

基于飞秒激光微加工的 Pt-WO₃膜光纤氢气传感器

周贤^{1*}, 杨沫¹, 张文¹, 周飞^{1**}, 戴玉堂²

¹湖北文理学院机械工程学院, 湖北 襄阳 441053;

²武汉理工大学光纤传感技术国家工程实验室, 湖北 武汉 430070

摘要 制备了交叉螺旋微结构的光纤光栅氢气传感器。利用飞秒激光在布拉格光纤光栅(FBG)包层加工出交叉螺旋微槽,采用水热法制备片状 Pt-WO₃粉末,在微结构光纤光栅表面镀 Pt-WO₃膜,对比无微结构探头,螺旋微结构探头增大了传感器灵敏度,微结构探头灵敏度是无微结构探头的 1.55 倍。通过理论数值计算传感器灵敏度,探讨仿真值与实验结果差异性。制备的传感器具有灵敏度高、响应速度快、重复性好的特点,具有监测氢气泄漏的应用前景。

关键词 传感器; 飞秒激光; 氢气传感器; Bragg 光纤光栅; 微结构

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1210001

Fiber Hydrogen Sensor Coated with Pt-WO₃ Film Based on Femtosecond Laser Micro-processing

Zhou Xian^{1*}, Yang Mo¹, Zhang Wen¹, Zhou Fei^{1**}, Dai Yutang²

¹Institute of Mechanic Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang, Hubei 441053, China;

²National Engineering Laboratory for Fiber Optic Sensing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

Abstract A hydrogen sensor based on a cross spiral-micro-structured fiber Bragg grating (FBG) is developed. We employ a femtosecond laser to fabricate the cross spiral microstructure on the fiber cladding and then coat the surface of the FBG with a Pt-WO₃ film prepared by a hydrothermal method. The hydrogen sensitivity of the spiral micro-structured probe is 1.55 times higher than that of a non-micro-structured FBG hydrogen sensor. We determine the sensitivity of the sensor from numerical simulations and discuss the difference between the simulation values and the experimental results. The sensor has the characteristics of high sensitivity, fast response, and good repeatability, and it has significant application prospect for monitoring hydrogen leakage.

Key words sensors; femtosecond laser; hydrogen sensor; fiber Bragg grating; microstructure

OCIS codes 280.4788; 140.3510; 230.4000

1 引 言

为探测到更低浓度的氢气,许多纳米金属氧化物被应用到氢气传感领域,比如应用较为广泛的 WO₃。WO₃具有气致变色、电致变色、热致变色等多种特性,并且拥有稳定的化学特性及较高的氧空位扩散系数,对多种气体具有敏感性,比如 NO^[1]、H₂S^[2]等。单纯的 WO₃对这些气体具有较好的响应特性,然而单纯的 WO₃对氢气的选择性并不理想,通常需要添加 Pt、Pd、Au 等催化金属。经过改

性后的 WO₃表现出较好的氢敏感性及其响应特性。近年来,研究人员开始研究采用 Pt-WO₃^[3-4]、Pd-WO₃^[5]薄膜或者粉末结合布拉格光纤光栅(FBG)制作了氢气传感器,能实现较高的灵敏度及较快的响应。

Caucheteur 等^[6]采用凝胶溶胶方法制作了 Pt-WO₃粉末(Pt 与 W 的原子数分数比为 1:14),结合 FBG-LPFG(布拉格光纤光栅-长周期光纤光栅)制成的氢气传感器,在室温下能够探测到的最低氢气体积分数为 0.6%,对氢气的泄漏监测要求而言,该

收稿日期: 2019-04-11; 修回日期: 2019-06-23; 录用日期: 2019-08-07

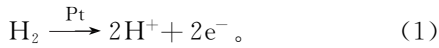
基金项目: 国家自然科学基金(61475121)、湖北文理学院学科开放基金(XK2019004)

* E-mail: zhouxian429@126.com; ** E-mail: feidudu0521@163.com

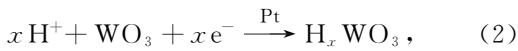
体积分数有进一步提高的空间。Dai 等^[7]使用溶胶凝胶方法制作了 Pt-WO₃ 粉末, 掺水后将它均匀涂抹在 FBG 表面, 结合高膨胀系数的碱石灰钙硅岩玻璃制作成高灵敏度的氢气传感器, 当氢气体积分数为 1% 时, 中心波长漂移量为 536 pm, 最低测试极限为 0.02% H₂ (体积分数)。镀 Pt/Pd-WO₃ 膜的 FBG 型氢气传感器具有灵敏度高、响应速度较快、性能稳定的特点。大多数研究集中于提高 WO₃ 型 FBG 氢气灵敏度, 但关于 Pt-WO₃ 型 FBG 氢气传感器的理论数值计算的报道较少, 因此本文通过放热反应数值计算传感器灵敏度, 分析数值结果与实验结果的差异性。飞秒激光器具有超高瞬时功率, 几乎能够加工任何材料, 因而广泛应用于光纤传感器制备领域^[8-10]。本文利用飞秒激光器加工螺旋微结构 FBG, 结合水热法合成的 Pt-WO₃, 制成氢气传感探头, 这有效地提高了探头氢气的灵敏度。

2 基本原理

当氢气充入气室, 氢气首先接触到 Pt-WO₃ 膜表面, 然后在 Pt 催化作用下分解为氢原子, 即



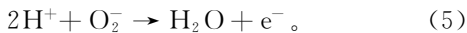
氢原子在膜表面扩散, 渗入到 WO₃ 晶格内部, 氢原子随后离解为氢离子和电子, 与 WO₃ 发生化学反应生成钨青铜^[11], 即



式中: x 为原子数分数 ($0 \leq x \leq 1$)。钨青铜在氧气作用下发生还原反应生成 H₂O 和 WO₃:



由此发生放热反应, 氢原子在铂催化作用下继续渗入到薄膜深层, 持续发生化学反应。其次也可能存在另外一种反应, 首先 WO₃ 表面吸附了大量的氧离子, 离解的氢气与氧离子发生反应生成水分子^[12], 从而伴随着热量的释放, 即



在温度作用下, FBG 的中心波长发生漂移, 从而能感知氢气体积分数的变化。

3 传感器制备

3.1 水热法制备纳米片 Pt-WO₃

制作纳米片 Pt-WO₃ 的步骤如下: 将 0.66 g 钨酸钠和 0.4 g 柠檬酸混合均匀后加入到 40 mL 的去

离子水中, 在磁力搅拌机中搅拌 10 min; 然后加入数毫升的 HCl 溶液, 调整 pH 值至 1 左右, 此时在试管中产生了黄色的沉淀物; 接着在室温下搅拌 20 min 使其混合均匀, 然后把该混合液移至反应釜中, 在干燥箱中持续保温 12 h, 温度设置为 160 °C, 结束后自然冷却至室温; 把得到的沉淀物加入去离子水并放入离心机清洗若干次, 把清洗后的沉淀物放入到培养皿中, 再放入干燥箱进行 60 °C 烘干; 最后按一定比例将乙酰丙酮铂 (C₁₀H₁₄O₄Pt) 加入到 WO₃ 粉末中, 用研磨棒研磨均匀, 然后将 WO₃ 和 C₁₀H₁₄O₄Pt 的混合物放入到高温箱中进行烧结, 温度设置为 315 °C, 持续 2 h, 结束后自然冷却, 最终得到纳米片 Pt-WO₃ 粉末。

3.2 微结构 FBG 氢气传感探头制备及实验装置搭建

采用飞秒激光(激光参数如表 1 所示)微加工方法制备了螺旋微结构的 FBG。飞秒激光的整个加工系统包括激光发射器、传输光路、三维工作台、水冷循环系统、电荷耦合器件 (CCD) 在线监测系统及激光控制系统。CCD 观测系统可以对加工过程进行实时监测。采用专用旋转夹具可将 FBG 夹持并固定在三维工作台上 (X - Y - Z 轴移动精度为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$)。激光束通过焦距为 60 mm 的物镜聚焦在光纤表面, 聚焦后光斑大小约为 $18 \mu\text{m}$ 。光纤通过旋转夹具产生转速为 ω 的旋转运动, 结合工作台相对激光脉冲的轴向往复移动 v 就可完成螺旋微槽的加工。此时螺旋槽的螺距 p 为

$$p = \frac{v}{\omega} \quad (6)$$

图 1(a) 为交叉螺旋微结构 FBG 的示意图, 右螺旋槽和左螺旋槽的长度 L 都为 10 mm, 和 FBG 所在区域完全重叠。激光能量是决定螺旋微槽深度的主要因素, 根据相关经验, 激光功率为 20 mW, 槽深约为 $19 \mu\text{m}$, 旋转速度 ω 为 12 r/min, 进给速度 v 为 0.72 mm/min, 最后能制备出螺距为 $60 \mu\text{m}$ 的微结构 FBG 样品和标准 FBG 样品。图 1(b) 为加工 FBG 后的交叉螺旋微结构图, 制备的微结构形貌良好, 然后将制备好的 Pt-WO₃ 涂敷在微结构光纤表面, 共制备了双螺旋微结构探头 (S-1) 和标准 FBG 探头 (FBG-1)。2 个样品的激光加工参数如表 2 所示。

氢气实验台主要装置有光纤光栅解调仪、氢气报警控制器、气体流量控制阀、气体室、计算机等。本实验所用的氢气检测报警器为瑞安电子公司 RBK 型报警器, 其设定的氢气体积分数最大阈值为

4% (超过 4% 会报警), 氢气检测报警器通过氢气传感探头连接到密封气室, 样品连接着光纤光栅解调仪 (4 通道), 该解调仪最低分辨率为 0.1 μm 。在计

算机上读取中心反射波长, 氢气的流量通过阀门开关来控制。由于该实验在封闭恒温环境中测试, 可以忽略温度对 FBG 探头的影响。

表 1 飞秒激光规格参数

Table 1 Specification parameters of femtosecond laser

Parameter	Pulse width /fs	Wavelength /nm	Average output power /W	Frequency /Hz	Diameter of output beam /mm
Value	180	780	1.1	1000	5

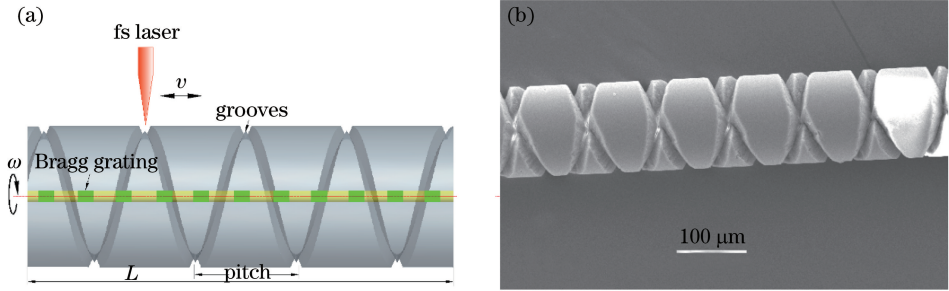


图 1 交叉螺旋微结构 FBG。(a)加工示意图;(b)加工后的螺旋微结构的扫描式电子显微镜(SEM)照片

Fig. 1 Schematic of cross spiral micro-structured FBG. (a) Processing diagram;

(b) SEM picture of spiral microstructure after processing

表 2 螺旋样品加工参数

Table 2 Parameters of spiral microstructure processing

Sample	Power /mW	Spiral pitch / μm
S-1	20	60
FBG-1	0	0

实验过程: 先将气室打开, 与空气进行交互, 在常温常压下读取光纤光栅原始中心波长; 记录后, 封闭气体室, 打开阀门, 充入一定浓度的氢气, 再关闭阀门, 经一段反应时间读取数据; 待波长漂移稳定后, 打开气体室, 放出氢气; 待气体全部排出 (报警器显示为 0), 再关闭气体室, 准备下一次充入一定浓度的氢气, 如此反复, 直至测试完成。实验中, 解调仪解调软件的计数频率为 50 Hz (1 s 记录 1 组数据)。

4 实验结果分析与讨论

4.1 氢气响应特性

光纤表面 Pt-WO_3 微观形貌如图 2(a) 所示, 采用场发射扫描电镜 (FE-SEM) 进行观察与分析, 可以看出薄膜表面呈现出片状形貌, 大小不一且交叉层叠, 进而形成多孔形貌, 这种结构有利于氢气的快速吸收与渗透。图 2(b) 为敏感膜的能谱分析仪 (EDS) 测试结果, 铂钨原子数分数比例为 1:5, 相比其他铂钨原子数分数比例, 该比例制备的敏感膜能实现更高的氢气灵敏度^[7], 氢气测试环境温度为 20 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 27%。在空气中测试探头的氢气响应。

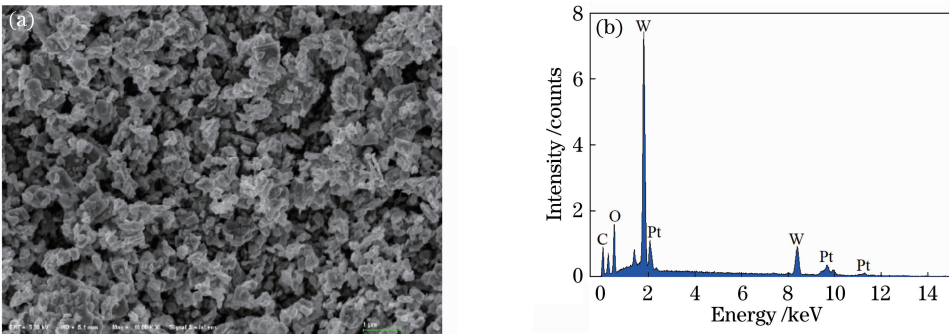


图 2 Pt-WO_3 形貌和 EDS 测试。(a) SEM 图像;(b) EDS 测试结果

Fig. 2 SEM picture and EDS pattern of Pt-WO_3 . (a) SEM picture; (b) result of EDS

图 3(a)、(c) 显示出 2 个样品的氢气响应性能。当氢气充入气室时,所有的样品都立刻发生响应。图 3(a) 为双螺旋微结构 FBG 探头样品的氢气响应曲线,当氢气体积分数为 0.04%、0.08%、0.72%、1.04%、2%、4% 时,该样品中心波长漂移量分别为 23、42、325、546、1070、2530 pm,能够探测到的最小的氢气体积分数小于 0.04%。受氢气标定设备分辨率的限制,不能确定最小的

氢气体积分数,但可以通过估计充入气室的氢气体积,大致确定氢气的体积分数,最小能够探测到的氢气体积分数约为 0.02%。当氢气体积分数从 0.02% 增大至 4% 时,中心波长漂移量基本呈线性增长。图 3(b) 中拟合直线的斜率即为该探头的灵敏度,因此,双螺旋微结构 FBG 氢气传感探头的灵敏度约为 629 pm/%H₂(对 1% 氢气体积分数变化的波长漂移量)。

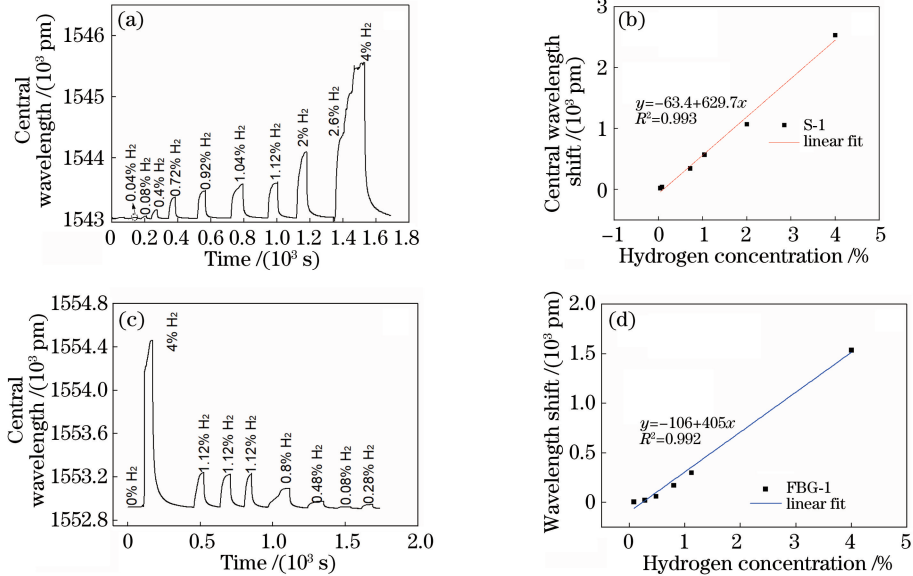


图 3 螺旋微结构和标准 FBG 探头的氢气响应曲线及拟合灵敏度曲线。(a) S-1 在不同氢气浓度下的响应曲线; (b) S-1 波长漂移量的线性拟合; (c) FBG-1 在不同氢气浓度下的响应曲线; (d) FBG-1 波长漂移量的线性拟合

Fig. 3 Response curves and fitting sensitivity curves of spiral microstructure and standard FBG probe. (a) Response curve of S-1 at different hydrogen concentrations; (b) linear fitting curve of wavelength drift of S-1; (c) response curve of FBG-1 at different hydrogen concentrations; (d) linear fitting curve of wavelength drift of FBG-1

图 3(c) 显示了标准 FBG 探头的氢气传感性能。在氢气体积分数为 0.08%、0.28%、0.48%、0.8%、1.12%、4% 时,中心波长的漂移量分别是 6、22、61、172、300、1536 pm。可以观察到,当测试该样品的重复性时,中心波长漂移量基本相同,即当氢气体积分数为 1.12% 时,循环测试 3 次,样品中心波长的漂移量分别是 300、300、301 pm,说明该传感探头具有很好的重复性。图 3(d) 为该探头的线性拟合曲线,灵敏度约为 405 pm/%H₂。很明显,样品 FBG-1 的中心波长漂移量要低于样品 S-1 的波长漂移量,样品 S-1 的灵敏度是样品 FBG-1 灵敏度的 1.55 倍,原因在于双螺旋微结构能够容纳更多的 Pt-WO₃ 颗粒,因此遇氢后能够释放更多的热量。与镀 Pd 合金膜的 FBG 氢气传感探头相比,涂敷 Pt-WO₃ 的微结构 FBG 氢气传感探头的灵敏度有了极大的提高。在不同的氢气体积分数下,响应时间和恢复

时间会有所变化。当氢气体积分数低于 1% 时,微结构探头的响应时间为 10~30 s,恢复时间为 10~40 s;当氢气体积分数高于 1% 时,微结构探头的响应时间为 30~60 s,恢复时间为 30~100 s。由于持续增加的放热温度,恢复时间会随氢气体积分数的增加而增加。在较低的氢气体积分数情况下,由于 Pt-WO₃ 可逆反应及较低的放热温度,响应速度和恢复速度基本持平。相比镀 Pd 合金膜 FBG 氢气传感器,本文探头的灵敏度有很大提高。例如:对于文献 [13] 报道的拉锥 FBG 对氢气的响应性能,在拉锥后直径为 50 μm 的 FBG 表面镀上 Pd 膜,测试的最大氢气灵敏度为 81.8 pm/%H₂;文献 [14] 报道的腐蚀 FBG 后镀 Pd-Ni 膜的氢气传感探头,灵敏度约为 15 pm/%H₂;镀 Pd-Ag 合金膜的微结构 FBG 氢气传感探头^[15],灵敏度可以达到 51.5 pm/%H₂。综合看出,虽然上述各种类型的镀 Pd 膜 FBG 氢气传

感探头的灵敏度得到一定程度的提高,但是相比镀膜 Pt-WO₃膜 FBG 氢气传感探头,它们的灵敏度差距比较大。为调查该探头的气体选择性,把 CH₄ 和 CO 充入气室,在 0%~4% 体积分数范围内,探头的中心波长没有发生变化,因此可以推断出 Pt-WO₃ 薄膜对 CH₄ 和 CO 不敏感,而对氢气具有非常好的选择性。

4.2 数值模拟计算

FBG 波长发生漂移的热量由两种热量传递方式决定,第一种方式为反应产生的热量传递至光纤,第二种为产生的热量辐射至环境中,最终两者产生热量平衡。热量释放由斯特藩-玻尔兹曼定律表达^[16],即

$$Q = \epsilon s \sigma_b (T_f^4 - T_r^4), \quad (7)$$

式中: Q 为热量流失量; ϵ 为薄膜发射率; s 为薄膜面积; σ_b 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数 [$5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$]; T_f 为光纤体的温度; T_r 为环境温度。反应产生的热量由阿伦尼乌斯模型表达^[17],即

$$Q_r = k C_{\text{H}_2} (-\Delta H), \quad (8)$$

$$k = A \exp(-E_a/RT), \quad (9)$$

式中: Q_r 为反应放热温度; C_{H_2} 为氢气体积分数; ΔH 为反应焓变; k 为反应速率常数; A 为指前因子; E_a 为实验活化能(单位 kJ/mol); T 为薄膜表面绝对温度; R 为摩尔气体常数[单位 J/(mol·K)]。由(8)式和(9)式得

$$Q_r = C_{\text{H}_2} (-\Delta H) A \exp(-E_a/RT), \quad (10)$$

$$Q = Q_r, \quad (11)$$

$$\epsilon s \sigma_b (T_f^4 - T_r^4) = C_{\text{H}_2} (-\Delta H) A \exp(-E_a/RT), \quad (12)$$

$$s = \pi DL, \quad (13)$$

式中: D 为光纤直径; L 为镀膜光纤段长度。 $\epsilon = 0.9$, $D = 125 \times 10^{-6} \text{ m}$, $L = 0.01 \text{ m}$, $T_r = 298 \text{ K}$, $E_a = 0.15 \text{ eV} = 14.6 \text{ kJ/mol}$, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $\Delta H = -241.86 \text{ kJ/mol}$, $A = 5.6 \times 10^3 \text{ m/s}$, 其中 ϵ 、 E_a 、 R 、 ΔH 、 A 的数值来源于文献[18]。由(12)式得

$$\ln(T_f^4 - 298^4) + \frac{1.74}{T} = \ln C_{\text{H}_2} + 27.8. \quad (14)$$

根据(14)式可定量得出在不同氢气体积分数下, Pt-WO₃ 薄膜与氢气反应产生的温度。将(14)式表达为

$$T = f(C_{\text{H}_2}), \quad (15)$$

式中: $f(\cdot)$ 为温度和氢气体积分数的函数。温度变化量与 FBG 中心波长漂移量关系为

$$\Delta\lambda = \lambda(\xi + \alpha)\Delta T, \quad (16)$$

式中: $\Delta\lambda$ 为 FBG 中心波长变化量; λ 为 FBG 中心波长; ΔT 为温度变化量; α 为光纤温度膨胀系数; ξ 为光纤的热光系数。通常把光纤的热膨胀系数和热光系数认为常数 ($\alpha = 0.55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\xi = 6.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), 取波长 $\lambda = 1550 \text{ nm}$, 则计算得 1550 nm 波段 FBG 温度灵敏度约为 $10 \text{ pm}/^\circ\text{C}$ 。对于镀膜标准 FBG, 在室温下条件下 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), 波长漂移量与氢气体积分数关系为

$$\Delta\lambda = \lambda(\xi + \alpha)[f(C_{\text{H}_2}) - 25]. \quad (17)$$

对于镀膜微结构 FBG, 灵敏度增敏系数假设为 δ , 波长漂移量与氢气体积分数关系为

$$\Delta\lambda = \lambda\delta(\xi + \alpha)[f(C_{\text{H}_2}) - 25]. \quad (18)$$

表 3 列出使用(17)式计算出的氢气体积分数与波长漂移量对应关系, 及两样品氢气实验的测试数据。图 4(a) 为两样品在不同氢气体积分数下波长漂移量的对比, 图 4(b) 为标准 FBG 探头与理论模拟波长漂移量的对比。环境温度 $T_r = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 氢气体积分数为 4% 时, 光纤体上温度约为 $212 \text{ }^\circ\text{C}$, 如果按照标准 FBG 光纤温度灵敏度 $10 \text{ pm}/^\circ\text{C}$ 计算, 探头在 4% H₂ 下, 波长漂移量约为 1.87 nm , 这与标准 FBG 波长漂移量基本接近。实验中微结构 FBG 探头漂移量为 2.21 nm , 大于标准 FBG 探头漂移量, 这是由于微结构探头增敏作用提高了探头波长漂移量。对于微结构 FBG, 灵敏度提高的原因首先在于光能量对敏感膜的激发作用, 提高了放热反应的温度; 其次在于微结构光纤具有更大的表面积, 更多的敏感膜能够与 H₂ 反应, 进而产生更高的温度。Zhong 等^[19] 报道了光照射能够提高 Pt-WO₃ 膜氢气传感器的灵敏度和稳定性。温度能够增加氢敏感层和光的耦合作用, 当氢气体积分数较低时, 大部分光在纤芯中传输, 光能量不能够激发 Pt-WO₃ 涂层, 标准 FBG 氢气传感器灵敏度不受氢气体积分数的影响。相反, 对于螺旋微结构 FBG, Pt-WO₃ 颗粒非常接近纤芯, 光纤中传输的少量光泄露出来, 从而激发 WO₃ 与氢气的反应, 强化了温度的提升。螺旋槽深度越大, 纤芯中泄露出来的光可能越多。温度越高, 自催化作用越大, 也就是温度的提高能够加速氢气与敏感层的反应。因此氢气体积分数较高时, 微结构与无微结构探头的波长漂移量差距缩小, 在低的氢气体积分数时两探头波长漂移量差距大。从图 4(b) 看出当氢气体积分数低于 3% 时, 无微结构探头实际漂移量要小于计算值, 并且差距较大, 其中原因主要在于 3 个方面: 首先模拟

计算存在一定误差,比如指前因子 A 直接参考文献值,A 取决于 Pt 在表面上含量,很难估计具体值;其次在于氢气与 Pt-WO₃ 发生反应时,产生了 H₂O,因此当氢气体积分数较高时,温度大于 100 °C,产生的水分子被蒸发,对光纤温度的提高影响较小,但是当氢气体积分数较低时,产生的温

度也较低,反应产生的水分附着在光纤表面,将直接降低光纤的温度,因此探头的波长漂移量在较低氢气体积分数时波长漂移量较小,这与计算值相差较大;最后可能的原因是没有考虑光纤体表面与纤芯存在的温度差值,而是假设了整个 FBG 体温度相同。

表 3 数值模拟温度与氢气体积分数关系

Table 3 Numerical simulation of relationship between temperature and hydrogen volume fraction

Temperature /°C	Simulation results of wavelength shift /pm	Experimental results of standard FBG /pm	Experimental result of S-1 /pm	Hydrogen volume fraction /%
212	1870	1536	2530	4
200	1750	1339	2182	3.57
180	1550	1064	1754	2.89
160	1350	825	1383	2.30
140	1150	525	917	1.56
120	950	300	580	1.15
100	750	218	440	0.80
80	550	96	251	0.50
60	270	22	112	0.28
30	85	6	42	0.08

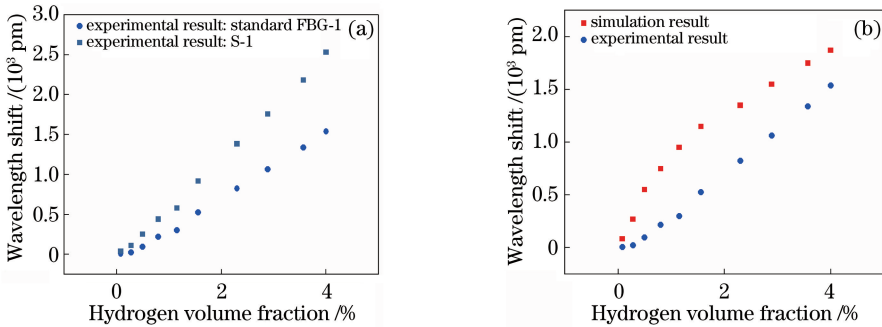


图 4 波长漂移量对比。(a)微结构探头与标准 FBG 探头波长漂移量的对比;
(b)标准 FBG 探头波长漂移量的实验值与仿真值对比

Fig. 4 Comparison of wavelength shifts. (a) Wavelength shifts of microstructured FBG probe and standard FBG probe;
(b) experimental and simulation results of standard FBG probe

5 结 论

制备镀纳米片 Pt-WO₃ 螺旋微结构 FBG 及标准 FBG 氢气传感器,对微结构 FBG 氢气探头和标准 FBG 氢气探头的氢气性能进行了比较。双螺旋微结构能够容纳更多的薄膜,与氢气发生反应会产生更多的热量,从而使得该结构探头相比标准 FBG 探头的灵敏度提高了 1.55 倍。理论计算了 Pt-WO₃ 薄膜吸氢后放热温度及相应探头波长漂移量,理论值与实验结果的差异性主要是薄膜吸氢后产生的水及数值模型参数的不确定性,数值模型为研究镀 Pt-WO₃ 膜 FBG 型氢气传感原理提供了一定的理论参考。制备的镀 Pt-WO₃ 膜微结构 FBG 传感器具有

很好的氢气监测应用前景。

参 考 文 献

[1] Afzal A, Cioffi N, Sabbatini L, *et al.* NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 171/172: 25-42.

[2] Ramgir N S, Goyal C P, Sharma P K, *et al.* Selective H₂S sensing characteristics of CuO modified WO₃ thin films [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 188: 525-532.

[3] Dai J X, Peng W, Wang G P, *et al.* Ultra-high sensitive optical fiber hydrogen sensor using self-referenced demodulation method and WO₃-Pd₂Pt-Pt

- composite film[J]. *Optics Express*, 2017, 25(3): 2009-2015.
- [4] Yamaguchi Y, Imamura S, Nishio K, *et al.* Influence of temperature and humidity on the electrical sensing of Pt/WO₃ thin film hydrogen gas sensor[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2016, 124(6): 629-633.
- [5] Esfandiari A, Irajizad A, Akhavan O, *et al.* Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(15): 8169-8179.
- [6] Caucheteur C, Debliqy M, Lahem D, *et al.* Hybrid fiber gratings coated with a catalytic sensitive layer for hydrogen sensing in air [J]. *Optics Express*, 2008, 16(21): 16854-16859.
- [7] Dai J X, Yang M H, Yang Z, *et al.* Performance of fiber Bragg grating hydrogen sensor coated with Pt-loaded WO₃ coating [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190: 657-663.
- [8] Liao C R, He J, Wang Y P. Study on high temperature sensors based on fiber Bragg gratings fabricated by femtosecond laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(3): 0328009.
廖常锐, 何俊, 王义平. 飞秒激光制备光纤布拉格光栅高温传感器研究 [J]. *光学学报*, 2018, 38(3): 0328009.
- [9] Hu W J, Xu B, Shi Y, *et al.* Flow sensor with high sensitivity fabricated by femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0902001.
胡文锦, 许兵, 史杨, 等. 飞秒激光制备高灵敏度流量传感器 [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0902001.
- [10] Cao H J, Si J H, Chen T, *et al.* Temperature and strain dual-parameter heterogeneous fiber Bragg grating sensor made by femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(7): 0702009.
曹后俊, 司金海, 陈涛, 等. 飞秒激光制备异质光纤光栅的温度应变双参数传感器 [J]. *中国激光*, 2018, 45(7): 0702009.
- [11] Okazaki S, Nakagawa H, Asakura S, *et al.* Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 93(1/2/3): 142-147.
- [12] Song H, Chen Y P, Zhang G, *et al.* Optical fiber hydrogen sensor based on an annealing-stimulated Pd-Y thin film[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 216: 11-16.
- [13] Silva S, Coelho L, Almeida J M, *et al.* H₂ sensing based on a Pd-coated tapered-FBG fabricated by DUV femtosecond laser technique [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, 25(4): 401-403.
- [14] Dai J X, Yang M H, Yu X, *et al.* Greatly etched fiber Bragg grating hydrogen sensor with Pd/Ni composite film as sensing material[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 174: 253-257.
- [15] Zhou X, Dai Y T, Zou M, *et al.* FBG hydrogen sensor based on spiral microstructure ablated by femtosecond laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 236: 392-398.
- [16] Cao Y Z. Heat transfer theory[M]. Beijing: Beihang University Press, 2001.
曹玉璋. 传热学[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2001.
- [17] Dai S S. Reliability tests and statistical analysis[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1984.
戴树森. 可靠性试验及其统计分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [18] Appel C, Mantzaras J, Schaeren R, *et al.* Catalytic combustion of hydrogen-air mixtures over platinum: validation of hetero/homogeneous chemical reaction schemes [J]. *Clean Air: International Journal on Energy for a Clean Environment*, 2004, 5(1): 21-44.
- [19] Zhong X X, Yang M H, Huang C J, *et al.* Water photolysis effect on the long-term stability of a fiber optic hydrogen sensor with Pt/WO₃ [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 39160.