

铜沉积二硫化钨膜包覆薄芯光纤气体传感器的设计与应用

邓大申¹, 秦祥², 黄国家³, 冯文林¹

¹重庆理工大学理学院, 重庆 400054;

²重庆理工大学电气与电子工程学院, 重庆 400054;

³广州特种承压设备检测研究院, 广东 广州 510663

摘要 提出了一种基于铜沉积二硫化钨膜包覆薄芯光纤的马赫-曾德尔干涉型气体传感器。将标准单模光纤与薄芯光纤熔接形成纤芯失配型气体传感器, 借由外表面沉积铜的二硫化钨敏感膜对硫化氢气体的吸附, 将气体的浓度与光谱偏移关联起来, 从而达到检测低浓度硫化氢气体的目的。研究表明, 该传感器对硫化氢气体的检测灵敏度为 29.3 pm, 且在硫化氢气体体积分数为 $0 \sim 6 \times 10^{-5}$ 的范围内显示出良好的线性关系和选择性。该传感器结构简单、灵敏度高、制备容易, 特别适用于硫化氢气体的低浓度在线监测。

关键词 光纤光学; 马赫-曾德尔干涉仪; 铜; 二硫化钨; 硫化氢

中图分类号 TN201; TN202

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201737.1106002

Design and Application of Copper Deposited Tungsten Disulfide Film Coated Thin-Core Optical Fiber Gas Sensor

Deng Dashen¹, Qin Xiang², Huang Guojia³, Feng Wenlin¹

¹School of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

²School of Electrical and Electronic Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

³Guangzhou Institute of Special Pressure Equipment Inspection and Research, Guangzhou, Guangdong 510663, China

Abstract A gas sensor based on the Mach-Zehnder interferometer with copper-deposited tungsten disulfide coated thin-core fiber is proposed. The fiber-core mismatch-type gas sensor is formed by fusion of standard single-mode fiber and thin-core fiber. The relation between the gas concentration and the spectral shift is established by the adsorption of the copper-deposited tungsten disulfide film to the hydrogen sulfide gas. Therefore, the detection of the hydrogen sulfide gas with lower concentration can be achieved. The experimental results show that the detection sensitivity of the hydrogen sulfide gas is 29.3 pm and the sensor has a good linearity and selectivity within the gas volume fraction range of $0 \sim 6 \times 10^{-5}$. The sensor is especially suitable for online monitoring of hydrogen sulfide gas with low concentration for the advantages of simple structure, high sensitivity and easy to manufacture.

Key words fiber optics; Mach-Zehnder interferometer; copper; tungsten disulfide; hydrogen sulfide

OCIS codes 060.2370; 070.4790; 260.3160

1 引 言

硫化氢作为易致人死亡的有毒气体, 其危害程度仅次于剧毒氰化物。硫化氢除了威胁人类的生命安全之外, 还会对环境造成严重污染, 对金属设备产生严重腐蚀^[1-2]。硫化氢气体具有窒息性、刺激性和无色等性

收稿日期: 2017-05-15; **收到修改稿日期:** 2017-06-19

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)、重庆市及重庆理工大学研究生创新项目(CYS16215, YCX2016213)

作者简介: 邓大申(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事光纤传感方面的研究。E-mail: 2295343212@qq.com

导师简介: 冯文林(1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事光学敏感材料与光纤传感方面的研究。

E-mail: wenlinfeng@126.com(通信联系人)

质。在低浓度硫化氢气体环境中,硫化氢对呼吸道及眼部的局部刺激作用明显,严重时损坏中枢神经系统使人产生窒息^[3]。为了保障人员安全,避免发生硫化氢中毒事件,必须采取有效的防护措施与处置方法,因此对硫化氢气体进行低浓度的检测与监控十分重要^[4-5]。

光纤传感技术作为一种有广泛应用前景的高新技术,在信息传递中具有有一些优异特性,如光纤传输信息时耗能小,便于远距离遥测等。此外,光纤性能稳定,不受电磁场干扰,能够在诸多恶劣条件下保持稳定,如高温、低温、高压以及腐蚀环境等,因此光纤传感器从研发问世至今,具备新思路、新结构以及新工艺的光纤传感器被不断地成功研发出来^[6-18]。

本文的薄芯光纤(TCF)马赫-曾德尔干涉仪是在标准单模光纤(SMF)端面熔接一小段薄芯光纤制备而成。通过在薄芯光纤外表面涂覆一层铜沉积二硫化钨敏感膜从而使干涉仪对硫化氢气体敏感,建立了干涉谱的波长移动与气体浓度的关系。该传感器具有体积小、重量轻、制备容易、灵敏度高等优点,适用于不同环境的硫化氢气体在线监测。

2 基本原理

基于铜沉积二硫化钨薄膜覆盖薄芯光纤马赫-曾德尔干涉传感装置如图 1 所示。将中间薄芯光纤区域作为干涉传感区域。接入放大自发辐射(ASE)光源端的单模光纤中的光束在与薄芯光纤熔接处发生散射:一部分散射至薄芯光纤的包层传感区中,以包层模式传输的光定义为信号臂;另一部分传播至薄芯光纤的芯层,以纤芯模式传输的光定义为参考臂。由于薄芯光纤的纤芯直径比单模光纤的纤芯直径小,所以有部分光从芯层传输至包层,使干涉传感区域内的光能量逐渐增强。当两种模式的光传输到薄芯光纤尾端与另一端单模光纤的熔接处时,以包层模式传输的光与以纤芯模式传输的光发生干涉,并由光谱分析仪(OSA)获取干涉光信息。干涉光强及其中心波长可表示为^[9-12]

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi, \quad (1)$$

$$\varphi = 2\pi(n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{cladding}})L/\lambda_m = 2\pi\Delta n_{\text{eff}}L/\lambda_m, \quad (2)$$

式中 I 为总输出光强; I_1 和 I_2 分别为纤芯模式和干涉传感包层区中传输的光强; φ 为相位差; λ_m 为 m 级干涉的中心波长; L 为发生干涉的长度,即薄芯光纤的长度; Δn_{eff} 为薄芯光纤纤芯折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{core}}$ 和干涉传感包层区域有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cladding}}$ 的差值。

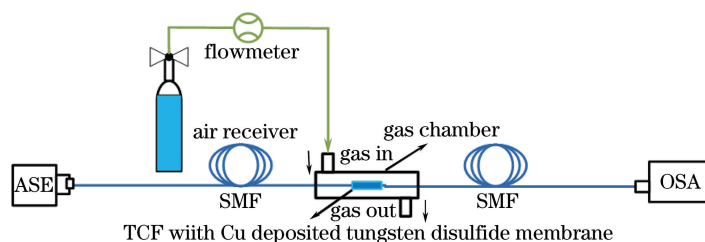


图 1 光纤气体传感装置示意图

Fig. 1 Schematic of optical fiber gas sensor

沉积铜的二硫化钨敏感膜吸附气体分子能改变薄芯光纤包层的有效折射率,但因纤芯的折射率不变,致使包层和纤芯的折射率差值发生改变。有效折射率的变化使波长发生的漂移量可表示为

$$\Delta\lambda_m = (\Delta n_{\text{eff}} + \Delta n)L/m - \Delta n_{\text{eff}}L/m = \Delta nL/m, \quad (3)$$

式中 $\Delta\lambda_m$ 为第 m 阶干涉条纹中心波长漂移量, Δn 为包层有效折射率变化引起的折射率差值的变化量。由(3)式可知,波长漂移量分别受到干涉长度 L 和折射率差值 Δn 的影响。保持干涉长度 L 不变,干涉条纹中心波长的漂移量随着包层有效折射率的变化而线性变化。故利用搭建的传感器可检测第 m 阶干涉条纹中心波长的漂移量。

3 分析与讨论

3.1 薄芯光纤马赫-曾德尔气体传感器的制作

实验中采用的薄芯光纤(Nufern-460)包层直径为 $125 \mu\text{m}$,纤芯约为 $3 \mu\text{m}$,将薄芯光纤与单模光纤对接

耦合,采用光纤熔接机(古河,S178C)得到初始的薄芯光纤干涉仪,选取 92 mm 薄芯光纤作为敏感涂覆元件。将 0.3 g 二硫化钨粉末在 40 mL 的异丙醇中分散,采用磁力搅拌器搅拌约 30 min,使二硫化钨充分在异丙醇中分散得到较高浓度的二硫化钨分散液。将剥除后的光纤浸入到二硫化钨的分散液中,沉积涂覆 0.5 h,之后在管式马弗炉中通氮气保护加热至 400 °C,恒温 5 h,通氮气速率为 100 mL/min。首次在光纤表面成膜后,在二硫化钨分散液中加入 2 mL 纯度为 99.9% 的纳米铜溶液,超声 30 min,并浸涂 0.5 h,再在管式炉中加热至 200 °C,恒温 5 h,得到完整的铜离子沉积二硫化钨膜包覆的薄芯光纤。

从图 2(a)的扫描电镜(SEM)图可知,光纤外表面铜沉积二硫化钨膜的表面为多褶皱的不规则形貌,这种形貌具有较大比表面积,有利于气体分子的吸附。从图 2(b)的 X 射线表面能谱(EDX)图可知,表面膜材料中含有 W、S 和 Cu 元素,而 Si 和 O 则为光纤衬底材料 SiO_2 中的成分,这些与实验中所用原材料的成分一致。

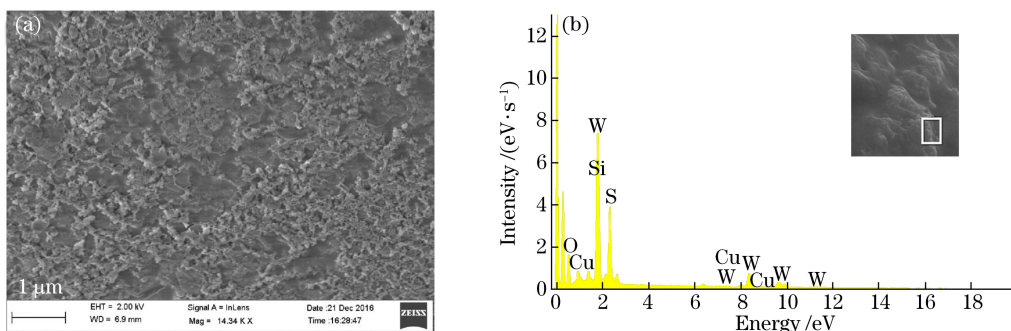


图 2 (a)光纤外表面镀铜二硫化钨膜扫描电镜图;(b)敏感膜表面能谱图

Fig. 2 (a) SEM image of the side surface of the thin-core fiber coated with Cu-deposited WS_2 film;
(b) EDX image for Cu-deposited WS_2 -coated fiber

将设计的光纤气体传感系统,对不同浓度硫化氢气体进行测量,其测量光谱如图 3 所示。选取 3 dB 带宽约为 2 nm 的波谷在 1556.6 nm 的波峰进行观测,观察不同浓度硫化氢气体的频移。

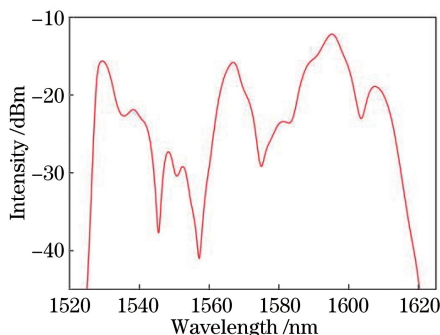


图 3 铜沉积二硫化钨膜包覆薄芯光纤透射谱图

Fig. 3 Transmission spectrum of the thin-core fiber coated with Cu-deposited WS_2 film

3.2 测试结果分析

实验中将硫化氢通入到实验装置中,通过硫化氢浓度标定器确定其浓度,并检测波峰的蓝移。如图 4 所示,实验装置的干涉传感区域吸附了硫化氢气体分子,增加了包层的有效折射率,使纤芯与包层的折射率差值变小,从而使得中心波长发生了蓝移,与基本原理中的(2)式和(3)式的分析结论相一致。对硫化氢气体体积分数为 $0 \sim 6 \times 10^{-5}$ 时波峰的偏移量进行线性拟合,如图 5(a)所示,发现对应的偏移量有很高的线性拟合度 $R^2 = 0.96431$,其灵敏度为 29.3 pm。图 5(b)为硫化氢传感器的响应-恢复曲线,实验结果表明响应时间 t_r 约为 51 s,恢复时间 t_f 约为 62 s。图 6 为该装置的气体选择性图,相比相同浓度氧气、氮气以及二氧化碳,该装置对硫化氢有很高的选择性。由于硫化氢气体分子是极性分子,所以相对于氧气、氮气、二氧化碳这些非极性分子,二硫化钨敏感膜对硫化氢气体分子的吸附能力更强,且由于硫化氢为还原性气体,二硫化钨表面沉积的 Cu 对硫化氢气体分子具有催化吸附的效果,因此实验结果表明该装置对硫化氢气体具有较高的选择性^[14]。

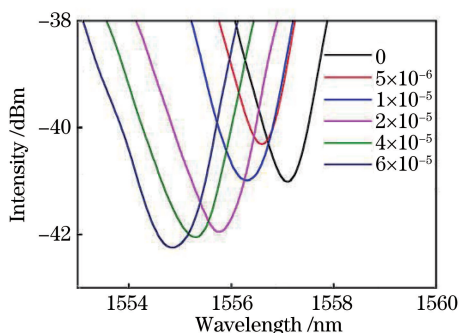


图 4 不同体积分数的硫化氢气体检测波长偏移图

Fig. 4 Spectral response of the sensor in various volume fractions of hydrogen sulfide

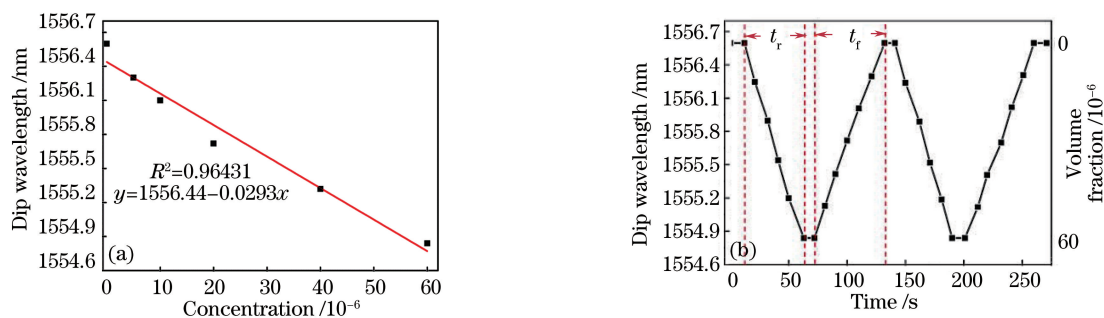


图 5 (a) 偏移量拟合曲线; (b) 硫化氢传感器的响应-恢复曲线

Fig. 5 (a) Fitted line of the wavelength shift; (b) dynamic response of the hydrogen sulfide sensor

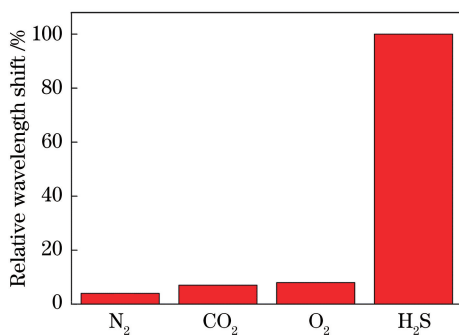


图 6 N_2 、 CO_2 、 O_2 和 H_2S 气体的选择性

Fig. 6 Selectivity for nitrogen, carbon dioxide, oxygen and hydrogen sulfide

4 结 论

利用光纤错位熔接技术,构建和设计了一种基于铜沉积二硫化钨薄膜覆盖马赫-曾德尔干涉型薄芯光纤的气体传感器。该传感器利用光纤包层外所镀的敏感薄膜吸附不同气体,改变包层的有效折射率,从而使干涉谱发生频移,达到检测气体浓度的目的。对硫化氢气体浓度测量的结果表明:在硫化氢气体体积分数为 $0 \sim 6 \times 10^{-5}$ 的范围内,随着硫化氢浓度的增大,该传感器的光谱呈现蓝移现象,其灵敏度为 29.3 pm ,响应时间和恢复时间分别约为 51 s 和 62 s ,具有很好的线性度和选择性。其频谱偏移现象及其选择性与文中理论部分的分析结果相一致。与光纤光栅传感器以及其他结构的马赫-曾德尔传感器相比,该传感器具有制作成本低、结构简单、灵敏度高和选择性好的优点。该测试系统目前只能在单一的空间中进行气体传感测试,下一步工作有望建立多个类似测试系统,制作出可测量多个空间气体浓度的分布式气体传感器并推广其应用。

参 考 文 献

[1] 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.
- [2] Reiffenstein R J, Hulbert W C, Roth S H. Toxicology of hydrogen sulfide[J]. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 1992, 32(1): 109-134.
- [3] Liang Qirong. Occupational acute hydrogen sulfide poisoning treatment status quo[J]. *Occupation and Health*, 2013, 29(14): 1808-1810.
梁启荣. 职业性急性硫化氢中毒救治现状[J]. *职业与健康*, 2013, 29(14): 1808-1810.
- [4] Abu-Hani A F S, Mahmoud S T, Awwad F, *et al.* Design, fabrication, and characterization of portable gas sensors based on spinel ferrite nanoparticles embedded in organic membranes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 1179-1187.
- [5] Inyawilert K, Wisitorsaat A, Tuantranont A, *et al.* Ultra-sensitive and highly selective H₂S sensors based on FSP-made Rh-substituted SnO₂ sensing films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 1141-1152.
- [6] Jung Y, Lee S, Lee B H, *et al.* Ultracompact in-line broadband Mach-Zehnder interferometer using a composite leaky hollow-optical-fiber waveguide[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(24): 2934-2936.
- [7] Rong Q, Sun H, Qiao X, *et al.* A miniature fiber-optic temperature sensor based on a Fabry-Perot interferometer[J]. *Journal of Optics*, 2012, 14(4): 045002.
- [8] Xu L, Jiang L, Wang S, *et al.* High-temperature sensor based on an abrupt-taper Michelson interferometer in single-mode fiber[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(10): 2038-2041.
- [9] Gu B, Yin M J, Zhang A P, *et al.* Low-cost high-performance fiber-optic pH sensor based on thin-core fiber modal interferometer[J]. *Optics Express*, 2009, 17(25): 22296-22302.
- [10] Zhu J J, Zhang A P, Xia T H, *et al.* Fiber-optic high-temperature sensor based on thin-core fiber modal interferometer[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2010, 10(9): 1415-1418.
- [11] Huang X, Li X, Li Y, *et al.* Trace dissolved ammonia sensor based on porous polyelectrolyte membrane-coated thin-core fiber modal interferometer[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226: 7-13.
- [12] Sun M, Xu B, Dong X Y, *et al.* Optical fiber strain and temperature sensor based on an in-line Mach-Zehnder interferometer using thin-core fiber[J]. *Optics Communications*, 2012, 285(18): 3721-3725.
- [13] Huang X Y, Li X M, Yang J C, *et al.* An in-line Mach-Zehnder interferometer using thin-core fiber for ammonia gas sensing with high sensitivity[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44994.
- [14] Elyassi B, Al Wahedi Y, Rajabbeigi N, *et al.* A high-performance adsorbent for hydrogen sulfide removal[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 190: 152-155.
- [15] Markov Alexey, Guo Yao, Chang Tianying, *et al.* Application of fiber Bragg gratings in the measurements of acoustic properties of ice[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(11): 1106001.
马科夫·阿列克谢, 郭耀, 常天英, 等. 光纤布拉格光栅在冰声学性能测量中的应用[J]. *光学学报*, 2015, 35(11): 1106001.
- [16] Zheng Xiangliang, Sun Quanshe, Han Zhong, *et al.* Fiber length measurement method based on Sagnac interferometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(1): 0106003.
郑祥亮, 孙权社, 韩忠, 等. 基于 Sagnac 干涉仪的光纤长度测量方法[J]. *光学学报*, 2017, 37(1): 0106003.
- [17] Cheng Jie, Yang Minghong, Wang Min, *et al.* Mach-Zehnder interference hydrogen sensor based on femtosecond laser processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(7): 0706001.
成洁, 杨明红, 王闵, 等. 基于飞秒激光加工的马赫-曾德尔干涉氢气传感器[J]. *光学学报*, 2012, 32(7): 0706001.
- [18] Fu Xinghu, Xie Haiyang, Zhu Hongbin, *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.