

基于氧化铜/聚苯胺包覆光子晶体光纤的一氧化碳传感器

马诗章, 冯文林*, 彭志清, 刘敏, 余佳浩

重庆理工大学理学院物理与能源系, 重庆 400054

摘要 提出了一种基于氧化铜/聚苯胺包覆光子晶体光纤的一氧化碳传感器。将标准单模光纤与实心光子晶体光纤熔接形成马赫-曾德尔干涉结构,在光子晶体光纤表面涂覆氧化铜/聚苯胺复合材料,用于检测一氧化碳(CO)。结果表明,在光纤表面形成了一层厚度约为 $2\ \mu\text{m}$ 的均匀复合膜;该传感器的灵敏度为 $17\ \text{pm}$;传感器在 CO 体积分数为 $0\sim 75\times 10^{-6}$ 的范围内呈现良好的线性关系和选择性,响应时间和恢复时间分别约为 $80\ \text{s}$ 和 $110\ \text{s}$ 。该传感器具有成本低、结构简单、制作容易等优点。

关键词 光纤光学; 马赫-曾德尔干涉; 光子晶体光纤; 氧化铜/聚苯胺; 一氧化碳

中图分类号 TN201

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.050603

Carbon Monoxide Gas Sensor Based on CuO/PANI Coated Photonic Crystal Fiber

Ma Shizhang, Feng Wenlin*, Peng Zhiqing, Liu Min, Yu Jiahao

Department of Physics and Energy, School of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China

Abstract A carbon monoxide (CO) gas sensor based on copper oxide/polyaniline composite membrane-coated photonic crystal fiber is proposed. The Mach-Zehnder interference structure is formed by fusion splicing a standard single-mode fiber to a solid photonic crystal fiber. The copper oxide/polyaniline composite material is coated on the surface of the photonic crystal fiber, and then the purpose of detecting carbon monoxide can be achieved. The results show that a uniform layered film is formed on the surface of the fiber with a thickness of about $2\ \mu\text{m}$. A high sensitivity of $17\ \text{pm}$ and a good linear relationship are achieved in the range of CO volume fraction of $0\sim 75\times 10^{-6}$. The response time and recovery time are $80\ \text{s}$ and $110\ \text{s}$, respectively. The sensor has an advantage of low cost, simple structure, and easy to manufacture.

Key words fiber optics; Mach-Zehnder interference; photonic crystal fiber; CuO/PANI; carbon monoxide

OCIS codes 060.2310; 060.2370; 260.3160; 060.5295; 000.1570

1 引言

一氧化碳(CO)是人类生活中最危险的有毒气体之一,主要产生于燃料的不完全燃烧,如家庭做饭、取暖,以及汽车发动机运行等。CO是一种剧毒和极度危险的气体,但又无色无味,因此,研究CO传感器具有重要的意义。目前,导电聚合物^[1]在气

体传感方面被广泛研究,与一般的金属氧化半导体材料比较,导电聚合物易于合成、且可以在室温下工作。聚苯胺是一种最有前途应用于气体传感器的聚合物,其制备方便、稳定性好、电阻率低,利用氧化铜在电、磁、催化等方面的优异性能,可将其复合至聚苯胺中以提高聚苯胺传感器对气体的敏感性。

光子晶体光纤的横截面具有周期性的微结

收稿日期: 2018-08-10; 修回日期: 2018-09-11; 录用日期: 2018-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(51574054)、重庆市高校创新团队项目(CXTDX201601030)、重庆理工大学研究生创新重点项目(ycx2018104)、重庆市科技局民生与自然科学基金项目(cstc2017shmsA20017, cstc2018jcyjAX0294)

* E-mail: wenlinfeng@126.com

构^[2],其独特的结构性能使其具有用于传感领域的潜力。2008年,Choi等^[3]采用光子晶体光纤和单模光纤,制备了法布里-珀罗干涉仪,并将这种干涉仪应用于温度传感领域。段德稳等^[4]报道了一种用空芯光子晶体光纤制作的法布里-珀罗腔体,利用光纤熔接方法将该法布里-珀罗腔体和两根普通单模光纤熔接起来,构成微小型光纤法布里-珀罗干涉应变传感器。2011年,Wong等^[5]提出了一种基于光子晶体光纤的折射率传感器,采用标准单模与实心的光子晶体光纤进行熔接,形成马赫-曾德尔干涉结构,通过检测干涉光谱的移动来检测周围折射率的变化。2013年,Mathew等^[6]报道了湿度传感器,在光子晶体光纤表面涂覆琼脂糖,当外界湿度改变时,琼脂糖的折射率将会发生改变,从而引起干涉光谱的移动。2013年,纪玉申等^[7]在光子晶体光纤两端熔接单模光纤,再对光子晶体光纤进行拉锥处理,得到了马赫-曾德尔干涉结构,研究了其传输谱与外界折射率的响应关系。2015年,付兴虎等^[8]利用这种结构制备了一种曲率传感器。2017年,Feng等^[9-10]在光子晶体光纤两端采用拉锥的方式与单模光纤进行熔接,通过在光子晶体光纤表面涂覆石墨烯来检测硫化氢,之后通过在石墨烯涂层上沉积铜离子提高了传感器的灵敏度。

本文利用实心光子晶体光纤(PCF)和单模光纤(SMF)构建马赫-曾德尔干涉仪,通过在光子晶体光纤表面涂覆一层氧化铜/聚苯胺(CuO/PANI)复合敏感膜,使干涉仪对CO敏感,通过检测干涉波谷的移动来检测CO的浓度。该传感器具有成本低、结构简单、制作容易等优点。

2 基本原理

将一段PCF的两端分别与SMF进行熔接,在SMF与PCF熔接区域,PCF的空气孔会因为放电而塌陷,形成塌陷层。单模光纤中的光在经过塌陷层时,一部分光会被激发到光子晶体光纤的包层中,在经过另一个熔接点时,包层光与纤芯的光会发生会聚,形成马赫-曾德尔干涉,其干涉光强为

$$I = I_{\text{cor}} + I_{\text{cla}} + 2\sqrt{I_{\text{cor}}I_{\text{cla}}}\cos\Delta\varphi, \quad (1)$$

式中 I_{cor} 、 I_{cla} 分别为PCF中传输的芯层光强与包层中的光强, $\Delta\varphi$ 为两束光的相位差,即

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi\Delta n_{\text{eff}}L}{\lambda}, \quad (2)$$

式中 λ 为传输光的波长, L 为两个塌陷层之间的干涉长度, Δn_{eff} 是光纤纤芯有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cor}}$ 和包层有

效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cla}}$ 之间的差值,当包层模和纤芯模之间的差值等于 $(2m+1)\pi$ 时,芯层和包层中的光会发生干涉相消,即会产生干涉波谷。 m 阶干涉波谷可表示为^[11-12]

$$\lambda_m = \frac{2\Delta n_{\text{eff}}L}{2m+1}. \quad (3)$$

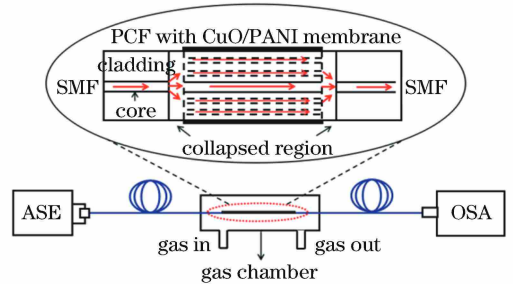


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

图1为实验装置示意图,采用放大自发辐射(ASE)宽带光源(北京康冠世纪光电科技有限公司)和光谱分析仪(AQ6370D,横河,日本)。从实际操作和成本考虑,选用PCF长为5cm,在PCF包层表面涂覆敏感膜。当PCF包层表面涂覆的复合膜吸附气体时,膜的折射率会发生改变,从而导致包层有效折射率改变,因纤芯的折射率不变,因此,随着包层有效折射率的改变, m 阶干涉波谷将会发生改变^[13],且变化量可表示为

$$\Delta\lambda_m = \frac{2(\Delta n_{\text{eff}} + \Delta n)L}{2m+1} - \frac{2\Delta n_{\text{eff}}L}{2m+1} = \frac{2\Delta nL}{2m+1}. \quad (4)$$

由(4)式可知,当包层有效折射率变大时, $\Delta n_{\text{eff}} + \Delta n$ 减小,即 Δn 为负,干涉波谷会发生蓝移,反之则则发生红移。因此,可以通过光谱仪观察干涉波谷的移动,得到CO气体浓度和干涉波谷移动之间的关系。

3 实验

3.1 光纤的熔接

采用全内反射型单模PCF(长飞光纤光缆股份有限公司),其包层直径为 $(125 \pm 2)\mu\text{m}$,纤芯直径为 $(9.5 \pm 0.5)\mu\text{m}$,纤芯外有3层空气孔,呈正六边形结构排列,熔接机为光纤熔接机(S178C,古河,日本)。熔接程序所用的参数如下:首次放电开始强度为+90(放电强度是一个比值,无单位),首次放电结束强度为+90,再次放电开始强度为+0,再次放电结束强度为+0,清洁放电时间为+200ms,预熔接时间为+160ms,首次放电时间为+900ms,再次放电时间为+0ms。

图2为PCF与SMF的熔接图,左边为单模光纤,右边为光子晶体光纤。从图2可以看出,塌陷层的长度约为163.46 μm。空气孔的塌陷率^[14-15]可以表示为

$$V_{collapse} = \frac{\gamma}{2\eta}, \quad (5)$$

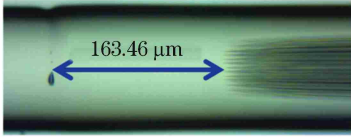


图2 光纤熔接图

Fig. 2 Diagram of fused optical fiber

式中 γ 为光纤表面张力, η 为黏度。在熔接过程中,硅的表面张力对温度不敏感,而黏度随着温度的增加下降,所以,空气孔的塌陷率会随着温度增加而增加。随着塌陷层的长度增加,激发至包层的光增加,干涉波谷的深度也会增加,由于光在包层中传播不满足全反射条件,所以插入损耗也会增加^[16]。

3.2 CuO/PANI 复合材料的制备

将0.205 g 氧化铜超声分散于50 mL 硫酸溶液(1 mol/L)中,超声30 min,之后加入1.56 mL 苯胺,然后高速搅拌20 min,滴加25 mL 过硫酸铵溶液(1 mol/L),在常温下搅拌反应6 h。反应后将溶液抽滤,并用去离子水洗涤至中性,之后在60 °C 真空干燥箱中干燥12 h。最后将得到的CuO/PANI 复合材料在玛瑙研钵中研磨1 h,获得所需的复合材料。

3.3 传感器的制作

取0.2 g CuO/PANI 复合材料加入10 mL 去

离子水中,搅拌30 min,使CuO/PANI 复合材料分散均匀。用光纤剥线钳把PCF 表面的涂覆层去掉,用酒精清洗干净,将长为7 cm 的PCF 放在干净的载玻片上,滴加溶液,浸涂5 min 后取出,在室温条件下干燥之后,再放入60 °C 真空干燥箱中进一步干燥6 h。将镀膜的PCF 两端用光纤切割刀切平,此时PCF 的长度为5 cm,再在两端分别与单模光纤进行熔接,从而获得传感元件。

4 结果与讨论

4.1 X 射线光电子能谱分析

图3为CuO/PANI 复合材料的元素全谱扫描X 射线光电子能谱(XPS)图。由图3(a)可知,复合材料表面含有S、C、N、O 和Cu 五种元素,S 2p、C 1s、N 1s、O 1s、Cu 2p、C Auger 所对应的位置分别为167.9、284、398.9、530.9、933、1221.6 eV。聚苯胺的主要成分为C、H 和N,图3(b)为进行分峰处理过的C 1s 高精度扫描图,由C-C、C-N/C=N、C-N+/C=N+、C=O/C-O 键组成,其对应的结合能分别为283.5、284、284.8、285.72 eV。图3(c)为进行分峰处理过的N 1s 高精度扫描图,由=N-、-NH- 键组成,其对应的结合能分别为398.8 eV 和399.5 eV。图3(b)中存在C=O 键和C-O 键,这是由于XPS 的结果会受到样品表面情况的影响^[17],样品制备好之后表面可能被空气中的氧气氧化,或者吸附了空气中一些水分,从而导致样品检测中有氧的存在。S 元素的存在是因为在制备过程中添加了硫酸,会有少量的硫元素残留。因此,通过XPS 分析可以确定,成功制备了氧化铜/聚苯胺复合材料。

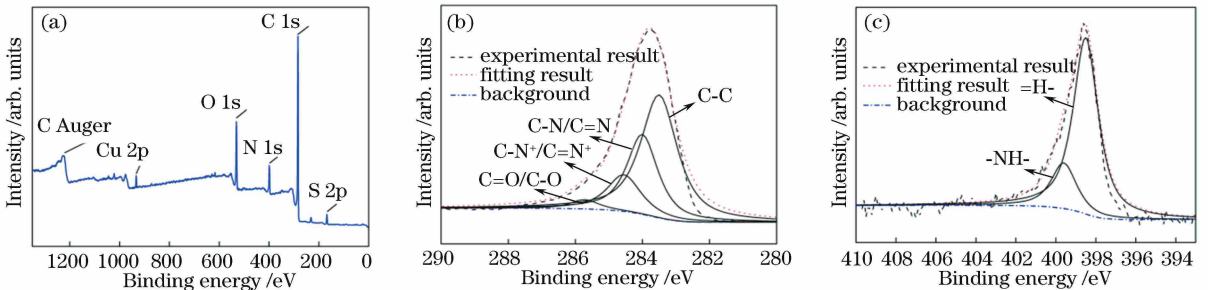


图3 XPS 图。(a) CuO/PANI;(b) C 1s;(c) N 1s

Fig. 3 XPS image. (a) CuO/PANI; (b) C 1s; (c) N 1s

4.2 扫描电子显微镜分析

图4(a)为镀膜光纤端面的扫描电子显微镜(SEM)图,图4(b)为横截面厚度的SEM 图。由图4 可知,在光纤的表面镀上了一层膜,该复合膜的厚

度约为2 μm。

4.3 气敏实验

将CO 通入实验装置中,通过CO 浓度标定器确定其浓度,并检测波谷的移动。如图5所示,传感

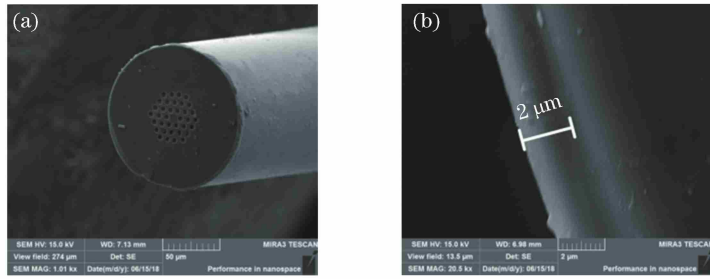


图 4 SEM 图。(a)镀膜光纤端面;(b)横截面厚度

Fig. 4 SEM images. (a) Cross section of fiber after coating; (b) thickness of cross section

区域的敏感膜吸附了 CO 气体分子,增大了包层的折射率,使纤芯和包层的有效折射率之差减小,从而导致中心波长发生蓝移,这与基本原理中(4)式的分析一致,表明实验结果与理论分析具有较好的一致性。在 CO 气体体积分数为 $0 \sim 75 \times 10^{-6}$ 范围内,传感器的灵敏度为 17 pm,检测线性拟合度 $R^2 = 0.9912$ 。图 6(a)为该传感器的气体选择性图,通过通入相同体积分数的 CO、He、CO₂、H₂S 和纯 N₂,结果表明,该传感器对 CO 具有很高的选择性。图 6(b)为该传感器的恢复-响应曲线,传感响应时间约为 80 s,恢复时间约为 110 s。

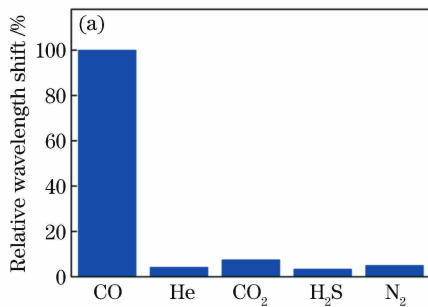


图 6 CO 气体传感器性能。(a)气体选择性;(b)响应-恢复曲线

Fig. 6 Performance of carbon monoxide gas sensor. (a) Selectivity for gases; (b) response-recovery curve

5 结 论

利用光子晶体光纤与单模光纤熔接形成马赫-曾德尔干涉结构,通过在长度为 5 cm 的 PCF 表面涂覆 CuO/PANI 复合材料,构建了一种全光纤的 CO 气体传感器。该传感器利用敏感膜吸附气体引起包层有效折射率发生改变,通过检测干涉波谷的移动实现对气体浓度的检测。XPS 和 SEM 表征结果表明,成功合成了 CuO/PANI 复合材料;并在光纤表面镀上了一层均匀的敏感膜,膜厚约为 2 μm。对 CO 的通气实验表明,在 CO 气体体积分数为 $0 \sim 75 \times 10^{-6}$ 范围内,随着 CO 浓度的增大,干涉波谷呈现蓝移,传感器的灵敏度为 17 pm,响应时间和恢复

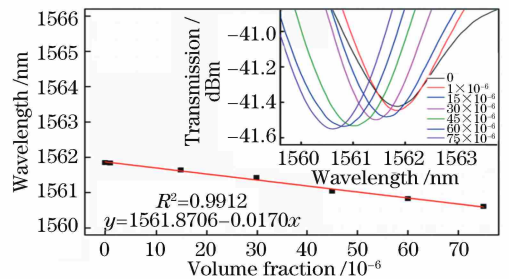
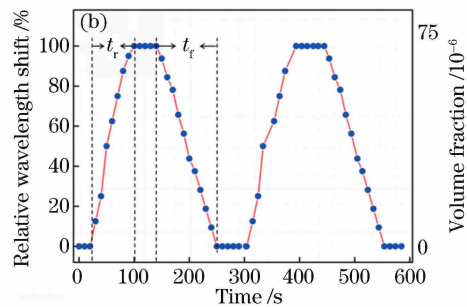


图 5 不同体积分数的 CO 气体的光谱响应和偏移量的线性拟合图

Fig. 5 Spectra response of sensor in various volume fractions of carbon monoxide and fitting line of wavelength shift



时间分别约为 80 s 和 110 s,CO 浓度与偏移之间存在良好的线性关系和选择性。该传感器的制作成本低,结构简单,容易制作,对不同环境的 CO 气体浓度测量具有潜在应用价值。

参 考 文 献

[1] Wanna Y, Srisukhumbowornchai N, Tuantranont A, et al. The effect of carbon nanotube dispersion on CO gas sensing characteristics of polyaniline gas sensor [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, 6(12): 3893-3896.

[2] Russell P S J. Photonic-crystal fibers[J]. Journal of Lightwave Technology, 2006, 24(12): 4729-4749.

- [3] Choi H Y, Park K S, Park S J, *et al.* Miniature fiber-optic high temperature sensor based on a hybrid structured Fabry-Perot interferometer [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(21): 2455-2457.
- [4] Duan D W, Zhu T, Rao Y J, *et al.* A miniature extrinsic Fabry - Perot interferometer strain sensor based on hollow-core photonic crystal fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(1): 17-20.
段德稳, 朱涛, 饶云江, 等. 基于空芯光子晶体光纤的微小型非本征光纤法布里-珀罗干涉应变传感器 [J]. *光学学报*, 2008, 28(1): 17-20.
- [5] Wong W C, Chan C C, Chen L H, *et al.* Highly sensitive miniature photonic crystal fiber refractive index sensor based on mode field excitation [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(9): 1731-1733.
- [6] Mathew J, Semenova Y, Farrell G. Effect of coating thickness on the sensitivity of a humidity sensor based on an Agarose coated photonic crystal fiber interferometer [J]. *Optics Express*, 2013, 21(5): 6313-6320.
- [7] Ji Y S, Fu G W, Fu X H, *et al.* Sensing characteristics of Mach-Zehnder interferometer based on the fused tapered photonic crystal fiber sensor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(10): 1006005.
纪玉申, 付广伟, 付兴虎, 等. 熔融拉锥型光子晶体光纤马赫-曾德尔干涉仪传感特性 [J]. *光学学报*, 2013, 33(10): 1006005.
- [8] Fu X H, Xie H Y, Zhu H B, *et al.* Experimental research of curvature sensor based on tapered photonic crystal fiber Mach-Zehnder interferometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0506002.
付兴虎, 谢海洋, 朱洪彬, 等. 基于锥形光子晶体光纤马赫-曾德尔干涉的曲率传感器实验研究 [J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0506002.
- [9] Feng X, Feng W L, Tao C Y, *et al.* Hydrogen sulfide gas sensor based on graphene-coated tapered photonic crystal fiber interferometer [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 540-545.
- [10] Feng X, Yang X Z, Huang G J, *et al.* Hydrogen sulfide gas sensor based on Cu ion-deposited graphene-coated tapered photonic crystal fiber [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(9): 0923002.
冯序, 杨晓占, 黄国家, 等. 基于铜离子沉积石墨烯涂层锥形光子晶体光纤的硫化氢传感器 [J]. *光子学报*, 2017, 46(9): 0923002.
- [11] Villatoro J, Finazzi V, Minkovich V P, *et al.* Temperature-insensitive photonic crystal fiber interferometer for absolute strain sensing [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(9): 091109.
- [12] Niu L, Zhao C L, Gong H P, *et al.* Curvature sensor based on two cascading abrupt-tapers modal interferometer in single mode fiber [J]. *Optics Communications*, 2014, 333: 11-15.
- [13] Jha R, Villatoro J, Badenes G, *et al.* Refractometry based on a photonic crystal fiber interferometer [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(5): 617-619.
- [14] Yablon A D, Bise R T. Low-loss high-strength microstructured fiber fusion splices using GRIN fiber lenses [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2005, 17(1): 118-120.
- [15] Xiao L M, Demokan M S, Jin W, *et al.* Fusion splicing photonic crystal fibers and conventional single-mode fibers: microhole collapse effect [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2007, 25(11): 3563-3574.
- [16] Barrera D, Villatoro J, Finazzi P, *et al.* Low-loss photonic crystal fiber interferometers for sensor networks [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2010, 28(24): 3542-3547.
- [17] Golczak S, Kancierzewska A, Fahlman M, *et al.* Comparative XPS surface study of polyaniline thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(39): 2234-2239.