

水滑石在光催化二氧化碳还原中的研究进展

李海双, 王丽丽, 朱佳婷, 郭妍, 马青华, 王金圆*

兰州交通大学化学化工学院化学系, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年10月17日; 录用日期: 2025年11月19日; 发布日期: 2025年11月28日

摘要

光催化二氧化碳还原(CO₂RR)作为一种将温室气体CO₂转化为高附加值燃料和化学品(如CO、CH₄、HCOOH)的战略途径,对缓解能源危机与环境污染具有重要意义。层状双金属氢氧化物(LDH)其独特的二维层状结构、可调的化学组成、优异的离子交换能力及良好的可见光响应特性,已成为一类极具前景的光催化CO₂RR材料。本综述系统总结了LDH基催化剂在光催化CO₂还原领域的最新研究进展。首先,深入探讨了LDHs的结构特性及其促进CO₂吸附/活化和电荷分离的内在机制。进而,重点论述了通过调控金属元素组成、构建缺陷工程、设计微观形貌以及构建异质结(如g-C₃N₄/LDH、MOF/LDH)等多种策略以提升其光催化性能。最后,对该领域当前面临的挑战(如产物选择性调控、可见光利用效率及反应机理的深入解析等)和未来发展方向进行了展望,为设计高效、稳定的LDH基光催化体系提供理论参考。

关键词

水滑石, 光催化, 二氧化碳还原

Research Progress on Hydrotalcite in Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction

Haishuang Li, Lili Wang, Jiating Zhu, Yan Guo, Qinghua Ma, Jinyuan Wang*

Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: October 17, 2025; accepted: November 19, 2025; published: November 28, 2025

Abstract

Photocatalytic carbon dioxide reduction (CO₂RR) serves as a strategic pathway for converting the greenhouse gas CO₂ into high-value-added fuels and chemicals (such as CO, CH₄, and HCOOH), playing a crucial role in alleviating energy crises and environmental pollution. Layered double hydroxides

*通讯作者。

文章引用: 李海双, 王丽丽, 朱佳婷, 郭妍, 马青华, 王金圆. 水滑石在光催化二氧化碳还原中的研究进展[J]. 物理化学进展, 2025, 14(4): 638-648. DOI: 10.12677/japc.2025.144061

(LDHs) have emerged as highly promising photocatalytic materials for CO₂ reduction reactions (CO₂RR) due to their unique two-dimensional layered structure, tunable chemical composition, outstanding ion exchange capacity, and excellent visible-light responsiveness. This review systematically summarizes the latest research advances in LDH-based catalysts for photocatalytic CO₂ reduction. First, we thoroughly investigated the structural characteristics of LDHs and their intrinsic mechanisms for promoting CO₂ adsorption/activation and charge separation. Furthermore, the paper focuses on discussing various strategies to enhance photocatalytic performance, including regulating metal element composition, constructing defect engineering, designing microstructures, and building heterojunctions (such as g-C₃N₄/LDH and MOF/LDH). Finally, we discuss the current challenges in this field—such as selective product control, visible light utilization efficiency, and in-depth analysis of reaction mechanisms—and outline future development directions, providing theoretical guidance for designing highly efficient and stable LDH-based photocatalytic systems.

Keywords

Hydrotalcite, Photocatalysis, CO₂RR

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球工业化的飞速发展，基于化石燃料的能源结构导致了大气中二氧化碳(CO₂)浓度急剧上升，引发了全球气候变暖、海平面上升等一系列严峻的生态环境问题，严重威胁着人类的可持续发展路径。为应对这一全球性挑战，中国郑重提出了“力争 2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和”的“双碳”重大战略目标[1]。这一目标不仅是我国对国际社会的庄严承诺，更是推动经济社会高质量发展、实现生态文明建设的内在需求。实现“双碳”目标，其核心在于构建清洁低碳、安全高效的能源体系，关键在于推动能源结构的根本性转型，一方面需要通过节能提效、发展可再生能源(如太阳能、风能)来减少碳排放(碳达峰)，另一方面则需依赖负排放技术来主动抵消难以避免的工业过程碳排放(碳中和) [2]，见图 1。

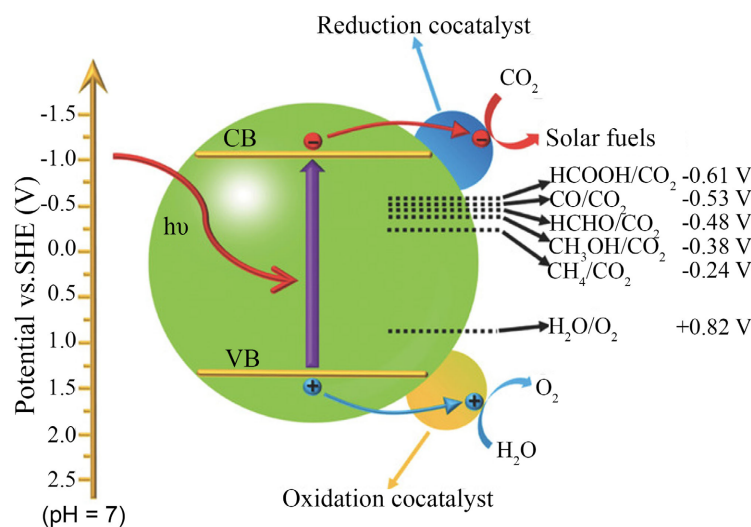


Figure 1. Schematic diagram of semiconductor photocatalytic CO₂ reduction [5]

图 1. 半导体光催化 CO₂ 还原示意图[5]

在诸多负排放技术中,碳捕集、利用与封存(CCUS)被视为实现碳中和不可或缺的关键技术支柱。其中,将捕获的 CO_2 转化为具有高价值的碳基燃料和化学品(如 CO 、 CH_4 、 HCOOH 、 CH_3OH),不仅能够实现碳资源的循环利用,更可以替代对化石燃料的依赖,可谓“一石二鸟”的解决方案[3]。在众多的 CO_2 转化技术中,光催化二氧化碳还原技术模仿自然光合作用,利用来源无限、清洁无污染的太阳能作为驱动力,在温和条件下(常温常压)将 CO_2 和 H_2O 直接转化为燃料,被认为是实现太阳能到化学能转化的理想途径之一,对于实现“双碳”目标具有重大的战略意义[4]。

然而,光催化 CO_2 还原反应是一个多电子、多质子的复杂过程,其反应动力学缓慢,且面临 CO_2 分子化学惰性高、产物选择性难以调控、光生电子-空穴对易复合等巨大挑战。因此,开发高效、稳定、选择性高且可见光响应良好的催化剂是整个技术的核心瓶颈[6]。近年来,各类半导体催化材料,如 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)等被广泛研究[7]-[10]。其中,层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)作为一种由二价和三价金属阳离子构成的二维层状材料,因其独特的结构优势在光催化 CO_2 还原领域展现出巨大的应用潜力,受到了研究者的广泛关注[11],见图 2。

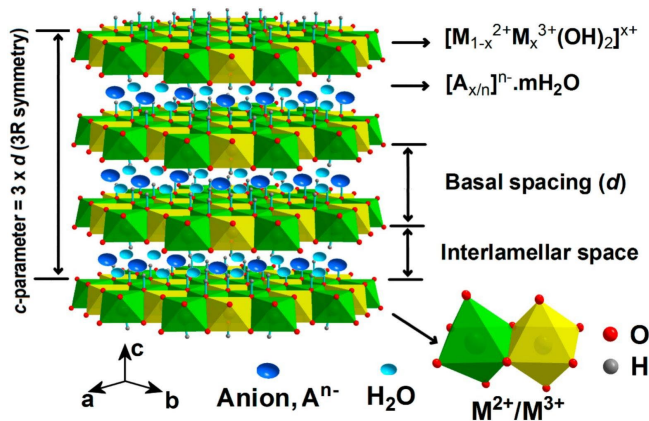


Figure 2. Schematic diagram of semiconductor photocatalytic CO_2 reduction [12]
图 2. 水滑石结构示意图[12]

LDHs 的化学通式可表示为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{k/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 其独特的优势在于:首先,其主体层板金属离子种类(如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等)和比例($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$)可在原子尺度上进行精确调控,从而有效优化其能带结构(如带隙宽度、导带/价带位置),增强对可见光的捕获能力,并为反应提供丰富的活性位点[13]。其次,层间的阴离子(如 CO_3^{2-} 、 NO_3^-)具有可交换性,可以嵌入各种功能性阴离子(如金属配合物、多酸阴离子)来进一步修饰其电子结构,促进电荷分离[14]。更为重要的是,其表面富含大量的羟基官能团和碱性位点,对 CO_2 分子具有极强的吸附和活化能力, CO_2 分子可以作为弱酸性气体被 LDHs 的碱性表面化学吸附,形成单齿或双齿碳酸盐物种,有效降低 $\text{C}=\text{O}$ 键($\sim 750 \text{ kJ/mol}$)的断裂能垒,这是克服其化学惰性的关键第一步[15]。近年来,围绕 LDH 基催化剂的研究取得了显著进展。研究者们通过构建多元金属 LDH (如引入第四种金属元素)、制造表面缺陷(如氧空位)、设计超薄纳米片或三维分级结构以暴露更多活性位点、以及与其它半导体($\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 、量子点)构建异质结等多种策略,显著提升了其光生电荷的分离效率与催化性能[16]-[18]。

尽管前景广阔,LDH 基光催化剂仍面临着可见光吸收范围有限、载流子迁移率较低、深层反应机理不明确以及产物选择性仍需精确调控等挑战。本综述旨在系统梳理近年来 LDH 材料在光催化 CO_2 还原领域的研究成果,从其结构设计、表面改性、异质结构建等角度深入讨论其构效关系与催化机理,并对该领域未来的发展方向与挑战进行展望,以期设计下一代高效光催化体系、助力“双碳”目标的实

现提供有益的理论参考与技术思路。

2. 水滑石性能调控策略

层状双金属氢氧化物(LDHs)作为一种典型的二维层状材料,在光催化 CO₂ 还原领域展现出巨大潜力。然而,原始 LDHs 材料仍存在可见光吸收范围有限、光生载流子复合率高、活性位点不足以及产物选择性难以调控等问题。为解决这些挑战,研究人员开发了多种性能调控策略,主要包括空位工程、原子级掺杂、异质结构建、层间阴离子调控以及微观结构设计等。这些策略从原子到宏观尺度对 LDHs 进行精准修饰与改性,显著提升了其光催化 CO₂ 还原性能。

2.1. 空位工程

空位工程是优化 LDHs 电子结构和表面性质的有效手段,通过引入不同种类的空位缺陷,能够显著改变材料的电荷分布、能带结构和表面反应活性。近年来的研究表明,氢空位(VH)、羟基空位(VOH)和锌空位(VZn)等在增强 LDHs 光催化 CO₂ 还原性能方面发挥着关键作用。

Zhao 等人[19]通过系统的密度泛函理论(DFT)研究比较了 ZnAl-LDHs 中不同空位类型的形成能及其对光催化 CO₂ 还原制 CH₄ 性能的影响。研究发现,空位形成能遵循 FE (VH = 0.31 eV) < FE (VOH = 4.22 eV) < FE (VZn = 4.44 eV) < FE (VAl = 10.94 eV)的顺序,表明氢空位最易形成,而铝空位几乎不可能自发形成。特别值得注意的是,含空位的 LDHs 电子密度在空位处显著聚集,且 CO₂ 的电荷会向催化剂转移,证明空位能有效激活 CO₂ 分子。

在各类空位中,羟基空位(VOH)展现出尤为优异的性能。DFT 计算表明,VOH-ZnAl-LDH 具有最低的决速步吉布斯自由能垒(0.314 eV),比完美晶体的 LDHs 降低了约 42%。更重要的是,当 OH 空位浓度为 2/9 时,CO₂→CH₄ 的能垒进一步降至 0.258 eV,同时材料表现出优异的析氢反应(HER)抑制能力。这表明通过精确控制空位浓度,可以实现催化活性和选择性的协同优化。

Liang 等人[20]关于氧空位的研究也证实了空位工程的有效性。研究发现,LDHs 中 M²⁺-O-M³⁺位点的电子再分布能显著降低*COOH 中间体形成能垒(0.86 eV),而氧空位可促进 H₂O 解离提供质子。这些研究为空位工程优化 LDHs 催化剂提供了理论指导,表明合理设计空位类型和浓度是提升 CO₂ 光催化还原性能的有效策略

2.2. 掺杂

原子级掺杂是精确调控 LDHs 活性位点电子结构和配位环境的有效策略。通过引入异质金属原子或非金属元素,可以改变 LDHs 的能带结构、电荷分离效率以及表面反应路径,从而提升光催化 CO₂ 还原性能。

2.2.1. 惰性杂原子取代与双活性位点协同作用

Dou 等人[21]提出了惰性杂原子取代策略以激活相邻双活性位点,实现了对稀释 CO₂ 的高效光催化还原。研究人员在 CoNiAl-LDHs 中引入惰性 Al 元素,使其作为间隔物精确调控 Co²⁺ δ /Ni²⁺ ζ 双活性位点的距离和电子结构。该设计中,Ni²⁺ ζ 位点表现出对 CO₂ 还原的高活化能力和对*CO 的弱吸附性,而 Co²⁺ δ 位点则促进了水氧化反应,见图 3。

这种设计的巧妙之处在于,Co²⁺ δ 位点上产生的 H 与 Ni²⁺ ζ 位点上形成的 COOH 实现了同步生成与转移,协同降低了决速步(CO₂ 到 COOH)的能垒。得益于这种协同效应,CoNiAl-LDHs 光催化剂在稀释 CO₂ 还原为 CO 的反应中实现了近 100%的选择性,产率高达 784 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,代表了目前报道的最佳性能。

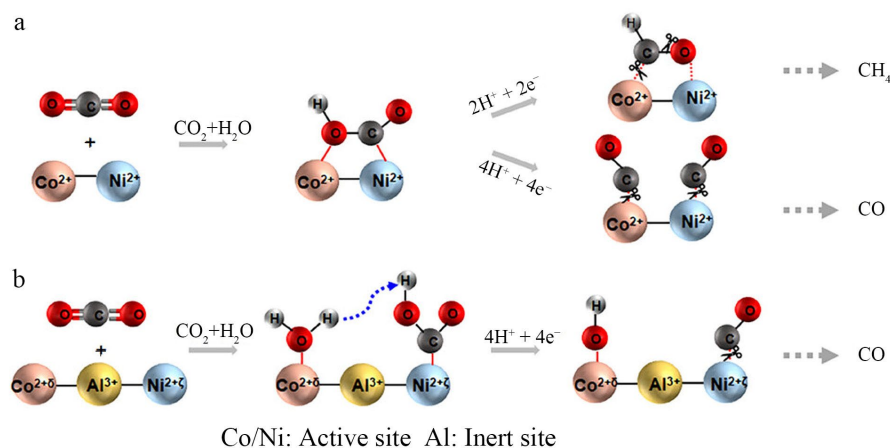


Figure 3. Schematic illustration of the photocatalytic CO₂ conversion pathway before and after modification [21]
图 3. 惰性 Al 修饰前后光催化二氧化碳转化途径示意图[21]

2.2.2. 金属阳离子选择性掺杂

除了双活性位点设计，简单的金属阳离子掺杂也能显著改变 LDHs 的光催化性能。Khan 等人[22]通过 Cu 掺杂 CuCr-LDH，可将产物拓展至 CH₄，选择性达 72%。同样，Fe³⁺掺杂使 CuCr-LDH 的光吸收边红移至 650 nm，CO 产率提升至 8.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹。这些研究表明，通过合理选择掺杂元素，可以精确调控 LDHs 的光吸收特性和产物选择性。

DFT 计算进一步揭示了掺杂效应的微观机制：LDHs 中 M²⁺-O-M³⁺位点的电子再分布能降低*COOH 中间体形成能垒，而引入的掺杂元素可以作为富电子中心和 CO₂ 吸附位点，显著提高 CH₄ 的选择性并抑制 H₂ 的生成。例如，Zhang 等人[23]在灯笼状 Cu/ZnFe-LDHs 中，将 Cu 阳离子引入 ZnFe-LDH 晶格中形成三元 LDH，经还原后得到尺寸较小的 Cu 颗粒，与 ZnFe-LDH 形成异质结构，使 CH₄ 电子选择性最高达到了 65.17%，而 H₂ 电子基选择性仅为 16.04%。

2.3. 异质结构与界面工程

构建异质结是提高 LDHs 光生载流子分离效率的有效策略。通过与其他半导体材料复合，形成内置电场，可以促进光生电子和空穴的定向迁移，从而显著提升光催化性能。近年来，多种类型的 LDH 基异质结被开发出来，其中 S 型异质结因具有强大的电荷分离能力和高氧化还原电位而备受关注。

2.3.1. Z 型异质结电荷迁移设计

Wei 等人[24]成功构建了一种 Z 型 CoAl-LDH/RGO/InVO₄ 异质结。其中，具有优异电子迁移率的 RGO (还原氧化石墨烯)赋予了 CoAl-LDH 和 InVO₄ 之间快速的电荷迁移和分离能力。该异质结在可见光下催化 CO₂ 还原的主要产物是 CO，其最高产率在 2 h 内达到 204.86 μmol·g⁻¹，约为原始 CoAl-LDH 的 2.62 倍

2.3.2. S 型异质结电荷迁移设计

通过构建 S 型异质结水滑石材料，将光催化与热催化结合，构建光热纳米反应器，是进一步提高 LDHs 催化性能的新途径。Cui 等人[25]设计了金属-酚醛网络(MPNs)包覆的 CoAl-LDH S 型光热纳米反应器 (CoAl-LDH @ TA-Cu-6 nm)。这种设计创新性地引入了 MPNs 的光热特性和巧妙的包覆结构带来的纳米尺度伪温室效应。

多种原位表征(原位 XPS 和 DRIFTS)和 DFT 计算表明，该纳米反应器能高效捕获红外光，在模拟太阳光照射下，性能相比原始 CoAl-LDH 提高了 23 倍。这种卓越性能源于 S 型催化剂的高效电荷分离和迁移、MPNs 的光热特性以及纳米尺度伪温室效应的协同作用。

2.3.3. 无机共生异质结电荷迁移设计

Wang 等人[26]通过层状双氢氧化物(LDHs)前驱体的热解拓扑硫化(PTV)方法, 构建了具有局域表面等离子体共振(LSPR)效应的无机共生体异质结(IIBH) Cu (II)_(int)-MgAl-LDHs/CuS (Al)。该 IIBH 在红外区域具有广泛的吸收, 并且通过原位辐照 XPS 揭示了其具有 Z 型特征电子传输机制。最终, 在 Z 型异质结和 CuS(Al)等离子体产生的“热点”协同作用下, 光催化还原 CO₂ 为 CO 的效率达到 444.36 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是前驱体 MgCuAl-LDHs 的 6.8 倍。

2.4. 层间结构与阴离子调控

LDHs 的独特层状结构使其层间域成为调控催化性能的又一重要维度。通过改变层间阴离子的类型和数量, 可以调节层间距、碱性位点分布以及电子结构, 从而影响 CO₂ 的吸附活化和还原路径。

2.4.1. 层间阴离子类型的影响

Guo 等人[27]系统地比较了不同层间阴离子对 Ni-Al₂O₃ 催化剂光催化 CO₂ 甲烷化性能的影响。研究人员通过包含不同层间阴离子(CO₃²⁻、NO₃⁻、Cl⁻和 SO₄²⁻)的镍铝 LDH 前驱体, 在 H₂/Ar 气氛中还原处理, 制备了一系列 Ni 负载在 Al₂O₃ 上的催化剂。结果表明, 层间阴离子类型对催化性能有决定性影响。其中, NiAl-CO₃-MO 催化剂表现出 50.1% 的 CO₂ 转化率, 99.9% 的 CH₄ 选择性以及 94.4 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 的 CH₄ 产出速率。与之形成鲜明对比的是, NiAl-Cl-MO 和 NiAl-SO₄-MO 催化剂的 CO₂ 甲烷化活性极低。

通过 H₂ 程序升温脱附实验和密度泛函理论计算, 研究人员揭示了性能差异的微观机制: 残留的 Cl⁻ 或 SO₄²⁻ 与金属 Ni 形成的强配位键阻碍了 H₂ 的吸附和活化。因此, 在设计 LDH 衍生的催化剂, 特别是用于氢化反应的 Ni 基催化剂时, 应优先考虑层间阴离子在 LDH 中的重要作用。

2.4.2. 层间阴插层与间距调控

通过插层不同尺寸的阴离子, 可以直接扩大 LDHs 的层间距, 为 CO₂ 分子及其还原中间体提供更充裕的容纳空间, 有效降低传质阻力。Hao 等人[28]针对 ZnAl-LDHs 的研究系统比较了四种不同阴离子(CO₃²⁻、NO₃⁻、Cl⁻和十二烷基硫酸根 DS⁻)插层对层间距和光催化性能的影响。X 射线衍射(XRD)分析表明, 这些 LDHs 的层间距分别为 0.77 nm (LDH-CO₃)、0.78 nm (LDH-Cl)、0.88 nm (LDH-NO₃)和 1.24 nm (LDH-DS)。值得注意的是, 具有中间层间距(0.88 nm)的 LDH-NO₃ 表现出最高的 CO₂ 还原活性, 其 CO 平均生成速率达到 3.80 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 分别是 LDH-CO₃、LDH-Cl 和 LDH-DS 的 1.9、2.1 和 2.5 倍, 见图 4。

这种非线性变化规律表明, 层间距并非越大越好, 而是存在一个最优范围。LDH-NO₃ 的中间层间距既保证了 CO₂ 分子的顺畅扩散和中间体的稳定容纳, 又有利于形成强大的局部内置电场, 从而增强了光生电荷的分离和迁移能力。相比之下, 层间距最大的 LDH-DS 虽然提供了充足的空间, 但可能削弱了层板与反应物之间的有效相互作用, 导致性能反而不及 LDH-NO₃。该研究强调了在层状结构光催化剂的设计中, 调控层间小分子与缺陷协同优化的重要性。

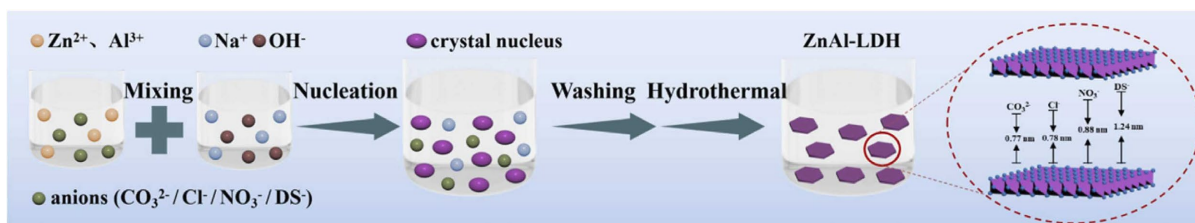


Figure 4. Interlayer spacing of LDH with different intercalated anions [28]

图 4. 不同插层阴离子水滑石层间距[28]

综上所述,本章系统阐述了通过空位工程、原子掺杂、异质结构筑及层间调控等策略对层状双氢氧化物进行光催化性能修饰的多尺度方法。这些策略共同构成了一个从原子尺度调控电子结构、纳米尺度促进电荷分离到介观尺度优化反应微环境的协同“方法体系”。研究进一步表明,不同策略之间存在深刻的协同作用机制。例如,在异质界面处精准引入空位,可同步提升电荷分离效率与表面反应活性;通过调控层间微环境以稳定掺杂位点,则能够实现活性中心与载流子传输通道的协同优化。这些认识标志着该领域的研究范式亟需从“单点突破”转向“系统设计”。未来的关键方向在于,以机理深入理解为基础,推动多策略的理性集成,将微观尺度上的活性位点设计与宏观尺度上的传质-传光过程有机结合,从而引导 LDH 基光催化材料实现从“性能优化”到“功能创制”的跨越。

3. LDH 材料在光催化 CO₂ 领域研究进展

尽管层状双金属氢氧化物(LDHs)在光催化 CO₂ 还原领域展现出显著潜力,但其实际应用仍面临多重挑战。主要包括产物选择性调控困难、可见光利用效率有限、反应机理不明确以及材料稳定性与规模化应用的瓶颈。本节将结合近年来的研究进展,对这些挑战进行系统分析,见图 5。

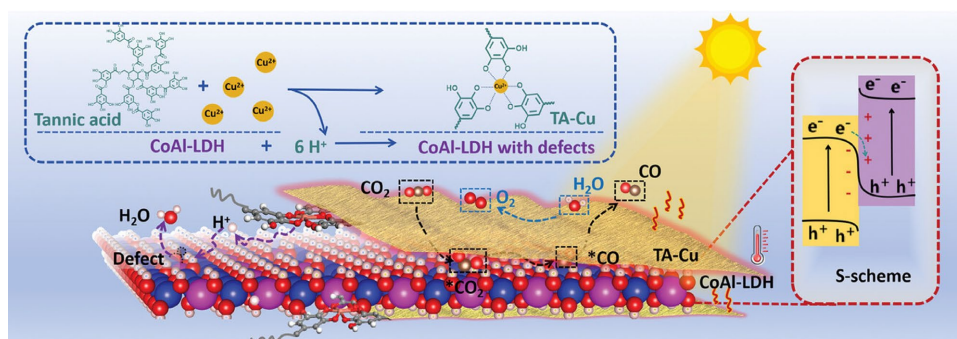


Figure 5. Construction of an S-scheme heterojunction with CoAl-LDH [25]

图 5. CoAl-LDH S 型异质结构建[25]

光催化 CO₂ 还原反应路径复杂,可能生成 CO、CH₄、CH₃OH、HCOOH 等多种产物。LDHs 材料因其活性位点多样性(如金属位点、空位、界面等)和反应路径的竞争性,导致产物选择性难以精确控制。不同金属位点(如 Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺)对 COOH、CO、*CHO 等中间体的吸附强度差异显著,直接影响 CH₄/CO 选择比[29]。同时 CO₂→CO 路径仅需 2 电子转移,而 CO₂→CH₄ 需 8 电子转移,后者更易受 H₂O 还原副反应(HER)干扰[30]。表一总结了近些年来不同 LDH 材料光催化 CO₂ 还原产物及选择性,其中 Zhang 等人通过简单的水热法调控 LDHs 的金属组成,将 Cu 掺杂进 ZnFe-LDHs 中,成功制备了灯笼状的 Cu/ZnFe-LDH 异质结构,这种结构的催化剂具有独特优势。其空心 and 层状堆叠结构促进了光的利用、CO₂ 的吸附与活化;尺寸较小的 Cu 颗粒均匀分散在 ZnFe-LDH 表面,形成的异质结提高了光生载流子的分离和转移效率,进而提升了光催化活性和 CH₄ 选择性。显著提升可提升 CH₄ 选择性[23]。

光生载流子分离效率低与快速复合是制约其性能的首要瓶颈。LDH 材料本身固有的电荷迁移率较低,导致光激发产生的电子-空穴对极易在体相或表面快速复合,未能参与反应便损失殆尽,这是导致其量子效率普遍偏低的核心原因。虽然构建传统的 II 型异质结是促进电荷分离的常用策略,但这种方式往往导致载流子迁移至氧化还原能力较弱的能带位置,以牺牲反应驱动力为代价换取分离效率,对于需要高能量驱动的 CO₂ 还原反应而言可谓得不偿失。近年来,阶梯型(S 型)异质结的提出为这一困境提供了创新性的解决方案。Cui 等人在 CoAl-LDH@TA-Cu 体系中,还原型半导体(RSP) CoAl-LDH 与氧化型半导体(OSP) TA-Cu 在接触界面处形成了方向明确的内建电场和能带弯曲。这种精巧的结构设计能够自发地引

导无用载流子(即氧化能力较弱的空穴和还原能力较弱的电子)在界面处复合并消除, 而将具有强还原能力的电子和强氧化能力的空穴分别保留在 CoAl-LDH 的导带和 TA-Cu 的价带, 从而在实现高效空间分离的同时, 最大限度地保留了催化剂最强的氧化还原驱动力[25]。类似地, Xu 等人在 NiAl-ZnTCPP 超分子组装体中, 单分子 ZnTCPP 与 NiAl-LDH 二维基体之间通过强静电作用和氢键网络形成了分子级的高质量接触界面, 产生了由 LDH 指向 ZnTCPP 的强内置电场(BEF)。该电场不仅促进了界面电荷的分离, 更极大地加速了光生电子从外部光敏剂(如 Ru(bpy)₃Cl₂)向催化剂内部镍活性位点的定向迁移, 从动力学上有效抑制了载流子的中途复合, 为后续表面反应提供了充沛的电子源[31]。

Table 1. LDH photocatalytic reduction of CO₂ in recent years
表 1. 近年来 LDH 光催化还原 CO₂

No	材料	产物生成速率	文献
1	NiFe-LDH/MoS ₂	CO-10.72 μmol/g (4 h) CH ₄ -0.16 μmol/g/h	[32]
2	NiO/MgAl-LDH	CH ₄ -7.6 μmol/g (4 h) CO-12.47 μmol/g (4 h)	[33]
3	CoAl-LDO/MoO _{3-x}	CO-6.77 μmol/g/h CH ₄ -1.46 μmol/g/h	[34]
4	g-C ₃ N ₄ /NiAl-LDH	CO-8.2 μmol/g/h	[35]
5	NiFe-LDH/g-C ₃ N ₄	CO-55.79 μmol/g (4h) CH ₄ -20.45 μmol/g (4h)	[36]
6	NiFe-LDH/Cs ₂ AgBiBr ₆	CO-37.65 μmol/g/h CH ₄ -8.05 μmol/g/h	[37]
7	NiFe-LDH/Cu ₂ O	CH ₄ -3.33 μmol/g (4 h)	[38]
8	NiTiAl-LDH	CH ₄ -148 μmol/g/h CO-328 μmol/g/h	[39]
9	NiVTiV-LDH	CH ₄ -2398 μmol/g/h	[40]
10	ZIF-67/CuFe-LDH	CH ₃ OH-227 μmol/g/h	[41]
11	NiFeAl-LDH/PVP/PVA	CH ₃ OH-56.4 mmol/L/h C ₃ H ₆ O-12.71 mmol/L/h	[42]
12	P@CdS/NiCo-LDH	CH ₃ OH-684 μmol/g (4 h)	[43]

综上所述, 本章节系统剖析了层状双氢氧化物在光催化 CO₂ 还原从基础研究走向实际应用过程中所面临的核心挑战与前沿应对策略。尽管通过多元金属位点调控、缺陷工程以及 S 型异质结等先进结构设计, 其在催化活性和产物选择性方面已取得显著提升, 但当前研究仍存在若干根本性瓶颈。主要问题在于产物选择性的调控仍缺乏普适性设计原则。如表 1 所示, 不同 LDH 体系的最佳产物强烈依赖于其特定的金属组合与微观结构, 尚未形成统一的构效规律。其次, 尽管通过构建 S 型异质结等策略在一定程度上缓解了电荷分离效率低下的问题, 但其宏观制备可行性、界面结构稳定性以及长期运行中的性能衰减, 仍是实现产业化必须克服的关键障碍。更深层次的挑战源于对反应机理的认知不足。许多研究仍停留在表观性能关联层面, 缺乏对反应过程中活性位点的动态演变、中间体的真实状态以及质子/电子传递路径的原位、动态证据支撑。因此, 未来研究亟需实现从“经验探索”到“机理驱动”的范式转型。重点应聚焦于结合原位表征技术与高级理论模拟, 在原子/分子尺度上揭示催化构效关系的内在规律, 并以此为指导, 设计能够协同优化光吸收、电荷分离与表面反应全过程的多功能集成催化体系, 从而推动 LDH 基材料从一种前景广阔的实验室催化剂, 发展为应对“双碳”挑战的可行技术路径。

4. 结论

层状双金属氢氧化物(LDHs)因其可调的电子结构、丰富的表面碱性位点及灵活的层间化学环境,在光催化 CO₂ 还原领域展现出广阔的应用前景。本文系统综述了通过空位工程、原子级掺杂、异质结构构建及层间结构调控等策略,从原子尺度到介观尺度对 LDHs 进行精准修饰,以协同优化其光吸收、电荷分离与表面反应性能。研究表明,空位工程(如 V_{OH})可显著降低 CO₂ 活化能垒;原子掺杂(如 Co/Ni 双位点)能够实现反应路径的精准调控;异质结构设计(如 S 型/Z 型)有效促进光生载流子分离;而层间阴离子调控则通过优化局部微环境增强中间体稳定性与传质效率。这些策略的有机结合,为构建高效、高选择性的 LDH 基光催化体系提供了多尺度设计思路。尽管已取得显著进展,LDH 基光催化剂仍面临可见光吸收范围有限、反应机理不明确、产物选择性调控困难及实际应用稳定性不足等挑战。

未来研究需超越对表现性能提升的现象描述,着力于构建真实反应场景下的“结构-活性-选择性”关联机制。为此,应深度融合原位/工况表征技术(如原位 XAFS、FTIR、SPVM)与高级理论模拟(如机器学习势函数分子动力学),实时追踪反应过程中活性位点的动态演化、中间体的吸附/脱附行为以及光生载流子的迁移路径,从而揭示构效关系的本质规律。在此基础上,可进一步推动不同策略的模块化集成。例如,设计具有核-壳结构的 LDH 基复合材料,其中核层负责广谱光吸收,壳层精准构筑空位与掺杂位点以实现高选择性 CO₂ 还原,层间则插层质子中继体以加速反应动力学,从而实现功能单元的协同耦合。

同时,研究视角也应从纯基础研究向应用基础研究拓展。具体方向包括:开发在连续流动反应器中具备长期运行稳定性的 LDH 基催化剂;评估其在模拟工业废气(含杂质组分)环境下的耐受性;探索将光催化 CO₂ 还原与高附加值化学品(如烯烃、醇类)合成相耦合的反应路径,以提升整个过程的经济可行性。通过上述系统性的努力,LDH 基催化材料有望从具有潜力的实验室体系,逐步发展为支撑“双碳”目标实现的切实可行的技术方案之一。

参考文献

- [1] 欧阳诗嘉. 推动“碳达峰、碳中和”: 坚持新发展理念, 做好“十四五”规划布局——专访国家发展和改革委员会能源研究所能源可持续发展研究中心主任康艳兵[EB/OL]. 2021-02-26. <http://cn.chinadaily.com.cn/a/202102/26/ws6038dcf2a3101e7ce9741460.html>, 2021-05-06.
- [2] Liu, Z., Deng, Z., He, G., Wang, H., Zhang, X., Lin, J., *et al.* (2021) Challenges and Opportunities for Carbon Neutrality in China. *Nature Reviews Earth & Environment*, **3**, 141-155. <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00244-x>
- [3] Zheng, Y., Li, S., Huang, N., Li, X. and Xu, Q. (2024) Recent Advances in Metal-Organic Framework-Derived Materials for Electrocatalytic and Photocatalytic CO₂ Reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, **510**, Article 215858. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215858>
- [4] Fang, S., Rahaman, M., Bharti, J., Reisner, E., Robert, M., Ozin, G.A., *et al.* (2023) Photocatalytic CO₂ Reduction. *Nature Reviews Methods Primers*, **3**, Article 215858. <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00243-w>
- [5] Ran, J., Jaroniec, M. and Qiao, S. (2018) Cocatalysts in Semiconductor-Based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. *Advanced Materials*, **30**, Article 1704649. <https://doi.org/10.1002/adma.201704649>
- [6] Zhang, J., Jiang, J., Lei, Y., Liu, H., Tang, X., Yi, H., *et al.* (2024) Photocatalytic CO₂ Reduction Reaction: Influencing Factors, Reaction Pathways and Dominant Catalysts. *Separation and Purification Technology*, **328**, Article 125056. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125056>
- [7] Liu, Y., Sun, S., Ma, M., Pan, H., Gao, F. and Huang, X. (2024) Recent Advances in TiO₂-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Methane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article 114986. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114986>
- [8] Wang, X., Blechert, S. and Antonietti, M. (2012) Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catalysis*, **2**, 1596-1606. <https://doi.org/10.1021/cs300240x>
- [9] Schoedel, A., Ji, Z. and Yaghi, O.M. (2016) The Role of Metal-Organic Frameworks in a Carbon-Neutral Energy Cycle.

- Nature Energy*, **1**, Article No. 16034. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.34>
- [10] Yang, J., Chen, Z., Zhang, L. and Zhang, Q. (2024) Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: A Review. *ACS Nano*, **18**, 21804-21835. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c06783>
- [11] Wang, Q. and O'Hare, D. (2012) Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chemical Reviews*, **112**, 4124-4155. <https://doi.org/10.1021/cr200434v>
- [12] Arumugam, M., Subha, N., Sankar, A.R., Natarajan, T.S. and Yang, H. (2025) Layered Double Hydroxide Materials Based Next-Generation Photocatalytic System for CO₂ Reduction and H₂ Production Applications. *FlatChem*, **54**, Article 100947. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2025.100947>
- [13] Wang, H., Sun, F., Qi, J., Zhang, D., Sun, H., Wang, Q., *et al.* (2022) Recent Progress on Layered Double Hydroxides: Comprehensive Regulation for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *Materials Today Energy*, **27**, Article 101036. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101036>
- [14] Wan, X., Song, Y., Zhou, H. and Shao, M. (2022) Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction Towards Efficient Hydrogen Generation. *Energy Material Advances*, **2022**, Article ID: 9842610. <https://doi.org/10.34133/2022/9842610>
- [15] Sun, P., Ma, R., Bai, X., Wang, K., Zhu, H. and Sasaki, T. (2017) Single-Layer Nanosheets with Exceptionally High and Anisotropic Hydroxyl Ion Conductivity. *Science Advances*, **3**, e1602629. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602629>
- [16] 王力耕, 施炜, 姚萍, 等. 铜锌镁铝四元水滑石的微观结构及其姜-泰勒畸变[J]. 物理化学学报, 2012, 28(1): 58-64.
- [17] Zhao, Y., Chen, G., Bian, T., Zhou, C., Waterhouse, G.I.N., Wu, L., *et al.* (2015) Defect-Rich Ultrathin ZnAl-Layered Double Hydroxide Nanosheets for Efficient Photoreduction of CO₂ to CO with Water. *Advanced Materials*, **27**, 7824-7831. <https://doi.org/10.1002/adma.201503730>
- [18] Tan, L., Xu, S., Wang, Z., Xu, Y., Wang, X., Hao, X., *et al.* (2019) Highly Selective Photoreduction of CO₂ with Suppressing H₂ Evolution over Monolayer Layered Double Hydroxide under Irradiation above 600 Nm. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 11860-11867. <https://doi.org/10.1002/anie.201904246>
- [19] Zhao, X., Zhang, C., Yu, X., Xie, X., Liu, L., Guo, J., *et al.* (2025) Vacant ZnAl-Layered Double Hydroxides Photocatalytic CO₂ to CH₄: A DFT Study. *Molecular Catalysis*, **586**, Article 115426. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115426>
- [20] Liang, F., Pan, W., Zhao, Z., Lin, D., Liu, L. and Song, F. (2025) Simulation of the Adhesion Force of Particles Based on JKR and DMT Models. *Surfaces and Interfaces*, **72**, Article 107301. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107301>
- [21] Dou, Y., Luo, C., Yin, B., Zhou, A., Qin, J., Li, C., *et al.* (2025) Inert Heteroatom Substitution to Modulate Dual-Metal-sites for Boosting Photoreduction of Diluted CO₂. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article 2503764. <https://doi.org/10.1002/adfm.202503764>
- [22] Khan, A., Ansari, M.A. and Onaizi, S.A. (2025) Photocatalytic and Electrocatalytic Conversion of CO₂ into Valuable Chemicals Using Layered Double Hydroxide-Based Materials: A Review. *Surfaces and Interfaces*, **72**, Article 107297. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107297>
- [23] Zhang, R., Zhang, Y., Wang, K., Wang, X. and Zhang, B. (2025) Preparation of Lantern-Shaped Cu/ZnFe-LDH Heterostructure and Its Photocatalytic CO₂ Reduction Performance. *Applied Surface Science*, **703**, Article 163435. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163435>
- [24] Wei, J., Liang, T., Zhang, S., Yang, J., Li, Z., Li, Z., *et al.* (2023) Accelerated Interfacial Charges Migration on Z-Scheme CoAl-LDH/RGO/InVO₄ Heterojunction for Photocatalytic Reduction of CO₂. *Separation and Purification Technology*, **325**, Article 124683. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124683>
- [25] Cui, H., Li, S., Zhou, R., Wang, R., Zhao, Y., Li, M., *et al.* (2025) *In Situ* Design of Metal-Phenolic Networks Coated Layered Double Hydroxides S-Scheme Photothermal Nanoreactor for Highly Efficient CO₂ Reduction. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article 2422347. <https://doi.org/10.1002/adfm.202422347>
- [26] Wang, X., Chen, J., Li, Y., Lu, J. and Zhang, W. (2025) The Inorganic Intergrowth Bulk Heterojunction for Plasmon-Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. *Chemical Engineering Journal*, **521**, Article 167144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167144>
- [27] Guo, L., Li, R., Sun, C., Luo, X., Shi, Y., Yuan, H., *et al.* (2025) Effect of Interlayer Anions in Layered Double Hydroxides on the Photothermocatalytic CO₂ Methanation of Derived Ni-Al₂O₃ Catalysts. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **41**, Article 100002. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb202309002>
- [28] Hao, Z., Tian, Z., Tian, X., Ma, L., Gao, Y., Shao, M., *et al.* (2024) Interlayer Anions Modulated ZnAl-Layered Double Hydroxides for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, **995**, Article 174828. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174828>
- [29] Tan, L., Xu, S., Wang, Z., Hao, X., Li, T., Yan, H., *et al.* (2021) 600 Nm Induced Nearly 99% Selectivity of CH₄ from

- CO₂ Photoreduction Using Defect-Rich Monolayer Structures. *Cell Reports Physical Science*, **2**, Article 100322. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100322>
- [30] Wang, J., Ma, J., Zhang, Q., Chen, Y., Hong, L., Wang, B., *et al.* (2021) New Heterojunctions of Cn/TiO₂ with Different Band Structure as Highly Efficient Catalysts for Artificial Photosynthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **285**, Article 119781. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119781>
- [31] Xu, C., Zhang, M., Gao, Q., Li, T., Wang, S., Wang, Y., *et al.* (2025) Bifunctional Built-in Electric Field across the Interface of Single Molecule and 2D Matrix Supramolecular Assembly for Highly Efficient and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction. *Advanced Functional Materials*, Article 2501067. <https://doi.org/10.1002/adfm.202501067>
- [32] Zhou, L., Xu, J., Wei, S., Liu, L., Zhou, Z. and Liu, X. (2024) Fabrication of NiFe-LDH/MoS₂ 2D/2D Material to Construct Direct Z-Scheme Heterojunction for Enhanced CO₂ Photocatalytic Reduction under Visible Light Irradiation. *Carbon Capture Science & Technology*, **12**, Article 100223. <https://doi.org/10.1016/j.ccsst.2024.100223>
- [33] Yang, H., Hou, H., Yang, M., Zhu, Z., Fu, H., Zhang, D., *et al.* (2023) Engineering the S-Scheme Heterojunction between NiO Microrods and MgAl-LDH Nanoplates for Efficient and Selective Photoreduction of CO₂ to CH₄. *Chemical Engineering Journal*, **474**, Article 145813. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145813>
- [34] Li, C., Guo, R., Zhang, Z., Wu, T., Liu, Y., Zhou, Z., *et al.* (2023) Constructing Coal-LDO/MoO₃-X S-Scheme Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **650**, 983-993. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.07.068>
- [35] Tonda, S., Kumar, S., Bhardwaj, M., Yadav, P. and Ogale, S. (2018) G-C₃N₄/NiAl-LDH 2D/2D Hybrid Heterojunction for High-Performance Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Fuels. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 2667-2678. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18835>
- [36] Zhao, X., Zhao, X., Ullah, I., Gao, L., Zhang, J. and Lu, J. (2020) The *In-Situ* Growth NiFe-Layered Double Hydroxides/g-C₃N₄ Nanocomposite 2D/2D Heterojunction for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance. *Catalysis Letters*, **151**, 1683-1692. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03426-2>
- [37] Dong, Z., Su, S., Zhang, Z., Jiang, Y. and Xu, J. (2023) NiFe-Layered Double Hydroxides/Lead-Free Cs₂AgBiBr₆ Perovskite 2D/2D Heterojunction for Photocatalytic CO₂ Conversion. *Inorganic Chemistry*, **62**, 1752-1761. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04374>
- [38] Wu, Y., Gong, Y., Liu, J., Chen, T., Liu, Q., Zhu, Y., *et al.* (2020) Constructing NiFe-LDH Wrapped Cu₂O Nanocube Heterostructure Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Dye Degradation and CO₂ Reduction via Z-Scheme Mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, **831**, Article 154723. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154723>
- [39] Molina-Muriel, M., Peng, Y., García, H. and Ribera, A. (2022) Increased Photocatalytic Activity and Selectivity Towards Methane of Trimetallic NiTiAl-LDH. *Journal of Alloys and Compounds*, **897**, Article 163124. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163124>
- [40] Luo, C., Li, Z., Deng, Y., Wang, L., Xu, E., Zhou, J., *et al.* (2024) Vacancy Modulation on NiTi-Layered Double Hydroxides Towards Highly Selective CO₂ Photoreduction. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **355**, Article 124156. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124156>
- [41] Vennapoosa, C.S., Varangane, S., Gonuguntla, S., Abraham, B.M., Ahmadipour, M. and Pal, U. (2023) S-Scheme ZIF-67/CuFe-LDH Heterojunction for High-Performance Photocatalytic H₂ Evolution and CO₂ to MeOH Production. *Inorganic Chemistry*, **62**, 16451-16463. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02126>
- [42] Prabagar, J.S., Tenzin, T., Sneha, Y., Divya, V., Anusha, H.S., Shahmoradi, B., *et al.* (2024) Novel NiFeAl Hybridized Layered Double Hydroxide Nanofibrous for Photocatalytic Degradation and CO₂ Reduction. *Materials Today Sustainability*, **26**, Article 100773. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100773>
- [43] Vennapoosa, C.S., Tejavath, V., Prabhu, Y.T., Tiwari, A., Abraham, B.M., Upadhyayula, V.S., *et al.* (2023) Sulphur Vacancy-Rich PCdS/NiCoLDH Promotes Highly Selective and Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction to MeOH. *Journal of CO₂ Utilization*, **67**, Article 102332. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102332>