

# 基于 COOH/SBA-15 的谐振式氨气传感器气敏性能研究

徐甲强, 曹研思, 王炉煜, 程知萱, 向群

(上海大学 理学院, 上海 200444)

**摘要:**针对化工生产过程中易出现的氨气泄露等问题,采用共聚法合成了羧基功能化介孔硅材料(COOH/SBA-15),并将其作为敏感材料设计了一种石英晶体微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)式氨气传感器.利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪、全自动比表面积和孔隙度分析仪、傅里叶变换红外光谱仪等对敏感材料的形貌和结构进行了表征,并系统地研究了基于 COOH/SBA-15 的 QCM 传感器的气敏性能.测试结果表明该传感器对氨气(NH<sub>3</sub>)的检测限可达到 10<sup>-6</sup> (体积分数),所合成的 COOH/SBA-15-2 样品对体积分数为 20×10<sup>-6</sup> 的 NH<sub>3</sub> 响应恢复时间分别为 5 s 和 7 s.同时,该传感器对 NH<sub>3</sub> 具有较高的化学选择性和稳定性,具有较高的实用价值.

**关键词:**石英晶体微天平;SBA-15;羧基功能化;氨气传感器

**中图分类号:**TP212.2

**文献标志码:**A

化工生产是危险性较高的一类行业,其在运输、生产与存储的过程中通常会涉及到大量易燃易爆的危险化学品以及有毒有害气体,如 NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S 等,一旦发生泄漏,极易扩散,不仅污染环境,严重者会导致人员中毒伤亡.液氨在化工生产中是一种重要的基础原料和产品,其在化肥生产与冷却系统中被广泛应用.液氨极易挥发产生氨气(NH<sub>3</sub>),NH<sub>3</sub> 是一种无色但具有恶臭味的气体.近年来,随着液氨使用场所的增多,其泄露风险也逐步加大.当 NH<sub>3</sub> 在空气中的体积分数达到 11%~14% 时,遇明火即可燃烧;当体积分数达到 16%~28% 时,遇明火有爆炸的危险<sup>[1]</sup>.此外,液氨的气化和扩散可灼伤皮肤、刺激眼结膜,导致人体呼吸道灼伤和急性中毒等.因此实现对 NH<sub>3</sub> 浓度的实时监测对预防液氨泄露、保证安全生产和保障人员安全有重要意义.

石英晶体微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)传感技术是从 20 世纪 60 年代开始发展的一种测量技术,该类传感器又称石英晶体谐振式传感器.它的敏感元件由 AT 切型(石英晶体应用最广泛的一种切型,此时石英晶片的法线与 Z 轴夹角为 55°,频率温度系数为零)石英晶片、金或银电极和支架三部分组成.当其处于待测气氛中时,电极表面对气体有一定的吸附作用,所吸附的气体可引起器件质量的变化,进而导致器件振荡频率的变化,该频率下降值与基片表面所沉积的物质质量有定量关系,石英晶体表面的频率变化和质量变化值之间的数量关系为<sup>[2]</sup>:

$$\Delta F = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu\rho}}\Delta m = -c\Delta m, \quad (1)$$

式中,  $f_0$  是石英晶体的基本频率,  $A$  是基片上金属电极表面积,  $\mu$  是石英晶体的剪切模量,  $\rho$  是晶体的密度.  $c$  为常数.由式(1)知,频率变化( $\Delta F$ )与 QCM 电极表面的质量变化( $\Delta m$ )具有负相关性,即随着器件所吸附物质质量的增加,振荡频率会逐步下降,该方程是压电谐振测量技术的理论基础.作为一种可检测纳克级质量变化的表面分析技术,石英晶体微天平在界面吸附动力学研究中颇具优势<sup>[3]</sup>.此类传感器因响应速度快,迟滞小,可常温工作,而广泛应用于气体传感、医学诊断、食品卫生检验等领域<sup>[4-6]</sup>.目前已报道的石英晶体微

收稿日期:2018-01-25;修回日期:2018-03-28.

基金项目:国家自然科学基金(61371021)

作者简介(通信作者):徐甲强(1963-),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士生导师,研究方向为气体传感器, E-mail: xujiaqiang@shu.edu.cn.

天平式气体传感器包括  $\text{NH}_3$ 、DMMP(dimethyl methylphosphonate, 甲基膦酸二甲酯)、甲醛( $\text{HCHO}$ )、苯系物等检测的气体传感器<sup>[7-10]</sup>。

石英晶体微天平式气体传感器通常以高分子聚合物、金属氧化物或金属有机框架等为敏感材料<sup>[11-13]</sup>。功能化的硅基介孔材料,如氨基<sup>[9]</sup>、氰基<sup>[14]</sup>、羧基<sup>[15]</sup>的功能化研究,已有诸多报道,该类材料在吸附分离、催化、传感器和药物释放等方面有较多应用。目前,功能化介孔材料的合成方法主要有两种:共聚法<sup>[16]</sup>和后嫁接法<sup>[9]</sup>。后嫁接法可以较好地保留介孔材料原有的孔道结构,但是可能导致官能团在孔道内分布不均匀,且嫁接量受限,而共聚法则可以避免这些问题。

为此,选用具有大比表面积、高水热稳定性、可调孔径的 SBA-15 作为基底材料,采用共聚法合成所需的羧基功能化 SBA-15 材料,将其作为敏感材料制备了 QCM 传感器,对其敏感性进行了详细地研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

实验中所用到的主要试剂有:正硅酸四乙酯(TEOS, AR, 国药集团化学试剂有限公司);2-氰基乙基三乙氧基硅烷(CETS, 质量分数为 97%, Alfa Aesar);三嵌段共聚物 P123( $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ ,  $M_w=5\ 800$ , Sigma-Aldrich);浓盐酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司);浓硫酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

实验中所用到的仪器有:恒温磁力搅拌器(MS7-H550-Pro., 北京大龙兴创实验仪器有限公司);电热恒温真空干燥箱(DZF-6050, 上海慧泰仪器制造有限公司);管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司)。文章中所涉及到的样品表征仪器有:扫描电子显微镜(Zeiss SUPRA 55 SAPPHIRE),透射电子显微镜(Tecnaï G2 F20),X 射线粉末衍射仪(Dmax 2 500 V),全自动比表面积和孔隙度分析仪(ASAP 2020),傅里叶变换红外光谱仪(NICOLETIS 10)。

### 1.2 SBA-15 的合成

SBA-15 的制备采用溶胶凝胶法<sup>[9]</sup>。如图 1a 所示,在 40 °C 条件下,将表面活性剂 P123 加入到 HCl 溶液中,待 P123 完全溶解后,缓慢滴加 TEOS,搅拌反应 24 h。之后装入聚四氟乙烯反应釜 100 °C 条件下陈化 24 h,水热反应结束后,经减压过滤得到白色固体,用去离子水充分洗涤并在 60 °C 下干燥 12 h。最后经 550 °C 煅烧 6 h 去除残留的 P123 表面活性剂,即可获得 SBA-15 样品。

### 1.3 COOH/SBA-15 共聚物的合成

采用共聚法合成羧基功能化的 SBA-15(CN/SBA-15),合成步骤如图 1b 所示。将 P123、HCl 溶液、CETS 混合,在 40 °C 条件下搅拌 1 h 至完全溶解,缓慢滴加 TEOS,继续搅拌 24 h,然后在 100 °C 下水热反应 24 h,过滤、洗涤、干燥<sup>[14]</sup>。反应物的摩尔比为  $n(\text{CETS}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{P123}) = x : (1-x) : 5.9 : 193 : 0.017$ 。本实验中  $x$  的值分别为 0.1、0.2 及 0.3。为了得到羧基功能化的 SBA-15(COOH/SBA-15),本实验采用质量分数为 45% 的硫酸作为氧化剂将氰基氧化为羧基,同时硫酸也可作为溶剂洗脱 P123。90 °C 下将 CN/SBA-15 与 45%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合物搅拌 24 h,过滤,洗涤,干燥,即可得到 COOH/SBA-15 样品。将  $x$  值为 0.1、0.2 及 0.3 实验条件下所得的样品分别记为 COOH/SBA-15-1, COOH/SBA-15-2, COOH/SBA-15-3。

### 1.4 QCM 传感器的制备

本实验中所使用的 QCM 基片基频为 10 MHz,购自成都威斯特传感技术有限公司。在涂覆敏感材料之前,需对基片进行严格清洗,即在丙酮溶液与无水乙醇溶液中分别浸泡 1 h 后,用去离子水冲洗干净,最后在 40 °C 烘箱中进行干燥。记录此时的基片频率并将其作为本实验的基准频率。随后将合成的 SBA-15, COOH/SBA-15-1, COOH/SBA-15-2 和 COOH/SBA-15-3 样品分别超声分散于超纯水中 30 min,制得 1 mg/mL 的前驱体溶液。用移液枪移取 2  $\mu\text{L}$  前驱体溶液滴涂至基片的银电极表面,室温静置干燥,待银电极表面出现一层白色薄膜, QCM 传感器制作完毕。

QCM 传感器的测试系统主要包括三部分,如图 2 所示。分别是测试腔,振荡模块和 PC 端采集模块<sup>[16]</sup>。测试开始前,将涂覆了敏感材料的 QCM 器件垂直悬挂于充满氮气的测试腔中,待基线平稳。即可通入特定

浓度的待测气体,直至响应稳定,最后通入氮气完成脱附过程.

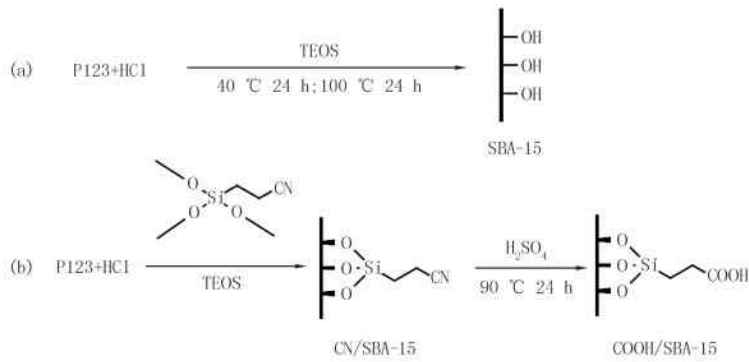


图1 SBA-15(a)及COOH/SBA-15(b)的合成步骤



图2 石英晶体微天平气敏测试系统

## 2 结果与讨论

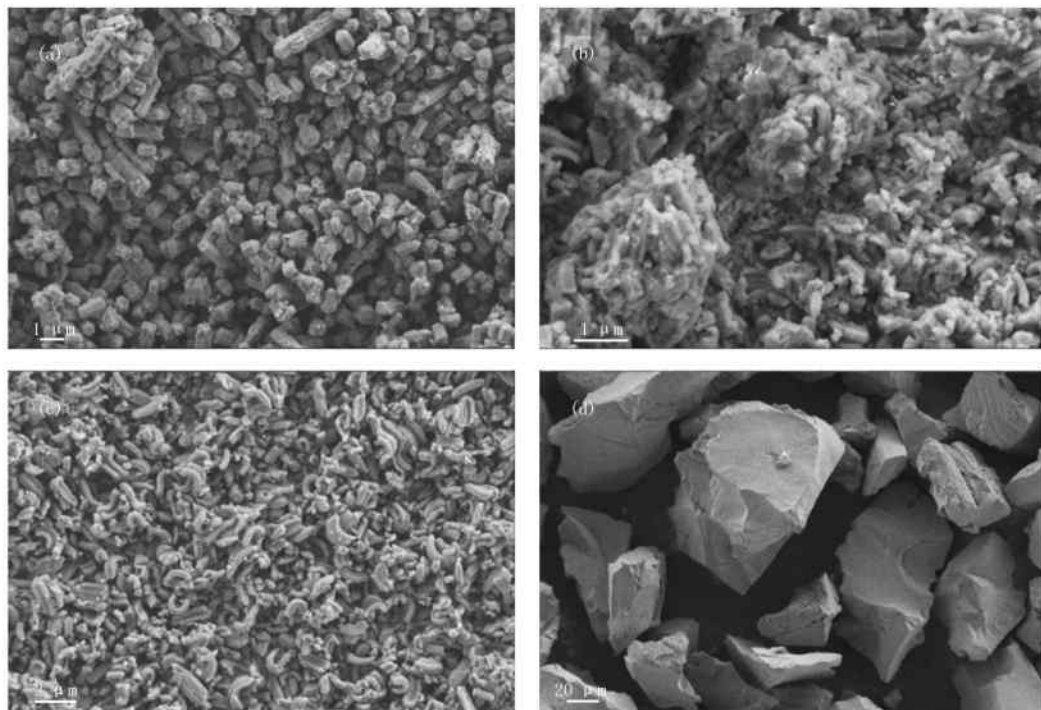
### 2.1 样品表征结果

采用扫描电镜对样品的微结构进行了分析,结果如图3所示.由图3a可知,SBA-15呈六方短棒状结构,长度 $0.7\sim 0.8\ \mu\text{m}$ ,分布较均匀.经羧基修饰后,COOH/SBA-15-1的形貌表现为蠕虫状,表面有絮状物,有轻微的团聚现象(图3b).当 $x$ 为0.2时,COOH/SBA-15-2形貌仍表现为蠕虫状,且颗粒分散性良好,无团聚(图3c).当 $x$ 为0.3时,COOH/SBA-15-3出现块状结构,团聚严重,此时样品已不具备介孔硅材料的基本形貌特征(图3d).对形貌较好的SBA-15与COOH/SBA-15-2样品进行了透射电子显微镜表征.如图4a所示,SBA-15截面为六角形,与SEM结果相吻合,且可以看出明显的介孔结构.图4b中COOH/SBA-15-2样品具有较长的一维有序介孔孔道,可以有效避免客体材料在孔道内分布不均匀、嫁接量过低的问题.同时将有利的分散,增强敏感材料与气体分子的相互作用<sup>[10]</sup>.

图5a为样品SBA-15,COOH/SBA-15-1,COOH/SBA-15-2,COOH/SBA-15-3的小角X射线衍射图.从图中可以看出,SBA-15在 $2\theta$ 为 $0.8^\circ\sim 2.0^\circ$ 之间有三个明显的衍射峰,分别对应(100),(110),(200)晶面,这3个衍射峰的出现说明材料具有高度有序的介孔结构<sup>[9]</sup>.随着CETS嫁接量的提高,样品COOH/SBA-15-1与COOH/SBA-15-2均出现了峰强度的下降和峰的宽化,这表明材料有序度下降,但仍保持着介孔结构.而当 $x$ 为0.3时,样品COOH/SBA-15-3的衍射峰已经完全消失,表明该材料介孔结构的坍塌,与扫描电镜表征结果相符.

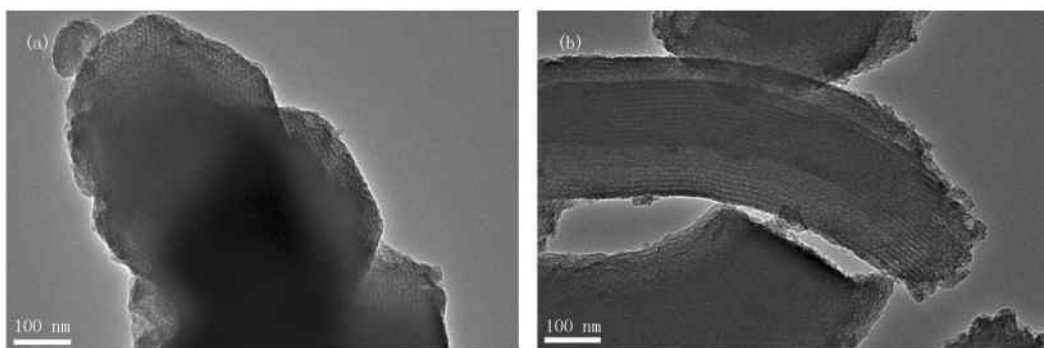
为进一步探究材料的介孔结构,对样品进行了N<sub>2</sub>吸附-脱附等温测试.如图5b所示,样品SBA-15、COOH/SBA-15-1与COOH/SBA-15-2的等温吸脱附曲线都属于典型的介孔吸附类型IV型(IUPAC,国际

纯粹与应用化学联合会),并且具有在一定压力范围( $P/P_0$ )内保持平行的 H1 型滞后环<sup>[10]</sup>.H1 型滞后环表明样品具有规则的筒形孔,且有较高的孔道联通性,孔径较均一.四个样品的 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )、孔容( $V_{\text{T}}$ )、平均孔径( $D_{\text{p}}$ )数据见表 1.比表面积和孔隙度的表征结果与小角 X 射线衍射以及透射电镜表征结果一致.



(a) SBA-15; (b) COOH/SBA-15-1; (c) COOH/SBA-15-2; (d) COOH/SBA-15-3.

图 3 样品的扫描电子显微镜图



(a) SBA-15; (b) COOH/SBA-15-2.

图 4 样品的透射电子显微镜表征图

表 1 样品比表面积及孔径分布

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{T}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{p}}/\text{nm}$	$n(\text{CETS}) : n(\text{TEOS})$
SBA-15	872	0.95	9.39	—
COOH/SBA-15-1	342	0.52	7.27	1 : 9 ( $x=0.1$ )
COOH/SBA-15-2	284	0.38	7.20	2 : 8 ( $x=0.2$ )
COOH/SBA-15-3	147	0.19	—	3 : 7 ( $x=0.3$ )

为检验所合成的羧基功能化介孔硅样品中的氰基是否已完全被氧化为羧基,对样品 SBA-15、CN/SBA-



15-2、COOH/SBA-15-2进行了红外光谱测试.如图6所示,在 $3\ 700\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了介孔硅材料中Si-OH的伸缩振动峰.图谱中 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 、 $803\text{ cm}^{-1}$ 和 $462\text{ cm}^{-1}$ 则分别对应Si-O的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰以及弯曲振动峰<sup>[17]</sup>.CN/SBA-15-2样品中 $2\ 254\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\ 973\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于C≡N伸缩振动峰、C-H(CH<sub>2</sub>)不对称伸缩振动峰与C-H(CH<sub>3</sub>)不对称伸缩振动峰<sup>[18]</sup>.样品COOH/SBA-15-2的红外谱图中出现了对应于羧基中C=O的伸缩振动峰( $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[19]</sup>,同时没有出现氰基的特征峰,红外表征结果证明氰基已完全被氧化为羧基,即COOH/SBA-15-2成功合成.

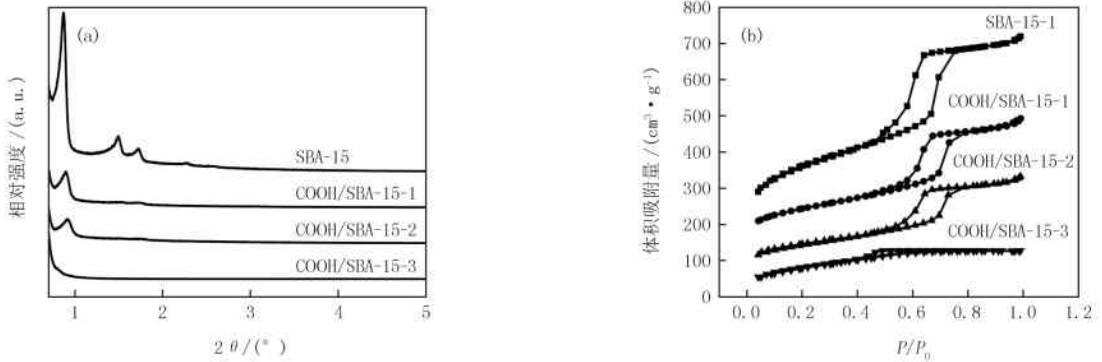


图5 样品的小角XRD衍射图(a)及样品的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温曲线(b)

## 2.2 基于COOH/SBA-15的QCM氨气传感器气敏性能测试

如图7所示,对合成的样品进行了气敏性能测试.样品SBA-15(图7a),COOH/SBA-15-1(图7b),COOH/SBA-15-2(图7c),COOH/SBA-15-3(图7d)对体积分数 $20\times 10^{-6}\sim 80\times 10^{-6}$ 的NH<sub>3</sub>均可实现快速可逆的响应.其中,样品COOH/SBA-15-2对NH<sub>3</sub>的频率响应为最高,COOH/SBA-15-1、COOH/SBA-15-3、SBA-15依次降低.当NH<sub>3</sub>体积分数达到 $80\times 10^{-6}$ 时,样品COOH/SBA-15-2、COOH/SBA-15-1、COOH/SBA-15-3、SBA-15的频率响应绝对值分别为337、112、80、61 Hz,依次下降.

随后,将涂覆了COOH/SBA-15-2样品的QCM元件置于体积分数为 $20\times 10^{-6}$  NH<sub>3</sub>的测试腔内进行了重复性气敏测试,如图8a所示.该传感器响应时间为5 s,恢复时间为7 s,且在3个测试循环内,传感器均显示出 $-240\text{ Hz}$ 左右的频率变化,其响应值非常稳定.图8b是样品COOH/SBA-15-2对 $4\times 10^{-6}\sim 20\times 10^{-6}$  NH<sub>3</sub>的连续气敏响应,传感器频率响应绝对值随气体浓度增加而增大,当NH<sub>3</sub>体积分数为 $4\times 10^{-6}$ 时,频率变化约为 $-100\text{ Hz}$ ,而当累积体积分数大于 $20\times 10^{-6}$ 时,频率变化达到 $-460\text{ Hz}$ ,并可在10 s内完成脱附,测试结果表明该传感器的检测限可达 $10^{-6}$ 级别.最后,将涂覆了样品SBA-15、COOH/SBA-15-2的QCM传感器分别对NH<sub>3</sub>及相关的挥发性气体甲醛(HCHO)、乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)进行了气敏性能的比较,待测气体体积分数均为 $20\times 10^{-6}$ .从图9可以看出,样品SBA-15对5种气体的响应差值不大,表现出较低的选择性.而样品COOH/SBA-15-2则对NH<sub>3</sub>具有较高的选择性.由此可以看出羧

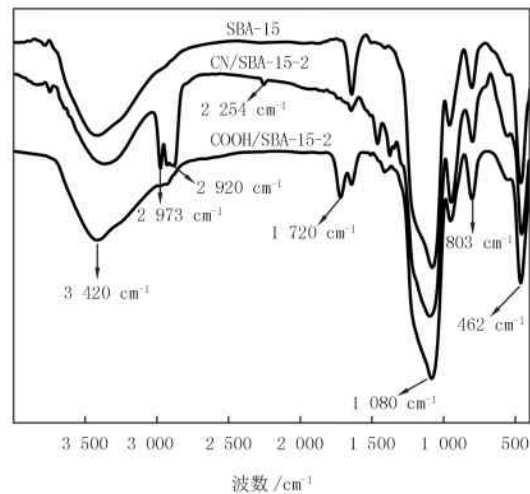
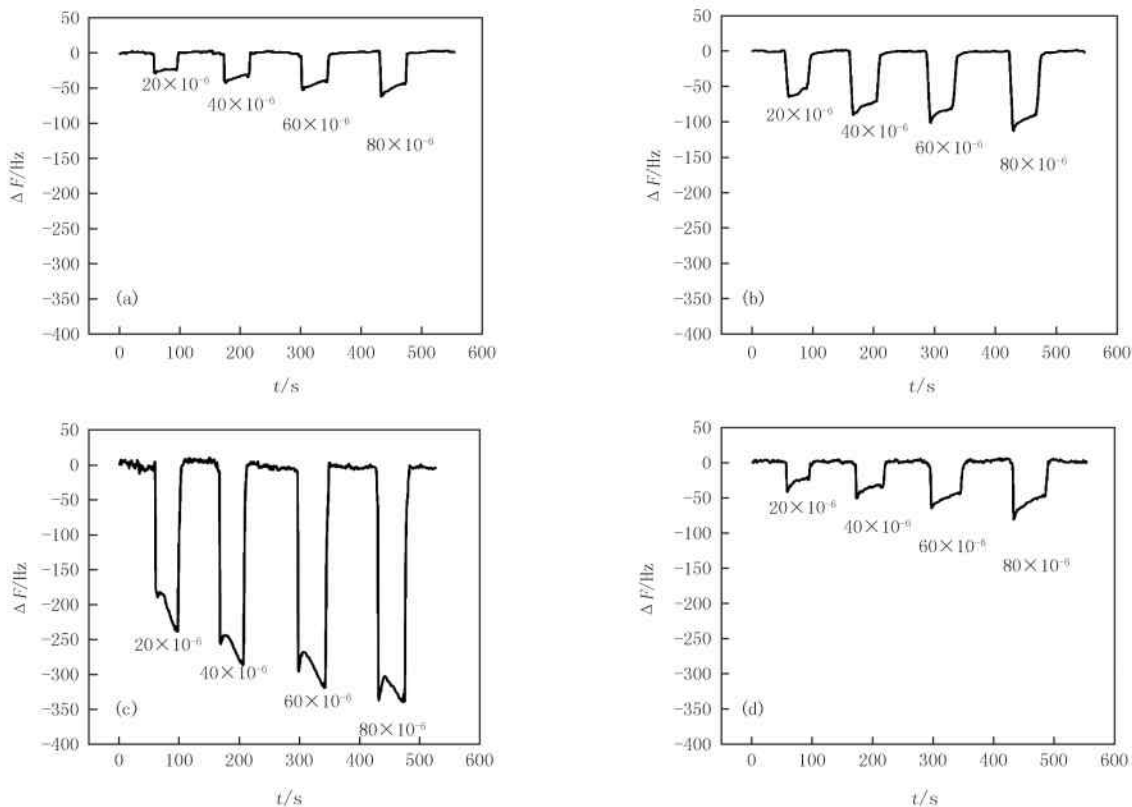


图6 样品SBA-15、CN/SBA-15-2及COOH/SBA-15-2红外光谱图

基功能化处理提高了传感器对 NH<sub>3</sub> 的选择性。

在此,将 COOH/SBA-15 对 NH<sub>3</sub> 的吸附机理归因于敏感材料中的羧基可与 NH<sub>3</sub> 分子发生可逆的亲核加成反应<sup>[20]</sup>,如图 10 所示.同时,适宜的负载率能够在保留介孔硅材料大比表面积的前提下,为 NH<sub>3</sub> 的吸附提供足够的活性吸附位点.实验结果证明了羧基功能化的介孔硅材料能够有效地提高传感器对 NH<sub>3</sub> 的选择性。



(a)SBA-15; (b)COOH/SBA-15-1; (c)COOH/SBA-15-2; (d)COOH/SBA-15-3.

图 7 样品对体积分数为  $20 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$  NH<sub>3</sub> 的梯度气敏响应曲线

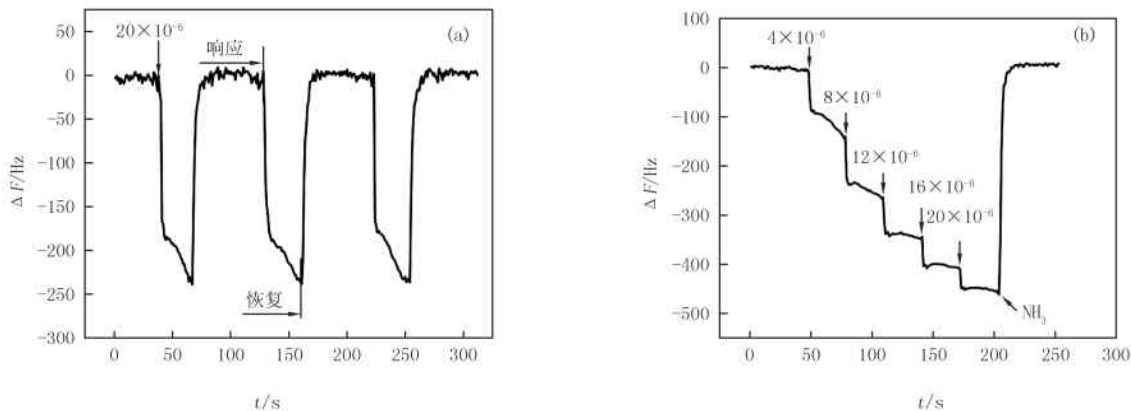


图 8 样品 COOH/SBA-15-2 对  $20 \times 10^{-6}$  NH<sub>3</sub> 的重复性气敏响应曲线 (a) 及对  $4 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$  NH<sub>3</sub> 的连续气敏响应曲线 (b)

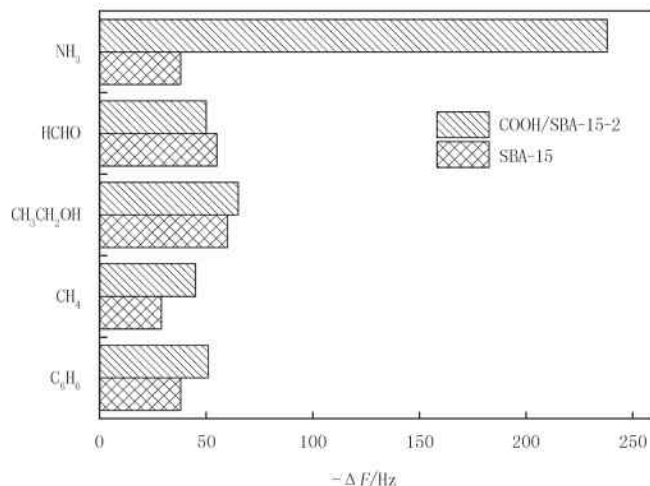


图9 样品 SBA-15, COOH/SBA-15-2 对不同气体的频率响应值

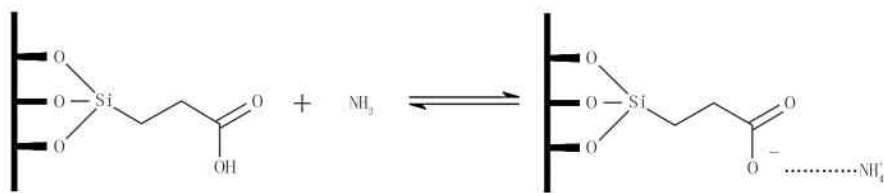


图10 COOH/SBA-15 吸附 NH<sub>3</sub> 分子机理图

### 3 结 论

采用共缩聚和后氧化处理成功合成了羧基功能化的 SBA-15 氨敏材料,并将其与石英晶体微天平相结合构建氨气传感器.根据实验结果推测传感器的吸附机理是基于 COOH/SBA-15 中的羧基与 NH<sub>3</sub> 分子之间可逆的亲核加成反应,因而可以实现对 NH<sub>3</sub> 的专一性检测.同时,COOH/SBA-15 较大的比表面积和孔体积,使得 NH<sub>3</sub> 更易被敏感材料所捕捉.气敏测试结果表明该氨气传感器具有较高的灵敏度、化学选择性、稳定性和快速的响应恢复等优点,同时,石英晶体微天平易于集成化的特点有助于该传感器实现现场快速检测,为氨气用户的安全生产提供保障.

### 参 考 文 献

- [1] Tanguy N R, Thompson M, Yan N. A Review on Advances in Application of Polyaniline for Ammonia Detection[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2017, 257: 1044-1064.
- [2] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung[J]. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1959, 155(2): 206-222.
- [3] Speller N C, Siraj N, McCarter K S, et al. QCM virtual sensor array: Vapor identification and molecular weight approximation[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2017, 246: 952-960.
- [4] Xu P, Yu H, Guo S, et al. Microgravimetric thermodynamic modeling for optimization of chemical sensing nanomaterials[J]. Analytical chemistry, 2014, 86(9): 4178-4187.
- [5] Ogimoto Y, Selyanchyn R, Takahara N, et al. Detection of ammonia in human breath using quartz crystal microbalance sensors with functionalized mesoporous SiO<sub>2</sub> nanoparticle films[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2015, 215: 428-436.
- [6] Hao R, Wang D, Zhang X, et al. Rapid detection of Bacillus anthracis using monoclonal antibody functionalized QCM sensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24(5): 1330-1335.
- [7] Jia Y, Yu H, Cai J, et al. Explore on the quantitative analysis of specific surface area on sensitivity of polyacrylic acid-based QCM ammonia sensor [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2017, 243: 1042-1045.

- [8] Xu P, Guo S, Yu H, et al. Mesoporous silica nanoparticles (MSNs) for detoxification of hazardous organophorous chemicals[J]. *Small*, 2014, 10(12): 2404-2412.
- [9] Zhu Y, Li H, Zheng Q, et al. Amine-functionalized SBA-15 with uniform morphology and well-defined mesostructure for highly sensitive chemosensors to detect formaldehyde vapor[J]. *Langmuir*, 2012, 28(20): 7843-7850.
- [10] Qian N, Duan Z, Zhu Y, et al. 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone functionalized SBA-15: toluene sensing properties and improved proton conductivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(4): 1879-1886.
- [11] Tai H, Zhen Y, Liu C, et al. Facile development of high performance QCM humidity sensor based on protonated polyethylenimine-graphene oxide nanocomposite thin film[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2016, 230: 501-509.
- [12] Yoo R, Yoo S, Lee D, et al. Highly selective detection of dimethyl methylphosphonate (DMMP) using CuO nanoparticles/ZnO flowers heterojunction[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2017, 240: 1099-1105.
- [13] Plonka A M, Wang Q, Gordon W O, et al. In Situ Probes of Capture and Decomposition of Chemical Warfare Agent Simulants by Zr-Based Metal Organic Frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(2): 599-602.
- [14] Yang C, Wang Y, Zibrowius B, et al. Formation of cyanide-functionalized SBA-15 and its transformation to carboxylate-functionalized SBA-15[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6(9): 2461-2467.
- [15] Yang C, Zibrowius B, Schüth F. A novel synthetic route for negatively charged ordered mesoporous silica SBA-15[J]. *Chemical Communications*, 2003 (14): 1772-1773.
- [16] Zheng Q, Zhu Y, Xu J, et al. Fluoroalcohol and fluorinated-phenol derivatives functionalized mesoporous SBA-15 hybrids: high-performance gas sensing toward nerve agent[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(5): 2263-2270.
- [17] Wang L, Zhu Y, Xiang Q, et al. One novel humidity-resistance formaldehyde molecular probe based hydrophobic diphenyl sulfone urea dry-gel: Synthesis, sensing performance and mechanism[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2017, 251: 590-600.
- [18] Al-Oweini R, El-Rassy H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)<sub>4</sub> and RSi (OR)<sub>3</sub> precursors[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 919(1): 140-145.
- [19] Mureseanu M, Reiss A, Cioatera N, et al. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg (II) adsorption from aqueous media[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 182(1): 197-203.
- [20] Royer B, Cardoso N F, Lima E C, et al. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 181(1): 366-374.
- [21] Chen S, Sun G. High sensitivity ammonia sensor using a hierarchical polyaniline/poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) nanofibrous composite membrane[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(14): 6473-6477.

## High performance QCM ammonia sensor based on COOH/SBA-15

Xu Jiaqiang, Cao Yansi, Wang Luyu, Cheng Zhixuan, Xiang Qun

(College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Novel quartz crystal microbalance (QCM) based ammonia sensors were designed to prevent the leakage of ammonia in the chemical industry. The carboxyl-functionalized mesoporous silicas (COOH/SBA-15) synthesized by co-condensation methods were employed as the sensitive materials. Subsequently, the morphology and structure of the sensitive materials were characterized by means of scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, automatic surface area and porosity analysis and fourier transform infrared spectroscopy. The QCM sensor based on COOH/SBA-15-2 showed that the limit of detection to ammonia (volume fraction) could reach  $10^{-6}$  level. The response and recovery time to  $20 \times 10^{-6}$  ammonia was 5 s and 7 s, respectively. The results showed that the ammonia sensor was sensitive and stable accompanying with high practical value.

**Keywords:** quartz crystal microbalance; mesoporous silicon SBA-15; carboxyl functionalized; ammonia gas sensors

[责任编辑 赵晓华]