

文章编号:1671-6833(2016)06-0006-04

基于穴番-A 敏感膜的新型声表面波瓦斯传感器

王 文¹, 胡浩亮¹, 何世堂¹, 潘 勇², 张彩红³

(1. 中国科学院 声学研究所, 北京 100190; 2. 防化研究院 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 3. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006)

摘 要: 针对现有瓦斯检测与报警技术难以实现瓦斯气体现场检测与报警的现状, 利用笼形超分子材料穴番-A 在常温下对甲烷分子包封特性, 研制了一种以穴番-A 作为敏感膜材料的声表面波瓦斯传感器. 传感器由具有高频率稳定度的 300 MHz 双通道差分式谐振器型振荡器以及涂覆于传感通道器件表面的穴番-A 敏感膜构成. 通过两步合成法制备的穴番-A 以点涂法镀膜于传感器件表面. 试验结果显示, 所研制的新型声表面波瓦斯传感器表现出快速响应 ($< 10\text{ s}$)、高灵敏度 ($184\text{ Hz}/\%$)、较低检测下限 (理论可达 0.05%) 以及宽动态范围内 ($0\sim 5\%$) 良好的线性特性等特点, 在煤矿井下瓦斯监测与报警中极具应用潜力.

关键词: 声表面波; 瓦斯传感器; 穴番-A; 谐振型振荡器

中图分类号: TB52 **文献标志码:** A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2016.03.026

0 引言

我国是产煤大国, 全国现有各类煤矿约 2.8 万处. 然而由于缺乏监管和有效的预防措施, 由瓦斯爆炸引起的矿难事故屡屡发生, 因此, 急需建立一种高效可靠的井下煤矿瓦斯监测系统, 以实现对矿内瓦斯气体的浓度进行实时、快速、准确的检测与报警. 煤矿中瓦斯气体的主要成分是甲烷, 体积分数约 $83\% \sim 89\%$. 当空气中甲烷体积分数超过 5% 时容易发生爆炸. 但其在常温下化学性质较为稳定, 使得室温下的甲烷检测难以实现^[1]. 目前我国广泛使用的甲烷传感器主要包括催化燃烧型、气敏半导体型、红外吸收型等. 前两者需要较高的工作温度, 无法实现室温条件下的甲烷检测, 同时易受外界环境中其他化合物的影响, 检测精度较差^[2-3]. 红外吸收型传感器能够利用甲烷气体对红外光谱的特征吸收进行准确、灵敏的分析, 但设备体积较大, 价格昂贵, 并且易受温度、湿度等外界因素影响, 并不适合井下煤矿的应用^[4]. 近年来, 声表面波技术开始广泛报道于各种有毒有害气体的检测与报警之中^[5-9]. 声表面波是一种基于压电效应在压电晶体表面沉积叉指

电极所激发的沿表面传播声波, 对外围扰动极为敏感, 因此可制成种类繁多的智能传感器. 声表面波气体传感器是其中的典型代表, 具有快速响应、高灵敏度、低成本、微小型化以及常温工作等特点. 其基本原理是在声表面波传播路径上涂覆对待测气体具有特异选择性的化学敏感膜, 敏感膜对待测气体吸附直接导致对声表面波传播特性 (速度/幅度) 的扰动, 通过结合振荡器结构以频率信号输出来表征待测气体^[10].

利用声表面波技术进行瓦斯气体的检测鲜有报道, Anisimkim^[11] 曾利用 ZnO 等金属氧化物作为敏感材料开展声表面波瓦斯传感试验, 但由于金属氧化物与甲烷气体反应需要较高的反应温度, 仍无法实现室温下的甲烷检测.

近来, 人们发现一种笼形超分子化合物穴番-A 对甲烷分子有着特异包封效应, 其化学结构如图 1 所示. Garel 等^[12] 的研究表明, 当甲烷分子进入穴番-A 分子的空腔时, 能够通过特定的键合作用形成一个与甲烷分子立体结构一致的三维空穴, 以分子印迹的方式形成类似“钥匙-锁”的一一对应的主体包合物, 从而能够准确地识别甲烷气体. Khoshaman 等^[13] 以及 Sun 等^[14] 将穴番-A 与石英

收稿日期: 2015-12-12; 修订日期: 2016-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11374254; 11274340)

作者简介: 王文 (1976—), 男, 湖南沅江人, 中国科学院声学所研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事微声学传感与系统研究, E-mail: wangwenwq@mail.ioa.ac.cn.

晶体微天平 (QCM) 技术相结合,研制了室温环境工作的新型甲烷传感器,取得了较好的效果.但是这种基于 QCM 的瓦斯传感器极易饱和^[15],试验结果显示,当甲烷体积分数大于 0.2% 时已趋饱和,难以满足井下瓦斯的实际检测与报警要求.

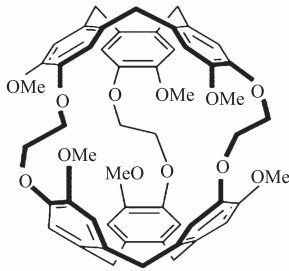


图 1 穴番-A 分子的化学结构
Fig.1 Chemical structure of Cryptophane-A

将穴番-A 敏感材料与声表面波技术相结合,通过高频率稳定度双通道差分式谐振器型振荡器的研制、穴番 A 的制备与镀膜,笔者实现了一种针对井下瓦斯检测与报警的新型高灵敏度声表面波瓦斯传感器.在室温下对传感器进行的性能评价试验结果显示:传感器具有高灵敏度、快速响应、良好线性特性以及较宽的动态检测范围等特点,符合煤矿井下瓦斯气体快速、安全以及稳定的检测与报警需求.

1 传感器结构及工作原理

声表面波瓦斯传感器的基本结构如图 2 所示,由双通道差分式谐振器型振荡器、穴番-A 敏感膜以及频率信号采集模块构成.传感器传感通道器件表面涂覆有穴番-A 敏感膜,另外一个通道则作为参考,以最大程度上消除测试环境中温度及机械振动对传感器性能的影响.由于穴番-A 敏感膜对甲烷分子的包封吸附,导致敏感膜本身质量发生变化,从而形成对声表面波传播特性的质量负载效应,引起声传播速度的变化,继而引起振荡器频率的改变,最后以差分频率信号输出来表征待测气体.频率采集模块用于实现对频率信号的采集与输出,通过自制界面软件实现对采集的频率信号的实时记录与成图.

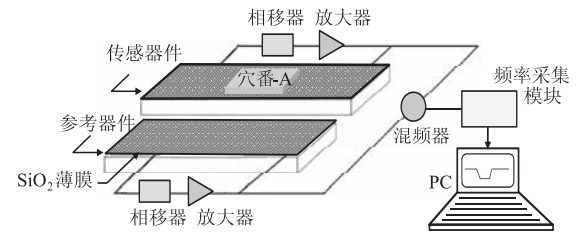


图 2 声表面波瓦斯传感器的基本结构
Fig.2 The scheme of SAW gas sensor

2 声表面波振荡器研制

笔者研制了中心频率为 300 MHz 的两端对 SAW 谐振器作为振荡器的频控元.基底材料选用具有良好温度特性的 ST-X 石英晶体,在其表面以半导体光刻工艺制作厚度为 1 200Å 的铝叉指电极.随后,在器件表面溅射 100Å 的 SiO₂ 薄层以保护叉指电极,谐振器的两叉指换能器间镀有一层面积约为 2 mm² 的铝膜作为敏感膜镀膜区域.器件设计参数如下:叉指换能器指条数为 41 对,反射栅条数为 300,声孔径为 200λ (λ 为声波长),两换能器间隔为 120λ.利用网络分析仪对所研制的谐振器频响特性进行了测试,如图 3 所示.从图 3 可以看到,器件显示出较低的插入损耗(小于 5 dB)和较高的品质因数(约为 3 000).低损耗和高品质因数的器件有助于提高振荡器的频率稳定性,从而得到较低的检测下限.

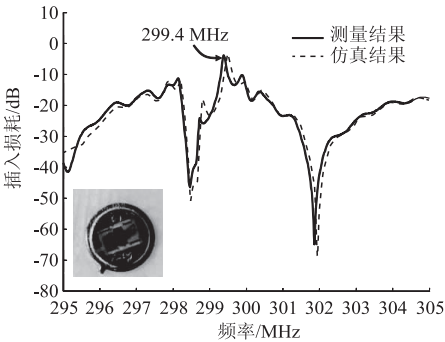


图 3 300 MHz 声表面波谐振器频响曲线
Fig.3 Frequency response of 300MHz SAW resonator

随后以所研制的两端对 SAW 谐振器为频率控制单元,结合由放大器、相移器以及混频器构成的振荡电路研制双通道差分式谐振器型振荡器,并研制了给予 FPGA 的频率信号采集模块,如图 4 所示.由于振荡器的频率稳定性直接影响到传感器的检测限及稳定性指标,因此对振荡器的短期

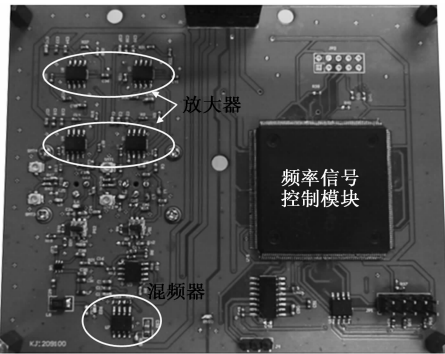


图 4 所研制的差分式 SAW 谐振器型振荡器
Fig.4 The SAW resonator-oscillator

(以 s 为单位)与中期(以 h 为单位)频率稳定度进行了测试,如图 5 所示.接通电源后传感器进入预热阶段,在此期间输出信号变化幅度较大.约 10 min 后传感器频率变化趋于平稳,1 h 内频率漂移低于 ± 20 Hz,即中期频率稳定度为 ± 20 Hz/h (图 5(a)),其短期频率稳定性如图 5(b)所示,短期稳定性为 ± 1 Hz/s.

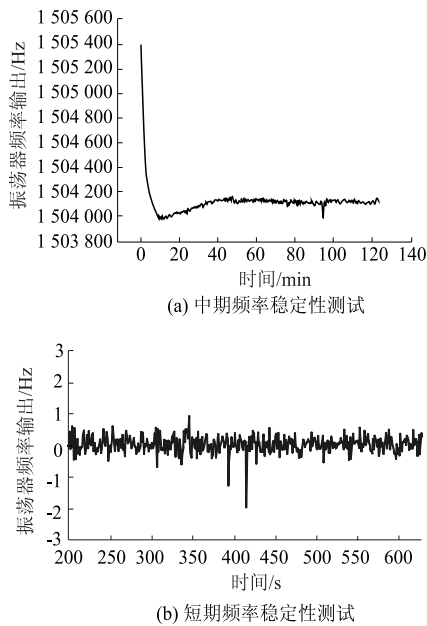


图 5 振荡器中期与短期频率稳定性测试曲线
Fig.5 Medium-term and short-term frequency stability testing of SAW oscillator

3 穴番 A 敏感膜制备

所用穴番-A 以香草醛为主要原料,通过两步法合成得到^[14].将 3.0 mg 穴番-A、0.3 mg 聚氯乙烯和 0.6 mg 癸二酸二辛酯溶于 2 mL 四氢呋喃,制备成敏感膜溶液.镀膜工艺采用点涂法,用微量注射器取 0.3 μ L 溶液滴涂在分立的 SAW 谐振器镀膜区域,之后放入 80 $^{\circ}$ C 烘箱内烘烤 40 min,待溶剂完全挥发后在器件表面得到穴番-A 薄膜.由于敏感膜涂覆的质量负载效应以及作为交联剂的癸二酸二辛酯与聚氯乙烯造成的声衰减,导致镀膜后的谐振器产生了约 150 kHz 的频率漂移.之后通过切割、压焊得到分离的 SAW 谐振器.对所制备的穴番-A 敏感膜做了原子力显微镜 (AFM) 下的表面形貌表征,如图 6 所示.可以看到,点涂法镀膜得到的敏感膜表面比较粗糙,有较大的起伏和气泡,可形成较大的表面接触面积,从而有利于甲烷分子的吸附.

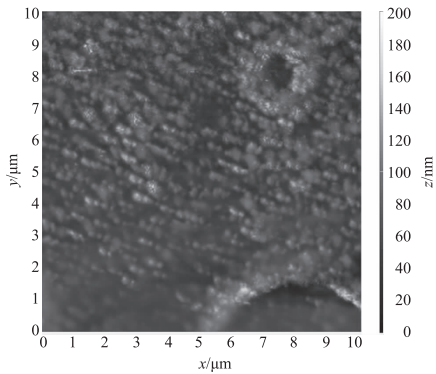


图 6 敏感膜 AFM 表面形貌
Fig.6 Surface topography of the sensitive film by AFM

4 传感器试验

实际搭建的传感器性能测试平台由 SAW 传感器、密闭气室、双通道大气采样器和 PC 机组成. SAW 传感器放置于密闭气室中,使敏感膜表面能够充分接触到被测气体.大气采样器以 0.5 L/min 的流速将气袋内的气体抽入气室.双通道振荡器的差频信号通过频率信号采频模块转化成数字信号输出到 PC 端进行实时监测.

在传感器试验中,被测气体为体积分数为 5% 甲烷与 95% 氮气的混合气体,交替通入被测气体与干燥氮气,观察输出频率信号的变化情况.重复通入 3 次体积分数为 5% 甲烷后的传感器响应曲线图如图 7 所示.从图 7 可以看到,通入甲烷气体后,传感器频率响应信号约为 1 kHz,当切断甲烷供气通入氮气时,输出信号恢复到原来的位置,响应时间和恢复时间分别约为 12 s 和 20 s.三次实验得到的响应大致相同,显示出传感器具有良好的可重复性.

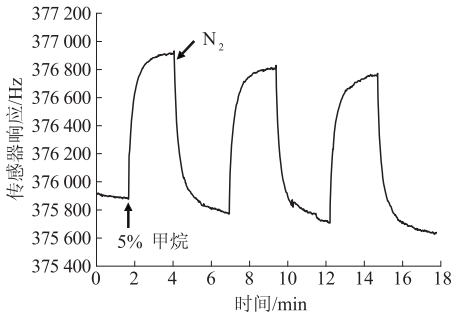


图 7 传感器对体积分数 5% 甲烷的重复性响应测试
Fig.7 Sensor response to 5% methane concentration

此外,利用所研制的传感器对不同浓度的甲烷气体进行了定量实验.图 8 显示了传感器分别对体积分数为 5% ~ 1% 和 1% ~ 0.2% 内甲烷气体的响应曲线.从图 8 可以看到,当甲烷体积分数降低时,传感器的响应也随之减小.

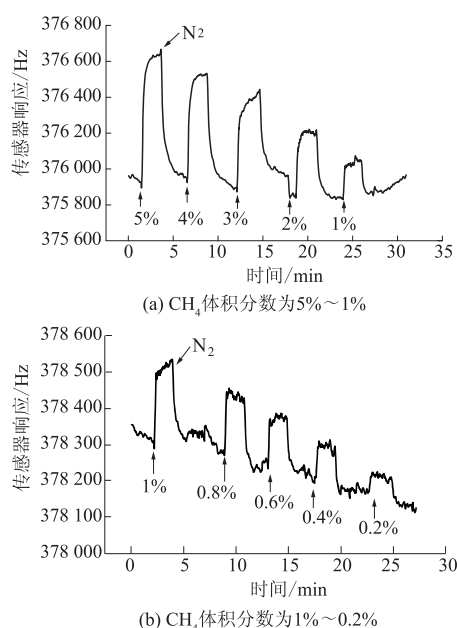


图8 传感器对不同浓度甲烷浓度的响应

Fig.8 Sensor responses to different CH₄ concentrations

图9为传感器响应随甲烷体积分数的变化关系曲线。由图9可知,传感器表现出良好的线性特性,在0.2%~5%的瓦斯气体体积分数范围内检测灵敏度约为184 Hz/%。当甲烷体积分数为0.2%时,传感器响应信号约为75 Hz。考虑到传感器短期频率稳定度为 ± 1 Hz,因此,传感器的理论检测下限可达0.05%。

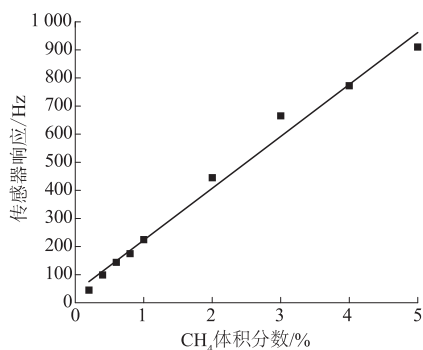


图9 传感器灵敏度测试

Fig.9 Evaluation of SAW methane gas sensor

5 结论

笔者提出了一种利用笼形超分子材料穴番-A作为敏感材料的室温工作条件的新型SAW瓦斯传感器。试验结果显示,传感器表现出较高的检测灵敏度(184 Hz/%)和较低检测下限(理论可达0.05%)以及较宽的动态测试范围内良好的线性特性,由此验证了室温下穴番-A对甲烷分子具有良好的吸附效果,因此说该传感技术在煤矿井下瓦斯的检测与报警中极具应用潜力。

参考文献:

- [1] 董川,双少敏,李忠平,等. 煤矿瓦斯监测新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [2] 张正勇,徐定钧,于震,等. 热催化气体传感器的特性分析及其设计原则[J]. 传感技术学报, 2008, 21(9): 1501-1506.
- [3] 丁海东,赵宇龙,孙智,等. 氧化物半导体甲烷传感器研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2005, 33(7): 69-71, 76.
- [4] 李乐宇,韩晓阳,张涛,等. 基于红外吸收原理的甲烷探测器的研究[J]. 大众科技, 2014, 16(11): 21-24.
- [5] WOHLTJEN H, DESSY R. Surface acoustic wave probe for chemical analysis I introduction and instrument description [J]. Anal Chem, 1979, 51(9): 1458-1475.
- [6] 王艳,张淑仪,杨跃涛. 基于In₂O₃-ZnO复合敏感膜的声表面波室温H₂传感器[J]. 声学技术, 2011, 30(6): 175-176.
- [7] 潘勇,杨柳,刘卫卫. 一种用于检测H₂S气体的SAW传感器技术[J]. 化学传感器, 2012, 32(4): 49-52.
- [8] WEN C, ZHU C, JU Y. A novel NO₂ gas sensor using dual track SAW device [J]. Sensors & actuators physical A, 2010, 159(2): 168-173.
- [9] 秦墨林,潘勇. SAW技术在化学毒剂检测中的应用[C]//第十届全国化学传感器学术会议论文集. 重庆:中国仪器仪表学会, 2008: 101-102.
- [10] HE S, WANG W, LI S, et al. High-frequency stability oscillator for surface acoustic wave gas sensor [J]. Acoust Sci & Tech, 2009, 30(1): 7-12.
- [11] ANISIMKIM V I, PENZA M, VALENTINI A, et al. Detection of combustible gases by means of a ZnO-on-Si surface acoustic wave (SAW) delay line [J]. Sens actuators B, 1995, 23: 197-201.
- [12] GAREL L, DUTASTA J, COLLET A. Complexation of methane and chlorofluorocarbons by cryptophane-A in organic solution [J]. Angewandte chemie international edition in English, 1993, 32(8): 1169-1171.
- [13] KHOSHAMAN A H, LI P C H, MERBOUH N. Highly sensitive supra-molecular thin films for gravimetric detection of methane [J]. Sens actuators B, 2012, 161(1): 954-960.
- [14] SUN P, JIANG Y D, XIE G Z. A room temperature supramolecular quartz crystal microbalance (QCM) methane gas sensor [J]. Sens actuators B, 2009, 141: 104-108.
- [15] 温广明,周萍,张彩红,等. 一种新型超分子化合物穴番-A合成的改进研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2008, 31(2): 218-220.

(下转第23页)