

Пьезорезонансные химические сенсоры на эластичных полимерных плёнках

В. Н. Симонов^{1,2}, Д. А. Власов¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия,
e-mail: simonov.valer@yandex.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Рассмотрен метод измерения концентрации химических веществ в газах и жидкостях с использованием сенсоров на основе пьезорезонаторов с чувствительными плёнками из эластичных полимеров. Показано, что метрологические характеристики сенсоров с эластичными плёнками, толщина которых больше глубины проникновения колебаний резонатора в плёнку, определяются виброреологическими свойствами плёнки. Приведены параметры сенсора паров ацетона на основе бутилацетатной плёнки.

Ключевые слова: пьезорезонансные сенсоры, кварцекристаллическая гравиметрия, кварцекристаллическое микровзвешивание, химические сенсоры, виброреология, эластичные полимерные плёнки.

При разработке сенсоров и датчиков концентрации газов или паров используется пьезорезонансный метод микровзвешивания [1, 2]. На поверхность пьезоэлектрического (обычно кварцевого) резонатора наносят плёнку, которая является сорбентом для анализируемого газа или пара. С изменением концентрации газа изменяется масса плёнки, что приводит к пропорциональному изменению резонансной частоты. Поэтому этот метод еще называется кварцевой гравиметрией. В случае применения кварцевой гравиметрии для изготовления химических датчиков в качестве чувствительных покрытий часто используют полимерные сорбенты. Полимеры обладают вязкоупругими свойствами, поэтому их механические характеристики начинают влиять на параметры сенсора уже при сравнительно малых толщинах плёнки. Это создаёт определённые проблемы, поскольку необходимо учитывать зависимость рабочих характеристик сенсоров не только от толщины плёнки, но и от её механических свойств (упругости и вязкости). При толщине плёнки, большей глубины проникновения колебаний резонатора в плёнку, изменение его параметров не связано с изменениями массы, а зависит только от изменения механических свойств плёнки. Такой не гравиметрический, а уже акустический метод применяют для экспериментального определения модулей упругости и вязкости плёнок, а также для исследования влияния паров растворителей на модули упругости и потерь материала плёнки [3, 4]. В работе [5] описано использование акустического метода при реализации химических сенсоров концентрации паров ацетона. Чувствительной плёнкой служил композит – смесь бутадиев стирольного полимера и адсорбента из активированного угля. Как показывают материалы настоящей статьи, формирование полезного отклика такого сенсора происходит большей частью не из-за изменения массы плёнки как сорбента, а вследствие изменения виброреологических свойств материала, в первую очередь – вязкости сорбента при поглощении паров ацетона.

Цель настоящей статьи – установление количественных соотношений между виброреологическими параметрами плёнки и характеристиками рассматриваемых сенсоров.

Виброреологический сенсор. Рассматриваемый сенсор имеет вид пьезоэлектрической пластины, на которую нанесены электроды и плёнка сорбента. При изменении внешних условий, например концентрации C анализируемых веществ, изменяется масса плёнки и комплексный модуль упругости материала плёнки. В результате изменяются частота f колебаний и добротность Q сенсора. Сенсор включён в четырёхполюсник, по фазочастотной (ФЧХ) и амплитудно-частотной (АЧХ) характеристикам которого, получают информацию о резонансной частоте и комплексному сопротивлению резонатора, а по этим параметрам – о концентрации анализируемого вещества [5].

Изменения частоты Δf и добротности Q , вызванные наличием плёнки на поверхности резонатора, зависят от плотности ρ_q и модуля сдвига c_{66} кварца, толщины h , плотности ρ_f , модуля сдвига G_1 , тангенса угла потерь λ материала плёнки и глубины δ проникновения колебаний в плёнку [6]:

$$\delta = (\pi\sqrt{2})^{-1} \sqrt{G_2/\rho_f},$$

где G_2 – модуль потерь материала плёнки.

Для эластичных полимеров $G_1 \ll c_{66}$; $\lambda > 10$. При таких соотношениях модулей сдвига плёнки и кварца, а также при толщине плёнки, превышающей глубину δ , существенно упрощаются в общем случае довольно громоздкие выражения для изменения частоты Δf и добротности Q [3]:

$$\frac{\Delta f}{f_s} \approx \frac{1}{2Q} \approx \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\rho_f \lambda G_1}{2\rho_q c_{66}}} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\rho_f G_2}{2\rho_q c_{66}}}, \quad (1)$$

где f_s – частота колебаний резонатора без плёнки.

Из выражения (1) следует, что изменение частоты резонанса, вызванное наличием плёнки, обладающей упомянутыми выше свойствами, зависит от её плотности и модуля потерь, но не зависит от толщины. Физическое объяснение этого странного, на первый взгляд, обстоятельства заключается в том, что колебания, проникая из резонатора в плёнку, затухают, не достигая либо её внешней границы, либо поверхности кварца после отражения от внешней границы плёнки. Таким образом, резонатор не «чувствует» границы плёнки, но «чувствует» изменение её механических свойств, вызванное диффузионным проникновением контролируемого вещества. При $\lambda > 10$ колебательные смещения в плёнке затухают на расстоянии, меньшем длины волны, вследствие чего изменения модуля упругости G_1 также не влияют на частоту сенсора.

Продифференцировав (1) по концентрации C , получим выражение для коэффициента преобразования K_C сенсора

$$K_C = \frac{\partial(\Delta f)}{\partial C} = -f_s \frac{K_{G_2}}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho_f}{2\rho_q} \frac{G_2}{c_{66}}}, \quad (2)$$

$$K_{G_2} = \frac{\partial G_2}{G_2 \partial C},$$

где K_{G_2} – относительный коэффициент чувствительности модуля потерь G_2 материала плёнки к концентрации C анализируемого вещества.

Из выражения (2) следует, что коэффициент преобразования кварцевых виброреологических сенсоров зависит от плотности, модуля потерь и коэффициента чувствительности модуля потерь плёнки к измеряемой концентрации.

Для количественного представления о характеристиках рассматриваемых сенсоров в таблице приведены параметры латексной бутадиен-стирольной пленки БС-30 в сухом воздухе и в насыщенных парах некоторых растворителей на частоте резонатора 5 МГц по первой гармонике, рассчитанные по данным [4]. Коэффициенты чувствительности K_{G_2} усреднены в диапазоне концентрации 0–50 об. %.

Экспериментальные исследования характеристик сенсоров. На рис. 1 приведены амплитудно-частотные характеристики кварцевого резонатора и изготовленного из этого резонатора сенсора в сухом воздухе и в атмосфере насыщенных паров ацетона. Резонатор сенсора покрыт плёнкой БС-30 толщиной 42 мкм, технология нанесения описана в работе [4]. Наличие плёнки уменьшило частоту резонанса сенсора на 57,1 кГц. Добротность при этом снижается со 110000 до 260. Воздействие паров ацетона на плёнку приводит к увеличению частоты на 40,3 кГц и добротности с 260 до 314.

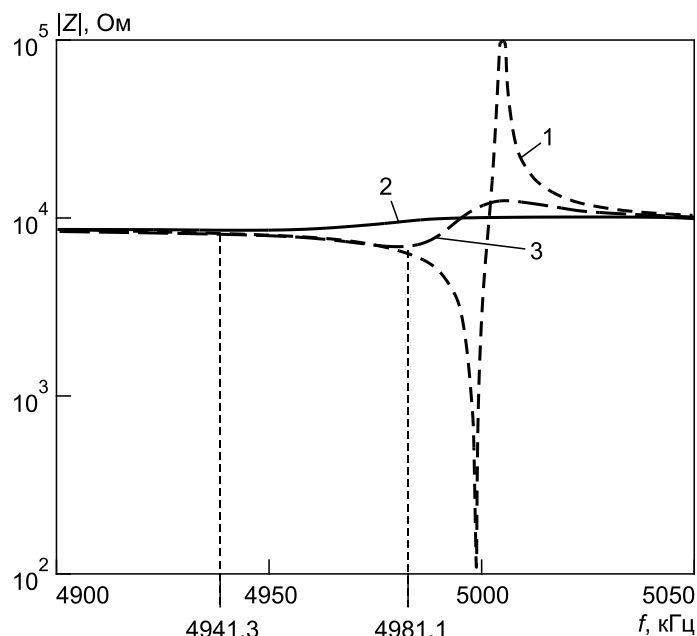


Рис. 1. Амплитудно-частотные характеристики:
1 – пьезорезонатор номинальной частотой 5 МГц в сухом воздухе;
2, 3 – сенсор на основе указанного пьезорезонатора в сухом воздухе
и в атмосфере паров ацетона соответственно

Переход от резонансной частоты сенсора в атмосфере сухого воздуха к резонансной частоте сенсора в атмосфере насыщенного пара ацетона происходит по рабочей характеристике, приведённой на рис. 2. Характеристика в диапазоне $C=0...50$ об. % с погрешностью ± 3 % линейна с коэффициентом преобразования 610 Гц/об. %.

Уменьшение добротности резонатора под влиянием плёнки приводит к пропорциональному увеличению кратковременной нестабильности резонансной частоты ($\Delta f \sim 1/Q$), т. е. к увеличению порога чувствительности. На рис. 3 (кривая 1) показан типичный участок АЧХ вблизи резонансной частоты сенсора на основе плёнки БС-30 в атмосфере сухого воздуха. Нестабильности частоты и амплитуды поступающего сигнала в системе измерений параметров сенсора приводит к хаотичному разбросу амплитуды, наложенному на АЧХ. Это сказывается на точности определения положения максимума амплитуды – резонансной частоты сенсора. Поэтому конкретное пороговое значение чувствительности всего измерительного устройства, содержащего рассматриваемые

Параметры плёнки БС-30 в сухом воздухе и в парах растворителей

Параметр плёнки БС-30	Сухой воздух	Насыщенные пары растворителей				
		бутил ацетата	ацетона	диметил-формамида	этанола	воды
G_2 , МПа	235,80	18,13	23,95	84,54	126,60	114,50
λ , отн. ед.	46,69	19,30	21,25	49,99	39,51	39,50
K_{G_2} 1/об. %	–	–0,0102	–0,0099	–0,0071	–0,0051	–0,0057

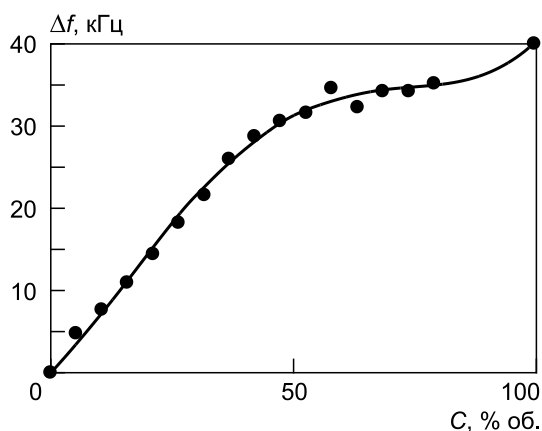


Рис. 2. Рабочая характеристика сенсора паров ацетона

сенсоры, определяется как порогом чувствительности сенсора, так и параметрами системы измерений АЧХ сенсора, описанной в [5].

Для снижения влияния данного фактора на уменьшение точности результата измерений резонансной частоты используют несколько методов: преобразование Фурье; определение резонанса как по максимуму АЧХ, так и по точке перегиба ФЧХ; сглаживание АЧХ и ФЧХ путём их аппроксимации полиномами. Названные методы позволяют снизить погрешность измерения частоты на порядок и более. В настоящей работе АЧХ аппроксимировали полиномом 2-й степени и определяли положения максимума АЧХ (см. рис. 3, кривая 2).

Изготовленный экспериментальный сенсор концентрации паров ацетона на основе плёнки БС-30 с рабочей характеристикой (см. рис. 2) обеспечивает пороговое значение чувствительности на уровне 0,1 об. % в рабочем диапазоне концентраций 0–50 об. %. По отношению к парам бутил ацетата сенсор показывает схожие характеристики, что объясняется близкими значениями параметров плёнки БС-30 для паров этих жидкостей (см. таблицу).

Погрешности температурного и временного дрейфов, как следует из выражений (1), (2), практически обусловлены свойствами плёнки, поскольку нестабильность пьезорезонатора существенно ниже нестабильности плёнки. Температурный дрейф плёнки может быть в значительной мере скомпенсирован подбором угла среза пьезорезонатора, а временной дрейф – применением методов стабилизации плёнок. Характеристики сенсоров во многом определяются параметрами материала плёнки, поэтому высокая добротность и стабильность кварцевых резонаторов уже не являются столь важными. Таким образом, резонатор может быть не только из кристаллического кварца, но и из других кристаллических и даже некристаллических материалов, например пьезокерамики. Для исследования этого вопроса в настоящей работе был изготовлен сенсор на резонаторе из ниобата лития (номинальная частота 4 МГц), на который была нанесена плёнка БС-30 толщиной 38 мкм.

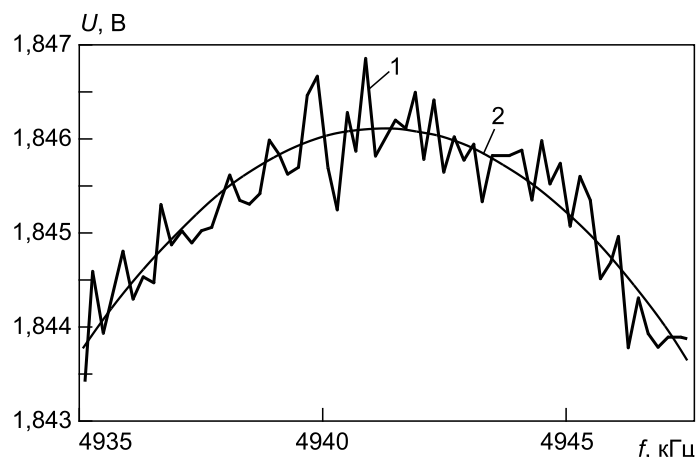


Рис. 3. Участок амплитудно-частотной характеристики вблизи резонансной частоты сенсора в атмосфере сухого воздуха (1) и аппроксимация этого участка параболой (2)

Рабочая характеристика этого сенсора (в единицах, отнесённых к номинальной частоте) и порог чувствительности практически совпали со значениями этих параметров для кварцевых сенсоров.

Заключение. Описанные виброреологические сенсоры расширяют возможности пьезорезонансного метода за счёт использования наряду с гравиметрическим эффектом изменения массы адсорбента чувствительной плёнки виброреологического эффекта изменения вязкости этой плёнки под действием сорбента. Выходной сигнал рассматриваемых сенсоров не связан с акустическими условиями на границе плёнка – внешняя среда, а зависит от сорбционной способности материала плёнки по отношению к анализируемым веществам. Поэтому представляется перспективным применение сенсоров для определения концентрации компонентов не только в газовых, но и в жидких средах, чему будут посвящены дальнейшие исследования авторов в данной области.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта №16-07-0097-а по Программе конкурентоспособности НИЯУ «МИФИ».

Литература

1. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Lucklum R., Hauptmann P. Acoustic microsensors – the challenge behind microgravimetry // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 384. P. 667–682.
3. Behling C., Lucklum R., Hauptmann P. The non-gravimetric quartz crystal resonator response and its application for determination of polymer shear modulus // Meas. Sci. Technol. 1998. V. 9. P. 1886–1893.
4. Симонов В. Н., Власов Д. А., Фомкин А. А., Маркова Е. В., Соловцова О. В. Исследование влияния паров растворителей на реологические свойства и проницаемость бутадиен-стирольной плёнки методом кварцевокристаллического микроанализа // Вестник МИФИ. 2018. № 3. С. 123–128.

ской акустогравиметрии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 339–347.

5. **Симонов В. Н., Фомкин А. А., Власов Д. А.** Измерение сорбции паров на композитной пленке «латекс–активный уголь» методом кварцевого микровзвешивания //

Измерительная техника. 2016. № 10. С. 65–72.

6. **Физическая акустика** / Под ред. У. Мэзона. Т. 1. Методы и приборы ультразвуковых исследований. Ч. А. М.: Мир, 1964.

Дата принятия: 12.12.2018.

Piezoresonance chemical sensors on elastic polymer films

V. N. Simonov^{1,2}, D. A. Vlasov²

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: simonov.valer@yandex.ru*

²*National Research Nuclear University "Moscow Engineering Physics Institute", Moscow, Russian Federation*

A method for measuring the concentration of chemicals in gases and liquids using sensors based on piezoresonance resonators with sensitive films of elastic polymers is considered. It is shown that the metrological characteristics of sensors with elastic films, the thickness of which is greater than the depth of penetration of oscillations of the resonator into the film, are determined by the vibrorheological properties of the film. Parameters of the acetone vapor sensor on the basis of butyl acetate film are given.

Key words: *piezoresonance sensors, quartz crystal gravimetry, quartz crystal microbalance (QCM), chemical sensors, vibrorheology, elastic polymer films.*