

doi:10.3788/gzxb20174609.0923002

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

冯序¹, 杨晓占¹, 黄国家³, 邓大申¹, 秦祥¹, 冯文林^{1,2}

(1 重庆理工大学 理学院 物理与能源系, 重庆 400054)

(2 现代光电检测技术与仪器重庆市重点实验室, 重庆 400054)

(3 广州特种承压设备检测研究院, 广州 510663)

摘 要:提出一种基于铜沉积石墨烯涂层光子晶体光纤马赫-曾德干涉的硫化氢气敏传感器.将 45 mm 光子晶体光纤两端与单模光纤进行拉锥熔接,使得光子晶体光纤的空气孔熔接时形成塌陷层,更好地激发包层模式,形成基于马赫-曾德结构的干涉仪.采用单层石墨烯粉体,加入异丙醇分散液,反复浸涂至光子晶体光纤包层表面形成石墨烯涂层,并沉积铜纳米颗粒,使传感器对硫化氢气体具有高的响应度.实验结果表明,在硫化氢气体浓度为 0~60 ppm 范围内,随着被测气体浓度不断增大,其输出光谱呈现明显蓝移,传感器灵敏度为 0.042 03 nm/ppm,且线性度良好.该传感器成本低、灵敏度高、结构简单,适用于低浓度硫化氢气体的在线监测.

关键词:光纤锥;光子晶体光纤;马赫曾德干涉仪;石墨烯;气体传感器

中图分类号:TN201

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)09-0923002-5

Hydrogen Sulfide Gas Sensor Based on Cu ion-deposited Graphene-coated Tapered Photonic Crystal Fiber

FENG Xu¹, YANG Xiao-zhan¹, HUANG Guo-jia³, DENG Da-shen¹, QIN Xiang¹, FENG Wen-lin^{1,2}

(1 School of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

(2 Chongqing Key Laboratory of Modern Photoelectric Detection Technology and Instrument, Chongqing 400054, China)

(3 Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663, China)

Abstract: A hydrogen sulfide gas sensor based on Cu-deposited graphene-coated tapered Photonic Crystal Fiber (PCF) Mach-Zehnder Interferometer (MZI) was proposed and fabricated. The PCF-MZI was formed by fusion splicing a PCF with length of 45 mm which was sandwiched between two Single-Mode Fibers (SMF), and the air holes of PCF in the splicing regions were fully collapsed, and then it could motivate the cladding modes better. Using isopropanol as dispersion agent, the monolayer powders of graphene were added in the solution and fully dispersed, and then the PCF was dip-coated and sintered repeatedly. Cu-deposited graphene-coated PCF was used to make the sensor produce high sensitivity. The results show that with the increasing concentration of hydrogen sulfide, the output wavelengths appear blue shift, and a high hydrogen sulfide gas sensitivity of 0.042 03 nm/ppm and good linear relationship are obtained within a measurement range from 0 to 60 ppm for hydrogen sulfide gas. The system has the advantages of low cost, high sensitivity and simple structure, especially suitable for low concentration and on-line monitoring of hydrogen sulfide gas.

基金项目:国家自然科学基金(No. 51574054)、重庆市高校创新团队项目(No. CXTDX201601030)、重庆市和重庆理工大学研究生创新项目(Nos. CYS16215, YCX2016213)资助

第一作者:冯序(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为光纤传感与检测.Email: 903694948@qq.com

导师(通讯作者):冯文林(1976-),男,教授,博士,主要研究方向为光电功能材料与器件.Email: wenlinfeng@126.com

收稿日期:2017-03-31; **录用日期:**2017-05-31

<http://www.photon.ac.cn>

Key words: Fiber tapers; Photonic crystal fiber; Mach-Zehnder interference; Graphene; Gas sensor

OCIS Codes: 230.0040; 230.0250; 060.2370; 070.4790; 260.3160

0 引言

硫化氢(H_2S)是一种在自然界广泛存在的有毒有害气体,天然气和石油的燃烧、制药与合成化学纤维等都会产生大量的 H_2S 气体, H_2S 气体所引起的灾害事故在国内外也常有报道^[1-2].目前国外常用的 H_2S 气体检测方法有气相色谱法^[3]、电化学分析法^[4]、传感器法^[5]以及分光光度法^[6]等.光纤马赫-曾德干涉型(Mach-Zehnder interference, MZI)传感器在液体折射率、光压和调制器等方面有诸多应用^[7-10],但目前未见基于光纤马赫-曾德传感器的检测方法对 H_2S 气体进行测试的报道.在气体的检测中,由于气体响应过程主要发生在敏感材料的表面,所以对气敏材料的选取十分重要.石墨烯是碳原子基于 sp^2 杂化组成的六角蜂窝状结构,拥有极大的比表面积、极优的导电率以及极高的光学透射率^[11],因此,在光伏^[12]、生物成像^[13]、光发射二极管及传感器^[14]等领域有巨大的应用价值.

由于 Cu 沉积可增强对 H_2S 气体的吸附性能^[15],本文构建了一种基于铜沉积石墨烯涂层锥形光子晶体光纤(Photonic Crystal Fiber, PCF)的马赫-曾德干涉型气体传感器.该传感器仅需在 PCF 两端熔接普通单模光纤(Single Mode Fiber, SMF)并拉锥即可制得,其纤芯的光可更好地激发到包层,增加传感区的长度,并增大纤芯模式与包层模式的耦合程度,有效地提高传感器的灵敏度,同时该结构对温度灵敏度极低,在测量中能够克服温度交叉敏感问题.

1 基本原理

基于石墨烯纳米涂层锥形 PCF 气体传感器的结构是将一段 PCF 的两端分别与 SMF 进行拉锥熔接制得,如图 1,拥有两个锥形区域,形成 SMF-PCF-SMF 的结构,可看出制作的锥形结构在光纤熔接机监测精度范围内没有观测到熔接损耗.光从输入端单模光纤进入,在经过第一个锥形熔接区域时,一部分光传输至 PCF 包层,以包层模式传输,而另一部分光则继续在 PCF 纤芯中以纤芯模式传输.当到达第二个锥形熔接区域时,PCF 包层中的光会与 PCF 纤芯中以纤芯模式传输的光汇聚发生干涉,同时两束光耦合至 SMF 纤芯继续进行传输,形成马赫-曾德干涉,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 中传输的纤芯的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 为两个锥形熔接区域之间的干涉长度, Δn_{eff} 是光纤纤芯有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cor}}$ 和光纤包层有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cla}}$ 之间的差值,当包层模和纤芯模之间的差值等于 $(2m+1)\pi$ 时,光纤芯层和包层中的光的干涉会导致相消干涉,也就是说,会产生干涉波谷. m 阶干涉波谷可表示为^[16-17]

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

因此, m 阶干涉波谷的波长将随着包层折射率的改变而改变^[19-20],且变化量可表示为

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

PCF 包层的有效折射率会随着外部检测气体浓度的变化而变化,而 PCF 纤芯的有效折射率则保持不变^[18-19].

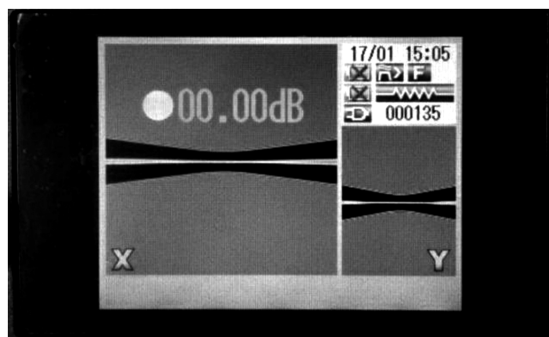


图 1 锥形结构制作示意图

Fig.1 Structure of tapered PCF before coating

2 实验过程与分析

2.1 光纤的拉锥熔接

实验中使用的 PCF 为长飞光纤光缆股份有限公司 (Yangtze Optical Fibre and Cable Joint Stock Limited Company, YOFC) 全内反射型 PCF, 其包层直径为 $125\mu\text{m}$, 具有多层空气孔, 呈六边形结构排列。拉锥熔接机为古河 S178C 光纤熔接机; 光源为康冠 ASE 宽带光源; 光谱分析仪使用的是横河 AQ6370D 型光谱分析仪。传感器制备过程中采用的是手动设置拉锥熔接程序, 用自动拉锥熔接的方式对 SMF 和 PCF 进行熔接, 程序中首次放电开始强度 +100, 首次放电结束强度 +100, 再次放电开始强度 +100, 再次放电结束强度 +100, 清洁放电时间 +200 ms, 预熔时间 +160 ms, 首次放电时间 +1 000 ms, 再次放电时间 +2 000 ms, 此时 PCF 和 SMF 溶解点完全塌陷, 从而能更好地激发包层模式。

2.2 基于 Cu 沉积石墨烯纳米涂层的制作

石墨烯涂层的制作方法是, 将单层石墨烯片用玛瑙研磨锅充分研磨 2 h 后加入到 50 mL 的异丙醇溶液, 异丙醇拥有分散作用, 使得单层石墨烯可以在其中均匀分散, 再将制作的锥形 PCF 放入其中进行多次浸涂后在真空 80°C 干燥 3 h, 再将 PCF 放置于管式炉, 在氮气 (N_2) 的保护下 300°C 煅烧 2 h, 从而使石墨烯稳定地吸附在光纤表面, 并将异丙醇充分挥发。

石墨烯在光纤包层外部成膜后, 将 Cu 纳米颗粒在其外表面沉积, 将镀有石墨烯涂层的 PCF 在直径为 1 ~ 10 nm 的 Cu 纳米颗粒溶液中进行浸涂, 再放入真空干燥箱 80°C 干燥 2 h, 置于管式炉中 300°C 在 N_2 保护下煅烧 3 h。沉积纳米 Cu 颗粒以提高对 H_2S 气体的敏感特性。为进一步确定其元素成分, 其 X 射线能谱分析 (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) 如图 2。从图 2 可知, 测试样品中主要含有碳和铜两种元素。

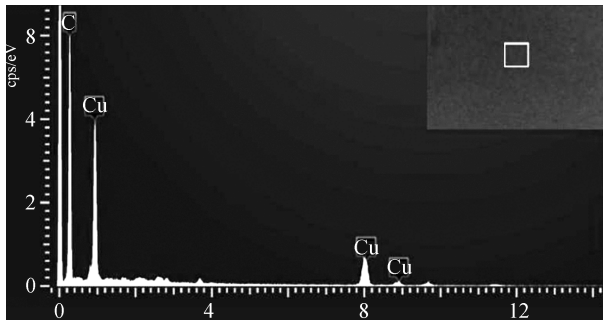


图 2 铜沉积石墨烯涂层光纤表面 EDX 图

Fig.2 Image of EDX for Cu-deposited graphene-coated fiber

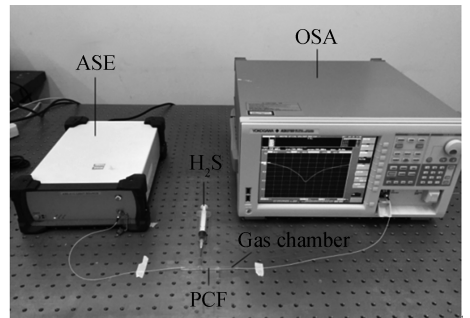


图 3 实验装置图

Fig.3 Schematic diagram of the experimental setup

2.3 气敏传感实验

基于石墨烯 PCF 气敏性能的实验装置如图 3。ASE 为宽带光源, OSA 为光谱分析仪, 其中气室 (Gas chamber) 的设计是四端口的玻璃管, 玻璃管左右两端分别用环氧树脂进行密封处理, 上下两部分分别是所测气体的进出口。实验选择的检测气体为 H_2S , 经过计算并与 N_2 按比例混合, 以制备出不同浓度的 H_2S 气体, 在实验中主要用注射器存放气体并将其通入气室进行测量。制备的马赫-曾德干涉仪在未通气体时的光谱测试结果如图 4。

每间隔一定时间对 Cu 沉积石墨烯涂层锥形 PCF MZI 光谱进行采样, 如图 5, 可以看出所制备的传感器具有良好的稳定性和一致性。

不同浓度待测气体由 N_2 和 H_2S 按体积比混合而成, 分别配制了浓度为 2 ppm、5 ppm、10 ppm、20 ppm、30 ppm、40 ppm、50 ppm 以及 60 ppm 的 H_2S 气体。图 6 为不同浓度 H_2S 气体所对应的输出光谱。由图 6 可见, 在 H_2S 气体浓度 0 ~ 60 ppm 范围内, 随着通入 H_2S 气体浓度的增大, 传感器输出光谱呈现明显蓝移现

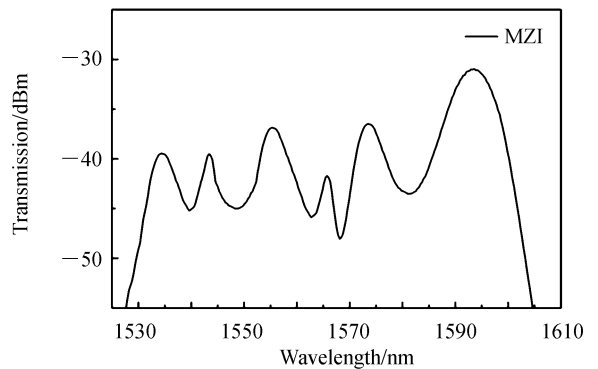


图 4 铜沉积石墨烯涂层锥形 PCF MZI 光谱图

Fig.4 Transmission spectra of the PCF MZI coated with Cu-deposited graphene film

象.其原因在于:当传感器包层上的 Cu 沉积石墨烯纳米涂层与 H_2S 气体发生接触时,由于涂层对 H_2S 气体具有良好的吸附作用,纤芯折射率不变,但是会使得包层折射率有所增加,且随着 H_2S 气体浓度的增加,其折射率差的绝对值也不断减小.因此,由式(3)可知,随着气体浓度的不断增加,该传感器的输出光谱将发生蓝移.实验结果与理论分析具有较好的一致性.

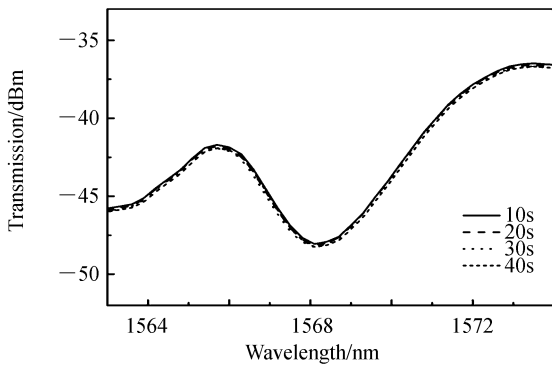


图5 传感器稳定性曲线
Fig.5 Stability curves of the sensor

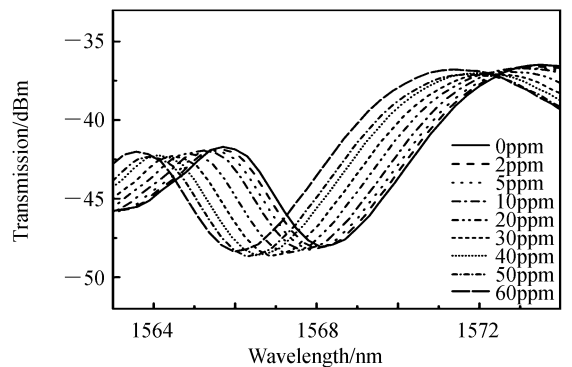


图6 不同浓度 H_2S 所对应的输出光谱
Fig.6 Spectral responses of the PCF-MZI sensor in various concentrations of hydrogen sulfide

如图7,通过实验测量对气敏传感的光谱进行分析,对光谱偏移量进行计算,得到输出光谱在 1567 nm 波长附近偏移量与所测气体浓度的关系,并且线性拟合度良好,线性度值为 0.963 91,该传感器灵敏度为 0.042 03 nm/ppm.在检测过程中通入所测 H_2S 气体时,记录响应时间,测试传感器的响应和恢复时间,由图8可知, H_2S 气体在 0 到 60 ppm 范围内,该传感器的响应时间 t_r 和恢复时间 t_f 分别约为 48 s 和 72 s.

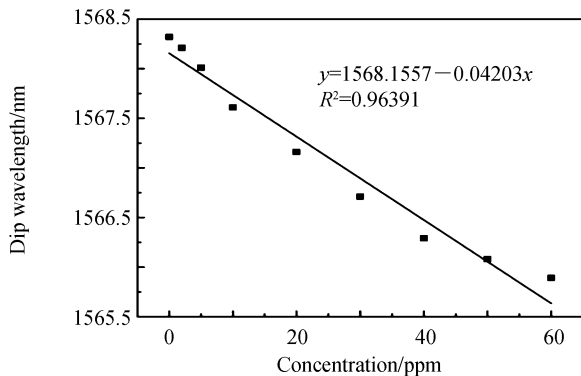


图7 光谱偏移与气体浓度的关系
Fig.7 Wavelength shift upon the concentration of hydrogen sulfide

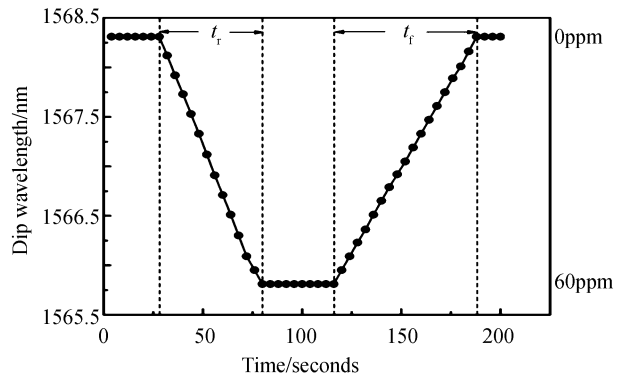


图8 传感器响应-恢复曲线
Fig.8 Dynamic responses of the hydrogen sulfide sensor

3 结论

本文提出了一种 Cu 纳米颗粒沉积石墨烯涂层 PCF 马赫-曾德气体传感器.它是在一段长为 45 mm 的 PCF 两端分别熔接 SMF,并采用熔融拉锥法制得.对传感器进行了气敏性能测试实验.实验结果表明,随着 H_2S 浓度的增大,其传输光谱中心波长呈现蓝移,在 0~60 ppm 的气体浓度变化范围内,传感器灵敏度为 0.042 03 nm/ppm,且具有好的线性度.该传感器具有体积小、重量轻、易于制备、灵敏度高等优点,对不同环境的 H_2S 气体浓度测量有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] ABU-HNI 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 & Actuators B Chemical*, 2017, **241**: 1179-1187.
- [2] CHEN Ming, ZHAO Xiang-yang. Test methods and safety measures of hydrogen sulfide gas[J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2011, **21**(1): 44-46.
陈明, 赵向阳. 硫化氢气体检测方法及安全防范措施[J]. *油气田环境保护*, 2011, **21**(1): 44-46.
- [3] VITVITSKY V, BANERJEE R. Chapter seven- H_2S analysis in biological samples using gas chromatography with sulfur

- chemiluminescence detection[J]. *Methods in Enzymology*, 2015, **554**: 111-123.
- [4] LI G, POLK B J, MEAZELL L A, *et al.* ISE analysis of hydrogen sulfide in cigarette smoke[J]. *Journal of Chemical Education*, 2000, **77**(8): 1049-1052.
- [5] PANDEY S K, KIM K H. A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, **32**(12): 87-99.
- [6] SHYLA B, NAGENDRAPPA G. New spectrophotometric methods for the determinations of hydrogen sulfide present in the samples of lake water, industrial effluents, tender coconut, sugarcane juice and egg[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 2012, **96**(12): 776-783.
- [7] HOU Yu-long, ZHANG Hui-xin, ZHEN Cheng-fang, *et al.* Sensing mechanism of fiber cladding mode frustrated total internal reflection and design of the liquid level probe[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(3): 333-338.
侯钰龙, 张会新, 甄成方, 等. 光纤包层模受抑全内反射传感机制及液位探头设计[J]. *发光学报*, 2015, **36**(3): 333-338.
- [8] ZHAO Jing, LIN Hong-xiang, QIU Tang, *et al.* Light pressure measuring based on device of Mach-Zehnder interference[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(6): 0612002.
赵静, 林鸿湘, 邱棠, 等. 基于马赫曾德干涉光路的光压测量装置设计[J]. *光子学报*, 2016, **45**(6): 0612002.
- [9] WANG Dong, DAI Bo, REN Li-qing, *et al.* A modulation scheme to generate 24-GHz-band millimeter-wave-band ultra-wideband signal by using Mach-Zehnder modulator[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(9): 0906001.
汪东, 戴博, 任栎亲, 等. 基于马赫曾德调制器产生 24GHz 波段超宽带信号毫米波[J]. *光子学报*, 2015, **44**(9): 0906001.
- [10] CHEN Hai-yun, CHEN Cheng, PENG Bao-jin, *et al.* Fourier analysis for fringe signals of fiber grating based on Mach-Zehnder interferometer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(9): 0906002.
陈海云, 陈成, 彭保进, 等. 光纤光栅马赫-曾德干涉仪条纹信号的傅里叶分析[J]. *光子学报*, 2016, **45**(9): 0906002.
- [11] FEI H, YE R, YE G, *et al.* Boron-and nitrogen-doped graphene quantum dots/graphene hybrid nanoplatelets as efficient electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**: 10837-10843.
- [12] ZHU H, LYU F, DU M L, *et al.* Design of two-dimensional, ultrathin MoS₂ nanoplates fabricated within one-dimensional carbon nanofibers with thermosensitive morphology: high-performance electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**: 22126-22137.
- [13] CHEN L, LIU B, ABBAS A N, *et al.* Screw-dislocation-driven growth of two-dimensional few-layer and pyramid-like WSe₂ by sulfur-assisted chemical vapor deposition[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**: 11543-11551.
- [14] ZHOU K G, MAO N N, WANG H X, *et al.* A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**: 10839-10842.
- [15] ELYSSI 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.
- [16] VILLTORO 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.
- [17] NIU L, ZHAO C L, GONG H, *et al.* Curvature sensor based on two cascading abrupt-tapers modal interferometer in single mode fiber[J]. *Optics Communications*, 2014, **333**: 11-15.
- [18] FENG X, FENG W, TAO C, *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.
- [19] JHA R, VILLATORO J, BADENES G, *et al.* Refractometry based on a photonic crystal fiber interferometer[J]. *Optics Letters*, 2009, **34**(5): 617-619.