

# Study on Humidity Sensing Properties of Ag Modified CuO Nanosheets

Dongmei Liu, Mingyu Pi, Yuting Cui, Kunquan Chen, Dingke Zhang\*

Chongqing Normal University, Chongqing  
Email: zhangdk@cqnu.edu.cn

Received: May 28<sup>th</sup>, 2019; accepted: Jun. 11<sup>th</sup>, 2019; published: Jun. 18<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

The humidity-sensitive properties of noble metal-supported metal oxides have been a research hotspot in recent years. In this paper, CuO nanosheets were prepared by low-temperature liquid-phase method, and Ag-modified CuO nanosheet composites were obtained by wet chemical reduction method. By changing the concentration of AgNO<sub>3</sub> in the precursor solution, the content of Ag in Ag/CuO nanosheet composites was optimized, and the humidity sensor with the best humidity sensitivity was obtained. The results show that the humidity sensor has excellent humidity sensitivity after loading Ag. When the concentration of AgNO<sub>3</sub> is 4 mM, the humidity sensor achieves the best humidity sensitivity. Within the range of 5% RH to 95% RH, the complex impedance varies by four orders of magnitude, the sensitivity reaches  $1.5 \times 10^4$ , the response time is 35 s, the recovery time is 63 s, and the hysteresis is 0.39%, which is obviously higher than that of pure CuO nanosheets.

## Keywords

CuO Nanosheets, Ag Nanoparticles, Humidity Sensors, Humidity Sensitivity

# Ag修饰CuO纳米片的湿敏特性研究

刘冬梅, 皮明雨, 崔玉亭, 陈坤权, 张丁可\*

重庆师范大学, 重庆  
Email: zhangdk@cqnu.edu.cn

收稿日期: 2019年5月28日; 录用日期: 2019年6月11日; 发布日期: 2019年6月18日

## 摘要

贵金属负载金属氧化物的湿敏特性一直是近年来研究的热点, 本论文采用低温液相法制备CuO纳米片, \*通讯作者。

再以湿化学还原的方法得到了Ag修饰的CuO纳米片复合材料。通过改变前驱体溶液AgNO<sub>3</sub>的浓度实现对Ag/CuO纳米片复合体系中Ag含量的优化,进而获得最佳湿敏特性的湿敏元件。结果表明,负载Ag后,湿敏元件表现出优良的湿敏特性,当AgNO<sub>3</sub>的浓度为4 mM时,该湿敏元件达到最佳的感湿性能。在5% RH到95% RH的范围内,复阻抗变化高达4个量级,灵敏度达到 $1.5 \times 10^4$ ,响应时间为35 s,恢复时间为63 s,湿滞为0.39%,明显高于纯CuO纳米片的湿敏特性。

## 关键词

CuO纳米片, Ag纳米颗粒, 湿度传感器, 湿敏特性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

湿度指的是空气中的水汽含量的多少,与人们的生活密切相关。农业生产、食品的存储、遗迹和文物的保存、各类精密仪器设备的维护、集成电路的安装、等都离不开对湿度的控制[1] [2]。随着生活水平的日渐提高,人们对高性能湿度传感器的需求越来越迫切,由各种纳米材料如纳米管[1]、纳米薄膜[3]、纳米棒[4]、纳米片[5]等所制备的湿敏传感器一一产生。尤其是贵金属与金属氧化物半导体形成的复合材料因其独特的光学、电学、磁学以及化学性能,成为国内外学者研究的热点[6] [7],更是作为湿度传感器领域最重要的材料之一。

氧化铜是一种典型的半导体氧化物,因其低的制备成本,丰富的来源,无毒,较好的热稳定性、高的比表面积,高化学稳定性,简单的制备方法而受到人们的广泛关注[8] [9]。但是,由于其相应的湿敏元件响应-恢复较慢、湿滞较高,还无法达到商业应用阶段。因此学者们对它开展了多次的改性,比如与贵金属、其它的金属氧化物以及碳材料形成复合材料,能让其表现出更好的湿敏特性。目前,贵金属复合氧化铜纳米材料,比如 CuO/Ag 和 CuO/Pt 都表现了比较好的感湿特性[10] [11]。本文通过一种简单的湿化学还原的方法,以氧化铜纳米片阵列为模板,硝酸银为前驱体,制备了 Ag 修饰的 CuO 纳米片复合材料,通过使用 DHD-II 湿度发生系统和 CHS-1 智能分析系统进行测试,探究其湿敏特性。

## 2. 实验

### 2.1. 化学药品

铜片(Cu, 99.9%)、硝酸银(AgNO<sub>3</sub>, 99.9%)、盐酸(HCl, 99%)、过硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 99.5%)、氢氧化钠(NaOH, 99%)和氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>, 98%)购自国药化学试剂有限公司。所有化学试剂均符合实验要求,无需进一步纯化即可使用。

### 2.2. CuO 纳米片的制备

实验采用低温液相法制备 CuO 纳米片。首先将裁剪好的铜片(大小 20 mm × 20 mm × 0.15 mm),去除吸附在表面的灰尘及杂质。再用 4 mM 的盐酸去除表面已有的氧化物薄膜,最后用蒸馏水冲洗之后烘干备用。第二步将洗净的 Cu 片倾斜放置 15 mL 的 2 mM 的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 40mM 的 NaOH 的水溶液,将烧杯密封之后,在室温下反应一段时间,直至 Cu 片由光亮的铜红色变为暗淡的浅蓝色,取出 Cu 片用蒸馏水

冲洗之后，自然干燥；第三步将干燥后的浅蓝色基片放于马弗炉中，在 200°C 下反应 2 小时，自然冷却至室温，取出样品。此时发现淡蓝色 Cu 片已经变为深黑色，表明 CuO 制备成功。

### 2.3. CuO/Ag 复合材料制备

将制备好的 CuO 纳米片作为基体材料用于 CuO/Ag 复合材料的制备。首先，将制备好的 CuO 纳米片置于 40 mL, 1 mM 的  $\text{SnCl}_2$  的乙醇溶液，搅拌 30 分钟，在这个过程中  $\text{Sn}^{2+}$  吸附到 CuO 纳米片表面将其活化。然后将  $\text{Sn}^{2+}$  敏化之后的 CuO 纳米片经过冲洗之后放入到  $\text{AgNO}_3$  溶液中， $\text{Sn}^{2+}$  将  $\text{Ag}^+$  还原得到 CuO/Ag 复合材料。充分反应之后，将 Cu 片取出，蒸馏水反复冲洗之后，最后在干燥箱中 60°C 烘干。通过改变  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度(1, 2, 4 和 6 mM)得到 4 种不同 Ag 负载量的复合材料，记为 CuO/Ag(R) (其中 R = 1, 2, 4, 6)。

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, TESCAN MIRA 3)观察制备的样品的形态和微观结构，并通过具有  $\text{CuK}\alpha$  辐射的 X 射线衍射仪( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )确定物相结构。

### 2.4. 传感器的制备及湿敏性能测试

湿敏传感元件的制备和测试参见我们前期的工作报告[12]。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRD 表征分析

利用 X-射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构，如图 1 所示。从图 1 中可看到在 36.2°、38.9°、48.6°、58.2°、62.7°、66.1°、68.2° 的衍射峰分别对应于单斜相 CuO (标准卡片为标准卡片为 JCPDS 05-0661)的(002)、(200)、(202)、(202)、(113)、(022)和(220)晶面。谱图中除了 CuO 的衍射峰之外，并没有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的峰出现，说明经过 200°C, 2 小时的退火处理  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  已经全部转变为 CuO。从图 1 中还可以看到，负载 Ag 之后，在复合材料的 XRD 图谱中，除了 CuO 的衍射峰之外在 37.68°、43.84° 和 63.97° 出现 3 个另外的峰，分别对应于面心立方 Ag 的(111)、(200)和(220)晶面[13]，说明 Ag 成功与 CuO 纳米片形成了复合。值得注意的是，相比于纯 CuO 纳米片的 XRD 衍射峰，CuO 的衍射峰角度并没有发生改变，说明 Ag 纳米颗粒并没有进入 CuO 的晶格。随着 Ag 前驱体  $\text{AgNO}_3$  溶液浓度的逐渐增加，Ag 的衍射峰逐步增强，从图中可以观察到 CuO 和 Ag 尖锐的衍射峰，说明结晶性良好。

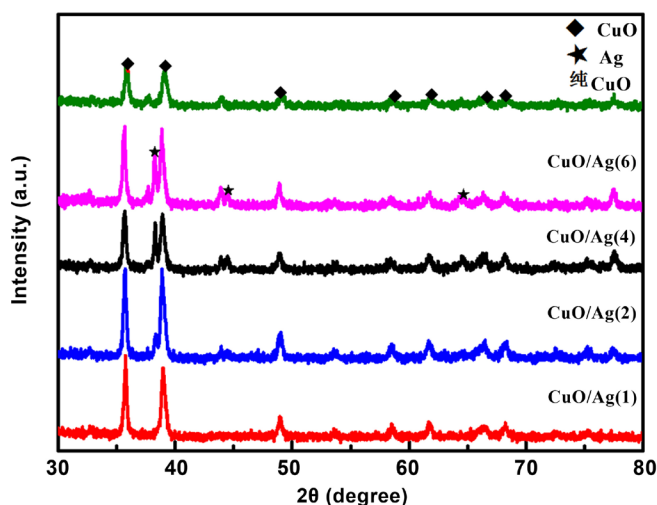


Figure 1. The XRD patterns of pure CuO nanosheets and CuO/Ag(R)

图 1. 纯 CuO 纳米片和 CuO/Ag(R) 的 XRD 图谱

### 3.2. 样品表面形貌分析

利用扫描电子显微镜(SEM)观察材料的形貌、尺寸大小,如图2所示。图2(a)是纯CuO纳米片的形貌图,可看到通过低温液相法可在Cu片上大面积的生长CuO,CuO呈现为纳米片状,纳米片的厚度为10~20 nm,宽度可达200~500 nm。图2(b)是负载Ag之后的CuO/Ag复合材料的形貌图。相比于纯CuO纳米片,负载Ag纳米颗粒之后并没有明显改变CuO的形貌。

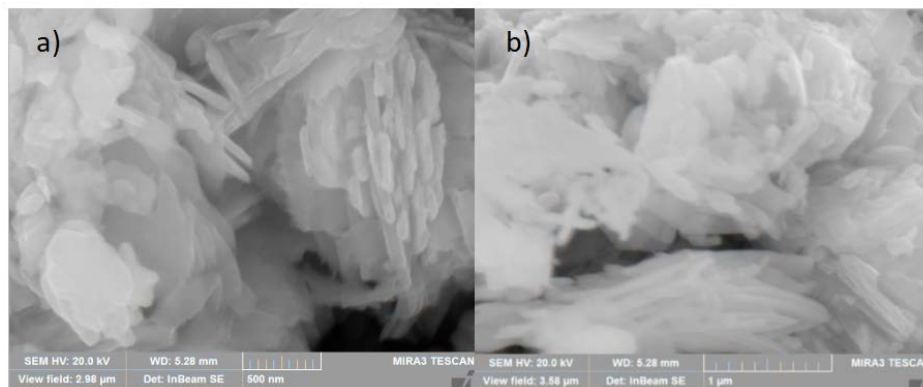


Figure 2. (a) Pure CuO nanosheet, (b) CuO/Ag(4) composite SEM diagram  
图2. (a) 纯CuO纳米片, (b) CuO/Ag(4)复合材料SEM图

### 3.3. 不同浓度下的样品CuO/Ag的湿敏特性分析

将不同浓度下制备的样品CuO/Ag制备成湿敏元件,对其进行湿敏特性的测试。其中,灵敏度是湿度传感器的一个最重要的参数。图3表示CuO/Ag和纯CuO在相同工作频率(1 KHz)下的阻抗随着相对湿度变化而变化的曲线。所有材料的阻抗值都随着相对湿度的增大而减小,且表现了较好的线性度。值得注意的是从图中可以看到样品CuO/Ag(4)表现出了最好的线性度,在相对湿度从5%到95%变化过程中,超过了4个数量级( $10^7 \sim 10^3 \Omega$ )。根据湿敏传感器灵敏度的计算公式[14]计算获得灵敏度

$$S = \frac{Z_{5\%}}{Z_{95\%}}$$

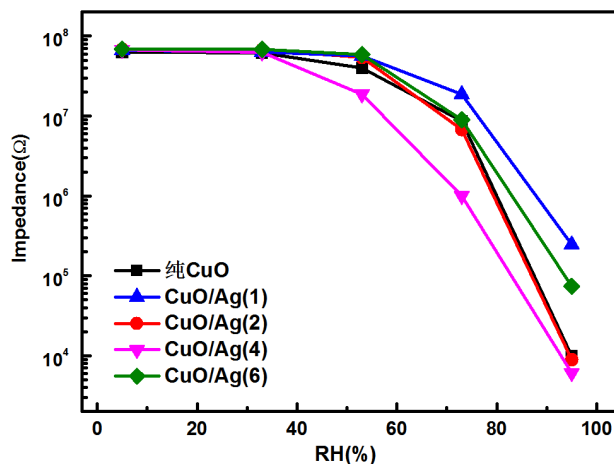


Figure 3. The relationship between the impedance of each material and its relative humidity  
图3. 各个材料的阻抗与相对湿度的关系曲线

其中  $S$  为灵敏度,  $Z$  是一定湿度下的阻抗, 根据公式, 我们分别计算了纯纳米 CuO 湿敏元件和 CuO/Ag(R) 湿敏元件的灵敏度(见表 1), 显而易见当  $\text{AgNO}_3$  的浓度为 4 mM 制备的样品 CuO/Ag(4) 的灵敏度最高, 为  $1.5 \times 10^4$ 。

**Table 1.** Sensitivity comparison table of CuO and CuO/Ag nanocomposites

**表 1.** CuO 与 CuO/Ag 纳米复合材料的灵敏度对比表

样品	响应恢复(s)	恢复时间(s)	灵敏度	湿滞(%)
CuO	48	200	$8.8 \times 10^3$	3.2
CuO/Ag(1)	72	90	$1.0 \times 10^3$	2.19
CuO/Ag(2)	84	93	$8.5 \times 10^3$	1.5
CuO/Ag(4)	35	63	$1.5 \times 10^4$	0.39
CuO/Ag(6)	50	98	$1.2 \times 10^3$	2

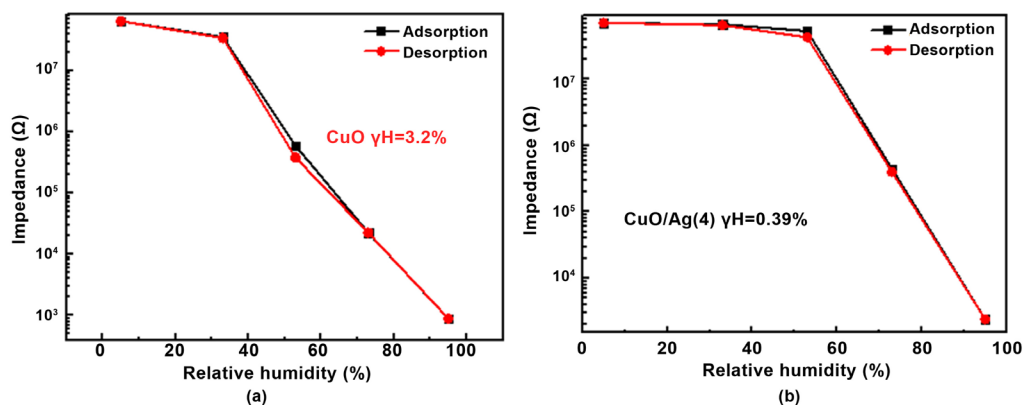
表 1 总结了纯 CuO 纳米片湿敏元件和 CuO/Ag(R) 湿敏元件的响应恢复时间, 灵敏度和湿滞特性。在表 1 中可以发现, 当  $\text{AgNO}_3$  的浓度从 1 mM 到 4 mM 时, 纳米复合材料的灵敏度逐渐增加, 但是当  $\text{AgNO}_3$  浓度上升到 6 mM 时灵敏度反而减小了。这是由于  $\text{AgNO}_3$  的浓度过高, 掺入 CuO 纳米结构的 Ag 的比重增加即电荷载体诱发过度, 从而阻隔了水分子与 CuO 纳米结构表面接触的通道, 最终导致纳米复合材料的灵敏度减小。因此, 样品 CuO/Ag(4) 更适合作为湿度敏感材料进行接下来的湿敏特性探究。

### 3.4. 湿敏元件 CuO/Ag(4) 的湿滞分析

湿滞特性可以用来评估湿度传感器的可靠程度, 其指材料在湿度检测过程中的吸附曲线和脱附曲线间的最大差异值。我们对样品相对湿度从 5%~33%~53%~73%~95% 依次切换进行吸湿测试, 然后相反方向进行脱湿测试。形成湿滞的原因是吸湿和脱湿这两种过程所需要的能量不同, 吸附在敏感材料表面上的水分子要脱离元件表面, 一般需要更多的能量, 所以在相同的时间内, 元件电阻无法回到吸湿时的电阻值。最大的湿滞值利用湿滞公式[15]计算得知。

$$\gamma = \frac{\Delta H_{\max}}{2F_{Fs}}$$

图 4 为纯 CuO 与 CuO/Ag(4) 湿度传感器的湿滞特性曲线图。从图中可知, 复合材料 CuO/Ag(4) 的湿滞 ( $\gamma H = 0.39\%$ ) 远远低于纯 CuO ( $\gamma H = 3.2\%$ ), 所以 Ag 纳米颗粒的加入能有效的降低复合体系的湿滞。



**Figure 4.** (a) CuO hysteresis curve; (b) CuO/Ag(4) hysteresis curve

**图 4.** (a) CuO 湿滞曲线; (b) CuO/Ag(4) 湿滞曲线

### 3.5. 湿敏元件 CuO/Ag(4)的相应恢复时间分析

在实际应用中, 响应恢复时间也是判断传感器质量的重要条件之一。在本文中将敏感元件的响应或者恢复时间定义为传感器复阻抗的变化量达到总变化范围的 90% 时所需要的时间。如图 5 所示, 纯 CuO 的响应时间为 48 s, 恢复时间为 200 s。相对而言, 复合材料 CuO/Ag(4) 的相应恢复时间有了很大的改善, 其响应时间为 35 s, 恢复时间仅为 63 s。这说明 Ag 的掺杂对 CuO 的湿敏性能有很大的改善。

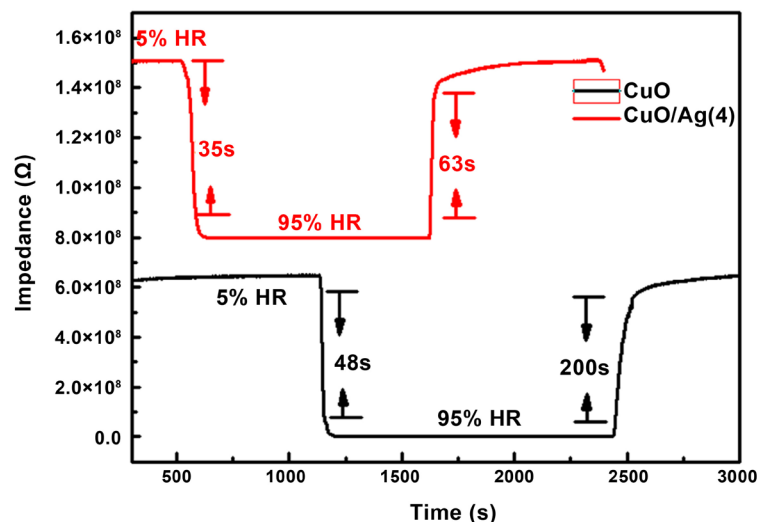


Figure 5. Response recovery time images of pure CuO and CuO/Ag(4)

图 5. 纯 CuO 与 CuO/Ag(4) 的响应恢复时间图像

## 4. 结论

本文采用低温液相法制备 CuO 纳米片, 再以  $\text{Sn}^{2+}$  敏化 CuO 纳米片为基底材料, 并将  $\text{Ag}^+$  在其表面还原, 得到了 Ag 修饰的 CuO 纳米片复合材料并制作湿度传感器。通过改变  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度得到了不同 Ag 负载量的复合材料。 $\text{AgNO}_3$  的浓度为 4 mM 时表现出最高的灵敏度。与纯 CuO 相比, 复合材料 CuO/Ag(4) 所制备的湿度传感器拥有高的灵敏度、低的湿滞和快速的响应恢复时间。这表明 Ag 的掺杂很好的改善了 CuO 的湿敏性能。

## 致 谢

感谢重庆高校创新团队建设计划(No. CXTDX201601016)的支持。

## 参考文献

- [1] Qi, Q., Zhang, T., Wang, S., *et al.* (2009) Humidity Sensing Properties of KCl-Doped ZnO Nanosheets with Super-Rapid Response and Recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **137**, 649-655. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.042>
- [2] 张宁, 许玉娥, 郁可. 超长 ZnO 瓶刷状纳米结构湿敏和场发射性能研究[J]. 化工新型材料, 2017(3): 238-240.
- [3] 李莉, 盖翠萍, 杨雪凤, 邵丽英, 王宝辉. 复合钒钛酸干凝胶薄膜的湿敏特性研究[J]. 电子元件与材料, 2009(28): 20-22.
- [4] Gao, X.P., Bao, J.L., Pan, G.L., *et al.* (2004) Preparation and Electrochemical Performance of Polycrystalline and Single Crystalline CuO Nanorods as Anode Materials for Li Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 5547-5551. <https://doi.org/10.1021/jp037075k>
- [5] Zhang, W.X., Ding, S.X., Yang, Z.H., *et al.* (2006) Growth of Novel Nanostructured Copper Oxide (CuO) Films on

- Copper Foil. *Journal of Crystal Growth*, **291**, 479-484. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.03.015>
- [6] Lu, Q.P., Lu, Y.Z., *et al.* (2013) Photocatalytic Synthesis and Photovoltaic Application of Ag-TiO<sub>2</sub> Nanorod Composites. *Nano Letters*, **13**, 5698-5702. <https://doi.org/10.1021/nl403430x>
- [7] Liu, X.Q., Li, Z., Zhao, C.X., *et al.* (2014) Facile Synthesis of Core-Shell CuO/Ag Nanosheets with Enhanced Photocatalytic and Enhancement in Photocurrent. *Journal of Colloid and Interface Science*, **419**, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.042>
- [8] Wang, W.Z., Wang, L.J., Shi, H.L., *et al.* (2012) A Room Temperature Chemical Route for Large Scale Synthesis of Sub-15 nm Ultralong CuO Nanosheets with Strong Size Effect and Enhanced Photocatalytic Activity. *CrystEngComm*, **14**, 5914-5922. <https://doi.org/10.1039/c2ce25666e>
- [9] Jin, Z.Y., Li, P.P., Liu, G.Y., *et al.* (2013) Catalytic Formaldehyde Oxidation on CuO-Ag<sub>2</sub>O Nanosheets for Gas Sensing and Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 14736-14743. <https://doi.org/10.1039/c3ta13277c>
- [10] Ye, Z.M., Hu, L., Jiang, J., *et al.* (2012) CuO@Ag as a Highly Active Catalyst for the Selective Oxidation of Trans-Stilbene and Alcohols. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 1146-1149. <https://doi.org/10.1039/c2cy20138k>
- [11] Wu, L., Li, X.M., Gao, X.D., *et al.* (2012) Unipolar Resistance Switching and Abnormal Behaviors in Pt/CuO/Pt and Cu/CuO/Pt Structures. *Solid-State Electronics*, **73**, 11-14. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.01.008>
- [12] 邬春秀, 刘冬梅, 崔玉亭, 张丁可. 退火温度对纳米氧化铜湿敏性能的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36(4): 581-587.
- [13] Georgekutty, R., Seery, M.K. and Pillai, S.C. (2008) A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 13563-13570. <https://doi.org/10.1021/jp802729a>
- [14] Qi, Q., Zhang, T., Zeng, Y., *et al.* (2009) Humidity Sensing Properties of KCl-Doped Cu-Zn/CuO-ZnO Nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, **137**, 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.12.005>
- [15] Wan, Q., Li, Q.H., Chen, Y.J., Wang, T.H., He, X.L., Gao, X.G. and Li, J.P. (2004) Positive Temperature Coefficient Resistance and Humidity Sensing Properties of Cd-Doped ZnO Nanosheets. *Applied Physics Letters*, **84**, 3085-3087. <https://doi.org/10.1063/1.1707225>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)