水滑石多尺度结构精准调控及其光驱动催化应用研究

许艳旗¹, 谭玲¹, 王泽林¹, 郝晓杰¹, 王纪康¹, 赵宇飞^{1*}, 宋宇飞^{1,2*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

* 联系人, E-mail: zhaoyufei@mail.buct.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

2018-08-15 收稿, 2018-09-02 修回, 2018-09-05 接受, 2018-09-26 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB0307303)、国家重点基础研究发展计划(2014CB932104)、国家自然科学基金(U1707603, 21625101, 21521005, U1507102)、北京市自然科学基金(2182047)和中央高校基金(ZY1709)资助

摘要 水滑石(LDHs)具有独特的层状结构、可调的组成、可控的粒径大小和形貌、简单的合成方法、易于放大生产制备等特点, 使其具有丰富的可调性; 进一步经过拓扑转变, 可制备得到复合金属氧化物、负载型金属催化剂, 为设计具有能带结构适宜、表界面结构丰富的绿色、高效纳米催化剂提供了广阔的平台。针对温和条件下H-O, C=O, N≡N, C-C键光驱动催化活化, 本文围绕“水滑石多尺度结构精准调控及催化过程强化”的主题, 通过对水滑石微观精细结构、介观异质界面结构、高分散催化剂分散特性等方面进行精准调控, 实现了水滑石基催化剂在光驱动分解H₂O, 还原CO₂, CO加氢制高碳烃、合成氨以及降解环境污染物等反应的强化; 揭示了基于能带、缺陷、界面可控的水滑石基材料制备-结构-光驱动催化性能之间的关系, 从而为实现太阳能高效转化提供思路。

关键词 水滑石, 多尺度结构调控, 缺陷, 界面, 光催化, 光热催化

多相催化在国民经济中占有重要地位, 85%的化学工业产品都有催化剂参与。催化剂的性能与其制备过程、结构密不可分, 而目前催化剂制备方法和技术较为成熟, 主要包括沉淀法、浸渍法、溶液蒸干法、热熔融法、离子交换法等, 但这些方法和工艺也有局限性, 如活性组分容易团聚烧结、活性组分分散不均匀、活性组分容易被包埋等, 进而限制了催化效率的进一步提升。此外, 开发绿色、高效、可持续、可替代化石能源的催化新工艺路线, 已成为化学工程等相关学科研究的焦点。为了应对上述问题, 发展新型催化剂制备方法, 在分子层次揭示、优化活性位结构, 介观层次研究催化剂界面结构, 实现催化剂活性组分高分散, 以此来提高催化剂的活性和稳定性, 是目前提高催化效率的必然途径^[1,2]。

水滑石(LDHs)是一类独特的二维层状双氢氧化物,

其分子式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, LDHs主体层板结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 由八面体金属氧化物 MO_6 共边连接, 主体层板金属元素高度有序排列^[3]。这些层板上的部分二价金属阳离子(M^{2+})被三价金属阳离子(M^{3+})取代, 使得层板带正电, 其中 M^{2+} , M^{3+} 可以为Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In等元素中的一种或几种; 层板所带的正电荷由层间阴离子(A^{n-})来平衡。 M^{2+} , M^{3+} 在平面上高度原子级交替排列构成了水滑石的平面结构(a , b 轴方向), 带正电荷的层板和带负电的客体阴离子层相互交替(c 轴方向), 构成了LDHs的立体结构^[3,4]。LDHs独特的结构特点, 例如主体层板元素相互高分散、晶粒尺寸和层板厚度可控、自身在结构转变过程中具有拓扑转变的特性等, 为LDHs带来了丰富的可调变性^[5,6]。其中, LDHs的主体层板元素以原子级交

引用格式: 许艳旗, 谭玲, 王泽林, 等. 水滑石多尺度结构精准调控及其光驱动催化应用研究. 科学通报, 2018, 63: 3598–3611

Xu Y Q, Tan L, Wang Z L, et al. Multiscale structural modulation of layered double hydroxide nanosheets and their application in solar-driven catalysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3598–3611, doi: 10.1360/N972018-00839

替有序排列的特性,能够将具有催化活性的过渡金属元素(如Fe, Co, Ni, Ti等)高度分散于LDHs的层板中,可直接用作光催化剂,提高活性组分的原子利用率。另外,LDHs的拓扑转变特性可以使LDHs材料在空气或还原气氛下高温焙烧转为特定形貌的异质金属氧化物或负载型高分散金属催化剂^[7,8];而基于LDHs晶粒尺寸和层板厚度可调的特点,可以在微纳米尺度上调控LDHs以及LDHs拓扑转变衍生物的粒径、厚度、形貌等结构成为可能,可以充分暴露活性位点,进而提升催化性能^[9,10]。

太阳能光催化技术具有常温常压深度反应、可直接利用太阳能作为能量来源来驱动反应等独特优势,已经成为一种理想的洁净能源生产途径和环境治理新技术而受到学术界和产业界广泛瞩目。基于LDHs材料丰富的可调控特性,能够实现对其组成、尺寸、缺陷、界面以及能带等结构方面的精准调控。本文系统综述了水滑石微观精细结构、介观异质界面结构、高分散催化剂分散特性等方面的最新进展(图1),及其在光驱动分解水、催化还原CO₂, CO加氢制高碳烃、合成氨以及处理环境污染物等方面的应用^[5,6,11],揭示水滑石基纳米材料制备-结构-光驱动催化转化性能之间的关系,为实现高效太阳能转化提供思路。

1 水滑石结构调控及认知

1.1 厚度和尺寸调控的最新进展

随着纳米技术的发展,对于尺寸和形貌的调控越来越受到人们的重视和研究^[12]。通过新的合成方法和策略可以实现LDHs的可控合成。对晶粒尺寸和层板厚度的调控,可以有效调变水滑石的物理化学性质,使得水滑石获得更加奇特的性能。相比传统块体LDHs,尺寸和厚度精准调控的LDHs展示了极其

广阔的应用前景^[10,13]。基于LDHs主体层板的强极性特点,采用水溶剂法合成的LDHs粒径大都在500 nm以上,且层板堆叠严重。2012年,Zhao等人^[14]通过共沉淀法合成了一系列MTi-LDHs(M=Ni, Zn, MgAl),合成的水滑石其晶粒尺寸为200~500 nm,层板厚度为20~40 nm。为了避免层板堆叠带来活性位点少的问题,2013年采用反向微乳法成功合成了晶粒尺寸分布较窄(40~80 nm),层板厚度~9 nm的ZnTi-LDH纳米片^[15]。2014年,通过精细调控微乳合成方法,成功合成了晶粒尺寸30~60 nm,层板厚度为~2 nm(1~2层)的NiTi-LDH超薄纳米片^[16]。进一步地,通过对微乳液尺寸进行调控,张铁锐课题组^[17]成功合成了晶粒尺寸分别为~2 μm和~20 nm,层板厚度分别为~1 μm和~0.9 nm的NiTi-LDH(图2(a)~(d))。近期,张铁锐课题组^[18]通过对单层NiFe-LDH进行超声粉碎,第1次成功合成了平均晶粒尺寸约为2.3 nm,层板厚度为0.6 nm的超小单层NiFe-LDH(图2(e), (f))。该LDH是目前文献报道的最小的无载体LDH。迄今,通过对LDHs形成环境的调控,可以实现对其粒径2.3 nm~3 μm,厚度从单层到数百层厚度的调控。通过对LDHs纳米结构的精准调控,为下一步拓扑结构转变提供了丰富的结构支撑。

1.2 纳米尺寸效应

随着LDHs纳米材料粒径以及厚度的减少,不可避免的产生一些扭曲结构以及缺陷结构。而这些结构往往和催化活性和选择性有着紧密联系。通过多种谱学手段去认识和理解这些结构,有助于理解催化剂结构和催化反应的构效关系。X射线精细结构吸收谱(XAFS)技术对中心吸收原子的化学环境和局域结构敏感,是一种研究原子的近邻结构和电子结构的重要方法^[19]。通过XAFS表征,可以对水滑石的配位

图1 (网络版彩色)水滑石拓扑结构转变制复合氧化物以及高分散金属催化剂的模型结构图

Figure 1 (Color online) Model structure diagram of topological transformation of LDHs for the preparation of mixed metal oxides and highly dispersed metal catalysts

图2 (网络版彩色)大块和单层NiTi-LDH的AFM图(a, c)和TEM图(b, d)^[17]; 超小单层NiFe-LDH的AFM图(e)和TEM图(f)以及粒径分布图^[18]

Figure 2 (Color online) AFM (a, c), TEM (b, d) images of bulk and monolayer NiTi-LDH nanosheets^[17]; AFM (e) and TEM (f) images and corresponding particle size distribution of ultrafine monolayer NiFe-LDH nanosheets^[18]

结构、缺陷结构、层板阳离子的电子结构等进行研究。2014年, Zhao等人^[16]利用反向微乳液的方法成功合成了超薄NiTi-LDH(NiTi-LDH-1, 粒径大小~30 nm), 并与大块NiTi-LDH(NiTi-LDH-4, 粒径大小~2 μm)作为对照, 对其Ti边进行了XAFS测试。通过XAFS表征, 发现NiTi-LDH-1的白线峰位置相比于NiTi-LDH-4向低角度移动了1.1 eV, 说明NiTi-LDH-1中存在Ti³⁺, 进一步通过对R空间拟合发现相比于NiTi-LDH-4, NiTi-LDH-1具有更长的Ti-O键, 更低的配位数以及更大的Debye-Waller因子, 这些都表明NiTi-LDH-1中存在结构扭曲以及配位不饱和。

2017年, 张铁锐课题组^[20]利用XAFS技术对大块CuCr-LDH和超薄CuCr-LDH(大小~20 nm, 厚度~2.5 nm)进行了更深入的研究, 发现超薄CuCr-LDH在5993 eV处存在明显的峰, 说明存在配位位点的无序和形变(图S1(a), (b)), 并且超薄CuCr-LDH中Cr的配位环境也和大块CuCr-LDH有所不同, 超薄CuCr-

LDH中具有更短的Cr-O键长(1.989 Å), 大块CuCr-LDH为1.990 Å, 更低的配位数(5.5, 大块CuCr-LDH为6.0), 这些都表明了超薄CuCr-LDH中存在丰富的空位结构(图S1(d))。同时, 相比大块CuCr-LDH中Cr-Cu键键长(3.056 Å), 超薄CuCr-LDH中Cr-Cu键键长(3.060 Å)变大, 配位数降低, 表明了超薄水滑石在a, b平面上发生了结构扭曲变形, 并且通过XRD测试也发现CuCr-LDH, ZnAl-LDH纳米片相比其元素组成比例一致的LDH块体而言, 除了(00l)峰变弱外, (110)峰向高角度移动证明了LDH纳米片晶胞参数 $a(a=2d_{(110)})$ 分别减少0.2%, 0.5%(图S1(e))。上述结构显示随着LDHs形貌纳米化, 其存在的表面缺陷带来了结构扭曲, 并伴随有晶胞收缩, 存在不同程度的应变效应。

此外, 缺陷和结构扭曲的产生对金属价态也有影响。通过研究NiTi-LDH发现随着粒径和厚度的减少, XPS和ESR结果都证明除了自身存在大量的Ni²⁺, Ti⁴⁺外, 因为氧缺陷的存在, 形成了大量的Ni³⁺和Ti³⁺。这种变价金属掺杂的LDH, 对其导电性等方面起到了重要作用。此外, 围绕ZnAl-LDH纳米片, 张铁锐课题组^[21]合成了超薄ZnAl-LDH, 和大块ZnAl-LDH相比, 电子顺磁共振谱(EPR)在 $g=1.998$ 处出现了明显的信号(图S2(a), (b)), 由此证明了超薄ZnAl-LDH中存在Zn⁺-V_O和配位不饱和Zn的形成。围绕LDH拓扑结构转变, 2016年张铁锐课题组^[22]利用反相微乳法合成了单层的NiTi-LDH, 并以此为前体焙烧得到Mono-NiTi-MMO。由Ti 2p及Ni 2p的XPS测试结果可知(图S2(c), (d)), 相比于大块的Bulk-NiTi-MMO, Mono-NiTi-MMO有更多的Ti³⁺及Ni³⁺, 这可能是由于Mono-NiTi-MMO的焙烧前体为单层, 具有更多的缺陷结构, 煅烧过程中依旧保持了上述结构的特点。综上, 围绕LDH纳米结构, 随着减小厚度和尺寸, 其结构不可避免存在扭曲和氧缺陷, 进而导致水滑石中金属价态、结构、晶胞参数等有所改变。这对后续研究催化剂和性能之间的构效关系奠定了坚实的基础。

2 水滑石拓扑结构转变制备高活性晶面取向的异质界面结构

拓扑和拓扑转变研究的是在连续变化空间中保持不变的构型可定向性的内在性质。晶体学中的拓扑转变反应是指同一反应中, 反应物晶体和产

物晶体存在至少一种晶体结构上的等价关系. 该等价关系可以晶体尺寸相等, 也可以是晶型统一. 这些特性来源晶体内部原子排布方式拓扑不变性, 又称为“局域规整反应”. 拓扑转变以及拓扑材料方面的理论发现为后来拓扑材料的出现奠定了基础, 揭开了人类研究材料转变的新篇章. 为此, 2016年度诺贝尔物理学奖颁给3位英美科学家David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane和J. Michael Kosterlitz, 以奖励他们在拓扑相变以及拓扑材料方面的理论发现. 在催化剂制备方面, 拓扑转变对于理解催化剂制备过程以及结构转变具有重要指导作用. LDHs作为一类主体层板金属元素高度有序排列和组成可调的二维层状材料, 可利用其拓扑转变性质制备特定形貌的混合金属氧化物. 混合金属氧化物间形成的界面被证明是促进电荷分离和电子转移的活性位点, 同时暴露的高活性晶面可提高催化活性. 因此通过LDHs拓扑转变制备具有丰富异质界面, 高活性晶面暴露的混合金属氧化物是提高催化活性的一种有效手段. LDHs的拓扑转变现象最初是1990年由Markov和Petrov^[7]报道, 通过焙烧CuCo-LDH制备了CuCo尖晶石, 发现其(111)面和LDHs的(001)面存在着类似的原子分布, 因而认为LDHs至尖晶石的热分解过程是一种拓扑转变机理. Xiang等人^[8]和Zhao等人^[23,24]对不同主体层板元素组成的LDHs的拓扑结构转变也进行了大量的研究, 发现利用拓扑转变, 将LDHs前体进行焙烧可以制备活性晶面暴露的高分散负载型纳米催化剂. 所获得的催化剂不仅能够保持LDHs前体的形貌, 而且LDHs主体层板的锚定效应能够使拓扑转变得到的催化剂保持较高的分散度和热稳定性. He等人^[25]发现煅烧超薄ZnAl-LDH, 形成了(001)面暴露的ZnO负载Al₂O₃结构, 该活性晶面在光催化降解方面具有促进作用. 张铁锐课题组^[22]和Zhao等人^[26]通过微乳液法合成了单层NiTi-LDH, 经过高温煅烧拓扑转变合成了超薄超小NiO/TiO₂异质纳米结构(图3(a), (b)). 在NiO/TiO₂异质结构中, 超薄的NiO纳米片(~4 nm)优先暴露了(110)活性面, 而TiO₂优先暴露(001)晶面, 并伴随着大量的镍空位和丰富的异质界面, 进一步促进了电催化分解水产氧反应的进行.

2018年, 本课题组^[26]利用了水滑石的拓扑转变性质, 进一步拓展了LDH的种类和性能. 通过拓扑转变, 对含Co的LDHs进行焙烧可得到高活性晶面暴露的Co₃O₄(图3(c)), 将该Co₃O₄纳米片用于醇和胺的

无受体脱氢耦合反应中, 结果显示该催化剂在温和条件下实现对上述反应~99%的转化率和选择性. 在此基础上, 以ZnCo-LDH为前体, 对拓扑转变过程中混合金属氧化物和异质界面的形成及转变进行了深入细致的研究(图4). 200℃时ZnCo-LDH层板结构坍塌, 出现(112)晶面暴露的尖晶石结构和(001)晶面暴露的ZnO结构, 并且晶粒之间存在着大量的异质界面. 随着焙烧温度从200到800℃的升高, 晶粒之间的异质界面越来越清晰, 但异质界面的比例随着晶粒尺寸的增大而减少(图4). 通过调变拓扑温度实现了异质界面的调控, 改变了ZnO/Co₃O₄异质结构的电子环境, 降低能带间隙, 进而促进电子传递, 其电解水析氧性能获得了极大提高^[27].

3 水滑石拓扑转变制高分散金属催化剂

3.1 高分散Ni, Co, Fe基异质结构催化剂的制备

由于催化剂表面的活性组分高度分散, 其金属的利用率非常高, 高催化活性、高分散金属催化剂在资源利用上有着普通催化剂不具备的优势. 但是高分散金属催化剂高温不稳定, 原子发生迁移(或团簇迁移)从而团聚形成大颗粒, 破坏原有的高分散状态, 影响催化剂的稳定性. LDHs具有晶格限域效应, 主体层板上的二价和三价金属能够高度有序均匀排布, 可以用作高分散催化剂前体^[28]. LDHs在高温脱水过程中的独特拓扑转变效应, 有利于金属还原过程中实现金属纳米颗粒高度分散. 围绕廉价Ni, Co, Fe基高分散金属催化剂, 张铁锐课题组、马丁课题组和温晓东课题组^[29]合作, 通过简单的煅烧-氢气还原方法, 将NiAl-LDH载体在525℃可控还原为NiO_x/Ni纳米结构, 提高温度, 大量的金属单质Ni颗粒被还原出来(图5). 通过调控还原温度, 成功实现了NiO_x纳米层部分锚定Ni纳米颗粒的调控. 多种谱学手段揭示了NiO_x/Ni纳米结构的生成过程, NiO_x纳米片和Ni纳米颗粒之间丰富的界面, 改变了NiO_x/Ni纳米结构的电子结构(图5和S3). 该独特的结构实现了低温常压可见光驱动CO加氢制备高级烃类, C₂₊选择性高达60%, 且催化稳定性优越^[29]. 此外, 通过调控其他加氢催化剂(如Co, Fe基界面)利用LDH前体高度分散的特性, 在300~600℃下, 均可实现金属/金属氧化物异质结构. 其中, ZnCoAl-LDH为前体, 则在450℃还原温度下可得到Co/Co₃O₄纳米颗粒负载ZnO-Al₂O₃氧化物

图3 (网络版彩色)高活性晶面取向的异质界面结构的制备和形貌表征。(a) 单层NiTi-LDH拓扑结构转变制高活性晶面暴露的NiO/TiO₂异质催化剂的模型结构图^[22]; NiTi-MMO(b)及ZnCo-MMO(c)的HRTEM图和FFT衍射斑点^[22,26]

Figure 3 (Color online) Preparation and morphologies characterization of heterogeneous interfacial structures with highly exposed facets. (a) Schematic illustration of the synthesis of ultrafine and ultrathin NiO nanosheets stabilized by TiO₂ from monolayer NiTi-LDH nanosheet precursors^[22]. HRTEM images and corresponding FFT patterns of NiTi-MMO (b) and ZnCo-MMO(c)^[22,26]

图4 (网络版彩色)ZnCo-LDH拓扑转变调变异质结构界面过程^[27]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the topological transformation from the ZnCo-LDH to the ZnCo-x at different temperatures^[27]

图5 (网络版彩色)NiAl-LDH和NiAl-MMO的形貌表征. NiAl-LDH前体(a)和NiAl-MMO(b)的TEM图; (c)~(e) NiAl-LDH在不同温度下经过还原条件制备的Ni基催化剂的TEM图^[29]

Figure 5 (Color online) Morphologies characterization of NiAl-LDH and NiAl-MMO. TEM images of NiAl-LDH precursors (a) and NiAl-MMO (b). (c)~(e) TEM images of NiAl-MMO reduced at different temperatures^[29]

载体的催化剂. Co和Co₃O₄纳米颗粒间形成的异质结构弱化了Co催化剂的加氢能力,提高了光驱动CO加氢制备短链烯烃的选择性^[30]. 若以ZnFeAl-LDH为前体,在500℃可控还原下可以得到Fe⁰和FeO_x纳米颗粒负载至ZnO和无定形Al₂O₃上的异质结构光催化剂.在该异质结构中Fe⁰和FeO_x纳米颗粒之间存在着大量的异质界面,为光催化费托反应提供优异的表面电子结构,从而可以有效调变反应产物的选择性^[31].

3.2 高分散CuCo, CoFe合金催化剂的制备

合金催化剂金属间的电子相互作用在催化反应过程中会引起协同催化作用,改变反应物及反应中间物种的吸脱附性质,进而提升催化剂的活性、选择性及稳定性.但是由于不同金属组分性质的差异,如何简易、绿色、可控地合成合金催化剂仍然具有挑战性,而且金属间相互作用的复杂性限制了对其协同催化作用的深入认识. LDHs材料独特的组成、结构特性,以及结构拓扑转变行为,使其成为一种优异的合金催化剂前体材料. Gao等人^[32]以CuCoAl-LDH为前体,通过高温焙烧还原处理得到了Al₂O₃负载的Cu@CuCo合金纳米颗粒.该合金纳米颗粒在催化合成气向高碳醇转化的反应中显示了优异的效果,其中CO的转化率达到21.5%,C₆₊的单元醇选择性可达

到48.9%. 张铁锐课题组^[33]利用共沉淀方法制备了CoFeAl-LDH三元水滑石纳米片,通过在氢气氛围内可控还原处理,可以精确控制水滑石中金属的溢出顺序,得到了3种负载型催化剂,其中还原温度低于400℃得到的是FeO_x负载CoAl-MMO,450~600℃还原得到FeO_x-CoO_x负载无定型Al₂O₃,而650℃以上即可得到CoFe合金负载Al₂O₃.其还原顺序和金属还原难易程度有关系.这3种负载型催化剂在光驱动CO₂加氢过程中展现出不同的催化性能.通过在LDHs前体中引入不同金属,系统调变LDHs前体结构拓扑转变,可以有效实现不同合金结构,优化了合金的几何和电子结构,增强了双活性位的协同催化作用,为高效催化剂的结构设计与性能强化奠定了基础.

3.3 含N, Se等金属催化剂

含有Ni, Co, Fe的LDHs或焙烧衍生的混合金属氧化物在光、电催化反应中表现出良好的活性和稳定性而被广泛报道,但这些催化剂大多是半导体,其导电性仍不甚理想,进一步阻碍了电子在催化剂中的传导以及与电极之间的转移,从而限制了其催化效率.相比上述的催化剂,金属氮化物、锡化物等因其独特的电子结构、优良的导电性和良好的耐腐蚀性等,有望提高其光、电解水的效率.张铁锐课题组^[34]

通过微乳液法合成了超薄NiFe-LDH纳米片前体,高温氨化得到了直径为100 nm,厚度为9 nm的Ni₃FeN纳米颗粒,并对其电催化全分解水性能进行表征.Ni₃FeN纳米颗粒表现出优异的HER及OER催化活性,催化剂的纳米尺寸效应增加了表面可利用的活性位点,也在一定程度上提高了催化效率.进一步通过量化计算,从理论上解释了较其他单金属氮化物和氧化物,该化合物良好的导电性以及金属Fe元素外层d轨道的电子对提高H₂O的吸附性的作用.其优异的催化性能取决于催化剂本身的金属特性与特殊的电子结构,在提高电导率的同时还可以增强了对反应物分子H₂O的吸附,进而促进提高了其全分解水的性能.此外,该策略可进一步拓展到Se化物体系,利用NiCo-LDH纳米阵列的转变和刻蚀处理的方法合成了三维的Ni_{1-x}Co_xSe₂介孔网络结构纳米片^[35],该纳米片在pH 0~14的范围内都显示了优异的电解水析氢活性和结构稳定性.上述工作采用LDHs为前体,通过不同氛围转变,得到了高分散单金属、合金以及非金属掺杂的纳米结构.所制备的纳米结构除了具有高分散、高负载密度等特点外,其表面存在丰富的表界面结构和结构缺陷,为催化反应提供了丰富的活性位点和高的电子传输能力.

4 水滑石多级结构组装与传质扩散强化

多级多孔材料因其富含微孔、介孔、大孔,可以

有效促进反应客体分子的扩散,在催化、吸附和分离方面有极其广泛的应用.将多尺度孔结构组装为多级结构,可以在介观尺度进一步提升催化性能,从而实现催化性能的进一步优化.凭借水滑石自身独特的片层结构,Zhao等人^[36~38]选取自然界中易得的仿生模板材料以及其他无机多级材料,诸如豆荚、滤纸、纤维、海绵、泡沫铝等作为载体,采用原位生长的方法,在上述载体表面原位获得了垂直取向的LDH多级结构(图6).即使在煅烧去除模板过程中,其孔道结构也不会被破坏.模板提供的多级孔道结构以及LDH粒子的高分散特性,有利于反应物的扩散与传质,进而促进了其在光催化、吸附方面的性能.

5 水滑石多尺度结构调控及光驱动催化应用

5.1 光催化活化H-O键

目前,寻找合适的催化剂进行光/电分解水是材料领域重要的研究方向,其对于能源利用以及环境保护方面具有重要意义^[39,40].自从2009年García课题组^[41]首次将水滑石用于可见光条件下的光催化水解产氧以来,水滑石在光催化分解水方面的应用引起了越来越多的关注^[42,43].2015年,Yao等人^[44]巧妙地以ZnCr-LDH为模板构筑了多级的花状CdZnS@ZnCr-LDH复合材料,并将其用于可见光解水产氢反

图6 (网络版彩色)LDH及MMO薄膜的合成策略和形貌表征.(a)用豆荚作生物模板合成LDH薄膜和MMO框架的示意图;(b)~(g)豆荚照片及表面生长ZnAl-LDH和焙烧后得到的ZnAl-MMO的SEM图^[36]

Figure 6 (Color online) Synthesis strategy and morphologies characterization of LDH and MMO films. (a) Schematic representation for the fabrication of biotemplated LDH film and MMO framework from the legume. (b)~(g) Optical photograph of the legume; SEM images of the *in situ* growth LDH/legume film and ZnAl-MMO framework obtained by calcination of LDH/legume^[36]

应中. 该多级结构所带来的催化剂活性位点的增加以及电子空穴对的有效分离, 促进了光催化产氢效率, 其量子产率达到了4.13%. 近年来, Zhao等人致力于研究水滑石不同形貌在光/电催化水分解方面的研究: 2012年^[14], 采用共沉淀法合成了一系列的Ti基水滑石, 发现MTi-LDH(M=Ni, Zn, Mg)具有优异的光催化分解水产氢的性能. 由于水滑石层板上丰富的 $M^{2+}-O-Ti$ 键, 使得 TiO_6 结构高度分散, 从而促进了其光催化产氢性能; 2014年^[16], 他们利用反相微乳法合成了一系列不同晶粒尺寸的NiTi-LDH(30~90 nm), 发现 Ti^{3+} 缺陷的含量随着晶粒尺寸的减小而增大. 多种表征结果显示这种丰富的表面 Ti^{3+} 缺陷可作为捕获光生载流子的活性位点, 有效提高电子空穴的分离效率, 从而在可见光下具有良好的光催化分解水产氧性能(2148 $\mu\text{mol}/(\text{g h})$), 在400 nm处分别采用单色照射, 量子产率可达65%(图7). 在光催化过程中, 电催化剂往往作为光催化剂的助剂引起人们广泛关注, 开发高效电催化剂, 可以有效提升光催化剂的性能^[45]. 围绕上述单层LDH纳米片, 进一步通过超声剥离的方法, 张铁锐课题组^[18]合成了尺寸为1.5~3 nm, 厚度仅有0.6 nm的超小超薄的镍铁水滑石(NiFe-LDH-UF), 发现该材料的电催化产氧性能优于普通NiFe-LDH, 甚至超过了常用的 IrO_2 等贵金属氧化物催化剂. 通过EXAFS表征以及DFT计算发现, 这种NiFe-LDH-UF中具有丰富的金属和氧空位, 其结构发生较大畸变, 具有半金属特性, 因此具有较好的电催化产氧性能. 该研究结果为超小超薄水滑石的

制备以及新型非贵金属电催化分解水材料提供了新的思路^[21]. 将水滑石进一步煅烧拓扑结构转变为异质氧化物结构(NiO/TiO_2 , $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$)^[22,27], 其界面处提供的丰富活性位点, 促进了电荷分离传输, 实现了低电压下分解 H_2O 产氧. 综上, 通过控制LDH的表面, 以及拓扑结构界面结构, 均可以实现高效活化 H_2O .

5.2 光驱动催化活化C=O键

CO_2 的还原是吸热过程, 利用可再生能源提供反应中所需能量, 是完成其转化的必要条件. 如何活化稳定的 CO_2 分子, 是十分具有挑战性的课题. 与传统的催化技术相比, 在温和条件下光催化 CO_2 还原制备碳氢化合物, 目前已成为新能源领域的重要研究方向. LDHs纳米片具有的丰富可调变性使其成为一类在 CO_2 转化中极具竞争力的光催化材料^[46-50]. 张铁锐课题组^[21]利用简单的水热合成方法, 调控水滑石纳米晶的生长微环境, 成功实现了超薄ZnAl-LDH水滑石纳米片的可控合成, 其尺寸为40 nm, 厚度约2.7 nm. 该超薄纳米片表面富含大量的氧缺陷位, 影响了金属Zn原子周围的电子轨道密度和配位环境, 形成不饱和配位Zn. 该缺陷位可作为电子受限位, 有利于光生电子传导到吸附在水滑石纳米片表面的反应分子, 提高对 CO_2 吸附能力, 促进光催化 CO_2 还原制备CO反应的进行. 但目前光催化 CO_2 还原的主要产物为CO, CH_4 等, 如何有效地将 CO_2 进一步转化为高热值的烃类, 成为亟待解决的问题. Co基催化剂具有很高的催化活性、寿命长、加氢能力强等特点, 被广泛应用于C1化学转化制备高级碳氢化合物, 但其缺点在于价格比较昂贵, 对温度比较敏感. Fe基催化剂作为一种廉价的金属催化剂, 是目前加氢催化研究的热点, 这类催化剂具有较宽的温度调变范围, 且对产物的调控性较大. 结合Fe基催化剂较强的逆水煤气变换反应活性($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)和Co基催化剂强的C-C偶联能力, 张铁锐课题组^[33]以CoFeAl-LDH为前体, 经过简单的焙烧还原制得CoFe合金光催化剂, 并将其应用于光催 CO_2 还原反应中. 通过不同温度(300~700 $^{\circ}\text{C}$)下焙烧还原处理, 可以调控催化剂的结构组成, 进而影响产物的选择性(图8(a)): 低温还原得到的 FeO_x 基催化剂, CO_2 加氢还原产物为CO; 中温还原得到的 $\text{FeO}_x\text{-CoO}_x$ 基催化剂, 产物主要为 CH_4 ; 还原温度600 $^{\circ}\text{C}$ 得到的CoFe合金纳米颗粒负载于无定型 Al_2O_3 催化剂(CoFe alloy/ Al_2O_3).

图7 (网络版彩色) NiTi-LDH中 Ti^{3+} 的含量和光催化产氧效率随LDH粒径尺寸变化图^[16]

Figure 7 (Color online) The relationship between Ti^{3+} content and photocatalytic oxygen production efficiency with particle size of NiTi-LDH^[16]

图8 (网络版彩色)CoFeAl-LDH(a)^[33], ZnCoAl-LDH(b)^[30]以及ZnFeAl-LDH(c)^[31]不同温度下焙烧还原产物及其光驱动CO₂/CO还原产物示意图
Figure 8 (Color online) Illustration of the different catalysts formed by hydrogen reduction of a CoFeAl-LDH (a)^[33], ZnCoAl-LDH (b)^[30] and ZnFeAl-LDH (c)^[31] nanosheets precursor at different temperatures and their selectivity for CO₂/CO hydrogenation under UV-vis excitation

其中, CoFe alloy/Al₂O₃在紫外可见光光照2 h后, CO₂转化率可以高达78.6%, 高碳烃化合物C₂₊的选择性首次达到35.2%。一系列对照实验和密度泛函理论进一步证明CoFe合金更有利于C-C键偶联, 进而实现高附加值碳烃化合物的生成。该工作首次报道了光驱动CO₂加氢制高碳烃, 为利用CO₂原料生产高附加值碳氢化合物提供了新的思路。相比CO₂, CO是重要的煤制油原料。通过对CO高温高压加氢可以实现对高碳烃等化合物的生产。该催化过程常用的催化剂有Ni, Co, Fe等金属基催化剂。如何实现温和条件的CO催化加氢过程依旧是一个挑战。2016年, Zhao等人^[29]以NiAl-LDH为前体, 通过高温还原制备了界面丰富的NiO_x/Ni异质结构, 在可见光下驱动CO加氢, 成功实现了C-C偶联。该异质结构中NiO_x层和Ni纳米颗粒之间丰富的界面, 改变了NiO_x/Ni纳米结构的电子环境, 调变了CO氢化过程中间CH₂*物种的吸附路径, 进一步促进了催化剂表面的C-C偶联, 促进了可见光催化费托反应制备高级烃类。受该工作的启发, Co基催化剂也具有类似的特性, 经水热法合成的ZnCoAl-LDH^[30], 可以高温可控还原为Co₃O₄修饰的Co纳米颗粒, 该Co基异质催化体系在光热条件下, 实现了低碳烯烃的首次制备(图8(b))。通过结构表征和DFT理论计算发现氧修饰的Co颗粒调控了纳米结构的电子环境, 该独特的结构更有利于CO的活化,

同时抑制了烯烃的进一步加氢作用。近期张铁锐课题组、马丁课题组和温晓东课题组^[31]合作, 采用双滴法合成了ZnFeAl-LDH, 并将其可控还原为FeO_x/Fe纳米催化剂, 研究发现表面的FeO_x层和Fe纳米颗粒间丰富的界面, 改变了催化剂的电子微环境, 500 °C还原的催化剂抑制CO₂生成, 且更有利于烯烃的生成(图8(c))。通过调控LDH不同金属种类以及还原温度, 可控制备得到界面可调的异质催化剂。在光驱动可控活化C=O方面, 利用LDH金属组成可调的特点, CoFe合金结构和金属/氧化物纳米异质结构(Ni/NiO_x, Co/Co₃O₄和Fe/FeO_x)可有效调控C-C键的耦合, 从而实现高附加值碳烃化合物的催化合成。

5.3 光催化活化N≡N键

氮元素是组成生物体的基本元素之一, 生物体内的蛋白质、核酸等的合成都需要氮元素, 虽然N₂在空气中所占比例高达78%, 但N-N三键极其稳定, 不能被生物直接利用, 而植物生长所需的氮肥(如尿素等)都需要以氨为原料。目前, 工业合成氨仍采用传统的Haber-Bosch法, 该法主要利用Fe基催化剂, 在极其苛刻的反应条件下(15~25 MPa, 300~500 °C)将N₂还原为NH₃, 该反应消耗大量的能源(占全球能源的1%~2%), 而不可避免地造成CO₂的大量排放。因此, 开发一种绿色可持续的固氮方法十分必要, 光催

化被认为是未来发展可再生能源的最佳途径之一^[51]。在前期的研究中,发现水滑石在光分解水、还原CO₂及C-C偶联等方面有着优越的可调控性。作为和CO₂一样稳定的分子,N₂的活化和CO₂活化之间可能有着类似的规律。2017年,张铁锐课题组^[20]利用简单的共沉淀法,成功合成了一系列的超薄纳米催化剂M^{II}M^{III}-LDHs(M^{II}=Mg, Zn, Ni, Cu; M^{III}=Al, Cr),并成功实现了可见光催化N₂和水合成NH₃。研究表明,超薄LDHs丰富的氧缺陷及扭曲的结构,增强了对N₂的吸附和光生电子从LDHs转移到N₂,从而促进了NH₃的合成,特别是CuCr-LDH在500 nm的量子产率仍能达到0.10%,该工作为常温常压可见光催化合成NH₃提供了新路径。

5.4 光催化处理有机污染物

LDHs除了可以活化CO₂, N₂等这些十分稳定的小分子外,还可光催化降解有机污染物,诸如罗丹明、甲基蓝、甲基橙等^[52,53]。2012年,Wei课题组^[54,55]通过电泳沉积法在铜箔上成功制备了定向生长的CuCr-LDH薄膜,该材料具有多孔结构、比表面积大、在可见光区域(>400 nm)有较强吸收等特性。通过改变电泳电压,可以精确地调节CuCr-LDH薄膜的厚度。厚度为16.5 μm的薄膜对降解2,4,6-三氯苯酚、磺酰罗丹明B和刚果红等污染物具有良好的光催化性能,且表现出优异的可循环性,在多次回收使用后依然能保持90%以上的转化率。基于LDHs的独特结构,通过在层板中引入不同金属离子,调节LDHs的能带结构,可以有效调控其氧化/还原能力,实现有机污染物的部分氧化/还原,乃至全氧化为CO₂,为实现完全降解有机污染物提供了一个催化剂平台。

综上所述,利用LDHs主体层板元素相互高分散、晶粒尺寸和层板厚度可控、自身在结构转变过程中具有拓扑转变的特性等结构特点,构筑了一系列LDHs基及LDHs为前体的催化材料。通过调变LDHs纳米片主体层板元素种类及比例,调节其能带和缺陷位,进而实现水滑石及其焙烧产物对光谱吸收能力以及价带位置调整的目的,同时其丰富的缺

陷位会提供大量的催化活性位点,有助于提高光生载流子利用率。利用LDHs纳米片层板堆叠数和粒径大小可控的特点,可以合成不同大小和厚度的水滑石纳米片,可以精准控制氧缺陷的浓度。以组成以及结构形貌可控的LDHs纳米片为光催化剂前体,经过高温煅烧过程后可实现对界面结构的调控进而优化活性位点数量,达到高效活化反应物的目的。通过LDHs多尺度结构的精准调控,目前已经实现了H₂O分子中O-H键、CO₂分子中C=O键以及N₂分子中N≡N的选择性催化活化和有机污染物的高效降解(表S1)^[56]。

6 结论和展望

研究人员通过调控LDHs的晶粒尺寸、层板厚度、合成方法等,对LDHs微观精细结构、介观异质界面结构、高分散催化剂分散特性、不同缺陷种类浓度以及晶体结构扭曲畸变等调变,从而达到对LDHs缺陷结构、能带结构以及光生载流子分离传输效率的优化调控。这些LDHs往往具有较大的比表面积、较多的活性位点、较为丰富的缺陷结构以及经过拓扑转变制备异质结构,这种丰富多样的可调变特性,使得LDHs基纳米材料在光驱动还原CO₂, CO加氢制高碳烃、合成氨以及有机污染物处理等方面展示了强大的生命力,从而为工业上实现光催化高效转化提供思路。

然而,目前LDHs基光催化材料还存在如下问题:在合成方面,更小尺寸(<1.5 nm)以及更大尺寸(可供测试单晶衍射)的水滑石还有待突破;缺乏先进的表征技术手段来准确表征结构调变过程中活性位的产生和演变规律(例如不同的缺陷和异质结界面的变化),如原位监测催化剂和反应物的相互作用方式及构效关系,揭示可能的催化反应机理并用于指导催化剂的设计和制备等。在催化应用方面,研究者仍面临着诸如:如何利用LDHs将CO₂还原直接得到高碳烃;如何提高LDHs光催化合成氨的量子产率等挑战。相信在未来,以水滑石为主体的应用领域会逐步拓宽,不同晶粒尺寸、层板厚度、缺陷类型、电子结构的LDHs会受到更加广泛的关注和研究。

参考文献

- 1 Yang N, Yu A B, Li J H. Preface to multiscale structures and systems in process engineering special issue. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 11225-11227

- 2 Li J H. Exploring the logic and landscape of the knowledge system: Multilevel structures, each multiscaled with complexity at the mesoscale. *Engineering*, 2016, 2: 276–285
- 3 Sideris P J, Nielsen U G, Gan Z, et al. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy. *Science*, 2008, 321: 113–117
- 4 Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chem*, 2013, 15: 2026–2042
- 5 Fan G L, Li F, Evans D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 6 Feng J T, He Y F, Liu Y N, et al. Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: General functionality and promising application prospects. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5291–5319
- 7 Markov L, Petrov K. Topotactic preparation of copper-cobalt oxide spinels by thermal decomposition of double-layered oxide hydroxide nitrate mixed crystals. *Solid State Ionics*, 1990, 39: 187–193
- 8 Xiang X, Xie L S, Li Z W, et al. Ternary MgO/ZnO/In₂O₃ heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity. *Chem Eng J*, 2013, 221: 222–229
- 9 Ma R Z, Liu Z P, Li L, et al. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: A method to obtain positively charged nanosheets. *J Mater Chem B*, 2006, 16: 3809–3813
- 10 Yu J F, Wang Q, O'Hare D, et al. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 5950–5974
- 11 Zhao Y F, Jia X D, Waterhouse G I N, et al. Layered double hydroxide nanostructured photocatalysts for renewable energy production. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501974–1501993
- 12 Yin H J, Tang Z Y. Ultrathin two-dimensional layered metal hydroxides: An emerging platform for advanced catalysis, energy conversion and storage. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4873–4891
- 13 Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 14 Zhao Y F, Chen P Y, Zhang B S, et al. Highly dispersed TiO₆ units in a layered double hydroxide for water splitting. *Chem Eur J*, 2012, 18: 11949–11958
- 15 Zhao Y F, Wang C J, Gao W, et al. Synthesis and antimicrobial activity of ZnTi-layered double hydroxide nanosheets. *J Mater Chem B*, 2013, 1: 5988–5994
- 16 Zhao Y F, Li B, Wang Q, et al. NiTi-layered double hydroxides nanosheets as efficient photocatalysts for oxygen evolution from water using visible light. *Chem Sci*, 2014, 5: 951–958
- 17 Zhao Y F, Wang Q, Bian T, et al. Ni³⁺ doped monolayer layered double hydroxide nanosheets as efficient electrodes for supercapacitors. *Nanoscale*, 2015, 7: 7168–7173
- 18 Zhao Y F, Zhang X, Jia X D, et al. Sub-3 nm ultrafine monolayer layered double hydroxide nanosheets for electrochemical water oxidation. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703585–17035912
- 19 Sun Z H, Liu Q H, Yao T, et al. X-ray absorption fine structure spectroscopy in nanomaterials. *Sci China Mater*, 2015, 58: 313–341
- 20 Zhao Y F, Zhao Y X, Waterhouse G I N, et al. Layered-double-hydroxide nanosheets as efficient visible-light-driven photocatalysts for dinitrogen fixation. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703828–1703837
- 21 Zhao Y F, Chen G B, Bian T, et al. Defect-rich ultrathin ZnAl-layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO₂ to CO with water. *Adv Mater*, 2015, 27: 7824–7831
- 22 Zhao Y F, Jia X D, Chen G B, et al. Ultrafine NiO nanosheets stabilized by TiO₂ from monolayer NiTi-LDH precursors: An active water oxidation electrocatalyst. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6517–6524
- 23 Zhao X F, Zhang Y C, Xu S L, et al. Oriented CoFe₂O₄/CoO nanocomposite films from layered double hydroxide precursor films by calcination: Ferromagnetic nanoparticles embedded in an antiferromagnetic matrix for beating the superparamagnetic limit. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 5288–5294
- 24 Zhao X F, Zhang F Z, Xu S L, et al. From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition: Transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. *Chem Mater*, 2010, 22: 3933–3942
- 25 He S, Zhang S T, Lu J, et al. Enhancement of visible light photocatalysis by grafting ZnO nanoplatelets with exposed (0001) facets onto a hierarchical substrate. *Chem Commun*, 2011, 47: 10797–10799
- 26 Xu Y Q, Wang Z L, Tan L, et al. Interface engineering of high-energy faceted Co₃O₄/ZnO heterostructured catalysts derived from layered double hydroxide nanosheets. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 5259–5267
- 27 Xu Y Q, Wang Z L, Tan L, et al. Fine tuning the heterostructured interfaces by topological transformation of layered double hydroxide

- nanosheets. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 10411–10420
- 28 Zhang L, Li F, Xiang X, et al. Ni-based supported catalysts from layered double hydroxides: Tunable microstructure and controlled property for the synthesis of carbon nanotubes. *Chem Eng J*, 2009, 155: 474–482
 - 29 Zhao Y F, Zhao B, Liu J J, et al. Oxide-modified nickel photocatalysts for the production of hydrocarbons in visible light. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4215–4219
 - 30 Li Z H, Liu J J, Zhao Y F, et al. Co-based catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for the photothermal production of light olefins. *Adv Mater*, 2018, 1800527–1800534
 - 31 Zhao Y F, Li Z H, Li M Z, et al. Reductive transformation of layered-double-hydroxide nanosheets to Fe-based heterostructures for efficient visible-light photocatalytic hydrogenation of CO. *Adv Mater*, 2018, 1803127–1803133
 - 32 Gao W, Zhao Y F, Chen H R, et al. Core-shell Cu@CuCo-alloy/Al₂O₃ catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas. *Green Chem*, 2015, 17: 1525–1534
 - 33 Chen G B, Gao R, Zhao Y F, et al. Alumina-supported CoFe alloy catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for efficient photothermal CO₂ hydrogenation to hydrocarbons. *Adv Mater*, 2017, 30: 1704663–1704670
 - 34 Jia X D, Zhao Y F, Chen G B, et al. Ni₃FeN nanoparticles derived from ultrathin NiFe-layered double hydroxide nanosheets: An efficient overall water splitting electrocatalyst. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502585–1502590
 - 35 Liu B, Zhao Y F, Peng H Q, et al. Nickel-cobalt diselenide 3D mesoporous nanosheet networks supported on Ni foam: An all-pH highly efficient integrated electrocatalyst for hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606521–1606527
 - 36 Zhao Y, Wei M, Lu J, et al. Biotemplated hierarchical nanostructure of layered double hydroxides with improved photocatalysis performance. *ACS Nano*, 2009, 3: 4009–4016
 - 37 He S, Zhao Y F, Wei M, et al. Preparation of oriented layered double hydroxide film using electrophoretic deposition and its application in water treatment. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 2800–2806
 - 38 He S, Zhao Y F, Wei M, et al. Fabrication of hierarchical layered double hydroxide framework on aluminum foam as a structured adsorbent for water treatment. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 51: 285–291
 - 39 Yao L H, Wei D, Ni Y M, et al. Surface localization of CdZnS quantum dots onto 2D g-C₃N₄ ultrathin microribbons: highly efficient visible light-induced H₂-generation. *Nano Energy*, 2016, 26: 248–256
 - 40 Zhang M W, Luo Z S, Zhou M, et al. Ni-Co layered double hydroxides cocatalyst for sustainable oxygen photosynthesis. *Appl Catal B Environ*, 2017, 210: 454–461
 - 41 Silva C G, Bouizi Y S, Fornés V, et al. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13833–13839
 - 42 Gunjekar J L, Kim T W, Kim H N, et al. Mesoporous layer-by-layer ordered nanohybrids of layered double hydroxide and layered metal oxide: Highly active visible light photocatalysts with improved chemical stability. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14998–15007
 - 43 Gunjekar J L, Kim I Y, Lee J M, et al. Self-assembly of layered double hydroxide 2D nanoplates with graphene nanosheets: An effective way to improve the photocatalytic activity of 2D nanostructured materials for visible light-induced O₂ generation. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1008–1017
 - 44 Yao L H, Wei D, Yan D P, et al. ZnCr layered double hydroxide (LDH) nanosheets assisted formation of hierarchical flower-like CdZnS@LDH microstructures with improved visible-light-driven H₂ production. *Chem Asian J*, 2015, 10: 630–636
 - 45 Shao M F, Ning F Y, Wei M, et al. Hierarchical nanowire arrays based on ZnO core-layered double hydroxide shell for largely enhanced photoelectrochemical water splitting. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 580–586
 - 46 Ahmed N, Morikawa M, Izumi Y. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts. *Catal Today*, 2012, 185: 263–269
 - 47 Teramura K, Iguchi S, Mizuno Y, et al. Photocatalytic conversion of CO₂ in water over layered double hydroxides. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8008–8011
 - 48 Iguchi S, Hasegawa Y, Teramura K, et al. Preparation of transition metal-containing layered double hydroxides and application to the photocatalytic conversion of CO₂ in water. *J CO₂ Util*, 2016, 15: 6–14
 - 49 Tonda S, Kumar S, Bhardwaj M, et al. g-C₃N₄/NiAl-LDH 2D/2D hybrid heterojunction for high-performance photocatalytic reduction of CO₂ into renewable fuels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 2667–2678
 - 50 Lv M, Liu H. Photocatalytic property and structural stability of CuAl-based layered double hydroxides. *J Solid State Chem*, 2015, 227: 232–238
 - 51 Li H, Shang J, Ai Z H, et al. Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} facets. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6393–6399
 - 52 Liu X, Zhao X F, Zhu Y, et al. Experimental and theoretical investigation into the elimination of organic pollutants from solution by layered double hydroxides. *Appl Catal B Environ*, 2013, 140-141: 241–248

- 53 Shao M F, Han J B, Wei M, et al. The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. *Chem Eng J*, 2011, 168: 519–524
 - 54 Tian L, Zhao Y F, He S, et al. Immobilized Cu-Cr layered double hydroxide films with visible-light responsive photocatalysis for organic pollutants. *Chem Eng J*, 2012, 184: 261–267
 - 55 Zhao Y F, Zhang S T, Li B, et al. A family of visible-light responsive photocatalysts obtained by dispersing CrO_6 octahedra into a hydrotalcite matrix. *Chem Eur J*, 2011, 17: 13175–13181
 - 56 Shao M F, Wei M, Evans D G, et al. Layered double hydroxide materials in photocatalysis. In: Yan D, Wei M, eds. *Photofunctional Layered Materials*. Cham: Springer, 2015. 166: 105–136
-

补充材料

图 S1 CuCr-LDH 的结构示意图和结构表征

图 S2 ZnAl-LDH 的结构示意图和表征

图 S3 NiAl-MMO 和 Ni_x 的原位 XRD, UV/Vis 光谱, XANES 和 EXAFS 谱以及原位 XPS 图谱

表 S1 LDHs 及 LDHs 为前体的太阳能驱动催化材料在多种催化反应中的应用

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “水滑石多尺度结构精准调控及其光驱动催化应用研究”

Multiscale structural modulation of layered double hydroxide nanosheets and their application in solar-driven catalysis

Yanqi Xu¹, Ling Tan¹, Zelin Wang¹, Xiaojie Hao¹, Jikang Wang¹, Yufei Zhao^{1*} & Yu-Fei Song^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

² Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing 100029, China

* Corresponding authors, E-mail: zhaoyufei@mail.buct.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

Due to the high photocatalytic efficiency in activating chemical bonding under mild reaction conditions, photocatalysis has been acted as a green and promising technology. However, how to improve the quantum efficiency and solar energy utilization to further enhance the photocatalytic performance remains a challenge, and it is highly desirable to rational synthesize photocatalyst with suitable energy band structure, and efficient active sites.

Layered double hydroxides (LDHs) is a kind of two-dimensional materials, with molecular formula $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. The layered structure of LDHs is similar to brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which is connected by the octahedral MO_6 sites. The substitution of divalent metal cations (M^{2+}) with trivalent metal cations (M^{3+}) makes the layers positively charged, in which M^{2+} , M^{3+} can be as one or more of the elements such as Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, etc. M^{2+} , M^{3+} ions alternately arrange in the main layers at a high atomic level to form the planar structure (a , b axis direction), and the alternation of the positively charged layers and the negatively charged anionic layers (c axis direction) constitute the three-dimensional structure of LDHs. There are many unique structural characteristic of LDHs, such as the high dispersion of the metal elements in the layers, the controllable particle size and thickness, topological transformation and so on. The above properties have provide LDH as photocatalysts as the followings reason. Firstly, the metal elements of LDHs are arranged in an alternating order at the atomic level with flexible compositions (such as Fe, Co, Ni, Ti, etc.), and can be directly used as photocatalysts due to the tunable band gap. Secondly, the topological transformation property can turn LDH materials into heterogeneous mixed metal oxides or highly supported metal-containing catalysts, which are not easily agglomerated even under reaction condition. Thirdly, based on the tunable particle size and thickness of LDHs, it is possible to adjust the morphology of LDHs into nanoscale, which can fully expose the active sites and enhance the catalytic performance. Based on the abundant adjustable properties of LDHs, the following structures can be well optimized, such as their composition, particle sizes, defects, abundant interfaces, the high dispersion characteristics, and tunable energy band structures, etc. by using LDHs as catalysts for the potential enhanced catalytic efficiency.

In this review, in order to activate H–O, C=O, $\text{N}\equiv\text{N}$ and C–C bonds under mild condition, a series of LDH-based photocatalysts have been finely synthesized (like NiTi-LDH nanosheets, ZnAl-LDH, CoFe alloy derived from LDH, Co/Fe-hetrostructure derived from LDH, Cr-containing LDH, etc.), and widely applied in solar-driven water splitting, CO_2 reduction, CO hydrogenation to high carbon hydrocarbons, ammonia synthesis, degradation and so on. Collectively, with the multiscale structural regulation of the microstructure, mesoscopic interfacial structure and highly dispersed metal-supported structure, the following properties such as the band gap, defect and the interface of LDH-based photocatalysts can be well modulated, and the solar-driven catalytic performance are demonstrated to be comprehensively facilitated. Furthermore, the relationship among the preparation, structure and catalysis has been well discussed, which will provide a strategy for the rational design of efficient photocatalysts.

layered double hydroxides, multiscale structural regulation, defect, interface, photocatalysis, photothermal catalysis

doi: 10.1360/N972018-00839