# MXene-Cu<sub>2</sub>O复合材料的构建和氧空位的调控

#### 宋元杞,任文斌,王常春

临沂大学物理与电子工程学院,山东 临沂

收稿日期: 2025年5月22日; 录用日期: 2025年6月20日; 发布日期: 2025年6月30日

# 摘要

针对传统金属氧化物气体传感器工作温度高、表面活性位点不足等问题,本研究通过水热法制备了 MXene-Cu<sub>2</sub>O复合材料,系统探究MXene对材料微观结构及氧空位浓度的调控作用。结合SEM、XRD、 XPS及EPR等表征手段,证实MXene的引入显著提升了氧空位浓度,并构建了Cu<sub>2</sub>O立方体与MXene片层 紧密复合的异质结构。实验表明,复合材料的NO<sub>2</sub>响应值达到纯Cu<sub>2</sub>O的3倍,揭示了氧空位浓度与气敏性 能的正相关性。该研究为设计高性能室温气体传感器提供了新的材料设计策略,在环境监测领域具有潜 在应用价值。

#### 关键词

Cu<sub>2</sub>O, MXene, 复合材料, 氧空位

# Construction of MXene-Cu<sub>2</sub>O Composites and Regulation of Oxygen Vacancies

#### Yuanqi Song, Wenbin Ren, Changchun Wang

School of Physics and Electronic Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: May 22<sup>nd</sup>, 2025; accepted: Jun. 20<sup>th</sup>, 2025; published: Jun. 30<sup>th</sup>, 2025

#### Abstract

To address the challenges of high operating temperatures and insufficient surface active sites in conventional metal oxide gas sensors, this study synthesized MXene-Cu<sub>2</sub>O composites via a hydrothermal method, systematically investigating the regulatory effects of MXene on the microstructure and oxygen vacancy concentration of the material. Through characterization techniques such as SEM, XRD, XPS, and EPR, it was demonstrated that the incorporation of MXene significantly enhanced oxygen vacancy concentration and established a tightly integrated heterostructure between Cu<sub>2</sub>O cubes and MXene nanosheets. Experimental results revealed that the NO<sub>2</sub> sensing response of the composite material reached three times that of pure Cu<sub>2</sub>O at 0.5 ppm, highlighting a positive correlation between oxygen vacancy density and gas-sensing performance. This research provides a novel material design strategy for high-performance room-temperature gas sensors, demonstrating potential application value in environmental monitoring.

#### **Keywords**

Cu<sub>2</sub>O, Mxene, Composite, Oxygen Vacancies

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>

CC O Open Access

# 1. 引言

随着环境污染和工业安全监测需求的日益增长,开发高性能气体传感器已成为材料科学和传感技术领域的重要研究方向[1]。传统金属氧化物半导体(MOS)气体传感器虽然具有成本低、稳定性好等优点,但其普遍存在工作温度高、选择性差和响应恢复慢等关键问题,严重制约了其在实时监测中的应用[2]。近年来,通过材料复合和界面工程策略提升气敏性能成为研究热点,其中二维材料与金属氧化物的复合体系展现出独特优势[3]。

氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)作为一种典型的 p 型半导体,因其独特的电子结构和可调控的氧空位浓度,在气体 传感领域具有重要应用潜力[4]。然而,单一 Cu<sub>2</sub>O 材料存在导电性差、表面易氧化等固有缺陷,导致其 气敏性能难以满足实际需求。MXene 作为一种新兴的二维过渡金属碳化物,具有优异的导电性、丰富的 表面官能团和可调控的界面特性,为改善 Cu<sub>2</sub>O 的气敏性能提供了新思路[5]。研究表明,MXene 的表面 官能团(如-OH、-F等)不仅能有效抑制金属氧化物的表面氧化,还能提供额外的气体吸附位点,而其高导 电性网络可以显著提升材料的电荷传输效率[6]。

本研究通过水热法制备 MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料,系统研究 MXene 引入对 Cu<sub>2</sub>O 微观结构、氧空位浓度及界面特性的调控作用。通过多种表征手段证实,MXene 与 Cu<sub>2</sub>O 的复合不仅能有效抑制 Cu<sub>2</sub>O 的表面氧化,还能显著增加材料的氧空位浓度和比表面积。这些结构特性使复合材料具有更多的气体吸附活性位点和更高效的电荷传输通道,为其在室温、高灵敏气体传感领域的应用提供了理论基础。该研究不仅为 MXene-金属氧化物复合材料的设计提供了新思路,也为开发下一代高性能气体传感器开辟了新途径。

#### 2. 实验部分

本研究采用改进的水热法制备 MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料,具体实验步骤如下:首先进行 Cu<sub>2</sub>O 前驱体 溶液的制备。准确称取 0.176 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶解于 100 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 分钟至完全溶解, 得到淡蓝色透明溶液。接着进行沉淀反应:将上述溶液转移至 250 mL 三颈烧瓶中,置于 55±1℃恒温水 浴中保持 30 分钟。缓慢滴加 10 mL 2 mol/L NaOH 溶液,在此过程中可以观察到溶液颜色逐渐由淡蓝变 为深蓝,最终形成黑色 Cu(OH)2 悬浮液。继续搅拌反应 30 分钟以确保反应完全。然后进行还原过程:保 持相同反应条件,向体系中加入 10 mL 0.6 mol/L 抗坏血酸溶液。抗坏血酸作为温和还原剂,可将 Cu<sup>2+</sup>逐 步还原为 Cu<sup>+</sup>。反应过程中可以观察到反应液颜色逐渐由黑色变为橙红色,这表明 Cu<sub>2</sub>O 的形成。保持 55℃ 水浴继续反应 5 小时,确保反应完全。随后进行 MXene 复合:反应结束后,将产物在多次洗涤离心得到 氧化亚铜沉淀物。将沉淀物重新分散于去离子水中,加入 MXene 分散液,进行超声处理 1 小时使混合均 匀。最后进行干燥处理:将混合均匀的悬浮液置于真空干燥箱中,60℃干燥 12 小时,得到 MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料粉末。

# 3. 结果与讨论



 Figure 1. SEM morphology: (a) Cu<sub>2</sub>O; (b) MXene; (c) Mxene-Cu<sub>2</sub>O; (d) TEM image of MXene-Cu<sub>2</sub>O

 图 1. SEM 形貌图: (a) Cu<sub>2</sub>O; (b) MXene; (c) MXene-Cu<sub>2</sub>O; (d) MXene-Cu<sub>2</sub>O 的 TEM 图像



Figure 2. (a) XRD pattern of MXene-Cu<sub>2</sub>O; (b) XPS pattern of MXene-Cu<sub>2</sub>O; (c) Fine O pattern of Cu<sub>2</sub>O; (d) Fine O-spectra of MXene-Cu<sub>2</sub>O 图 2. (a) MXene-Cu<sub>2</sub>O 的 XRD 谱; (b) MXene-Cu<sub>2</sub>O 的 XPS 谱; (c) Cu<sub>2</sub>O 的 O 精细谱; (d) MXene-Cu<sub>2</sub>O 的 O 精细谱

图 1(a)展示了纯 Cu<sub>2</sub>O 的 SEM 图像,样品呈现均匀的立方体形貌,立方体表面光滑,棱角分明,粒

径分布集中在 0.8~1.2 μm 范围内,表明晶体生长完整。图 1(b)为 MXene 的 SEM 图像,显示典型的二维 片层结构,表面存在轻微褶皱。图 1(c)展示了 MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料的 SEM 图像,可以清晰观察到 Cu<sub>2</sub>O 立方体均匀分布在 MXene 片层表面。高分辨 TEM 图像(图 1(d))显示复合材料中存在两种不同的晶格条 纹:一组排列整齐的条纹对应 Cu<sub>2</sub>O 的单一晶面,而另一组不连续的条纹则来自 MXene 的多晶区域。这 种形貌特征直接证实了两种材料的成功复合。

XRD 测试结果如图 2(a)所示。纯 Cu<sub>2</sub>O 样品在 29.6°、36.4°和 42.3°等位置显示出明显的衍射峰,证实 了立方相 Cu<sub>2</sub>O 的成功制备。MXene 的特征峰出现在 6.1°附近,对应其(002)晶面。在复合材料的 XRD 图 谱中,可以同时观察到 Cu<sub>2</sub>O 和 MXene 的特征衍射峰,且没有出现其他杂峰,表明复合材料的成功制备 且未引入新的物相。另外,XPS 全谱分析(图 2(b))显示复合材料中存在 Cu、O、Ti 和 C 的特征峰,再次 证实了材料复合的成功。通过对比 O1s 精细谱(图 2(c)和图 2(d))可以发现,复合材料在 531.8 eV 处的氧 空位峰强度明显高于纯 Cu<sub>2</sub>O 样品。对氧的峰面积进行积分统计处理,结果如表 1 所示,氧空位的相对峰 面积从 36.2%增加到 45.7%。氧空位作为重要的活性位点,不仅能增强气体分子的吸附能力,还可促进表 面电荷转移,这对提升气敏性能至关重要。

Materials	Oxygen species	Relative percentage (%)	EPR peak intensity ( $\Delta A$ )
Cu <sub>2</sub> O	OL	34.6	
	Ov	36.2	0.12
	OA	29.2	
MXene-Cu <sub>2</sub> O	OL	34.7	
	$O_v$	45.7	0.15
	OA	19.6	

 Table 1. The relative area of spectrum and EPR peak intensity of the oxygen

 表 1. 氧精细谱的相对峰面积和 EPR 峰强度

为更准确表征氧空位浓度,我们进一步进行了 EPR 测试(图 3)。结果显示,复合材料显示出更强的顺磁信号,峰强度从 0.12 提升到 0.15 (表 1),这与氧空位中未配对电子的特征完全吻合,进一步证实了复合材料中具有更高的氧空位浓度。这种丰富的氧空位结构为后续优异的气敏性能奠定了基础。



 Figure 3. EPR spectra of Cu<sub>2</sub>O and MXene-Cu<sub>2</sub>O

 图 3. Cu<sub>2</sub>O 和 MXene-Cu<sub>2</sub>O 的 EPR 谱



Figure 4. Comparison of gas sensitivity performance between Cu<sub>2</sub>O and MXene-Cu<sub>2</sub>O 图 4. Cu<sub>2</sub>O 和 MXene-Cu<sub>2</sub>O 的气敏性能对比

为验证氧空位对气敏性能的影响,我们对纯 Cu<sub>2</sub>O 和 MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料进行了对比测试。图 4 展示了两种材料在室温下对 0.5 ppm NO<sub>2</sub> 的动态响应曲线。测试结果显示,MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料表现出显 著增强的气敏性能。在 0.5 ppm NO<sub>2</sub>中,复合材料的响应值达到 6.5,是纯 Cu<sub>2</sub>O (2.2)的近 3 倍。这些实 验结果充分证实:通过 MXene 复合引入的额外氧空位,确实显著提升了材料的气敏性能,实现了从材料 结构设计到器件性能的有效转化。

#### 4. 总结

本研究通过水热法成功制备了 MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料,系统探究了 MXene 的引入对材料结构特性及 氧空位的调控效果。实验结果表明,MXene 与 Cu<sub>2</sub>O 的复合显著提升了材料的氧空位浓度。通过 SEM、 TEM 和 XRD 表征证实,Cu<sub>2</sub>O 立方体锚定于 MXene 片层表面,形成了紧密的界面结构,且两相晶格结 构保持完整。XPS 和 EPR 分析进一步揭示了 MXene 的引入促进了氧空位的形成。气敏性能测试表明, MXene-Cu<sub>2</sub>O 复合材料在室温下对 0.5 ppm NO<sub>2</sub> 的响应值达到 6.5,是纯 Cu<sub>2</sub>O 的 3 倍。本研究结合表征 测试和实验验证,探索了氧空位浓度与气敏性能的关系,为提升气敏材料的传感性能提供了新的思路。

# 参考文献

- Yuan, W., Liu, A., Huang, L., Li, C. and Shi, G. (2012) High-Performance NO<sub>2</sub> Sensors Based on Chemically Modified Graphene. *Advanced Materials*, 25, 766-771. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201203172</u>
- [2] 王洪涛, 张耀丹, 谢沅晁, 等. 基于 CdS/ZnO 异质复合材料的气体传感器的制备及其气敏性能研究[J/OL]. 化工 新型材料: 1-8. <u>http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.tq.20250325.1553.006.html</u>, 2025-04-24.
- [3] 戴昌乾,高炜翔,常雪婷,李俊峰,孙士斌. 基于磁控溅射 CeO<sub>2</sub>/CuO 复合薄膜的三乙胺气体传感器研究[J/OL]. 复合材料学报: 1-12. <u>https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250423.001</u>, 2025-04-24.
- [4] 刘儒平, 杜利东, 岳钊, 等. Cu<sub>2</sub>O 纳米晶制备及其在乙醇气体传感器中的应用[J]. 传感器与微系统, 2013, 32(12): 138-141.
- [5] 黄振乾,郑梦杰,郭庆峰,等. 织物基ZnO/MXene复合光催化材料的制备及性能[J]. 印染,2025,51(4):12-16+21.
- [6] Zhang, Z., Liu, J., Du, H., Zhao, X., Sun, H., Yang, M., et al. (2024) Key to Unlocking NO<sub>2</sub> Sensing Performance of Monolayer Ti3c2tx: Regulating OH/F Functional Groups. *Chemical Engineering Journal*, 484, 149620. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149620</u>