

氧化石墨烯修饰倾斜光纤光栅 10^{-12} 级重金属离子传感

李醒龙 赵浩宇 武文杰 蒋卫峰 郑加金 张祖兴 余柯涵 韦玮

Graphene oxide modified tilted fiber Bragg grating for 10^{-12} level heavy metal ion sensing

Li Xing-Long Zhao Hao-Yu Wu Wen-Jie Jiang Wei-Feng Zheng Jia-Jin Zhang Zu-Xing Yu Ke-Han Wei Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 050702 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211315

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211315>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于温度的亚稳态氧化石墨烯性能

Temperature-dependent properties of metastable graphene oxide

物理学报. 2019, 68(15): 156501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190670>

基于氧化石墨烯的瓦级调Q锁模Tm: LuAG激光器

Watt-level passively Q-switched mode-locked Tm: LuAG laser with graphene oxide saturable absorber

物理学报. 2019, 68(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182224>

氧化石墨烯褶皱行为与结构的分子模拟研究

Effect of functional groups on crumpling behavior and structure of graphene oxide

物理学报. 2020, 69(19): 193102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200651>

通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备

Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns

物理学报. 2018, 67(6): 066802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172331>

氧化石墨烯的结构稳定性及硝酸催化作用的第一性原理研究

First-principles study on structural stability of graphene oxide and catalytic activity of nitric acid

物理学报. 2019, 68(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304>

硅基材料界面石墨烯片层运动行为及其摩擦特性

Motion behavior of graphene sheets and friction characteristics between the interfaces of silicon-based materials

物理学报. 2021, 70(14): 143101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210088>

氧化石墨烯修饰倾斜光纤光栅 10^{-12} 级重金属离子传感*

李醒龙¹⁾ 赵浩宇¹⁾ 武文杰¹⁾ 蒋卫峰¹⁾ 郑加金^{1)2)†}
张祖兴¹⁾²⁾ 余柯涵^{1)2)‡} 韦玮¹⁾²⁾

1) (南京邮电大学电子与光学工程学院, 南京 210023)

2) (江苏省特种光纤材料与器件制备及应用工程研究中心, 南京 210023)

(2021 年 7 月 16 日收到; 2021 年 12 月 10 日收到修改稿)

设计了一种氧化石墨烯 (GO) 功能化的倾斜光纤光栅 (TFBG) 传感器, 用于检测水溶液中的重金属离子. 通过氧等离子体活化光纤表面, 以及采用 GO 的无水乙醇分散液, 避免了咖啡环效应引起的 GO 的团聚和堆叠, 充分暴露 GO 的表面和羧基. 吸附重金属离子后, GO-TFBG 传感器的透射光谱中的谐振峰发生红移, 这是由 GO 向重金属离子的电子转移导致的有效折射率变化造成的. 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 离子最低检测限可达到 10^{-10} mol/L (ng/L 量级), 相应灵敏度分别为 0.426 dB/(nmol·L⁻¹) 和 0.385 dB/(nmol·L⁻¹) (2.06 和 3.43 dB/(μg·L⁻¹)). 此外, GO-TFBG 传感器具有出色的器件一致性, 5 组传感器的传感性能稳定. 本研究实现了 GO 纳米片在光纤表面的无团聚和均匀成膜, 获得了具有超大表面积的 GO 并充分暴露表面羧基实现对重金属离子的吸附, 利用了 TFBG 不同模式谐振对环境的高度敏感性, 完成了对低浓度重金属离子的高灵敏度、可重复检测. 本研究为提高各种类型的基于二维材料的传感器性能提供了参考.

关键词: 倾斜光纤布拉格光栅, 氧化石墨烯, 重金属离子, 表面能

PACS: 07.07.Df, 42.81.-i, 42.25.Hz, 42.87.-d

DOI: 10.7498/aps.71.20211315

1 引言

工业生产排放的重金属离子严重威胁环境和人类健康. 铅、镉、汞等重金属离子及其化合物均被我国列入有毒有害污染物名录. 因此, 需要一种高灵敏度、低检测限和高响应速度的传感器, 对水源中的重金属离子进行实时、原位的检测. 已有多种技术用于污染物种类和浓度的检测, 包括能够实现实时原位检测的电化学传感^[1,2]、比色检测法^[3], 以及具有高灵敏度、低检测限的电感耦合等离子体质谱法^[4]、高效液相色谱法^[5]和原子光谱吸收法^[6]等. 然而在复杂环境下对痕量重金属离子的实时、

原位检测仍然是一项挑战.

光纤凭借体积小、耐腐蚀、灵敏度高、抗电磁辐射、可远程监测等优点, 在传感领域有广阔的应用前景^[7]. 在微纳光纤表面修饰带有含氧官能团的螯合剂 (如乙二醇四乙酸、D-青霉胺), 可对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 离子实现 μg/L 级别的检测^[8]. 最近, Cai 等^[9]报道了一种高灵敏度的表面等离子共振 (SPR) 光纤光栅传感器, 在栅区修饰不动杆菌, 细菌表面的含氧官能团对 Cd^{2+} 离子的检测限接近 μg/L. 近年来, 二维纳米材料 (如二硫化钼、黑磷等) 也被大量地用于光纤传感器的研究. 2018 年, Chen 团队^[10]首次报道了黑磷功能化的光纤传感器, 该传感器通过原位层叠修饰技术, 对倾斜光栅

* 国家自然科学基金 (批准号: 62075100, 91950105) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengjj@njupt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: kehanyu@njupt.edu.cn

的栅区进行改性,借助黑磷对光的调制性和倾斜光栅独特的光学结构,对 Pb^{2+} 离子的理论检测为 $0.25 \mu\text{g/L}$,灵敏度可达到 $0.5 \times 10^{-3} \text{ dB}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$.

在上述文章提到的诸多结构中,采用模式耦合实现传感的微纳光纤及光纤光栅传感器成为研究的热门领域,其中倾斜光纤光栅具有良好的机械强度,在复杂环境中仍可保持结构的稳定性. 倾斜光纤光栅 (TFBG) 中传输的包层模与满足相位匹配关系的纤芯模耦合会产生谐振^[11]. 谐振峰的位置及强度会受到诸如温度、应力以及折射率等环境因素的影响,具有较高的敏感度,因此 TFBG 在传感领域已有较多的应用^[9,10,12,13]. 在化学传感中,往往需要在 TFBG 表面负载不同的材料或探针分子以实现不同物质的检测^[9,10],氧化石墨烯 (GO) 作为石墨烯的一种衍生物,拥有超大的比表面积和丰富的表面基团,是一种十分理想的传感材料,已有用用于检测湿度的 GO-TFBG 传感器^[14,15],而 GO 的表面基团还可以吸附不同种类的重金属离子,是一种理想的重金属离子传感材料^[16,17],并且已有用用于检测 Ni^{2+} 离子的 GO-MTLPG (microtapered long-period fiber grating) 传感器,检测限可达到 $0.27 \mu\text{g/L}$ ^[18]. 但是,以往的研究揭示,尺寸相差悬殊的 GO 纳米片在成膜时会倾向于堆叠^[19],且 GO 表面的大量含氧官能团使其表现为亲水性,在使用 GO 的水性 (或含水) 分散液制备薄膜 (滴铸、旋涂、喷涂等) 时,GO 纳米片在干燥的过程中由于水的表面张力容易形成咖啡环,褶皱或团聚无法避免,部分活性基团无法暴露于环境,影响羧基与重金属离子的结合,进而会降低 GO 的敏感性. 另外,这种不可控的堆叠和团聚带有随机性,会降低器件与器件之间的一致性,严重影响测试结果的可靠性.

鉴于此,本文通过在 TFBG 的栅区表面进行无团聚的 GO 涂敷,制作了一种可用于水中的痕量重金属离子检测的氧化石墨烯修饰 TFBG (GO-TFBG) 传感器. 首先通过恰当的表面能匹配,以无水乙醇 (低表面能) 作为 GO (高表面能) 的分散剂,将后者滴涂并干燥在氧等离子体活化的石英光纤表面 (高表面能),这就避免了 GO 的团聚,也减少了褶皱. 重金属 Cd^{2+} , Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 离子与 GO 表面结合引起有效折射率变化,从而使 TFBG 透射光谱中的谐振峰发生移动,实现了对重金属 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 离子的 ng/L 量级的痕量检测. 相应的灵敏度分别为可达 0.426 和 $0.385 \text{ dB}/(\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1})$

(2.06 和 $3.43 \text{ dB}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$). 另外,由于 GO 薄膜组装的均匀性和重复性得到改善,器件之间的性能一致性也非常出色.

2 GO-TFBG 的传感原理及实验

2.1 TFBG

光纤光栅是纤芯折射率在轴向上被周期性调制的光纤,其特征为窄带滤波,即满足波长条件的光被反射,其余波长的光透射. 调制区域与光纤轴向呈一定夹角时,即为 TFBG,如图 1 所示. 小角度的倾斜光纤光栅中光的传播模式,主要包括前向纤芯模与反向纤芯模的耦合、前向纤芯模与反向包层模的耦合、以及前向纤芯模与少量辐射模的耦合. 其中,包层模的有效折射率会受周围折射率的影响,这种变化在透射光谱中表现为谐振峰的移动. TFBG 中纤芯模与包层模的谐振波长 λ_m^{cl} 为^[11]

$$\lambda_m^{\text{cl}} = (n_{01} + n_m^{\text{cl}}) \Lambda / \cos \theta, \quad (1)$$

其中, Λ 为光栅周期, θ 为光栅的倾斜角度, n_{01} 和 n_m^{cl} 分别表示纤芯模和第 m 阶包层模的有效折射率,其中周围环境折射率的变化会对 n_m^{cl} 造成影响. 纤芯模有效折射率及光栅周期不随环境折射率的改变而变化,因此当外界环境折射率变化 Δn 时,第 m 阶包层模的谐振波长变化为

$$\Delta \lambda_m^{\text{cl}} = \frac{\Lambda}{\cos \theta} \frac{\partial n_m^{\text{cl}}}{\partial n} \Delta n. \quad (2)$$

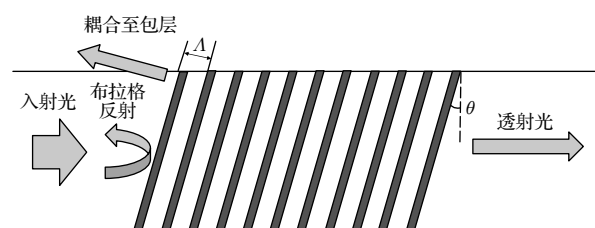


图 1 TFBG 示意图

Fig. 1. Schematics of a TFBG.

2.2 GO-TFBG 的制备

采用低表面张力的无水乙醇作为溶剂,配置浓度为 0.1 mg/mL 的 GO 乙醇分散液. GO 溶胶购自苏州碳丰科技,将其在无水乙醇中稀释 100 倍:首先将 1 mL 浓度为 10 mg/mL 的 GO 凝胶超声分散于 9 mL 无水乙醇,再次取 1 mL 上述分散液超声分散于 9 mL 无水乙醇,得到浓度为 0.1 mg/mL

的 GO 乙醇分散液. 为了获得尺寸相对均匀的 GO 纳米片, 首先对其低速离心 (1000 r/min, 2 min) 后取上清液, 重复 3 次, 将分散液中的大片 GO 及固体杂质去除; 再对其高速离心 (12000 r/min, 15 min) 取底部沉淀, 重复 2 次后去除上清液中的小尺寸 GO, 在固体沉淀物中可获得尺寸相对均匀的 GO 纳米片. 重新分散到无水乙醇中时, 分散液中几乎不含水.

用氧等离子体 (100 W, 13.56 MHz, 7 min) 处理热氧化的 Si/SiO₂ 衬底, 增大其表面能, 使乙醇能够平铺于表面. 取 30 μ L 的 GO 分散液滴在 Si/SiO₂ 片表面, 常温自然干燥. 通过原子力显微镜 (AFM, 飞时曼 FM-Nanoview 1000 AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 观测其表面形貌.

使用倾斜角为 8°, 栅区长度 1 cm 且布拉格共振波长位于 1560 nm 的 TFBG. 首先使用与上文相同的氧等离子体工艺对 TFBG 的栅区进行处理; 然后将光纤插入盛有 GO 乙醇分散液的毛细管中浸泡 10 min. 取出后在 40 °C 下真空干燥 2 h 后, GO 可平整地涂敷在光纤表面.

实验采用 pH = 7 的磷酸盐缓冲溶液配置不同浓度的 PbCl₂, CdCl₂, CuCl₂ 待测溶液, 这样保证了传感器探测的仅是重金属离子浓度的变化, 而非溶液 pH 的变化. 在图 2 所示的传感平台中, 将 TFBG 的栅区悬空于载玻片上, 测试时将待测溶液滴在栅区表面, 栅区将被液滴完全浸没. 测试前先使用 1 mL 缓冲液对栅区冲洗 2 次, 待输出光谱稳定后, 去除缓冲液并滴加 0.5 mL 待测液, 5 min 后记录透射光谱. 按上述步骤, 从低浓度到高浓度完成溶液的检测.

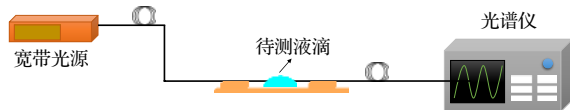


图 2 传感实验平台

Fig. 2. Platform for sensing experiments.

3 结果与讨论

湿法涂敷 GO 薄膜, 通常采用乙醇作为 GO 的分散剂 [20,21]. 如若不留意乙醇中所含的水分, 一般会导致 GO 的团聚. 原因是水滴干燥时发生的“咖啡环”效应. 首先, 水的表面张力较大, 容易在

衬底表面形成液滴. 即使含少量水的乙醇, 蒸发后也会残余水滴. 根据 Deegan 等 [22] 的研究, “咖啡环”形成的主要原因是, 液滴蒸发引起的液体对流将固体物质输送至固-液-汽边界. 接下来, 系统为了降低自由能会尽力维持 GO/水的界面面积 (GO 表面亲水), 水滴在蒸发时体积缩小, 结果就是 GO 发生褶皱或团聚 [23,24]. 少量褶皱对传感的影响相对较小, 而不同片层的团聚会导致边缘存在的羧基被包裹在团聚体的内部, 严重影响传感性能. 针对以上原因, 本文通过氧等离子体活化衬底表面, 使其表面能增大, 改善浸润性, 并结合使用表面张力较小的无水乙醇. GO 的无水乙醇分散液会在衬底表面完全展平, 不会形成液滴, 也就没有“咖啡环”效应. 乙醇蒸发时, 体系为了降低自由能, 会形成尽可能大的 GO/衬底界面面积, 这样 GO 就能平铺在衬底上, 如图 3 所示. 在 AFM 下可观测到平坦光滑的 GO 片层, 仅有有限的堆叠, 并没有发生团聚, 如图 4(a) 所示. 而用 GO 的水基分散液制备的薄膜呈现出相当多的褶皱, 如图 4(b) 所示. 即便使用浓度很低的 GO 的水基分散液制膜, 在 SEM 中也能观察到“咖啡环” (图 4(c)) 和该效应引起的 GO 片局部团聚 (图 4(d)). 对 TFBG 栅区修饰 GO 后, 在光学显微镜下与裸光纤 (图 5(a)) 对比, 可观察到 GO 已成功贴附在光纤的表面, 如图 5(b) 所示. 在 SEM 下可以清楚地看到 GO 片除了有少量褶皱, 并没有显著的团聚, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示.

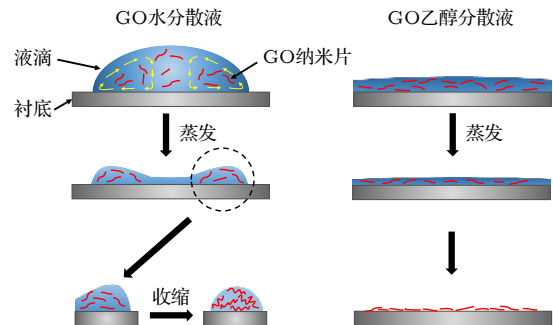


图 3 GO 水分散液及 GO 乙醇分散液在衬底上的干燥过程

Fig. 3. Drying process of GO aqueous dispersion and GO ethanol dispersion on the substrate.

在传感实验中, 光由放大自发辐射光源 (amplified spontaneous emission, ASE) 宽带光源 (浩源光电, HY-ASE-C-13-G-M-FA) 发射, 在 TFBG 中前向纤芯模与各阶反向包层模发生谐振, 多个谐振峰组成的光学频率梳被光谱仪 (YOKOGAWA,

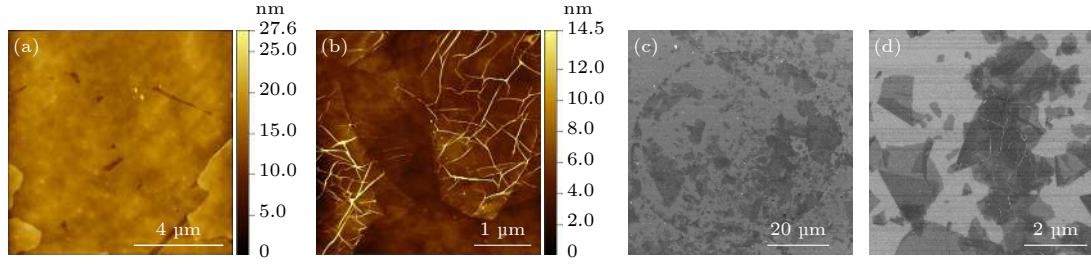


图 4 (a) GO 乙醇分散液和 (b) 水基分散液湿法制备薄膜的 AFM 图像; (c), (d) 水基分散液制备薄膜的 SEM 图像

Fig. 4. AFM images of the film prepared by (a) GO ethanol dispersion and (b) water-based dispersion; (c), (d) SEM images of the film prepared by the water-based dispersion.

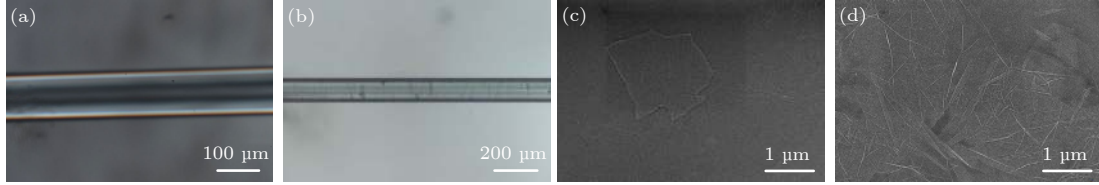


图 5 (a) GO 涂敷前和 (b) GO 涂敷后 TFBG 栅区表面的光学显微镜图像; (c), (d) GO 涂敷后栅区表面的 SEM 图像

Fig. 5. Optical microscope image of the surface of the TFBG grid area (a) before and (b) after GO coating; (c), (d) SEM images of the surface of the grid area after GO coating.

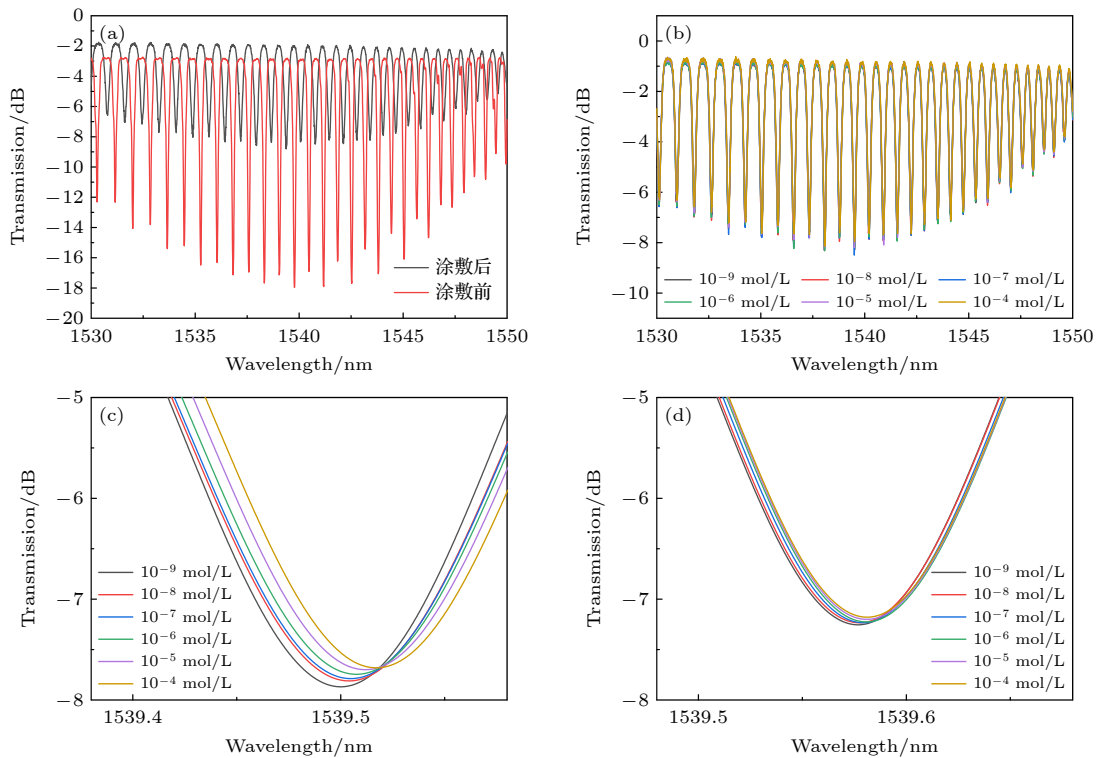


图 6 (a) GO 涂敷前后透射光谱的对比; (b) 不同浓度 Cd^{2+} 离子环境下 GO-TFBG 的透射光谱; (c) 1539.5 nm 附近谐振峰对 Cd^{2+} 离子的响应; (d) 使用含水的 GO 乙醇分散液成膜的 GO-TFBG 传感响应

Fig. 6. (a) Comparison of transmission spectrum before and after GO coating; (b) transmission spectra of GO-TFBG under different concentrations of Cd^{2+} ; (c) response of the resonance peak near 1539.5 nm to Cd^{2+} ; (d) sensor response of GO-TFBG film formed using aqueous GO ethanol dispersion.

AQ6375) 记录. 图 6(a) 为 GO 涂敷前后透射光谱的对比图, 由于高折射率的 GO 负载在栅区的表面后改变了光纤的边界条件, 部分光泄露到 GO 中使透

射光谱中观测到的包层模耦合强度降低^[25], 图 6(b) 记录了滴加不同浓度 CdCl_2 溶液后 TFBG 的透射光谱. 由于 1539.5 nm 附近谐振峰的模式耦合最

强, 有利于精确测量, 因此研究中选择了此处的强度响应, 放大图像如图 6(c) 所示. 可以发现, 随着 CdCl_2 浓度的升高, 谐振峰发生红移. 这是因为 GO 纳米片中的羧基与 Cd^{2+} 离子结合后折射率增加, 根据 (2) 式 TFBG 的谐振波长随环境折射率增大而增加. GO 薄膜的轻微褶皱不会减少裸露在溶液中的羧基总数, 因此对传感影响较小. 而使用含少量水的乙醇作为溶剂进行实验的结果如图 6(d) 所示, 由于片层的堆叠和团聚, 并不能使羧基充分暴露在外界环境中, 导致传感性能相对较差.

GO-TFBG 对 PbCl_2 和 CuCl_2 的检测结果显示如图 7 所示, 与 CdCl_2 的结果类似. 但是 GO-TFBG 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 离子有相近的敏感性, 而对 Cu^{2+} 离子的响应较小. 这是由于当 GO 吸附重金属离子时, 重金属离子作为电子受体, GO 上的电子会向被吸附的金属阳离子转移 [26], 此时 GO 的费米能级下移, GO 的电导率和折射率增大. 最终在实验中体现为谐振峰的变化. 不同元素的电负性不同, 得电子的能力有所差异: Pauling scale 的电负性顺序为 $\text{Pb}(2.2) > \text{Cu}(1.9) > \text{Cd}(1.7)$. 因此理论上 GO-TFBG 的探测灵敏度排序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. 考虑到 GO 对不同重金属离子的吸附能力的差异很大, 如 $\text{pH} = 5$ 时, GO 对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 离子的最大吸附量分别为 294, 345, 530, 1119 mg/g [27]. 当 GO-TFBG 接触被测溶液时, Pb^{2+} 离子会有最大量的吸附, 对 GO 折射率的改变也最明显, Cd^{2+} , Cu^{2+} 离子的响应最弱. 这与我们的实验结果一致. 因此, GO 的羧基对重金属离子具有一定的选择性, 与离子对应元素的电负性和吸附量都有关. 同时也表明在 $\text{pH}=7$ 的环境下, GO 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 离子的响应比 Cu^{2+} 离子更好 [27].

为了分析 GO-TFBG 传感器对三种离子的最低检测限和灵敏度, 并验证结果的可靠性, 使用去离子水和无水乙醇将光纤表面的 GO 擦洗干净后, 再采用相同的涂敷方式在同一 TFBG 光纤表面重新负载 GO 薄膜进行实验. 该程序重复了 5 次, 得到了比较一致的结果. 图 8 给出了平均相对透射光强随浓度的变化趋势 (相对透射光强变化定义为: 测试某浓度溶液与测试空白缓冲溶液的光强之差), 结果显示了较好的测试稳定性. 这是因为在 GO 成膜过程中一定程度避免了随机的团聚和堆叠, 使每次实验结果表现出良好的一致性. 当离子浓度从 10^{-13} mol/L 增加到 10^{-4} mol/L 时, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 离子

在 TFBG 表面的结合导致的光强变化分别为 0.927 和 1.147 dB, 而对 Cu^{2+} 离子的强度响应仅 0.319 dB.

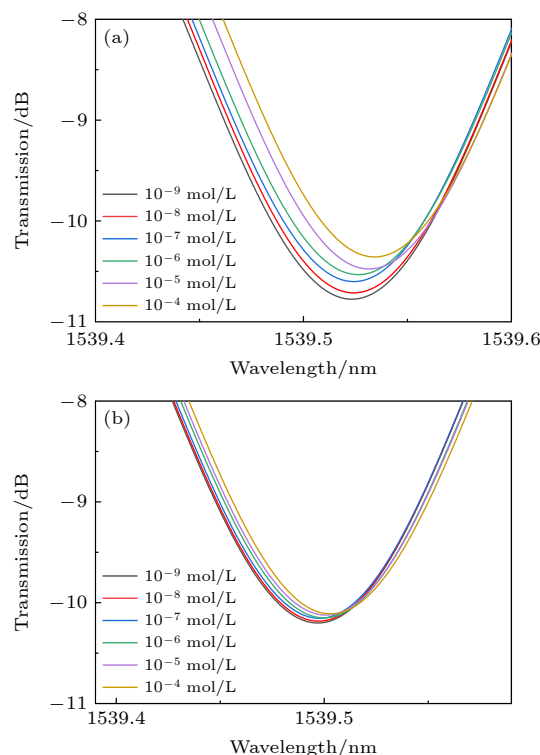


图 7 GO-TFBG 对不同浓度 (a) Pb^{2+} 离子和 (b) Cu^{2+} 离子的响应

Fig. 7. Responses of GO-TFBG to different concentrations of (a) Pb^{2+} and (b) Cu^{2+} .

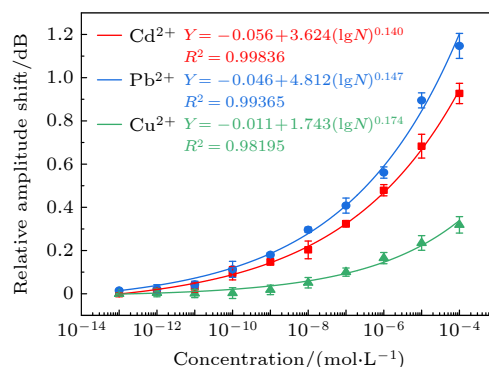


图 8 1539.46 nm 处光强对不同浓度重金属离子的响应 (误差分析来源于 5 次 GO 涂敷-测试-擦除-涂敷循环)

Fig. 8. Response of light intensity at 1539.46 nm to different concentrations of heavy metal ions. The error analysis is derived from five GO coating-test-wipe-coating cycles.

传感器的检测限定义为对空白样品响应信号的 3 倍标准偏差 (0.02259 dB) 所对应的浓度. 计算可得出 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 离子的理论检测限分别为 0.13 和 0.16 nmol/L (即 27 ng/L 和 18 ng/L), 对应的灵敏度分别可达到 0.426 和 0.385 $\text{dB}/(\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1})$.

表 1 不同重金属离子传感器的性能比较
Table 1. Performance comparison of different heavy metal ion sensors.

传感结构	方法	离子	灵敏度		检测限	
			$\text{dB}/(\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{dB}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
本工作	模式耦合	Pb^{2+}	0.426	2.06	0.13	0.027
		Cd^{2+}	0.385	3.43	0.16	0.018
		Cu^{2+}	0.019	0.03	1.19	0.076
FET ^[32]	电化学	Pb^{2+}			6.274	1.3
TFBG ^[13]	SPR	Pb^{2+}	1.335×10^{-3}	6.443×10^{-3}	8.56×10^{-3}	1.774×10^{-3}
TFBG ^[9]	SPR	Cd^{2+}			8.897	1
拉锥光纤 ^[33]	干涉	Pb^{2+}			24.131	5
TFBG ^[10]	模式耦合	Pb^{2+}	1.036×10^{-4}	0.5×10^{-3}	1.207	0.25
TFBG ^[12]	SPR	Pb^{2+}			0.1	0.021

检测限远低于世界卫生组织对于饮用水中重金属离子含量的指导值 (Pb^{2+} : 10 $\mu\text{g}/\text{L}$, Cd^{2+} : 3 $\mu\text{g}/\text{L}$)^[28]. 随着离子浓度的增加, 传感器的灵敏度逐渐降低. GO 可以通过库仑静电作用和络合作用吸附溶液中的重金属离子, 在偏酸性 ($\text{pH} < 5$) 条件下, 由于 GO 表面羧基的弱电离, 此时主要通过库仑引力吸附带正电荷的重金属离子; 当 $\text{pH} > 5$ 时, 羧基的强电离促进了 GO 与重金属离子之间配位键的形成, 此时络合作用占主导地位^[27,29]. 此外, 溶液中重金属离子通过库仑作用吸附在 GO 表面后, GO 表面的电负性减弱, 会降低对更高浓度离子的吸附能力; 而随着离子浓度的增加, GO 表面羧基逐渐饱和, 同样会使传感器的灵敏度降低. 当溶液维持在 $\text{pH} = 7$ 时, 固-液界面形成类似双电层的结构^[30]. 羧基优先与溶液中带正电的重金属离子络合, 并在 GO-溶液界面形成内亥姆霍兹层, 而其余阳离子受非特异性的长程库仑力作用积累在稍远离界面的外亥姆霍兹层. 随着羧基与重金属离子的配位结合, GO 表面的电负性逐渐降低, 同时对阳离子的库仑引力减弱. 本文中, 络合作用主导了吸附过程, 灵敏度的降低是由羧基的逐渐饱和导致的.

表 1 比较了本文与已报道的不同结构重金属离子传感器的性能. GO-TFBG 的结构相对简单, 改进的 GO 涂敷方式充分利用了 GO 的物理化学性质. 相比电学传感器, 敏感材料不局限于导电材料, 因此保留了 GO 上的多数含氧官能团. 本文优化的 GO 涂敷, 使二维纳米片更加平坦, 发挥出 GO 本身的优良物理/化学吸附特性, 可用的羧基数量更多; 尺寸均匀的纳米片不仅有助于减少纳米片的堆叠, 还提高了传感器的灵敏度. 但本文所设计的

传感器仍有不足之处, 所涂敷的 GO 并未完全覆盖整个栅区, 且仍有少量堆叠, 理论上栅区被单层 GO 完整包覆时会表现出更好的性能. 真实的污水中含有多种金属离子, 不同金属离子在 GO 表面存在竞争性吸附. 吸附能力与离子的亲合性有关, 不同金属离子对 GO 的亲性和顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ^[27,29], 亲性和更强的重金属离子仍会优先吸附在 GO 表面. 当污水中同时存在 Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 离子时, 对 Pb^{2+} 离子 (电负性最强) 的响应是最强的; 而当同时存在 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子时, 响应则可能主要来自 Cu^{2+} 离子. 因此, 离子特异性检测的方便途径可能还是用探针分子来修饰 GO. 此外, 由于重金属离子在羧基上的附着较为牢固, 在一般的水相环境中难以解吸. 若希望实现器件的重复利用, 可以在酸性环境中进行处理使重金属离子与 GO 解离, 从而实现使传感器的重复使用^[31].

4 结 论

综上所述, 本文采用了一种 GO 增敏的 TFBG 重金属离子传感器, 利用 GO 表面的羧基与重金属离子的络合作用实现了对 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} 离子的检测. 通过恰当的表面能匹配, 实现 GO 薄膜的平整、无团聚, 从而增大了 GO 表面羧基的可及性, 提高了传感的检测限和灵敏度, 同时避免团聚和堆叠带来的随机性, 保证了器件之间性能的一致性. 对不同离子的检测结果表明, GO-TFBG 对 Cu^{2+} 离子的响应相对较弱, 而对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 离子的检测限均可达 10^{-10} mol/L (ng/L 量级), 相应的灵敏度分别为 0.426 和 0.385 $\text{dB}/(\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1})$

(2.06 和 3.43 dB/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)). 优化 GO 成膜后的 GO-TFBG 传感器表现了出色的器件间一致性, 5 组器件的性能十分稳定. 本研究的结果说明, 改善敏感物质 (GO) 的组装方式, 可以有效地提高传感器的灵敏度、降低检测限、实现优异的器件一致性, 对其他基于二维材料的传感器研究是有用的参考.

参考文献

- [1] Cui L, Wu J, Ju H 2015 *Biosens. Bioelectron.* **63** 276
- [2] Bansod B, Kumar T, Thakur R, Rana S, Singh I 2017 *Biosens. Bioelectron.* **94** 443
- [3] Zhang H, Faye D, Lefèvre J P, Delaire J A, Leray I 2013 *Microchem. J.* **106** 167
- [4] Moo J G, Khezri B, Webster R D, Pumera M 2014 *Chemphyschem* **15** 2922
- [5] Mei M, Pang J, Huang X, Luo Q 2019 *Anal. Chim. Acta* **1090** 82
- [6] Chen L, Wang Z, Pei J, Huang X 2020 *Anal. Chim. Acta* **92** 2251
- [7] Lou J, Wang Y, Tong L 2014 *Sensors* **14** 5823
- [8] Ji W B, Yap S H K, Panwar N, Zhang L L, Lin B, Yong K T, Tjin S C, Ng W J, Majid M B A 2016 *Sens. Actuators, B* **237** 142
- [9] Cai S, Pan H, Gonzalez-Vila A, Guo T, Gillan D C, Wattiez R, Caucheteur C 2020 *Opt. Express* **28** 19740
- [10] Liu C, Sun Z, Zhang L, Lv J, Yu X F, Zhang L, Chen X 2018 *Sens. Actuators, B* **257** 1093
- [11] Albert J, Shao L Y, Caucheteur C 2013 *Laser Photonics Rev.* **7** 83
- [12] Si Y, Lao J, Zhang X, Liu Y, Cai S, Gonzalez-Vila A, Li K, Huang Y, Yuan Y, Caucheteur C, Guo T 2019 *J. Light Technol.* **37** 3495
- [13] Wang F, Zhang Y, Lu M, Du Y, Chen M, Meng S, Ji W, Sun C, Peng W 2021 *Sens. Actuators, B* **337** 129816
- [14] Chiu Y D, Wu C W, Chiang C C 2017 *Sensors* **17** 2129
- [15] Wang Y Q, Shen C Y, Lou W M, Shentu F Y, Zhong C, Dong X Y, Tong L M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 031107
- [16] Peng W, Li H, Liu Y, Song S 2017 *J. Mol. Liq.* **230** 496
- [17] Shivananju B N, Yu W, Liu Y, Zhang Y, Lin B, Li S, Bao Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1603918
- [18] Wang R, Ren Z, Kong D, Wu H, Hu B, He Z 2020 *Appl. Phys. Express* **13** 067001
- [19] Cote L J, Kim F, Huang J X 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 1043
- [20] Zhang J L, Fu H W, Ding J J, Zhang M, Zhu Y 2017 *Appl. Opt.* **56** 8828
- [21] Kumar S, Singh R, Zhu G, Yang Q S, Zhang X, Cheng S, Zhang B Y, Kaushik B K, Liu F Z 2020 *IEEE Trans. Nanobiosci.* **19** 173
- [22] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A 1997 *Nature* **389** 827
- [23] Park S H, Kim H K, Yoon S B, Lee C W, Ahn D, Lee S I, Roh K C, Kim K B 2015 *Chem. Mater.* **27** 457
- [24] Parviz D, Metzler S D, Das S, Irin F, Green M J 2015 *Small* **11** 2661
- [25] Jiang B Q, Lu X, Gan X T, Qi M, Wang Y D, Han L, Mao D, Zhang W D, Ren Z Y, Zhao J L 2015 *Opt. Lett.* **40** 3994
- [26] Liu F, Ha H D, Han D J, Seo T S 2013 *Small* **9** 3410
- [27] Sitko R, Turek E, Zawisza B, Malicka E, Talik E, Heimann J, Gagor A, Feist B, Wrzalik R 2013 *Dalton Trans.* **42** 5682
- [28] World Health Organization https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf?sequence=1 [2011-3-21]
- [29] Gong X, Bi Y, Zhao Y, Liu G, Teoh W Y 2014 *RSC Adv.* **4** 24653
- [30] Bard A J, Faulkner L R 2001 *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (New York: Wiley) pp8–12
- [31] Wang H, Yuan X Z, Wu Y, Huang H J, Zeng G M, Liu Y, Wang X L, Lin N B, Qi Y 2013 *Appl. Surf. Sci.* **279** 432
- [32] Sui X, Pu H, Maity A, Chang J, Jin B, Lu G, Wang Y, Ren R, Mao S, Chen J 2020 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9** 115012
- [33] Yap S H K, Chien Y H, Tan R, Bin Shaik Alauddin A R, Ji W B, Tjin S C, Yong K T 2018 *ACS Sens.* **3** 2506

Graphene oxide modified tilted fiber Bragg grating for 10^{-12} level heavy metal ion sensing*

Li Xing-Long¹⁾ Zhao Hao-Yu¹⁾ Wu Wen-Jie¹⁾ Jiang Wei-Feng¹⁾
 Zheng Jia-Jin^{1)2)†} Zhang Zu-Xing¹⁾²⁾ Yu Ke-Han^{1)2)‡} Wei Wei¹⁾²⁾

1) (*College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

2) (*Jiangsu Provincial Engineering Research Center for Fabrication and Application of Special Optical Fiber Materials and Devices, Nanjing 210023, China*)

(Received 16 July 2021; revised manuscript received 10 December 2021)

Abstract

Graphene oxide (GO) is an ideal label-free sensing material with its super large specific surface area and abundant surface functional groups. Considering its insulating characteristic, the GO is suitable for optics-based heavy metal ion sensing. However, given the large surface tension of water and the hydrophilicity of GO, the agglomeration or wrinkles of GO nanosheets is usually inevitable during coating with aqueous dispersion. This reduces the accessible surface area and surface functional groups of GO, thereby degrading the sensing performance. Here, an ultra-sensitive GO functionalized tilted fiber Bragg grating (TFBG) sensor is designed to detect heavy metal ions in aqueous solutions. Firstly, a strategy of free energy manipulation is employed to avoid the wrinkles and agglomeration of GO nanosheets. In the scenario of aqueous dispersion, the GO nanosheets will wrinkle as the water droplets evaporate and shrink. In contrast, using the lower-surface-tension ethanol as the dispersant and a high-surface-energy substrate processed by oxygen plasma, the dispersion will evenly spread on the substrate instead of forming droplets. When ethanol evaporates, GO nanosheets are attached to the substrate in largest possible area to reduce the free energy of the system, by which a GO film without agglomeration or wrinkles can be obtained. Secondly, the intrinsic sensitivity of TFBG is conducive to the detection of heavy metal ions in water. Mode interference occurs between the cladding mode and the core mode in the TFBG, and the wavelength and intensity of the interference are highly sensitive to the surrounding temperature, stress, and refractive index. Combining the above characteristics, the GO functionalized TFBG is highly sensitive to Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} ions in water. These heavy metal ions are adsorbed by the GO, and thus causing the effective refractive index to increase. The results show that the adsorption of heavy metal ions makes the interference peaks red-shifted in the transmission spectrum. The lowest detection limit for Pb^{2+} and Cd^{2+} can reach 10^{-10} mol/L (ng/L level), and the corresponding sensitivities are 0.426 and 0.385 dB/(nmol·L⁻¹) (2.06 and 3.43 dB/(μg·L⁻¹)), respectively. These superior sensing performances benefit from the high specific surface area and accessible carbonyl groups of the unfolded GO, and also rely on the excellent intrinsic sensitivity of TFBG. The GO functionalized TFBG sensor has a promising potential application in environment monitoring.

Keywords: titled fiber Bragg grating, graphene oxide, heavy metal ions, surface energy

PACS: 07.07.Df, 42.81.-i, 42.25.Hz, 42.87.-d

DOI: 10.7498/aps.71.20211315

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62075100, 91950105).

† Corresponding author. E-mail: zhengjj@njupt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: kehanyu@njupt.edu.cn