

超快速高灵敏声表面波氢气传感器

崔柏乐^{1,2}, 程利娜¹, 薛蓄峰¹, 翟守沛¹, 王文^{1,2,*}

(1 中国科学院声学研究所 北京 100190; 2 中国科学院大学 北京 100190)

摘要: 针对氢能应用安全防护的迫切需求及现役技术在响应速度与稳定性等方面所面临的突出问题, 开展特异性氢敏薄膜技术与声表面波 (SAW) 微纳器件技术相结合的新型氢传感方法研究, 解决了复合氢敏薄膜设计、氢敏机理分析、氢敏器件优化及系统集成等关键技术, 利用复合钯基薄膜吸附氢气后所导致的 SAW 相位变化作为传感信号, 结合鉴相传感电路, 完成集成设计并开展氢敏实验。实验结果表明 SAW 氢气传感器在 0.1~10% 氢气浓度范围内超快响应速度($T_{90}<1s$)、高灵敏度($\sim 1.6mV/\%$)以及优异的环境适应性以及稳定性。

关键词: 氢气传感器; 快速响应; 声表面波; 复合钯基薄膜; 鉴相器

Ultra-fast and highly sensitive surface acoustic wave hydrogen sensor

Cui Baile^{1,2}, Cheng Lina¹, Xue Xufeng¹, Zhai Shoupei¹, Wang Wen^{1,2,*}

(1. Institute of Acoustic, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190)

Abstract: For the urgent need for hydrogen application security protection and current technologies have prominent problems in the aspect of response time and stability. We proposed a novel hydrogen sensor that combined the hydrogen-sensitive thin film technology with a surface acoustic wave (SAW) micro-nano device, solving the key technologies such as composite hydrogen sensitive film design, hydrogen sensing mechanism analysis, the optimization and design of the SAW device, and system integration. SAW phase modulated by hydrogen concentration was used as the sensing signal, and the phase discriminating circuit integrated with the SAW hydrogen sensor was developed to demodulate the hydrogen concentration. Experiment results showed that the SAW hydrogen sensor achieved an ultra-fast response ($T_{90}<1s$) within a wide hydrogen concentration (0.1~10%). Besides, high sensitivity (1.6mV/%), low detection limit($<15ppm$), good environment adaptability, and excellent stability were also presented by the SAW hydrogen sensor.

Keywords: Hydrogen sensor; Fast response; SAW; Composite Pd-based film; Phase disci

1 传感器设计背景和应用价值

设计背景：氢气广泛应用于石油化工、新能源汽车、航空航天、核电等众多领域，且随着碳中和的推进其应用将不断深化。由于氢气易燃易爆，应用中泄露积聚极易造成安全事故，因此快速高灵敏且稳定可靠的氢传感器是其应用的一道安全防火墙。

应用价值：声表面波氢传感技术以其声能表面集中和微纳制备工艺可完美解决现役技术在响应速度、灵敏度、体积等方面面临的突出问题，可实现亚秒级快速响应和高灵敏、低功耗的氢探测能力，在氢能应用领域具有重大的市场应用价值。

2 创新点与优势

创新点：设计并制备了具有超快氢敏效应的可调控复合钌基氢敏薄膜；建立了质量负载-声电耦合的多效应耦合的声表面波氢敏机理理论分析模型；结合有限元与耦合模理论，建立了声表面波氢敏芯片优化方法，在此基础上设计并研制了微型、轻质、低损耗、高灵敏以及可批量化生产的氢敏器件；

优势：本文所设计开发的声表面波氢气传感器采用微纳工艺制备，具有小体积(8mm×4.5mm×0.45mm)、低功耗和低成本的特点，特别是在宽温(-20 °C~50°C)、宽湿(RH=0~95%)、宽量程(0.1~10%)内具备超快响应($T_{90}<1$ s)、低检测下限(<30ppm)、高稳定性的氢探测能力。

3 实现方案简介

3.1 设计原理

将特异性氢敏薄膜技术与声表面波微纳器件技术相结合，氢敏薄膜对氢气的可逆吸附作用于压电晶体表面传播的声表面波，并产生声传播速度的瞬时变化，通过解耦提取的相应频率/相位/损耗信号，即可获得氢探测信息，其传感原理如图 1 所示。

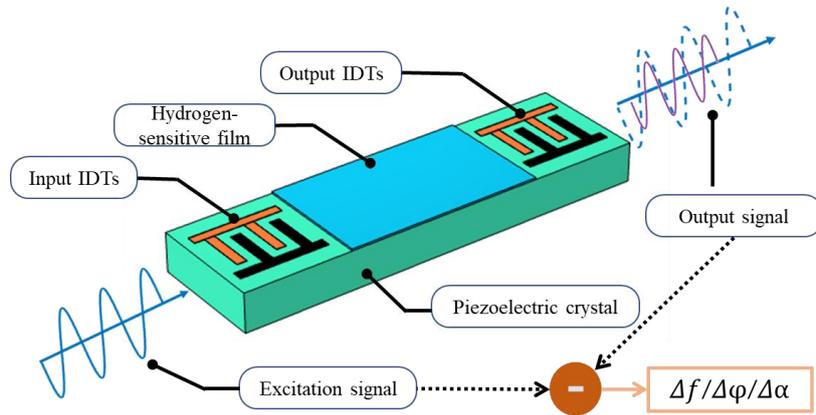


图1 SAW 氢气传感原理

3.2 设计方法

(1) 复合钯基氢敏薄膜

基于分子动力学模型，开展复合钯基氢敏薄膜响应机理模型分析，确定响应速率与薄膜参数之间的构效关系，用于指导氢敏薄膜的设计。自主设计并制备成分可调，表面形貌可控的复合钯基氢敏薄膜；在此基础上研究质量负载-声电耦合的声表面波氢敏机制，确定获得快速与高灵敏氢传感能力的传感器件设计参数。图2为钯基氢敏薄膜调控原理、优化设计以及制备表征。

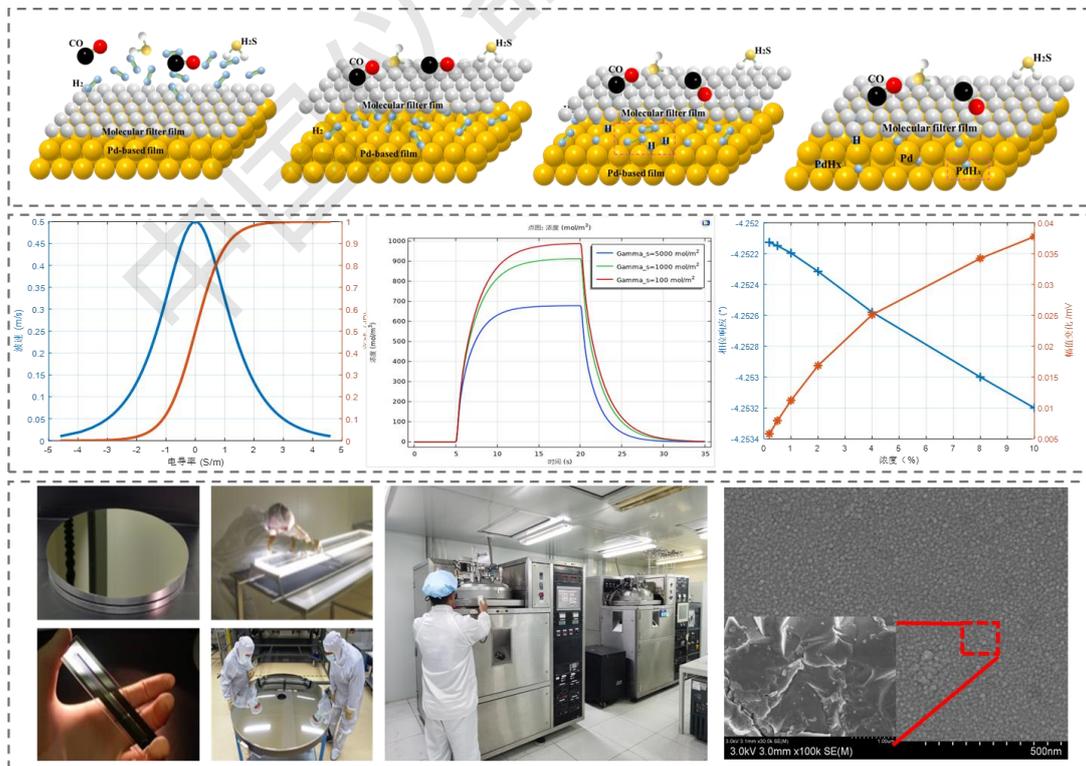


图2 钯基氢敏薄膜调控原理、优化设计以及制备表征

(2) 利用有限元方法提取耦合模参数，结合耦合模与 P 矩阵级联技术，建立了高性能声表面波氢敏器件的精准仿真模型，优化设计叉指拓扑结构，获取具有低损耗、线性相位的 SAW 氢敏器件的设计参数。结合半导体平面工艺制备出微型、轻质、可批量化生产的 SAW 氢敏传感元件，图 3 为 SAW 传感器件优化设计与制备。

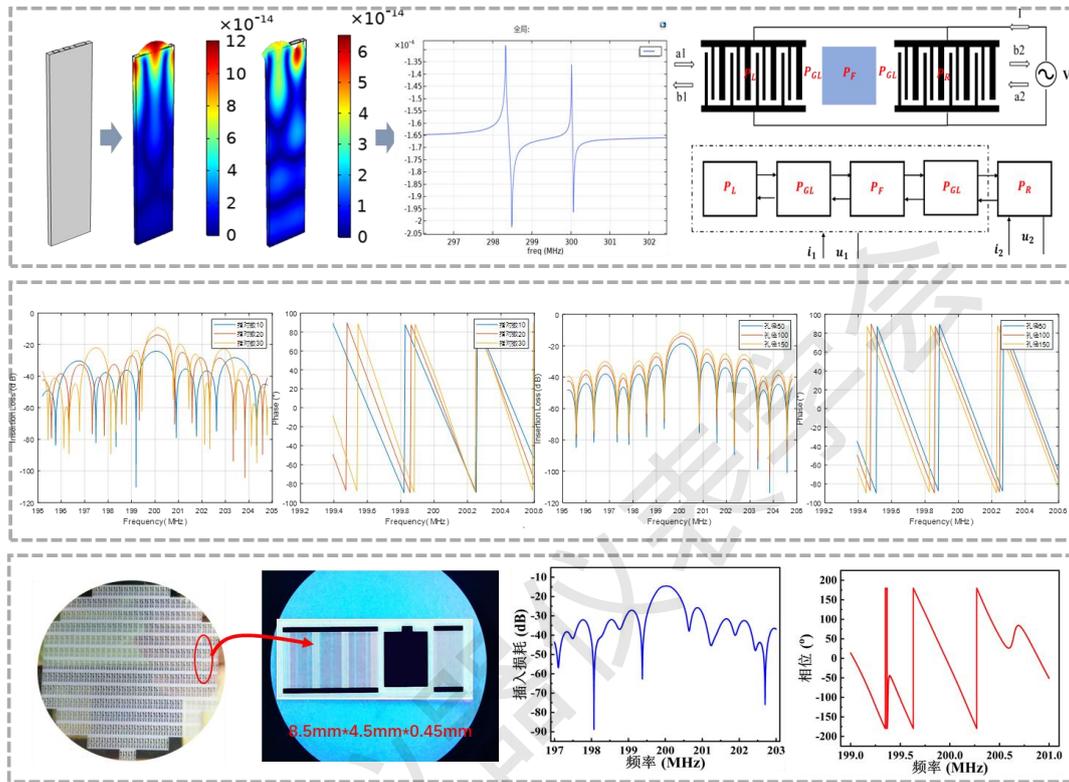


图 3 SAW 传感优化设计与制备

(3) 为避免传统振荡电路停振的难题，设计并开发出具有高损耗容忍度的声表面波鉴相电路，完成系统集成设计，开发出 SAW 氢敏传感原理性样机，如图 4 所示。



图 4 SAW 氢敏传感原理性样机

3.3 实验验证过程

(1) 实验平台

实验环境如下图 5 所示，以氮气为背景气，利用高精度气体发生器配备不同浓度的氢气/氮气混合气体，完成 SAW 氢敏传感性能测试；结合高精度湿度仪以及高低温箱，将含有不

同湿度或者不同温度的氮氢混合气体通入 SAW 氢敏原理性样机中，模拟不同湿度/温度环境下 SAW 氢敏能力的评估；利用自主开发的 SAW 氢传感监测软件，在 PC 端显示 SAW 传感响应曲线，分析 SAW 氢气传感器的量程、响应速度、灵敏度、重复性以及检测下限等关键指标。

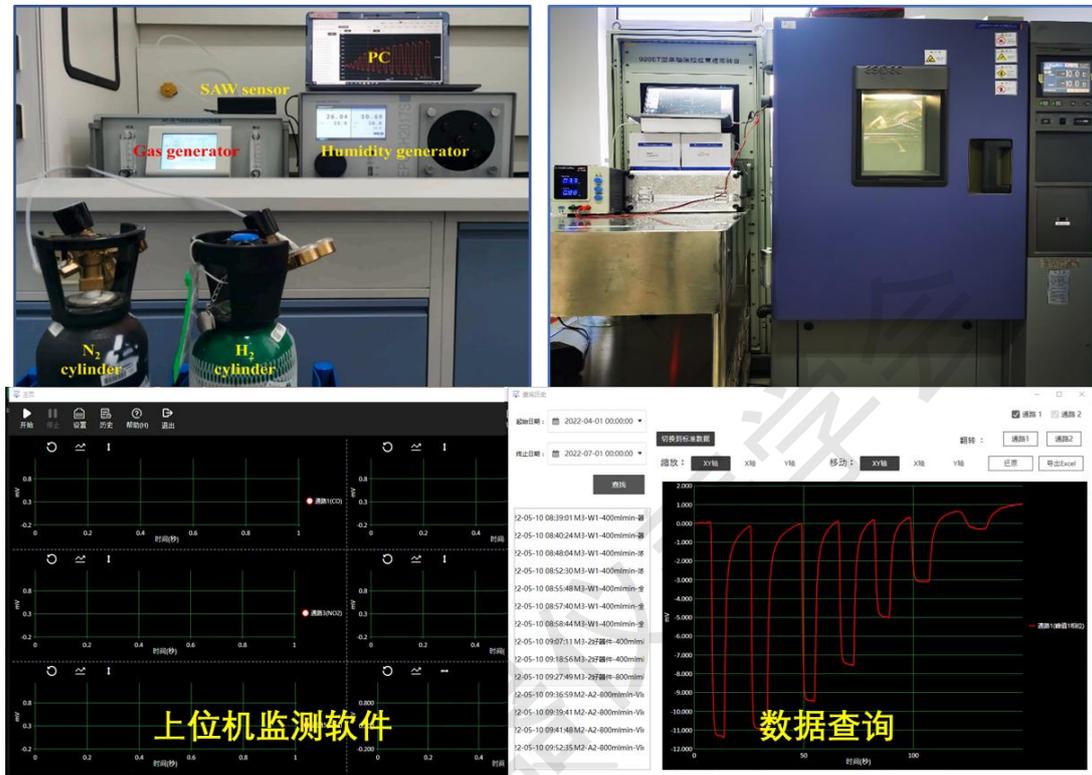
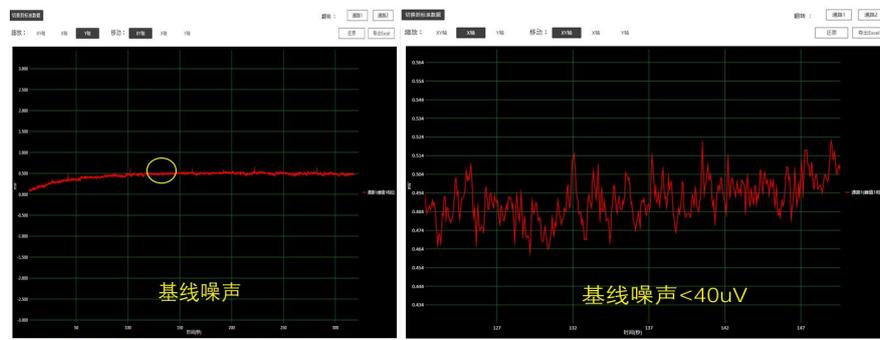


图 5 SAW 氢敏性能评估实验环境以及 SAW 氢传感监测软件

(2) 核心性能指标

1) 传感系统噪声

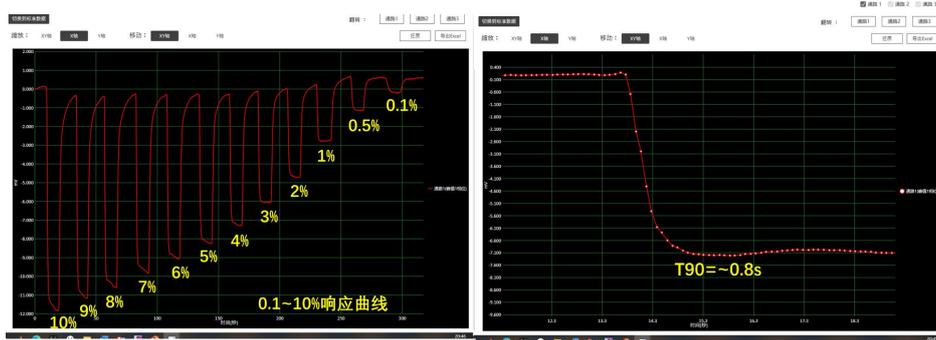
所设计的 SAW 氢敏传感样机具有较高系统信噪比，相位噪声 $<40\mu\text{V}$ 。



2) 灵敏度与响应时间

所设计的 SAW 氢气传感器在 0.1~10% 氢气浓度范围内，响应时间 $T_{90}<0.8\text{s}$ ，灵敏度

1.6mV/%。



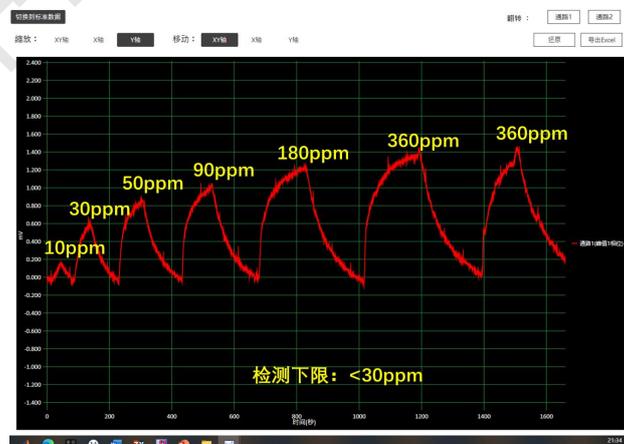
3) 重复性

重复测试不同氢气浓度下的 SAW 氢敏器件响应，结果表明 SAW 氢气传感器具有良好的重复性，响应幅度偏差 $<5\%$ 。



4) 检测下限

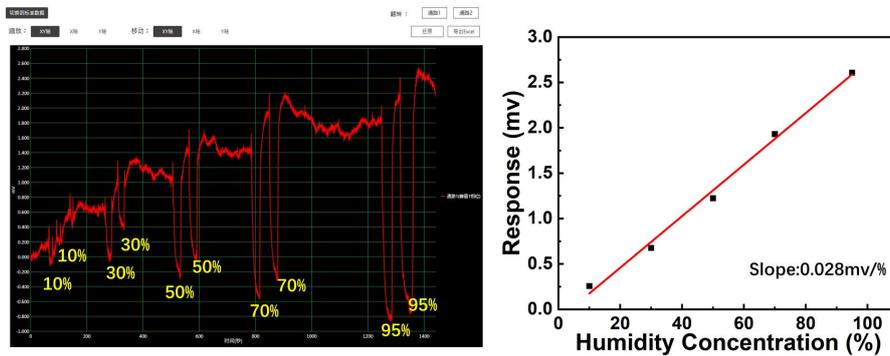
依据三倍噪声检测原理，所设计的 SAW 氢气传感器在 30ppm 具有 $600\mu\text{V}$ 的响应，远远大于基线噪声($40\mu\text{V}$)，因此 SAW 氢气传感器的检测下限 $<30\text{ppm}$ 。



5) 湿度灵敏度

测试相对湿度 0~95%范围内的 SAW 湿度灵敏度，结果表示所设计的 SAW 氢气传感器

的湿度灵敏度仅为 0.028mV/%，其响应远低于氢气响应灵敏度,湿度干扰对 SAW 氢传感响应影响较小，且可通过信号处理进行湿度补偿。



6) 温度影响

测试环境温度在-20°C~20°C范围内 SAW 氢敏能力，结果表明在低温下 4%浓度氢气测试响应速度 $T_{90} < 1s$, 特别是响应幅度没有发生明显变化，表明环境温度对氢敏过程影响低微。

