

温度对聚合物QCM传感器性能的影响研究

应智花¹, 蒋亚东², 杜晓松², 谢光忠²

(1. 杭州电子科技大学电子信息学院 杭州 310008;

2. 电子科技大学光电信息学院; 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

【摘要】以聚偏氟乙烯(PVDF)为敏感材料, 石英晶体微天平(QCM)为敏感元件构成聚合物QCM传感器。该文主要对神经毒剂模拟剂DMMP的气敏特性进行研究, 并重点讨论了温度对PVDF聚合物膜层QCM传感器性能的影响。结果表明, 当测试温度愈接近PVDF的玻璃化温度, 传感器的响应幅值就愈高, 且在各个DMMP测试气氛浓度时, 传感器的响应幅值对温度的依赖性均符合Arrhenius关系; 升高温度有利于提高传感器的响应速度, 但同时其灵敏度却降低。

关键词 Arrhenius关系; 聚偏氟乙烯; QCM传感器; 温度

中图分类号 TP311.11 **文献标识码** A

Temperature Influence on Polymer Films Coated QCM Sensor Performances

YING Zhi-hua¹, JIANG Ya-dong², DU Xiao-song², and XIE Guang-zhong²

(1. Department of Electronics and Information, Hangzhou DIANZI University Hangzhou 310018;

2. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China;

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) modified quartz crystal microbalance (QCM) sensor has been prepared for DMMP vapor detection. The temperature influence on the performances of the sensor was emphatically investigated. The results show that the sensitivity of the sensor is higher with the working temperature closer to the glass transition temperature (T_g) of PVDF, and the absolute frequency responses of the PVDF coated QCM sensor all exhibit negative Arrhenius temperature dependency in spite of different vapor concentrations. In this case, increasing the sensor operating temperature resulted in an improved response time while worse sensor sensitivity was also observed.

Key words Arrhenius dependency; poly(vinylidene fluoride); QCM sensor; temperature

随着国际恐怖活动的日益猖獗, 化学战剂和有毒化学品的非战争使用趋势明显, 恐怖组织使用化学毒剂的可能性也在增加。因此, 近年来对能够快速准确检测化学毒剂传感器的研究引起了极大的关注^[1-4]。在各类传感器中, 石英晶体微天平(QCM)和声表面波(SAW)聚合物膜传感器因其具有响应快、灵敏度高、体积小、稳定性好和成本低等诸多优点, 成为针对有毒、有害气体实施现场快速检测的重要手段^[2-4]。聚偏氟乙烯(PVDF)膜作为一种优良、稳定的含氟聚合物材料, 广泛地应用于压电传感器、多孔过滤膜和医学等领域中^[5-7], 但将其作为敏感材料在气体传感器领域还是少有报道。本文将PVDF作为

一种气敏材料, QCM器件为敏感元件构成聚合物传感器, 应用于神经毒剂模拟剂甲基磷酸二甲酯DMMP检测, 着重讨论了温度对PVDF聚合物膜层QCM传感器性能的影响, 以期对聚合物膜层传感器提供温度补偿的理论和事实依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SS7200通用智能计数器(石家庄市无线电四厂); QCM-5膜厚振荡器(沈阳市超高真空应用技术研究所); 分析天平(BS224S, 北京赛多利斯仪器系统有限公司); 8 MHz石英晶振(QCM)(成都奔月科技

收稿日期: 2007-06-26; 修回日期: 2007-12-10

基金项目: 国家杰出青年基金(60425101); 国家自然科学基金重点项目(60736005)

作者简介: 应智花(1981-), 女, 博士, 主要从事化学传感器方面的研究。

有限公司); HH-2恒温水浴锅(常州国华电器有限公司); 微量移液器(上海宙辉生化仪器有限公司); PVDF(M.W. 534000, Sigma-Aldrich公司); DMMP(纯度>97%, Sigma-Aldrich公司); 实验中所用的试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验过程

在天平上称取2.46 mg的PVDF, 将其溶于1 ml的N,N-二甲基甲酰胺中。QCM器件成膜前依次用丙酮、乙醇和水各浸洗5 min, 清洗后的QCM器件用N₂吹干备用。采用滴涂成膜法, 即用微量进样器移取5 μl的PVDF溶液, 滴涂于QCM器件的电极上, 放置于100°C的烘箱中干燥10 min。测得QCM器件成膜后引起的频率变化约为7 155 Hz, 依据Sauerbrey方程^[8]可计算出沉积的膜厚约为279.7 nm。

实验采用图1所示的测试系统来研究温度对PVDF膜层QCM传感器性能的影响。系统主要由3部分组成: (1) 测试器皿, 包括100 ml 测试腔、QCM传感器、HH-2恒温水浴锅、温度计, QCM传感器将与DMMP蒸气在设定的温度下产生响应; (2) QCM振荡电路及频率读出装置, 包括QCM-5膜厚振荡器、SS7200通用智能计数器(自带GPIB接口); (3) 解吸装置, 它的主要作用在于使传感器解吸恢复到起始状态。

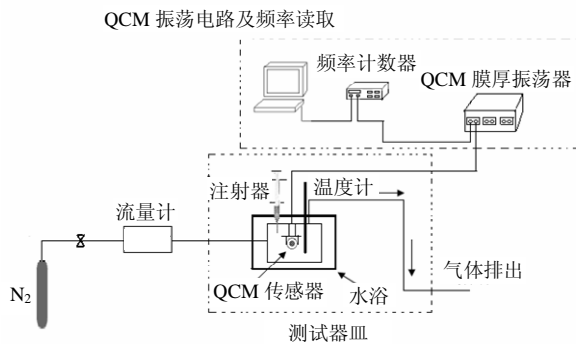


图1 温度控制下PVDF敏感膜QCM传感器性能的测试系统

在测试中首先向测试器皿通入氮气, 使传感器达到基频稳定; 采用静态配气法^[9], 即用多次稀释方法得到一定浓度的DMMP气体, 再注入测试器皿中; QCM-5膜厚振荡器将使吸附有DMMP气体的聚合物QCM器件起振而产生一定的频率偏移, 并送至SS7200通用智能计数器对频率信号进行计数, 计数结果经GPIB总线送入计算机, 并由7200控制软件进行数据记录和显示; 传感器响应达到稳定后通N₂进行解吸。实验温度由恒温水浴控制, 同时采用了温度计监控。

2 结果与讨论

2.1 温度对PVDF-QCM传感器灵敏度的影响

2.1.1 聚合物玻璃转化温度的讨论

温度对基于有机聚合物涂层压电化学传感器的影响是与聚合物的玻璃转化温度(T_g)密切相关。在 T_g 时, 聚合物从硬或刚性的玻璃态转化为橡胶态, 从而具有类似液态的性质。由于玻璃态转变过程中伴随着聚合物链中链段运动的大量增加, 从而导致渗透率明显地增加。一般, 有机聚合物在 T_g 以下时, 表现出很大的模量或刚性度, 而当其处于 T_g 以上时, 聚合物则表现出很好的橡胶态性质, 且只有很低的模量或刚性度^[10-11]。由此可知, 测试温度高于 T_g 时传感器的灵敏度要比测试温度低于 T_g 的灵敏度要高。因此提高此类传感器的灵敏度有两种途径: 提高测试温度; 降低聚合物的玻璃转化化温度。但传感器的测试温度过高是不合乎需要的, 因为测试温度愈高, 聚合物膜与待测气体间的作用(如范德华力、氢键、静电作用和疏水作用等)就愈弱, 对气体选择性吸附能力就愈差。考虑传感器的测试温度通常在自然环境温度范围内, 通常希望聚合物的 T_g 越低越好, 当然还需兼顾考虑聚合物的挥发度、成膜的附着性等其他因素对传感器性能的影响。

2.1.2 温度对PVDF-QCM传感器响应的影响

图2为不同温度下PVDF-QCM传感器对不同浓度DMMP的响应曲线。可以看出, 对相同浓度的DMMP, PVDF-QCM传感器的响应幅值随温度的降低而逐渐增大, 表明该传感器对DMMP的气敏特性受测试温度影响显著。而PVDF的玻璃转化温度为 -40°C ^[12], 结合前面的分析, 传感器的测试温度愈接近PVDF的 T_g , 传感器灵敏度就愈高。可以推知, 当传感器的测试温度达到PVDF的 T_g 时, 传感器的灵敏度将达到最大。但是, 当进一步降低温度时, 传感器的灵敏度将变差, 因为PVDF将由橡胶态转变为对气体的渗透率低的玻璃态, 从而极大地降低了传感器的响应灵敏度。

将图2中PVDF-QCM传感器对DMMP响应幅值的对数($\ln\Delta f$)与测试温度的倒数($1/T$)作图, 如图3所示。曲线拟合结果发现, 在DMMP各浓度下, $\ln\Delta f$ 与 $1/T$ 表现出良好的线性相关性, 其相关系数 R 均大于0.988, 因此三条拟合曲线可用通式表示为:

$$\ln \Delta f = k \frac{1}{T} + a \quad (1)$$

进一步简化为:

$$\Delta f = A \exp(k/T) \quad (2)$$

式中 $A = e^a$ 。式(2)表明传感器响应幅值(Δf)与温度(T)符合Arrhenius方程, 呈现出负的温度依赖关系。响应幅度随着温度的升高呈指数关系减小, 说明温度的极小变化将导致传感器响应幅值极大的变化。因此在传感器气敏特性的研究中, 温度补偿是一个需要重要考虑的因素。

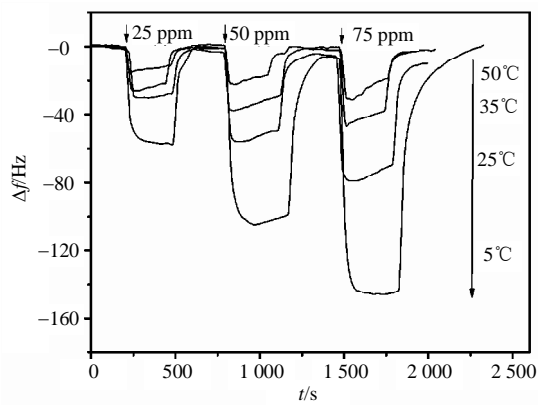


图2 不同温度下PVDF-QCM传感器对不同浓度DMMP的响应曲线

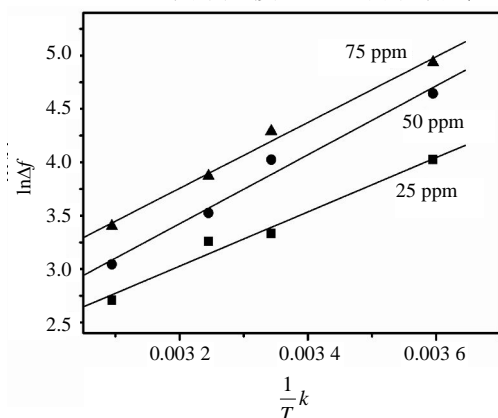


图3 温度对PVDF-QCM传感器性能的影响

2.2 温度对PVDF-QCM传感器响应时间的影响

表1列出了不同温度下该传感器在各浓度下响应幅值达到80%的响应时间。

表1 不同温度下PVDF-QCM传感器对不同浓度DMMP响应时间

温度/(°C)	响应时间/s		
	25 ppm	50 ppm	75 ppm
50	10	12	11
35	11	10	11
25	14	16	17
5	34	40	42

从表1可以看出, 随着测试温度的降低, 特别是当达到低温($<5^{\circ}\text{C}$)时, 传感器响应时间明显变长,

大约为常温(25°C)下的3~4倍, 且DMMP浓度愈高, 响应时间愈长。而在高温时($>35^{\circ}\text{C}$), 传感器对相同浓度DMMP的响应时间明显变短, 且响应时间与DMMP浓度之间不再有明显的依赖关系, 不同浓度的DMMP的响应时间几乎相同; 但同时由图1可以看出高温时响应的稳定性变差。温度对传感器性能的影响与DMMP气体分子扩散运动速率密切相关。低温时, DMMP气体分子的运动速率较慢, 气体分子扩散运动中热力学控制大于动力学控制, 这就使得响应时间变长; 而高温时, DMMP分子的运动速率很大, 动力学控制占主导, 因此响应时间变短。

3 结论

温度对PVDF-QCM传感器性能影响与聚合物的玻璃化温度密切相关, 且测试温度愈接近聚合物的玻璃化温度, 传感器灵敏度就愈高。进一步分析表明: 传感器的响应幅值与温度的倒数呈现Arrhenius关系, 这为传感器在实际检测中温度补偿提供确实、可行的依据。同时, 随着温度的降低, 响应时间变长, 因此在实际应用中灵敏度和响应时间两者需要折中考虑。有机聚合物QCM传感器为获得较高的响应灵敏度, 应采用 T_g 较低的有机聚合物, 以降低传感器的测试温度, 减弱温度对分子间作用的影响, 从而有效地提高传感器的灵敏度。

参考文献

- [1] VIVEROS L, PALIWAL S, McCrae D, et al. A fluorescence-based biosensor for the detection of organophosphate pesticides and chemical warfare agents[J]. *Sensors and Actuators B*, 2006, 115: 150-157.
- [2] 徐秀明, 王俊德, 李海洋. QCM和SAW传感器的原理及其在现场检测中的应用[J]. *化学进展*, 2005, 17(5): 876-880.
- [3] XU Xiu-ming, WANG Jun-de, LI Hai-yang. Principles and Applications of QCM and SAW in Real-Time Detection[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(5): 876-880.
- [4] 杨秋冬, 谢海芬, 孙晓翔, 等. 基于分子筛薄膜探测神经类毒气的传感器研究[J]. *传感器与微系统*, 2006, 25(1), 10-12.
- [5] YANG Qiu-dong, XIE Hai-feng, SUN Xiao-xiang, et al. Research on nerve agent gas sensor based on zeolite films[J]. *Transducer and Microsystem*, 2006, 25(1): 10-12.
- [6] 刘卫卫, 余建华, 潘勇, 等. 声表面波技术检测糜烂性毒剂芥子气的研究[J]. *分析测试学报*, 2006, (5): 80-82.
- [7] LIU Wei-wei, YU Jian-hua, PAN Yong, et al. Study on the detection of blister agent mustard by surface acoustic wave technology[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2006, (5): 80-82.
- [8] CHOI S J, JIANG Z W. A novel wearable sensor device with conductive fabric and PVDF film for monitoring

- cardiorespiratory signals[J]. *Sensors and Actuators A*, 2006, 128: 317-326.
- [6] WANG Shu-mei, WANG Zhan, ZHANG Yang, et al. Experimental study of the control of pore sizes of porous membranes applying chemicals methods[J]. *Desalination*, 2005, 177: 7-13.
- [7] DARGAHI J. A piezoelectric tactile sensor with three sensing elements for robotic, endoscopic and prosthetic applications[J]. *Sensors and Actuators A*, 2000, 80: 23-30.
- [8] NISHIOKA M, SADAKATA M, OKUBO T, et al. Gas sensing with zeolite-coated quartz crystal microbalances-principal component analysis approach[J]. *Sensors and Actuators B*, 2002, 86: 26-33.
- [9] LEVITSKY I, KRIVOSHLYKOV S G, GREAT J W. Rational design of a Nile red/polymer composite film for fluorescence sensing of organophosphonate vapors using hydrogen bond acidic polymers [J]. *Anal Chem*, 2001, 73: 3441-3448.
- [10] MCGILL R A, ABRAHAM M H, GRATE J W. Choosing polymer coatings for chemical sensors[J]. *Chemtech*, 1994, 24: 27-37.
- [11] GRATE J W, WENZEL S W, WHITE R W. Frequency-independent and frequency-dependent polymer transitions observed on flexural plate wave ultrasonic sensors[J]. *Anal Chem*, 1992, 64: 413-423.
- [12] BADR-EDDINE E M, NICOLE H. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermo-mechanical treatments. 1. Change in structure[J]. *Polymer*, 2001, 42: 5661-5667.

编辑 漆 蓉

(上接第885页)

表2 两种分类器的识别正确率和识别效率

分类器	平均识别率/(%)	训练时间/s	测试时间/s
增量KNR	96.36	0.063	0.000 18
SVM	96.36	8.359	0.000 45

表2 两种分类器的识别正确率 (%) 和识别效率 (s)

分类器	平均识别率	训练时间	测试时间
增量KNR	96.36	0.063	0.00018
SVM	96.36	8.359	0.00045

由表2可见,对于实测数据,增量KNR和SVM的得到了相同的识别率,然而,前者的训练时间和测试时间都比后者少得多。可见所以,采用增量KNR作为分类器,可以大大提高雷达目标识别的效率。

4 结 论

针对KDA所面临的奇异性问题,给出了一种最优的核判别分析((OKDA))方法,并将其用于雷达目标距离像的特征提取,分别对仿真和实测距离像进行识别的实验结果表明,该方法能够提取出稳健、有效的非线性特征。此外,采用一种新的核非线性分类器——增量KNR进行分类,并与SVM分类器进行比较,结果表明,增量KNR的识别正确率和识别效率综合性能最优。

参 考 文 献

- [1] CORTES C, VAPNIK V. Support vector networks[J]. *Machine Learning*, 1995, 20: 273-297.
- [2] SCHÖLKOPF B, SMOLA A, MULLER K R. Nonlinear component analysis as a kernel eigenvalue problem[J]. *Neural Computation*, 1998, 10(5): 1299 ~ 1319-1319.
- [3] MIKA S, RÄTSCH G., WESTON J, et al. Fisher discriminant analysis with kernels[C]. //Proc of IEEE Int Workshop on Neural Networks for Signal Processing. Madison usA: IEEE, 1999: 41 ~ 48.
- [4] BAUDAT G, ANOUAR F. Generalized discriminant analysis using a kernel approach[J]. *Neural Computation*, 2000, 12 (10): 2385 ~ 2404-2404.
- [5] LU J W, PLATANIOTIS K N, VENETSANOPOUTS A N. Face recognition using kernel direct discriminant analysis algorithm[J]. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 2003, 14(1): 117 ~ 126-126.
- [6] LIU W, WANG Y H, LI S Z, et al. Null space-based kernel fisher discriminant analysis for face recognition[C]. //Proc of 6th IEEE Int Conf Automatic Face and Gesture Recognition, [S.l.]: IEEE, 2004: 369 ~ 375.
- [7] 孟继成, 杨万麟. 基于核函数的雷达一维距离像目标识别 [J]. , 电子与信息学报, 2005, 27 (3): 462-466. MENG Ji-cheng, YANG Wan-lin. Range profile recognition of radar target based on the kernel-based methods[J]. *Journal of Electronics and Information Technology*, 2005, 27(3): 462-466.
- [8] XUE X R, ZENG Q M, ZHAO R C. A new method of SAR image target recognition based on SVM [C]. //Proc of IGARSS'05. 出版地: 出版者, 2005: 4718-4721.
- [98] ZHANG J, LIU B Y, TAN H. A kernel-based nonlinear representor with application to eigenface classification[J]. *Journal of Electronic Science and Technology of China*, 2004, 2 (2): 19-22.
- [109] LIU B Y, ZHANG J. An adaptive trained kernel-based nonlinear representor for handwritten digit classification [J]. *Journal of Electronics (China)*, 2006, 23 (3): 379-383.
- [1110] YU X L, LIU B Y, WANG X G. High resolution range profile recognition using kernel-based nonlinear classifiers [C]. //Proc of 7th Int Conf Intelligent Technologies. Taipei, China: [s.n.], 2006: 116-120.

编辑 税 红