

FeNi层状双氢氧化物/TiO₂复合光催化剂的制备及其制氢性能

崔文莉 安琳 张青红* 王宏志 李耀刚 侯成义

(东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 层状双氢氧化物(LDH)的光生电子-空穴对易复合,虽然纳米薄片的结构促进了载流子分离,但其光催化效率仍然较低。我们利用LDH薄片结构的优势,将FeNi LDH和TiO₂通过静电自组装复合,设计制备出新型高效的FeNi LDH/TiO₂复合光催化材料,评价了其光催化分解水产氢性能。对其结构、光催化性能和光电化学等进行了详细表征。结果表明,FeNi LDH的高比表面积、复合物的异质结结构都有利于光生电荷的转移。光催化产氢结果表明,FeNi LDH/TiO₂复合材料的产氢速率(22.6 mmol·g⁻¹·h⁻¹)分别比纯TiO₂(0.1 mmol·g⁻¹·h⁻¹)和FeNi LDH(0.05 mmol·g⁻¹·h⁻¹)提高了226和452倍,表明了异质结在提高LDH光催化效率方面的重要作用。

关键词: FeNi层状双氢氧化物; 静电自组装; 异质结; 光催化产氢

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)05-0867-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.108

FeNi Layered Double Hydroxide/TiO₂ Composite Photocatalyst: Preparation and Hydrogen Production Performance

CUI Wen-Li AN Lin ZHANG Qing-Hong* WANG Hong-Zhi LI Yao-Gang HOU Cheng-Yi

(School of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Layered double hydroxide (LDH) photogenerated electron-hole pairs are easy to recombine. Although the unique structure of nanosheets promotes the separation of carriers, the photocatalytic efficiency is still low. In this paper, taking advantage of its thin-film structure, FeNi LDH was combined with TiO₂ by electrostatic self-assembly method to design and prepare efficient FeNi LDH/TiO₂ composite photocatalysts, and evaluated its hydrogen production performance. Their structure, photocatalytic performance and photoelectrochemistry were characterized in detail. The results showed that the high specific surface area of FeNi LDH and the heterojunction structure of the composite were all conducive to photo-generated charge transfer. The results of photocatalytic hydrogen production showed that the hydrogen production rate (22.6 mmol·g⁻¹·h⁻¹) of FeNi LDH/TiO₂ composite was 226 and 452 times higher than that of bare TiO₂ (0.1 mmol·g⁻¹·h⁻¹) and FeNi LDH (0.05 mmol·g⁻¹·h⁻¹) respectively, indicating the crucial role of heterojunction in improving the photocatalytic efficiency of LDH.

Keywords: FeNi layered double hydroxide; electrostatic self-assembly; heterojunction; photocatalytic hydrogen production

0 引言

在减少化石燃料消耗、降低环境污染和缓解能源危机的推动下,寻求清洁和可再生能源吸引了研

究人员的广泛关注。H₂作为一种环保和可再生能源被认为是化石燃料的合适替代品,而在过去的几十年中,利用半导体复合光催化剂进行太阳能驱动的光催化分解水产氢技术逐渐成为全球研究的热

收稿日期: 2020-12-29。收修改稿日期: 2021-03-24。

国家自然科学基金(No.51572046)资助。

*通信联系人。E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn

点和重点^[1-8]。太阳能转化为化学能的过程中,半导体材料吸收太阳光激发出光生电子和空穴,光生电子迁移到纳米结构的表面,并与水分子发生还原或氧化反应^[9-10]。迄今为止,许多半导体材料的光催化性能均被研究,如金属的氧化物、硫化物、氮化物、石墨相C₃N₄和二维材料等^[11-14]。

层状双氢氧化物(LDH)是由带正电的过渡金属离子层和可交换的层间阴离子组成的二维(2D)阴离子粘土。由于其灵活的化学组成、丰富的催化活性位点和廉价、丰产的金属元素,被认为是更有效的催化剂之一,并被广泛应用于催化领域^[15-17]。LDH层间的阴离子和主板上的二价、三价金属阳离子通常易于交换,可合成带隙为2.0~3.4 eV的半导体光催化剂。此外,通过降低纳米片的厚度,缩短光生电子的传输距离,进而提高光催化反应速率^[18]。因此,LDH为开发高活性的新型半导体光催化剂提供了一个强大的平台,从而成为光催化研究的新方向。Parida等^[19]报道了具有碳酸盐插层的ZnCr-LDH对分解水产氢具有良好的光催化活性。但是,LDH仍然具有可见光响应性差和光生载流子分离效率低等问题,导致它们的光催化效率尚不能令人满意。不同半导体的复合已被证明是增强光催化性能的有效方法,通过异质结结构的构建,将大大降低光生电子和空穴在空间上的复合概率,从而增加了光生载流子的寿命和光催化效率^[20-22]。Nayak等^[23]使用化学共沉淀法设计了NiFe LDH-C₃N₄纳米复合材料,在可见光条件下氢气释放速率为1.488 mmol·g⁻¹·h⁻¹。Jin等^[20]构建了NiV LDH@ZIF-67 p-n异质结光催化剂,显示出最优异的光催化产氢速率,分别比ZIF-67和NiV LDH高9.5倍和5.9倍。

二氧化钛(TiO₂)具有良好的理化稳定性、无毒性,价廉且在紫外光照射下具有很高的光催化性能,在光催化材料中占据重要位置^[24-26]。但是,当TiO₂单独作为光催化剂时,产氢速率非常低,这主要是由于电子/空穴对的快速复合。为克服这些障碍,科学家们已进行了大量研究,包括贵金属负载、添加电子给体、金属阳离子掺杂、碳和氮掺杂等^[27-31]。其中贵金属负载已被广泛研究用于光催化产氢,且被证明对提高TiO₂光催化活性非常有效^[32-33]。但是考虑到消耗贵金属会导致高成本,因此合成一种高效且具有成本效益的光催化剂,成为该领域的研究热点。

我们通过尿素共沉淀法合成了超薄FeNi LDH

纳米片,然后与不同质量比的TiO₂纳米粒子通过静电吸附形成异质结。以氙灯照射模拟太阳光,以甲醇为牺牲试剂,测试了FeNi LDH/TiO₂光催化剂的光催化产氢性能。另外,通过多种光电化学测试探讨了FeNi LDH/TiO₂纳米复合材料光催化分解水产氢的相关机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

带有300 W氙灯的光催化制氢系统(Labsolar-III,北京泊菲莱科技有限公司),气相色谱仪(GC7900,上海天美科学仪器有限公司)。六水合硝酸镍、尿素、九水合硝酸铁、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醇、无水乙醇、六水合氯铂酸等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,纳米TiO₂ P25(Degussa)为实验纯。

1.2 光催化剂的制备

将六水合硝酸镍(0.98 g)、九水合硝酸铁(0.44 g)和尿素(12.0 g)分散在20 mL去离子水中,然后将混合均匀的分散液添加到30 mL NMP中,并搅拌10 min。然后将混合后的分散液在100 °C下回流5 h。之后,将最终沉淀用蒸馏水反复洗涤3~4次,最后冷冻干燥得到FeNi LDH粉末。

将合成的FeNi LDH粉末(20 mg)添加到20 mL无水乙醇中,并超声处理1 h,以获得均匀的分散液。然后,将FeNi LDH分散液和纳米TiO₂粉末以所需的质量比混合并搅拌2 h。然后将分散液转移到培养皿中,最后于70 °C的烘箱中干燥6 h以获得最终产物。为了研究不同的FeNi LDH含量对光催化活性的影响,将FeNi LDH/TiO₂复合材料中FeNi LDH的质量分数设定为5%、15%、20%、30%,相应的样品分别标记为FeNi LDH/TiO₂-5、FeNi LDH/TiO₂-15、FeNi LDH/TiO₂-20和FeNi LDH/TiO₂-30。

1.3 光催化剂的表征

材料的晶体结构通过基于Cu K α 辐射($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)的X射线衍射仪(XRD, D/Max-2550, Rigaku, Japan)进行表征,测试电压40 kV、电流300 mA、 2θ 的范围为5°~90°。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi SU8010, 日本, 测试电压10 kV)和透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200S, 美国, 200 kV)照片分析其微观结构。

使用X射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi, Thermo Fisher Scientific Inc., 美国)分析样品的表面

化学性质,并使用 248.8 eV 的 C1s 峰标定元素的结合能。用紫外可见分光光度计(Lamda 950, Perkin-Elmer, 美国)对光吸收进行表征,采用漫反射模式,使用 BaSO₄ 作为参比样品。

1.4 光催化产氢性能测试

将 10 mg 光催化剂粉末、20 mL 甲醇(作为牺牲试剂)和 80 mL 的水添加到石英反应烧瓶中,检查 Labsolar-III 系统气密性。整个测试期间,用磁力搅拌保持悬浮,然后开启 300 W 氙灯辐射。测试之前,通过循环冷却水保持温度为室温,并将悬浮液和反应系统脱气 30 min,用 GC-7900 气相色谱仪分析每小时生成的氢气量。

1.5 光电化学测试

将 4 mg 的光催化剂粉末与 80 μ L Nafion 和 1 mL 异丙醇水溶液(体积分数 20%)混合,然后进行超声处理以获得均匀的悬浮液。接下来,通过滴涂将 80 μ L 分散液均匀地铺展在 1 cm² 的氟掺杂二氧化锡(FTO)玻璃上,自然干燥 24 h 后获得工作电极。以 Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)作参比电极, Pt 片作对电极, 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液作为电解质。在 CHI 660B 电化学工作站上使用三电极系统,在 10 mV 的交流电压和 -0.5~1.0 V 的电位范围内测试样品的瞬态光电流密度,在 10⁻²~10⁵ Hz 范围内记录电化学阻抗谱图(EIS),在 5 000 Hz 下测得样品 Mott-Schottky 图。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的结构分析

如表 1 所示, FeNi LDH 纳米片在 pH 值为 4.5、6.3、9.3 时, ζ 电位均为正值, 分别为 26.7、24.6 和 17.9 mV, 说明 LDH 具有较高的等电点。而 TiO₂ 纳米粒子在 pH>4 的溶液里表面带负电荷^[30]。因此, pH=6.3 时, 具有相反表面电荷的 FeNi LDH 纳米片和 TiO₂ 纳米粒子在体积分数 20% 的甲醇水溶液中可通过静电自组装的方式进行自组装。两者紧密复合, 缩短了光生电子的传输距离, 有利于降低光生载流子的复合速率。

表 1 FeNi LDH 纳米片在不同 pH 值下的 ζ 电位

Table 1 ζ potential of FeNi LDH nanosheets at different pH values

pH	Mean ζ potential / mV
9.3	17.9
6.3	24.6
4.5	26.7

图 1 给出了 TiO₂、FeNi LDH 和 FeNi LDH/TiO₂ 光催化剂的 XRD 图。由图 1 可知, FeNi LDH 粉末位于 11.4°、23.0°、38.8° 和 59.3° 的衍射峰分别对应于 FeNi LDH 的 (003)、(006)、(012) 和 (110) 晶面, 与文献报道相同^[23,34]。随着 FeNi LDH 纳米片以不同的质量比与 TiO₂ 复合后, 复合材料仅显示出 TiO₂ 纳米粒子的衍射峰, 没有其他相, FeNi LDH/TiO₂-30 出现的微弱峰可归属于 LDH 的衍射峰。TiO₂ 的特征峰位置、强度和半峰宽度没有明显变化, 说明两者在复合的过程中 TiO₂ 粒径没有变化。而复合材料中 FeNi LDH 的特征峰并不特别明显, 这主要是由于 FeNi LDH 纳米片本身弱的结晶度、独特的纳米片结构和所占比例较小的缘故。这样的结构保留了 TiO₂ 本身的光催化性能, 也使 TiO₂ 纳米粒子被 FeNi LDH 纳米片很好地修饰, 形成 FeNi LDH/TiO₂ 复合材料。

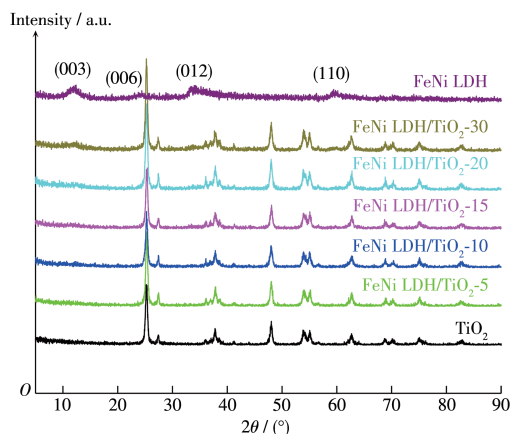


图 1 TiO₂、FeNi LDH 和 FeNi LDH/TiO₂ 光催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for TiO₂, FeNi LDH and FeNi LDH/TiO₂ photocatalysts

如图 2 所示, 采用 XPS 分析了 FeNi LDH/TiO₂-15 复合材料的化学元素组成。图 2a 显示了 Ti、O、Ni、Fe 四种元素的存在。其中, Ti2p 对应的峰分别为 457.9 和 463.6 eV(图 2b), O1s 对应的峰为 529.1 eV(图 2c), Ni2p 的特征峰在 855.57 和 872.9 eV(图 2d), Fe2p 的 2 个特征峰分别在 710 和 723.3 eV(图 2e)。简而言之, XPS 结果表明纳米复合材料由 TiO₂ 和 FeNi LDH 两种组分复合而成。

图 3 的 FESEM 图给出了所制备的 FeNi LDH 纳米片和 FeNi LDH/TiO₂-15 纳米复合材料的形貌。由图 3a 可知, FeNi LDH 由许多具有不规则和不均匀尺寸的弯曲纳米片组成。图 3b 显示了 FeNi LDH/TiO₂-15 纳米复合材料的结构, FeNi LDH 的薄片表

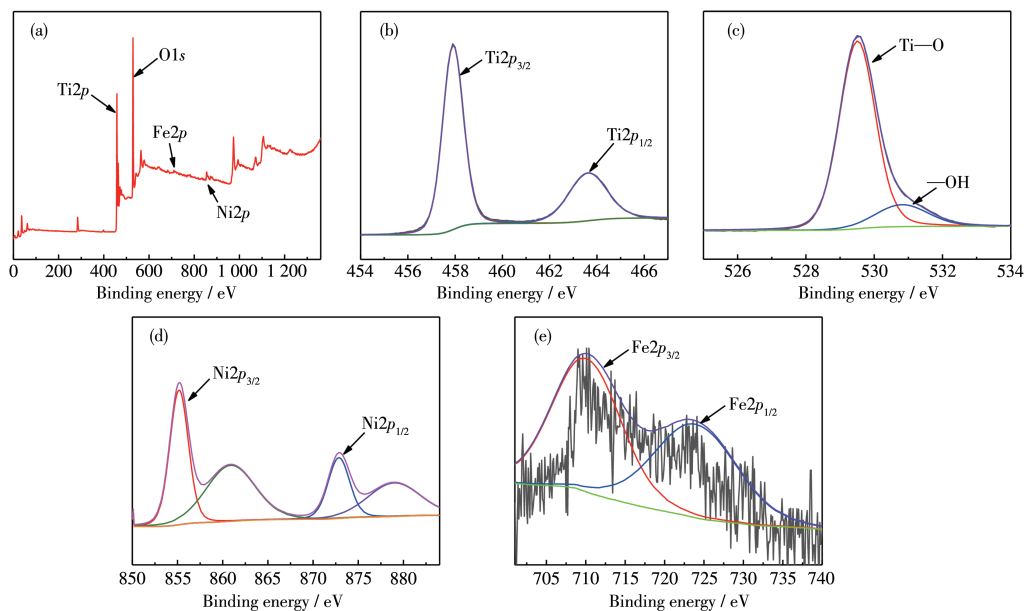


图2 (a) FeNi LDH/TiO₂-15 光催化剂的XPS总谱图以及(b) Ti2p、(c) O1s、(d) Ni2p和(e) Fe2p的高分辨率XPS谱图

Fig.2 (a) XPS survey spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Ti2p, (c) O1s, (d) Ni2p, and (e) Fe2p of FeNi LDH/TiO₂-15 photocatalyst

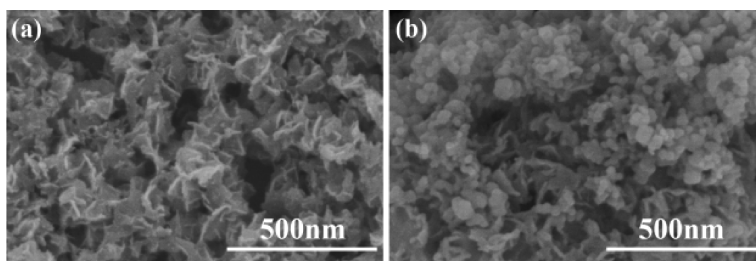


图3 FeNi LDH (a)和FeNi LDH/TiO₂-15 (b)光催化剂的FESEM图

Fig.3 FESEM images of FeNi LDH (a) and FeNi LDH/TiO₂-15 (b) photocatalysts

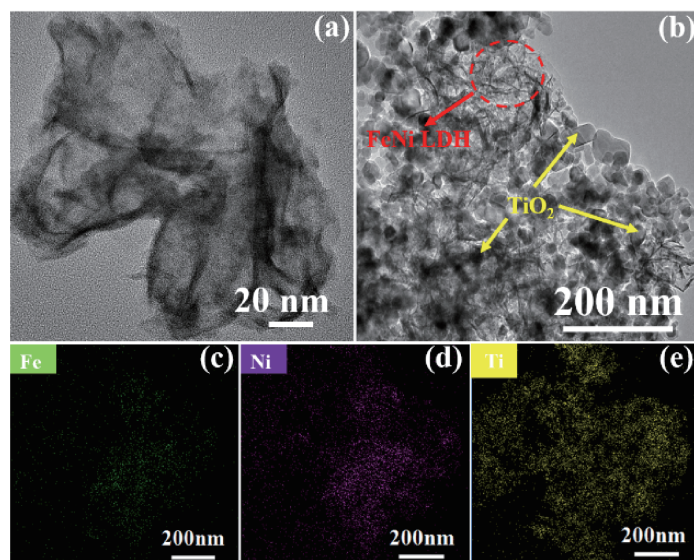
面被TiO₂纳米粒子均匀地覆盖,而且LDH纳米薄片和TiO₂纳米粒子在复合后没有发生游离的团聚,而以球形颗粒的形式负载在片层表面,说明通过静电自组装,2种材料能相互作用,形成异质结。

FeNi LDH纳米片和FeNi LDH/TiO₂-15复合材料的TEM图如图4所示。图4a中FeNi LDH的TEM图进一步证实了其2D薄片结构,厚度约3 nm。薄片结构缩短了光生电子的传输距离,对增强光催化性能有利。FeNi LDH/TiO₂-15纳米复合材料(图4b)中的LDH纳米片的形貌不变,表明FeNi LDH的纳米片结构在与TiO₂纳米粒子静电自组装的过程中没有受到破坏。TiO₂纳米粒子均匀分布在LDH纳米片表面上,二者紧密结合,这将促进2种组分之间的光生电子的传输,并进一步提高光催化产氢的速率。元素扫描分析进一步表明了FeNi LDH/TiO₂纳米复合材料中元素分布的空间均匀性(图4c、4d、

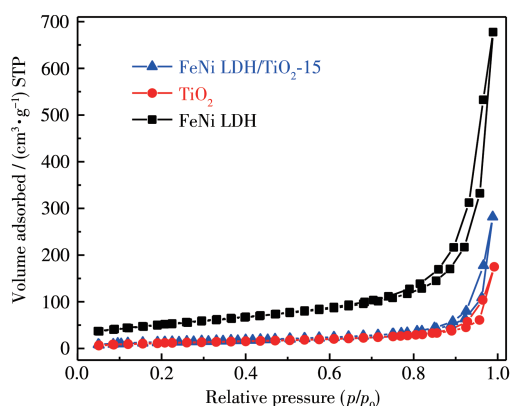
4e),说明F、Ni、Ti均匀分布在整个复合材料中。

图5和表2为TiO₂、FeNi LDH和FeNi LDH/TiO₂-15纳米复合材料的N₂吸附-脱附等温线和BET (Brunauer-Emmett-Teller)比表面积数据,其比表面积分别为46、187和54 m²·g⁻¹。LDH纳米片较大的比表面积与其片层较薄有关,这与SEM和TEM的分析一致。FeNi LDH/TiO₂-15纳米复合材料的BET比表面积比TiO₂和FeNi LDH简单折合的68 m²·g⁻¹小了不少,表明TiO₂纳米粒子和FeNi LDH纳米片静电自组装体占据了部分界面。

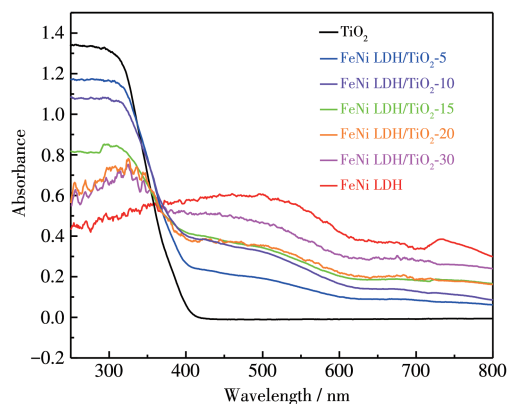
图6为TiO₂、FeNi LDH和FeNi LDH/TiO₂光催化剂的紫外可见漫反射光谱图。从图中可看出,TiO₂只在波长410 nm以下的紫外光、可见光区具有吸光特性,FeNi LDH吸收波长小于600 nm的可见光和紫外光。添加FeNi LDH后,FeNi LDH/TiO₂光催化剂的吸收边明显红移,这提高了对太阳光的利用

图4 FeNi LDH (a)和FeNi LDH/TiO₂-15 (b)光催化剂的TEM图和元素扫描图 (c~e)Fig.4 TEM images of FeNi LDH (a) and FeNi LDH/TiO₂-15 (b) photocatalysts and elemental mappings of FeNi LDH/TiO₂ photocatalysts (c~e)

率。随着FeNi LDH负载量的增加,FeNi LDH/TiO₂光催化剂的吸收强度有所提高,其颜色由TiO₂的白色变为与FeNi LDH相近的浅红色。但过量FeNi LDH的加入,会削弱FeNi LDH/TiO₂光催化剂对紫外

图5 TiO₂、FeNi LDH和FeNi LDH/TiO₂-15光催化剂的N₂吸附-脱附等温线Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂, FeNi LDH and FeNi LDH/TiO₂-15 photocatalysts表2 TiO₂、FeNi LDH和FeNi LDH/TiO₂光催化剂的比表面积Table 2 Specific surface area of TiO₂, FeNi LDH and FeNi LDH/TiO₂ photocatalysts

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)
TiO ₂	46
FeNi LDH/TiO ₂ -15	54
FeNi LDH	187

图6 TiO₂、FeNi LDH和FeNi LDH/TiO₂光催化剂的紫外可见漫反射光谱Fig.6 UV-Vis diffuse reflection absorption spectra of TiO₂, FeNi LDH and FeNi LDH/TiO₂ photocatalysts

光的吸收强度,减少TiO₂的紫外光利用率。

2.2 光解水制氢性能测试

参考文献^[35-38],选用甲醇作为牺牲剂捕获空穴,使更多的电子参与光催化分解水产氢的还原反应过程,结果如图7所示。由图7a、7b可知,用氙灯照射5 h后,纯TiO₂纳米粒子析出极少H₂ (0.1 mmol·g⁻¹·h⁻¹),这归因于TiO₂光生载流子的快速复合,可见光响应弱。同样,FeNi LDH纳米片由于光生载流子的高复合率,也仅能产生很少的H₂ (0.05 mmol·g⁻¹·h⁻¹)。而FeNi LDH/TiO₂复合光催化剂的产氢速率则大大提高,当复合材料中FeNi LDH的质量比为15%

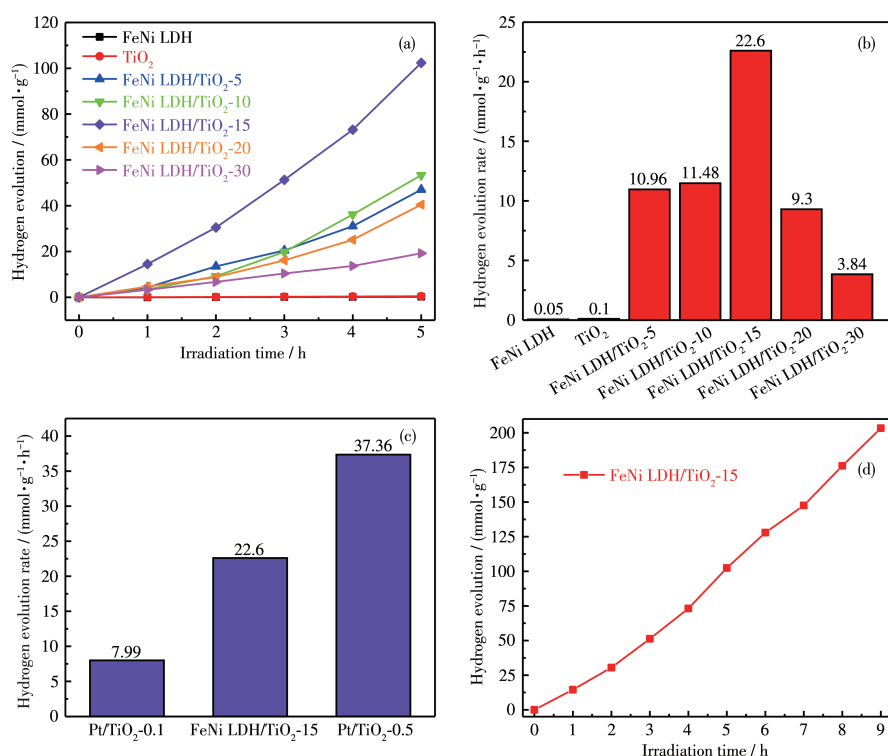


图7 TiO₂、FeNi LDH和FeNi LDH/TiO₂光催化剂随时间变化的产氢量图(a)和产氢速率图(b); FeNi LDH/TiO₂-15和Pt/TiO₂光催化剂的光催化分解水产氢速率对比图(c)以及FeNi LDH/TiO₂光催化剂产氢稳定性测试图(d)

Fig.7 Plots of time course H₂ evolution (a) and photocatalytic H₂ production rate (b) of TiO₂, FeNi LDH and FeNi LDH/TiO₂ photocatalysts, comparison of the H₂ generation rate for FeNi LDH/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts (c) and recycling photocatalytic H₂ generation tests of FeNi LDH/TiO₂ photocatalyst (d)

时, H₂的析出速率达到最大值(22.6 mmol·g⁻¹·h⁻¹), 比纯TiO₂和FeNi LDH分别提高226倍和452倍。随着FeNi LDH的含量进一步增加, H₂的析出速率有所下降, 这可能与FeNi LDH的“遮光效应”减少了TiO₂的捕光效率有关。

为了将制备得到的非贵金属FeNi LDH/TiO₂光催化剂的性能与贵金属Pt的性能进行对比, 采用光还原沉积法^[39]制备得到了质量比为0.1%和0.5%的Pt/TiO₂光催化剂并对其光催化分解水产氢性能进行了测试。值得注意的是, FeNi LDH/TiO₂光催化剂的产氢速率可比拟于经典的光催化体系Pt/TiO₂(图7c), 为Pt/TiO₂-0.5的60.5%、Pt/TiO₂-0.1的2.82倍。为了评价FeNi LDH/TiO₂光催化剂的稳定性, 将FeNi LDH/TiO₂-15光催化剂在氙灯下连续照射9 h(图7d), H₂的析出速率并没有衰减, 稳定性较好。

为了研究FeNi LDH/TiO₂纳米复合材料的稳定性, 对使用9 h后的催化剂进行了XRD分析, 如图8所示。由图可知, 样品的特征峰位置和半峰宽度等未发生变化, 表明合成的FeNi LDH/TiO₂纳米复合材

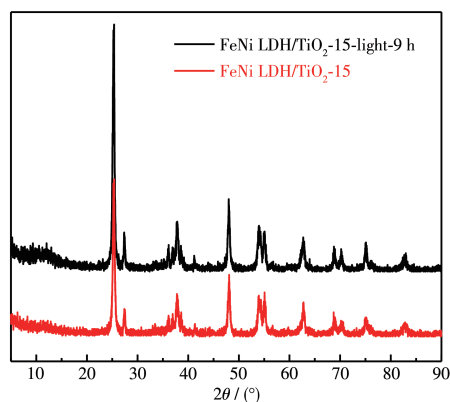


图8 300 W 氙灯照射9 h前后FeNi LDH/TiO₂-15光催化剂的XRD图

Fig.8 XRD patterns of FeNi LDH/TiO₂-15 photocatalyst before and after irradiation for 9 h by 300 W xenon lamp

料具有较好的光稳定性。

2.3 光催化剂的光电性质分析

为了进一步验证FeNi LDH/TiO₂光催化剂性能提升的产氢机理, 对TiO₂和FeNi LDH/TiO₂-15光催

化剂进行了瞬态光电流响应和电化学阻抗谱(EIS)测试(图9)。图9a为TiO₂和FeNi LDH/TiO₂-15对应电极的瞬态光电流响应图,使用电流-时间(*I-t*)曲线在定期照射30 s下研究了光催化剂的电荷分离效率。与TiO₂光催化剂相比,FeNi LDH/TiO₂光催化剂具有更大且稳定的光电流密度。电子可从TiO₂光催化剂快速转移到FeNi LDH纳米片上,提高光生电

子的使用寿命并提高了电子传输速率。由图9b可知,FeNi LDH/TiO₂-15具有更小的圆半径,表明其电荷迁移电阻较小,同时,TiO₂的电荷转移电阻也大于FeNi LDH/TiO₂-15,因此,FeNi LDH纳米片与TiO₂耦合可提高电荷转移效率且能有效地抑制光生载流子的复合。

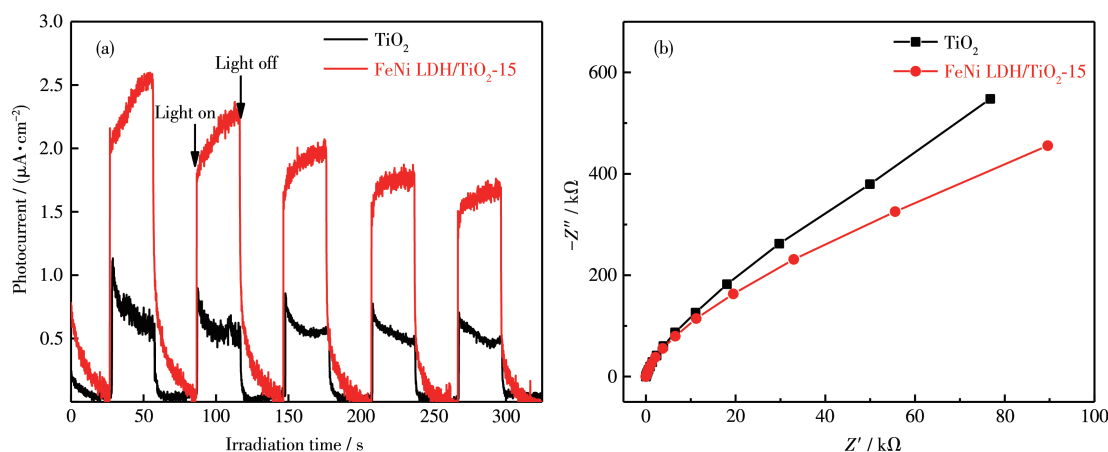


图9 TiO₂、FeNi LDH/TiO₂-15光催化剂的光电流响应曲线(a)和EIS谱图(b)

Fig.9 Transient photocurrent response spectra (a) and EIS spectra (b) of TiO₂, FeNi LDH/TiO₂-15 photocatalysts

2.4 光催化剂的产氢机理研究

通过 Mott-Schottky 测试了 FeNi LDH 和 TiO₂ 的平带电势位置,如图10所示。图10a、10b表明TiO₂和FeNi LDH样品具有代表n型半导体特性的正斜率。TiO₂的平带电势(*V_{fb}*)为-0.84 V,但由于n型半导体的导带电势(CB)和*V_{fb}*在水环境中的电压差约为0.1 V(相对于RHE)^[40],TiO₂的CB应调整为-0.74 eV。同理可得,FeNi LDH的CB为-0.09 eV。FeNi LDH的导带电势比TiO₂的导带电势更大,因此TiO₂受光激发生成的光生电子可直接转移到FeNi LDH上,产

生的空穴被甲醇捕获,提高了光生电子的分离率。已有研究证明在常用体系甲醇-水混合溶液中,H₂主要来自水质子的还原,甲醇的光重整过程产生的H₂可以忽略不计^[41-42]。甲醇比水更容易被光生空穴氧化,因而有更多的电子与水中的H⁺发生还原反应,产生H₂。FeNi LDH与TiO₂通过静电自组装的方式构建起异质结,在很大程度上避免了光生电子与空穴的复合,FeNi LDH和TiO₂的组合有利于增强光催化产氢性能。

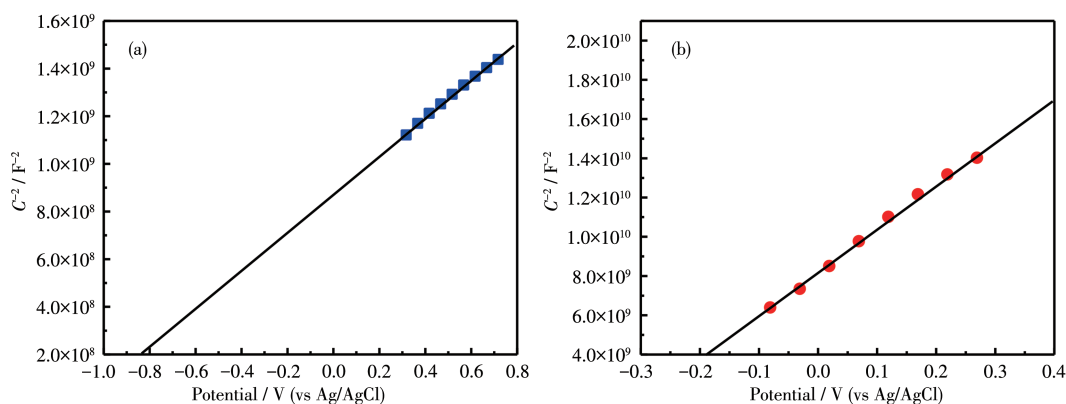


图10 TiO₂ (a)和FeNi LDH (b)样品的Mott-Schottky曲线图

Fig.10 Mott-Schottky plots for the TiO₂ (a) and FeNi LDH (b) samples

3 结 论

采用静电自组装的方法成功合成了新型不含贵金属助催化剂的FeNi LDH/TiO₂复合光催化材料,两者构成的异质结构促进了电子和空穴的空间分离,并显示出良好的光催化产氢活性,这源于两者形成的异质结良好的光生载流子的分离速率及导带位置的匹配性。FeNi LDH/TiO₂-15(含LDH质量分数为15%)复合材料的析氢速率比纯TiO₂和FeNi LDH分别提高226倍和452倍,且具有较好的稳定性。与其它半导体异质结的制备方法及体系相比,FeNi LDH/TiO₂的制备不使用Pt等昂贵的助催化剂且析氢速率与Pt等相当,具备潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] Lee H, Reddy D A, Kim Y, Chun S Y, Ma R, Kumar D P, Song J K, Kim T K. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**(12):16734-16743
- [2] Barba-Nieto I, Christoforidis K C, Fernández-García M, Kubackaa A. *Appl. Catal. B*, **2020**,**277**:119246
- [3] Liang S J, Han B, Liu X M, Chen W Y, Peng M, Guan G J, Deng H, Lin Z. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**754**:105-113
- [4] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(3):735-758
- [5] Shi Y, Yang A F, Cao C S, Zhao B. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**,**390**:50-75
- [6] Kumaravel V, Mathew S, Bartlett J, Pillai C S. *Appl. Catal. B*, **2019**, **244**:1021-1064
- [7] Zou J P, Chen Y, Liu S S, Xing Q J, Dong W H, Luo X B, Dai W L, Xiao X, Luo J M, Crittenden J. *Water Res.*, **2019**,**150**:330-339
- [8] 李跃军, 曹铁平, 赵艳辉, 孙大伟, 王霞. *无机化学学报*, **2019**,**35**(8):1371-1378
LI Y J, CAO T P, ZHAO Y H, SUN D W, WANG X. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(8):1371-1378
- [9] Han X, Xu D Y, An L, Hou C Y, Li Y G, Zhang Q H, Wang H Z. *Appl. Catal. B*, **2019**,**243**:136-144
- [10] Yu F, Wang L C, Xing Q J, Wang D K, Jiang X H, Li G C, Zheng A M, Ai F R, Zhou J P. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**,**31**(6):1648-1653
- [11] Yin X L, Li L L, Jiang W J, Zhang Y, Zhang X, Wan L J, Hu J S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:15258-15266
- [12] Han X, Xu D Y, An L, Hou C Y, Li Y G, Zhang Q H, Wang H Z. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**,**43**(10):4845-4855
- [13] Ganguly P, Harb M, Cao Z, Cavallo L, Breen A, Dervin S, Dionysiou D D, Pillai S C. *ACS Energy Lett.*, **2019**,**4**(7):1687-1709
- [14] Zhu M, Zhang L S, Liu S S, Wang D K, Qin Y C, Chen Y, Dai W L, Wang Y H, Xing Q J, Zou J P. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**,**31**(7):1961-1965
- [15] Gil J J, Aguilar-Martínez O, Piña-Pérez Y, Pérez-Hernández R, Santolalla-Vargas C E, Gómez R, Tzompantzi F. *Renewable Energy*, **2020**,**145**:124-132
- [16] Shi J J, Li S, Wang F M, Gao L, Li Y M, Zhang X R, Lu J. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**769**:611-619
- [17] Li H Y, Li J, Xu C C, Yang P, Ng D H L, Song P, Zou M. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**698**:852-862
- [18] Wang Q, O'Hare D. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(7):4124-4155
- [19] Sahoo D P, Nayak S, Reddy K H, Martha S, Parida K. *Inorg. Chem.*, **2018**,**57**(7):3840-3854
- [20] Wang G R, Li Y B, Xu L, Jin Z L, Wang Y B. *Renewable Energy*, **2020**,**162**:535-549
- [21] Gao H Q, Zhang P, Zhao J T, Zhang Y S, Hu J H, Shao G S. *Appl. Catal. B*, **2017**,**210**:297-305
- [22] 杜虹, 刘亚男, 申丛丛, 徐安武. *催化学报*, **2017**,**38**(8):1295-1306
DU H, LIU Y N, SHEN C C, XU A W. *Chin. J. Catal.*, **2017**,**38**(8):1295-1306
- [23] Nayak S, Mohapatra L, Parida K. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(36):18622-18635
- [24] Kumaravel V, Mathew S, Bartlett J, Pillai S C. *Appl. Catal. B*, **2019**, **244**:1021-1064
- [25] Peng C, Wei P, Li X Y, Liu Y P, Cao Y H, Wang H J, Yu H, Peng F, Zhang L Y, Zhang B S, Lv K L. *Nano Energy*, **2018**,**53**:97-107
- [26] 谢怡婷, 谭涓, 王亚飞, 于靖, 刘靖. *无机化学学报*, **2018**,**34**(12):2153-2160
XIE Y T, TAN J, WANG Y F, YU J, LIU J. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**,**34**(12):2153-2160
- [27] 赵晓波, 李跃军, 曹铁平, 孙大伟. *无机化学学报*, **2020**,**36**(8):1535-1542
ZHAO X B, LI Y T, CAO T P, SUN D W. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(8):1535-1542
- [28] Du J, Lai X Y, Yang N L, Zhai J, Kisailus D, Su F B, Wang D, Jiang L. *ACS Nano*, **2011**,**5**(1):590-596
- [29] Reddy N L, Kumar S, Krishnan V, Sathish M, Shankara M V. *J. Catal.*, **2017**,**350**:226-239
- [30] Huang H S, Song Y, Li N J, Chen D Y, Xu Q F, Li H, He J H, Lu J. *Appl. Catal. B*, **2019**,**251**:154-161
- [31] Jiang X H, Zhang L S, Liu H Y, Wu D S, Wu F Y, Tian L, Liu L L, Zou J P, Luo S L, Chen B B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**,**59**(51):23112-23116
- [32] Zheng Z K, Huang B B, Qin X V, Zhang X Y, Dai Y, Whang Y H. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(25):9079-9087
- [33] Fang S Y, Liu Y X, Sun Z X, Lang J Y, Bao C Y, Hu Y H. *Appl. Catal. B*, **2020**,**278**:119316
- [34] Boppella R, Choi C H, Moon J, Kim D H. *Appl. Catal. B*, **2018**,**239**:178-186
- [35] Navarrete M, Cipagauta - Díaz S, Gómez R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2019**,**94**(11):3457-3465
- [36] Su T M, Hood Z D, Naguib M, Bai L, Luo S, Rouleau C M, Ivanov I N, Ji H B, Qin Z Z, Wu Z L. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**,**2**(7):4640-4651
- [37] Gil J J, Aguilar-Martínez O, Piña-Pérez Y, Pérez-Hernández R, Santolalla-Vargas C E, Gómez R, Tzompantzi F. *Renewable Energy*, **2020**,**145**:124-132
- [38] Nayak S, Swain G, Parida K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**(23):20923-20942
- [39] Velázquez J J, Fernández-González R, Díaz L, Melián E P, Rodríguez V D, Núñez P. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**721**:405-410
- [40] Han X, An L, Hu Y, Li Y G, Hou C Y, Wang H Z, Zhang Q H. *Appl. Catal. B*, **2020**,**265**:118539
- [41] Kandiel T A, Ivanova I, Bahnmann D W. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(4):1420-1425
- [42] Wang X L, Liu W Q, Yu Y Y, Song Y H, Fang W Q, Wei D X, Gong X Q, Yao Y F, Yang H G. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**(1):1-7