化剂的制备示意图; (B) STEM照片(a)和不同元素线扫图(b)^[74] (网络版彩图)

活化, 催化剂表面加氢脱氯的活性和催化剂的稳定性得到了显著的提升^[74].

杨文胜课题组^[77]采用球磨法制备了碳的纳米点(CD), 通过静电组装的方式将其修饰到花状的NiAl-LDHs表面构筑NiAl-LDH/CD复合材料(图19), 将其固载到玻碳电极上后用于乙酰胆碱检测与电催化氧化. 研究表明, 经过碳纳米点的修饰NiAl-LDH/CD复合催化材料的电传导能力得到了提升, 同时碳纳米点和NiAl-LDH间的协同增效作用使得催化剂对乙酰胆碱的电催化氧化能力得到了显著提升, 拥有较宽的线性范围(5~6885 μM), 高的灵敏度($133.20 \pm 0.03 \text{ mA}/(\text{M cm}^2)$), 和极低的检测线($1.7 \mu\text{M}$), 显著高于已报道的结果.

卫敏课题组^[78]通过在CoAl-LDH片状结构表面原位成核和生长ZIF-67 MOFs的阵列结构, 随后在 800°C 条件下热解得到具有高比表面的($220 \text{ m}^2/\text{g}$)二维多孔

碳基复合催化材料LDH@ZIF-67-800, 制备过程及结果如图20所示. 该催化材料可作为高效的非贵金属ORR催化剂, 拥有较低的ORR起始电位 0.94 V (vs. RHE), 反应20000 s后电流强度基本保持不变, 催化剂的活性和稳定性显著高于商用的Pt/C及已报道的碳基催化材料的性能. 这主要得益于催化剂独特的二维蜂窝状的无定型碳骨架结构及N和Co的均匀分布^[77]. 同时发现在相同条件下, 以 AlOOH 或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片为基底时, 并

图 19 NiAl-LDH/CD的SEM (a, b)和TEM (c, d)照片^[77]

图 20 LDH@ZIF-67-800催化剂的制备示意图(a), SEM照片(b~d), STEM照片(e,f), HRTEM照片(g, i), 选区衍射(h), 粒径分布(j)^[78] (网络版彩图)

不能得到二维蜂窝状的多孔碳基材料,上述结果说明,LDHs层板结构中Co和Al元素的原子级均匀分布所形成的独特的Co原子密度对于ZIF-67 MOFs生长及所得碳复合材料的结构有显著的影响。

3 结论

基于LDHs和碳纳米材料构筑的新型纳米催化功能材料在诸多催化领域已经展现了优异的催化性能和广阔的应用前景。对于光、电催化剂来说,如何利用LDHs纳米材料的可调变性,以及碳材料优异的电学性能,得到碳材料负载的高分散的LDHs、功能性分子插层结构LDHs、金属及金属氧化物类光、电催化材料,控制活性中心的种类、分散度和可接近性,提升复合纳米材料的导电能力,是实现LDHs/碳复合纳米材料光、电催化性能提升的热点和难点。对于负载型金属催化剂来说,除了活性中心的分散性外,不同活性中心间的相互作用也是调变其催化性能的重要手段。利用LDHs层板上丰富的酸或碱性位以及碳材料表面丰富的含氧官能团,能够构筑兼具金属活性中心和酸碱活性中心的多功能催化材料,并实现其催化性能的调控。然而影响活性中心种类、数量及分布的因素很多,针对不同催化体系,实现对活性中心种

类、数量、分布等的设计和精准控制,利用不同活性中心间的协同效应实现催化性能的强化是一个极具挑战性的难题。催化剂的纳/微结构是影响催化性能的重要因素。如何利用LDHs组成、结构、形貌等的可调变性,获得LDHs的纳/微多级结构,并实现其与不同维度的碳纳米材料均匀复合,构筑LDHs/碳多级结构纳米催化材料,实现催化性能的提升也是值得关注的焦点。作为LDHs/碳复合纳米催化材料的构筑基元,碳材料自身的理化性质也会影响复合材料的催化性能。如何通过制备方法、表面修饰改性等方式实现对碳材料织构性能、电学性能、热学性能、表面官能团种类及数量的控制合成,是实现LDHs与碳材料可控复合的保障。此外,LDHs与碳材料间的价键及非价键超分子作用对所得催化剂的光电性质、分散性、稳定性等的影响需要深入认识和探究,为LDHs/碳复合纳米材料的设计和构筑提供依据。

因此如何围绕LDHs的组成、尺寸、纳/微结构等因素,实现基于LDHs材料和碳材料在微/介观尺度的可控组装与制备,采用先进的表征手段,揭示材料组成、结构与催化性能间的内在关系,并用于指导材料的合成,实现催化性能的强化仍是今后该领域的研究重点。

参考文献

- 1 段雪,陆军等. 二维纳米复合氢氧化物结构、组装与功能. 北京: 科学出版社, 2013
- 2 Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 3 Feng J, He Y, Liu Y, Du Y, Li D. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5291–5319
- 4 Shao M, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Eur J*, 2013, 19: 4100–4108
- 5 Ma L, Wang Q, Islam SM, Liu Y, Ma S, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2858–2866
- 6 Shao M, Ning F, Zhao J, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1071–1077
- 7 沈家骢. 超分子层状结构. 北京: 科学出版社, 2003. 125–185
- 8 Liang R, Yan D, Tian R, Yu X, Shi W, Li C, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2014, 26: 2595–2600
- 9 Sun Z, Jin L, He S, Zhao Y, Wei M, Evans DG, Duan X. *Green Chem*, 2012, 14: 1909–1916
- 10 Shi H, Yu C, He J. *J Catal*, 2010, 271: 79–87
- 11 Zhang S, Fan G, Li F. *Green Chem*, 2013, 15: 2389–2393
- 12 Hu Q, Yang L, Fan G, Li F. *J Catal*, 2016, 340: 184–195
- 13 Li C, Chen Y, Zhang S, Xu S, Zhou J, Wang F, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2013, 25: 3888–3896
- 14 Chen H, He S, Cao X, Zhang S, Xu M, Pu M, Su D, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2016, 28: 4751–4761
- 15 Zhang S, Hu Q, Fan G, Li F. *Catal Commun*, 2013, 39: 96–101
- 16 Hu Q, Fan G, Zhang S, Yang L, Li F. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, 397: 134–141
- 17 Liu H, Hu Q, Fan G, Yang L, Li F. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 3960–3969
- 18 Hu Q, Fan G, Yang L, Cao X, Zhang P, Wang B, Li F. *Green Chem*, 2016, 18: 2317–2322
- 19 Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 782–796

- 20 Pyun J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 46–48
- 21 Bian J, Huang C, Wang L, Hung TF, Daoud WA, Zhang R. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 4883–4890
- 22 Yang S, Feng X, Wang X, Müllen K. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5339–5343
- 23 Wang Z, Zhang M, Zhou J. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 11507–11515
- 24 Meng FL, Wang ZL, Zhong HX, Wang J, Yan JM, Zhang XB. *Adv Mater*, 2016, 28: 7948–7955
- 25 Yin J, Fan Q, Li Y, Cheng F, Zhou P, Xi P, Sun S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 14546–14549
- 26 Zhang R, An H, Li Z, Shao M, Han J, Wei M. *Chem Eng J*, 2016, 289: 85–92
- 27 Deng J, Ren P, Deng D, Yu L, Yang F, Bao X. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1919–1923
- 28 Deng D, Yu L, Chen X, Wang G, Jin L, Pan X, Deng J, Sun G, Bao X. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 371–375
- 29 Zheng X, Deng J, Wang N, Deng D, Zhang WH, Bao X, Li C. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7023–7027
- 30 Liu Q, Tian J, Cui W, Jiang P, Cheng N, Asiri AM, Sun X. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 6710–6714
- 31 Yemini R, Muallem M, Sharabani T, Teblum E, Gofer Y, Nessim GD. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 12242–12248
- 32 Yan Y, Miao J, Yang Z, Xiao FX, Yang HB, Liu B, Yang Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3295–3346
- 33 Zhou M, Wang HL, Guo S. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 1273–1307
- 34 Jariwala D, Sangwan VK, Lauhon LJ, Marks TJ, Hersam MC. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2824–2860
- 35 Gong M, Li Y, Wang H, Liang Y, Wu JZ, Zhou J, Wang J, Regier T, Wei F, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8452–8455
- 36 Zhang S, Zhang Y, Jiang WJ, Liu X, Xu S, Huo R, Zhang F, Hu JS. *Carbon*, 2016, 107: 162–170
- 37 Bai P, Fan G, Li F. *Mater Lett*, 2011, 65: 2330–2332
- 38 Shao M, Ning F, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 580–586
- 39 Guan W, Lu J, Zhou W, Lu C. *Chem Commun*, 2014, 50: 11895–11898
- 40 Tian R, Zhang S, Li M, Zhou Y, Lu B, Yan D, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5006–5015
- 41 Wang H, Xiang X, Li F. *AIChE J*, 2009, 273: 768–778
- 42 Lan M, Fan G, Sun W, Li F. *Appl Surf Sci*, 2013, 282: 937–946
- 43 Wang J, Fan G, Li F. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 982–991
- 44 Wang J, Fan G, Wang H, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 13717–13726
- 45 Fan G, Wang H, Xiang X, Li F. *J Solid State Chem*, 2013, 197: 14–22
- 46 Li F, Tan Q, Evans DG, Duan X. *Catal Lett*, 2005, 99: 151–156
- 47 Xiang X, Hima HI, Wang H, Li F. *Chem Mater*, 2008, 20: 1173–1182
- 48 Xiang X, Bai L, Li F. *AIChE J*, 2010, 56: 2934–2945
- 49 Kang J, Han R, Wang J, Yang L, Fan G, Li F. *Chem Eng J*, 2015, 275: 36–44
- 50 Zhu QL, Xia W, Akita T, Zou R, Xu Q. *Adv Mater*, 2016, 28: 6391–6398
- 51 Yu XY, Feng Y, Jeon Y, Guan B, Lou XWD, Paik U. *Adv Mater*, 2016, 28: 9006–9011
- 52 Choi DS, Robertson AW, Warner JH, Kim SO, Kim H. *Adv Mater*, 2016, 28: 7115–7122
- 53 Gao X, Zhang H, Li Q, Yu X, Hong Z, Zhang X, Liang C, Lin Z. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6290–6294
- 54 Xia C, Jiang Q, Zhao C, Hedhili MN, Alshareef HN. *Adv Mater*, 2016, 28: 77–85
- 55 Huo R, Jiang WJ, Xu S, Zhang F, Hu JS. *Nanoscale*, 2014, 6: 203–206
- 56 Long X, Li J, Xiao S, Yan K, Wang Z, Chen H, Yang S. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7584–7588
- 57 Ping J, Wang Y, Lu Q, Chen B, Chen J, Huang Y, Ma Q, Tan C, Yang J, Cao X, Wang Z, Wu J, Ying Y, Zhang H. *Adv Mater*, 2016, 28: 7640–7645
- 58 Tang C, Wang HS, Wang HF, Zhang Q, Tian GL, Nie JQ, Wei F. *Adv Mater*, 2015, 27: 4516–4522
- 59 Wang J, Qiu T, Chen X, Lu Y, Yang W. *J Power Sources*, 2015, 293: 178–186
- 60 Li M, Zhu JE, Zhang L, Chen X, Zhang H, Zhang F, Xu S, Evans DG. *Nanoscale*, 2011, 3: 4240–4246
- 61 Fu S, Fan G, Yang L, Li F. *Electrochim Acta*, 2015, 152: 146–154
- 62 Li B, Zhao Y, Zhang S, Gao W, Wei M. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 10233–10239
- 63 Lan M, Fan G, Yang L, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 12943–12952
- 64 Ning F, Shao M, Xu S, Fu Y, Zhang R, Wei M, Evans DG, Duan X. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2633–2643
- 65 Xie R, Fan G, Yang L, Li F. *ChemCatChem*, 2016, 8: 363–371
- 66 Xie R, Fan G, Ma Q, Yang L, Li F. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7880–7889
- 67 Yu H, Shang L, Bian T, Shi R, Waterhouse GIN, Zhao Y, Zhou C, Wu LZ, Tung CH, Zhang T. *Adv Mater*, 2016, 28: 5080–5086
- 68 Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- 69 Hu Q, Yang L, Fan G, Li F. *ChemNanoMat*, 2016, 2: 888–896

- 70 Lan M, Fan G, Yang L, Li F. *RSC Adv*, 2015, 5: 5725–5734
- 71 Wang R, Pan K, Han D, Jiang J, Xiang C, Huang Z, Zhang L, Xiang X. *ChemSusChem*, 2016, 9: 2470–2479
- 72 Wang J, Fan G, Li F. *RSC Adv*, 2012, 2: 9976–9985
- 73 Wang Y, Wang J, Fan G, Li F. *Catal Commun*, 2012, 19: 56–60
- 74 Lan M, Fan G, Wang Y, Yang L, Li F. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14682–14689
- 75 Yang L, Jiang Z, Fan G, Li F. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 1123–1131
- 76 Han R, Nan C, Yang L, Fan G, Li F. *RSC Adv*, 2015, 5: 33199–33207
- 77 Wang L, Chen X, Liu C, Yang W. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 233: 199–205
- 78 Li Z, Shao M, Zhou L, Zhang R, Zhang C, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Mater*, 2016, 28: 2337–2344

Recent advances in catalytic properties of LDHs/carbon composite materials

Yingji Zhao, Guoli Fan*, Feng Li

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: fangl@mail.buct.edu.cn)

Abstract: As a family of highly ordered two-dimensional anionic clay materials, layered double hydroxides (LDHs) can be used as catalyst, catalyst supported, or precursors for the synthesis of low-cost and highly dispersed supported metal catalysts with excellent catalytic activity and stability. Due to the excellent mechanical, electrical, and physicochemical properties, carbon nanomaterials can work as ideal functional components to fabricate LDHs/carbon composite catalysts with enhanced catalytic performance. This review summarizes the recent development in the controlled fabrication of functional nanocomposite materials based on layered double hydroxides and carbon-based materials, and their applications as the heterogeneous catalyst such as photocatalyst, electrocatalyst, hydrogenation and oxidation catalyst, etc. Furthermore, current challenges and prospects of LDHs/carbon composite catalysts are discussed from the viewpoint of material design and application.

Keywords: layered double hydroxides, carbon materials, heterogeneous catalysis, controlled fabrication

doi: [10.1360/N032016-00237](https://doi.org/10.1360/N032016-00237)