

声表面波化学传感器膜材料的研究进展

王丽硕, 魏东炜*, 汪宝和, 李 辉

(天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

摘要:声表面波(Surface Acoustic Wave, 简称 SAW)化学传感器是一种可用于现场实时检测的气敏传感器, 具有体积小、选择性好、信号响应快等特点, 其中敏感膜材料是决定其性能的关键因素。本文主要介绍了传感器的工作原理, 敏感膜与吸附气体之间的作用力, 对膜材料的选择及性能影响因素进行了详细阐述。重点介绍了现有膜材料的分类及应用, 主要有有机聚合物膜、无机物膜、超分子膜和复合膜, 比较了它们的优缺点。对现有成果进行总结, 同时提出了传感器膜材料的发展趋势。

关键词: 声表面波; 传感器; 膜材料; 有机聚合物

近年来, 传感器技术越来越受到人们的关注, 其中化学传感器由于其灵敏度高, 选择性好, 携带方便, 易微型化, 不受外界电磁场影响等优点, 受到人们的广泛关注。化学传感器是指主体分子和客体之间通过相互作用, 改变其物理、化学性质进而产生可以检测化学信号的一种分子器件。声表面波(Surface Acoustic Wave, 简称 SAW)设备作为化学气相传感器, 展现了优良的性能, 结构紧凑, 体积小, 成本低, 灵敏度高, 响应快^[1]。1979年, Wohltjen 和 Dessy 首次将声表面波(SAW)技术应用于气体检测^[2], 即 SAW 传感器。

与传统的检测装置相比, SAW 传感器有以下几大优点^[3]: 一是对爆炸物气体的选择性强, 抗干扰能力强; 二是灵敏度很高, 可以检测 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度以内的爆炸物气体; 三是反应速度快, 适合实时检测; 四是检测装置体积小, 便于携带。SAW 化学传感器发展至今已有很多年的历史, 它的相关技术日益成熟, 膜材料的种类不断增多。本文将从 SAW 化学传感器的工作原理, 膜材料的选择、分类及应用等方面进行介绍。

1 工作原理

声表面波化学传感器是一种用于现场实时检测的气敏传感器。由于它具有体积小、信号动态响应快等特点, 被应用于化学战剂或爆炸物的检测^[4,5]。

声表面波通常叫做瑞利波。它是由热蒸发或溅射在压电基板上的金属叉指电极产生的。以给定的频率对电极的电激励引起一沿基板路径传播的声表面波。在声表面波传播路径上以某种方式(施加机械力或电场, 或通过沉积的化学界面吸收膜的吸附等)调制声表面波, 产生可以探测的声表面波传播特性的变化, 便可构成各种 SAW 传感器^[6]。

声表面波气体传感器是由压电基片和沉积在基片表面的一对金属叉指换能器(IDT)组成。在压电材料衬底的表面, 一端为输入叉指换能器(IDT1), 它将施加在该叉指换能器上的电信号转换为相同频率的声表面波信号; 另一端为输出叉指换能器(IDT2), 接收由发射器产生的声表面波经基片表面传递来的声信号并转换为电信号。在两者之间的区域淀积针对特定气体敏感的薄膜, 当感应膜选择性吸附被测气体时, 薄膜与被测气体发生相互作用导致界面膜的物理性质发生变化, SAW 的速度或频率将发生改变,

收稿: 2011-4-11; 修回: 2011-5-9;

基金项目: 天津市应用基础研究计划项目(07JCYBJC02300);

作者简介: 王丽硕(1986—), 女, 天津大学在读硕士研究生, E-mail: wangls@tju.edu.cn;

* 通讯联系人, E-mail: weidwei@tju.edu.cn.

通过测量声波的频率的偏移或相位延迟可以反演得到气体的种类、浓度等^[7]。

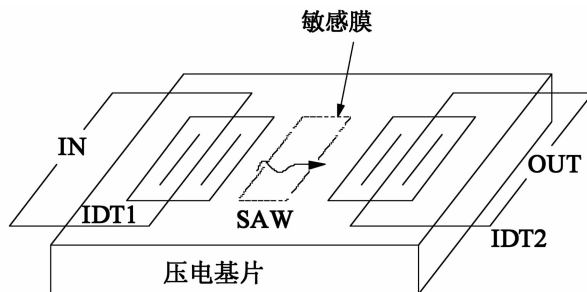


图 1 SAW 化学传感器的工作原理

Figure 1 Working principle of SAW chemical sensor

2 膜材料的选择

通过 SAW 化学传感器的工作原理可知,膜材料是传感器信号变化的主要来源,它的性质在很大程度上决定了传感器的成功与否。

2.1 吸附类型

敏感膜与被测分子之间的作用包括物理吸附、化学吸附和分子间作用力。物理吸附主要依靠范德华力的相互作用,虽然是可逆过程,但选择性很差;化学吸附的作用力来源于化学键的形成或断裂,选择性好,但是不可逆;分子间作用力包括色散力、偶极或氢键作用等,气体分子可以在敏感膜上进行吸附和脱附,同时又有一定的选择性^[8,9]。SAW 传感器利用的就是敏感膜与被检测物质之间的分子间作用力。

从 SAW 气敏传感器来看,要求敏感膜与气体的相互作用具有选择性和可逆性,理想的气敏膜与被测气体之间的相互作用应该是快速、唯一和可逆的。另外,考虑到 SAW 传感器具有重复性、可靠性和长期的稳定性,应该严格控制涂层的厚度、均匀度和粘度。

2.2 影响因素

2.2.1 物理因素 为了能快速吸收气体,聚合物必须具有很强的渗透性,同时还应具备低密度、低结晶度、似橡胶性等特征^[10]。随着极性的增加(包括偶极性、极化度和氢键作用),聚合物会呈现玻璃化倾向,玻璃化会使气体的透过性变差。另一方面,聚合物的极性和传感器的敏感度有很大的关系,一般情况下,极性越强,敏感度越高。提高传感器的操作温度,使之高于聚合物的玻璃化温度,这样就提高了气体的透过性。然而,温度提高后,氢键等作用力会显著降低,气体的选择性会下降。聚合物的吸收能力与温度的倒数呈对数关系,即使温度升高很少,也会对聚合物吸收气体产生很大的影响,使传感器的敏感度大幅下降^[11]。例如,温度升高 20℃,相对室温下气体的吸收能力会损失约 50%。因此,传感器的涂膜聚合物应有较低的玻璃化温度,同时操作温度要高于这个温度。

除了具备很好的渗透性外,聚合物必须是不可挥发的。如果通过喷涂的方法使聚合物成膜,它应该溶解在挥发性的溶剂中,并保持稳定,喷涂到基片上后,溶剂挥发,得到聚合物膜。聚合物的挥发性和分子量大小有关,如果挥发性加强,可以通过将分子交联到一起来减弱,但分子交联往往伴随着透过性的降低,这样也会使生成的聚合物很难溶于溶剂。

聚合物-基片间的亲和性受聚合物分子链和基片表面的影响。如果基片表面亲和性差,聚合物就会凝结成小球,声表面波的能量通过聚合物膜时将出现很大的损失,使传感器不能产生振荡。此外,聚合物凝结成珠,还会使涂膜某些地方变厚,延长气体吸收达到平衡的时间,从而延迟响应时间。

2.2.2 化学因素 气体在聚合物涂膜上的吸收是扩散过程,该过程分为两个阶段:聚合物中形成空腔和气体分子进入空腔。空腔的形成是一个吸热的过程,因为分子分开需要吸收能量来破坏分子间的作用。空腔形成后,气体分子就会进入并与周围的聚合物分子相互作用,在这个阶段聚合物分子可能发生功能团和偶极的重排,增强了与气体分子间的作用,同时减少了聚合物分子间的作用。气体与聚合物分子间

的作用,包括范德华力、色散力、偶极作用、极化作用以及氢键作用,所有这些作用都是放热的,它们同空腔形成中吸热之间的平衡决定了气体在聚合物中吸收的程度^[12]。

当气体分子接触敏感膜时,在气相和聚合物中分散,我们用分配系数^[13] K_p 即气体在聚合物中的浓度 C_p 和在气相中的浓度 C_v 之比,表征聚合物涂膜对气体的吸收强度。分配系数越大,说明膜的吸收能力越强。

总之,一个聚合物膜要想成为最佳的吸附材料应该具备以下性质:(1)良好的热稳定性和化学稳定性以保证它们的使用寿命;(2)化学官能团具有很高的密度,使其在吸收蒸汽时具有高度的灵敏性、选择性及可逆性;(3)允许蒸汽通过膜快速渗透,并且容易脱附,达到多次利用的效果;(4)能够与其它材料及已给设备或系统中的界面形成稳定的分界面^[14]。

3 膜材料的分类与应用

3.1 有机物膜

有机物是常见的传感器膜材料,早在 1981 年,Bryant^[15]就以三乙醇胺(TEA)作为敏感材料,利用声表面波延迟线作为工作器件,成功地研制出声表面波 SO_2 传感器,提高了检测的灵敏度,对 SO_2 有良好的动态响应。另外,在 SAW 器件表面涂覆一层 2-环氧丙烷时可检测出空气中微量的二甲苯。

由于聚合物在修正物化性质过程中理化性质改变相对容易,它们在吸附材料领域扮演着重要角色。有机聚合物具有良好的可逆性和较高的灵敏度,分子结构具有较宽的选择性,因此有机聚合物是比较常用的传感器膜材料。常见的主要有聚硅氧烷、聚碳硅烷、聚醚、聚噻吩等。

西安交通大学的魏培永等^[16]将聚苯胺粉末溶解在 *N*-二甲基酰胺溶剂中,旋涂在 SAW 传感器上形成气敏膜,发现沉积在 SAW 传感器上的薄膜具有很好的吸附解吸功能,能够检测出体积分数在 10^{-6} 以下的 SO_2 气体。Song 等^[17]采用水解法合成烯丙基甲基聚硅氧烷之后,与六氟丙酮在 110°C 下进行反应,合成了聚(氧{甲基[4-羟基-4,4-双(三氟代甲基)丁-1-烯-1-醇]亚甲基硅氧烷})(SXFA)膜材料,以甲基磷酸二甲酯(DMMP)为化学战剂模拟物进行检测,发现 SAW 化学传感器在 30s 内频率变化可达 3.1kHz,用氮气脱附时 30s 内频率变化可达 2.9kHz。张天等^[18]应用硅氢化反应将具有氢键酸性的间三氟甲基苯酚接枝在聚甲基氢硅氧烷上,合成了一种用于有机磷化合物检测的新型氢键酸性敏感材料 PTFP,并以该材料制备了 SAW 气体传感器,对 DMMP 进行检测,结果表明,基于该材料的 SAW 传感器具有响应快、灵敏度高、使用寿命长等优点。

近年来,大部分用于传感器膜涂层的氢键酸聚合物一直是氟羟基取代的聚醚或聚硅氧烷,尽管这些材料为化学传感应用提供了所需的功能性基团和物理性质,由于在聚合物骨架中氢键酸的状态,他们并不是最佳的膜材料。Eric 等^[14]用六氟丙酮与含烯烷基(或芳基)的聚碳硅烷合成了一种新的氢键酸聚碳硅烷,并且用化学传感器进行了测试,结果发现,由于聚合物中氢键酸的性质,它们很容易被一些有毒气体如有机金属磷酸盐和聚硝基芳香化合物的蒸汽所吸附,尤其对于含氢键的蒸汽如甲基磷酸二甲酯和 2,4-二硝基甲苯具有很高的吸附性。

通过传感器评估,他们还发现含侧末端烯烃的聚合物能够生成对有机金属磷酸盐具有高吸附性的材料,而含萘侧基团的聚合物生成的材料则倾向于吸附硝基芳香化合物。另外,聚碳硅烷的骨架在周围环境下显示出与氟羟基及酚类反应的稳定性。总之,氢键酸聚碳硅烷是浓缩有机金属磷酸盐及聚硝基芳香化合物蒸汽的传感平台上很有潜力的材料。氟羟基取代的聚碳硅烷对于氢键酸蒸汽展现了更高的敏感性,与其它的聚硅烷类似物相比,在聚碳硅烷骨架上,它弥补了氢键酸氧位置的空缺,是化学传感器的理想膜材料。

3.2 无机物膜

无机物膜材料具有良好的稳定性,常用的膜材料主要有金属及其氧化物、分子筛、炭黑等。例如,用一层金属钼膜可检测 H_2 ,但反应的灵敏度并不理想。目前,半导体氧化物薄膜气敏材料主要有 SnO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 In_2O_3 、 MoO_3 、 TiO_2 、 Ga_2O_3 等^[19]。 SnO_2 气敏传感器能检测 H_2 、 CH_4 、 C_3H_8 等可燃性

气体及 NH_3 、 CO 、 H_2S 等有毒气体。 WO_3 膜可测 H_2S 气体等。目前报道的声表面波 H_2S 传感器多以 Au 掺杂的 WO_3 薄膜作为敏感材料。

Ippolito 等^[20]曾报道用 WO_3 作为 SAW 气敏传感器涂膜,可以检测气体中体积分数小于 1 % 的 H_2 ,研究发现催化剂可以明显增强气体与金属氧化物之间的作用力。后来他们分别用金属 Pt 和 Au 催化 WO_3 ,制成 SAW 气敏传感器涂膜,结果发现检测 0.5 % 的氢气时,二者的频率变化分别增大了 5 倍和 50 倍。而且传感器在不同的温度下展示了不同的灵敏性,Pt- WO_3 膜的传感器在 100℃ 和 270℃ 具有最高的灵敏性,Au- WO_3 则在 245℃ 和 270℃ 下展示了最佳性能^[21]。

Kim 等^[22]通过溶胶-凝胶方法合成了 SnO_2 - AgO_2 - PtO_x 化合物的纳米结晶,将其覆盖在氧化铝基片上制作了氢传感器,发现当三者的质量比为 93:5:2 时,效果最佳,对于 10^{-6} 级的 H_2 检测有很好的效果。魏少红等^[23]利用热分解法制备了 WO_3 纳米材料,掺入不同质量分数的 SiO_2 粉末,制成烧结型气敏元件。发现当 SiO_2 质量分数为 3 % 时气敏元件 120℃ 下对 NO_2 有很好的灵敏度和选择性,且响应快、易恢复,是一种理想的 NO_2 气敏元件。

3.3 超分子膜

超分子化合物是具有空穴结构的笼形物,由于其独特的分子结构,在上世纪就成为 SAW 化学传感器研究的对象。人们将冠醚、环糊精及杯芳烃分别称作第一、二、三代超分子。

由于冠醚底物大多为离子或离子型化合物,环糊精底物大多为非离子型化合物,这就在一定程度上限制了它们在 SAW 传感器中的广泛运用。冠醚、环糊精及其衍生物需要经过一定的化学修饰,才可以作为 SAW 化学传感器的敏感膜材料。Franz 等^[24]曾以 β -环糊精衍生物作为敏感膜材料,先将 β -环糊精甲基化,再用辛烷基链交联化。这种膜材料具有疏水空腔,对化合物氯苯显示出良好的检测效果。

杯芳烃作为第三代超分子,是集冠醚及环糊精特点于一身的新型受体,其分子识别能力具有不可替代的优势,是 SAW 传感器膜材料的热点研究对象。Dermody 等^[25]用聚丁二炔(PDA)和对叔丁基杯[n]芳烃(tert-butylcalix[n]arene CA[n])制得 PDA/CA[n]双层膜 SAW 传感器,并且对苯、甲苯、庚烷、丁醇、四氯甲烷等挥发性有机物进行检测,发现 PDA/CA[n]双层膜对 VOC 气体的吸附效果最好,是一种很有实用价值的 SAW 敏感膜层,而且这种双层膜传感器具有灵敏度高、响应时间短、使用寿命长的特点。Cygan 等^[26]在石英晶体金表面电极上制作了四巯基对叔丁基杯[4]芳烃(BCAT),对叔丁基杯[4]芳烃(BCA),癸烷硫醇(DT)三种单分子敏感膜,研究了基于杯芳烃单分子层的化学传感器对多种芳香族化合物和亲酯化合物的响应情况。研究结果表明,BCAT 的选择性和灵敏度都明显优于 BCA 和 DT。

目前,杯芳烃及其衍生物作为 SAW 化学传感器的敏感膜材料的研究还主要集中在对有机小分子的识别和检测,对其结合机理的研究还处于初始阶段。将杯芳烃用于化学战剂气体检测的研究在国内很少有报道。因此,若能将声表面波技术与分子印迹技术及成膜效果好的自组装镀膜技术有机结合并进行合理优化,将为化学传感器在有毒污染物和化学战剂检测领域的应用提供更为广阔的前景。

3.4 复合膜

除了上面介绍的几种膜材料外,还有分子晶体(例如酞菁)、生物分子(如蛋白质、酶等)及纳米材料等均可以作为 SAW 传感器的膜材料。经过研究发现,结合各种膜材料的特点,将不同材料混合制成复合膜,检测效果明显提高。例如,应用纳米技术可以增强钯膜的稳定性。

为增强钯膜的敏感性,可以采用双层敏感薄膜:上层为金属钯,下层为酞菁化合物。Jakubik 等^[27,28]分别在 720nm 酞菁化铜(CuPc)、110nm 酞菁酸(H_2Pc)和 230nm 酞菁化镍(NiPc)上面生成 20nm 厚的钯膜,测试结果表明:薄膜的敏感性均比单层钯膜有了很大的提高,且 110nm 酞菁酸的双层薄膜的性能最优越,在相同的条件下,氢气在氮-氢混合气体中的体积分数由 1 % 变为 1.5 % 时, Δf 为 200kHz。

施云波等^[29]以苯酞、尿素、金属盐等为原料通过液相高分子合成技术合成了一种新型的金属酞菁有机半导体敏感材料,在 0~7.5 mg/m^3 气体浓度范围内,传感器对化学毒剂的差频输出变化在 700kHz 以上,对汽油的差频输出变化 100kHz 以下,从而计算出传感器的灵敏度约为 $93\text{kHz}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$,对汽油的选择性大于 9 倍以上,表明了传感器抗汽油干扰,对化学毒剂具有较高的灵敏度。Shi 等^[30]用 IPD 法制

成含 SnO₂ 纳米颗粒的敏感膜,对 NO₂ 气体的检测限为 20ppb,响应范围在 20~200ppb 之间,响应和恢复时间在几分钟之内。

4 总结与展望

与一般的传感器相比,SAW 化学传感器具有很大的性能优势,尤其它具有极高的分辨率和灵敏度,并且直接输出数字信号,且体积小、成本低、灵敏度高,易于实现微型化、集成化和智能化。经过二十多年的发展,SAW 已成为一类检测爆炸物和化学毒剂的新型传感器技术,受到越来越多人的关注。

SAW 传感器的研究虽然取得了一定的成绩,但无论是传感器的基本构造,检测方式还是其膜材料的选择和开发,仍有待于进一步的发展和完善。尤其是传感器的膜材料容易受到温度、湿度、静电、压力等诸多因素的影响,灵敏度和稳定性还不能尽如人意。因此,为了提高 SAW 传感器的性能,需要对现有敏感材料进行改进,向多层膜和混合膜方向发展,使材料的性能得以优化。根据检测对象选择敏感膜,根据膜的特点适当改善外界条件,同时结合一些新技术如 MEMS(微机电系统)技术、无线网络技术和计算机技术进一步开发 SAW 传感器的发展潜力,扩大其应用范围,从而满足气体灵敏度和选择性的要求。另外,大胆研制和开发一些新的敏感膜材料用于 SAW 传感器进行气体的检测。

参考文献:

- [1] Alizadeh T, Zeynali S. *Sensors and Actuators B*, 2008, 129: 412~423.
- [2] Wohltjen H, Dessy R E. *Anal Chem*, 1979, 51(9): 1458~1475.
- [3] Eric J H, Robert A M, Viet K N, Russell C, David W W. *Proceeding SPIE*, 2000, 4038: 504~510.
- [4] Bruschini C. *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, 2001, 2(3): 299~336.
- [5] Eicernan G A, Stone J A. *Anal Chem*, 2004, 76: 390~397.
- [6] 秦树基. *传感器技术*, 1993, 2: 1~7.
- [7] 李晶晶, 李冬梅, 赵以贵, 柯导明, 陈军宁, 贾锐. *传感器世界*, 2009, 3: 6~10.
- [8] 邹小红, 郭成海, 史瑞雪. *化学传感器*, 2000, 20(3): 6~11.
- [9] Thompson C H, Hu J, Kaganove S N, Keinath S E, Keeley D L, Dvornic P R. *Chem Mater*, 2004, 16(25): 5357~5364.
- [10] Brooks R, Robis A. *IEEE Trans on Robotics & Automation*, 1986, 2(1): 14~23.
- [11] 张红艳, 魏东炜, 李复生. *传感器与微系统*, 2008, 27(4): 1~4.
- [12] 刘卫卫, 于建华, 潘勇, 赵建军, 黄启斌. *化学传感器*, 2005, 25(1): 57~60.
- [13] Zimmermann C, Mazein P, Rebière D, Déjous C, Pistré J, Planade R. *IEEE Sensors J*, 2004, 4(4): 479~487.
- [14] Eric J H, Duane L S, Jennifer L S, Mike R P, Stuart K R, Stanley V S, Eric S S, Keith F P, Chet B, Peter L P, Gary H, McGill R A. *Am Chem Soc*, 2008, 71~87.
- [15] Bryant A, Lee D L, Vetelino J F. *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*, 1981: 171~174.
- [16] 魏培永, 朱长纯, 刘君华. *西安交通大学学报*, 2000, 34(9): 17~20.
- [17] Song W X, Wang C Y, Chin J. *Sens Actuators*, 2007, 20(9): 1949~1951.
- [18] 张天, 陈传治, 左伯莉, 马晋毅, 李伟. *化学试剂*, 2009, 31(1): 43~45.
- [19] 鲁景远. *CN: 1454560*. 2003, 11.
- [20] Ippolito S J, Kandasamy S, Kalantar Z K, Trinch A, Wlodarski W. *Sens Lett*, 2003, 1: 33~36.
- [21] Ippolito S J, Kandasamy S, K. Kalantar Z K, Trinch A W, Wlodarski W. *S Actuators B*, 2005, 108: 553~557.
- [22] Kim J, Do H S, Han C H, Gwak J, Hong D U. *Sens Actuators B*, 2007, 127: 441~446.
- [23] 魏少红, 牛新书, 蒋凯. *传感器技术*, 2002, 21(11): 11~14.
- [24] Dickert F L, Tortschanoff M, Weber K, Zenkel M. *Fresenius' J. Anal Chem*, 1998, 362: 21~24.
- [25] Daniel L D, Richard M C. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11912~11917.
- [26] Cygan M T, Collins G E, Dunbar T D, Allara D L, Gibbs C G, Gutsche C D. *Anal Chem*, 1999, 71(1): 142~148.
- [27] Jakubik W P, Urbańczyk M W, Kochowski S, Bodzenta J. *Sens Actuators B*, 2002, 82: 265~271.
- [28] Jakubik W P, Urbańczyk M W, Kochowski S, Bodzenta J. *Sens Actuators B*, 2003, 96: 321~328.
- [29] 施云波, 张洪泉, 董新平, 郭建英. *传感技术*, 2005, 24(9): 43~45.
- [30] Shi L Q, Hasegawa Y, T Katsube T, Nakamura K. *Sens Actuators B*, 2004, 99: 361~366.

Research Progress on Coating Material of Surface Acoustic Wave (SAW) Chemical Sensor

WANG Li-shuo, WEI Dong-wei* , WANG Bao-he, LI Hui

(Research and Development Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Surface acoustic wave (SAW) chemical sensor is a kind of vapor sensor with the characteristics of small size, good selectivity, fast response and so on, which can operate in situ and in real-time. Coating material plays a critical role in deciding the performance of sensor. In this paper, working principle and the force between sensitive membrane and gas were introduced. Then the choosing of coating material and influence factors were elaborated. Especially the classification and application of coating material were illustrated. that is organic polymer film, inorganic substance film, supermolecule film and complex film. At the same time, a comparison was also made. Lastly, the existing achievements were summarized and a brief discussion on the trend of research was given.

Key words: Surface Acoustic Wave(SAW); Sensor; Coating material; Organic polymer