

类水滑石拓扑转变材料在光、电能源催化中的应用

段 驰^{1,2}, 李振华¹, 施 润¹, 张铁锐^{1,2}

(1. 中国科学院理化技术研究所光化学转化与光电材料重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学材料科学与光电工程研究中心, 北京 100049)

摘 要: 近年来, 有关类水滑石拓扑转变材料在光、电催化领域如产氢、C1 化学转化等方面的研究被广泛报道。研究表明, 在不同的煅烧温度、气氛等拓扑转变条件下处理类水滑石, 不仅可以提高活性位的分散程度, 而且可以实现催化剂物相组成、特定晶面和界面结构的调控。该材料在多种能源催化转化利用中呈现出优越的性能。本文介绍了类水滑石拓扑转变的过程及机制, 并分别从光催化、电催化 2 个方面综述类水滑石拓扑转变材料在能源催化领域的研究进展。

关键词: 类水滑石; 拓扑转变; 光催化; 电催化

中图分类号: O643.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1410-12

网络出版时间: 2022-04-01



Applications of Layered Double Hydroxides Topological Transformation Materials in Energy Photocatalysis and Electrocatalysis

DUAN Chi^{1,2}, LI Zhenhua¹, SHI Run¹, ZHANG Tierui^{1,2}

(1. Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In recent years, research concerning layered double hydroxides (LDHs) topological transformation materials in the field of photocatalysis and electrocatalysis, such as hydrogen production, and chemical transformation of C1 species, has been widely reported. Research shows that not only the dispersion of active site can be improved, but also phase composition, specific crystal plane and interface structure can be regulated by selecting different calcination temperature, atmosphere and other topological transformation conditions. This kind of materials thus exhibits superior performance in catalytic conversion and utilization of various energy sources. In this review, we will introduce the process and mechanism of LDHs topological transformation, and then review the research progress of LDHs topological transformation materials in energy catalysis from the aspects of photocatalysis and electrocatalysis.

Keywords: layered double hydroxides; topotactic transformation; photocatalysis; electrocatalysis

能源是人类赖以生存的基本保障。自第二次工业革命后, 能源的催化转化在人类生产生活中一直占据着举足轻重的地位。例如, Haber-Bosch 热催化法实现了人工合成氨^[1-3], 化肥因此得以规模化生产; 传统热催化费托合成过程提供了现代生产所需的众多化工原料^[4-7]。然而面对严峻的能源危机,

以及当前“碳达峰, 碳中和”的双碳大背景下, 如何开发利用清洁的可再生能源将变得尤为重要。光催化^[8-10]和电催化^[11-13]因其清洁、可再生且无二次污染, 在能源催化中占据了重要地位, 受到广泛关注。

催化材料是催化反应的重要组成部分之一。多年来, 研究者们发现并报道了众多催化材料, 其中, 类水滑

收稿日期: 2021-12-30。 修订日期: 2022-03-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51825205, 52120105002, 51772305, 21902168); 中国博士后基金(2021M703288)。

第一作者: 段 驰(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李振华(1991—), 男, 博士, 助理研究员。

张铁锐(1976—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-12-30. Revised date: 2022-03-18.

First author: DUAN Chi (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: duanchi21@mails.ucas.ac.cn

Correspondent author: LI Zhenhua (1991—), male, Ph.D., Research Assistant;
ZHANG Tierui (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lizhenhua@mail.ipc.ac.cn;

tierui@mail.ipc.ac.cn

石以其独特的插层结构、组成元素灵活可调以及拓扑转变等性质在催化^[14-18]、电磁^[19-21]、生物医药^[22-24]等领域得到广泛的应用。本文将对类水滑石及其拓扑转变过程进行介绍,并分别从光催化、电催化 2 个方面综述类水滑石拓扑转变材料在能源催化领域中的研究进展。

1 类水滑石简介

1.1 类水滑石的基本结构

类水滑石(LDHs)又称层状双金属氢氧化物,它包括主体层板和层间阴离子 2 个组成部分,化学式可写作: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, M^{2+} 通常为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等, M^{3+} 可为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} 等^[26-27], x 为高价金属阳离子占全部金属阳离子的摩尔比,一般介于 0.20~0.33^[25]。LDHs 主体层板由共用棱的 MO_6 八面体构成,其结构与水镁石相似。 M^{3+} 同晶取代一部分 M^{2+} 的位置,使得主层板带正电^[27]。 A^{n-} 插入相邻层板之间,用来与主层板的正电荷相平衡,一般为 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等^[28],所以 LDHs 的主体结构呈电中性。通常,层间还存在一些客体水分子。

类水滑石的合成方法主要包括共沉淀法^[27,29]、离子交换法^[30-31]、煅烧复原法^[32]、尿素法^[29,33]、水热法^[34]、原位生长法^[35]等几种。

1.2 类水滑石的性质

LDHs 主层板内的金属元素组成多样,并且 M^{2+} 和 M^{3+} 的比例可调。如图 1 所示,Rives 等^[36]的工作总结了能够形成 LDHs 的金属离子组合,其中横向为正二价或正一价金属离子,纵向为正三价金属离子。LDHs 层间阴离子具有可交换性,可采用共沉淀法或离子交换法进行调变^[27,29]。

	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Li
Al	√	√	√	√	√	√	√	√
Cr			√	√	√	√	√	
Fe	√	√	√		√	√	√	
Co		√	√	√				
Ni				√				
Ga	√	√	√	√	√	√	√	
Ln				√			√	
Ti			√					

图 1 LDHs 主层板金属离子组合^[36]

Fig. 1 Metal ion combination of layered double hydroxides (LDHs) main laminate^[36]

除了元素组成可调之外,LDHs 主层板内的 M^{2+} 、 M^{3+} 呈现原子级均匀有序分散。Sideris 等^[37]利用核磁

技术研究了 $MgAl$ -LDHs,发现 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的磁矩有序分布在 LDHs 主层板上。金属元素的高分散性使得 LDHs 内存在大量均匀分布的潜在金属活性位点。

LDHs 还具有“记忆效应”,即 LDHs 经过高温煅烧脱去羟基和层间客体水分子后生成的混合金属氧化物(MMO)在水中或含有层间阴离子的溶液中可再次水化,恢复为 LDHs 结构^[38]。

1.3 类水滑石的拓扑转变

拓扑转变在几何学中是指图形在几何变换中保持不变。比如将二维平面上的闭合曲线沿任意方向做拉伸变换,变换后曲线依然是闭合的。晶体学中的拓扑转变是指在反应前后,至少有一种晶体结构特征保持不变^[39-41]。Markov 等^[42]于 1990 年通过煅烧 $CuCo$ -LDHs 制备出 $Cu_zCo_{3-z}O_4$ 尖晶石结构($0 < z \leq 1$),研究发现 $Cu_zCo_{3-z}O_4$ 的(111)晶面与 $CuCo$ -LDHs 的(001)晶面原子分布相近,首次证实了 LDHs 在煅烧中发生了拓扑转变。

1.3.1 类水滑石拓扑转变机理 如图 2 所示,LDHs 煅烧过程随处理温度的升高通常被分为 5 个阶段:第 1 阶段,LDHs 失去物理吸附在表面的水分子;第 2 阶段,LDHs 脱去层间的客体水分子;第 3 阶段,LDHs 主层板开始坍塌,层间距缩小,这又会进一步加速层间水分子逸出;第 4 阶段,LDHs 主层板上的羟基脱去,LDHs 的层状结构随之逐渐彻底坍塌;第 5 阶段,LDHs 在更高温度下脱去层间剩余的所有客体水分子^[43-45]。在第 3、4、5 阶段,LDHs 主层板中的金属离子发生迁移,拓扑转变由此产生。

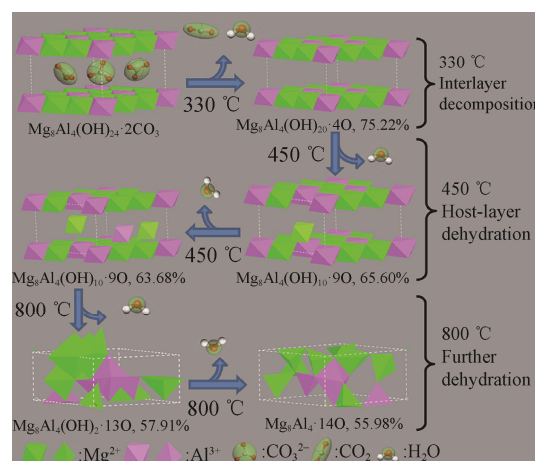


图 2 LDHs 热分解的 5 个步骤^[43]

Fig. 2 Five steps of LDHs thermal decomposition^[43]

研究表明影响 LDHs 拓扑转变的因素很多。以 $MgAl$ -LDHs 为例,如果煅烧温度介于 450~600 °C,煅烧只能得到结晶程度差的混合金属氧化物,此时煅烧产物仍具有“记忆效应”;当煅烧温度达到 750 °C 以

上,混合金属氧化物转变为尖晶石型 $A^{\text{II}}B^{\text{III}}_2O_4$ [46]。在 LDHs 中,金属离子均为八面体配位,而尖晶石结构中的 $M-O$ 除了八面体配位外,还存在四面体配位。由 LDHs 转变为尖晶石需经过主层板 $M-O$ 形式的重新调整与分配,在该过程中,LDHs 主层板金属离子发生剧烈的迁移,并且无法通过“记忆效应”水化复原。尖晶石结构中 $B^{\text{III}}/A^{\text{II}}=2$,而 LDHs 中 $M^{\text{III}}/M^{\text{II}}=0.20\sim 0.33$,也就是说,以 LDHs 为前体通过热致拓扑转变合成尖晶石 M^{III} 的量不足且 M^{II} 过量,这不利于 LDHs 向尖晶石的转变。基于此,如果 M^{II} 在煅烧过程中能够氧化至正三价,使 $M^{\text{III}}/M^{\text{II}}$ 更接近尖晶石结构中的比例,转变所需温度就可能大大降低 [47]。这在 Thomas 等 [32]、Arco 等 [48]、Chellam 等 [49] 对含有 Co^{2+} , Fe^{2+} 的 LDHs 热转变过程的研究中得到了证实。除了温度外,LDHs 主层板金属成分和 2 种价态金属的相对含量对 LDHs 拓扑转变过程也都有影响,从而导致拓扑转变产物可能是尖晶石、氧化物/尖晶石或一般的混合金属氧化物 [50–52]。

1.3.2 类水滑石拓扑转变材料作为催化剂的优点 LDHs 主体层板中金属元素具有均匀分散的特性,在经过热致拓扑转变后所得产物在其特定晶面上仍能保持均匀分散的特性。因此,借助 LDHs 的热致拓扑转变可以得到活性位分散度高的高活性催化剂 [53]。除此之外类水滑石拓扑转变材料还具有以下优点:

首先,可在煅烧 LDHs 时设置氧化或还原氛围得到相应的拓扑转变材料。常用的方法是將 LDHs 置于 H_2 氛围中煅烧,主体层板中的一种或多种金属离子被还原为金属纳米颗粒负载于氧化物基底上,由此制备出氧化物负载的金属/合金型催化材料。

其次,通过改变煅烧温度可以调控拓扑转变所得 MMO 的物相组成及不同物相间的界面结构。这种特殊的界面结构有利于电子通过,促进界面处的电子传递,可以有效抑制光催化过程中光生载流子的复合 [54–55]。此外,LDHs 拓扑转变还会造成材料形貌的改变 [56] 以及特定晶面的暴露 [51, 57–59], 这为调控催化剂活性和选择性提供了基础。以下,将从光催化和电催化 2 个方面分别介绍 LDHs 拓扑转变材料在能源催化中的应用。

2 类水滑石拓扑转变材料在光催化中的应用

2.1 光催化分解水产氢

近年来,大量研究通过掺杂 [60–61]、复合 [62–63]、

构筑缺陷 [64–65] 等传统方式调节 LDHs 本体以优化其光催化分解水产氢性能。相比之下,LDHs 拓扑转变材料因其存在丰富的异质界面结构,逐渐成为了光催化产氢领域的研究热点。

Nayak 等 [66] 对 $MgCr-NO_3^-$ -LDHs 进行 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理合成了多孔且具有高比表面积的 $MgCr_2O_4/MgO$ 催化剂。研究表明, MgO 与 $MgCr_2O_4$ 形成了 $n-n$ 型异质结。经过 $MgCr_2O_4$ 与 MgO 间的电荷传输界面, $MgCr_2O_4$ 吸收可见光激发至导带(CB)的电子进一步转移至 MgO 的 CB,有效促进了光生载流子的分离。此外, MgO 中的氧空位(V_O)也被引入 $MgCr_2O_4/MgO$,发挥着富集电子的作用,因此光生电子空穴对的复合得到有效抑制。实验结果表明,当 LDHs 前体中 Mg 与 Cr 的摩尔比为 3:1 时,以 10%(质量分数)的甲醇作为牺牲剂, $MgCr_2O_4/MgO$ 光催化分解水产氢速率达 $840\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,是相同反应条件下 $MgCr_2O_4$ 产氢速率的 2 倍。该研究团队还将由 $ZnFe$ -LDHs 拓扑转变得到的 $ZnFe_2O_4$ 与其他富含缺陷的材料进行复合,设计出三元活性体系以优化其光催化产氢性能。他们分别构筑了 $V_O-WO_{3-x}/ZnFe_2O_4$ 体系 [67] 和 B-还原氧化石墨烯(rGO)/ $ZnFe_2O_4$ 体系 [68],两者均形成了 Z 型异质结,其中 $V_O-WO_{3-x}/ZnFe_2O_4$ 中的 V_O 引入了缺陷束缚态,抑制了载流子复合。而 B- $rGO/ZnFe_2O_4$ 中的 B 掺杂尽管没有单独发挥作用,但体系的聚吡咯基底在合成期间得以均匀分散在 B- rGO 上,最终作为电子供体与异质结相偶联。结果表明, $V_O-WO_{3-x}/ZnFe_2O_4$ 体系和 B- $rGO/ZnFe_2O_4$ 体系的光催化产氢速率较 $ZnFe_2O_4$ 均有一定提升,分别是 $ZnFe_2O_4$ 的 1.4 倍和 1.3 倍。

除了直接利用 LDHs 拓扑转变构筑 MMO 异质结,还有研究者通过 LDHs 拓扑转变构筑了硫化物光催化材料的异质结结构。Shi 等 [69] 在 $CuZnCdAl$ -LDHs 的水热拓扑转变中同步进行了硫化处理,得到具有原子级别 2D/2D 平面接触的 $Cu_2S/Zn_{0.67}Cd_{0.33}S$ (CZCS) 纳米片异质结。这种直接的 Z 型异质结结构有效促进了光生电子空穴对的分离,材料的光响应范围也得到扩展。该工作另辟蹊径,为 $Zn_xCd_{1-x}S$ 固溶体光催化材料的改性提供了一种新思路。

2.2 光/光热催化 Fischer-Tropsch 合成

Fischer-Tropsch 合成(FTS)是一类传统的热催化反应,通常需要在高温、高压的条件下驱动。传统的 FTS 反应过程往往伴随着大量的能量消耗 [70–71],因此寻求一种清洁的转化路径一直是研究人员们追求的目标。太阳能由于其“取之不尽,用之不竭”等优点被广泛地应用在各个催化领域。

最近, Zhao 等^[72]利用 NiAl-LDHs 前体, 首先在 500 °C 煅烧得到 NiAl-MMO, 随后在 500~600 °C CH_2 氛围中还原处理得到不同物相的负载型催化剂 Ni- x (x 代表还原温度), 在光照条件下实现 FTS 到 C_{2+} 的高效转化。详细的表征结果证明, 随着还原温度的升高, Ni 的物相逐渐由 NiO_x 向单质 Ni 转变, 其中 525 °C 还原得到的 Ni-525 在紫外-可见光照射下 CO 的转化率可达 27.7%, C_{2+} 的选择性可达 60.1%。在可见光反应条件下, Ni-525 依然具有良好的催化活性和 C_{2+} 选择性。通过理论计算进一步证明了 NiO_x/Ni 相比于单质 Ni 可以抑制 CH_4 的生成 (图 3a), 相反可以促进中间体—CH 的碳碳偶联能力, 从而生成高选择性的 C_{2+} 产物 (图 3b)。相似地, 他们还利用 CoAl-LDHs 的拓扑转变效应实现了光照条件下 CO 到 C_{2+} 的高活性、高选择性转化^[73]。

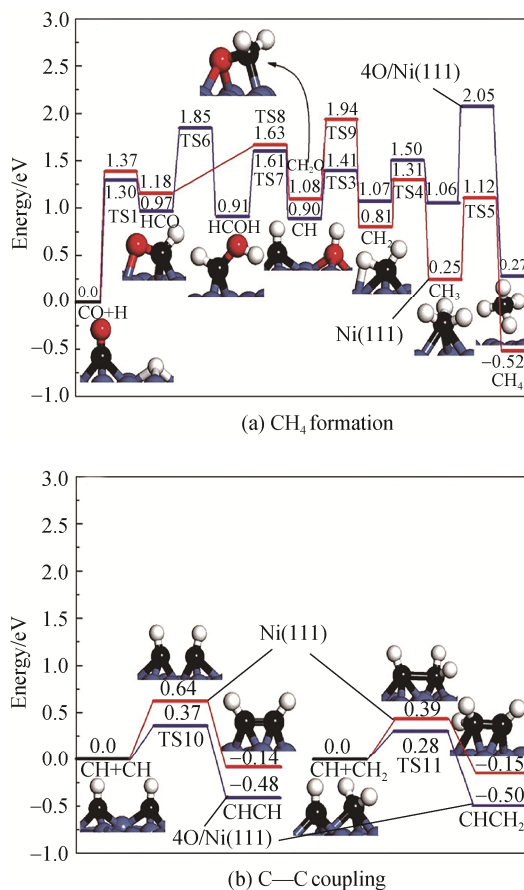
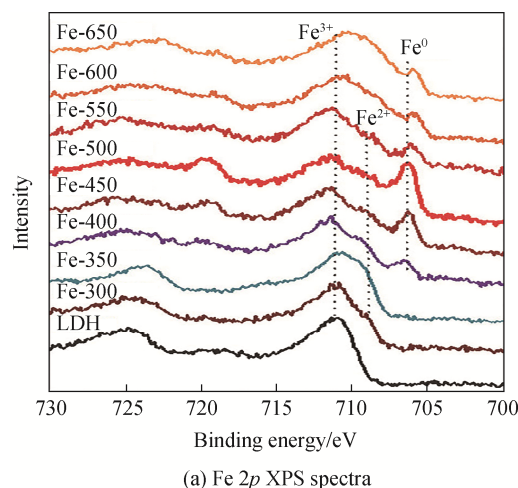


图 3 合成气在 Ni(111)和 4O/Ni(111)上的 CH_4 生成和 C—C 偶联路径能垒图^[72]

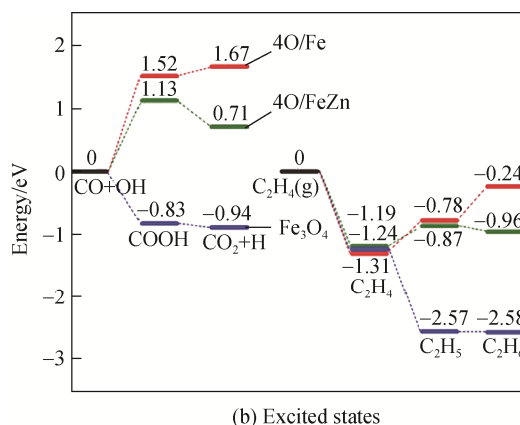
Fig. 3 Potential-energy profile of the most possible reaction paths for syngas conversion on Ni(111) and 4O/Ni(111): CH_4 formation and C—C coupling^[72]

低碳烯烃作为另一种重要的化工原料, 它的制备同样具有重要意义。基于此, Li 等^[74]利用 ZnCoAl-LDHs 在 H_2 气氛中拓扑转变得到了金属/氧化物界面

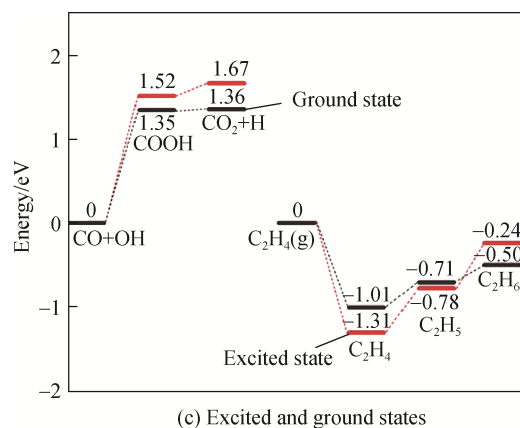
结构型催化剂, 在紫外-可见光条件下实现了 FTS 制备低碳烯烃。为了进一步降低催化剂的成本, Zhao 等^[75]将 Co 替换为廉价的 Fe, 利用 ZnFeAl-LDHs 的拓扑转变效应实现了光照条件下 CO 到低碳烯烃的制备。实验结果表明, 随着还原温度升高, 材料中 Fe^0 与 FeO_x 的含量比先增加后降低 (图 4a)。随后, 他们



(a) Fe 2p XPS spectra



(b) Excited states



(c) Excited and ground states

图 4 Fe 基催化剂的 XPS 谱和 Fe_3O_4 、4O/Fe 和 4O/FeZn 分别对应的 CO_2 生成和 C_2H_4 加氢能垒谱^[75]

Fig. 4 XPS spectra of Fe-based catalysts and potential energy profiles for CO_2 formation and C_2H_4 hydrogenation on Fe_3O_4 , 4O/Fe, and 4O/FeZn^[75]

考察了其在紫外–可见光条件下的 FTS 性能,发现随着单质 Fe 的含量增加,生成的产物中烯烃选择性也随之升高,但是当还原温度达到 600 °C 以上,原本作为载体不发挥催化作用的 ZnO 也被还原,与 Fe 形成合金相从而削弱了金属 Fe 对选择性的贡献。作者进一步通过理论计算表明相比于 Fe_3O_4 和 FeZn , FeO_x/Fe 可以抑制乙烯的进一步加氢从而得到较高选择性的低碳烯烃(图 4b); 作者又进一步通过理论计算比较了 FeO_x/Fe 在基态和激发态条件下生成副产物 CO_2 和 C_2H_4 的加氢能垒,结果表明激发态条件下可以抑制 CO_2 的生成,同时可以抑制 C_2H_4 的进一步加氢(图 4c)。

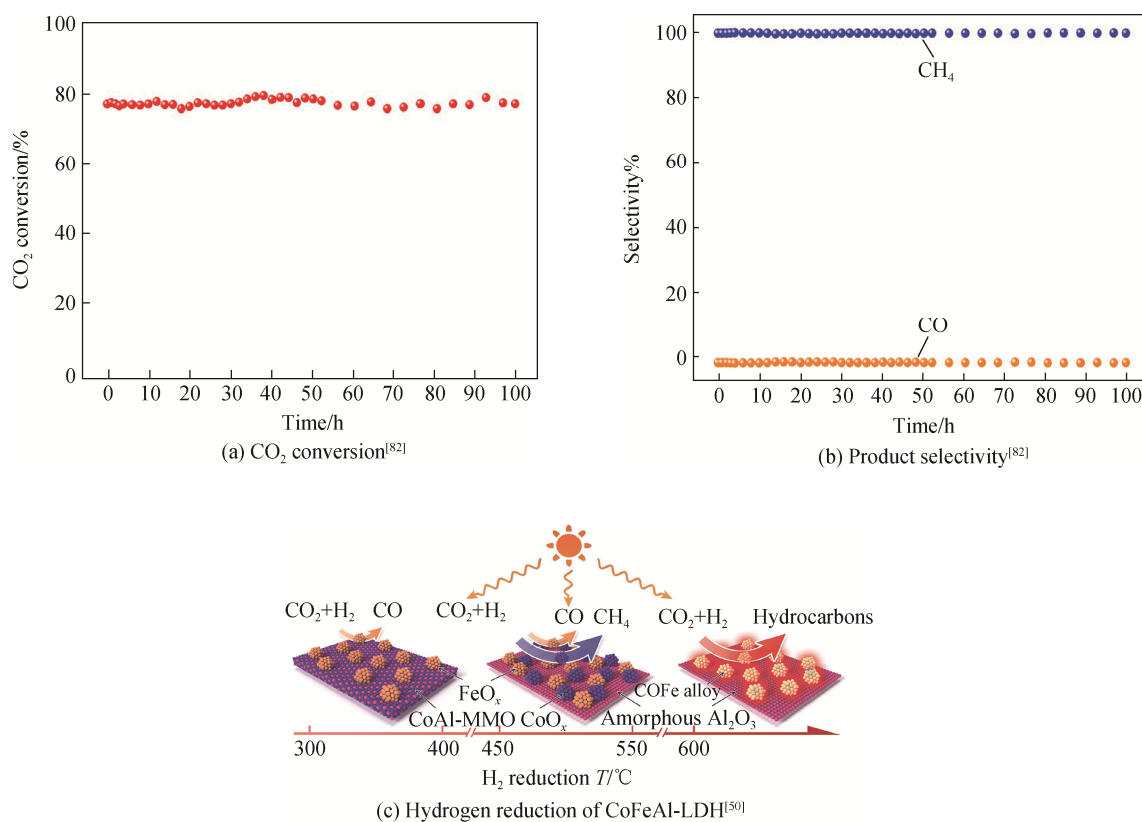
2.3 光/光热催化 CO_2 加氢

CO_2 加氢又叫类费托合成,传统的 CO_2 加氢同样需要高温、高压的反应条件,能耗较大。近年来,研究者们利用清洁的太阳能来驱动该反应,成功实现了 CO_2 到 CO ^[76–77], CH_4 ^[78], CH_3OH ^[79–80] 甚至 C_{2+} ^[81] 产物的高效转化。

最近, Li 等^[82]利用 NiAl-LDH 在高温条件下还原拓扑转变得得到 Ni/ Al_2O_3 负载型纳米催化剂在紫外–可见–近红外光照条件下实现了 CO_2 加氢到 CH_4 的高效转化, CH_4 的生成速率可达 278.8 mmol/(g·h),

接近 100% 的 CH_4 选择性。作者进一步在流动相条件下考察其催化稳定性,结果表明,该催化剂在 100 h 内仍能保持较高的 CO_2 转化率(图 5a)和 CH_4 选择性(图 5b)。为了进一步提高产物的附加值, Chen 等^[50]设计了一种 CoFe 合金型纳米催化剂,首次利用 CoFeAl-LDH 的拓扑转变效应,实现了 CO_2 到 C_{2+} 的制备。在 300~700 °C H_2 氛围中还原处理 CoFeAl-LDHs。结果表明,在 400 °C 以下, CoFeAl-LDHs 转变为 CoAl-MMO 负载的 FeO_x ; 当还原温度介于 450~550 °C 之间,产物基底中的钴氧化物脱离基底生成了 Al_2O_3 负载的 FeO_x 和 CoO_x ; 当还原温度进一步升高, FeO_x 和 CoO_x 被还原生成 CoFe 合金纳米颗粒(图 5c)。随后作者考察了光照条件下一系列催化剂的 CO_2 加氢性能。他们发现, 650 °C 得到的 Al_2O_3 负载 CoFe 合金颗粒即 CoFe-650, 在紫外–可见光条件下 CO_2 转化率达到 78.6%, C_{2+} 的选择性为 35.3%。作者又进一步通过理论计算证明这种合金结构可以促进碳碳偶联,从而得到较高选择性的 C_{2+} 。

为了进一步提高 C_{2+} 的选择性, Li 等^[83]还设计了一种界面结构型催化剂。他们以 MgFeAl-LDHs 为前体,在不同温度条件下 H_2 氛围中还原处理,得到不同



MMO is mixed metal oxide.

图 5 Ni-600 对应的 CO_2 加氢稳定性测试
Fig. 5 Long-time test of CO_2 hydrogenation over Ni-600

物相的 Fe 基型催化剂。随后考察其光热 CO_2 加氢性能, 结果显示 500°C 得到的 MgAl-MMO 负载 FeO_x/Fe 界面结构型催化剂光照条件下展现了较高的 C_{2+} 选择性(CO_2 的转化率为 50.1%, C_{2+} 选择性为 52.9%)。随后作者构建了 Fe(110) 和 3O/Fe(110) 2 种模型, 分别计算了其生成 CH_4 和碳碳偶联的能垒, 结果表明 3O/Fe(110) 界面结构可以抑制 CH_4 的生成同时可以促进中间体 CH 的碳碳偶联从而生成高选择性的 C_{2+} 产物。该工作首次利用单一的廉价金属 Fe 实现了 CO_2 到 C_{2+} 的高效制备, 打破了人们对 CO_2 加氢中只能通过添加助剂或者形成合金来实现到 C_{2+} 转化的传统认识。

3 类水滑石拓扑转变材料在电催化中的应用

在电催化能源转化领域, LDHs 拓扑转变材料的研究主要集中于电催化析氢反应(HER)、析氧反应(OER)以及全分解水^[84]。LDHs 拓扑转变材料被证实具有过电势低、Tafel 曲线斜率小、电流密度稳定、重复性好等诸多优点^[85-87]。

3.1 电催化析氢

Liu 等^[88]在 NiCo-LDHs 拓扑转变时对其硒化处理, 合成出一系列 Ni/Co 比例不同、原位生长于泡沫 Ni 基底上的三维 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$ 介孔纳米片($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$ MNSN/NF, x 介于 0~0.35 之间)。电催化 HER 测试结果显示, $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF 在酸性、碱性和中性介质中均具有最低的 HER 过电势和

最小的 Tafel 曲线斜率。为进一步研究 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF 的 HER 机理, 作者对 $\text{Ni}_{21}\text{Co}_3\text{Se}_{48}$ 和 NiSe_2 进行了密度泛函理论计算, 发现 $\text{Ni}_{21}\text{Co}_3\text{Se}_{48}$ 表面 H_2O 和质子的吸附能要高于 NiSe_2 表面 H_2O 和质子的吸附能, 同时 $\text{Ni}_{21}\text{Co}_3\text{Se}_{48}$ 上 H^* 中间体具有更高的自由能, 热力学稳定性比 NiSe_2 上的 H^* 更低。结果表明, Co 的引入使得 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF 具有全 pH 范围的优良电催化 HER 活性。

同样, 为获得中性条件下的高活性电催化 HER 材料, Xie 等^[89]将在泡沫 Ni 基底表面原位生长得到的 NiV-MoO_4^{2-} -LDHs 进行还原煅烧制备出泡沫 Ni 负载的 $\text{Ni}_4\text{Mo}/\text{V}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料($\text{Ni}_4\text{Mo}/\text{V}_2\text{O}_3$ -NF)。经过煅烧拓扑转变, NiV-MoO_4^{2-} -LDHs 与泡沫 Ni(NF) 基底的自支撑结构仍然保留。 Ni_4Mo 合金纳米颗粒分散于 V_2O_3 连续网络结构上, 两者间具有丰富的界面。作者考察了其中性条件下的电催化 HER 性能, 测试结果表明, $\text{Ni}_4\text{Mo}/\text{V}_2\text{O}_3$ -NF 具有低于 Ni_4Mo 和 V_2O_3 单独负载时的过电势, 且仅为相同条件下 Pt/C 电极的一半。 Ni_4Mo 与 V_2O_3 之间丰富的界面以及 V_2O_3 优良的本征导电性大大促进了电极表面电荷的传输, 这使得 $\text{Ni}_4\text{Mo}/\text{V}_2\text{O}_3$ -NF 的电荷交换电阻 R_{ct} 远小于 Ni_4Mo -NF、 V_2O_3 -NF。作者进一步通过密度泛函理论计算证明, V_2O_3 的引入不仅降低了 H_2O 的解离能垒(图 6a), 同时还降低了质子还原步骤中间体 H^* 的热力学稳定性(图 6b), 这有利于 H^* 的进一步耦合生成 H_2 。

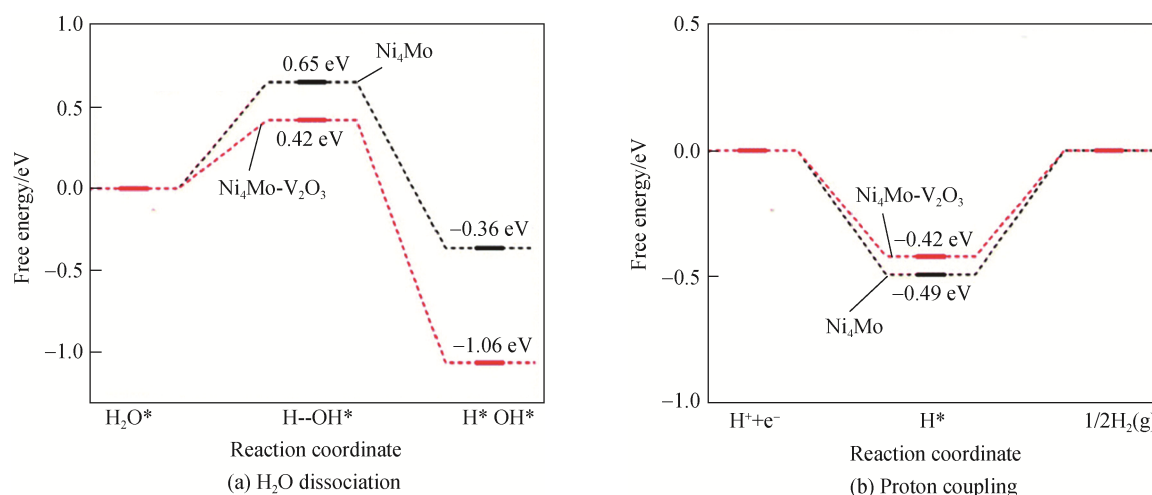


图 6 引入 V_2O_3 前后 H_2O 解离和质子偶合能垒图^[89]

Fig. 6 Energy barrier diagram of H_2O dissociation and proton coupling with and without V_2O_3 ^[89]

3.2 电催化水氧化产氧

Zhao 等^[90]采用微乳液法合成了单层的 NiTi-LDHs, 在 500°C 煅烧得到单层 NiTi-MMO (Mono-

NiTi-MMO) (图 7a)。通过 TEM 表征可得, Mono-NiTi-MMO 中的 NiO 暴露的是(110)晶面(图 7b)。作者考察了其电催化 OER 性能, 同时又对比了 Bulk-

NiTi-MMO、TiO₂ 和 NiO 的 OER 性能。结果表明, Mono-NiTi-MMO 具有较低的过电势和 Tafel 斜率(图 7c 和图 7d)。作者进一步通过密度泛函理论计算证明, 在 NiO 和 TiO₂ 中含有丰富的 Ni 空位和 O 空

位, 导致晶格畸变, 从而促进了 Mono-NiTi-MMO 对 H₂O 的吸附; 另外, 由空位产生的 Ni³⁺和 Ti³⁺贡献的 *d* 轨道缩小了材料带隙, 导致电荷传输阻力大大降低, 因此表现出较好的电化学 OER 性能。

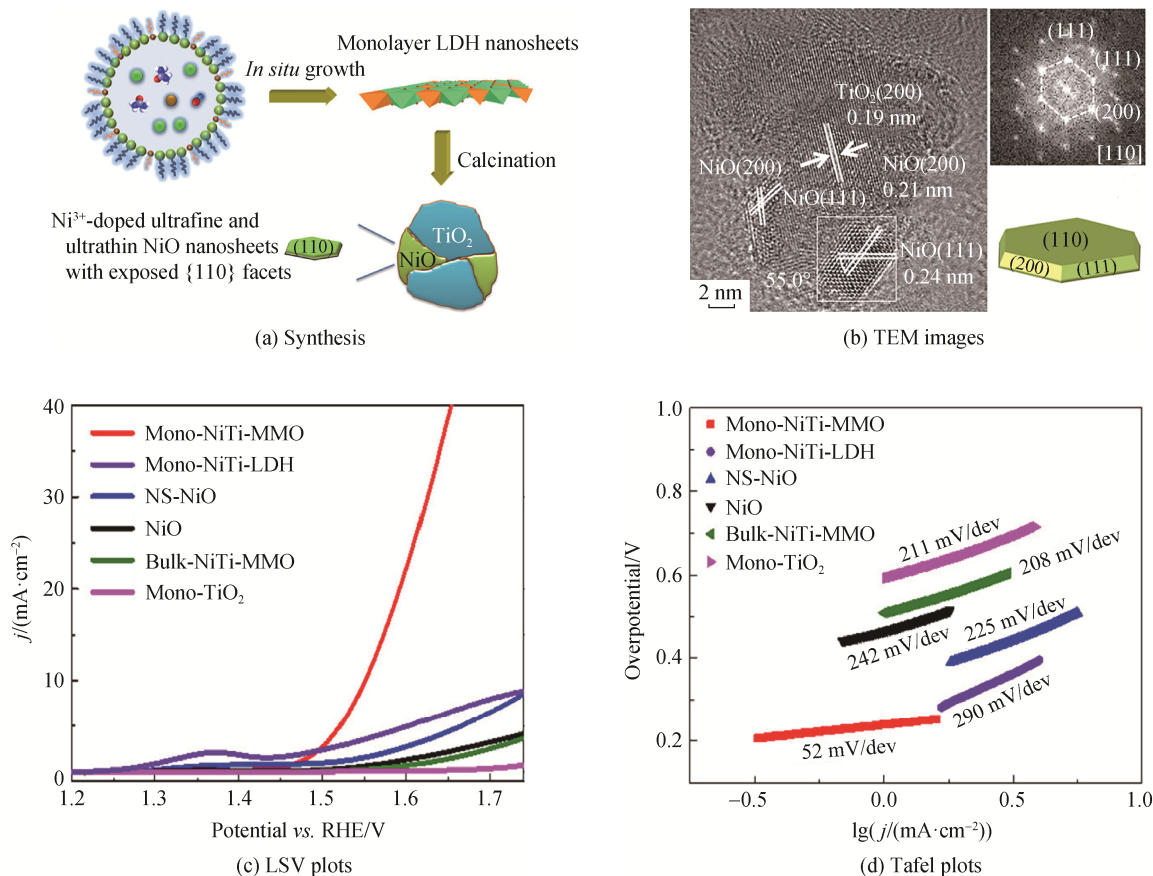


图 7 Mono-NiTi-MMO 的合成示意图和 HRTEM 照片, NiO 区域的快速 Fourier 变换图样, 六方 NiO 纳米晶的几何模型及 Mono-NiTi-MMO, Mono-NiTi-LDH, NS-NiO, NiO, Bulk-NiTi-MMO 和 Mono-TiO₂ 的线性伏安图和 Tafel 曲线^[90]

Fig. 7 Synthesis of Mono-NiTi-MMO and HRTEM image of Mono-NiTi-MMO, fast Fourier transform pattern of the corresponding NiO area and geometrical model of the hexagonal NiO nanocrystal and linear sweep voltammetry (LSV) and corresponding Tafel plots for Mono-NiTi-MMO, Mono-NiTi-LDH, NS-NiO, NiO, Bulk-NiTi-MMO, and Mono-TiO₂^[90]

Xu 等^[56]利用 ZnCo-LDHs 在不同温度条件下煅烧, 得到一系列金属氧化物催化剂, 随后考察其电催化 OER 性能。结果表明在 200 °C 得到的催化剂即 ZnCo-200, 展现出较低的过电势和相对稳定的电流密度。详细的表征分析表明, 当煅烧温度为 200 °C 时, Co₃O₄ 中的部分 Co²⁺位置被 Zn²⁺取代, 从而使 Co₃O₄ 和 ZnO 间的界面增多; 而随着温度逐步增至 800 °C, 这些 Zn²⁺逐渐迁移离开 Co₃O₄ 晶格, Co₃O₄ 和 ZnO 的界面开始显著减少, 直至两相空间上完全分离。此外, 随着温度升高, 煅烧产物里的纳米片还出现明显的团聚现象, 致使材料比表面积降低, 因此材料的电化学 OER 性能有所降低。

3.3 电催化全分解水

过渡金属磷化物(TMPs)是一种极富潜力的全

分解水电催化剂。以 LDHs 为前体借助热致拓扑转变合成的 TMPs 材料因其特有的比表面积大、活性位点高度分散等优点, 近年来受到广泛关注^[91–93]。

Li 等^[94]将尿素法制备得到的花瓣球状 CoAl-LDHs 置于 H₂ 氛围中, 在 600 °C 煅烧 120 min 得到 Al₂O₃ 负载金属 Co 纳米颗粒。Co/Al₂O₃ 进一步经过不同时间的高温磷化生成一系列花瓣球状 Al₂O₃ 负载的 CoP_x。随着磷化时间的延长, CoP 和 CoP₂ 先后形成。得益于 CoAl-LDHs 主层板内 Co 元素原子级有序排列, CoP 和 CoP₂ 纳米颗粒均匀分散在花瓣状 Al₂O₃ 载体上。拓扑转变和磷化处理过程中花瓣形貌的保持抑制了催化剂的烧结和团聚, 因此相比于以粉末状 LDHs 为前体所得的催化剂具有更大的比表面积, 同时暴露更多 CoP 和 CoP₂ 活

性位点。这些特性使得花瓣状 Al_2O_3 负载的 CoP 和 CoP_2 ($\text{f-CoP/CoP}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 展现出优越的电催化 HER 和 OER 性能。测试结果表明, 磷化 6 h 得到的 $\text{f-CoP/CoP}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 OER 中过电势和 Tafel 曲线斜率均与商业用 OER 催化剂 IrO_2 相当, 而在 HER 中其 Tafel 曲线斜率仅为商业用 HER 催化剂 Pt/C 的 57%。值得注意的是, $\text{f-CoP/CoP}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 HER 和 OER 过程中的电流密度几乎没有衰减, 而 IrO_2 和 Pt/C 随着时间延长电流密度均有不同程度的衰减。

由于 LDHs 材料的导电性较差, 为了进一步优化其全分解水性能, 不少研究者尝试将其与石墨烯^[95-96]、碳膜^[97-98]、碳纤维纸^[99]等具有较好导电性的二维材料进行复合。Liu 等^[95]采用尿素法, 直接在原料液中加入 rGO, 一步合成得到一系列 CoAl-LDHs/rGO 复合材料, 再经过 300 °C 煅烧处理最终得到 Al 掺杂的 CoP_2/rGO 。研究人员发现当 Co 与 Al 的摩尔比为 2:1 时, 材料的电催化 HER 性能与铂载量(质量分数)为 20% 的 Pt/C 的性能相当, 进一步的表征证实材料电催化性能的提升可以归因于 Al 掺杂和 rGO 的引入产生的协同效应。Yan 等^[100]采用原位生长法在 Ti_3C_2 纳米片基底上获得垂直于基底且有序排列的 CoAl-LDHs 纳米片层结构, 在 Ar 气保护条件下煅烧磷化, 即得到 Ti_3C_2 负载的 CoP 纳米片阵列($\text{CoP/Ti}_3\text{C}_2\text{-Mxene}$)。碱性电解质中电催化全分解水测试结果显示, $\text{CoP/Ti}_3\text{C}_2\text{-Mxene}$ 的电势差低于 $\text{IrO}_2\text{-Pt/C}$ 并且电极上产生更大的气泡。 $\text{CoP/Ti}_3\text{C}_2\text{-Mxene}$ 测试 60 h 后, 其伏安曲线无明显变化, 这表明该催化剂具有良好的稳定性。

除了过渡金属磷化物, 过渡金属氮化物(TMN) 由于具有低电阻和良好的抗腐蚀性^[101-102], 近年来不少研究报道了其在电催化 HER 和 OER 方面的应用^[103-104]。Jia 等^[105]利用微乳液法制备 NiFe-LDHs (原料中 Ni 与 Fe 的摩尔比为 2:1), 随后在 500 °C 氨气氛围中处理, 制备了 Ni_3FeN 纳米颗粒($\text{Ni}_3\text{FeN-NPs}$) (图 8a)。作者考察了其电催化 HER 和 OER 性能, 发现 $\text{Ni}_3\text{FeN-NPs}$ 的 HER 和 OER 的过电势与 Tafel 曲线斜率比相同条件下 NiFe-MMO 、 Ni_3N 和 $\text{Ni}_3\text{FeN-Bulk}$ 的都低。态密度计算结果表明, 相比于 Fe_2O_3 和 NiO , Ni 和 Fe 的 d 轨道贡献使 $\text{Ni}_3\text{FeN-NPs}$ 中不存在带隙, 从而呈现出堪比金属的导电性, 促进电极上电荷的传输(图 8c)。此外 $\text{Ni}_3\text{FeN-NPs}$ 对 H_2O 的强吸附也大大提升了其电催化全分解水活性(图 8b)。

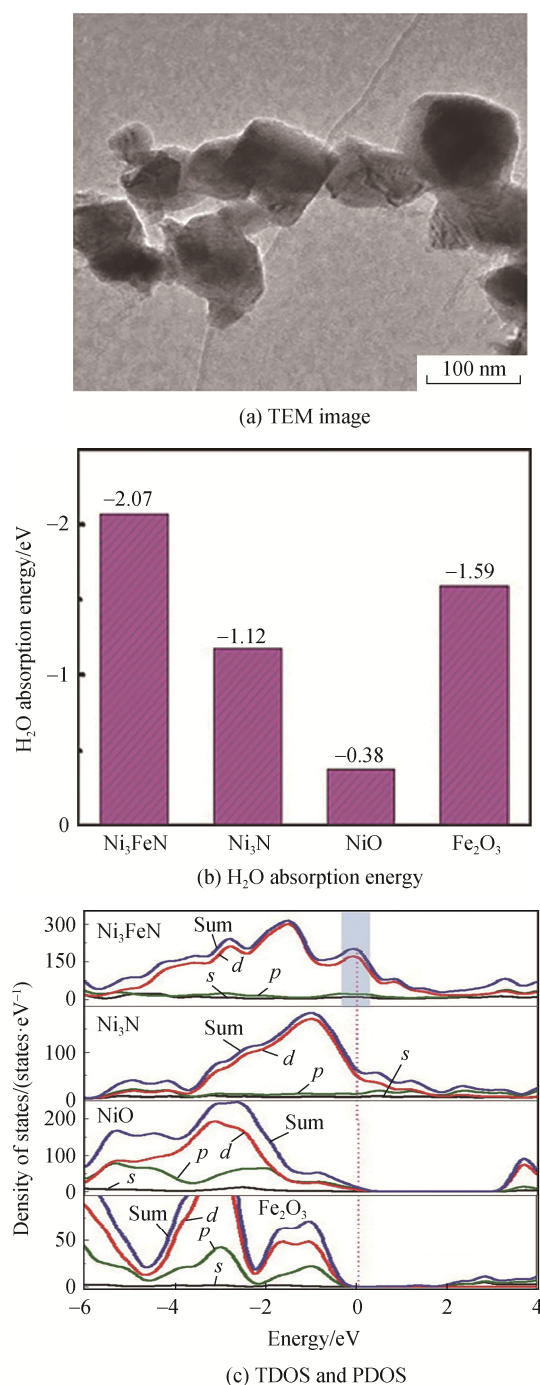


图 8 Ni_3FeN 的 TEM 照片, H_2O 在 Ni_3FeN 、 Ni_3N 、 NiO 和 Fe_2O_3 表面的吸附能及 Ni_3FeN 、 Ni_3N 、 NiO 和 Fe_2O_3 的电子态密度($E_F = 0 \text{ eV}$)^[105]

Fig. 8 TEM image of Ni_3FeN , adsorption energies of H_2O on the surfaces of Ni_3FeN , Ni_3N , NiO and Fe_2O_3 and total and partial electronic density of states (TDOS and PDOS) calculated for Ni_3FeN , Ni_3N , NiO , and Fe_2O_3 (Fermi level is set at 0 eV)^[105]

4 总结与展望

综上所述, LDHs 拓扑转变可以定义为: 将含有不同种金属离子组合、不同摩尔比以及不同层间阴离子的 LDHs 前体, 在适当的温度和氛围中煅烧

处理来获得 MMO、MMO 负载单金属、MMO 负载合金、MMO 负载金属间化合物等多种 LDHs 拓扑转变材料。从活性物种引入的方式来看, LDHs 拓扑转变材料又可分为 2 类: 1) 在合成 LDHs 前体时, 活性物种以主层板金属离子或层间阴离子的形式引入, 全程参与 LDHs 的合成和拓扑转变过程; 2) 活性物种在 LDHs 前体合成完成后才与 LDHs 混合, 通过热致拓扑转变实现与 LDHs 本身所包含物种的复合。所得的拓扑转变产物亦可进行磷化、硫化等进一步处理, 得到 MMO 负载的磷化物或硫化物。因此, 所有 LDHs 拓扑转变材料都具有以 MMO 作为载体或基底这一共性, 同时由于 LDHs 前体本身以及 LDHs 拓扑转变条件灵活可调, LDHs 拓扑转变材料又具有一定的多样性。

LDHs 拓扑转变材料延续并发挥了 LDHs 金属元素原子级均匀分散的优势, 同时由于借助 LDHs 拓扑转变可得到具有特定晶面暴露、丰富界面以及具有大比表面积的纳米催化剂, 是制备高活性纳米催化剂的一种常用手段。例如, 在光催化 CO/CO₂ 加氢中, 可以在合成 LDHs 前驱体的过程中引入少量贵金属, 通过拓扑转变得到贵金属单原子合金型纳米催化剂, 这种单原子合金催化剂将暴露更多的活性位点, 有利于提高目标产物的选择性; 另外利用 LDHs 拓扑转变材料光催化 CH₄ 或者 CH₃OH 转化的研究目前尚未报道, 后期的研究可以采取类似催化转化 CO/CO₂ 的策略, 实现其到高附加值产物的生成, 也进一步拓展了 LDHs 拓扑转变材料的应用。在所有 LDHs 拓扑转变材料中, 研究最多的是利用 H₂ 还原煅烧 LDHs 获得 MMO 负载单金属/合金催化剂, 其次是借助 LDHs 拓扑转变构筑氧化物界面结构。除此之外的其他拓扑转变类型还有待进一步研究。

尽管 LDHs 拓扑转变材料在光、电能源催化领域的研究和应用已有大量报道, LDHs 拓扑转变过程的机理, 尤其是主层板金属离子的迁移以及拓扑转变产物的特定晶面与 LDHs 前体相对应晶面的关系和转化路径的细节依然鲜有研究涉足。如果能将各种 LDHs 拓扑转变的机理探明, 那将对 LDHs 拓扑转变材料结构-性能关系形成更为系统的认识, 进而可以定向设计 LDHs 拓扑转变材料, 实现在特定的催化反应体系中对产物选择性的精准调控。

参考文献:

[1] KANDEMIR T, SCHUSTER M E, SENYSHYN A, et al. The Haber-Bosch process revisited: on the real structure and stability of

“ammonia iron” under working conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(48): 12723–12726.

[2] CHENG M, XIAO C, XIE Y. Shedding light on the role of chemical bond in catalysis of nitrogen fixation[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(41): 2007891.

[3] BARONA A, ETXEBARRIA B, ALEKSANYAN A, et al. A unique historical case to understand the present sustainable development[J]. *Sci Eng Ethics*, 2018, 24(1): 261–274.

[4] ORDOMSKY V V, LEGRAS B, CHENG K, et al. The role of carbon atoms of supported iron carbides in Fischer–Tropsch synthesis[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 5(3): 1433–1437.

[5] INDERWILDI O R, KING D A, JENKINS S J. Fischer–Tropsch synthesis of liquid fuels: Learning lessons from homogeneous catalysis[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11(47): 11110–11112.

[6] BONDARENKO G N, KULIKOVA M V, AL' KHAZRADZHI A K, et al. Catalytic and physicochemical properties of Fe-polymer nanocatalysts of Fischer–Tropsch synthesis: Dynamic light scattering and FTIR spectroscopy study[J]. *Petrol Chem*, 2016, 56(12): 1128–1133.

[7] TSVETKOV V B, KULIKOVA M V, KHADZHIEV S N. Formation of an iron-containing catalytic nanoparticle during the three-phase Fischer–Tropsch synthesis: Molecular modeling[J]. *Petrol Chem*, 2017, 57(7): 600–607.

[8] ZHANG S, ZHAO Y X, SHI R, et al. Photocatalytic ammonia synthesis: Recent progress and future[J]. *Energy Chem*, 2019, 1(2): 100013.

[9] HOU H L, ZENG X K, ZHANG X W. Production of hydrogen peroxide by photocatalytic processes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(40): 17356–17376.

[10] ZHOU Y, WANG W J, ZHANG C, et al. Sustainable hydrogen production by molybdenum carbide-based efficient photocatalysts: From properties to mechanism[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 279: 102144.

[11] HOU J G, WU Y Z, ZHANG B, et al. Rational design of nanoarray architectures for electrocatalytic water splitting[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(20): 1808367.

[12] WANG C, SHANG H Y, JIN L J, et al. Advances in hydrogen production from electrocatalytic seawater splitting[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 7897–7912.

[13] GUPTA S, PATEL M K, MIOTELLO A, et al. Metal boride-based catalysts for electrochemical water-splitting: A review[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(1): 1906481.

[14] LONG X, WANG Z L, XIAO S, et al. Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage[J]. *Mater Today*, 2016, 19(4): 213–226.

[15] XU M, WEI M. Layered double hydroxide-based catalysts: Recent advances in preparation, structure, and applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(47): 1802493.

[16] BIAN X A, ZHANG S, ZHAO Y X, et al. Layered double hydroxide-based photocatalytic materials toward renewable solar fuels production[J]. *InfoMat*, 2021, 3(7): 719–738.

[17] YI H, LIU S Y, LAI C, et al. Recent advance of transition-metal-based layered double hydroxide nanosheets: Synthesis, properties, modification, and electrocatalytic applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 11(14): 2002863.

[18] LI C M, WEI M, EVANS D G, et al. Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents[J]. *Small*, 2014, 10(22): 4469–4486.

- [19] ZHANG H, ZOU K, SUN H, et al. A magnetic organic-inorganic composite: Synthesis and characterization of magnetic 5-aminosalicylic acid intercalated layered double hydroxides[J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178(11): 3485–3493.
- [20] PRASAD C, TANG H, LIU W. Magnetic Fe_3O_4 based layered double hydroxides (LDHs) nanocomposites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDHs}$): Recent review of progress in synthesis, properties and applications[J]. *J Nanostructure Chem*, 2018, 8(4): 393–412.
- [21] LI F, LIU J J, EVANS D G, et al. Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$, and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(8): 1597–1602.
- [22] EVANS D G, DUAN X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine[J]. *Chem Commun*, 2006, 5: 485–496.
- [23] CHOY J H, CHOI S J, OH J M, et al. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications[J]. *Appl Clay Sci*, 2007, 36(1–3): 122–132.
- [24] WANG Y J, MEI X, BIAN Y Y, et al. Magnesium-based layered double hydroxide nanosheets: A new bone repair material with unprecedented osteogenic differentiation performance[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(37): 19075–19082.
- [25] 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.
- [26] GUO X X, ZHANG F Z, EVANS D G, et al. Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(29): 5197–5210.
- [27] LEROUX F, BESSE J P. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3507–3515.
- [28] WANG Q, O'HARE D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(7): 4124–4155.
- [29] HE J, WEI M, LI B, et al. Preparation of layered double hydroxides[J]. *Struct Bond*, 2006, 119: 89–119.
- [30] 郭军, 孙铁, 沈剑平, 等. 杂多阴离子柱撑水滑石类层柱状化合物的合成与表征[J]. *吉林大学自然科学学报*, 1995(1): 97–100.
GUO Jun, SUN Tie, SHEN Jianping, et al. *J Nat Sci Jilin U* (in Chinese), 1995(1): 97–100.
- [31] TEJANI T H, MILOSEVIC A, PATEL M, et al. The effect of layered double hydroxide on fluoride release and recharge from a commercial and an experimental resin varnish[J]. *Dent Mater*, 2022, 38(1): e1–e9.
- [32] THOMAS G S, KAMATH P V. Reversible thermal behavior of the layered double hydroxides (LDHs) of Mg with Ga and In[J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40(4): 671–681.
- [33] 汪港, 范展华, 邹煦, 等. 尿素水热生长法合成不同形貌镁铝水滑石及其对活性红染料的吸附性能[J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 41(3): 17–23.
WANG Gang, FAN Zhanhua, ZOU Xu, et al. *J Tianjin Norm Univ, Nat Sci Ed*(in Chinese), 2021, 41(3): 17–23.
- [34] LIANG H F, MENG F, CABAN-ACEVEDO M, et al. Hydrothermal continuous flow synthesis and exfoliation of NiCo layered double hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(2): 1421–1427.
- [35] CHEN C P, GUNAWAN P, LOU X W, et al. Silver nanoparticles deposited layered double hydroxide nanoporous coatings with excellent antimicrobial activities[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(4): 780–787.
- [36] RIVES V. Layered Double Hydroxides: Present And Future[M]. New York: Nova Publishers, 2001.
- [37] SIDERIS P, NIELSEN U, GAN Z H, et al. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy[J]. *Science*, 2008, 321(5885): 113–117.
- [38] HAN J B, DOU Y B, WEI M, et al. Erasable nanoporous antireflection coatings based on the reconstruction effect of layered double hydroxides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(12): 2171–2174.
- [39] CONTINENTINO M A. Topological phase transitions: An outlook[J]. *Int Econ*, 2017, 505: A1–A2.
- [40] LIU G L, HUA Z, ZOU J Y. Relations arising from coverings and their topological structures[J]. *Int J Approx Reason*, 2017, 80: 348–358.
- [41] 石海信, 黄冬梅, 谭铭基, 等. 拓扑学原理在化学化工中的应用[J]. *化学工程师*, 2010(7): 38–41.
SHI Haixin, HUANG Dongmei, TAN Mingji, et al. *Chem Eng(in Chinese)*, 2010(7): 38–41.
- [42] MARKOV L, PETROV K, LYUBCHOVA A. Topotactic preparation of copper-cobalt oxide spinels by thermal decomposition of double-layered oxide hydroxide nitrate mixed crystals[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 39(3/4): 187–193.
- [43] ZHANG S T, DOU Y B, ZHOU J Y, et al. DFT-based simulation and experimental validation of the topotactic transformation of MgAl layered double hydroxides[J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(17): 2754–2766.
- [44] CARVALHO H W P, PULCINELLI S H, SANTILLI C V, et al. XAS/WAXS time-resolved phase speciation of chlorine LDH thermal transformation: Emerging roles of isovalent metal substitution[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(14): 2855–2867.
- [45] VALENTE J S, RODRIGUEZ G G, VALLE O M, et al. Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 133(2/3): 621–629.
- [46] CAVANI F, TRIFIRO F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Catal Today*, 1991, 11(2): 173–301.
- [47] RIVERS V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products[J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 75(1–3): 19–25.
- [48] ARCO D M, TRUJILLANO R, RIVERS V. Cobalt-iron hydroxycarbonates and their evolution to mixed oxides with spinel structure[J]. *J Mater Chem*, 1998, 8(3): 761–767.
- [49] CHELLAM U, XU Z P, ZENG H C. Low-temperature synthesis of $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel catalysts for N_2O decomposition[J]. *Chem Mater*, 2000, 12(3): 650–658.
- [50] CHEN G B, GAO R, ZHAO Y F, et al. Alumina-supported CoFe alloy catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for efficient photothermal CO_2 hydrogenation to hydrocarbons[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(3): 1704663.
- [51] ZHAO X, ZHANG F, XU S, et al. From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition and UV-blocking properties of the product: Transformation mechanism and UV-blocking[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(13): 3933–3942.
- [52] MENG G, YANG Q, WANG Y, et al. NiCoFe spinel-type oxide nanosheet arrays derived from layered double hydroxides as structured catalysts[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(101): 57804–57809.

- [53] 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[J]. *Chem Eng J*, 2009, 155(1/2): 474–482.
- [54] 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]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(20): 6517–6524.
- [55] 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[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(15): 5259–5267.
- [56] XU Y Q, WANG Z L, TAN L, et al. Fine tuning the heterostructured interfaces by topological transformation of layered double hydroxide nanosheets[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(31): 10411–10420.
- [57] 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[J]. *Chem Eng J*, 2013, 221: 222–229.
- [58] 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[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(38): 10797–10799.
- [59] 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]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(9): 5288–5294.
- [60] LI S S, WANG L, LI Y D, et al. Novel photocatalyst incorporating Ni-Co layered double hydroxides with P-doped CdS for enhancing photocatalytic activity towards hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B*, 2019, 254: 145–155.
- [61] SAHOO D P, DAS K K, PATNAIK S, et al. Double charge carrier mechanism through 2D/2D interface-assisted ultrafast water reduction and antibiotic degradation over architectural S, P co-doped g-C₃N₄/ZnCr LDH photocatalyst[J]. *Inorg Chem Front*, 2020, 7(19): 3695–3717.
- [62] CHEN J S, WANG C, ZHANG Y, et al. Engineering ultrafine NiS cocatalysts as active sites to boost photocatalytic hydrogen production of MgAl layered double hydroxide[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 506: 144999.
- [63] BOPPELLA R, CHOI C H, MOON J, et al. Spatial charge separation on strongly coupled 2D-hybrid of rGO/La₂Ti₂O₇/NiFe-LDH heterostructures for highly efficient noble metal free photocatalytic hydrogen generation[J]. *Appl Catal B*, 2018, 239: 178–186.
- [64] ZIARATI A, BADIEI A, GRILLO R, et al. 3D yolk@shell TiO_{2-x}/LDH architecture: Tailored structure for visible light CO₂ conversion[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(6): 5903–5910.
- [65] SAHOO D P, PATNAIK S, PARIDA K. Construction of a Z-Scheme dictated WO_{3-x}/Ag/ZnCr LDH synergistically visible light-induced photocatalyst towards tetracycline degradation and H₂ evolution[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(12): 14721–14741.
- [66] NAYAK S, PRADHAN A C, PARIDA K. Topotactic transformation of solvated MgCr-LDH nanosheets to highly efficient porous MgO/MgCr₂O₄ nanocomposite for photocatalytic H₂ evolution[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(14): 8646–8661.
- [67] DAS K K, SAHOO D P, MANSINGH S, et al. ZnFe₂O₄@WO_{3-x}/Polypyrrole: An efficient ternary photocatalytic system for energy and environmental application[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(45): 30401–30418.
- [68] DAS K K, PARAMANIK L, PARIDA K. An insight to band-bending mechanism of polypyrrole sensitized B-rGO/ZnFe₂O₄ p–n heterostructure with dynamic charge transfer for photocatalytic applications[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2021, 46(48): 24484–24500.
- [69] SHI J J, LI S D, WANG F M, et al. Z-scheme Cu₂S/Zn_{0.67}Cd_{0.33}S in-plane intergrowth nanosheet heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(10): 3327–3337.
- [70] FRANKEN T, HEEL A. Are Fe based catalysts an upcoming alternative to Ni in CO₂ methanation at elevated pressure?[J]. *J CO₂ Util*, 2020, 39: 101175.
- [71] MENG X G, WANG T, LIU L Q, et al. Photothermal conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over group VIII nanocatalysts: An alternative approach for solar fuel production[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(43): 11478–11482.
- [72] ZHAO Y F, ZHAO B, LIU J J, et al. Oxide-modified nickel photocatalysts for the production of hydrocarbons in visible light[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(13): 4215–4219.
- [73] LI Z H, LIU J J, ZHAO Y F, et al. Photothermal hydrocarbon synthesis using alumina-supported cobalt metal nanoparticle catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 467–475.
- [74] 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[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(31): 1800527.
- [75] 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[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(36): 1803127.
- [76] XU Y F, DUCHESNE P N, WANG L, et al. High-performance light-driven heterogeneous CO₂ catalysis with near-unity selectivity on metal phosphides[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–8.
- [77] QI Y H, SONG L Z, OUYANG S X, et al. Photoinduced defect engineering: enhanced photothermal catalytic performance of 2D black In₂O_{3-x} nanosheets with bifunctional oxygen vacancies[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(6): 1903915.
- [78] TAN T H, XIE B Q, NG Y H, et al. Unlocking the potential of the formate pathway in the photo-assisted Sabatier reaction[J]. *Nat Catal*, 2020, 3(12): 1034–1043.
- [79] WANG L, GHOUSSOUB M, WANG H, et al. Photocatalytic hydrogenation of carbon dioxide with high selectivity to methanol at atmospheric pressure[J]. *Joule*, 2018, 2(7): 1369–1381.
- [80] XIE B Q, WONG R J, TAN T H, et al. Synergistic ultraviolet and visible light photo-activation enables intensified low-temperature methanol synthesis over copper/zinc oxide/alumina[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–11.
- [81] LIU L C, PUGA A V, CORED J, et al. Sunlight-assisted hydrogenation of CO₂ into ethanol and C₂₊ hydrocarbons by sodium-promoted Co@C nanocomposites[J]. *Appl Catal B*, 2018, 235: 186–196.
- [82] LI Z H, SHI R, ZHAO J Q, et al. Ni-based catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for efficient photothermal CO₂ reduction under flow-type system[J]. *Nano Res*, 2021, 14(12): 4828–4832.
- [83] LI Z H, L J J, SHI R, et al. Fe-based catalysts for the direct

- photohydrogenation of CO₂ to value-added hydrocarbons[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(12): 2002783.
- [84] ZHOU L, SHAO M F, WEI M, et al. Advances in efficient electrocatalysts based on layered double hydroxides and their derivatives[J]. *J Energy Chem*, 2017, 26(6): 1094–1106.
- [85] WANG D D, CHEN X, EVANS D G, et al. Well-dispersed Co₃O₄/Co₂MnO₄ nanocomposites as a synergistic bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5312–5315.
- [86] WANG J, LI L Q, CHEN X, et al. Monodisperse cobalt sulfides embedded within nitrogen-doped carbon nanoflakes: an efficient and stable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(29): 11342–11350.
- [87] HUANG H W, YU C, ZHAO C T, et al. Iron-tuned super nickel phosphide microstructures with high activity for electrochemical overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 472–480.
- [88] 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[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(19): 1606521.
- [89] XIE Z Z, WANG W G, DING D, et al. Accelerating hydrogen evolution at neutral pH by destabilization of water with a conducting oxophilic metal oxide[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(24): 12169–12176.
- [90] 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]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(20): 6517–6524.
- [91] LI Y J, ZHANG H C, JIANG M, et al. Ternary NiCoP nanosheet arrays: an excellent bifunctional catalyst for alkaline overall water splitting[J]. *Nano Res*, 2016, 9(8): 2251–2259.
- [92] ZHANG R, TANG C, KONG R M, et al. Al-doped CoP nanowire: A durable water-splitting electrocatalyst with superhigh activity[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(14): 4793–4800.
- [93] HE P L, YU X Y, LOU X W. Carbon-incorporated nickel–cobalt mixed metal phosphide nanoboxes with enhanced electrocatalytic activity for oxygen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(14): 3897–3900.
- [94] LI W, ZHANG S L, FAN Q N, et al. Hierarchically scaffolded CoP/CoP₂ nanoparticles: Controllable synthesis and their application as a well-matched bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(17): 5677–5685.
- [95] LIU X W, LU Y W, GUO Y, et al. Synthesis of Al doped CoP₂/rGO composite and its high electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction[J]. *J Solid State Chem*, 2021, 303: 122552.
- [96] JIA Y, ZHANG L Z, GAO G P, et al. A heterostructure coupling of exfoliated Ni-Fe hydroxide nanosheet and defective graphene as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(17): 1700017.
- [97] YANG X L, LU A Y, ZHU Y H, et al. CoP nanosheet assembly grown on carbon cloth: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen generation[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 634–641.
- [98] WANG M S, FU W Y, DU L, et al. Surface engineering by doping manganese into cobalt phosphide towards highly efficient bifunctional HER and OER electrocatalysis[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 515: 146059.
- [99] DUAN Z J, PI M Y, ZHANG D K, et al. High hydrogen evolution performance of Al doped CoP₃ nanowires arrays with high stability in acid solution superior to Pt/C[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(16): 8062–8069.
- [100] YAN L, ZHANG B, WU S Y, et al. A general approach to the synthesis of transition metal phosphide nanoarrays on mxene nanosheets for pH-universal hydrogen evolution and alkaline overall water splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(28): 14234–14242.
- [101] HAM D J, LEE J S. Transition metal carbides and nitrides as electrode materials for low temperature fuel cells[J]. *Energies*, 2009, 2(4): 873–899.
- [102] XIE J F, XIE Y. Transition metal nitrides for electrocatalytic energy conversion: Opportunities and challenges[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(11): 3588–3598.
- [103] WANG Y Y, XIE C, LIU D D, et al. Nanoparticle-stacked porous nickel–iron nitride nanosheet: A highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(29): 18652–18657.
- [104] CHEN P Z, XU K, FANG Z W, et al. Metallic Co₄N porous nanowire arrays activated by surface oxidation as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(49): 14710–14714.
- [105] 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[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(10): 1502585.