



纳米氧化锌功能化的SPR传感器及其对甲醛气体的检测

曾宁, 杜圆圆, 魏月月, 刘博文*

兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

*联系人, E-mail: lbw@lzu.edu.cn

收稿日期: 2023-01-10; 接受日期: 2023-03-23; 网络出版日期: 2023-10-24

国家自然科学基金(编号: 21804061, 22074056, T2222001)资助项目

摘要 基于表面等离子激元共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)条件(共振波长、共振角等)对表面折射率极度敏感的特性而发展的SPR折射率(Refractive Index, RI)传感器被广泛地用于物理、化学、生物医学等领域。但是, 传感的对象主要局限在溶液体系, 以气体为传感对象的工作却比较少。引起这种局限性的原因包括: (1) 气体的浓度等参数的变化对传感器表面折射率的影响小, 急需灵敏度更高的传感芯片; (2) 除了高性能的芯片以外, 气体传感还需要稳定结合一套气体流通装置; (3) 对气体的特异性检测还要求对传感芯片的表面进行功能性修饰。为了实现基于SPR对甲醛气体的稳定、高灵敏的特异性传感, 我们设计了一种以氧化锌纳米颗粒为功能性识别层的SPR折射率光流控传感系统。该系统由自制的周期性表面等离子激元阵列来提供超灵敏的SPR传感, 在其表面修饰氧化锌纳米颗粒以后, 再进一步与气体传输装置紧密封接。原位、实时的甲醛气体传感结果表明, 该系统可以并首次实现了通过SPR光谱峰位置的移动对甲醛气体的传感检测; 氧化锌纳米颗粒作为功能性识别层, 不仅有效地改善了传感器对甲醛气体的特异性检测, 还将传感的灵敏度提高了3倍。

关键词 表面等离子激元共振, SPR折射率传感器, 氧化锌纳米颗粒, 甲醛气体的检测

PACS: 07.07.Df, 42.40.Eq, 52.40.Db, 78.20.Ci, 81.16.Nd

1 引言

甲醛是一种用途广泛的化工产品, 涉及人类生产生活的各方面。作为世界卫生组织认定的一类致癌物, 长期接触甲醛会对人体造成不可逆转的伤害。因此, 检测、监测环境中的甲醛对人类的健康安全有着重大的意义。检测甲醛的常用方法有分光光度法、高

效液相色谱法、气相色谱法、电化学传感法等^[1]。但是, 上述检测方法需要在实验室条件下进行分析, 且测定时间冗长, 不能够满足日益增长的对甲醛的实时监测和快速检测的需求。

表面等离子激元共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)折射率传感器是基于表面等离子激元共振波长、共振角以及共振强度等共振条件对折射率变化的响应

引用格式: 曾宁, 杜圆圆, 魏月月, 等. 纳米氧化锌功能化的SPR传感器及其对甲醛气体的检测. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2023, 53: 114210
Zeng N, Du Y Y, Wei Y Y, et al. SPR sensor functionalized with zinc oxide and its detection of gaseous formaldehyde (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2023, 53: 114210, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0010

为基本工作原理的光学传感器. SPR是金属纳米结构表面的自由电子与入射光相互作用产生的集体振荡, 进而实现突破光学衍射极限的现象. 伴随着SPR发生, 在金属纳米结构表面形成的数十万倍的电磁场增强^[2], 放大了SPR的共振对金属结构表面折射率的变化灵敏度($\text{sensitivity} = \Delta\lambda/\Delta n$)^[3]. 相比于局域的表面等离子体模式(Localized SPR, LSPR), 传播模式表面等离子体共振(Propagating Surface Plasmon Polariton, PSP)拥有更窄的半峰宽(Full Width at Half Maxima, FWHM), 因此能提供更高的检测FOM值(Figure of Merit = $\text{sensitivity}/\text{FWHM}$). 事实上, 基于棱镜与金膜组合的SPP耦合模式早已用于商品化的SPR传感器. 这种传感器对于只关注应用和检测体系的用户而言是很好的选择, 但却难以进一步提升传感器自身的性能. 另一种激发SPP的途径是基于金属纳米光栅对入射光的耦合. 相比于棱镜耦合, 光栅拥有更小的体积, 更适合小型化传感器的研制. 更重要的是, 通过对光栅的形貌和材料等结构参数的设计可以实现对光栅上SPR模式的调控, 进而实现对传感器灵敏度和FOM值的提升. 近年来, 不断有新的工作证明贵金属纳米孔、纳米柱等二维表面等离子体阵列具有更优异的传感性能^[4-12]. 例如Shen等人^[9]基于金纳米阵列上单个金蘑菇结构局域表面等离子体模式与周期性的模式之间所形成的法诺型(Fano-type)杂化模式获得了在近红外波段($\sim 1200 \text{ nm}$)分别高达 $980 \text{ nm}/\text{RIU}$ 和 108 RIU^{-1} 的灵敏度和FOM值. 除了在二维表面等离子体阵列上构筑杂化模式以外, 在多模式中筛选半峰宽更窄的模式也是一个提升灵敏度和FOM值的有效途径^[13]. 此外, Liu等人^[5]在2018年报道了一种通过调控表面等离子体阵列上结构单元的尺寸来抑制SPP模式散射损耗的策略, 在实验上实现了可见波段平均 5 nm , 最小仅有 3 nm 的极小FWHM, 也因此获得了灵敏度和FOM值高达 $5833 \text{ nm}/\text{RIU}$ 和 730 RIU^{-1} 的SPR传感器. 大量的研究表明, 基于周期性表面等离子体阵列的SPR折射率传感器在性能提升和传感仪器小型化的研究和应用中发挥着重要的作用^[6,11,14].

高的灵敏度和FOM值为SPR折射率传感器在实际中发挥作用奠定了重要的基础. 但是在实际应用中, 根据不同的检测需求还需要对传感器的表面进行功能性修饰, 同时还需要设计和制备针对特定传感体系的传输系统. 光流控(Optofluidics)^[15]为SPR传感器的实际应用提供了很好的策略: 通过将传感芯片与微流控系

统稳定结合就能实现对待分析传感对象的原位、动态的分析. 例如Haticce课题组^[16]为了研究细胞在特定刺激下的分泌物, 将一个拥有细胞培养功能、抗原特异性吸附功能以及细胞分泌物传输功能的微流控通道与二维金纳米孔阵列紧密键合, 实现了对淋巴瘤细胞的分泌物白细胞介素-2的传感检测. 相比于溶液体系, 以气体为传感对象的研究却相对稀少. 这是因为进行气体实验相比于溶液体系, 需要更加严苛的实验条件, 气体分子更加容易扩散, 然而SPR传感器的活性区域却局限在SPR结构的表面最多 100 nm 的范围以内, 因此需要发展对气体的富集特别是特异性捕获的功能层. 此外, 气体浓度的改变所引起的折射率的变化更小, 这就要求SPR传感器必须具有更高的灵敏度, 因此需要发展性能更加优异的传感芯片. 为了解决特异性捕获的问题, 许多研究报道了在传感器的表面制备一层气敏材料(金属氧化物、石墨烯、分子印迹层和有机化合物等).

研究以往已经报道的基于SPR折射率的气体传感器的工作, 我们发现: (1) 研究者们针对不同的传感气体发展出了有针对性的分子捕获层^[17-29]. 例如, 采用 SnO_2 分子层来捕获 NH_3 ^[21]; 采用多层碳纳米管吸附 H_2S 气体^[28]以及使用聚四氟乙烯涂层富集 H_2 气体^[29]等. 这些研究为发展更多特异性的功能性捕获层提供了思路. (2) 绝大多数的传感器的实验研究都集中在基于棱镜耦合模式和光纤耦合模式传感研究中(见补充材料表S1). 由于这两类传感器自身性能的局限, 无法获得高灵敏的气体传感. (3) 基于周期性表面等离子体阵列的SPR气体传感器的报道除了三篇理论研究工作^[25,26,30]以外, 实验研究工作仅有一篇. 该工作是在2016年Della Giustina等人^[31]以表面等离子体光栅作为传感芯片, 以修饰在传感芯片上的四甲基氧硅烷凝胶分子印迹层作为捕获TNT气体的功能层, 并通过SPP共振角的变化($\Delta\theta$)来传感TNT浓度的改变(Δppb). 这是第一个基于表面等离子体阵列的气体传感器, 并证明了其良好的传感性能. 但是, 该工作也存在着分子印迹层制备方法复杂以及分子印迹层的厚度造成的传感灵敏度降低的缺点. 此外, 伴随SPR共振角度变化的同时, SPR的峰形和强度均发生了变化, 这就为准确测量共振角度的变化带来了障碍.

到目前为止, 基于SPR折射率传感器对甲醛气体检测的研究仅有Hong课题组^[32,33]在2019和2022年的

两篇工作. 在2019年的工作中, 作者以聚氮丙环(PEI)为捕获甲醛的功能层; 发展到2022年, 作者采用自组装单层膜(SAM)中的氨基($-\text{NH}_2$)配体来特异性识别甲醛. 但是上述两种功能性分子层的制备方法均比较复杂, 而且厚度大于500 nm的功能层在很大程度上抑制了传感器的性能. 此外, 两个工作传感甲醛的机制均基于棱镜耦合模式所形成的SPP的强度变化. 而在上述传感体系中, 引起SPP共振强度变化的因素较多, 且共振强度的变化同时伴随着SPP峰形的变化, 因此很难准确指认强度变化(ΔR)是单一由气体浓度的改变所引起. 同时, 该工作也进一步说明在SPR的甲醛气体传感的研究中急需高灵敏的传感芯片.

为了实现基于SPR传感器对甲醛气体的高灵敏的检测, 我们设计了一种基于超低损耗的表面等离激元阵列的光流控气体传感器. 基于实验室自行搭建的紫外全息光刻系统, 通过设计和优化周期性表面等离激元阵列的形貌, 我们获得了一种可见光波段半峰宽仅有5 nm的传感芯片. 在标准的甘油溶液体系的研究中, 我们证明了该传感器的灵敏度为506 nm/RIU, FOM值为120 RIU $^{-1}$. 在验证了传感芯片具有优异性能的基础上, 我们采用氧化锌纳米颗粒作为甲醛气体的功能性捕获层对芯片表面进行了修饰. 由于氧化锌纳米颗粒不仅结构组成简单而且具有较大的比表面积、较高的激子结合能(60 meV)和优良的化学物理稳定性等优势, 因此在光催化^[34]、太阳能电池、气体传感器^[35]等方面都有非常广泛的应用. 特别是, Seiyama等人^[36]在1962年就发现将ZnO放置在不同的气体中时, ZnO材料的电阻会发生变化, 因此引起了科学家对氧化锌纳米颗粒作为气敏材料的广泛研究和应用, 包括基于金掺杂的氧化锌纳米棒的电阻式甲醛气体传感器^[37]以及基于Al, Ca掺杂的氧化锌纳米颗粒的甲醛气体电导传感器^[38]等电学传感器. 我们首次将氧化锌纳米颗粒修饰到了自制的高性能SPR传感芯片表面, 用于特异性甲醛气体的检测. 进一步, 我们将氧化锌纳米颗粒功能化后的SPR传感复合芯片与自行设计的气体传输和流通装置相结合, 获得了一套能够在室温下原位检测的高灵敏度的甲醛气体传感器. 研究结果证明氧化锌纳米颗粒的加入可以实现对甲醛的特异性吸附, 使得传感器对甲醛气体的检测灵敏度提高至原来的3倍, 达到12.9 nm/(mg cm $^{-3}$). 基于我们目前检索到的研究成果, 这项工作不仅是首个报道的基于周期性阵列的SPR甲

醛气体传感器, 还在国际上首次实现了通过检测SPR峰位置的移动来准确地传感甲醛气体. 此外, 我们给出了一种简单可行的气体流通装置的制备方法, 大大简化了传感器的体积, 能够便携地在日常生活场景中实现对甲醛气体的实时、原位检测.

2 结果与讨论

2.1 传感器设计的示意图

我们所提出的SPR传感器如图1(a)所示. 首先使用紫外全息光刻技术和真空金属沉积技术在玻璃衬底上制备周期为560 nm的六边形金纳米阵列. 我们选用商品化的粒径大约为500 nm氧化锌纳米颗粒, 并将其均匀地涂覆在金纳米阵列的表面. 由于氧化锌纳米颗粒的加入, SPR阵列表面的环境折射率增大, SPR共振峰发生红移(图1(b)). 氧化锌纳米颗粒的禁带宽度大约为3.37 eV, 当它受到400 nm以下的紫外光的激发时, 价带上的电子激发到导带上, 在价带上产生电子空穴且在导带上产生自由电子. 吸附在氧化锌纳米颗粒上的氧气分子会结合导带上的自由电子, 电离成 O^- , O_2^- 等具有氧化性的离子. 当甲醛分子存在时, 甲醛会和 O^- , O_2^- 离子之间通过偶极-偶极作用发生电子的传递, 电子重新被注入氧化锌的导带, 导致氧化锌的导电率增大^[39]. 而物质的介电常数 ϵ 的虚部与导电率 σ 有关, 即

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega}, \quad (1)$$

其中, $\epsilon_0 \epsilon_r$ 是介电常数的实部, ω 是电磁波的角频率. 当氧化锌纳米颗粒的导电率增大时, 它的介电常数也会增大. 而物质的折射率 n 又和介电常数之间存在着以下关系:

$$n = \sqrt{\epsilon \mu}, \quad (2)$$

其中, μ 是物质的磁导率. 当氧化锌纳米颗粒的介电常数增大时, 折射率增大. 不同浓度的甲醛气体与氧化锌纳米颗粒层作用后, 反应程度不同, 氧化锌纳米颗粒折射率改变的程度也不同, SPR峰的峰位置不同. 通过以上机理, 我们可以将检测到的SPR吸收峰的光谱信息转化为甲醛气体的浓度信息, 从而实现对甲醛气体浓度的传感检测.

为了实现对甲醛气体的检测, 我们在金纳米阵列上设计了能让气体和液体通过的光流控通道(图1(c)). 光流控通道主要由聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜和盖

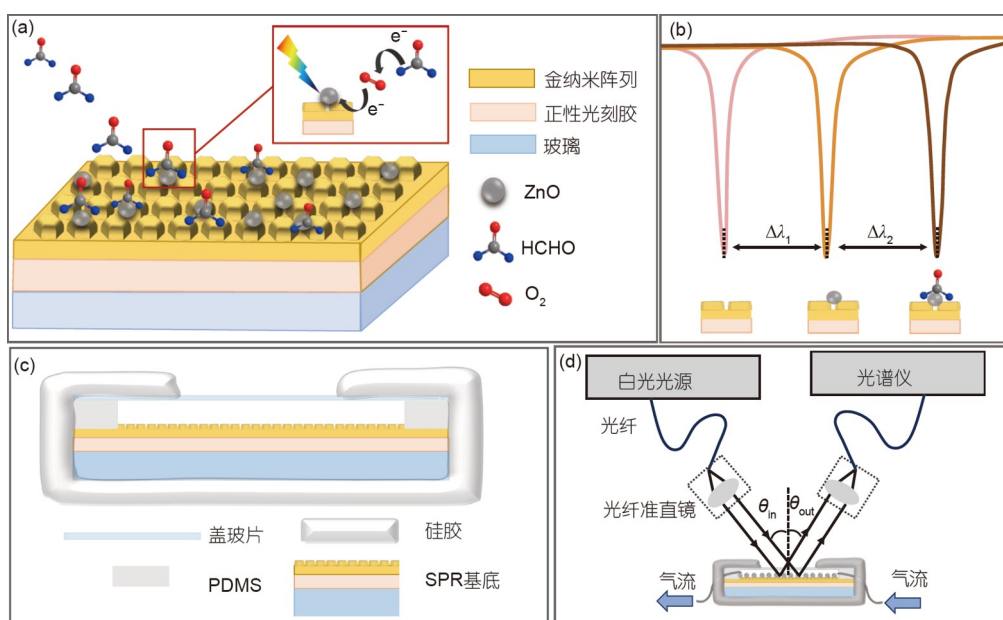


图 1 (网络版彩图)氧化锌纳米颗粒修饰的二维六边形金纳米阵列的SPR甲醛气体折射率传感器。(a) 氧化锌纳米颗粒修饰的金纳米阵列对甲醛气体的吸附示意图, 插图显示的是氧化锌纳米颗粒和甲醛气体之间电子传递过程; (b) 金纳米阵列表面介电环境发生变化, 表面等离子激元共振峰发生位移, $\Delta\lambda_1$ 代表在金纳米阵列上涂覆氧化锌纳米颗粒后发生峰位置的红移, $\Delta\lambda_2$ 代表氧化锌纳米颗粒上吸附甲醛分子后发生峰位置的红移; (c) SPR气体折射率传感器流通池设计和密封原理图, 包括盖玻片、PDMS气体通道和SPR阵列之间的键合以及硅胶浇筑; (d) 检测光路示意图

Figure 1 (Color online) SPR refractive index sensor for gaseous formaldehyde using 2D hexagonal gold nanoarrays modified with zinc oxide nanoparticles. (a) Schematics of the adsorption of gaseous formaldehyde by zinc oxide nanoparticle-modified gold nanoarrays showing the electron transfer process between zinc oxide nanoparticles and formaldehyde; (b) the shifts of the surface plasmon formant when the dielectric environment of the surface of the gold nanoarray changes with $\Delta\lambda_1$ representing the red shift of the peak position of coating zinc oxide nanoparticles on the gold nanoarray, and $\Delta\lambda_2$ being the red shift of the peak position of adsorption of formaldehyde molecules; (c) schematics of flow cell design and seal for SPR gas refractive index sensor, including the bonding between the coverslip, PDMS gas channel and SPR array, and silica gel casting; (d) schematics of the detection optical path.

玻片相互键合组成。我们在PDMS薄膜上制备了一个体积约为0.5 mL的圆形微流控孔道, 通入的气体会在孔道中与氧化锌纳米颗粒进行充分反应后再进行光学检测。为了保证传感器的气密性, 我们使用硅胶对传感芯片进行浇筑, 使硅胶密封圈紧紧地附着在传感芯片上以保证传感芯片的气密性。密封后的SPR传感芯片的长和宽只有2.5 cm, 厚度仅为0.5 cm。在进行传感检测时, 传感芯片被放置在置物台上(见图S4), 入射光通过光纤准直镜照射到金纳米阵列上(图1(d)), 形成直径为1 cm的光斑, 入射光和表面等离子激元结构相互作用后, 反射进入光谱仪中, 反射光谱中在共振波长处观察到尖锐的吸收峰。在流通池的两端插上针头, 用于控制待测物质进出流通池。

2.2 表面等离子激元阵列的制备

首先, 对玻璃衬底进行清洗和干燥。依次使用丙

酮、乙醇和水虎鱼溶液(体积比为3:1的浓硫酸和30%过氧化氢混合溶液)清洗玻璃衬底。再用超纯水、氮气和烘箱除去衬底表面的残留的溶剂和水分。使用匀胶机将光刻胶旋涂到玻璃衬底表面, 设置速度为4000 r min⁻¹, 时间为40 s, 旋涂完将其放在温度为100°C的热板上烘烤60 s。将涂好胶的玻璃衬底放置在光路中进行曝光处理(见图S1), 波长为325 nm的紫外光经过由光栅组成的全息光学元件后发生干涉形成干涉条纹, 干涉条纹之间相互叠加形成周期性阵列图案, 在这样的阵列图案上, 经过紫外光照射的区域光刻胶的溶解度增大在显影液中溶解, 否则在显影液中不溶。然后使用定影液洗去残留的显影液。最后, 将得到的光刻胶阵列放置在高真空热蒸发镀膜仪中沉积上一层厚度为100 nm的金膜。使用扫描电子显微镜对SPR金纳米阵列的形貌进行表征, 如图2(a)所示。

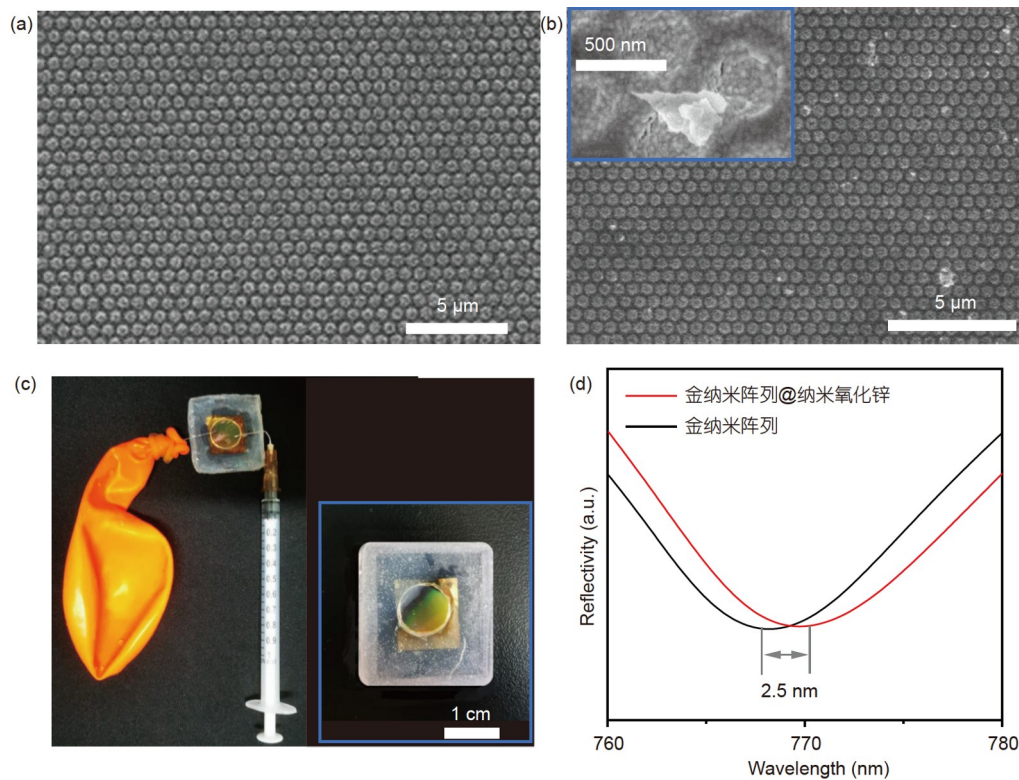


图 2 (网络版彩图) SPR折射率传感器的制备. (a) 表面等离激元金纳米阵列的扫描电子显微镜图; (b) 涂覆有氧化锌纳米颗粒的金纳米阵列的扫描电子显微镜图, 插图是氧化锌纳米颗粒的电子显微镜图; (c) 气体传感装置照片, 使用针筒进气并使用气球对气体进行收集, 插图是硅胶浇注密封后的SPR折射率传感芯片的照片; (d) 涂覆氧化锌纳米颗粒前后金纳米阵列的反射光谱

Figure 2 (Color online) Fabrication of SPR refractive index sensors. (a) Scanning electron microscope image of SPR gold nanoarrays; (b) SEM image of gold nanoarrays coated with zinc oxide nanoparticles, with the SEM image of zinc oxide nanoparticles being illustrated by the inset; (c) showing the actual gas sensing device, using a syringe for gas inlet and a balloon for gas collection with the inset showing the SPR refractive index sensing substrate after silicone casting and sealing; (d) reflectance spectra of gold nanoarrays before and after coating with zinc oxide nanoparticles.

2.3 氧化锌纳米颗粒的修饰

氧化锌纳米颗粒是通过直接蘸涂的方式与SPR阵列进行组装. 使用刷子对氧化锌纳米颗粒进行蘸取, 轻轻抖掉大颗粒, 将氧化锌纳米颗粒均匀地刷在所制备的SPR金纳米阵列上. 使用扫描电子显微镜对转移前后的氧化锌纳米颗粒的结构形貌进行表征(如图S3所示). 从电子显微镜图中可以看出, 使用蘸涂法将氧化锌纳米颗粒涂覆在表面等离激元阵列上, 氧化锌纳米颗粒不规则层状结构保持不变, 并且SPR阵列的周期性结构也保持完整. 说明上述的转移方式并不会对氧化锌纳米颗粒的结构以及表面等离激元阵列造成破坏.

另外, 通过对比转移前后氧化锌纳米颗粒的聚集状态和尺寸大小, 我们发现通过直接蘸涂的涂覆方式

可以避免团聚的氧化锌大颗粒的出现, 使SPR阵列上的氧化锌纳米颗粒的颗粒尺寸更加均匀. 然而, 这样的转移方式也存在着无法实现氧化锌纳米颗粒在SPR阵列上高密度覆盖以及无法保证氧化锌纳米颗粒尺寸均一的问题. 但是, 基于我们的检测光路中平方厘米级的检测区域, 即使氧化锌纳米颗粒的覆盖密度不高但是仍然有数千万的数量. 并且基于我们对传感芯片的发射光谱进行采集的检测方式, 因此, 对反射光谱产生影响的是氧化锌纳米颗粒的整体的平均粒径, 氧化锌纳米颗粒个体间的尺寸差异并不会进一步影响气体的传感检测.

2.4 微流控通道的组装

首先, 将PDMS和固化剂按重量比10:1混合搅拌,

然后将PDMS前驱体溶液在真空干燥器中,在低压条件下排出溶液中的气泡.接着将PDMS前驱体溶液倒在水平光滑的容器上,放入烘箱中在75°C的条件下烘烤使其固化成膜.然后是光流控通道的制作,用打孔器在PDMS膜上裁出直径约为1 cm的圆形孔道.然后,使用等离子体清洗机对金纳米阵列和PDMS膜的表面在氧气氛围下清洗.清洗后将PDMS膜覆盖在硅片衬底上使二者发生键合,并保证圆形微流控孔道覆盖在表面等离子激元周期性阵列上.再使用上述的步骤对盖玻片进行清洗并将其键合在PDMS膜上.最后取适量的硅胶和硅胶固化剂混合并搅拌均匀,将其浇筑在传感基底的四周,静置等到硅胶完全固化后取出(见图S2).最后,分别在圆形微流控孔道的两端插入注射器来实现待测物质的流通.制备好的气体通过注射器进入到孔道中,在与氧化锌纳米颗粒充分反应后再进行信号的采集,最后被孔道另一端的注射器抽出传感芯片(见图2(c)).

2.5 甲醛气体的制备

首先,在体积为100 mL的圆底烧瓶中加入30 mL

的福尔马林溶液,然后将瓶内的空气抽走并通入适量的氮气作为保护气.然后,使用电热帽对福尔马林溶液进行加热搅拌,保持加热的温度为80°C,在加热的过程中不断有气体溢出.用注射器收集气体,存入气体收集袋中保存,并使用气相色谱在110°C的柱温下对其进行定性分析.所制备的甲醛气体的气相色谱图见图S5.

2.6 SPR折射率传感器的基本传感性能

通过将不同质量分数的甘油-水标准溶液(0, 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 36%和52%)通入传感芯片来探测SPR传感器对不同折射率物质的传感灵敏度,检测结果如图3(a)所示.我们观察到当待测溶液从超纯水(RI=1.3330)变成质量分数为52%的甘油-水混合溶液(RI=1.4011),溶液的折射率的不断增大,SPR共振峰红移了35 nm(图3(b)).在此范围内,SPR传感芯片的灵敏度为506 nm RIU⁻¹,而且共振波长与折射率之间的关系曲线显示出良好的线性响应(图3(c))^[40], R²可达0.999.并且,从反射光谱可以看出,使用SPR传感芯片

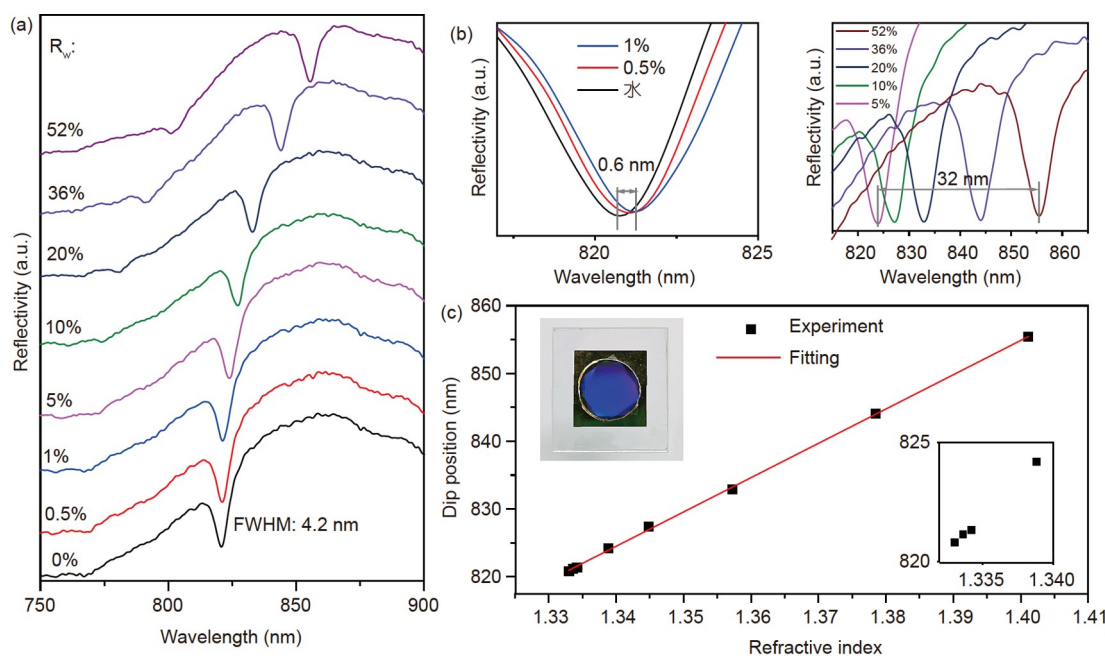


图3 (网络版彩图) SPR传感器对不同浓度的甘油-水溶液的折射率传感. (a) 传感器在不同质量浓度的甘油-水溶液中的反射光谱. 数值代表的是甘油的质量浓度; (b) 图(a)中不同浓度范围的放大光谱; (c) 溶液折射率与SPR峰位置的函数关系图. 混合溶液的折射率数据来自CRC手册^[40]

Figure 3 (Color online) Refractive index sensing of SPR sensors at different percents by weight formula of glycerol-water solutions. (a) Reflectance spectra of the sensor in glycerol-water solutions with values representing the percent by weight formula of the solutions; (b) magnified spectra of different percents ranges in (a); (c) plot of solution refractive index as a function of SPR peak positions with refractive index of the mixed solutions obtained from the CRC manual. Reproduced with permission of ref. [40].

检测的传感模式的半峰宽仅有4.2 nm, 几乎是同类工作(见补充信息表S2)中最窄的. 极窄的半峰宽不仅代表我们的传感芯片具有极小的损耗, 还在精准定位共振峰的位置方面有极大的优势. 并且, 我们计算出传感芯片的FOM值高达120 RIU⁻¹.

2.7 SPR折射率传感器对甲醛气体的检测

首先, 在未修饰氧化锌纳米颗粒的SPR传感芯片中依次通入不同体积的甲醛气体, 传感器的信号响应如图4(b)所示. 随着通入的甲醛气体的体积增加, 共振峰的位置从853.25 nm红移到了853.75 nm, 发生了0.5 nm的位置移动. 接着, 在氧化锌纳米颗粒修饰的SPR传感芯片中依次通入不同体积的甲醛气体, 如图4(c)所示, 当甲醛气体体积从0 mL增加到33 mL, SPR共振峰的波长发生了1.5 nm的位移. 相比之下, 氧化锌纳米颗粒修饰的SPR传感器能够显示出更大的峰位置的移动.

将甲醛气体的浓度和共振波长之间的关系绘制成曲线(图4(d)), 观察到在浓度范围内二者之间呈现出了非线性关系. 在低浓度范围内, 检测的灵敏度大约为12.9 nm/(mg cm⁻³); 在中等浓度和高浓度范围内, 检测的灵敏度大约为1.9 nm/(mg cm⁻³). 这是因为随着甲醛气体的不断通入, 越来越多的氧化锌纳米颗粒和甲醛发

生反应, 随着活性位点不断减少传感检测的灵敏度也逐渐降低. 传感甲醛气体的SPR峰的半峰宽为5.3 nm, 计算得到传感甲醛的FOM值为2.4 (mg cm⁻³)⁻¹. 将传感器的性能与基于波导共振模式气体传感器^[41]进行对比(见补充材料表S3), 本工作无论是在半峰宽、灵敏度还是FOM值上都更加优异.

2.8 探究干扰气体的影响

通过向传感芯片中通入不同体积水蒸气和氮气来模拟SPR传感芯片在检测过程中对干扰气体的响应. 图5(a)的数据是将不同体积的水蒸气依次通入到光流控通道中, 并分别采集SPR传感芯片的反射光谱. 找到SPR共振峰反射率最小时的点记为峰谷, 峰谷的位置由横坐标波长和纵坐标反射率构成, 当水蒸气的体积增加时, 峰谷的横坐标发生红移. 当水蒸气的体积从0 mL增加到35 mL, SPR峰发生了0.19 nm的位移. 同理, 图5(b)的数据是将不同体积的氮气依次通入到光流控通道中, 当氮气的体积从0 mL增加到35 mL时, SPR峰产生了0.09 nm的峰位移. 氧化锌纳米颗粒修饰的SPR折射率传感器对于水蒸气和氮气的灵敏度分别为0.007和0.003 nm mL⁻¹. 分别是其对甲醛混合气体灵敏度的1/6和1/13. 这说明在检测过程中, SPR折射率传感器对于水蒸气和氮气的响应很小, 几乎不会对甲醛

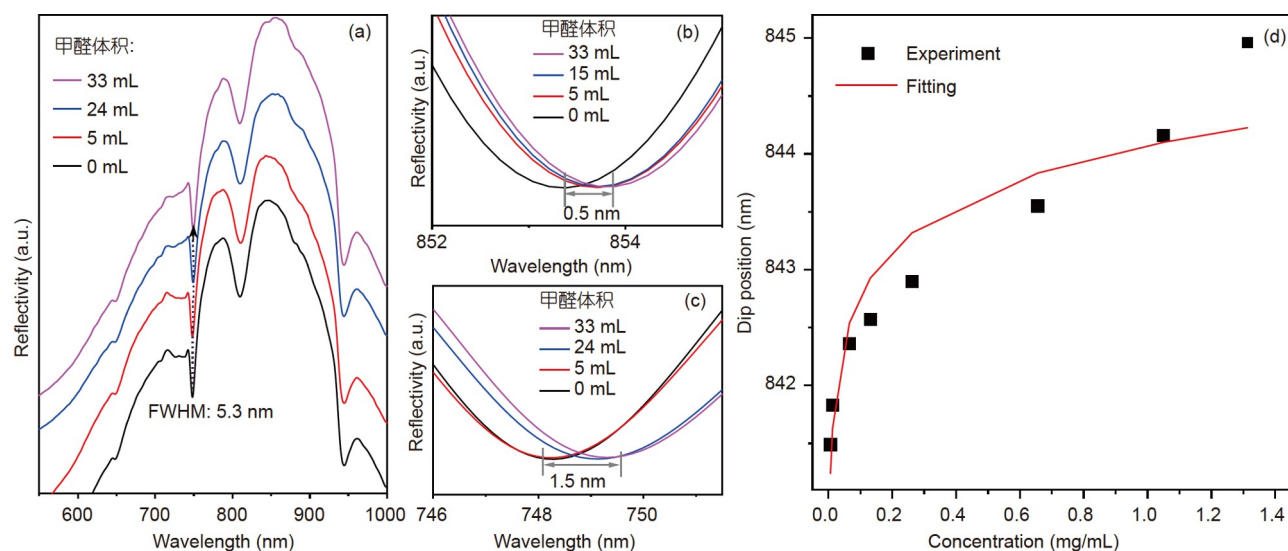


图4 (网络版彩图)对甲醛气体的传感检测. 修饰(a)和未修饰(b)氧化锌纳米颗粒的SPR传感器在不同体积的甲醛气体中的反射光谱; (c) 图(a)的放大图; (d) 修饰了氧化锌纳米颗粒的SPR传感器的SPR共振峰位置与甲醛浓度之间的关系

Figure 4 (Color online) Sensing and detection of gaseous formaldehyde. Reflectance spectra of the SPR sensor with (a) and without (b) modified zinc oxide nanoparticles in different volumes of formaldehyde; (c) enlarged image of (a); (d) relationship between SPR resonance peak positions and formaldehyde concentration for the SPR sensor with modified zinc oxide nanoparticles.

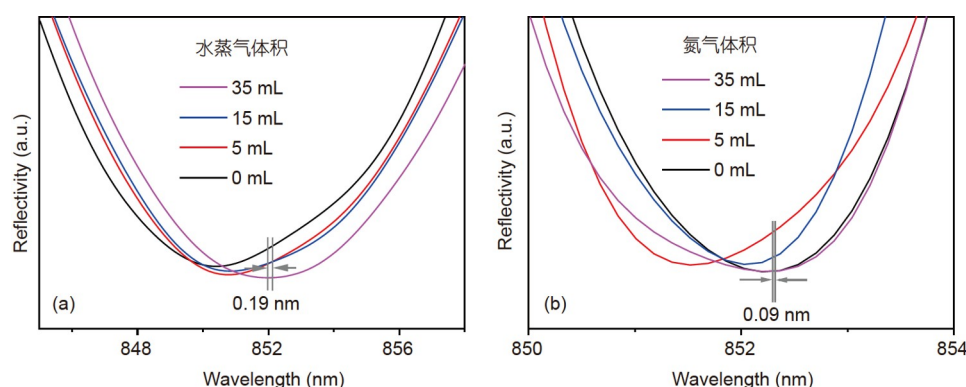


图 5 (网络版彩图) 对干扰气体进行传感检测. 修饰了氧化锌纳米颗粒的 SPR 折射率传感器在不同体积的水蒸气 (a) 和氮气 (b) 中的反射光谱

Figure 5 (Color online) Sensing and detection of interfering gases. Reflectance spectra of the SPR refractive index sensor with modified zinc oxide nanoparticles in different volumes of water vapor (a) and nitrogen (b).

的检测产生影响.

3 总结

综上所述, 本文提出了一种以氧化锌纳米颗粒功能化的阵列型 SPR 气体传感器. 自制的超窄半峰宽的表面等离子激元阵列是超高性能的甲醛气体的传感检测的基础. 氧化锌纳米颗粒作为功能性的分子层实现了

对甲醛气体的特异性捕获, 将传感器对甲醛气体的信号响应提高至原来的 3 倍, 达到了 $12.9 \text{ nm}/(\text{mg cm}^{-3})$. 我们的工作首次实现了基于周期性表面等离子激元阵列对甲醛气体的高灵敏传感, 同时也是首次通过检测 SPR 峰位置的移动实现了对甲醛气体传感的准确检测. 此外, 我们设计的 SPR 传感器的密封方式简单新颖, 器件小巧便携, 有望在实际生活场景中得到应用, 并对相关器件的设计和制备具有有益的参考价值.

补充材料

本文的补充材料见网络版 <http://physcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Zhu Y T, Fang Z, Luo J B, et al. Research development on gaseous formaldehyde sensors (in Chinese). *China Measure Tech*, 2008, 34: 100–104 [祝艳涛, 方正, 罗建波, 等. 甲醛气体传感器研究进展. *中国测试技术*, 2008, 34: 100–104]
- 2 Kim S, Jin J, Kim Y J, et al. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature*, 2008, 453: 757–760
- 3 Maier S A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2007. 223
- 4 Ameling R, Langguth L, Hentschel M, et al. Cavity-enhanced localized plasmon resonance sensing. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 253116
- 5 Liu B, Chen S, Zhang J, et al. A plasmonic sensor array with ultrahigh figures of merit and resonance linewidths down to 3 nm. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706031
- 6 Zhan C, Liu B W, Tian Z Q, et al. Determining the interfacial refractive index via ultrasensitive plasmonic sensors. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 10905–10909
- 7 Valsecchi C, Brolo A G. Periodic metallic nanostructures as plasmonic chemical sensors. *Langmuir*, 2013, 29: 5638–5649
- 8 Kasani S, Curtin K, Wu N. A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns: Fabrication, light management and sensing applications. *Nanophotonics*, 2019, 8: 2065–2089
- 9 Shen Y, Zhou J, Liu T, et al. Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit. *Nat Commun*, 2013, 4: 2381

- 10 Liu N, Mesch M, Weiss T, et al. Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor. *Nano Lett*, 2010, 10: 2342–2348
- 11 Sreekanth K V, Alapan Y, ElKabbash M, et al. Extreme sensitivity biosensing platform based on hyperbolic metamaterials. *Nat Mater*, 2016, 15: 621–627
- 12 Shen Y, Liu T, Zhu Q, et al. Dislocated double-layered metal gratings: Refractive index sensors with high figure of merit. *Plasmonics*, 2015, 10: 1489–1497
- 13 Yanik A A, Cetin A E, Huang M, et al. Seeing protein monolayers with naked eye through plasmonic Fano resonances. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 11784–11789
- 14 Yang K, Yao X, Liu B, et al. Metallic plasmonic array structures: Principles, fabrications, properties, and applications. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007988
- 15 Psaltis D, Quake S R, Yang C. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature*, 2006, 442: 381–386
- 16 Li X, Soler M, Szydzik C, et al. Label-free optofluidic nanobiosensor enables real-time analysis of single-cell cytokine secretion. *Small*, 2018, 14: 1800698
- 17 Berrier A, Offermans P, Cools R, et al. Enhancing the gas sensitivity of surface plasmon resonance with a nanoporous silica matrix. *Sens Actuat B-Chem*, 2011, 160: 181–188
- 18 Pérez-Ocón F, Pozo A M, Cortina J, et al. Design of a surface plasmon resonance CO sensor. *Sensors*, 2022, 22: 3299
- 19 Gahlot A P S, Paliwal A, Kapoor A. Exploitation of SnO₂/polypyrrole interface for detection of ammonia vapors using conductometric and optical techniques: A theoretical and experimental analysis. *Sensors*, 2022, 22: 7252
- 20 Wang J, Fan S, Xia Y, et al. Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: Visible-light-modulated dual selectivity to NO₂ and NH₃. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120919
- 21 Paliwal A, Sharma A, Tomar M, et al. Surface plasmon resonance study on the optical sensing properties of tin oxide (SnO₂) films to NH₃ gas. *J Appl Phys*, 2016, 119: 164502
- 22 Nooke A, Beck U, Hertwig A, et al. On the application of gold based SPR sensors for the detection of hazardous gases. *Sens Actuat B-Chem*, 2010, 149: 194–198
- 23 Liu Z, He J, He S. Characterization and sensing of inert gases with a high-resolution SPR sensor. *Sensors*, 2020, 20: 3295
- 24 Anous N H, Khalil D A. Performance evaluation of a metal-insulator-metal surface plasmon resonance optical gas sensor under the effect of Gaussian beams. *Appl Opt*, 2014, 53: 2515–2522
- 25 Zhao H J, Tian Y Y, Lei J H, et al. Gas sensors for refractive index detection using surface plasmon resonance on nanosystem. In: Proceedings of the International Symposium on Photonics and Optoelectronics 2014. Suzhou, 2014
- 26 Wu J, Zhou C, Yu J, et al. Design of infrared surface plasmon resonance sensors based on graphene ribbon arrays. *Opt Laser Tech*, 2014, 59: 99–103
- 27 El Kazzy M, Weerakkody J S, Hurot C, et al. An overview of artificial olfaction systems with a focus on surface plasmon resonance for the analysis of volatile organic compounds. *Biosensors*, 2021, 11: 244
- 28 Chen R, Lan G, Wang N, et al. Highly sensitive fiber-optic SPR sensor with surface coated TiO₂/MWCNT composite film for hydrogen sulfide gas detection. *J Phys D-Appl Phys*, 2021, 55: 105108
- 29 Nugroho F A A, Darmadi I, Cusinato L, et al. Metal-polymer hybrid nanomaterials for plasmonic ultrafast hydrogen detection. *Nat Mater*, 2019, 18: 489–495
- 30 Ashish B, Vipul R. SPR gas sensor using bimetallic structure based on gold grating-aluminum film. In: Proceedings of the 2017 IEEE Workshop on Recent Advances in Photonics (WRAP). Hyderabad: IEEE, 2017
- 31 Della Giustina G, Sonato A, Gazzola E, et al. SPR enhanced molecular imprinted sol-gel film: A promising tool for gas-phase TNT detection. *Mater Lett*, 2016, 162: 44–47
- 32 Kim J, Hong U G, Choi Y, et al. Enhancing the evanescent field in TiO₂/Au hybrid thin films creates a highly sensitive room-temperature formaldehyde gas biosensor. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 2019, 182: 110303
- 33 Choi Y, Lee Y, Hong S. Tailor-made mesoporous SiO₂/Au thin film with a substitutable interface for highly sensitive and selective room-temperature gas detection of VOCs. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 373: 132763
- 34 Rana N, Chand S, Gathania A K. Green synthesis of zinc oxide nano-sized spherical particles using Terminalia chebula fruits extract for their photocatalytic applications. *Int Nano Lett*, 2016, 6: 91–98

- 35 Khan A A, Khalid M. Synthesis of nano-sized ZnO and polyaniline-zinc oxide composite: Characterization, stability in terms of DC electrical conductivity retention and application in ammonia vapor detection. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117: 1601–1607
- 36 Seiyama T, Kato A, Fujiishi K, et al. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Anal Chem*, 1962, 34: 1502–1503
- 37 Huang J, Liang H, Ye J, et al. Ultrasensitive formaldehyde gas sensor based on Au-loaded ZnO nanorod arrays at low temperature. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 346: 130568
- 38 Crispi S, Neri G. Development of a conductometric sensor based on Al, Ca-Doped ZnO for the detection of formaldehyde. *Sensors*, 2022, 22: 7465
- 39 Sun Y F, Liu S B, Meng F L, et al. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: A review. *Sensors*, 2012, 12: 2610–2631
- 40 Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005
- 41 Srisuai N, Chananonwathorn C, Seeleang B, et al. A nanocolumnar tantalum oxide-guided mode resonance sensor for volatile organic compounds. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4: 9665–9672

SPR sensor functionalized with zinc oxide and its detection of gaseous formaldehyde

ZENG Ning, DU YuanYuan, WEI YueYue & LIU BoWen^{*}

College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

The surface plasmon resonance (SPR) refractive index (RI) sensor, developed on the basis of the extreme sensitivity of the surface plasmon resonance condition (resonance wavelength, resonance angle, etc.) to the surface RI, has been frequently used in physics, chemistry, biomedicine, and other fields. SPR characteristics, such as resonance wavelength and resonance angle, depend highly on the surface RI. However, the object of sensing is primarily confined to the solution system. This restriction is due to several factors, including: (1) the change in gas concentration and other parameters has a negligible impact on the RI of the sensor surface, thus demanding a sensor chip with higher sensitivity; (2) the transmission of the sensing gas requires a further combination of the sensor chip with a stable flow device; (3) specific detection of gaseous molecules also requires specific modification to the surface of the sensor chip. In the present work, we report a design of an SPR RI optofluidic sensing system of gaseous formaldehyde, in which zinc oxide nanoparticles operate as the functional recognition layer. Following the surface modification with zinc oxide nanoparticles, the ultra-sensitive, self-made SPR refractive sensor chip is tightly sealed with a gas flow device for *in situ*, real-time gas transmission and sensing. The findings demonstrate that the detection system can precisely measure the concentration of formaldehyde gas by shifting the positions of the SPR spectral peaks. Furthermore, zinc oxide nanoparticles effectively enhanced the sensor's ability to detect formaldehyde gas and tripled its sensitivity. This portable real-time and *in situ* gas sensor will play an essential role in the sensing and detection of more gaseous molecules.

surface plasmon resonance, SPR refractive index sensor, zinc oxide nanoparticles, detection of formaldehyde gas

PACS: 07.07.Df, 42.40.Eq, 52.40.Db, 78.20.Ci, 81.16.Nd

doi: 10.1360/SSPMA-2023-0010