

分散 $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}$ 的一锅合成及其 储能和光催化还原 CO_2 性能研究

桂玉梅¹, 余昕², 刘顺强^{1*}, 张萍¹, 解明江²

(1. 连云港职业技术学院江苏省可见光催化材料工程研究中心, 江苏连云港 222006;
2. 黄冈师范学院催化材料制备及应用湖北省重点实验室, 湖北黄冈 438000)

摘要: 利用商业轻质氧化镁为原料, 通过一锅离子交换结合低温热处理的方法实现了铜钴复合氧化物的制备。分析表明, 所合成的复合氧化物具有高度分散的结构、较大的比表面积和均匀的元素分布。其作为电极用于储能型超级电容器, 实现了优于单一氧化物的超级电容器性能, 在电流密度为 1 A/g 时, 复合氧化物的比电容高达 650 F/g ; 在功率密度为 775 W/kg 时, 复合氧化物电极的能量密度高达 $37.8 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。当铜和钴的质量比为 $1:2$ 的复合氧化物用于光催化还原 CO_2 时, 同时实现了较高的甲烷和一氧化碳收率。

关键词: 高分散; CuCo 复合氧化物; 超级电容器; 光催化; CO_2 还原

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0173-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.031

One-pot synthesis of highly-dispersed $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}$ and study on its performances in energy storage and photocatalytic CO_2 reduction

GUI Yu-mei¹, YU Xin², LIU Shun-qiang^{1*}, ZHANG Ping¹, XIE Ming-jiang²

(1. Jiangsu Provincial Engineering Research Center of Visible Light Catalytic Materials, Lianyungang Technical College, Lianyungang 222006, China; 2. Hubei Key Laboratory for Processing and Application of Catalytic Materials, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

Abstract: Copper and cobalt binary composite oxides are prepared through a one-pot ion exchange method combined with low-temperature heat treatment by using commercial lightweight magnesium oxide as raw material. It is indicated by analysis that the synthesized composite oxides have a highly-dispersed structure, a large specific surface area, and uniform element distribution. The composite oxides are used as an electrode for an energy storage supercapacitor, which can achieve superior supercapacitor performance compared to single oxide. At a current density of 1 A/g , the specific capacitance of the composite oxides is as high as 650 F/g . At a power density of 775 W/kg , the energy density of composite oxide electrodes is as high as 37.8 Wh/kg . High methane and carbon monoxide yields are simultaneously achieved when the composite oxides with a copper to cobalt ratio of $1:2$ are served as a catalyst for photocatalytic reduction of CO_2 .

Key words: highly-dispersed; composite CuCo oxides; supercapacitor; photocatalysis; CO_2 reduction

过渡金属氧化物(TMO)因其较高的自然丰度、可变价态在催化、吸附、电化学等领域表现出优异的应用性能^[1-3]。近年来,合成高质量复合功能纳米结构在电子、光子、磁性、等离子体、光电子、光伏、生物和催化应用中受到了广泛关注。特别是过渡金属和金属氧化物基纳米催化剂可以有效催化多种反应,包括水分解^[4-5]、水煤气变换(WGS)反应^[6-7]、生物质利用^[8]和二氧化碳转化^[9-11]。大量研究已经证明将可变价态的二元、三元和四元金属氧化物

复合起来,可以协同增强催化性能。随着载体尺寸从微米级减小到纳米级,与金属纳米结构的协同耦合使得复合纳米催化剂的比表面积和活性位点大大增加,金属-金属氧化物相互作用大大增强,因此设计制备复合氧化物纳米结构成为催化领域的热点之一^[12-14]。

TMO用于电化学领域的储能型超级电容器一直是研究热点。与贵金属电极材料相比,TMO成本低,在大规模应用中具有一定的经济优势,有利于超

收稿日期: 2024-12-09; 修回日期: 2025-07-15

基金项目: 江苏省可见光催化材料工程研究中心开放课题(JECVCM202202); 江苏省职业教育纳米新材料“双师型”名师工作室项目(20220813)

作者简介: 桂玉梅(1973-),女,硕士,讲师,研究方向为功能材料的合成与分析,755834903@qq.com; 刘顺强(1972-),男,博士,教授,研究方向为功能材料的制备与应用,通讯联系人, njulsq@163.com。

级电容器的大规模生产和应用^[15-19]。基于丰富的表面氧化还原位点, TMO 可以与电解质发生可逆的法拉第反应, 能够储存大量的电荷。这意味着在相同的电极面积或体积下, TMO 电极能够存储更多的电能, 对于提高超级电容器的储能能力具有重要意义。

最新研究趋势是制备二元或更多元过渡金属的复合氧化物, 用于储能型超级电容器, 以实现更高水平的储能。复合 TMO 具有多种氧化态, 这使得它们在充放电过程中可以经历不同的氧化还原反应, 提供更多的氧化还原活性位点。这种丰富的氧化态变化有助于增加电极材料的赝电容, 进一步提高超级电容器的比电容和能量密度。另一方面, 形成复合 TMO 可以实现结构稳定性的提升, 有助于在充放电过程中保持较好的结构完整性, 提高电极材料的循环稳定性, 从而实现长寿命^[20-23]。

制备具有各种形貌和结构的过渡金属复合氧化物已经被广泛报道, 制备方法包括水热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、电化学沉积法等, 并且可以根据需要对材料的形貌、结构和性能进行调控^[24-25]。然而由于不同金属离子对应难溶盐的溶度积常数不同, 导致通过常规制备方法很难实现具有高度分散结构的过渡金属复合氧化物的制备。此外, 文献报道的制备方法通常需要额外的沉淀剂或者调控沉积电位, 导致制备步骤繁琐, 某些沉淀剂如六亚甲基四胺等会产生污染物, 不利于大规模制备。因此, 需要开发一种操作简单的绿色合成路线, 实现高分散过渡金属复合氧化物的制备。

本研究利用市售氧化镁粉体为原料, 利用可溶性的无机盐为前体, 通过一锅离子交换的方法制备铜钴氢氧化物, 进行热处理即可得到铜钴复合氧化物材料。通过调控金属比例, 制备出具有纳米结构和高分散特性的铜钴复合氧化物, 一方面将其作为电极材料构建超级电容器, 系统评估其比电容、能量密度等关键电化学性能指标; 另一方面将其作为光催化剂应用于 CO₂ 还原反应, 考察其催化活性。以此探索了一锅离子交换法在制备高性能过渡金属复合氧化物方面的优势, 为拓展此类材料在催化、吸附和储能等领域的实际应用提供实验依据和方法参考。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化镁 (MgO)、硝酸铜 [Cu(NO₃)₂·3H₂O]、

硝酸钴 [Co(NO₃)₂·6H₂O], 均为分析纯, 国药集团生产。

1.2 金属氧化物合成

1.2.1 CuO 的合成

取 0.4 g MgO 分散于 50 mL 去离子水中, 搅拌 1 h, 然后加入 2.42 g 硝酸铜, 继续搅拌 6 h 后, 过滤、洗涤、烘干得到复合金属氢氧化物, 于 300℃ 下焙烧 1 h, 得到 CuO。

1.2.2 CoO 的合成

取 0.4 g MgO 分散于 50 mL 去离子水中, 搅拌 1 h, 然后加入 2.91 g 硝酸铜, 继续搅拌 6 h 后, 过滤、洗涤、烘干得到复合金属氢氧化物, 将其于 300℃ 下焙烧 1 h, 得到 CoO。

1.2.3 Cu_xCo_yO 的合成

取 0.4 g MgO 分散于 50 mL 去离子水中, 搅拌 1 h, 然后加入 x mol 硝酸铜和 y mol 硝酸钴, 继续搅拌 6 h 后, 过滤、洗涤、烘干得到复合金属氢氧化物, 将其于 300℃ 下焙烧 1 h, 得到铜钴复合氧化物 Cu_xCo_yO ($x+y=1$)。

1.3 超级电容器性能测试

分别将电活性物质 (CoO、CuO、Cu_xCo_yO) 与炭黑导电剂和聚四氟乙烯 (PTFE) 按照 75:25:5 的比例混合, 分散于乙醇中, 进行研磨均匀, 得到浆料。将浆料涂敷于面积为 1 cm² 的泡沫镍上, 于 10 MPa 下压实, 得到工作电极。利用 6.0 M KOH 为电解质, 铂片为对电极, 利用循环伏安法 (CV)、横流充放电法 (GCD) 测试三电极的性能。

分别以 CoO、CuO、Cu_xCo_yO 为正极, 商业活性炭为负极, 利用 6.0 M KOH 为电解质, 组装非对称电容。其中, 正负极的质量比根据电荷平衡 $Q_+ = Q_-$ 进行计算。

1.4 光催化性能测试

首先将 2.0 mg 所制备的氧化物分散在去离子水 (约 0.8 mL) 中, 然后将分散液滴到石英玻璃 (2.0 cm×2.0 cm) 上。空气中自然干燥后, 将样品放入反应池中, 并将额外的 0.3 mL 去离子水滴入反应池底部。反应容器的体积约为 100 mL。然后, 用高纯度 CO₂ (99.999%) 和蒸气对反应池充气 25 分钟, 以排出反应器中的空气, 然后达到大气压。通过循环冷却水系统将反应系统的温度控制在室温。反应器用 1.0 mL 的定量环连接到气相色谱 (GC) 的入口和出口, 用于光催化过程的光源是 300 W 氙灯, 电流为 12.0 A。

2 结果与讨论

2.1 热重分析和拉曼分析

利用热重分析(TG-DSC)对初步合成的金属氢氧化物和复合氢氧化物进行分析,研究材料在温度逐渐升高的过程中发生的一系列物理和化学变化过程。图1给出了5种氢氧化物的TG-DSC曲线。可以看出, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的热分解温度约为 250°C , $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的热分解温度约为 300°C , 铜钴复合氢氧化物的TG-DSC曲线在 200°C 和 300°C 左右均出现了吸热峰,说明本方法实现了将两种氧化物的复合。结果表明 300°C 的热处理温度可以将各氢氧化物转变为氧化物。

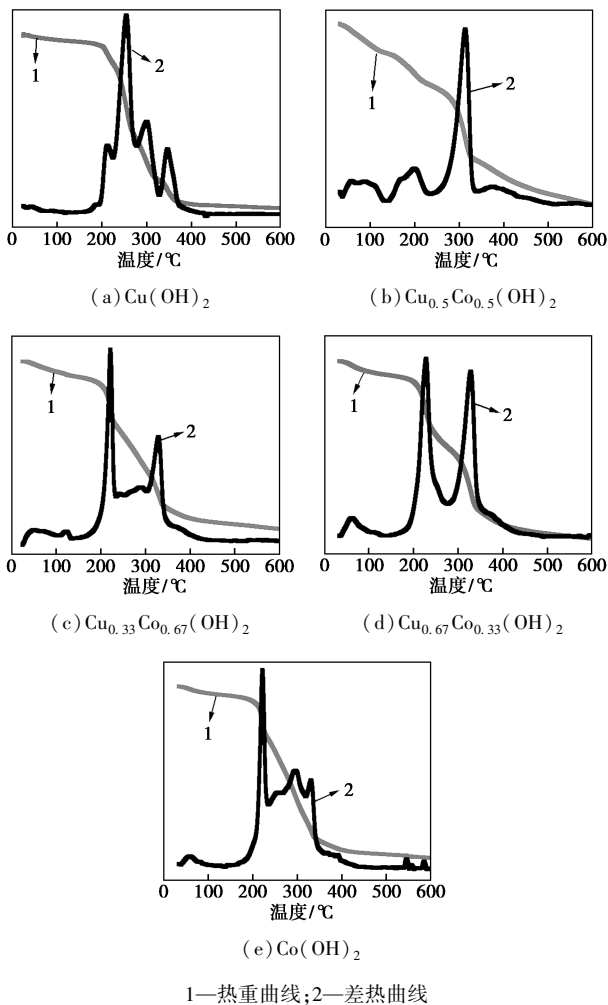
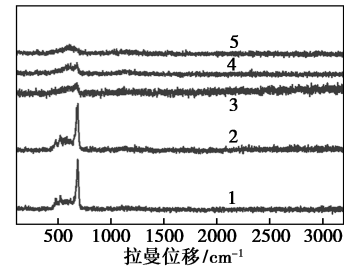


图1 氢氧化物的热分析(TG-DSC)

利用拉曼光谱研究了未热处理的氢氧化物结构性质,如图2所示。单一组分氢氧化物在 682 cm^{-1} 处出现了明显的拉曼吸收峰,可归属为 $\text{Cu}-\text{O}$ 和 $\text{Co}-\text{O}$ 键的振动峰。但是,形成二元复合结构后, 682 cm^{-1} 处的吸收峰强度大大减弱,说明形成了高

度均匀分散的复合结构。



1— $\text{Co}(\text{OH})_2$;2— $\text{Cu}(\text{OH})_2$;3— $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$;
4— $\text{Cu}_{0.33}\text{Co}_{0.67}(\text{OH})_2$;5— $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$

图2 氢氧化物的拉曼光谱

2.2 TEM分析

所制备 $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}$ 的微观结构和元素分布通过透射电子显微镜分析获得,如图3所示。图3(a)~(c)给出了样品 $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}$ 的不同放大倍数下

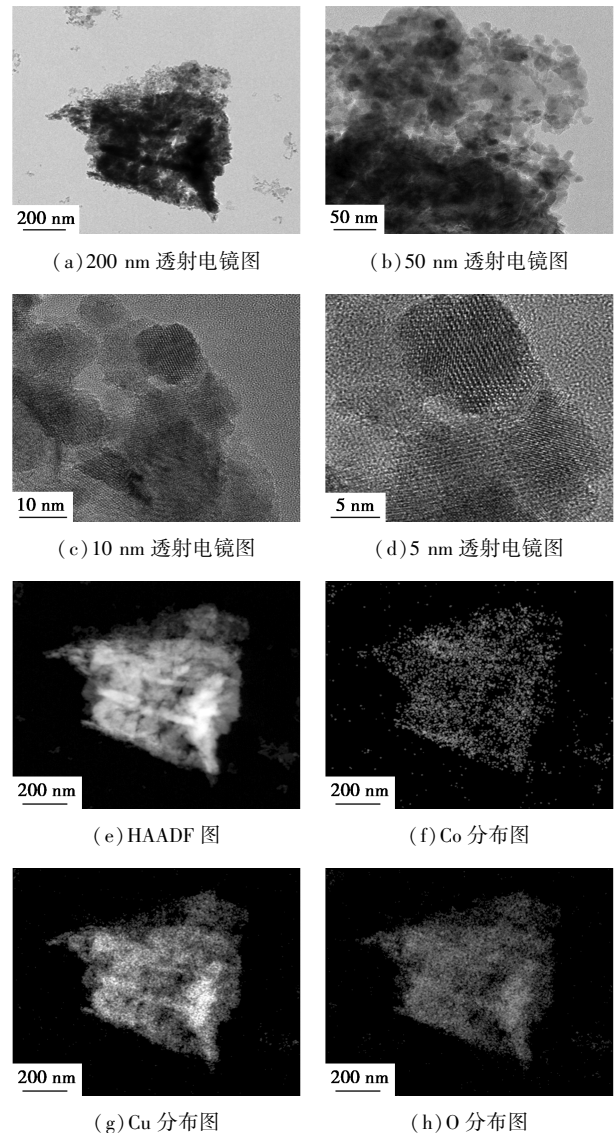
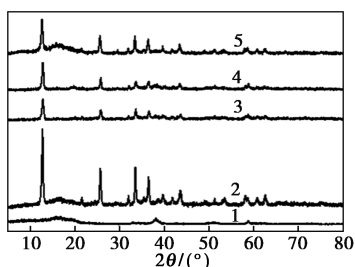


图3 $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}$ 的微观结构和元素分布分析

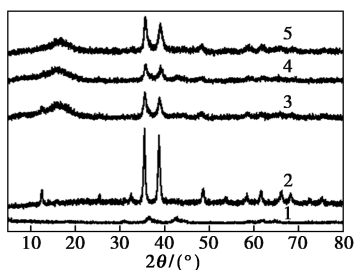
TEM 图,显示了一种多孔的微观结构。图 3(d) 显示了一种结晶化的结构。图 3(e)~(h) 给出了复合氧化物中各个元素的分布,其中元素 Cu、Co 和 O 的分布图像与复合氧化物的 TEM 形貌一样,说明每个元素在复合氧化物中分布非常均匀,这与拉曼光谱的分析结果一致,再次表明形成了高度分散的复合氧化物。

2.3 X 射线衍射(XRD)和氮气吸附等温线分析

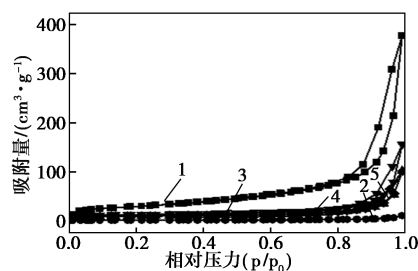
利用 X 射线衍射谱(XRD)系统研究了未焙烧氢氧化物和焙烧后氧化物的结晶性。图 4(a) 显示了未焙烧氢氧化物的 XRD 图谱。与单组分氢氧化物相比,复合氢氧化物的 X 射线峰强度明显变弱,说明形成了高度分散的均匀结构。图 4(b) 中氧化物的 XRD 图谱也表现出相似的趋势,再次证明利用本研究开发的方法可以很容易地实现高分散二元复合氧化物的制备。利用氮气吸附等温线分析了样品的孔结构参数,如图 4(c) 所示。5 个样品的氮气吸附等温线均为 IV 型等温线,在相对压力为 0.8~1.0 之间存在脱附滞后环,说明存在多孔结构。5 个样品的结构参数如表 1 所示,其中 CoO 的表面积最大,高达 105 m²/g;CuO 表面积最小,仅有 5 m²/g;将两者复合后,表面积分别为 32 m²/g(Cu_{0.5}Co_{0.5}O)和 42 m²/g(Cu_{0.33}Co_{0.67}O)和 Cu_{0.67}Co_{0.33}O)和 42 m²/g(Cu_{0.33}Co_{0.67}O)。图 4(d) 所示的孔径分布曲线再次证明了所制备的复合氧化物中存在多孔结构。



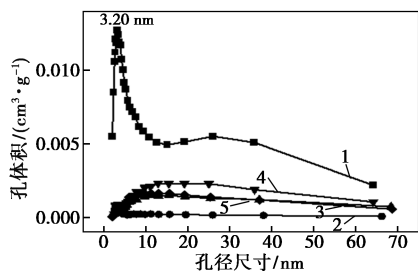
1—Co(OH)₂; 2—Cu(OH)₂; 3—Cu_{0.5}Co_{0.5}(OH)₂;
4—Cu_{0.33}Co_{0.67}(OH)₂; 5—Cu_{0.67}Co_{0.33}(OH)₂
(a) 焙烧前氢氧化物样品的 XRD 图



1—CoO; 2—CuO; 3—Cu_{0.5}Co_{0.5}O; 4—Cu_{0.33}Co_{0.67}O;
5—Cu_{0.67}Co_{0.33}O
(b) 氧化物焙烧后样品的 XRD 图



1—CoO; 2—CuO; 3—Cu_{0.5}Co_{0.5}O; 4—Cu_{0.33}Co_{0.67}O;
5—Cu_{0.67}Co_{0.33}O
(c) 氧化物的样品的氮气吸附等温线



1—CoO; 2—CuO; 3—Cu_{0.5}Co_{0.5}O; 4—Cu_{0.33}Co_{0.67}O;
5—Cu_{0.67}Co_{0.33}O
(d) 氧化物的样品的孔径分布曲线

图 4 所得样品的结构表征

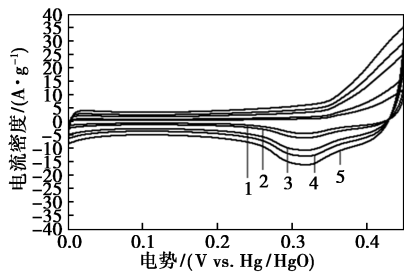
表 1 氮气吸附等温线测试计算的样品孔结构参数

样品	总表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	外表面积 ^① / (m ² ·g ⁻¹)
CoO	105	0.57	9.55	96.12
CuO	5	0.01	2.53	2.57
Cu _{0.5} Co _{0.5} O	32	0.16	17.70	14.42
Cu _{0.33} Co _{0.67} O	42	0.40	19.44	22.64
Cu _{0.67} Co _{0.33} O	32	0.16	16.98	15.61

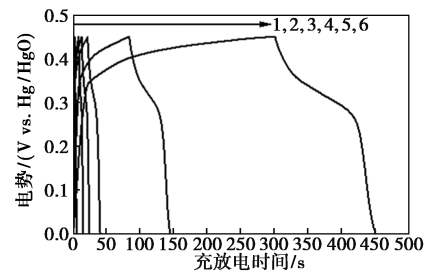
注:①外表面积=除微孔表面积以外的表面积。

2.4 三电极体系超级电容器性能分析

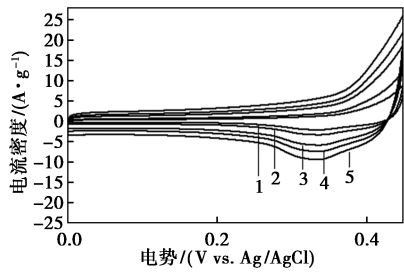
利用三电极体系测试了 5 种氧化物的超级电容器性能,如图 5。图 5(a)~(e) 给出了 5 个电极的循环伏安图(CV),所有电极的 CV 曲线都出现了明显的氧化还原峰,表现出法拉第电化学反应活性,说明电极的容量主要是来自于电极材料的表面电化学反应活性与电解液的法拉第反应提供的容量。图 5(f)~(j) 为 5 个电极的恒流充放电图(GCD),所有曲线都是一种对称形状,在电压窗口为 0.35~0.45 V 之间存在充放电平台,进一步证明了法拉第容量的存在。通过 GCD 曲线的放电时间,按公式 $C = (I\Delta t) / (m\Delta V)$ (I : 电流密度/A, Δt : 放电时间/s, m : 活性物质质量/g, ΔV : 电压窗口/V), 计算 5 个电极的比电容。图 6 给出了 5 个电极的比电容,在电流密度为



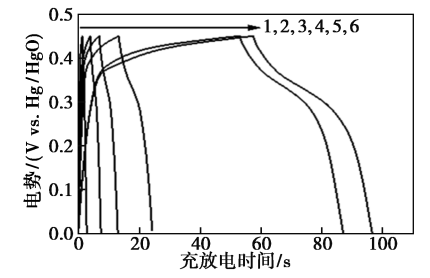
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(a) CoO 的 CV 曲线



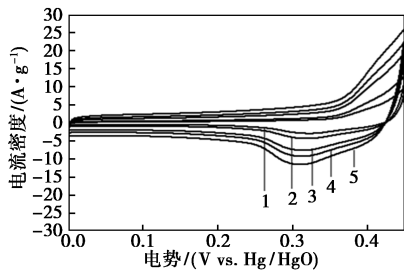
1—20 A/g; 2—10 A/g; 3—7 A/g; 4—5 A/g; 5—2 A/g; 6—1 A/g
(f) CoO 的 GCD 曲线



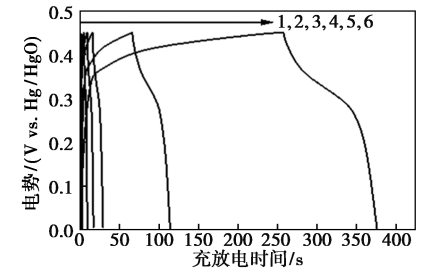
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(b) CuO 的 CV 曲线



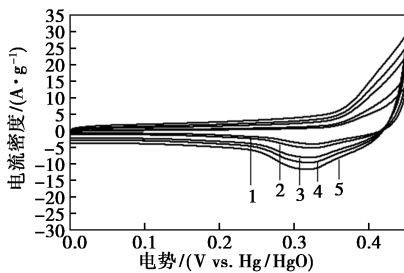
1—20 A/g; 2—10 A/g; 3—7 A/g; 4—5 A/g; 5—2 A/g; 6—1 A/g
(g) CuO 的 GCD 曲线



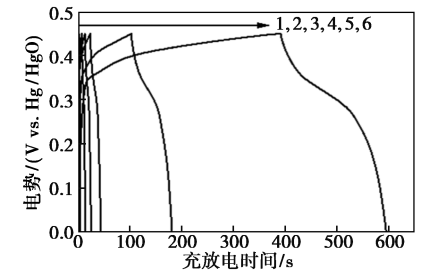
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(c) $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ 的 CV 曲线



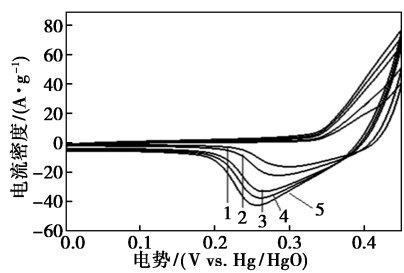
1—20 A/g; 2—10 A/g; 3—7 A/g; 4—5 A/g; 5—2 A/g; 6—1 A/g
(h) $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ 的 GCD 曲线



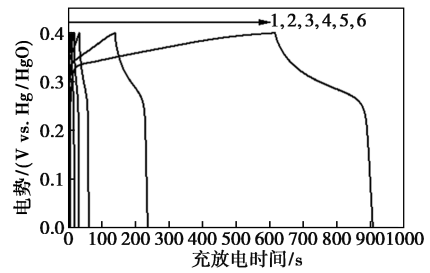
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(d) $\text{Cu}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ 的 CV 曲线



1—20 A/g; 2—10 A/g; 3—7 A/g; 4—5 A/g; 5—2 A/g; 6—1 A/g
(i) $\text{Cu}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ 的 GCD 曲线

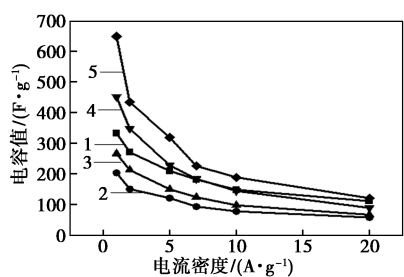


1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(e) $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}$ 的 CV 曲线



1—20 A/g; 2—10 A/g; 3—7 A/g; 4—5 A/g; 5—2 A/g; 6—1 A/g
(j) $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}$ 的 GCD 曲线

图 5 所得材料作为电极用于超级电容器的电性能



1—CoO; 2—CuO; 3—Cu_{0.5}Co_{0.5}O; 4—Cu_{0.33}Co_{0.67}O;
5—Cu_{0.67}Co_{0.33}O

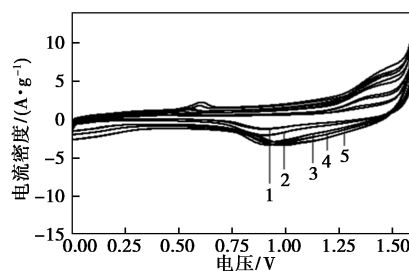
图 6 所得氧化物作为电极用于超级电容器的容量图

1 A/g 时, 5 个电极中, Cu_{0.67}Co_{0.33}O 的比电容最大, 高达 650 F/g, 远高于单一组分的 CoO 电极(333 F/g) 和 CuO 电极(203 F/g) 的比电容, 说明在 Cu 和 Co 的比例为 2:1 时, 所制备的复合氧化物具有最多的表面电化学活性位点, 从而提供更多的容量。

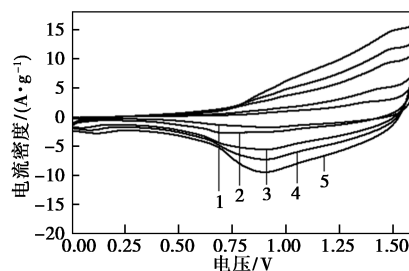
2.5 非对称超级电容器性能分析

为了研究复合氧化物做为电极用于超级电容器储能的实际储能能力, 利用复合氧化物为正极, 商业活性炭为负极, 组装并研究了非对称电容器器件的储能能力。

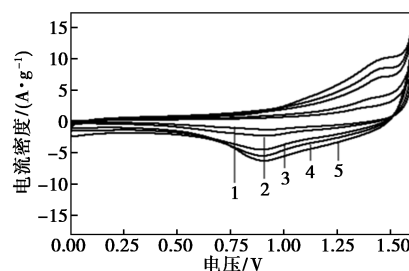
图 7(a)~(e) 给出了 5 个氧化物组装的非对称超级电容器的 CV 图, 这些 CV 曲线在 0~0.5 V 之间主要表现为电化学双电层的贡献, 在电压窗口 0.5~1.6 V 之间主要表现为法拉第电容贡献, 说明电容器的容量是由电化学双电层容量和法拉第容量



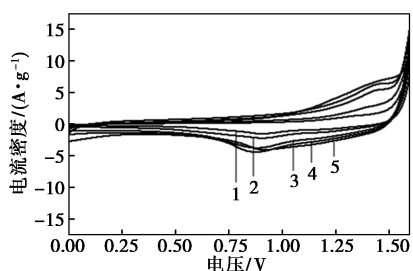
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(c) Cu_{0.5}Co_{0.5}O 的 CV 曲线



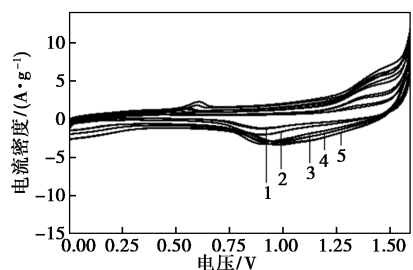
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(d) Cu_{0.33}Co_{0.67}O 的 CV 曲线



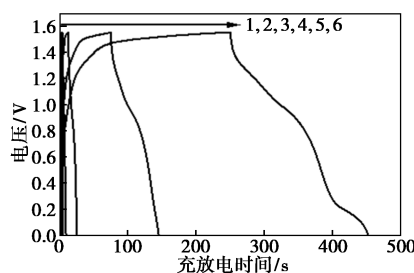
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(e) Cu_{0.67}Co_{0.33}O 的 CV 曲线



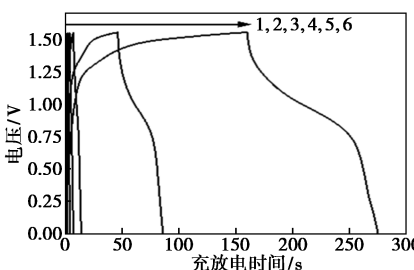
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(a) CoO 的 CV 曲线



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s; 5—100 mV/s
(b) CuO 的 CV 曲线



1—20 A/g; 2—10 A/g; 3—7 A/g; 4—5 A/g; 5—2 A/g; 6—1 A/g
(f) CoO 的 GCD 曲线



1—20 A/g; 2—10 A/g; 3—7 A/g; 4—5 A/g; 5—2 A/g; 6—1 A/g
(g) CuO 的 GCD 曲线

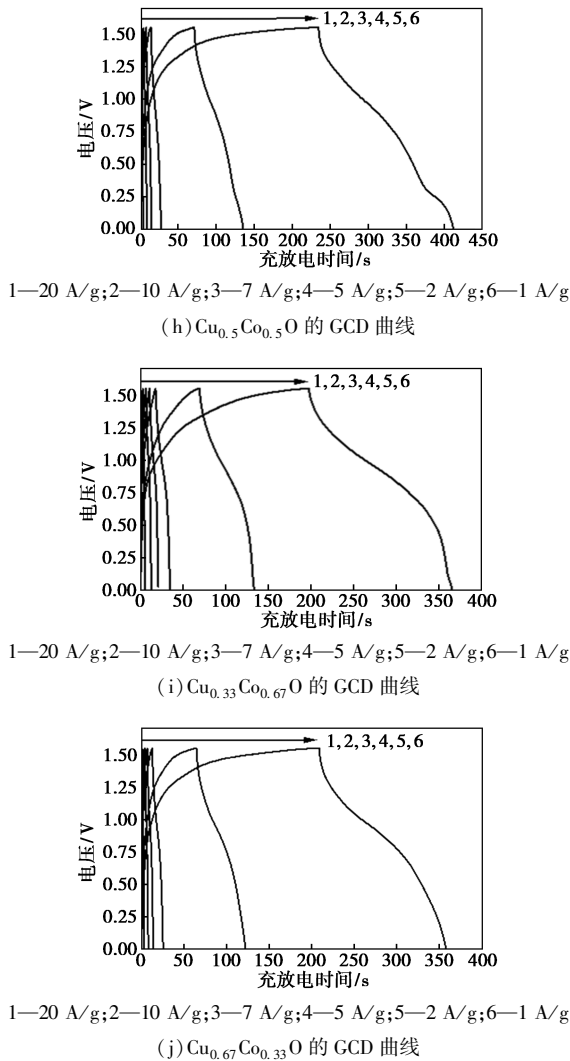


图 7 所得材料作为电极用于非对称超级电容器的电性能

联合贡献的。图 7(f)~(j) 为 5 个电容器的 GCD 曲线,再次证明了其容量的贡献。

根据公式 $C = (I\Delta t) / (m\Delta V)$ (I : 电流密度/A, Δt : 放电时间/s, m : 活性物质质量/g, ΔV : 电压窗口/V), 计算了 5 个非对称超级电容器的容量。图 8 (a) 显示了 5 个非对称超级电容器在不同电流密度下的容量图。由图可见,复合氧化物的倍率性能比单一氧化物有一定的提升,说明形成二元复合结构有利于提高其电子传输和电解质扩散能力。图 8 (b) 给出了 5 个非对称超级电容器的电化学阻抗谱。在低频区,5 个电容器的阻抗谱的斜率大小顺序为 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O} > \text{CoO} > \text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O} \approx \text{Cu}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O} > \text{CuO}$,斜率越大意味着电解质在电极表面的扩散越快,扩散电阻越小。显然, $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ 电容器的扩散电阻最小,CuO 的最大。在高频区,5 个非对称超级电容器的电阻接近,说明 5 个电极的本征导电性相

近,因此,复合氧化物的倍率性能提升可以归结为扩散电阻的降低。

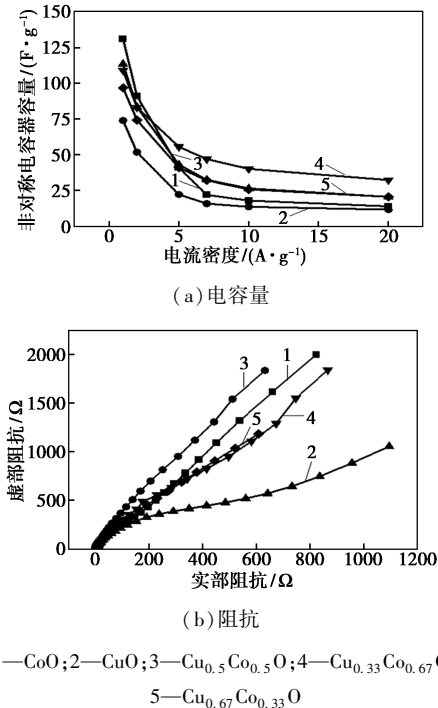


图 8 非对称超级电容器的电容量和阻抗

通过公式 $E = (1/2) \times (1/3.6) CV^2$, C : 非对称电容器容量(F/g), V : 非对称工作电压(V), 计算不同功率密度下非对称超级电容器的能量密度,进一步衡量复合氧化物的储能水平。图 9 为能量密度 vs 功率密度图,在功率密度为 775 W/kg 时,5 个非对称超级电容器的能量密度分别为 43.5 Wh/kg (CoO), 24.6 Wh/kg (CuO), 37.8 Wh/kg ($\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$), 36.3 Wh/kg ($\text{Cu}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$), 32.3 Wh/kg ($\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}$), 复合氧化物构建的电容器的能量密度都高于 CuO 构建的电容器。在功率密度高达 15500 W/kg 时,基于 $\text{Cu}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ 的非对称电容器能量密度高达 11 Wh/kg ,远高于 CuO 基和 CoO 基电容器,表明形成复合结构有利于电化学性能的提升,这得益于两

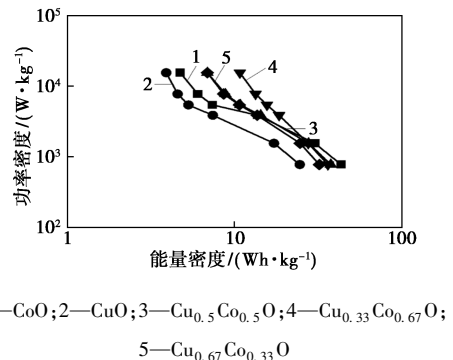
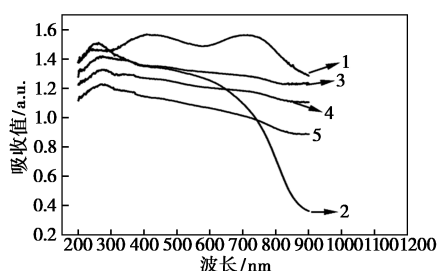


图 9 非对称超级电容器能量密度 vs 功率密度图

种组分的彼此隔离,相比于单一组分产生更多的电化学反应活性位点。

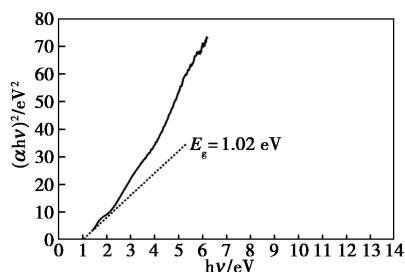
2.6 光催化还原 CO₂ 性能分析

利用紫外-可见吸收光谱研究了 5 个氧化物的光吸收范围和吸收边位置,通过测量各样品对不同波长光的吸收程度,绘制出吸收光谱曲线,根据吸收边的位置,估算样品的带隙宽度。图 10(a) 为所制备样品的紫外-可见吸收光谱, CuO 在 800~900 nm 附近呈现光吸收边, CoO 在 450 nm 和 750 nm 附近呈现吸收边,两者的复合氧化物在两个单一氧化物吸收边之间存在吸收。根据 UV-Vis 曲线计算出

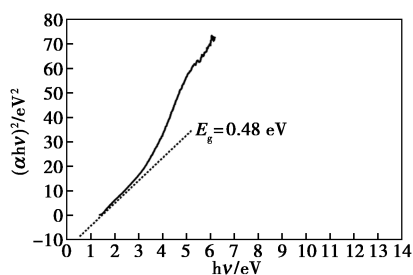


1—CoO; 2—CuO; 3—Cu_{0.5}Co_{0.5}O; 4—Cu_{0.33}Co_{0.67}O; 5—Cu_{0.67}Co_{0.33}O

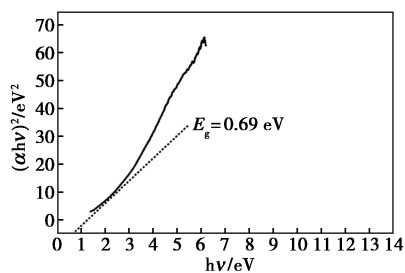
(a) 各样品的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)



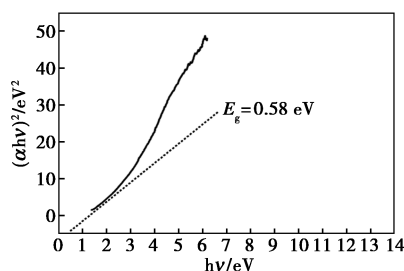
(b) CoO 的 Tauc 曲线



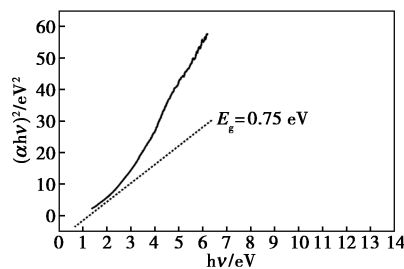
(c) CuO 的 Tauc 曲线



(d) Cu_{0.5}Co_{0.5}O 的 Tauc 曲线



(e) Cu_{0.33}Co_{0.67}O 的 Tauc 曲线

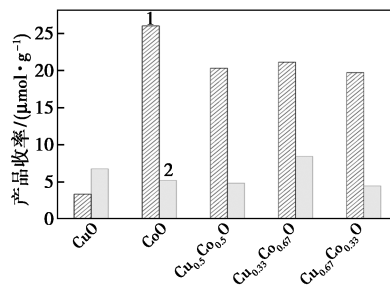


(f) Cu_{0.67}Co_{0.33}O 的 Tauc 曲线

图 10 各氧化物的光吸收性能

Tauc 图,如图 10(b)~(f),可以通过 x 轴上切线的截距解析带隙 (E_g)。CoO 的带隙值为 1.02 eV, CuO 的带隙估值为 0.48 eV,复合氧化物的带隙值处于两者的中间,分别为 0.69 eV (Cu_{0.5}Co_{0.5}O)、0.75 eV (Cu_{0.33}Co_{0.67}O) 和 0.58 eV (Cu_{0.67}Co_{0.33}O),再次表明本研究成功实现了复合结构的制备。

图 11 所示的是 5 种氧化物和复合氧化物的光催化还原 CO₂ 的性能,还原产物为 CH₄ 和 CO。由图可见, CuO 的光催化还原 CO₂ 性能较差,反应 1 h 后, CH₄ 和 CO 的收率分别为 3.31 μmol/g 和 6.74 μmol/g; CoO 催化二氧化碳生成甲烷的性能最好,反应 1 h 后 CH₄ 的收率为 26 μmol/g,但 CO 的收率仅为 5.18 μmol/g;复合氧化物的催化二氧化碳生成甲烷的收率与 CoO 相比有所降低, Cu:Co 为 1:2 的复合氧化物催化下,甲烷的收率为 21.1 μmol/g,一氧化碳的收率高达 8.4 μmol/g,另两种复合氧化物的一氧化碳收率与 CoO 相比则略有下降,因此



1—甲烷; 2—一氧化碳

图 11 各氧化物的光催化还原二氧化碳性能

$\text{Cu}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ 催化剂可以同时收获高收率的甲烷和一氧化碳。

3 结论

利用一锅离子交换法成功制备了比例可调的铜钴复合氧化物,具有高度分散的纳米结构、较大的比表面积和均匀的元素分布。复合氧化物作为电极用于储能型超级电容器,实现了优于单一氧化物超级电容器的性能,在电流密度为 1 A/g 时,复合氧化物电极的比电容高达 650 F/g ;在功率密度为 775 W/kg 时,复合氧化物电极的能量密度高达 37.8 Wh/kg 。作为催化剂用于光催化还原 CO_2 时,当铜和钴的比例为 $1:2$,复合氧化物催化剂的光催化性能同时实现了高的甲烷和一氧化碳收率。该一锅离子交换制备方法具有操作简单、易于大规模制备的特点,且该合成方法不需要额外的热源和碱源,有利于降低成本。此外,该方法可以扩展至三元、四元以至于高熵复合氧化物的制备,为此类材料在催化、吸附和储能等领域的应用奠定了基础。

参考文献

- [1] 唐蜜,刘少华,周红生,等.二氧化碳加氢合成甲醇催化剂研究进展[J].精细与专用化学品,2024,32(9):14-18.
- [2] 全志鹏,江明宇,任蓝图,等.TMCo-O 催化剂结构调控及活化 PMS 降解双酚 A 的性能研究[J].材料研究与应用,2024,18(4):585-595.
- [3] 李明伟,管莹,兰天,等.煅烧温度对超级电容器用 CuCo_2O_4 电极材料形貌及电容性能影响的研究[J].化工新型材料,2018,46(12):182-185.
- [4] Yang Y, Niu S, Han D, *et al.* Progress in developing metal oxide nanomaterials for photoelectrochemical water splitting[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(19): 1700555.
- [5] Al-Naggar A, Shinde N, Kim J, *et al.* Water splitting performance of metal and non-metal-doped transition metal oxide electrocatalysts[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 474: 214864.
- [6] Rhodes C, Williams B P, King F, *et al.* Promotion of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ high temperature water gas shift catalyst[J]. Catalysis Communications, 2002, 3(8): 381-384.
- [7] Ahn S, Kim K, Kim B, *et al.* Unravelling the active sites and structure-activity relationship on Cu-ZnO- Al_2O_3 based catalysts for water-gas shift reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 325: 122320.
- [8] Meng S, Li W, Li Z, *et al.* Recent progress of the transition metal-based catalysts in the catalytic biomass gasification: A mini-review [J]. Fuel, 2023, 353: 129169.
- [9] Shao B, Wang Z Q, Gong X Q, *et al.* Synergistic promotions between CO_2 capture and in-situ conversion on Ni-CaO composite catalyst [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 996.
- [10] Yusuf N, Almomani F, Qiblawey H. Catalytic CO_2 conversion to C1 value-added products: Review on latest catalytic and process developments [J]. Fuel, 2023, 345: 128178.
- [11] Tyagi P, Singh D, Malik N, *et al.* Metal catalyst for CO_2 capture and conversion into cyclic carbonate: Progress and challenges [J]. Materials Today, 2023, 65: 133-165.
- [12] 范寿海,沈科卫,李常跃. Ce-Zr 复合氧化物在 VOCs 治理中的应用研究[J].清洗世界,2024,40(8):33-35.
- [13] 鄢亚宁,高嘉辰,李思琪,等.揭示多金属氧化物各元素协同作用实现硝酸根高效还原为氨(英文)[J].Sci.China Mater, 2024, 67(9): 2941-2948.
- [14] 陈曦,王小燕,李巧艳,等. K^+ 诱导 Mn-Ce 固溶体增强酸性和活性氧协同促进 NH_3 -SCR [J]. 中国环境科学, 2024, 44(11): 6036-6046.
- [15] Shaheen I, Hussain I, Zahra T, *et al.* Recent advancements in metal oxides for energy storage materials: Design, classification, and electrodes configuration of supercapacitor [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108719.
- [16] Zhang Z, Sun S, Xu Z, *et al.* Multicomponent hybridization transition metal oxide electrode enriched with oxygen vacancy for ultralong-life supercapacitor [J]. Small, 2023, 19(41): 2302479.
- [17] Deka S. Nanostructured mixed transition metal oxide spinels for supercapacitor applications [J]. Dalton Transactions, 2023, 52(4): 839-856.
- [18] Ghadimi A M, Ghasemi S, Omrani A, *et al.* Nickel cobalt LDH/graphene film on nickel-foam-supported ternary transition metal oxides for supercapacitor applications [J]. Energy & Fuels, 2023, 37(4): 3121-3133.
- [19] 张婁. 钴锰基氧化物形貌调控及储能特性研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [20] Yao Y S, Yu Y, Wan L, *et al.* Structurally-stable Mg-Co-Ni LDH grown on reduced graphene by ball-milling and ion-exchange for highly-stable asymmetric supercapacitor [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 649: 519-527.
- [21] Rosaiah P, Maaouni N, Goddati M, *et al.* Surface design and engineering of $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ composites for highly stable supercapacitor devices [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 76: 109636.
- [22] Park O K, Kim N H, Lee J H. Single-step fabrication of surface morphology tuned iron oxide anchored highly porous carbon nanotube hybrid foam for a highly stable supercapacitor electrode [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 641: 479-491.
- [23] Neelakanta Reddy I, Akkinepally B, Bai C, *et al.* Highly stable battery-type supercapacitor based on $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanostructures [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 154: 110954.
- [24] 牛海滨,黄佳慧,李倩文,等.多孔 NiMoO_4 纳米片薄膜的直接水热生长及其电致变色性能 [J].无机材料学报,2023,38(12):1427-1433.
- [25] 王英.基于电化学沉积金属氧化物材料的超级电容器研究 [D].常州:常州大学,2022. ■