

文章编号:1671-6833(2019)06-0043-04

用于硫化氢快速检测的声表面波传感器设计

刘雪莉^{1,2}, 张玉凤¹, 梁 勇¹, 李俊红¹, 王 文¹

(1.中国科学院声学研究所 超声技术中心,北京 100190; 2.中国科学院大学 电子电气与通信工程学院,北京 101408)

摘 要:将三乙醇胺针对硫化氢(H_2S)的特异选择性吸附与声表面波传感技术的快速与高灵敏响应特点相结合,提出了一种基于声表面波的硫化氢快速检测技术.利用滴涂方法实验制备了在声表面波传播路径表面沉积三乙醇胺的延迟线型传感器件,并结合差分鉴相电路,研制出新型 SAW 硫化氢气体传感系统样机.实验结果表明:所研制的声表面波硫化氢传感器具有快速响应($\leq 29.9\text{ s}$)、高灵敏度($2.81\text{ mV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^3$)和较低的检测下限(0.21 mg/m^3)的特点,在硫化物快速监测应用领域具有良好的应用前景.

关键词:声表面波;三乙醇胺;延迟线;鉴相器;硫化氢传感器

中图分类号:TN384

文献标志码:A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.006

0 引言

目前典型硫化氢传感器类型包括金属氧化物传感器、光谱学传感器及电化学传感器等.其中,金属氧化物传感器响应快、灵敏度高,但由于工作温度高,导致其寿命短.光谱学传感器精度高、稳定性好,但体积大,成本高.电化学传感器在响应速度、灵敏度上面临较大问题^[1].相对于上述气体传感技术,声表面波(surface acoustic wave, SAW)气体传感器以其高灵敏度、快速响应、小体积的特点,越来越受到相关研究者的重视^[2-3].

典型的 SAW 气体传感器如图 1 所示,主要由谐振器或延迟线型的 SAW 传感器件和沉积在器件表面 SAW 传播路径上的选择性气敏薄膜材料组成.气敏薄膜对待测气体分子的物理性可逆吸附直接作用于传播声波,导致其传播速度发生相应变化,通过测量其频率或者相位信息即可实现对气体的检测.显然,在 SAW 气体传感器研究中,气敏薄膜材料直接决定了对待测气体的定性识别与灵敏度,而 SAW 传感器件及相应电路的稳定性则决定了传感器的稳定性与检测下限等指标.

那么,在基于 SAW 技术的硫化氢传感器研究

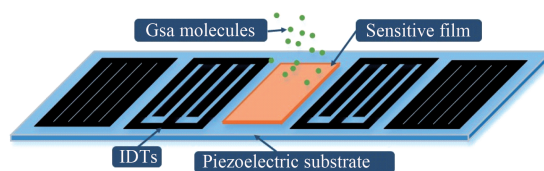


图 1 SAW 气体传感器

Fig.1 SAW gas sensor with sensitive film

中,其研究重点在于对硫化氢具有选择性高灵敏度的气敏材料的选取与制备以及高稳定性传感电路设计.笔者采用石英微天平(QCM)技术对聚异戊二烯、全氟磺酸、酞菁锰(Mn-pht)、聚偏二氟乙烯、Tenax、聚二甲基甲硅烷(PDMS)、三乙醇胺(TEA)、巯基乙醇、酞菁镁(Mg-pht)、四水合氟化四甲基胺(TMFA)等多种膜材料在检测硫化氢的性能方面进行比较.结果表明:三乙醇胺的选择系数、灵敏度和稳定性等均占明显优势^[4-5].

因此,笔者采用三乙醇胺作为硫化氢气敏材料,沉积于 SAW 传感器件的声传播路径,并结合具有高稳定性的差分鉴相电路,研制一种快速、高灵敏度的新型 SAW 硫化氢传感器,并通过搭建实验平台,对其性能进行评价.

收稿日期:2018-12-29;修订日期:2019-03-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11774381)

作者简介:刘雪莉(1994—),女,山东潍坊人,中国科学院声学研究所博士研究生,研究方向为信号与信息处理.

通信作者:王文(1976—),男,湖南沅江人,中国科学院声学研究所研究员,博士,博士生导师,主要从事声表面波信息处理及传感技术研究,E-mail:wangwenwq@mail.ioa.ac.cn.

1 实验设计

1.1 声表面波传感器

图 2 的 SAW 传感器采用基于 Y 切石英压电基底的工作频率为 200 MHz 的 SAW 延迟线型传感器件结构.在器件结构设计中采用了单向单相换能器(SPUTDs)和梳状结构以降低器件损耗和实现单一振荡频率,以提高相应电路的稳定性.如图 3 所示,以所研制的沉积有三乙醇胺气敏薄膜的 SAW 延迟线器件为相位控制元,与鉴相电路相结合.鉴相电路中的鉴相器将特定的信号源(200 MHz)和声表面波传感器输出的电信号之间的相位差转换成与该相位差线性相关的电压信号输出.

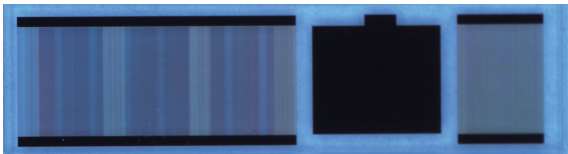


图 2 研制的新型 SAW 硫化氢传感器
Fig.2 SAW sensor for detecting H₂S

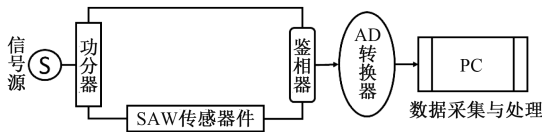


图 3 SAW 与鉴相电路相结合示意图
Fig.3 The combination of SAW sensor and phase discrimination circuit

1.2 三乙醇胺气敏薄膜制备

三乙醇胺薄膜的制备采用成膜简单的滴涂方法.首先制备浓度为 2.45 mg/mL 的三乙醇胺溶液.采用甲醇作为溶剂,使用量程为 1 μ L 的微量进样器在延迟线器件两换能器之间进行滴涂,滴涂的量为 0.2 μ L.然后,进行 24 h 的常温放置使溶液中的溶剂充分挥发,并在 SAW 传感器件表面形成三乙醇胺薄膜.图 4 是沉积在 SAW 传感器件表面的三乙醇胺薄膜的 AFM 图像.由图 4 可以看出,三乙醇胺薄膜表面凹凸不平,故三乙醇胺对硫化氢的吸附面积很大,有利于提升其吸附效率.利用网络分析仪对三乙醇胺薄膜制备过程中对声表面波传播的影响进行了观察,如图 5 和表 1 所示.由此可看出,三乙醇胺薄膜的制备导致传感器件工作频率、相位以及插入损耗均产生较明显变化.根据 Martin 的黏弹效应计算结果可知,由于聚合物的黏弹性效应,声波能量通过压电基片表面耦合到聚合物膜上的过程中会发生衰减,这个过程

可以用复数的剪切模量 K 和体模量 G 来解释,实部(K' 和 G')代表能量的储存,虚部(K'' 和 G'')代表能量的损耗,这就意味着聚合物敏感膜的镀膜和对待测气体的吸附不仅导致声波传播速度的变化,还会导致声表面波传播的衰减^[6].因此,三乙醇胺薄膜的制备所导致的传感器件工作频率、相位以及插入损耗的变化,是三乙醇胺作为聚合物所产生的对声表面波的黏弹效应与质量负载效应所导致^[7].

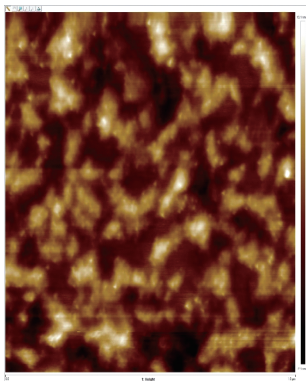
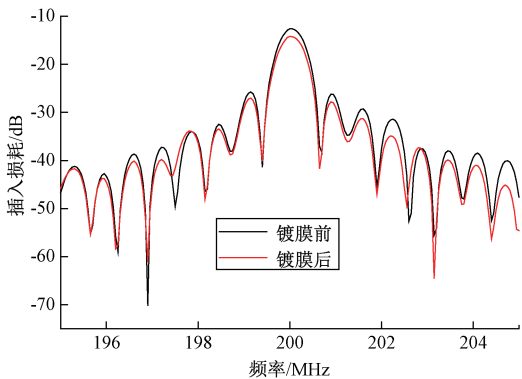
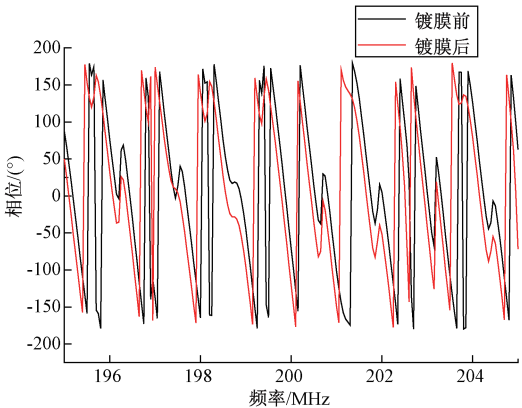


图 4 制备的三乙醇胺薄膜的 AFM 图
Fig.4 AFM image of the sensitive membrane



(a) 镀膜前后器件的幅频特性



(b) 镀膜前后器件的相频特性

图 5 SAW 传感器件镀膜前后器件特性的测试结果对比
Fig.5 Results comparison of device matching and simulation

表 1 SAW 传感器件镀膜前后器件特性的测试结果对比
Tab.1 Results comparison of device matching and simulation

状态	中心频率/MHz	损耗/dB	相位/(°)
镀膜前	200.050 0	-12.013 8	-103.142 9
镀膜后	200.037 5	-13.214 5	-123.124 6

2 传感器实验

2.1 实验平台搭建

为对所研制的如图 2 所示的 SAW 硫化氢传感器性能进行评价,搭建了相应测试平台,如图 6 所示,包括硫化氢气体(15.2 mg/m³,混合氮气)、气体采集袋(10 L)、塑胶管、Y 型分流管、夹具、气泵(350 mL/min)、所研制的 SAW 硫化氢传感器系统、PC 以及直流稳压电源.将硫化氢混合气气体采集袋通过塑胶管连入 Y 型分流管的一个分支,Y 型分流管的另一分支连通空气,分流管的末端通过塑胶管连接到气泵,进而连入声表面波传感器.通过 PC 机上的自制软件可完成传感器的信号采集与实时成图.

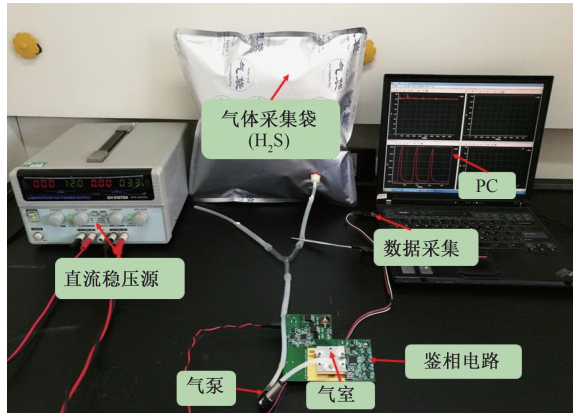


图 6 实验平台

Fig.6 The experimental platform

2.2 实验结果与分析

实验基本操作是,先通入空气,待传感器系统基线稳定后开始通入给定浓度的硫化氢气体.该过程中三乙醇胺敏感膜吸附硫化氢气体,1 min 后切换气袋,再通入空气进行 5 min 的解吸附.首先,对传感器的重复性进行了测试.将 SAW 硫化氢传感器置入 15.2 mg/m³ 的硫化氢气体中,并重复测试其响应以观察传感器响应的重复性,如图 7 所示.当通入硫化氢气体时,三乙醇胺敏感膜吸附硫化氢气体分子,导致声表面波传播速度发生变化,进而导致其频率和相位发生改变,鉴相电路将 200 MHz 信号源与传感器输出电信号之间的相位差的变化转换为与该相位差成比例的电压信号输出.从图 7 和表 2 中可以看出,传感器对硫化

氢的响应非常快速且体现出良好的重复性与稳定性,平均响应时间 $t_{90} \leq 29.9$ s,针对 15.2 mg/m³ 的硫化氢气体传感器平均响应电压达 42.71 mV,故传感器灵敏度为 2.81 mV·mg⁻¹·m³.

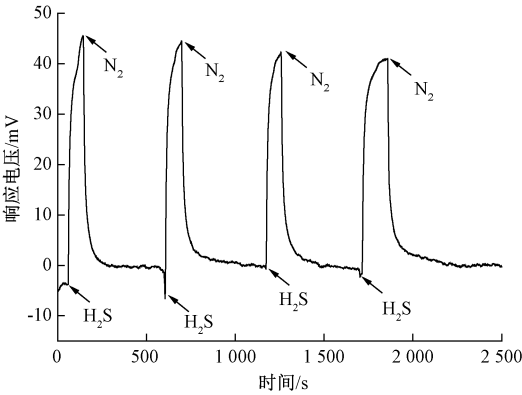


图 7 镀有三乙醇胺的声表面波传感器对硫化氢气体的响应曲线

Fig.7 Response curve of SAW device with TEA to H₂S

表 2 SAW 传感器对硫化氢气体的循环响应实验数据
Tab.2 Results data of SAW device with TEA to H₂S in repeated experiment

响应	响应电压/mV	响应时间 t_{90} /s
第 1 个响应	45.48	37.2
第 2 个响应	44.59	27.6
第 3 个响应	41.94	24.6
第 4 个响应	38.81	30.1
平均响应	42.71	29.9

图 8 是传感器的基线噪声测试结果,在一段时间内每秒间噪声的变化如图 9 所示,故传感器短期基线噪声约为 0.2 mV/s.由此可以根据 IUPAC 的 3 倍噪声可视为有效信号规则,在传感器的响应与待测气体的浓度为线性关系的前提下,推测传感器的检测下限可达 0.21 mg/m³.

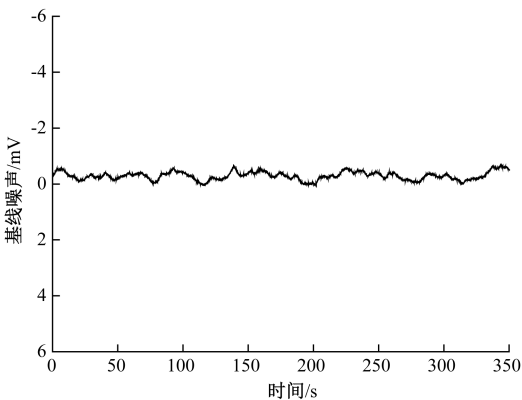


图 8 传感器的基线噪声测试

Fig.8 Baseline noise test of sensor

此外,为了验证三乙醇胺对硫化氢气体的选择性,分别通入 SO₂ 和 NO₂ 等干扰气体进行检测实

验,分别对多次循环检测 SO_2 和 NO_2 的响应结果取平均值,得到表 3 的实验结果.可以看出,三乙醇胺对硫化氢具有良好选择性.

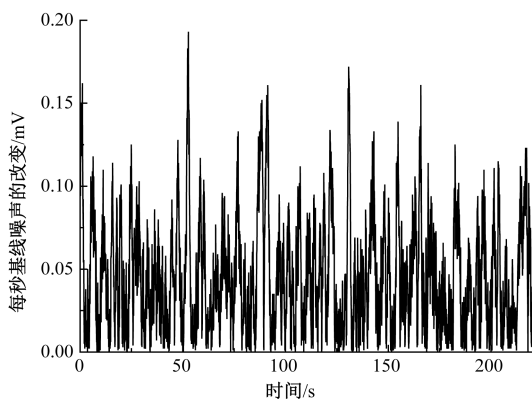


图 9 传感器短期基线噪声

Fig.9 Baseline noise per second of sensor

表 3 SAW 传感器对 H_2S , SO_2 , NO_2 的响应对比

Tab.3 Results comparison of SAW device with TEA to H_2S , SO_2 , NO_2

气体	气体浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	平均响应电压/ mV	平均响应 时间/s
H_2S	15.2	42.70	29.9
SO_2	28.6	31.88	27.2
NO_2	410.7	3.32	124.8

3 结论

研制了一种沉积三乙醇胺气敏薄膜的新型 SAW 硫化氢传感器.测试结果显示,该传感器具

有高灵敏度 ($2.81 \text{ mV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^3$)、快速响应 (29.9 s)、较低的检测下限 (0.21 mg/m^3) 以及良好的选择性的特点,在硫化氢的实际检测中具有明显的应用价值.

参考文献:

- [1] 胡文平, 杜元龙. 硫化氢气体传感器的研究现状[J]. 分析仪器, 1995(4):5-9.
- [2] 李冬梅, 黄元庆, 张佳平, 等. 几种常见气体传感器的研究进展[J]. 传感器世界, 2006, 12(1):6-11.
- [3] 王文, 胡浩亮, 何世堂, 等. 基于穴番-A 敏感膜的新型声表面波瓦斯传感器[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(6):6-9.
- [4] FERNANDES D L A, ROLO T A, OLIVEIRA J A B P, et al. A new analytical system, based on an acoustic wave sensor, for halitosis evaluation[J]. Sensors & actuators B: chemical, 2009, 136(1):73-79.
- [5] VETELINO J F, LADE R K, FALCONER R S. Hydrogen sulfide surface acoustic wave gas detector[J]. IEEE transacting on ultrasonics ferroelectrics and frequency control, 1987, 34(2):156-161.
- [6] MARTIN S J, FRYE G C, SENTURIA S D. Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: Effect of viscoelastic properties and film resonance[J]. Analytical chemistry, 1994, 66(14):2201-2219.
- [7] WANG W, HE S T, PAN Y. Viscoelastic analysis of a surface acoustic wave gas sensor coated by a new deposition technique[J]. Chinese journal of chemical physics, 2006, 19(1):47-53.

Design of Surface Acoustic Wave Sensor for Rapid Detection of Hydrogen Sulfide

LIU Xueli^{1,2}, ZHANG Yufeng¹, LIANG Yong¹, LI Junhong¹, WANG Wen¹

(1. Research Center for Ultrasonics and Technology, Institute of Acoustics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In this contribution, a surface acoustic wave (SAW) based H_2S sensor was proposed for by combining the SAW technology with fast response and TEA with selective absorption towards H_2S . By means of the drop-coating method, a 200MHz SAW H_2S sensing device with delay line configuration was developed, and collected into the differential phase discrimination circuit, and the corresponding SAW H_2S sensor system was constructed. The measured results in H_2S gas experiments indicated that fast response ($\leq 29.9 \text{ s}$), high sensitivity ($2.81 \text{ mV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^3$) and lower detection limit ($0.21 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) were achieved. It seemed that the proposed SAW sensor could be promising for sulfide sensing.

Key words: surface acoustic wave; TEA; delay line; phase discrimination; H_2S sensor