

激光与光电子学进展

Co-TCPP 包覆薄芯光纤的 CO 传感器

王恋¹, 陈雨豪^{2,3}, 石静^{2,3}, 杨晓占^{2,3*}¹广州特种承压设备检测研究院, 广东 广州 510663;²重庆理工大学理学院, 重庆 400054;³绿色能源材料技术与系统重庆市重点实验室, 重庆 400054

摘要 提出了一种基于 Co-四(4-羧苯基卟吩)(Co-TCPP)金属有机框架的马赫-曾德尔结构 CO 传感器。该传感结构在两段薄芯光纤以及薄芯光纤与单模光纤之间熔接粗锥, 将 Co-TCPP 涂覆在薄芯光纤表面。Co-TCPP 的纳米片状形貌和多孔微结构, 使该传感器不仅易于与光纤粘附, 还对 CO 有较强的吸附能力。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、红外光谱、热重分析等表征分析敏感材料 Co-TCPP 的结构、形貌和性质。结果表明, 该传感器对 CO 质量分数的灵敏度为 $0.0497 \text{ dB}/10^{-6}$, 对质量分数-光强的拟合度高达 0.99148, CO 质量分数为 40×10^{-6} 时的响应时间约为 120 s, 且对 CO 具有良好的选择性和时间稳定性。

关键词 传感器; 气体检测; Co-四(4-羧苯基卟吩)(Co-TCPP)

中图分类号 TN253 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP212772

CO Sensor Based on Co-TCPP Coating Thin-Core Fiber

Wang Lian¹, Chen Yuhao^{2,3}, Shi Jing^{2,3}, Yang Xiaozhan^{2,3*}¹Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663, Guangdong, China;²School of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;³Chongqing Key Laboratory of Green Energy Materials Technology and Systems, Chongqing 400054, China

Abstract A Mach-Zehnder-structured CO sensor based on Co-tetrakis(4-carboxy-phenyl) porphyrin (Co-TCPP) metal-organic framework is proposed in this study. In the sensing structure, a thick taper is fused between two sections of thin-core optical fiber and between the thin-core fiber and the single-mode fiber, and Co-TCPP is coated on the thin-core fiber's surface. The nanosheet-like morphology and porous microstructure of Co-TCPP make the sensor not only easy to adhere to the fiber but also have a strong adsorption capacity for CO. The structure, morphology, and properties of the sensitive material Co-TCPP are characterized and analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The findings demonstrate that the sensor's sensitivity to CO mass fraction is $0.0497 \text{ dB}/10^{-6}$, the fitting degree to mass fraction-light intensity is as high as 0.99148, and the response time is around 120 s when the CO mass fraction is 40×10^{-6} , and it has good selectivity and time stability to CO.

Key words sensors; gas detection; Co-tetrakis(4-carboxy-phenyl) porphyrin (Co-TCPP)

1 引言

美国环保总局(EPA)规定的六种空气“标准污染物”中^[1], CO 具有易燃、易爆、易中毒、无色、无味以及难以检测等特点, 且人类血液对 CO 的亲合力比 O_2 高出 250~300 倍^[2], 因此, 长时间吸入含 CO 的空气会使

血液的载氧能力降低。世界卫生组织(WHO)给出了人在不同 CO 质量分数下暴露时间的安全阈值建议^[3]: 在 CO 质量分数为 87×10^{-6} 的空气下为 15 min; 在 CO 质量分数为 52×10^{-6} 的空气下为 30 min; 在 CO 质量分数为 26×10^{-6} 的空气下为 1 h; 在 CO 质量分数为 9×10^{-6} 的空气下为 8 h。因此, 对 CO 的快速、高效检

收稿日期: 2021-10-20; 修回日期: 2021-12-01; 录用日期: 2021-12-13; 网络首发日期: 2021-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51574054)、重庆市教委重大科技项目(KJZD-M20191102)、重庆市创新领军人才项目(CSTC-CXLJRC201905)、广州市科技计划(202002030053)、巴南区科技局项目(2020QC458)

通信作者: *xiaozhan0107@126.com

测非常必要。金属有机框架(MOFs)是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料,具有比表面积大、结构可调、孔隙可调等特点^[4],在气体储存、气体分离、催化和传感检测方面有很大的应用潜力^[5]。

目前,用于检测 CO 的方法有比色法^[6]、电化学法^[7]、气相色谱分析法^[8]以及荧光检测法^[9]等。其中:比色法显色易受干扰,在复杂环境下的显色不准确;在 CO 与 O₂ 质量分数和达到一定比例(12.5%~74.2%)时,以电信号为检测对象的电化学传感器在使用过程中会产生电火花,存在极大的安全隐患;气相色谱分析法、荧光检测法存在检测物受限、应用范围窄等问题。因此,不断开发替代现行基于电信号传感技术,以实现 CO 的高性能安全检测具有重要意义^[10]。光纤传感以光信号作为检测参量,可进行常温检测,且具有灵敏度高、器件尺寸小、易制造等特点,成为易燃易爆气体检测的首要选择。根据测量环境需求,人们已经开发了多种结构的光纤传感器,基于法布里-珀罗干涉(FPI)、马赫-曾德尔干涉(MZI)、迈克耳孙干涉等结构^[11-12]的光纤传感器在气体传感领域也成为近年来的研究热点^[13-16]。Kamalam 等^[17]以 GO-WO₃ 为敏感材料制作了光纤气体传感器,成功实现了空气中微量乙醇气体质量分数的检测。Peng 等^[18]将 PANI/Co₃O₄ 集成于基于 FPI 结构的光纤传感器,实现了空气中微量 CO 的检测,验证了将光纤传感器用于气体高灵敏检测的可行性。但典型的光纤 CO 传感器多为波长调制型,测试时必须依靠光谱分析仪(OSA),且器件难以小型化。

针对上述问题,本文在光纤之间熔接粗锥结构,提出了一种由单模光纤 1(SMF1)-薄芯光纤 1(TCF1)-TCF2-SMF2 组成的级联 MZI 结构 CO 强度传感器。通过提拉镀膜法将 Co-TCPP 的 MOFs 材料包覆在 TCF 外表面,以实现 CO 的高效、特异检测,并对传感器的传感性能进行了详细讨论。

2 传感原理

基于级联 MZI 结构的 CO 光纤传感器及其测试系统原理如图 1 所示。测试系统从左到右依次为宽谱光源(ASE)、气室和 OSA。光纤传感结构是由两段 SMF 和两段镀有 Co-TCPP 敏感膜的 TCF 组成的 SMF1-TCF1-TCF2-SMF2 传感结构,且 SMF1 与 TCF1、TCF1 与 TCF2、TCF2 与 SMF2 之间存在粗锥,以组成级联 MZI 结构。ASE 包括 C 波段(1530~1565 nm)和 L 波段(1570~1610 nm)。两段 TCF 的长度均为 1.5 cm,SMF 的长度均为 1 cm,两端由单模跳线分别与光源和光谱仪连接。测试时,传感区域被密封在气室中,当光由光源发出经过第一个粗锥(位于 SMF1 与 TCF1 之间)时,由于纤芯失配,一部分光留在 TCF1 纤芯中传输,另一部分光进入 TCF1 包层中,激发出包层模式。同理,当光经过第二个粗锥时会激

发 TCF2 的纤芯和包层模式。光进入第三个粗锥时,TCF2 纤芯和包层中的光均被耦合进 SMF2,SMF2 中纤芯模式的光信号进入光谱分析仪。

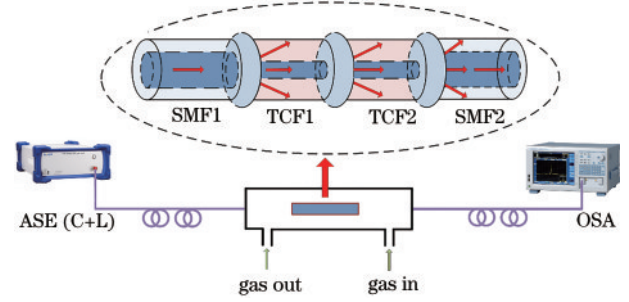


图 1 CO 传感测试系统的原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the CO sensing system

不同光路间存在相位差,在干涉光谱中表现为波峰与波谷。两路光的干涉光强^[19]可表示为

$$I = I_1 + I_2 + \sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi, \quad (1)$$

式中: I 为总输出光强; I_1 和 I_2 分别为基模和高阶模光强; φ 为两种模式的相位差。 φ ^[20-21]可表示为

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{high}}) L = \frac{2\pi \Delta n_{\text{eff}} L}{\lambda_m}, \quad (2)$$

式中: L 为第一、三粗锥之间的长度; λ 为入射光干涉波长; λ_m 为第 m 阶高阶模的干涉波长; $n_{\text{eff}}^{\text{core}}$ 为基模有效折射率; $n_{\text{eff}}^{\text{high}}$ 为高阶模有效折射率; Δn_{eff} 为基模有效折射率和高阶模有效折射率的差值,当 φ 变为 π 的奇数倍时,干涉信号的强度达到其最小值。

强度调制型 MZI 光纤传感器的传输光谱强度可表示为

$$I = I_{\text{core}} + \sum_m I_{\text{cladding}}^m + \sum_m 2\sqrt{I_{\text{core}} I_{\text{cladding}}^m} \times \cos \left[\frac{2\pi (n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m})}{\lambda} \cdot L \right], \quad (3)$$

式中: I_{core} 为纤芯模式的强度; I_{cladding}^m 为 m 阶包层模式的强度; λ 为中心波长; L 为传感区的长度; $n_{\text{eff}}^{\text{core}}$ 和 $n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m}$ 分别为 TCF 纤芯模式和 m 阶包层模式的有效折射率。在 TCF 区域涂覆了敏感材料后,TCF 的包层和敏感膜涂层就形成了一个新的包层,吸附 CO 后会,光纤包层有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m}$ 会减小,包层模式的光强 I_{cladding}^m 增加,而纤芯模式的光强 I_{core} 不变,导致传感器的透射光谱干涉波谷总强度增大。

3 实验设置

3.1 实验所需材料及设备

实验使用的材料包括六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,阿拉丁,AR)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$,阿拉丁)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$,阿拉丁,AR)、四(4-羧苯基)吡吩(TCPP,源叶生物,质量分数为 97%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,川东化工,AR)、氢氟酸

(HF,阿拉丁,AR)。其中,AR表示分析纯,试剂使用前均未经纯化处理。纤芯和包层直径分别为 $2.5\ \mu\text{m}$ 和 $125\ \mu\text{m}$ 的薄芯光纤从上海瀚宇光纤通信技术有限公司购买。实验使用的设备包括多层浸渍提拉镀膜机(SYDC-100M, Shanghai ShanYan Co, Ltd., China)、ASE光源(C+L band, Kangguan, China)、光谱分析仪(AQ6370D, Yokogawa, Japan)、全自动光纤熔接机

(S178C, Furukawa, Japan)。

3.2 光纤传感器的制作

两段长度为 $1.5\ \text{cm}$ 的 TCF,用光纤熔接机在 TCF 间拉制粗锥,将其浸泡在质量分数为 10% 的 HF 中 $2.5\ \text{h}$,使 TCF 表面包层被均匀腐蚀掉 $30\ \mu\text{m}$,再用光纤熔接机将腐蚀后的 TCF 两端与 SMF 粗锥熔接,组成 SMF1-TCF1-TCF2-SMF2 的光纤结构,如图 2 所示。

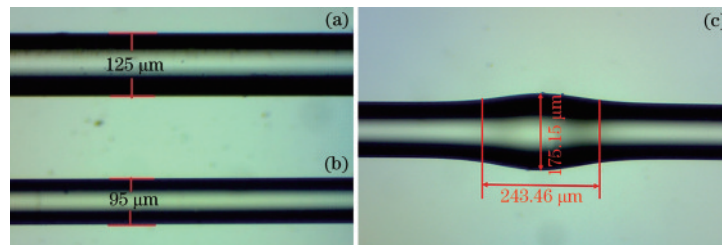


图 2 TCF 的光学显微镜图像。(a) 腐蚀前的 TCF; (b) 腐蚀后的 TCF; (c) 粗锥的结构

Fig. 2 Optical microscope image of the TCF. (a) TCF before etching; (b) TCF after etching; (c) structure of the thick taper

3.3 Co-TCPP 的制备

Co-TCPP 的制备步骤: 1) 将 $0.435\ \text{g}$ 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.2\ \text{g}$ 的 PVP 溶解在 $48\ \text{mL}$ 的 DMF 和乙醇混合溶液中(体积比为 3:1); 2) 加入 $0.0544\ \text{g}$ 的 TCPP, 搅拌 $15\ \text{min}$ 直至完全溶解; 3) 将得到的混合溶液移入两个 $30\ \text{mL}$ 的高压反应釜中, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 温度下反应 $24\ \text{h}$; 4) 将自然冷却至室温的所得产物移入离心管, 在转速为 $5000\ \text{r/min}$ 时离心 $5\ \text{min}$ 后弃上清液, 加入适量乙醇清洗离心, 重复洗涤 3 次后干燥; 5) 将棕红色 Co-TCPP 分散在 $10\ \text{mL}$ 无水乙醇中备用。

3.4 敏感材料涂覆及传感系统的搭建

将制备的 Co-TCPP 敏感材料搅拌 $10\ \text{min}$ 后超声处理 $15\ \text{min}$ 使其分散均匀。将用 HF 腐蚀后的 TCF 用乙醇清洗干净, 用浸渍提拉镀膜机以 $2000\ \mu\text{m/s}$ 的速度浸入 Co-TCPP 分散液中, 静置 $30\ \text{s}$ 后, 以 $500\ \mu\text{m/s}$ 的速度提拉出液面并在空气中风干, 重复浸渍提拉 3 次。将涂覆敏感材料的光纤在 $60\ ^\circ\text{C}$ 温度下干燥 $8\ \text{h}$, 使敏感材料与光纤表面紧密粘连。最后用光纤熔接机把镀膜后的 TCF 和 SMF 熔接成 SMF1-TCF1-

TCF2-SMF2 结构。测试时, 先用 N_2 将气室中的空气完全排出, 使传感元件保持在 N_2 氛围中, 再依次通入不同质量分数的 CO 气体以及质量分数为 60×10^{-6} 的不同种类气体, 以探究传感器对 CO 的敏感性和选择性。用 N_2 稀释纯 CO 得到 CO 气体, 并用 HCK200-H2 气体检测仪标定的质量分数, 其他气体也用 N_2 稀释至所需质量分数。

4 实验结果与讨论

4.1 敏感材料表征

1) 扫描电子显微镜表征

图 3 为 Co-TCPP 及其涂覆在光纤表面敏感膜的扫描电子显微镜(SEM)图像。从图 3(a)及其插图可知, 纳米片结构(厚度约为 $15\ \text{nm}$)的 Co-TCPP 易于与刻蚀后光纤表面粘附, 而金属有机框架的微孔结构可进一步增强 Co-TCPP 材料对目标气体的吸附性能。从图 3(b)可知, Co-TCPP 成功粘附在光纤表面, 与光纤本身相比, Co-TCPP 纳米片之间存在明显的空隙, 增大了敏感材料 Co-TCPP 与 CO 分子的接触面积, 增强了 Co-TCPP 对 CO 气体分子的吸附能力。

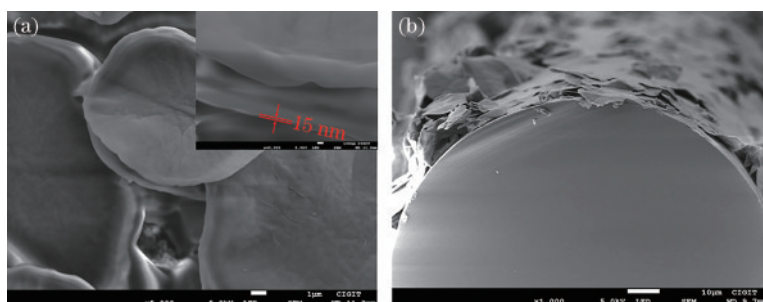


图 3 光纤表面敏感膜的 SEM 图像。(a) Co-TCPP 的形貌图; (b) 光纤镀膜后端面形貌图

Fig. 3 SEM images of the sensitive film on the fiber surface. (a) Morphology of the Co-TCPP; (b) morphology of the back-end surface of the optical fiber coating

2) 热重分析和 X 射线衍射表征

N_2 气氛下测得的 Co-TCPP 的热重分析 (TGA) 曲线如图 4(a) 所示。可以发现, Co-TCPP MOFs 材料具有良好的热稳定性, Co-TCPP 在整个加热过程 (325~540 $^{\circ}C$) 仅存在一个失重过程, 失重了 60.6458%。原

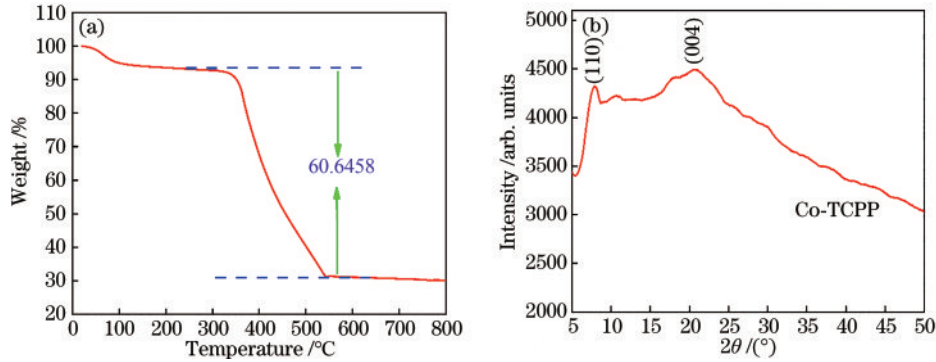


图 4 敏感材料的表征结果。(a) Co-TCPP 的 TGA 曲线; (b) Co-TCPP 的 XRD 图

Fig. 4 Characterization results of sensitive materials. (a) TGA curve of the Co-TCPP; (b) XRD pattern of the Co-TCPP

3) X 射线光电子能谱和傅里叶变换红外光谱表征

为研究 Co-TCPP 的 MOFs 材料的表面成分和元素的化学态, 给出了 X 射线光电子能谱 (XPS)。图 5(a) 是 Co-TCPP 的全元素 XPS 探测光谱, 可以发现, 复合材料中含有 C、Co、O 元素, 对应的尖峰分别位于 285.8 eV (C1s)、400.6 eV (Co2p)、531.3 eV (O1s) 能带处。图 5(b) 为 Co2p 的 XPS 图谱, 在 781.2 eV 和 796.8 eV 附近的两个主峰分别对应于 Co^{2+} 衍生的 $Co2p_{3/2}$ 和 $Co2p_{1/2}$, 786.0 eV 和 802.8 eV 的两个宽峰为

因是 MOFs 结构崩塌。Co-TCPP 的 X 射线衍射 (XRD) 表征曲线如图 4(b) 所示 (θ 为 XRD 扫描角度)。位于 7.5° 和 20.5° 的两个峰分别与 Co-TCPP 晶体的 (110) 和 (004) 面对应, 该结果与文献 [22] 报道的测试结果一致, 表明成功合成了 Co-TCPP 材料。

Co2p 的卫星峰。图 5(c) 中的实线和虚线分别为 O1s 的 XPS 实测谱图和拟合谱图, 双点划线为 C-OH 的 O1s 峰, 单点划线为 C=O 的 O1s 峰。C-OH 的 O1s 峰强度明显降低, 表明 TCPP 配体与 Co 成功配位 [22]。图 5(d) 是 Co-TCPP 的傅里叶变换红外光谱 (FTIR)。可以发现: TCPP 在 1685 cm^{-1} 处不存在 C=O 的伸缩振动峰 [22], 这表明 TCPP 的 C=O 参与了与 Co 的配位。1620 cm^{-1} 处是 -NH 的弯曲振动峰, 1380 cm^{-1} 和 752 cm^{-1} 附近的两个峰是 -CH 的弯曲振动峰, 而

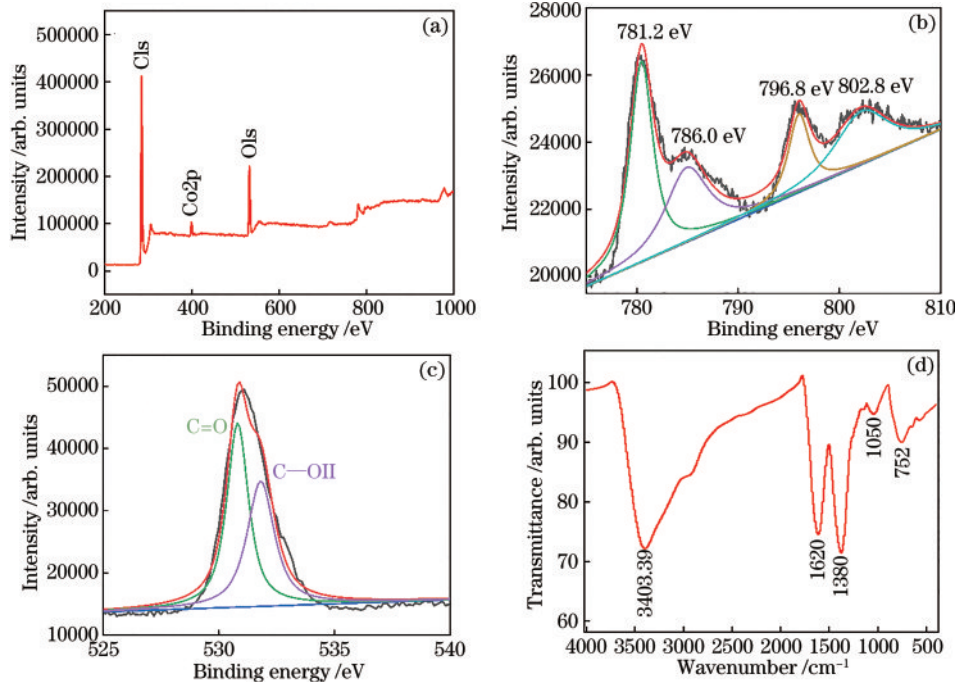


图 5 XPS 和 FTIR 的表征结果。(a) Co-TCPP 的 XPS 谱; (b) Co2p 的高分辨率 XPS 谱; (c) O1s 的高分辨率 XPS 谱;

(d) Co-TCPP 的 FTIR 谱

Fig. 5 Characterization results by XPS and FTIR. (a) XPS spectrum of Co-TCPP; (b) high-resolution XPS spectra of Co2p; (c) high-resolution XPS spectra of O1s; (d) FTIR spectrum of Co-TCPP

1050 cm^{-1} 处的峰归属于 C—O 的伸缩振动峰。这些结果均表明 Co-TCPP 合成成功^[22]。

4.2 CO 气体检测

以 N_2 为稀释剂, 配置不同质量分数的 CO 气体, 最低质量分数为 10×10^{-6} , 远低于美国政府工业卫生学家会议 (ACGIH) 建议的 CO 职业接触限制临界值 (TLV, 25×10^{-6})^[23]。图 6(a) 为传感器对不同质量分数 CO 的响应光谱, 插图为不同质量分数 CO 的透射光谱。

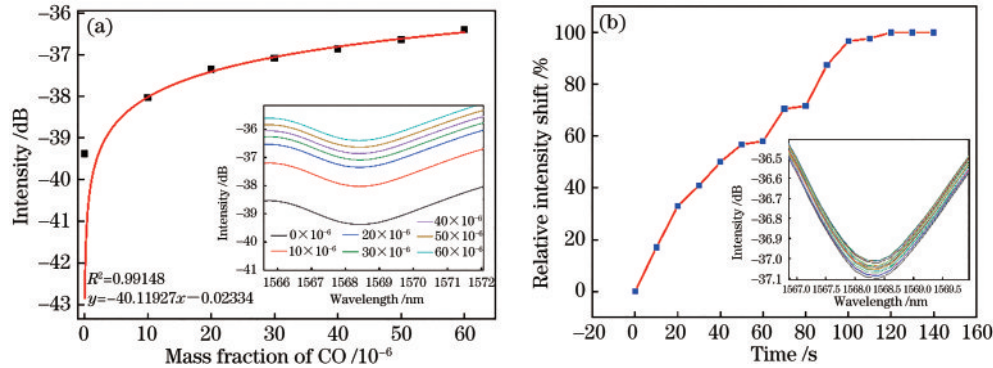


图 6 CO 气体的检测结果。(a) 质量分数与波谷强度的非线性拟合; (b) CO 传感器的响应曲线

Fig. 6 Detection results of CO gas. (a) Nonlinear fitting of mass fraction with intensity; (b) response curve of CO sensor

在气室中分别通入质量分数为 60×10^{-6} 的 CO、 H_2S 、 NH_3 、 H_2 、 O_2 、Ar, 传感器对应的光强变化如图 7(a) 所示。可以发现, 其他气体引起的光强变化均小于同质量分数 CO 引起的光强变化。表明该传感器

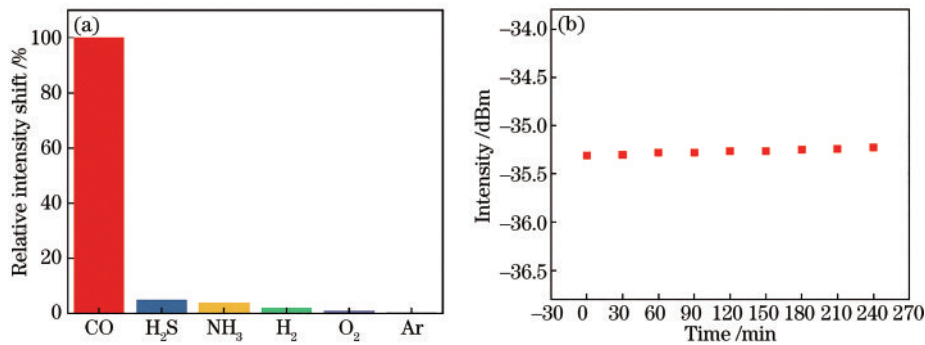


图 7 传感器选择性和稳定性的测试结果。(a) 选择性; (b) 时间稳定性

Fig. 7 Test results for sensor selectivity and stability. (a) Selectivity; (b) time stability

4.3 CO 传感性能及机理

相比于波长调制型光纤 CO 气体传感器^[24-26], 实验得到的传感信号为强度调制信号。强度调制信号比波长调制的测试系统更易集成化、微型化, 更容易与其他系统集成, 将传感信息转化为数字信号进行处理、分析、识别和存储。级联 MZI 光纤传感结构的设计主要用于提高线性响应测试区域、提升干涉光谱的平滑度等, 实验中设计的级联结构则实现了平滑度的提升, 其线性响应范围还有待进一步提高。

5 结 论

设计构建了一种基于 SMF1-TCF1-TCF2-SMF2

可以发现, 随着 CO 质量分数的增加, 1568 nm 监测波谷附近的干涉强度不断增加, 最大漂移量为 2.98 dB。原因是随着 CO 质量分数的增加, 敏感材料吸附的 CO 气体分子增多, 改变了光纤中包层的有效折射率。对波谷强度进行非线性拟合 (拟合度为 0.99148), 计算得到传感器对 CO 质量分数的灵敏度为 $0.0497 \text{ dB}/10^{-6}$ 。图 6(b) 为 CO 传感器的响应曲线, 插图为 140 s 内不同时刻的透射光谱图。

对 CO 具有优异的选择性。图 7(b) 为透射光谱干涉波谷随时间的稳定性曲线。可以发现, 在 240 min 内光强最大变化量仅为 0.086 dB, 远小于 CO 引起的光强变化。这表明该传感器具有良好的时间稳定性。

和粗锥的级联 MZI 结构 CO 光纤传感器。并通过浸渍提拉法将合成的 Co-TCPP 涂覆在包层腐蚀处理的 TCF 表面。Co-TCPP 的多孔纳米片结构使其不仅易于与光纤表面粘附, 还有利于对目标气体的吸附。传感测试结果表明, 该传感器对 CO 质量分数的灵敏度达 $0.0497 \text{ dB}/10^{-6}$, 响应时间约为 120 s。与常见气体相比, 该传感器对 CO 具有优异的选择性、良好的时间稳定性, 且该传感器结构简单、灵敏度高、稳定性好, 制作简单, 在工业生产、矿井和家居生活等场所的 CO 气体的高灵敏监测中有很大的应用潜力。

参 考 文 献

[1] Lin C W, Xian X J, Qin X C, et al. High performance

- colorimetric carbon monoxide sensor for continuous personal exposure monitoring[J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(2): 327-333.
- [2] Panda D, Nandi A, Datta S K, et al. Selective detection of carbon monoxide (CO) gas by reduced graphene oxide (rGO) at room temperature[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(53): 47337-47348.
- [3] Hall R M, Earnest G S, Hammond D R, et al. A summary of research and progress on carbon monoxide exposure control solutions on houseboats[J]. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2014, 11(7): D92-D100.
- [4] Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. Metal-organic frameworks catalyzed C-C and C-heteroatom coupling reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(7): 1922-1947.
- [5] Mahata P, Mondal S K, Singha D K, et al. Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(2): 301-328.
- [6] Li Z, Suslick K S. Colorimetric sensor array for monitoring CO and ethylene[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 91(1): 797-802.
- [7] Jin Y, Zhou L, Liang J, et al. Electrochemically driven dynamic plasmonics[J]. *Advanced Photonics*, 2021, 3(4): 044002.
- [8] Sievers R E, Shearer R L, Barkley R M. Gas chromatographic measurement of carbon monoxide in hydrocarbon matrices with a redox chemiluminescence detector[J]. *Journal of Chromatography*, 1987, 395: 9-17.
- [9] Saha S K, Saha N C. A new naphthalimide-Pd(II) complex as a light-up fluorescent chemosensor for selective detection of carbon monoxide in aqueous medium[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2021, 517: 120204.
- [10] Manera M G, Rella R. Improved gas sensing performances in SPR sensors by transducers activation[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 179: 175-186.
- [11] 赵明富, 王念, 罗彬彬, 等. 可同时测量蔗糖浓度和温度的组合光纤光栅传感器[J]. *中国光学*, 2014, 7(3): 476-482.
- Zhao M F, Wang N, Luo B B, et al. Simultaneous measurement of temperature and concentration of sugar solution based on hybrid fiber grating sensor[J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(3): 476-482.
- [12] Mao D, Zheng Y, Zeng C, et al. Generation of polarization and phase singular beams in fibers and fiber lasers[J]. *Advanced Photonics*, 2021, 3(1): 014002.
- [13] John L. Simple qualitative explanations for light guidance in index-guiding fibres, holey fibres, photonic band-gap fibres and nanowires[J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(3): 499-508.
- [14] 陈郁芝, 李学金. 基于单模光纤传输的单模-无心-单模光纤型表面等离子体共振传感器(特邀)[J]. *红外与激光工程*, 2020, 49(12): 20201055.
- Chen Y Z, Li X J. Single mode-no core-single mode fiber based surface plasmon resonance sensor(Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(12): 20201055.
- [15] 苏于东, 魏勇, 吴萍, 等. 阶跃折射率多模光纤包层等离子体共振传感器[J]. *光学精密工程*, 2019, 27(12): 2525-2533.
- Su Y D, Wei Y, Wu P, et al. Step-index multimode fiber cladding surface plasma resonance sensor[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(12): 2525-2533.
- [16] Xiong Y F, Xu F. Multifunctional integration on optical fiber tips: challenges and opportunities[J]. *Advanced Photonics*, 2020, 2(6): 064001.
- [17] Kamalam M B R, Inbanathan S S R, Renganathan B, et al. Enhanced sensing of ethanol gas using fiber optics sensor by hydrothermally synthesized GO-WO₃ nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 263: 114843.
- [18] Peng J, Feng W L, Yang X Z, et al. Dual Fabry - Pérot interferometric carbon monoxide sensor based on the PANI/Co₃O₄ sensitive membrane-coated fibre tip[J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 2019, 74(2): 101-107.
- [19] Wang J, Bian C, Gang T T, et al. High-sensitive Mach-Zehnder interferometer for humidity measurements based on concatenating single-mode concave cone and core-offset[J]. *Optik*, 2020, 208: 164465.
- [20] Liu S D, Yang X Z, Feng W L. Hydrogen sulfide gas sensor based on copper/graphene oxide coated multi-node thin-core fiber interferometer[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(9): 2152-2157.
- [21] Feng X, Feng W L, Tao C Y, 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.
- [22] Bai W S, Li S J, Ma J P, et al. Ultrathin 2D metal - organic framework (nanosheets and nanofilms)-based xD-2D hybrid nanostructures as biomimetic enzymes and supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(15): 9086-9098.
- [23] Ani A, P P, Nagaraja K K, et al. Tuning of CO gas sensing performance of spray pyrolyzed ZnO thin films by electron beam irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 119: 105249.
- [24] Zhou J J, Dai J X, Yang S W, et al. Highly sensitive optical fiber sensor of carbon monoxide based on Fabry-Perot interferometer and gold-based catalysts[J]. *Optical Engineering*, 2019, 58(10): 107104.
- [25] 马诗章, 冯文林, 彭志清, 等. 基于氧化铜/聚苯胺包覆光子晶体光纤的一氧化碳传感器[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(5): 050603.
- Ma S Z, Feng W L, Peng Z Q, et al. Carbon monoxide gas sensor based on CuO/PANI coated photonic crystal fiber[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(5): 050603.
- [26] Feng W L, Deng D S, Yang X Z, et al. Trace carbon monoxide gas sensor based on PANI/Co₃O₄/CuO composite membrane-coated thin-core fiber modal interferometer[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(21): 8762-8766.