超疏水性薄膜在 QCM 传感器中的应用

吴云影，陈桐滨
（韩山师范学院 化学系，潮州 521041）

［摘 要］ 采用微波等离子 CVD 方法在 QCM 传感器电极的表面沉积了一层超疏水性纳米膜（聚 TMMOS 有机硅氧烷），研究了其检测有机物的选择性和灵敏度。结果表明：改性的 QCM 电极表面选择性吸附有机物，而抑制了水分子的吸附；制得的超疏水性纳米膜的比表面积较大，使得有机物吸附量较大，提高了检测有机分子的灵敏度。该传感器能够应用于高湿度环境下有害有机物的检测。

［关键词］ 超疏水性膜；QCM；微波等离子 CVD；化学传感器
［中图分类号］TG174.442；O652.2 ［文献标识码］A ［文章编号］1001-3660(2010)05-0111-04

The Application of Hydrophobic Thin Film to QCM Sensor

WU Yun-ying, CHEN Tong-bin
(Department of Chemisty, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

［Abstract］ The hydrophobic nano-film (trimethylmethoxysilane) was prepared on quartz crystal microbalance (QCM) sensors by means of microwave plasma chemical vapor deposition. The choice performance and sensibilisty for test organic substance were studied. The results show that: modified QCM electrode surface selectively adsorbs organic compounds to inhibit the absorption of water molecules. By controlling the film forming conditions, increased the film surface area to increase the organic matter adsorption to enhance the sensitivity of detection for organic molecules. The sensor can be used to detect of harmful organisms in high-humidity environment.

［Key words］ hydrophobic thin film; QCM; microwave plasma-enhanced CVD; chemical sensors

石英晶体微天平（QCM）是一种基于质量效应引起频率变化的质量检测器，其测量精度可达纳克级，比灵敏度在微克级的电子微天平高 100 倍。QCM 具有结构和工作原理简单、分辨率高、微型、石英晶体底片呈化学惰性和刚性、易于表面修饰及价格低廉等诸多优点[1-2]，已被应用开发成各式微传感器，如气体、生物质和免疫传感器等[3]。但 QCM 对各种物质均有响应，空气中的水蒸气会对它的灵敏性有一定影响，并影响其精确度。为了改善 QCM 的灵敏度和选择性，人们将纳米材料和 QCM 相结合，例如，日本 Keio 大学 Bin Ding 等人[4-5]把直径为 100～400 nm 的电子玻璃纳米纤维附着在 QCM 表面，获得了更高的灵敏度。

超疏水性通常指水滴接触角 150°或更高，这样的表面具有较低的表面能，对水分子吸附性低，常见的现象如自然界的荷叶，水滴难以在其上面铺展、浸润[6-7]。文中采用微波等离子 CVD 方法，对 QCM 电极表面进行超疏水化修饰，通过超疏水性纳米膜的作用，达到抑制水分子的吸附影响和增加传感器对有机物的检测灵敏度。

1 实验

1.1 QCM 传感器电极上薄膜的制备

采用微波等离子 CVD 方法制备超疏水性薄膜[6]，2.45 GHz 微波等离子 CVD 装置示意图见图 1。将 QCM（振动频率为 9 MHz）置于反应器中，在室温条件下，于真空减压的等离子气氛中由氩气和三甲基甲氧基硅烷（TMMOS）反应制得超疏水性及疏水性纳米膜。反应时，控制成膜条件：总压 50 Pa 或 133 Pa，$P_{TMMOS}:P_{Ar}=4:6$，成膜时间为 5 min。作为比较，实验中还使用十八烷基三甲氧基硅烷（ODS），通过 CVD 分子自组装反应，在 QCM 表面形成了自组装单分子

［收稿日期］2010-04-06；［修回日期］2010-05-17
［基金项目］广东省科技厅项目（2008B080701017）；日本爱知科技财团先导研究资助基金
［作者简介］吴云影（1956－），女，江苏人，博士，教授，主要研究方向为材料物理与化学。

疏水性纳米膜。

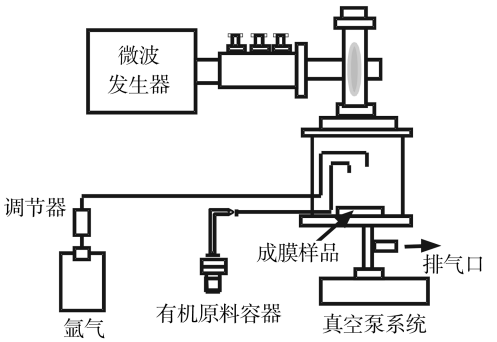


图 1 微波等离子 CVD 装置

Fig. 1 MPECVD apparatus

1.2 QCM 传感器的特性评价

图 2 为 QCM 传感器对不同气体吸附感应评价系统的示意图。测试气室通过 2 个阀门与高纯氮气、外界环境相通，通过注射器可以往气室内注入一定体积的被检测物质。气室是一个 500 mL 的聚四氟乙烯恒温容器，气室内安装被检测 QCM 传感器和湿度计，外接频率计用于测量由驱动电路所输出的频率差信号的频率，并把测试数据通过串口传送给计算机，计算机实时显示并保存测试结果。

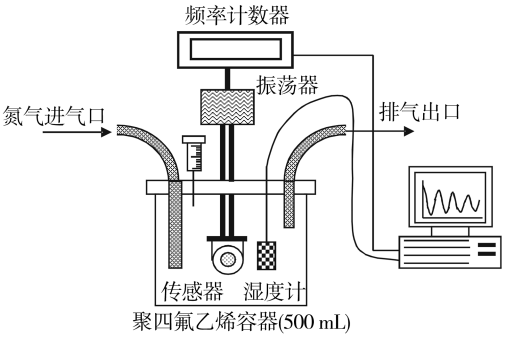


图 2 QCM 化学传感器评价系统

Fig. 2 Evaluation system of QCM chemical sensors

所有传感器的测试实验均在恒温箱内进行，保持箱内温度 24 ℃、相对湿度 14%。测试时，先用高纯氮气吹扫测试气室一段时间，然后通过注射器注射 1 mL 被检测物质，测量和计算 QCM 传感器的频率移动，吸附 20 min 后，再通入氮气进行脱附。以上操作重复数次，取平均数据。用频移量(Hz)分别除以被检测物质的质量浓度(g/L)表示灵敏性。

被检测物质分别为甲醛、甲醇、乙醇、丙酮、甲苯、正己烷(采用市售药品，甲醛质量分数为 37%，其余纯度均为 99.5%)，配制水溶液时，药品与水的体积比均为 1∶10。

1.3 QCM 传感器电极表面膜的表征

采用电场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM，日本电子 JSM-6300F)观察 QCM 传感器电极表面成膜前后的形貌；静水滴接触角测量仪(上海中晨公司，JC2000C)评价膜表面的疏水性；比表面积测定仪(Tri-Star 3000)测定膜的比表面积；原子力显微镜(AFM，日本精工 SPA-300HV)测量表面粗糙度(R_{rms})，测量时使用 Si 悬臂针(半径 15 nm)，测量模式为动态模式；膜厚由表面粗糙段差测量计(日本 MSTOYO，SV-600)测量，测量时用透明胶布遮盖基板的部分表面，成膜后去除胶布，测量成膜部分与未成膜部分的段差，计算膜厚。

2 结果与讨论

2.1 QCM 传感器电极表面膜的结构和疏水性

图 3 是未成膜 QCM 和几种所制备薄膜的表面 FE-SEM 图像，表 1 给出了各表面的物理性能。图 3a 和图 3b 分别为 QCM 传感器电极和其上形成 ODS 单分子自组装疏水性膜的表面形貌，对比发现两者的粗糙度几乎没有区别。分析表 1 中的数据，QCM 电极表面沉积 ODS 单分子自组装膜后，接触角由之前的低于 50°变为 106°，说明由成膜前的亲水性变为了疏水性。由此可以推测，ODS 薄膜与 QCM 之间的吸附基团是—O—Si—R[R 为 $H_3C(CH_2)_{17}$]，R 基对表面疏水化有主要贡献。图 3c 和图 3d 分别为采用等离子 CVD 法在总压 50 Pa 和 133 Pa 条件下得到的膜表面，结合表 1 数据可知，图 3d 样品具有较大的表面粗糙度，推测其比表面积大于其它样品；此外，分析表 1 数据可知，图 3d 样品的表面疏水性最高，接触角为 150°，为超疏水性薄膜。

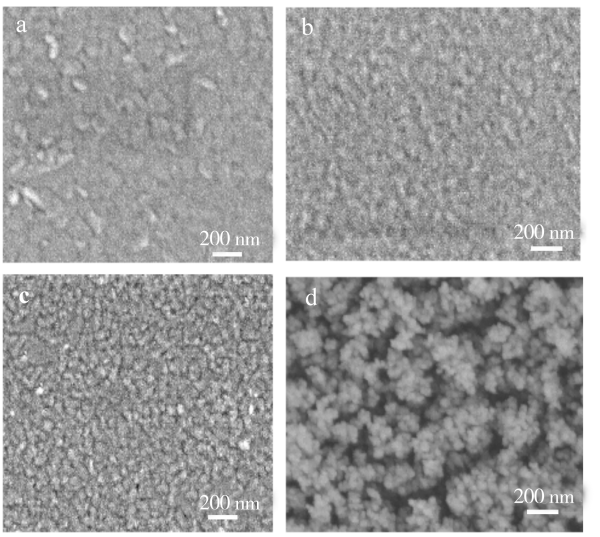


图 3 QCM 表面的电子显微镜图

Fig. 3 FE-SEM images of QCM surface

2.2 QCM 传感器对水分子的吸附

采用图 2 系统，测量各不同 QCM 传感器的水分

表 1　各样品的膜厚、粗糙度及接触角

Tab.1 Thickness, roughness and water contact angle of the samples

表面类型	膜厚 /nm	粗糙度 R_{rms} /nm	接触角 /(°)
QCM 传感器电极未成膜			＜50
ODS 化学吸附膜	＜10	＜10	106
等离子 CVD 法成膜（沉积压力 50 Pa）	110	30	92
等离子 CVD 法成膜（沉积压力 133 Pa）	550	70	150

子吸附量，容器内的相对湿度由 14% 调整至 90%，1 200 s后取振动频率变化量，以此评价水分子吸附量。测定结果显示，QCM（未修饰）、ODS/QCM 和 TMMOS 超疏水性膜/QCM 的水分子吸附量分别为 1.34，0.70，0.14g/m^2。此外，测得超疏水性膜的比表面积为 440 cm^2/g，比表面平坦的 ODS 疏水性膜（33 cm^2/g）增加了 12 倍。尽管超疏水性 TMMOS 膜的比表面积明显大很多，但与 ODS 疏水性膜相比，其水分子吸附量却较低。超疏水性是由固体表面疏水性化学官能基团和表面物理性粗糙度两方面的作用决定的[7]，超疏水性 TMMOS 膜的表面能比平坦的疏水表面更低，因而显示出更小的水分子吸附量。

2.3　超疏水性 TMMOS 膜/QCM 对甲醛的响应特性

制备一面覆盖和两面覆盖超疏水性 TMMOS 膜的 QCM 传感器，按 1.2 节中的方法测量 QCM 传感器的频率变化，从而考察传感器对甲醛的吸附和超疏水性 TMMOS 膜抑制水分子影响的效果，结果见图 4。实验过程中同时检测气室内的相对湿度，一直高于 80%。

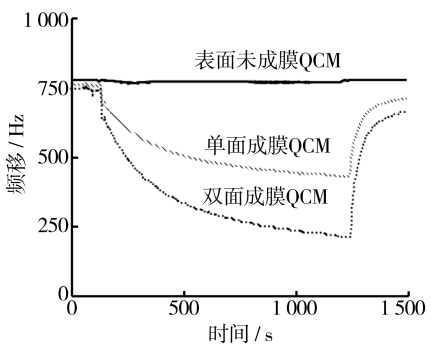


图 4　QCM 传感器对甲醛的响应频移

Fig. 4 Frequencys hift of QCM sensors to formaldehyde

分析图 4 可见，0.025 mol/L 的甲醛溶液注入汽化时，未成膜 QCM 的振动频率变化很小。而成膜的 QCM 电极，无论是单面还是双面沉积上超疏水性 TMMOS 膜，当甲醛溶液导入时，振动频率发生较明显的偏移，因频移与电极表面吸附物质的量成比例关系的原因，又根据 2.2 的分析——超疏水性 TMMOS 膜表面水吸附量很少，所以认为，沉积了超疏水性膜的 QCM 传感器对甲醛产生了较大的应答反应。经 1 200 s 后，单面成膜的 QCM 传感器频率变化稳定在 250 Hz，两面成膜的 QCM 传感器频率变化稳定在 318 Hz，而未成膜的 QCM 传感器频率变化小于 30 Hz。以上分析表明，QCM 电极经超疏水性成膜处理后，不仅能够抑制水分子吸附的影响，而且与未成膜样品相比较，它对甲醛的吸附性能增加，提高了 QCM 的灵敏度。

表 2 列出了改变甲醛浓度时，QCM 传感器的频率响应。甲醛浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时，频移为 238 Hz，随甲醛浓度的增加，频率移动呈类似线性增大；而注入纯水时，频移仅 27 Hz。这说明在高湿度测量环境下，超疏水性 TMMOS 膜/QCM 传感器对甲醛有较好的选择性和线性应答。

表 2　QCM 对不同浓度的甲醛的响应

Tab.2 Results frequency shift of formaldehyde in various concentration solutions

甲醛浓度 /($\times10^{-4}$ mol·L^{-1})	0	2.5	25	125	250
频率变化/Hz	27	238	250	274	318

吸附实验后，用干燥的氮气吹扫气室 20 min 进行脱附，图 4 显示频率变化能在短时间恢复，且实验中反复 30 次吸附/脱附，重复性良好。这说明，超疏水性 TMMOS 膜与甲醛分子的吸附是物理吸附或很弱的化学吸附。以上结果表明，QCM 传感器电极经超疏水性表面处理后，可以在高湿度环境下检测微量甲醛，而且可反复应答。

除了气相实验以外，将超疏水性 TMMOS/QCM 电极放入含有微量甲醛的水溶液中，实验结果也显示出其对甲醛分子具有应答性。

2.4　超疏水性 TMMOS 膜/QCM 对各种有机分子的响应特性

按 1.2 节中的方法评价超疏水性 TMMOS/QCM 对各种有机物的响应特性，见表 3。根据 2.2 节的分析结果——超疏水性 TMMOS/QCM 电极对水分子几乎不应答，所以实验的频移可以认为是有机物的应答。这说明超疏水性 TMMOS/QCM 电极对水溶性和非水溶性的有机物均显示出抑制水分子的影响。实验结果还显示，有机分子的极性大小不同，其应答频移也不同，灵敏性也不同，非极性分子的灵敏性更高。

每项实验经 1 200 s 吸附后，均导入干燥氮气进行

脱附,各有机物都显示出可脱附性。

表 3 超疏水性 TMMOS/QCM 对各种有机物响应的灵敏性

Tab.3 Chemical sensitivity of a MWPCVD film to various organic substances

有机物	相对分子质量	浓度 /(mol·L^{-1})	频率变化 /Hz	灵敏性 /[Hz/(g·L^{-1})]
甲醛	30.03	0.025	318	424
甲醇	32.04	0.049	542	346
乙醇	46.07	0.034	636	406
丙酮	58.08	0.027	860	549
甲苯	92.14	0.019	1 114	637
正己烷	77.10	0.016	1 531	1 243

3 结论

采用微波等离子 CVD 方法对 QCM 传感器电极表面进行改性,控制成膜条件获得了一层超疏水性薄膜,静水滴接触角达到 150°。该超疏水性薄膜增大了 QCM 传感器电极的比表面积,提高了 QCM 对有机分子的应答灵敏度及在高湿度环境下对有机分子的选择性吸附。

[参 考 文 献]

[1] Janshoff A, GallaH J, Steinem C. Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors-An Alternative to Optical Biosensors[J]. Angew Chem Int Ed,2000,39(22):4004-4032.

[2] Xiang C H, Xie Q J, Hu J M, et al. Studies on Electrochemical Copolymerization of Aniline with O-Phenylenediamine and Degradation of the Resultant Copolymers Via Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Scanning Electrochemical Microscope[J]. Synth Met, 2006, 156(5):444-453.

[3] Snook G A, Chen G Z. The Measurement of Specific Capacitances of Conducting Polymers using the Quartz Crystal Microbalance[J]. J Electroanal Chem,2008,612(1):140-146.

[4] Ding B, Li C R, Miyauchi Y, et al. Formation of Novel 2D Polymer Nanowebs Via Electrospinning[J]. Nanotechnology,2006,17:3685-3691.

[5] Ding B, Li C R, Fujita S. Layer-by-Layer Self-assembled Tubular Films Containing Polyoxometalate on Electrospun Nanofibers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng-Aspects, 2006,284:257-262.

[6] 江雷,冯琳.仿生智能纳米界面材料[M].北京:化学工业出版社, 2007.

[7] Wu Y, Sugimura H, Inoue Y, et al. Thin Films with Nanotextures for Transparent and Ultra Water-repellent Coatings Produced from Trimethlmethoxysilane by Microwave Plasma CVD[J]. Chem Vap Deposition,2002,8:47-50.

(上接第 79 页)

[2] 李丽波,安茂忠,武高辉.塑料化学镀[J].电镀与环保,2004,24(3):1-4.

[3] 陈亮,仵亚婷,甘雪萍,等.塑料表面化学镀金属化的进展[J].电镀与涂饰,2007,26(12):10-13.

[4] 乔永莲,许茜,刘会军,等.导电塑料表面电化学镀镍和镀层表征[J].表面技术,2008,37(2):1-3.

[5] 张玉峰,谢双显.聚酰胺(PA)工程塑料表面刷镀镍磷合金工艺研究[J].表面技术,2009, 38(3):46-47.

[6] 郑雅杰,邹伟红,易丹青,等.化学镀铜及其应用[J].材料导报,2005,19(9): 76-77.

[7] 李能斌,罗韦因,刘钧泉,等.化学镀铜原理、应用及研究展望[J].电镀与涂饰,2005,20(10):46-49.

[8] 余祖孝. PET 塑料化学镀铜[J].塑料科技,2007,35(2):28-33.

[9] 朱绒霞.PE 塑料化学镀铜的研究[J].现代化工,2009,38(11):1629-1630.

[10] 匡新谋,郑长征,杨红智,等.ABS 塑料化学镀铜工艺的研究[J].西安工程大学学报, 2009, 23(1):31-34.

[11] Li Da-peng, Kate Goodwin, Yang Chen-lu. Electroless Copper Deposition on Aluminum-seeded ABS Plastics[J]. J Mater Sci,2008,43(10):7121-7131.