

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101963583 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 14

(21) 申请号 201010278288. 0

(22) 申请日 2010. 09. 10

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学清华富  
士康纳米科技研究中心 401 室

专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72) 发明人 孙颖慧 刘锴 姜开利 范守善

(51) Int. Cl.

G01N 21/65(2006. 01)

审查员 支辛辛

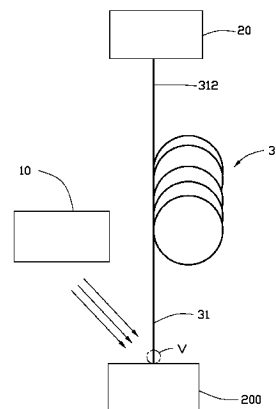
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 12 页

(54) 发明名称

光纤探头及具该光纤探头的传感系统

(57) 摘要

本发明涉及一种光纤探头,其包括一光纤及一碳纳米管复合膜。该碳纳米管复合膜包括一碳纳米管膜结构及多个金属颗粒。该碳纳米管膜结构设置在该光纤的一端的外表面,该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管。该多个金属颗粒设置在多个碳纳米管表面。本发明还涉及一种具有该光纤探头的传感系统。



1. 一种光纤探头,其包括一光纤,其特征在于,该光纤探头进一步包括一碳纳米管复合膜设置在该光纤一端的外表面,该碳纳米管复合膜包括:一碳纳米管膜结构,该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管;以及多个金属颗粒,该多个金属颗粒设置在多个碳纳米管表面。

2. 如权利要求1所述的光纤探头,其特征在于,所述光纤具有一探测端,所述碳纳米管复合膜设置在所述探测端的外表面。

3. 如权利要求2所述的光纤探头,其特征在于,所述探测端的外表面为一光滑表面。

4. 如权利要求2所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管复合膜包覆所述探测端。

5. 如权利要求4所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管复合膜通过一粘结剂粘结在所述探测端的外表面。

6. 如权利要求2所述的光纤探头,其特征在于,所述多个碳纳米管大致垂直于所述探测端的外表面。

7. 如权利要求2所述的光纤探头,其特征在于,所述多个碳纳米管大致平行于所述碳纳米管膜表面,相邻的碳纳米管通过范德华力结合。

8. 如权利要求7所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管膜复合膜为一自支撑结构,所述碳纳米管膜复合膜直接缠绕在所述探测端的外表面。

9. 如权利要求1所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管膜结构为一自支撑结构,所述多个金属颗粒通过范德华力吸附在所述碳纳米管膜结构中的碳纳米管表面。

10. 如权利要求1所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管膜结构包括至少一层碳纳米管膜,该碳纳米管膜中的碳纳米管基本朝同一方向择优取向延伸,所述碳纳米管膜中基本朝同一方向延伸的大多数碳纳米管中每一碳纳米管与在延伸方向上相邻的碳纳米管通过范德华力首尾相连。

11. 如权利要求10所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管膜结构包括至少两层碳纳米管膜层叠设置。

12. 如权利要求10所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管膜结构中碳纳米管膜的层数少于等于4层。

13. 如权利要求11所述的光纤探头,其特征在于,相邻碳纳米管膜中的碳纳米管的延伸方向大致垂直。

14. 如权利要求1所述的光纤探头,其特征在于,设置在所述碳纳米管表面的多个金属颗粒之间的粒间距在1纳米到15纳米之间。

15. 如权利要求1所述的光纤探头,其特征在于,所述金属颗粒的粒径在5纳米到50纳米之间。

16. 一种光纤探头,其包括一光纤,该光纤包括一探测端,其特征在于,该光纤探头进一步包括:

一碳纳米管膜结构,该碳纳米管膜结构设置在所述光纤的探测端的外表面,该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管;

一金属层,所述金属层设置在所述碳纳米管膜结构的表面,该金属层由多个金属颗粒组成。

17. 如权利要求16所述的光纤探头,其特征在于,所述光纤探头进一步包括缓冲层,该缓冲层设置在所述碳纳米管膜结构与金属层之间。

18. 如权利要求 16 所述的光纤探头,其特征在于,所述碳纳米管膜结构与所述金属层构成一碳纳米管复合膜,该碳纳米管复合膜为一柔性的拉曼散射基底,所述碳纳米管复合膜的透光率大于等于 40%。

19. 如权利要求 16 所述的光纤探头,其特征在于,所述金属层的厚度在 1 纳米到 50 纳米之间。

20. 一种传感系统,其包括一发射模块、一光纤探头及一接收模块;

所述发射模块向所述光纤探头发射一光束;

所述光纤探头将所述发射模块发射过来的光束在所述光纤探头的端部进行散射形成散射光,并将所述散射光传输给所述接收模块;以及

所述接收模块收集从所述光纤探头散射的散射光,形成一拉曼光谱特征图;

其特征在于,该光纤探头包括一光纤及一碳纳米管复合膜,该碳纳米管复合膜包括一碳纳米管膜结构及多个金属颗粒,所述碳纳米管膜结构设置在该光纤一端的外表面,该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管,所述多个金属颗粒设置在多个碳纳米管表面。

## 光纤探头及具该光纤探头的传感系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光纤探头及具该光纤探头的传感系统。

### 背景技术

[0002] 表面增强拉曼散射技术和光纤组合构成的传感系统因具有灵活便携性的特点,在化学、生物和环境监测方面具有潜在的应用价值。现有的传感系统包括一光纤探头,该光纤探头是在传统的光纤的一探测端通过物理或电化学方法镀上银颗粒而形成。所述物理或电化学方法包括电镀、蒸镀或者溅射法等。所述光纤探头在入射光电磁场激发下,所述金属颗粒表面发生等离激元共振吸收,使得颗粒间局域电磁场增强,从而导致吸附在所述探测探头的分子的拉曼信号增强。

[0003] 然而,所述光纤探头中的银颗粒直接镀在所述探测端表面与所述探测端形成一体结构,当需要去除银颗粒时,通常会破坏所述探测端的结构,从而破坏所述光纤的结构。因此,当所述银颗粒产生损坏使所述光纤探头不能工作时,由于所述银颗粒难以去除,使所述光纤探头难以重复使用。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,确有必要提供一种具有较高灵敏度及光纤可重复利用的光纤探头及具该光纤探头的传感系统。

[0005] 一种光纤探头,其包括一光纤及一碳纳米管复合膜。该碳纳米管复合膜包括一碳纳米管膜结构及多个金属颗粒。该碳纳米管膜结构设置在该光纤的一端的外表面,该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管。该多个金属颗粒设置在多个碳纳米管表面。

[0006] 一种光纤探头,其包括一光纤、一碳纳米管膜结构及一金属层。该光纤包括一探测端。该碳纳米管膜结构设置在所述光纤的探测端的外表面,该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管。所述金属层设置在所述碳纳米管膜结构的表面,该金属层由多个金属颗粒组成。

[0007] 一种传感系统,其包括一发射模块、一光纤探头及一接收模块。所述发射模块向所述光纤探头发射一光束。所述光纤探头将所述发射模块发射过来的光束在所述光纤探头的端部进行散射形成散射光,并将所述散射光传输给所述接收模块。所述接收模块收集从所述光纤探头散射的散射光,形成一拉曼光谱特征图。该光纤探头包括一光纤及一碳纳米管复合膜。该碳纳米管复合膜包括一碳纳米管膜结构及多个金属颗粒。所述碳纳米管膜结构设置在该光纤的一端的外表面,该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管。所述多个金属颗粒设置在多个碳纳米管表面。

[0008] 与现有技术相比较,上述光纤探头中的金属颗粒设置在碳纳米管膜结构上与所述碳纳米管膜结构形成碳纳米管复合膜,而无需直接镀在光纤的端部。因此,当所述金属颗粒产生损坏或因吸附待测样品而产生污染时,可通过去除所述碳纳米管复合膜的方式去除所述金属颗粒,而不破坏该光纤的结构,从而使所述光纤能重复利用。

## 附图说明

- [0009] 图 1 为一碳纳米管絮化膜的扫描电镜照片。
- [0010] 图 2 为一碳纳米管碾压膜的扫描电镜照片。
- [0011] 图 3 为一碳纳米管拉膜的扫描电镜照片。
- [0012] 图 4 为一传感系统的结构示意图。
- [0013] 图 5 为图 4 中的传感系统的局部放大结构示意图。
- [0014] 图 6 为一碳纳米管复合膜的结构示意图。
- [0015] 图 7 为一碳纳米管基底的扫描电镜照片。
- [0016] 图 8 为一银 - 碳纳米管基底的透射电镜照片。
- [0017] 图 9 为图 8 中的银 - 碳纳米管基底的高分辨透射电镜照片。
- [0018] 图 10 为另一碳纳米管复合膜的结构示意图。
- [0019] 图 11 为一银 - 缓冲层 - 碳纳米管基底的透射电镜照片。
- [0020] 图 12 为图 11 中银 - 缓冲层 - 碳纳米管基底的高分辨透射电镜照片。
- [0021] 图 13 为图 4 中的传感系统中分别设置图 7 中的碳纳米管基底、图 8 中的银 - 碳纳米管基底及图 11 中的银 - 缓冲层 - 碳纳米管基底检测  $2.5 \times 10^{-3}$  摩尔每升的吡啶水溶液时所得到的拉曼光谱特性图。
- [0022] 图 14 为图 4 中的传感系统中分别设置图 7 中的碳纳米管基底、图 8 中的银 - 碳纳米管基底及图 11 中的银 - 缓冲层 - 碳纳米管基底检测  $10^{-6}$  摩尔每升的若丹明乙醇溶液时所得到的拉曼光谱特性图。

## [0023] 主要元件符号说明

[0024]	传感系统	100
[0025]	发射模块	10
[0026]	接收模块	20
[0027]	光纤探头	30
[0028]	光纤	31
[0029]	探测端	311
[0030]	待测端	312
[0031]	碳纳米管复合膜	32
[0032]	碳纳米管膜结构	321
[0033]	金属层	322
[0034]	缓冲层	323
[0035]	待测样品	200

## 具体实施方式

[0036] 本发明提供一种传感系统,该传感系统包括一发射模块、一光纤探头及一接收模块。

[0037] 所述发射模块向所述光纤探头发射一光束照射吸附在所述光纤探头上的一待测样品,以便在所述光纤探头形成该待测样品的散射光。所述光束为频宽较小且具有固定频率的强光源,如氩离子激光。优选地,所述光束的波长在 450.0 内米~ 514.5 内米之间。所

述光束可以进一步优选为波长为 514.5 内米的绿光,514.5 内米的绿光相对其它波长的光在相同功率下具有较大的散射光强,从而能形成更多散射光。

[0038] 所述接收模块用于收集从所述光纤探头散射的散射光,形成该待测样品的一拉曼光谱特征图。具体地,所述接收模块可直接与所述光纤探头光耦接。所述接收模块可为多通道光子检测器如电子耦合器件,也可为单通道光子检测器如光电倍增管。从该拉曼光谱特性图可读出所述待测样品分子或官能团的振动模式及其对应的分子或官能团。

[0039] 所述待测样品可以为固态样品(如样品粉末、吸附有样品的固体颗粒等)、液态样品(如内溶样品成分的液滴、熔融态样品等)或气态样品。当所述待测样品为气态样品时,所述光纤探头的探测端可直接放置在所述气态样品所处的环境中,所述待测样品的蒸气分子在空气中的含量为大于十亿分之 0.1。当所述待测样品为固态样品或液态样品时,所述光纤探头的探测端一般与所述待测样品直接接触。当所述待测样品为固态样品或液态样品时,所述光纤探头的探测端也可仅靠近所述待测样品,此时,所述待测样品具有一定的挥发度,在其周围具有其蒸气且所述待测样品的蒸气分子在空气中的含量为大于十亿分之 0.1。

[0040] 所述光纤探头包括一光纤及设置在所述光纤的一端的外表面的碳纳米管复合膜。

[0041] 所述光纤可选择单模光纤或多模光纤。所述光纤包括一探测端及一检测端,所述探测端与检测端为所述光纤相对的两端。所述探测端的形状不限,优选地,所述探测端为一圆柱体。所述检测端与所述接收模块光连接,用于将所述光纤中的数据传输给所述接收模块。所述碳纳米管复合膜设置在所述光纤的探测端的外表面,优选地,所述碳纳米管复合膜将该探测端的外表面完全包覆。

[0042] 所述碳纳米管复合膜包括一碳纳米管膜结构及设置在所述碳纳米管膜结构表面的一金属层。

[0043] 所述碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管形成在所述探测端的表面。所述多个碳纳米管可基本垂直于所述探测端的表面,形成一碳纳米管阵列。所述多个碳纳米管也可与所述探测端的表面呈一角度。所述多个碳纳米管也可基本平行于所述探测端的表面,即该多个碳纳米管基本平行于所述碳纳米管膜结构的表面。优选地,所述多个碳纳米管之间通过范德华力连接,从而形成一自支撑结构。所谓“自支撑”即该碳纳米管膜结构无需通过设置于一基体表面,也能保持自身特定的形状。由于该自支撑的碳纳米管膜结构中大量的碳纳米管通过范德华力相互吸引,从而使该碳纳米管膜结构具有特定的形状,形成一自支撑结构。

[0044] 所述碳纳米管膜结构为自支撑结构时,该碳纳米管膜结构可为由至少一碳纳米管膜形成的膜状结构,当所述碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管膜时,该多个碳纳米管膜层叠设置,相邻的碳纳米管膜之间通过范德华力相结合。

[0045] 请参阅图 1,所述碳纳米管膜可为一碳纳米管絮化膜,该碳纳米管絮化膜为将一碳纳米管原料絮化处理获得的一自支撑的碳纳米管膜。该碳纳米管絮化膜包括相互缠绕且均匀分布的碳纳米管。碳纳米管的长度大于 10 微米,优选为 200 微米到 900 微米,从而使碳纳米管相互缠绕在一起。所述碳纳米管之间通过范德华力相互吸引、分布,形成网络状结构。由于该自支撑的碳纳米管絮化膜中大量的碳纳米管通过范德华力相互吸引并相互缠绕,从而使该碳纳米管絮化膜具有特定的形状,形成一自支撑结构。所述碳纳米管絮化膜各向同性。所述碳纳米管絮化膜中的碳纳米管为均匀分布,无规则排列,形成大量尺寸在 1 纳米到

500 纳米之间的间隙或微孔。所述间隙或微孔能够增加所述碳纳米管膜的比表面积及吸附更多的待测样品。

[0046] 所述碳纳米管膜可为一碳纳米管碾压膜,该碳纳米管碾压膜为通过碾压一碳纳米管阵列获得的一种具有自支撑性的碳纳米管膜。该碳纳米管碾压膜包括均匀分布的碳纳米管,碳纳米管沿同一方向或不同方向择优取向延伸。所述碳纳米管碾压膜中的碳纳米管相互部分交迭,并通过范德华力相互吸引,紧密结合,使得该碳纳米管膜具有很好的柔韧性,可以弯曲折迭成任意形状而不破裂。且由于碳纳米管碾压膜中的碳纳米管之间通过范德华力相互吸引,紧密结合,使碳纳米管碾压膜为一自支撑的结构。所述碳纳米管碾压膜中的碳纳米管与形成碳纳米管阵列的生长基底的表面形成一夹角  $\beta$ , 其中,  $\beta$  大于等于 0 度且小于等于 15 度,该夹角  $\beta$  与施加在碳纳米管阵列上的压力有关,压力越大,该夹角越小,优选地,该碳纳米管碾压膜中的碳纳米管平行于该生长基底排列。该碳纳米管碾压膜为通过碾压一碳纳米管阵列获得,依据碾压的方式不同,该碳纳米管碾压膜中的碳纳米管具有不同的排列形式。具体地,碳纳米管可以无序排列;请参阅图 2,当沿不同方向碾压时,碳纳米管沿不同方向择优取向延伸;当沿同一方向碾压时,碳纳米管沿一固定方向择优取向延伸。该碳纳米管碾压膜中碳纳米管的长度大于 50 微米。

[0047] 该碳纳米管碾压膜的面积与碳纳米管阵列的尺寸基本相同。该碳纳米管碾压膜厚度与碳纳米管阵列的高度以及碾压的压力有关,可为 0.5 纳米到 100 微米之间。可以理解,碳纳米管阵列的高度越大而施加的压力越小,则制备的碳纳米管碾压膜的厚度越大;反之,碳纳米管阵列的高度越小而施加的压力越大,则制备的碳纳米管碾压膜的厚度越小。所述碳纳米管碾压膜之中的相邻的碳纳米管之间具有一定间隙,从而在碳纳米管碾压膜中形成多个尺寸在 1 纳米到 500 纳米之间的间隙或微孔。所述间隙或微孔能够增加所述碳纳米管膜的比表面积及吸附更多的待测样品。

[0048] 所述碳纳米管膜可为一碳纳米管拉膜,所述碳纳米管拉膜是由若干碳纳米管组成的自支撑结构。请参阅图 3,所述若干碳纳米管为沿该碳纳米管拉膜的长度方向择优取向延伸。所述择优取向是指在碳纳米管拉膜中大多数碳纳米管的整体延伸方向基本朝同一方向。而且,所述大多数碳纳米管的整体延伸方向基本平行于碳纳米管拉膜的表面。

[0049] 进一步地,所述碳纳米管拉膜中多数碳纳米管是通过范德华力首尾相连。具体地,所述碳纳米管拉膜中基本朝同一方向延伸的大多数碳纳米管中每一碳纳米管与在延伸方向上相邻的碳纳米管通过范德华力首尾相连。当然,所述碳纳米管拉膜中存在少数偏离该延伸方向的碳纳米管,这些碳纳米管不会对碳纳米管拉膜中大多数碳纳米管的整体取向延伸构成明显影响。所述自支撑为碳纳米管拉膜不需要大面积的载体支撑,而只要相对两边提供支撑力即能整体上悬空而保持自身膜状状态,即将该碳纳米管拉膜置于(或固定于)间隔一定距离设置的两个支撑体上时,位于两个支撑体之间的碳纳米管拉膜能够悬空保持自身膜状状态。所述自支撑主要通过碳纳米管拉膜中存在连续的通过范德华力首尾相连延伸排列的碳纳米管而实现。具体地,所述碳纳米管拉膜中基本朝同一方向延伸的多数碳纳米管,并非绝对的直线状,可以适当的弯曲;或者并非完全按照延伸方向上排列,可以适当的偏离延伸方向。因此,不能排除碳纳米管拉膜的基本朝同一方向延伸的多数碳纳米管中并列的碳纳米管之间可能存在部分接触。具体地,该碳纳米管拉膜包括多个连续且定向排列的碳纳米管片段。该多个碳纳米管片段通过范德华力首尾相连。每一碳纳米管片段由多

个相互平行的碳纳米管组成。该碳纳米管片段具有任意的长度、厚度、均匀性及形状。该碳纳米管拉膜具有较好的透光性,可见光透过率可以达到 75%以上。

[0050] 当该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管拉膜时,所述多个碳纳米管拉膜层叠设置形成一层状结构。该层状结构的厚度不限,相邻的碳纳米管拉膜通过范德华力结合。优选地,所述层状结构包括的碳纳米管膜的层数小于或等于 10 层,从而使单位面积内的碳纳米管数量较少,使该碳纳米管自身的拉曼光强保持在较小的范围,从而减小拉曼光谱中碳纳米管的拉曼峰强。在本实施例中,所述层状结构包括的碳纳米管膜的层数小于或等于 4 层,从而使得该层状结构的透光度可达 40%以上。该层状结构中相邻的碳纳米管拉膜中的碳纳米管之间具有一交叉角度  $\alpha$ ,且该  $\alpha$  大于 0 度且小于或等于 90 度。当相邻的碳纳米管拉膜中的碳纳米管之间具有一交叉角度  $\alpha$  时,所述多个碳纳米管拉膜中的碳纳米管相互交织形成一网状结构,使所述碳纳米管膜结构的机械性能增加。可以理解,当所述待测样品为溶液时,所述网状结构容易使附着在该碳纳米管拉膜表面的溶液液滴形成一均匀分散的溶液膜,从而方便检测。同时形成该网状结构的碳纳米管相互搭接的“节点”对样品的吸附性较好,能够吸附更多的待测样品。在本实施例中,所述碳纳米管膜结构包括两层碳纳米管拉膜层叠设置,相邻的碳纳米管膜中的碳纳米管之间的交叉角度  $\alpha$  大致等于 90 度,即,相邻碳纳米管拉膜中的碳纳米管的延伸方向大致垂直。

[0051] 所述金属层设置在所述碳纳米管膜结构的一个表面或两个相对的表面。所述金属层可通过将一金属材料用电子束蒸镀法或电子束溅镀法形成在所述碳纳米管膜结构表面而形成。一石英晶体振荡器可用来监控所述金属层的厚度。所述金属材料包括过渡金属或贵金属,优选地,所述金属的材料包括金、银、铜及钯中的一种或多种。所述金属层的厚度在大致在 1 纳米到 45 纳米之间。

[0052] 在微观上,所述金属层为设置在所述碳纳米管膜结构中的碳纳米管的外表面或部分外表面的多个金属颗粒。可以理解,暴露在所述碳纳米管膜结构表面的碳纳米管,其外表面将设置有更多金属颗粒,所述金属颗粒为准球形。需要指出的是,由于金属与碳纳米管的表面不浸润,所述金属颗粒的最大一维尺寸基本沿碳纳米管的管壁延伸。因此,所述金属颗粒的直径和蒸镀的金属层的厚度在数值上并不是直接的对应关系,而是略大于所述金属层的厚度。但金属层的厚度越厚,所述金属颗粒的粒径也必然越大。譬如,当所述金属层的厚度大致在 1 纳米到 50 纳米之间,组成该金属层中的金属颗粒的粒径在 5 纳米到 50 纳米之间。在本实施例中,所述金属颗粒的粒径在 18 纳米到 2 纳米之间。所述多个金属颗粒之间的粒间距大致在 1 纳米到 15 纳米之间。即,所述多个金属颗粒间隔设置从而在所述多个金属颗粒之间形成多个间隙,所述间隙的距离大致在 1 纳米到 15 纳米之间。在本实施例中,所述粒间距大致在 2 纳米到 5 纳米之间。当然,也不排除极小部分,如百分之一的金属颗粒的粒径大于 50 纳米或者小于 5 纳米,不排除极小部分,如百分之一的粒间距大于 15 纳米。

[0053] 所述碳纳米管复合膜可进一步包括一缓冲层设置在所述碳纳米管膜结构与所述金属层之间。所述缓冲层可在所述金属层形成在所述碳纳米管膜结构表面之前形成。所述缓冲层的厚度大致在 10 纳米到 100 纳米之间,优选地,所述缓冲层的厚度大致在 15 纳米到 30 纳米之间。在微观上,所述缓冲层覆盖所述碳纳米管膜结构中的碳纳米管的部分或全部表面。此时,所述金属颗粒设置在所述缓冲层远离所述碳纳米管膜结构的表面,而不是直接设置在所述碳纳米管的表面。所述缓冲层可隔绝所述金属颗粒与所述碳纳米管,阻止金属



颗粒与碳纳米管之间的电子转移。同时,通过设置该缓冲层,使该金属颗粒具有较均匀的沉积面,该金属颗粒在各个方向受力较匀称,使所述金属颗粒的曲率半径的均匀性更好,从而使金属颗粒更接近球形,提高所述光纤探头的电磁场增强系数及拉曼增强系数。可以理解,当所述碳纳米管复合膜不包括缓冲层时,该金属颗粒直接设置在碳纳米管上,其沿碳纳米管生长方向的长轴半径较大。所述缓冲层的材料包括无机氧化物材料,譬如二氧化硅或氧化镁。

[0054] 所述碳纳米管复合膜的制备方法不限,只要能在碳纳米管膜结构表面形成多个能够增强拉曼信号的金属颗粒即可。譬如,可通过先在所述探测端的外表面形成所述碳纳米管膜结构,然后再在所述碳纳米管膜结构的表面形成多个金属颗粒的方式形成所述碳纳米管复合膜。当所述碳纳米管膜结构为非自撑结构时,可采用涂覆、原位生长等方式形成在所述探测端的外表面。当所述碳纳米管膜结构为自支撑结构时,所述碳纳米管复合膜还可通过缠绕或粘附等方式直接设置在所述光纤探头的探测端的外表面。当所述碳纳米管复合膜在所述探测端缠绕至少两圈时,所述探测端上设置有多层碳纳米管复合膜。当所述碳纳米管复合膜在所述探测端缠绕一圈时,所述探测端上仅设置有一层碳纳米管复合膜。所述碳纳米管复合膜可仅通过范德华力附着在所述探测端上,也可通过粘结剂粘结在所述探测端上。具体地,由于所述碳纳米管复合膜包括多个具有极大比表面积及极小尺寸的碳纳米管,所述碳纳米管复合膜可具有较大的比表面积,此时,所述碳纳米管复合膜可通过自身的粘附力直接粘附在所述探测端的外表面。

[0055] 相对于传统的光纤探头,本发明的光纤探头通过在所述探测端的外表面形成碳纳米管复合膜的方式制备,方法较为简单,无需对所述光纤探头外表面进行粗糙化处理,即可使所述探测端外表面为一平滑表面。在本发明的光纤探头中的,所述金属颗粒形成在碳纳米管膜结构上,不是与所述探测端形成一体结构,而所述碳纳米管膜结构与所述探测端为相对独立的两个结构。因此,当需要从所述光纤表面去除所述金属颗粒时,只需要使用橡皮、镜头纸等工具将所述碳纳米管复合膜整体擦除即可,不会破坏所述光纤的结构。可以理解,由于所述碳纳米管复合膜中已经具有多个密集排布的金属颗粒,该碳纳米管复合膜本身可看作为一柔性的拉曼散射基底。因此,在制备所述光纤探头时相当于在探测端设置一柔性的拉曼散射基底。优选地,所述拉曼散射基底的透光率,即所述碳纳米管复合膜的透光率大于40%。

[0056] 所述传感系统在工作时,所述光纤探头的探测端伸入到一待测样品或放置在具有待测样品的蒸气分子的环境中,利用所述碳纳米管复合膜吸附大量的待测样品分子。当所述发射模块发射光束到该碳纳米管复合膜时,该光束中的光子将与吸附在所述碳纳米管复合膜中的待测样品分子碰撞。光子与待测样品分子碰撞,发生动量改变,从而改变光子的方向,向四方散射;部分光子在碰撞时还与待测样品分子发生能量交换,改变光子的能量或频率,使该光子具有待测样品分子结构信息。即所述光束与所述待测样品分子发生碰撞后,将形成具有该待测样品分子结构信息的散射光。部分散射光经过所述光纤的全反射传输至所述检测端并经由所述检测端传输至所述接收模块。所述接收模块通过对接收过来的散射光进行处理即可得到该待测样品的拉曼光谱图。

[0057] 从所述传感系统的工作过程来看,所述发射模块所发射的光束既可直接照射到所述碳纳米管复合膜,所述光束也可由检测端输入到光纤并经由所述光纤照射到所述碳纳米

管复合膜。当所述光束经由所述光纤照射到所述碳纳米管复合膜时,所述传感系统还可进一步包括一光处理模块,所述发射模块所发射的光束经由所述光处理模块处理后再经由所述光纤照射到所述碳纳米管复合膜。而所述散射光则由所述光纤传输到所述光处理模块,再经由所述光处理模块处理后传输给所述接收模块。即,所述光处理模块主要用于提供及协调所述光束与散射光的光路。

[0058] 所述光纤探头中的金属颗粒由于仅设置在所述碳纳米管膜结构上,而非直接设置在所述光纤的探测端,因此,所述光纤的探测端的外表面可以为光滑表面,无需进行粗糙化处理。当需要去除所述金属颗粒时,只需去除缠绕或设置在所述探测端的碳纳米管复合膜即可,不会损坏所述光纤的结构,使该光纤能够得到重复利用。进一步地,所述碳纳米管膜结构基本由多个具有较小尺寸及极大比表面积的碳纳米管组成,具有较大的比表面积,从而能够吸附较多的待测样品分子。且,由于所述碳纳米管膜结构具有较大的比表面积,所述金属颗粒可密集排布在碳纳米管膜结构上并形成多个尺寸较小的粒间距。由于所述金属颗粒的粒径较小且相邻金属颗粒的间隔较小,同时该金属颗粒的粒径及相邻金属颗粒之间的间隔均比较均匀。在外界入射光电场激发下,金属表面发生等离激元共振吸收,使得颗粒间局域电磁场增强,从而导致待测分子的拉曼信号增强从而提升所述光纤探头的灵敏度。

[0059] 以下将结合附图并以具体实施例方式详细说明本发明的传感系统。

[0060] 请参见图 4,所述传感系统 100 包括一发射模块 10、一接收模块 20 及一光纤探头 30。所述发射模块 10 及接收模块 20 分别设置在所述光纤探头 30 的两端。所述光纤探头 30 的一端伸入到一待测样品 200 中。

[0061] 所述发射模块 10 向所述光纤探头 30 发射一光束照射吸附在所述光纤探头 30 上的待测样品 200,在所述光纤探头 30 形成该待测样品 200 的散射光。所述散射光经由所述光纤探头 30 传输到所述接收模块 20,所述接收模块 20 对所述散射光进行分析得到该待测样品 200 的一拉曼光谱特征图。从该拉曼光谱特性图可读出所述待测样品 200 分子或官能团的振动模式及其对应的分子或官能团。

[0062] 请一并参阅图 5,所述光纤探头 30 包括一光纤 31 及一碳纳米管复合膜 32(拉曼散射基底)。所述光纤 31 包括相对设置的一探测端 311 及一待测端 312。所述探测端 311 的形状不限,在本实施例中,所述探测端 311 为一圆锥体,该圆锥体的直径沿远离所述光纤探头 30 的方向逐渐减小。

[0063] 所述碳纳米管复合膜 32 缠绕包覆在所述探测端 311 的外表面。所述碳纳米管复合膜 32 与所述探测端 311 可仅由范德华力结合,也可同过粘结剂等方式粘结。请进一步参见图 6,所述碳纳米管复合膜 32 包括一个碳纳米管膜结构 321 及一金属层 322。所述金属层 322 设置在所述碳纳米管膜结构 321 的表面,所述金属层 322 设置在所述碳纳米管膜结构 321 远离所述探测端 311 的表面。当然,所述金属层 322 也可设置在所述碳纳米管膜结构 321 靠近所述探测端 311 的表面或同时设置在所述碳纳米管膜结构 321 相对的两个表面。请参见图 7,在本实施例中,所述碳纳米管膜结构 321 包括至少两层碳纳米管拉膜,且相邻的碳纳米管拉膜中的碳纳米管的延伸方向大致垂直。定义该碳纳米管膜结构 321 为碳纳米管基底。请参见图 8 及图 9,所述金属层 322 的材料选择银,厚度大致在 5 纳米左右,组成所述金属层 322 的金属颗粒的粒径大致在 20 纳米左右。定义该碳纳米管复合膜 32 为银-碳纳米管基底。请参见图 10、图 11 及图 12,所述碳纳米管复合膜 32 还可进一步包括一缓冲

层 323, 所述缓冲层 323 的材料选择为二氧化硅, 厚度大致在 20 纳米左右。定义该碳纳米管复合膜 32 为银 - 缓冲层 - 碳纳米管基底。

[0064] 请参见图 13 及图 14, 将所述碳纳米管基底、银 - 碳纳米管基底及银 - 缓冲层 - 碳纳米管基底分别设置在三个光纤 31 的探测端 311 的外表面。将所述探测端 311 分别伸入到  $2.5 \times 10^{-3}$  摩尔每升的吡啶水溶液及  $10^{-6}$  摩尔每升的若丹明乙醇溶液, 即可检测到该吡啶水溶液的拉曼光谱特性图及若丹明乙醇溶液的拉曼光谱特性图。

[0065] 另外, 本领域技术人员还可在本发明精神内做其它变化, 当然, 这些依据本发明精神所做的变化, 都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

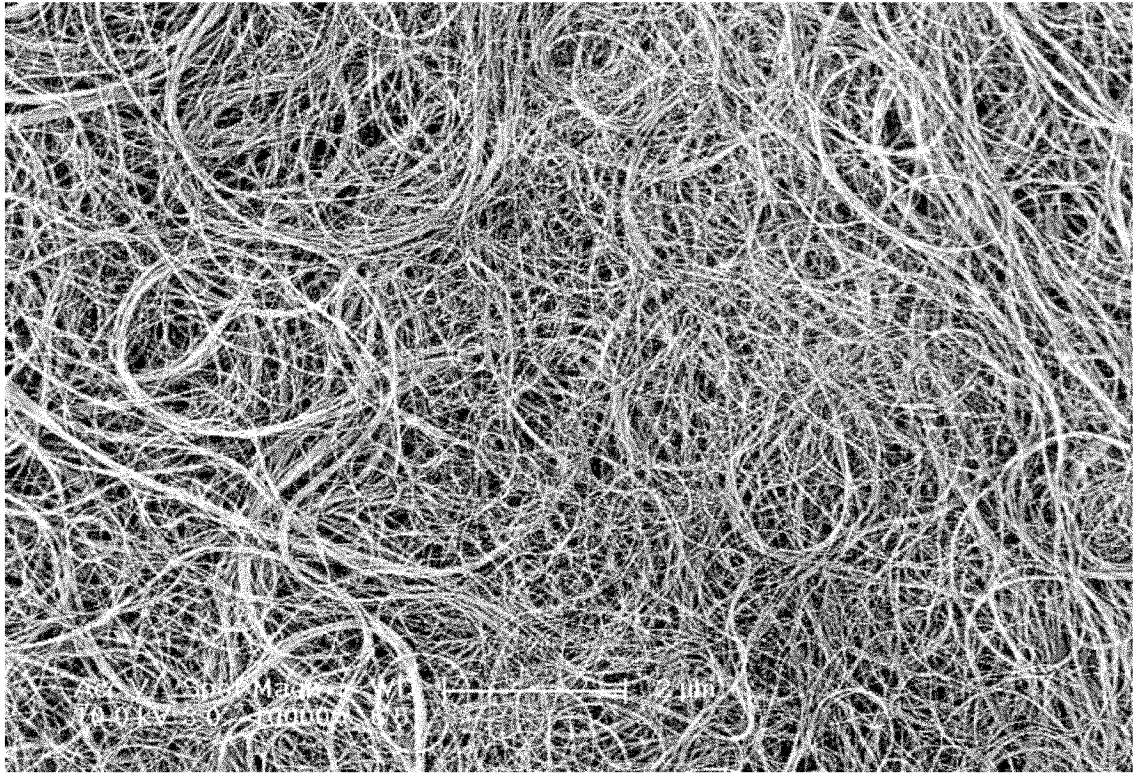


图 1

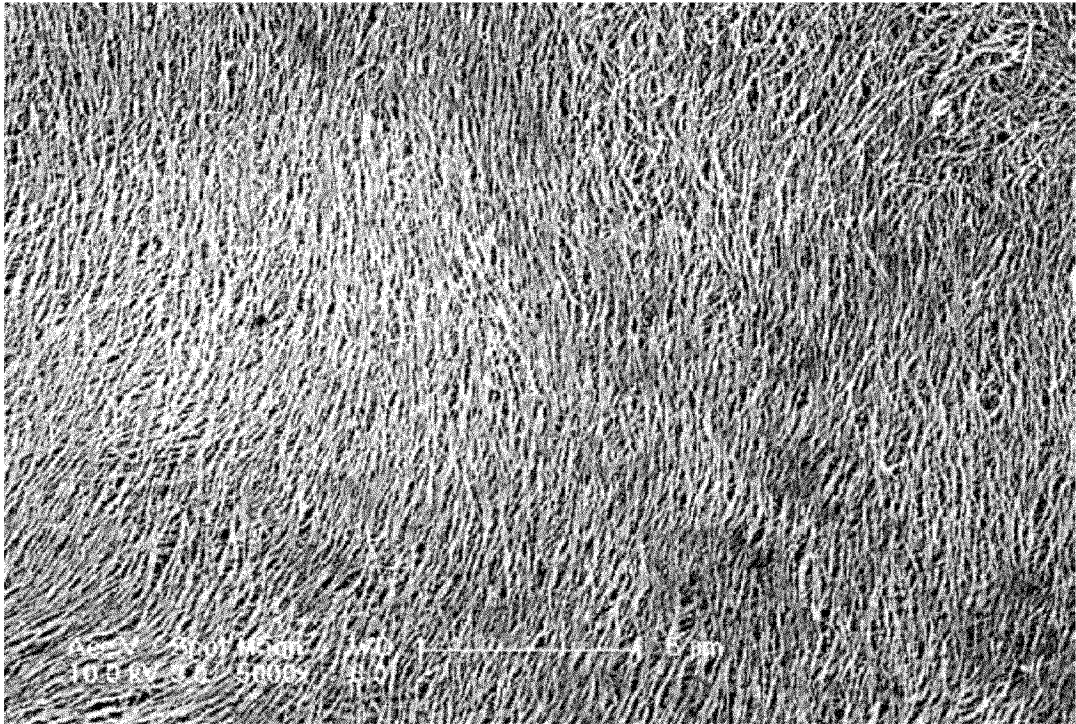


图 2

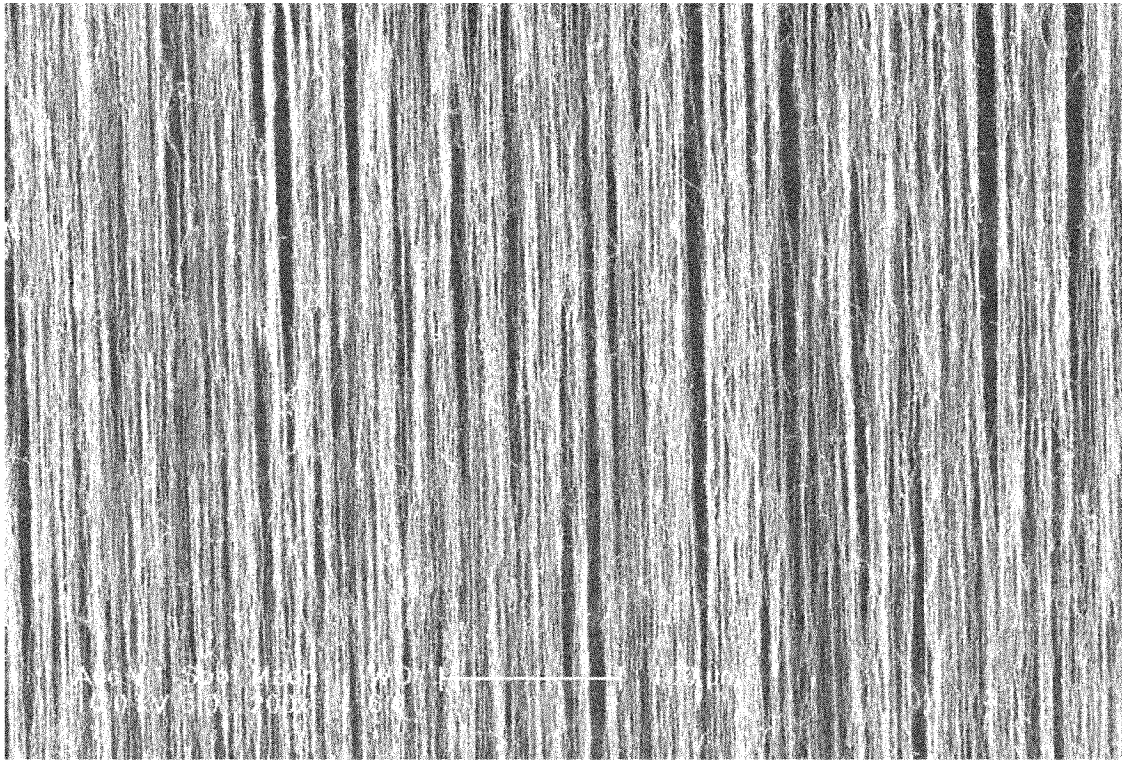


图 3

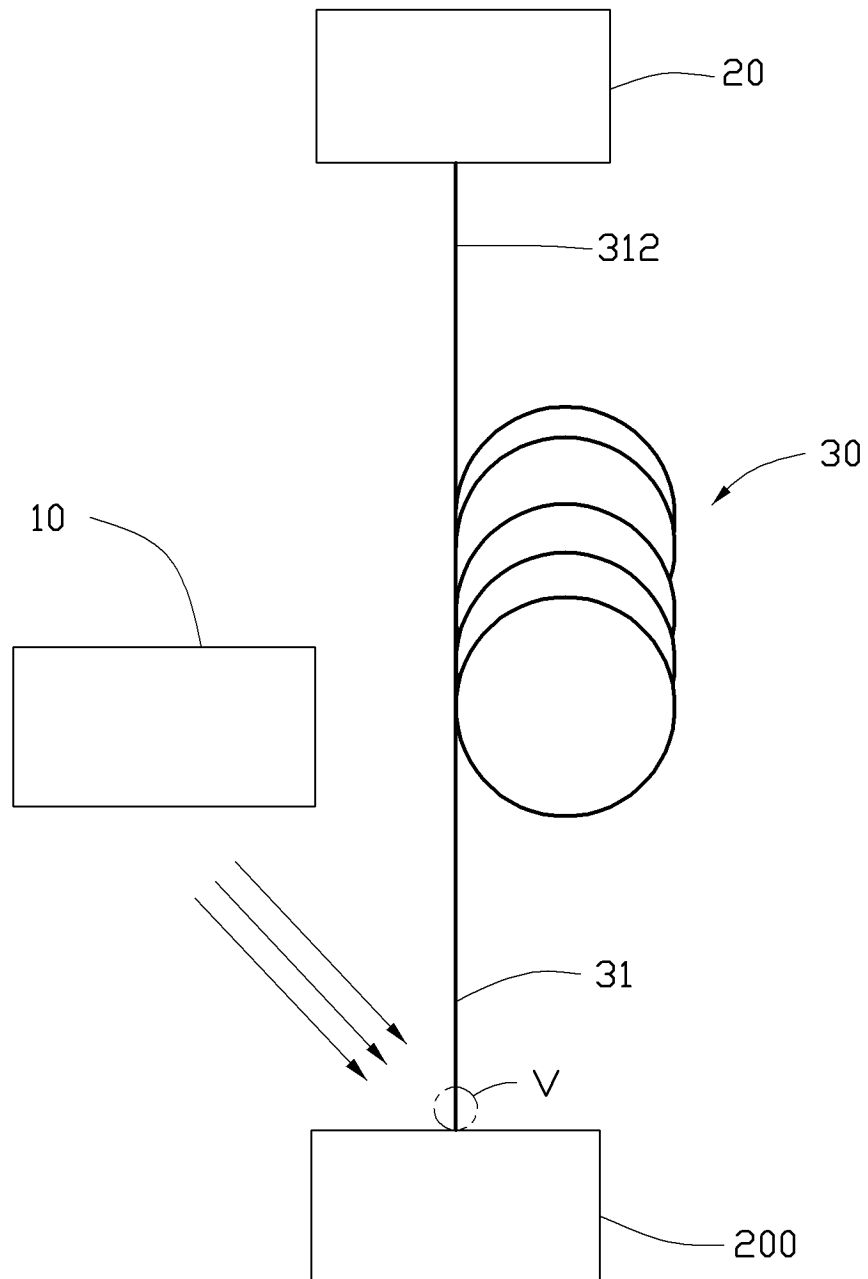


图 4

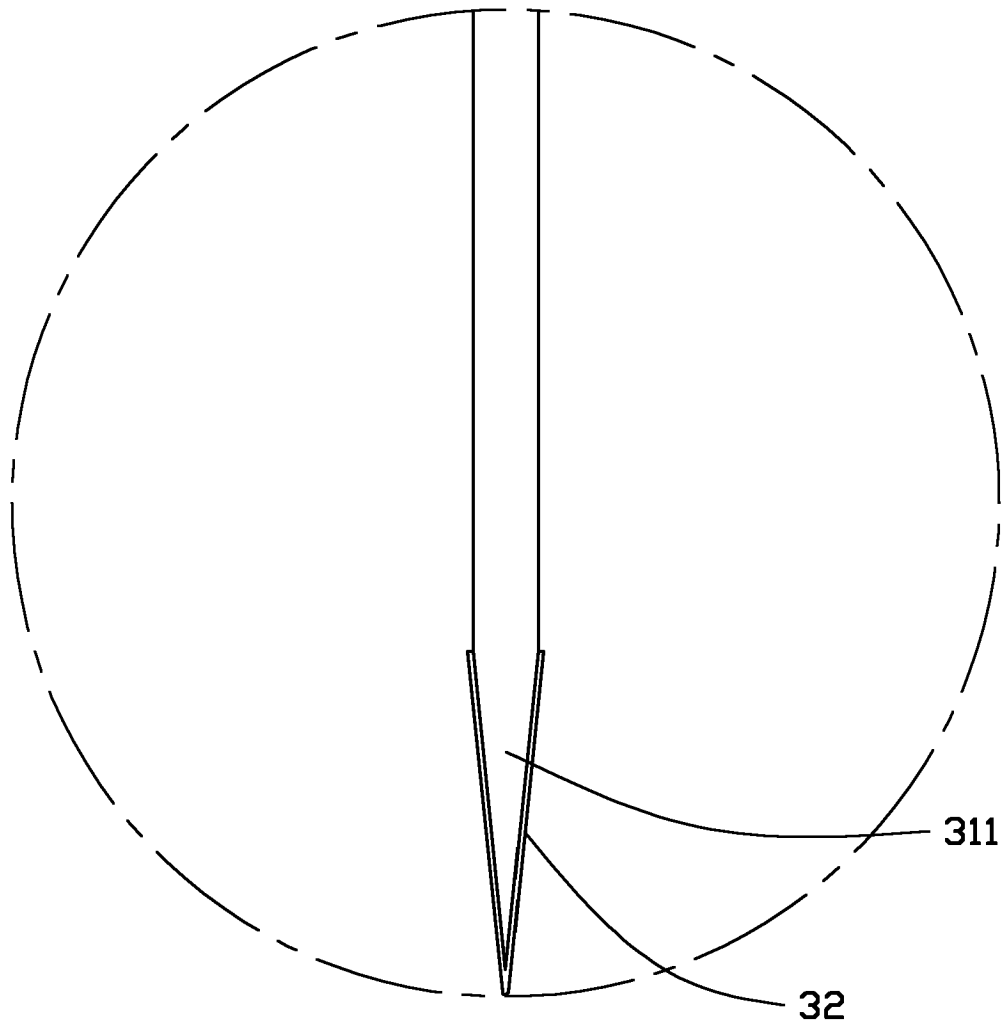


图 5

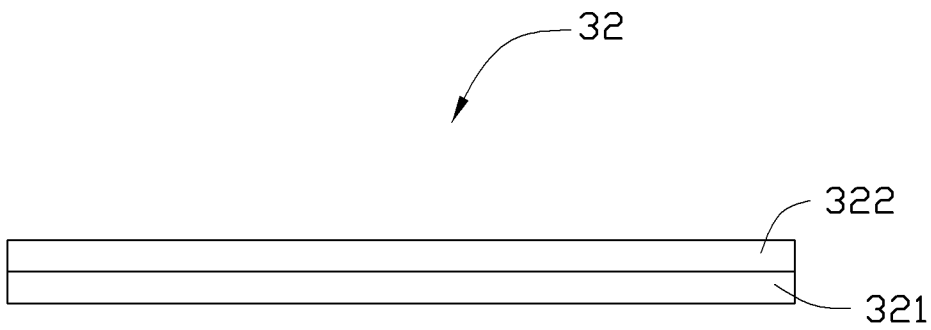


图 6



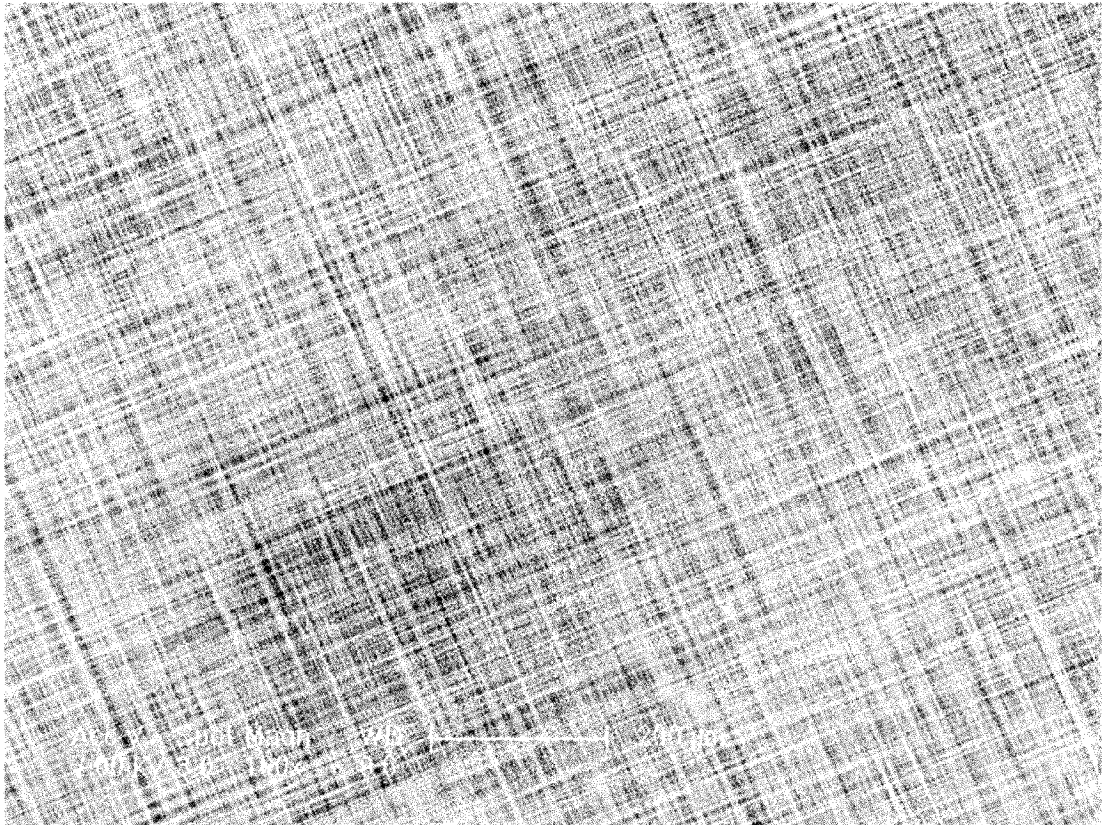


图 7

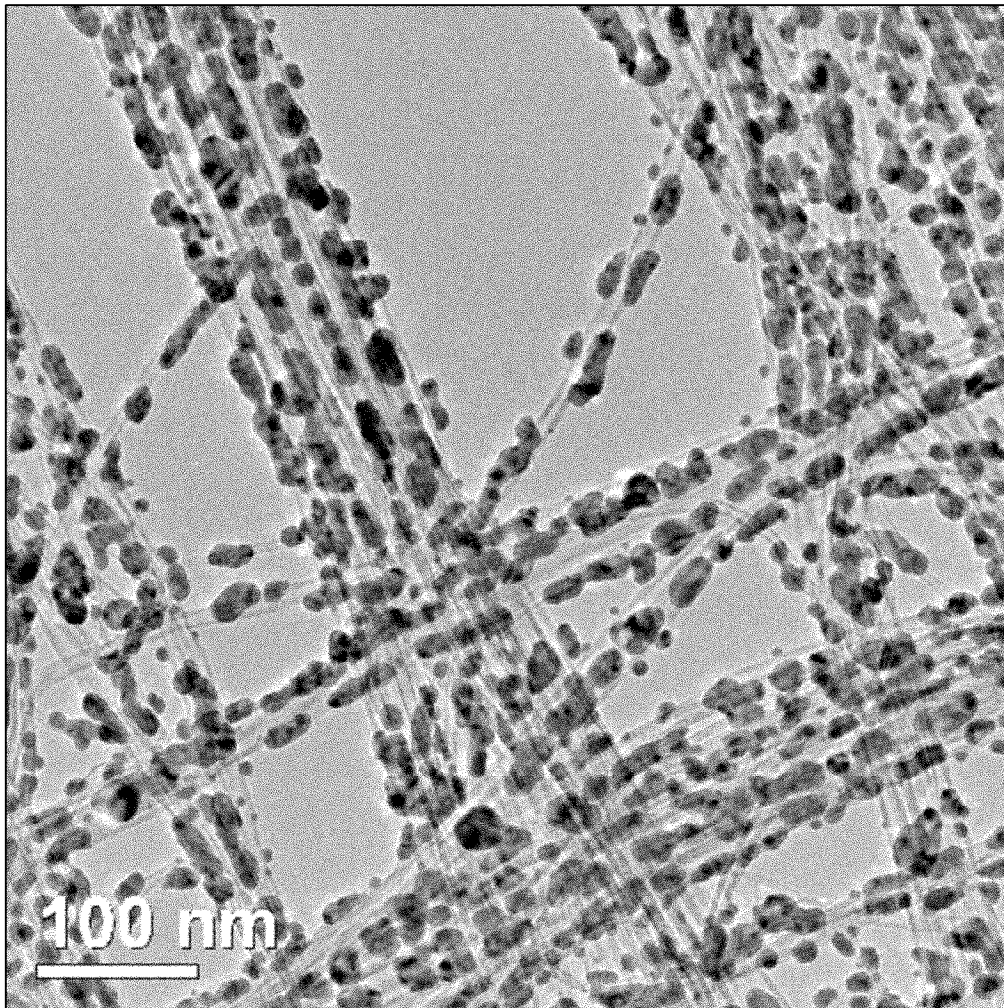


图 8

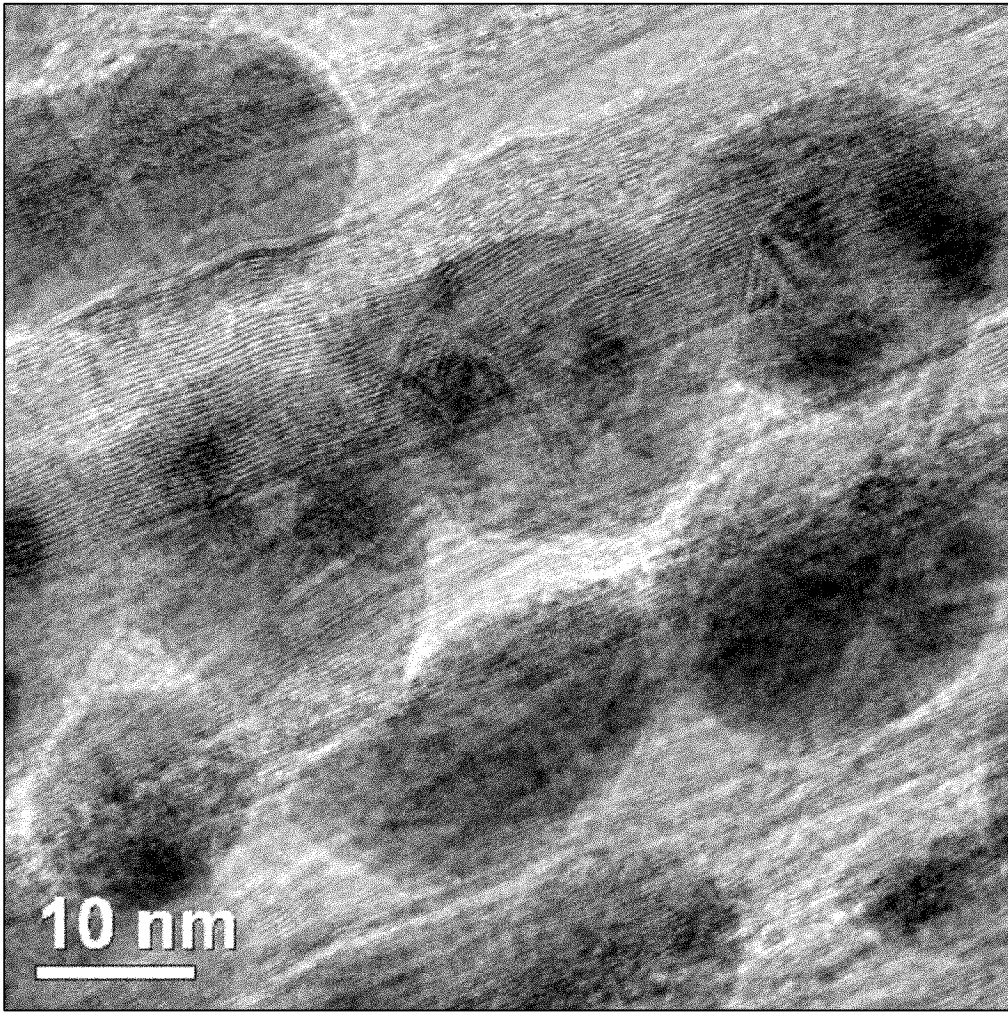


图 9

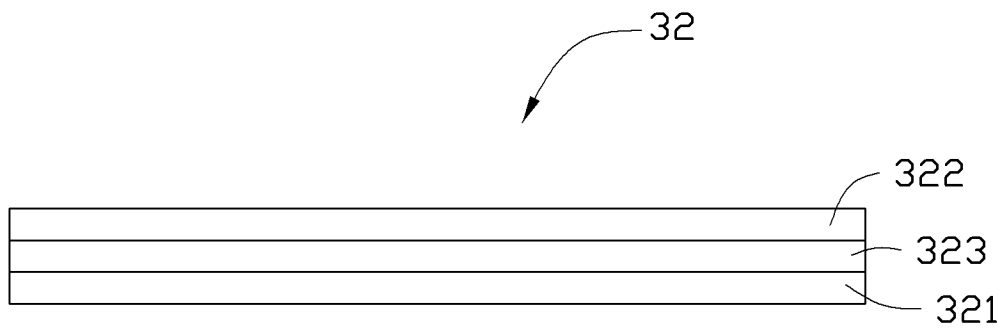


图 10

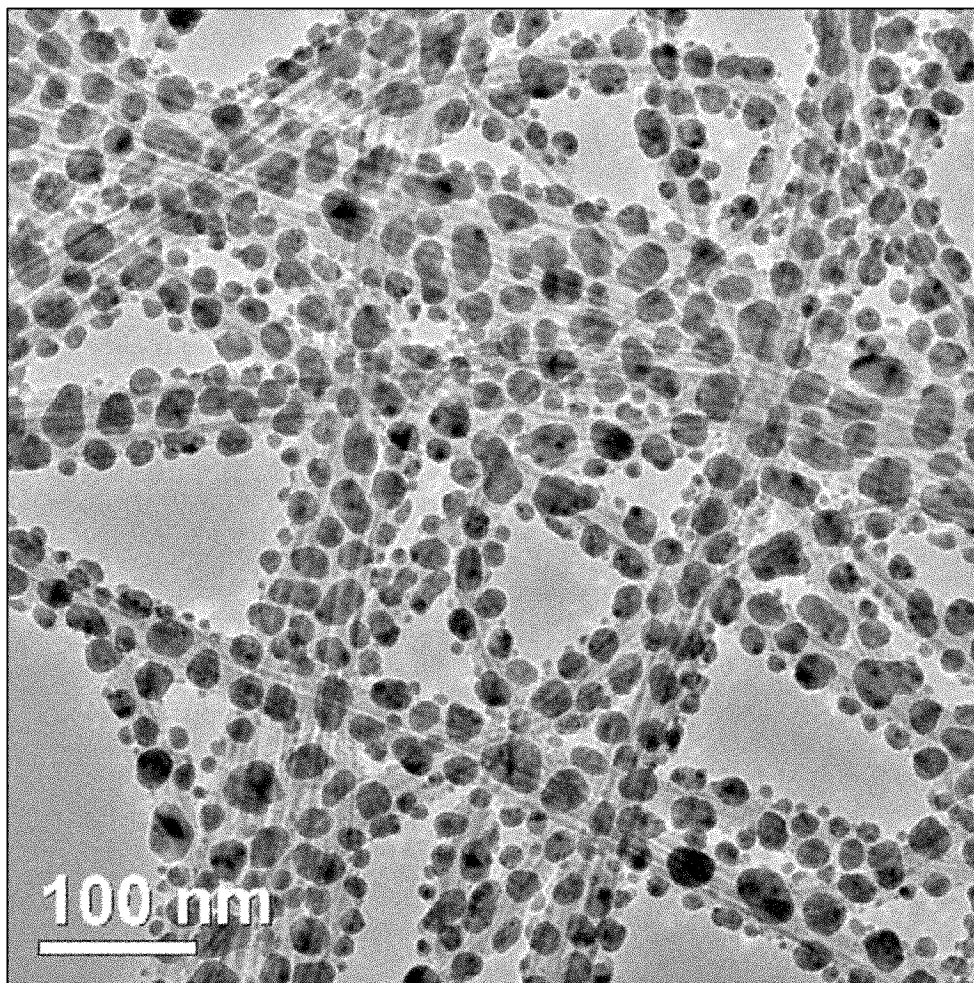


图 11

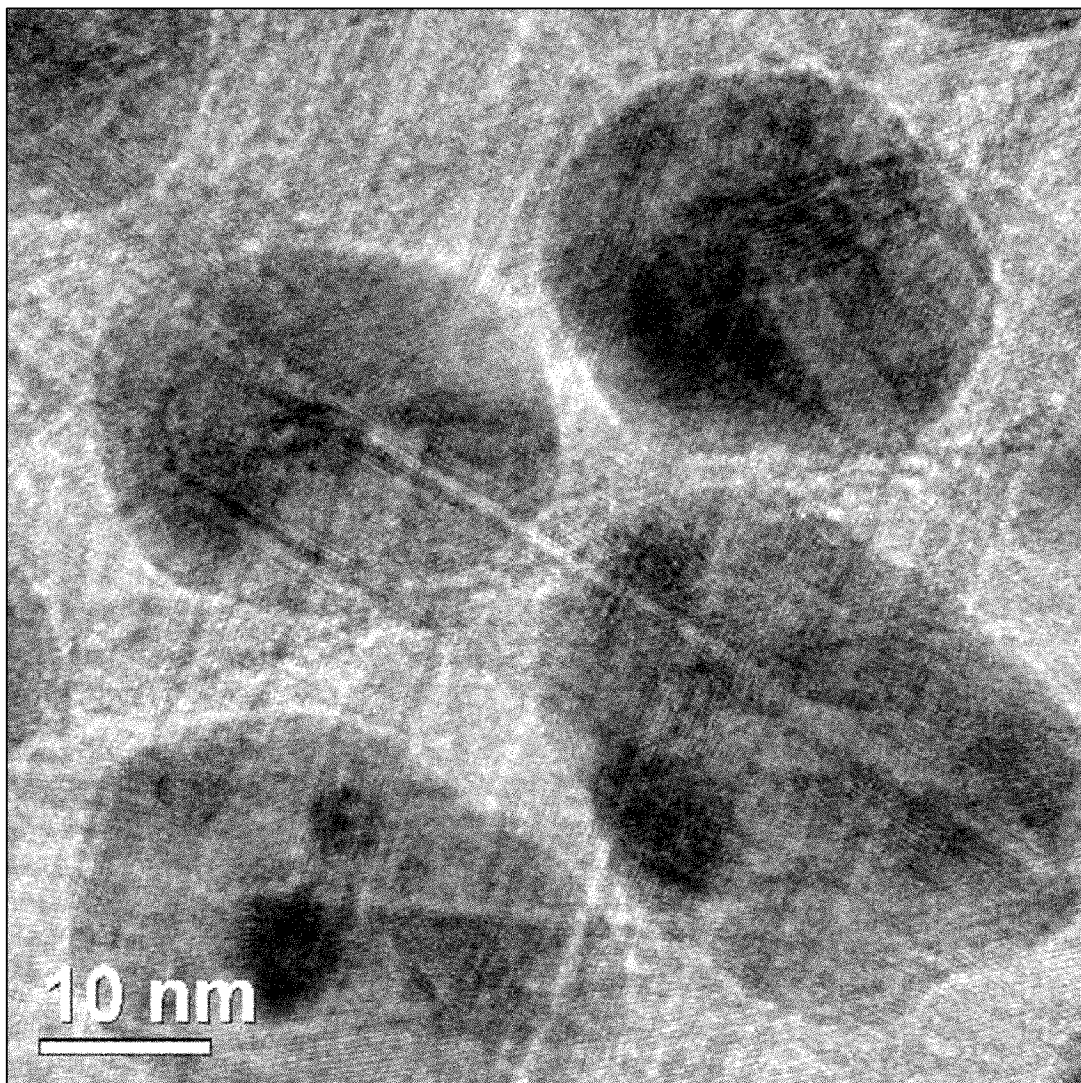


图 12

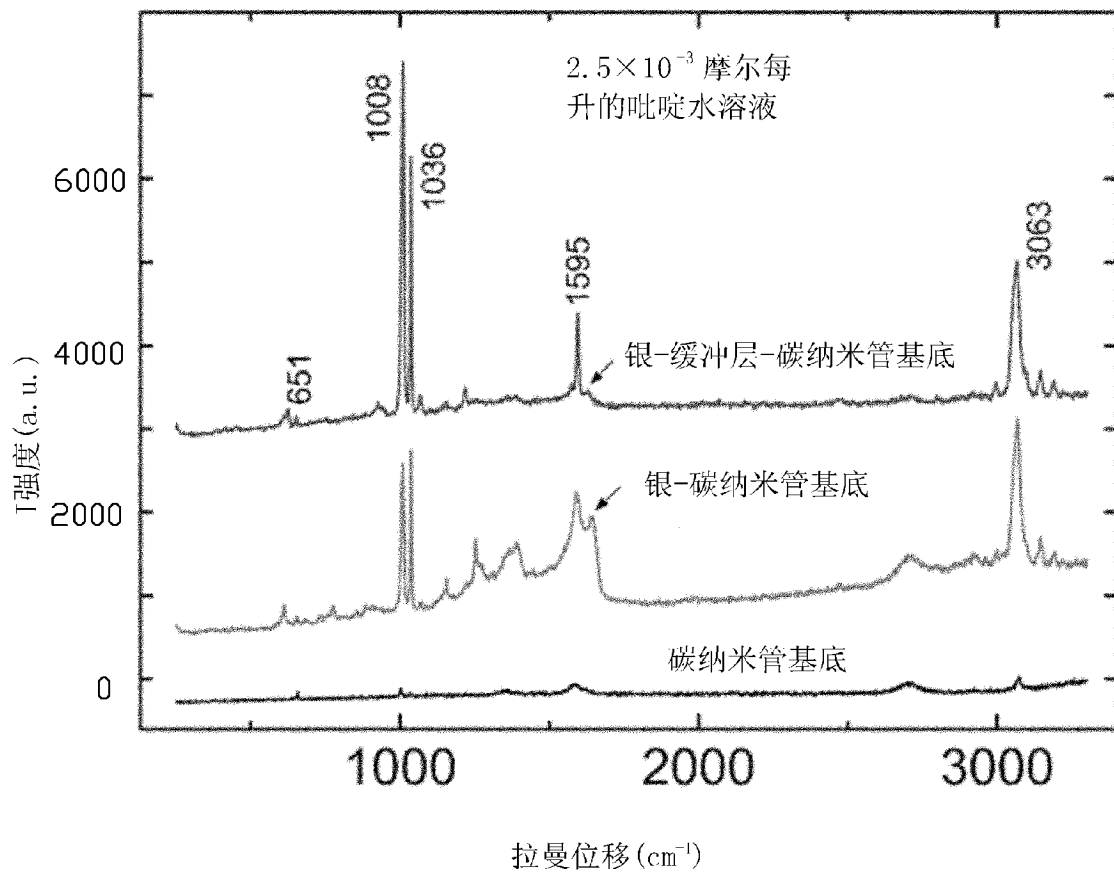


图 13

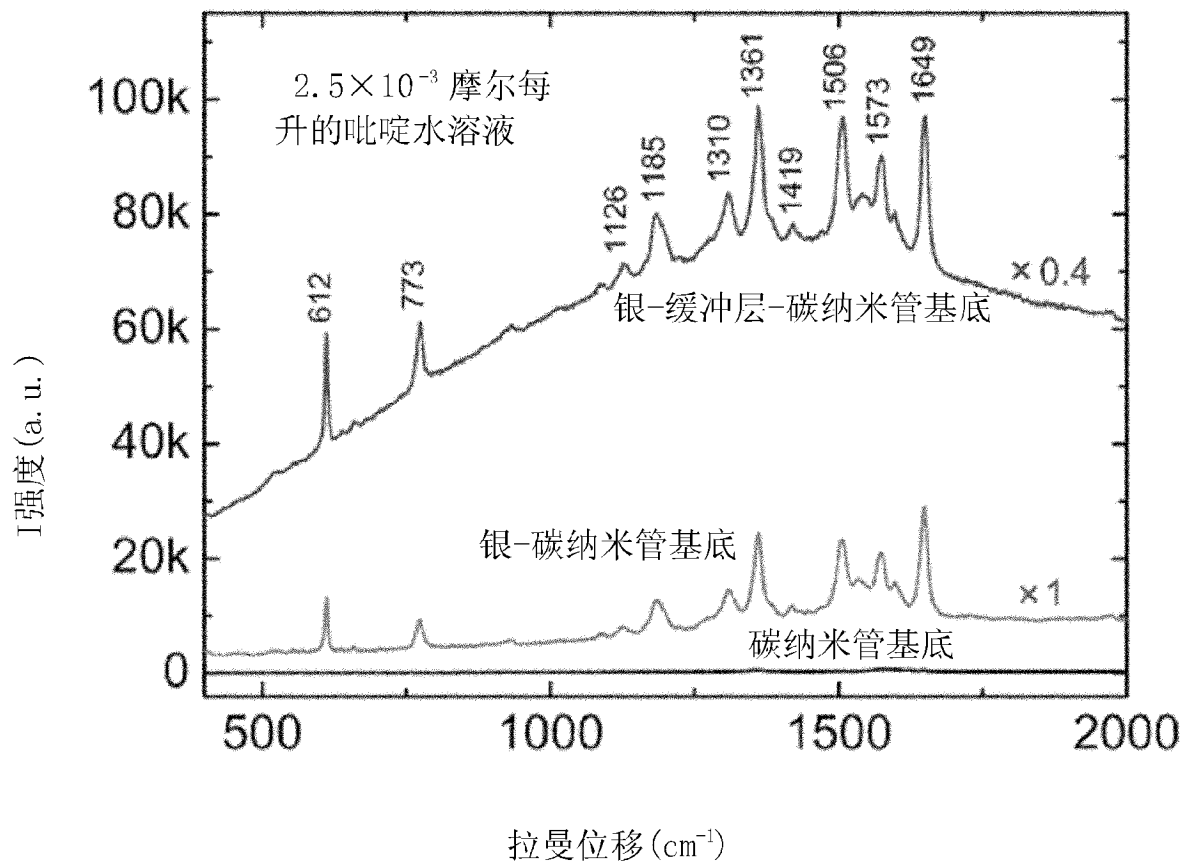


图 14