

# 基于 Silicate-1 型分子筛修饰的 QCM 类神经毒气传感器

彭晶<sup>1</sup> 姚伟<sup>1</sup> 纪新明<sup>1</sup> 胡元元<sup>2</sup> 刘全<sup>1</sup> 包宗明<sup>1</sup> 黄宜平<sup>1</sup>

1 复旦大学微电子学系 专用集成电路及系统国家重点实验室

2 复旦大学化学系

摘要: 本文主要研究 Silicate-1 型纳米分子筛对类神经毒气有机气体甲基磷酸二甲酯(DMMP)的敏感特性, 并结合高灵敏度的石英谐振天平(QCM)研制了 DMMP 气体传感器。采用 Silicate-1 型纳米分子筛作为敏感膜材料分别对不同浓度的 DMMP 气体进行检测。QCM 传感器随着气体浓度的增加, 响应时间增加, 气体吸附量增加; 当 DMMP 浓度为 50ppm, QCM 响应频率为 50Hz。分别采用水汽, 300ppmCO<sub>2</sub> 和 500ppmNH<sub>3</sub> 作为干扰气体对该敏感膜材料选择性进行了研究, QCM 的响应频率分别为 178Hz, 28Hz 和 15Hz。本实验采用交变电场作用下 N<sub>2</sub> 吹洗脱附, 在 60s 以内就可以达到 85% 以上的脱附率。

关键词: Silicate-1 分子筛; QCM; DMMP; 气敏传感器

## Nerveagent stimulant gas sensor based on Silicate-1 zeolite

Jing Peng<sup>1</sup> Wei Yao<sup>1</sup> Xin-min Ji<sup>1</sup> Yuan-yuan Hu<sup>2</sup> Quan Liu<sup>1</sup> Zong-ming Bao<sup>1</sup> Yi-ping Huang<sup>1</sup>

1 ASIC and System National Key Laboratory, Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China

2 Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

### Abstract

The sensitive characteristics of nano-sized zeolite have been systematically studied in this thesis. The quartz crystal microbalance (QCM) gas sensor and impedance sensor based on zeolite film have been researched to detect the nerve agent sarin stimulant di-methyl-methyl-phosphonate(DMMP). The sensitive films based on silicate-1 nano-sized zeolite detect different concentration DMMP. As the concentration of DMMP increases, the response time increases, and the adsorb capability of QCM sensor increases. The delta frequency of QCM is 50Hz, while the DMMP concentration is 50 ppm. Then the selectivity of the sensitive film is researched. The water vapor, 300 ppm CO<sub>2</sub> and 500 ppm NH<sub>3</sub> is used as interfering gases. The delta frequencies of QCM are 178Hz, 28Hz and 15Hz. In 60 seconds 85% desorption ratio is obtained by alternating field with 99.999% N<sub>2</sub> blow washing in this experiment.

Key words: Silicate-1 zeolite; QCM; DMMP; gas sensor

### 1. 引言

沸石分子筛材料近年来受到广泛关注[1~2], 分子筛材料作为一种吸附材料具有很高的比表面积, 很强的吸附能力和良好的机械性能和热稳定性[2]。分子筛薄膜被广泛用于气体检测领域, 通过制备不同纳米孔径大小和形状以及特定的化学修饰来提高气体传感器的灵敏度和选择性[3]。

本实验室曾首次报道采用 ZSM-5 型分子筛作为敏感膜材料对甲基磷酸二甲酯(DMMP)气体检测[4], 并采用 Cu-ZSM-5 型分子筛敏感膜, 极大增强了该传感器的灵敏度[5]。以上类型的分子筛薄膜在交变电场

作用下脱附效果不是非常理想。本文研究表明 Silicalite-1 型纳米分子筛是只有硅和氧组成的纯硅分子筛, 具有非常稳定的结构, 离子活性很小, 在交变电场作用下, 具有优于其它类型分子筛的脱附效果。超声频交变电场脱附法是利用交变电场可以将极化的 DMMP 分子极性键打乱, 减弱分子筛和 DMMP 分子之间的作用力, 使气体分子就很容易从分子筛的表面脱离出来, 并且响应时间优于高温脱附。

### 2. 实验原理及步骤

#### 2.1 QCM 晶振原理

Sauerbrey 在 Raleigh 建立的压电材料基本方程的基础上, 对 AT 切向的石英晶体在气相中的振荡规律

进行了系统研究,推导出石英晶体谐振频率和晶体电极表面质量负载变化之间的线性关系式[6]:

$$\Delta f = -2.26 \times 10^6 f^2 \Delta m / A \quad (1)$$

其中  $\Delta m$  是质量负载的改变(单位为  $g$ ),  $f$  为石英晶体的工作频率(单位为  $Hz$ ),  $\Delta f$  是负载质量改变所引起的频率改变,  $A$  是石英晶体电极的面积(单位为  $cm^2$ ), 负号表示 QCM 表面质量的增加将导致其频率下降。

从方程中可以看出在小质量变化条件下,石英晶体的质量改变量与石英晶体的频率改变量成简单的线性关系,频率改变量与石英晶体的振荡基频成平方关系,振荡基频越大,其灵敏度越高,理论上可以达到  $ng$  级。

## 2.2 Silicate-1 石英谐振天平(QCM)制备

Silicalite-1 纳米分子筛采用水热晶化法制得,合成过程为[7]:将 TEOS(正硅酸乙酯)和 TPAOH(四丙基氨氢氧化合物)的水溶液混合,室温搅拌 12 小时。将上述成胶胶体在油浴中  $100^\circ C$  回流 48 小时,得到相应的纳米沸石产物。将生成的纳米沸石胶体溶液反复离心分离( $16000r/min$ )并水洗至中性,在蒸馏水中分散成胶体溶液。纳米分子筛在金表面的自组装过程如下[8]:

(1)清洗金衬底,将 QCM 分别放入丙酮和去离子水中各超声 15 分钟;再把 QCM 放入  $10 \text{ mol/L}$  MPT 溶液中浸泡 3 小时,使 MPT 附着在 QCM 的金表面(MPT 是一种粘合剂);

(2)将 QCM 放入  $0.1 \text{ mol/L}$  HCl 溶液中浸泡 15 小时,乙醇清洗;

(3)把 QCM 放入分子筛溶胶中浸泡 1 小时,水清洗后用聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐(PDDA,是带有正电荷的聚合电解质,用于纳米材料的多层自组装,由于分子筛带负电,所以可以被 PDDA 吸附)溶液浸泡 20 分钟,再放入分子筛胶体溶液中浸泡 20 分钟。如需形成多层分子筛薄膜的厚度,重复上一步;

(4)将 QCM 烘干,然后在空气气氛中  $300^\circ C$  煅烧 1 小时,完全分解掉有机溶剂和粘合剂,得到所需的分子筛薄膜。

图 1 为 QCM 衬底上 Au 表面自组装 Silicate-1 薄膜的 SEM 照片。Silicalite-1 分子筛的晶粒直径为  $200nm$ 。纳米分子筛敏感膜自组装在 QCM 表面,厚

度为  $1\mu m$  左右,敏感膜的厚度取决于 QCM 传感器的要求,一般敏感膜的厚度要小于  $2.5\mu m$ ,大于此厚度会引起晶振片的停振。

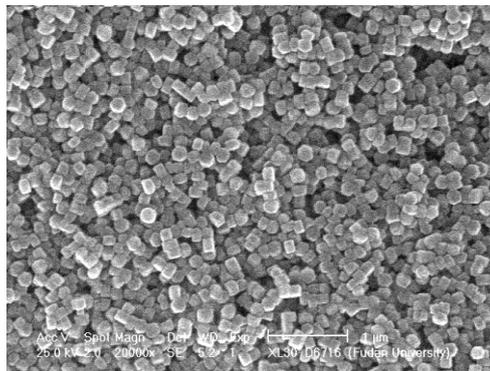


图 1 QCM 衬底上 Au 表面自组装 Silicate-1 薄膜的 SEM 照片

## 2.3 气体测试系统

将自组装敏感材料完成的 QCM 装置在气体传感器系统中,系统框图如图 2 所示,主要由进出气部分、气体流量控制装置、QCM 传感器及频率测量部分组成。频率测试仪器为辰华公司的电化学工作站(Chi440 Chenhua, China)。

实验中,采用高纯氮气作为背景气体,同时为了排除环境湿度对传感器的影响,在 QCM 传感器前加入湿度过滤器。样品测试前以  $100mL/min$  的流量通入氮气,直至 QCM 频率的变化率小于  $0.1 \text{ Hz}/10s$ ,即认为 QCM 已经达到平衡状态。QCM 在背景气体下达到平衡后,再以同样流速通入一定浓度的 DMMP 气体, QCM 表面的分子筛敏感膜吸附了 DMMP 气体分子后质量增加而使 QCM 的振荡频率迅速下降。当分子筛的吸附达到动态平衡时,频率的变化会维持在一个稳定的数值。测试结束。记录两种气体氛围下 QCM 的频率值,得到传感器对该浓度 DMMP 气体的频率响应值。

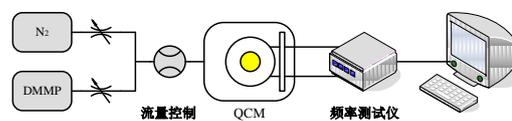


图 2 实验测试系统

## 3. 结果与讨论

为了检测该传感器系统的性能,对以下指标进行测试,包括传感器的灵敏度,检测限,选择性以及重复性等。

### 3.1 Silicate-1 对不同浓度 DMMP 气体的响应

实验结果图 3 显示, 随着 DMMP 浓度的增大, QCM 的频率变化越大, Silicalite-1 分子筛吸附 DMMP 的响应时间也随着气体浓度的增大而增大。因为纳米分子筛是一个物理吸附过程, 检测气体和分子筛直接处于稳态平衡, 当检测气体浓度增大, 饱和吸附量增大, 同时达到稳定饱和的吸附时间也就越长。

频率的变化值和 DMMP 气体的浓度大致成线性关系。基于 Silicalite-1 分子筛敏感膜的 QCM 传感器的最低检测浓度为 3ppm, 灵敏度为 2.17Hz/ppm(图 4)。

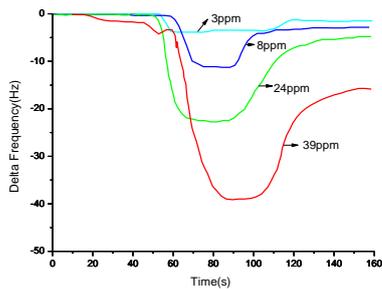


图 3 Silicate-1 分子筛对不同浓度的 DMMP 气体响应

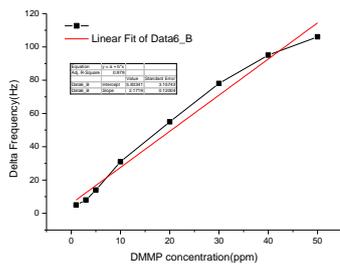


图 4 Silicate-1 分子筛对不同浓度 DMMP 气体的灵敏度

### 3.2 Silicate-1 对不同气体的响应测试

图 5 中分别采用 300ppm 的  $\text{CO}_2$ , 500ppm 的  $\text{NH}_3$  和水汽作为干扰气体, 检测 Silicate-1 纳米分子筛对目标气体的 50ppm 的 DMMP 气体的选择性。实验结果表明 Silicate-1 纳米分子筛对 50ppm 的 DMMP 气体响应频率是 50Hz, 对 300ppm 的  $\text{CO}_2$  响应频率是 28Hz, 对于 500ppm 的  $\text{NH}_3$  频率响应是 15Hz。由于分子筛是一种亲水材料, 所以水汽的影响非常显著, 频率响应是 178Hz。因此实验过程中首先将被测气体通过干燥剂排除水汽干扰, Silicate-1 纳米分子筛对低的浓度的 DMMP 气体仍然具有很好的选择性, 吸附频率响应是  $\text{CO}_2$  的二倍, 是  $\text{NH}_3$  的三倍多。

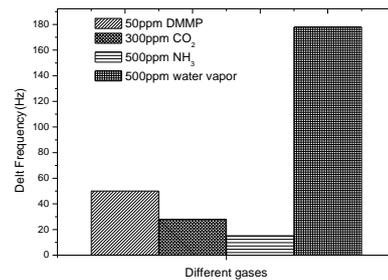


图 5 Silicate-1 分子筛对不同气体的响应

### 3.3 Silicate-1 脱附研究

为了使分子筛敏感膜能够达到实际应用, 必须很好地解决分子筛的脱附问题。实验中, 结合高灵敏度的石英谐振微天平 (QCM), 研究了分子筛在纯氮气吹洗, 高温加热, 超声频率交变电场等三种脱附条件下的脱附特性。

图 6 为纳米分子筛 Silicate-1 和 ZSM-5 分子筛在不同温度下的脱附率和加热温度之间的关系。由[5]所知, 在常温下 Silicate-1 和 ZSM-5 分子筛在的脱附率很低, 但随着温度的升高, 两者的脱附率逐渐增大, 当温度大于  $250^\circ\text{C}$  时, 可以得到 95% 以上的稳定脱附率。说明高温处理不仅仅可以使吸附的 DMMP 分子从分子筛的孔道中脱附, 而且还可以使分子筛表面性质得到改善, 孔道得到再生, 但当温度高于  $250^\circ\text{C}$ 。与 ZSM-5 型分子筛相比, 相同时间内具有更高的脱附率, 主要因为 Silicate-1 分子筛是纯硅氧组成, 与 DMMP 气体分子的亲和性较 ZSM-5 纳米分子筛要弱些。

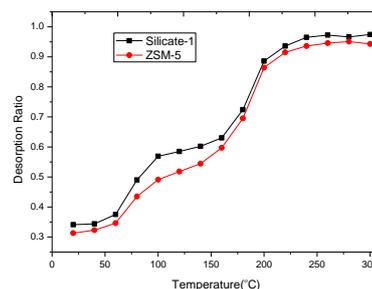


图 6 分子筛的脱附率和加热温度的关系曲线

图 7 为 Silicate-1 纳米分子筛在  $250^\circ\text{C}$  时脱附率和加热之间的关系。实验结果显示当加热时间大于 30 分钟时可以得到 95% 以上的稳定脱附率。相对于

ZSM-5 型分子筛，脱附性能要优越很多。ZSM-5 型分子筛的脱附率在加热 30 分钟仅有 92%。

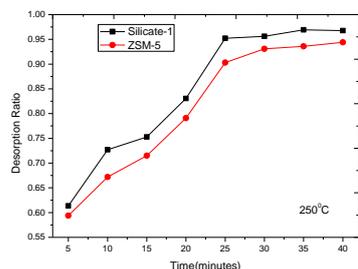


图 7 分子筛的脱附率和加热时间的关系曲线

由于加热脱附需要很长的周期，为检测 Silicate-1 分子筛的重复性，本实验采用氮气吹洗和外加超声频率交变电场的办法快速脱附。实验表明 Silicate-1 纳米分子筛在 60s 以内就可以达到 85% 以上的脱附率，如图 8 所示。

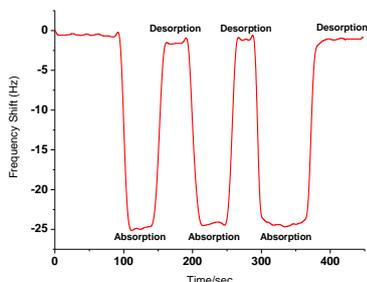


图 8 Silicate-1 分子筛吸附 DMMP 气体的重复性

#### 4. 结论：

本文主要研究 Silicate-1 型纳米分子筛对类神经毒气有机气体 (DMMP) 的敏感特性，并结合高灵敏度的石英谐振天平 (QCM) 研制了 DMMP 气体传感器。采用 Silicate-1 型纳米分子筛作为敏感膜材料分别对不同浓度的 DMMP 气体进行检测，随着 DMMP 浓度增加，QCM 频率变化增加，响应时间增加，Silicalite-1 分子筛敏感膜的最低检测浓度为 3ppm，灵敏度为 1Hz/ppm。该敏感膜材料对检测气体选择性进行了研究，对 50ppm 浓度的 DMMP 气体的响应频率是 50Hz，是 CO<sub>2</sub> 的二倍，是 NH<sub>3</sub> 的三倍多。比 ZSM-5 分子筛具有更好的热脱附率和更短的热脱附时间。采用超声频率交变电场作用下高纯 N<sub>2</sub> 吹洗办法，Silicate-1 纳米分子筛在 60s 以内就可以达到 85% 以上的脱附率。本实验对 DMMP 气体传感器的快速检测和重复使用具有非常重要的意义。

#### 参考文献：

- [1] Coronas J, Santamaria J. The use of zeolite films in small-scale and micro-scale applications [J]. Chemical Engineering Science, 2004 (59): 4879 -4885
- [2] Isao Sasaki, Hiroshi Tsuchiya, Masateru Nishioka. Gas sensing with Zeolite-coated quartz crystal microbalances<sup>2</sup> principal component analysis approach [J]. Sensors and Actuators B, 2002 (86): 26 -33
- [3] Kong J. Franklin N.R. Zhou C. et al . Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors [J]. Science, 2000, 287:6222625
- [4] Xie H F, Yang QD, Sun Xiaoxiang. Gas sensors based on nano sized-zeolite films to identify Dimethyl methylphosphonate [J]. Sensors and Materials, 2005 (17) : 021 -028
- [5] 杨涓涓,任楠,周嘉. 沸石分子筛修饰的 QCM 类神经毒气传感器 [J]. 传感技术学报, 2006 (5) : 2111 - 2113
- [6] G. Sauerbrey. Vibrating quartz for thin film weighting and microweighting[J]. Z. Phys. 1959, 155: 206-222
- [7] A. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, etc. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1[J]. Zeolites, 1994, 14: 557
- [8] S. Mintova, V. Valtchev, V. Engstrom, etc. Growth of Silicalite-1 films on gold substrates[J]. Microporous Materials, 1997, 11: 149-160.