

激光与光电子学进展

Pt-WO₃ 纳米氢敏薄膜的制备及传感特性研究

王星全, 卞正兰*

上海电力大学电子与信息工程学院, 上海 200120

摘要 采用钨粉过氧化聚钨酸法制备三氧化钨溶胶, 并掺杂氯铂酸。采用旋涂法制备含有铂的氢致变色三氧化钨 (Pt-WO₃) 纳米薄膜。采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜和 X 射线能谱分析等方法分析薄膜的性质, 测试结果表明: 薄膜为非晶态; 薄膜表面平整, 没有凸起及裂痕, 金属单质铂均匀分布在薄膜表面; 薄膜表面均匀分布着三氧化钨分子, 呈疏松多孔结构。搭建透射式光纤氢气传感系统, 当氢气分子存在时, 掺杂铂的三氧化钨薄膜在铂的催化下发生化学反应, 进而改变薄膜的折射率, 通过测试透射光强变化情况反演氢气浓度。研究表明, 匀胶机转速为 3100 r/min、旋涂时间为 60 s、退火温度为 400 °C、退火时间为 60 min 的条件下制备的 Pt-WO₃ 薄膜, 在体积分数 5% 的 H₂ 下通氢响应时间约为 62 s, 通氢前后信号响应幅值变化率约为 91.54%, 并且该薄膜具有良好的重复性和稳定性。

关键词 薄膜; 光纤氢气传感; 铂-三氧化钨; 氢敏薄膜; 溶胶凝胶

中图分类号 TP212

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP213414

Preparation and Sensing Properties of Pt-WO₃ Nano-Hydrogen-Sensitive Film

Wang Xingquan, Bian Zhenglan*

School of Electronics and Information Engineering, Shanghai University of Electric Power,
Shanghai 200120, China

Abstract The tungsten trioxide sol is prepared using the tungsten powder-hydrogen peroxide-polytungstic acid method, doped using chloroplatinic acid, and spin-coated into a platinum-doped nanotungsten trioxide film exhibiting hydrogen-induced discoloration. The film properties are analyzed using X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. The film is amorphous and exhibits a flat, bump- and crack-free surface over which platinum metal and loose porous-structured tungsten trioxide particles are evenly distributed. A transmission optical-fiber hydrogen sensor system is fabricated using the prepared film. When hydrogen molecules are present, the film chemically reacts through platinum catalysis, thereby changing the film refractive index. The hydrogen concentration is determined by measuring the transmitted light intensity. The hydrogen-sensitive film spin-coated for 60 s using a homogenizer rotating at 3100 r/min and subsequently annealed at 400 °C for 60 min exhibits a hydrogen-passing response time of approximately 62 s at a H₂ concentration of 5%. The average change rate of the signal response amplitude is 91.54% before and after hydrogen sensing, and the film exhibits good repeatability and stability.

Key words film; optical fiber hydrogen sensor; Pt-WO₃; hydrogen sensitive film; sol-gel

1 引言

氢气作为一种清洁高效的能源, 受到世界各国的广泛关注^[1-3]。但氢气具有易燃易爆的特点, 因此在储存、运输、使用过程中对氢气的泄漏及浓度信息进行检测尤为重要。

氢气传感器主要包括: 电化学型、热电型、半导体型和光学型等^[4-8]。除去光学型氢气传感器, 其他传感

器类型均存在检测过程中易产生电火花的风险, 这对于氢气检测有着较大的安全隐患。光学型氢气传感器^[4]不仅能够避免以上风险, 还具有本征安全、体积小、重量轻、抗电磁干扰、耐腐蚀及易遥测等独特优势。

光学型气体传感器基于特殊的光学结构与敏感材料, 利用气体的变化导致光学特性的变化来实现气体检测, 其中气体敏感材料的选择与制备是该类传感器的重点及难点, 成为该方向的研究热点。如: Tian

收稿日期: 2021-12-31; 修回日期: 2022-01-22; 录用日期: 2022-01-25; 网络首发日期: 2022-02-07

基金项目: 国家自然科学基金 (62105196)

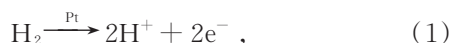
通信作者: *bianzhenglan@163.com

等^[9]使用沸石咪唑骨架包覆的氧化锌(ZnO)纳米棒来提高对甲烷分子的气体选择性; Tian等^[10]改进敏感材料,使用石墨氮化碳的铂修饰 ZnO 纳米棒,实现对乙醇和二氧化氮双气体的选择性; Zheng等^[11]使用高能面的氧化锌-氧化锡纳米异质结构实现对氯气的检测; Ma等^[12]使用改性聚对苯二甲酸乙二酯纤维对室温下氨气进行检测。氢气传感器也是如此。在众多氢敏材料中,三氧化钨(WO₃)因具有气致变色、电致变色等特点,受到研究者的关注。WO₃与氢气相互作用时,能够发生可逆的变色反应,但单一的 WO₃对氢气的灵敏度低、敏感性差、响应时间长,为了进一步提升传感器性能,越来越多的科研人员通过研究掺杂贵金属来修饰 WO₃ 氢气传感器。比如有掺杂贵金属钯(Pd)和铂(Pt)等^[13-18]。辛鑫等^[13]提出一种新的光纤布拉格光栅氢气传感器的制作方法,研究钯膜厚度等因素对于传感器氢敏响应的影响。Shim等^[14]使用 Pt/Pd 合金掺杂与纯 Pd 掺杂进行对比,发现合金掺杂明显提高了传感器灵敏度和耐用性,采用 Pd/WO₃ 复合膜比纯 Pd 膜的化学氢气传感器有了明显的改善^[15]。武汉理工大学 Yang等^[16-17]研究 Pd/WO₃ 复合膜,这种薄膜响应时间较快,但是存在着漂移和氢脆失效的缺点。日本的 Matsuyama等^[18]利用 Pt/WO₃ 复合膜制作的光纤氢气传感器,最低能够测量体积分数 0.1% 的氢气。

由于 Pd 与氢气反应多次容易形成“氢脆”现象,进而严重影响到氢气传感器灵敏度与准确性。当 WO₃ 掺杂 Pt 时,能够很好地避免出现“氢脆”现象,使其在氢气传感方面具有独特的优势^[15]。因此本文选取掺杂 Pt 的 WO₃(Pt-WO₃) 薄膜方案,采用操作简单、不需要保护气体、成本较低的溶胶凝胶法制备 WO₃ 溶胶,采用镀膜均匀、易操作和成本低的旋转涂膜法制备 WO₃ 纳米薄膜,继而对所制备的薄膜进行表征,搭建透射式光纤氢气传感系统,研究该薄膜对氢气的敏感特性。

2 基本原理

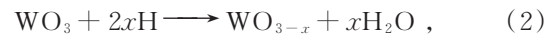
WO₃ 气致变色目前有两种理论,分别为氧空位理论^[19]与 H⁺和 e⁻的双注入理论^[20]。Wittwer等^[19]在多孔柱状的 WO₃ 薄膜上沉积 Pt,当置于氢气环境中时,WO₃ 减少,薄膜变色,之后通入氧气,薄膜褪色,恢复到原来的状态。Wittwer等认为 WO₃ 气致变色的主要原因是产生了氧空位,褪色是因为空气中的氧气填补了 WO_{3-x} 中的氧空位。当氢气分子接触 WO₃ 纳米薄膜表面时,氢气分子会在金属单质 Pt 的催化作用下分解成为氢原子,其表达式为



式中:H₂为氢气分子;Pt为金属催化剂;H⁺为催化分解成的氢离子;e⁻为催化分解出的电子。

两个 H⁺与 WO₃ 中的一个 O²⁻结合生成 H₂O,产生

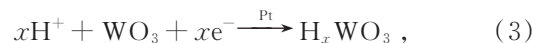
一个氧空位,WO₃变成了 WO_{3-x},薄膜由淡黄色转变成蓝色,其表达式为



式中:WO₃为三氧化钨分子;x为氢离子个数;WO_{3-x}为丢失氧离子的三氧化钨分子;H₂O为水分子。

而 H⁺和 e⁻的双注入理论认为 WO₃ 变色是因为有钨青铜(H_xWO₃)生成。纳米薄膜表面的氢气分子经过催化剂 Pt,分解成氢原子,氢原子在 WO₃ 纳米薄膜的气孔中进行扩散,与 WO₃ 分子发生反应生成 H_xWO₃,而 WO₃ 分子就由淡黄色转变成蓝色。当通入空气或者氧气时,发生化学反应,纳米薄膜的颜色由蓝色转变为淡黄色。变色的原因在于氢原子扩散进入 WO₃ 分子中,钨原子将掠夺氢原子的一个电子,使得钨原子在 5 价和 6 价来回跃迁,产生光的吸收。纳米薄膜反应后的颜色程度与氢原子量的扩散有一定关系,氢原子量扩散得越多,反应后的纳米薄膜颜色越深。

当氢气分子接触 WO₃ 纳米薄膜表面时,氢气分子会在金属单质 Pt 的催化作用下分解成为氢原子。当氢原子在纳米薄膜表面开始扩散并进入薄膜时,与 WO₃ 反应生成 H_xWO₃,纳米薄膜的光学性能(如透射率、折射率等)发生变化,纳米薄膜由淡黄色转变成蓝色,其表达式为



式中:H_xWO₃为钨青铜分子。

Lee等^[20]采用 O¹⁸对氧气进行标记,在 WO₃ 与 H₂ 反应后进行氧化反应,结果显示 WO₃ 中没有 O¹⁸,这为 H⁺和 e⁻的双注入理论提供了有力的证据。Luo等^[21]发现 WO₃ 与 H₂ 反应后,H⁺和 e⁻进入 WO₃ 晶体中生成水,形成氧空位。该实验为氧空位理论与 H⁺和 e⁻的双注入理论可能共存提供了实验依据。

本文基于通氢前后 Pt-WO₃ 纳米薄膜透射率发生变化传感的基本效应,通过测量通氢前后激光强度的变化率,反演氢气浓度的变化情况。

3 Pt-WO₃ 纳米薄膜的制备及表征

3.1 溶胶凝胶法制备 Pt-WO₃ 纳米薄膜

称取一定量分析纯的纳米钨粉置于烧杯中,移液器量取一定量的质量分数 30% 的过氧化氢溶液,其中纳米钨粉与过氧化氢溶液的质量比为 1:4,逐滴加入至盛有纳米钨粉的烧杯中,随后磁力搅拌器搅拌 3 h,直至溶液呈现乳白色停止搅拌。再经离心机离心,以及针式滤膜过滤,除去未反应完全的钨粉等杂质。然后溶液中插入铂丝,待铂丝表面气泡较少时取出,去除未反应完全的过氧化氢。最后加入无水乙醇,恒温 80 °C 下用磁力搅拌器搅拌至橙黄色溶胶状,静置冷却至常温后加入一定量的氯铂酸,生成掺有氯铂酸的 WO₃ 溶胶,放入冰箱低温保存。

经超声清洗烘干后的载玻片放置于匀胶机中,移液器量取上述实验制备的溶胶,滴定在此载玻片上镀膜,最后将镀有纳米薄膜的载玻片经马弗炉退火,即可获得 Pt-WO₃ 纳米薄膜^[22-26]。

3.2 Pt-WO₃ 纳米薄膜的表征

为了获得所制备的 Pt-WO₃ 纳米薄膜的晶型结构、表面形貌、薄膜中的元素成分等信息,对其进行了 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 X 射线能谱分析(EDS)测试。其中:XRD 能够获得薄膜的晶态信息,计算晶粒尺寸大小;FE-SEM 和 EDS 结合可以观察薄膜的结构和所含元素。

下文所讨论的薄膜样品未特别说明时,制备条件均是退火温度为 400 °C、退火时间为 60 min、匀胶机转速为 3100 r/min,涂膜时间为 60 s。

图 1 为 Pt-WO₃ 纳米薄膜样品的 XRD 测试谱,实验结果与标准的正方晶 WO₃ 的 PDF 卡片 NO. 85-0808 在最强衍射峰(001)较吻合,但是衍射峰偏弱,且部分衍射峰不明显,说明制备的 Pt-WO₃ 纳米薄膜大部分为非晶态。

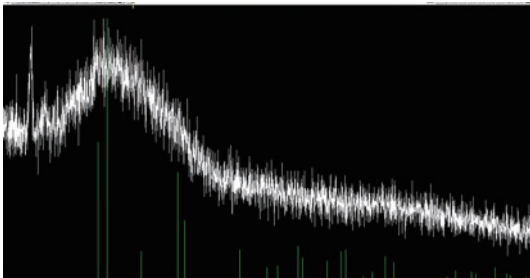


图 1 Pt-WO₃ 纳米薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of Pt-WO₃ nano film

图 2 和图 3 分别为放大倍数为 50000 倍和 1000 倍下的 Pt-WO₃ 纳米薄膜 FE-SEM 图。图 4 为薄膜的 EDS 图谱。从图 2 中可以看出,薄膜表面均匀分布着 WO₃ 分子,呈疏松多孔结构。从图 3 和图 4 中可以看到,纳米薄膜中含有的氯铂酸经高温受热分解出许多金属单质 Pt,并均匀分布在纳米薄膜表面,而且薄膜

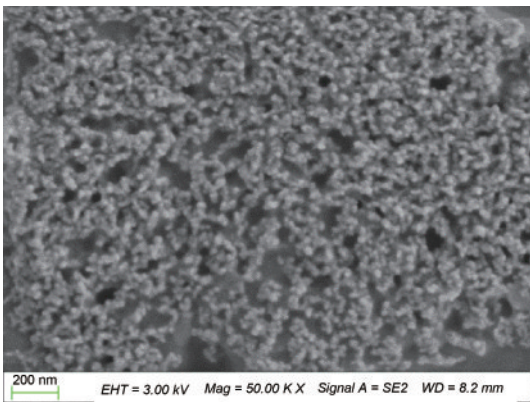


图 2 Pt-WO₃ 纳米薄膜 FE-SEM 图(×50000)
Fig. 2 FE-SEM image of Pt-WO₃ nano film(×50000)

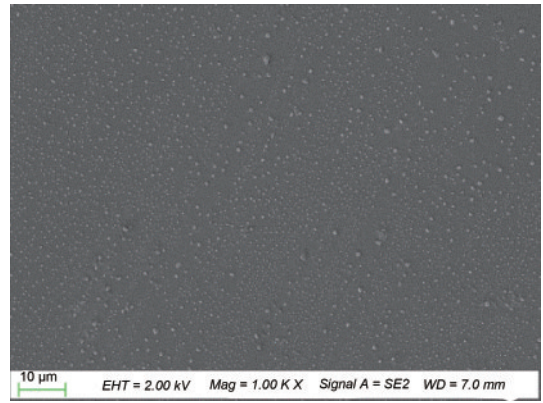


图 3 Pt-WO₃ 纳米薄膜 FE-SEM 图(×1000)
Fig. 3 FE-SEM image of Pt-WO₃ nano film(×1000)

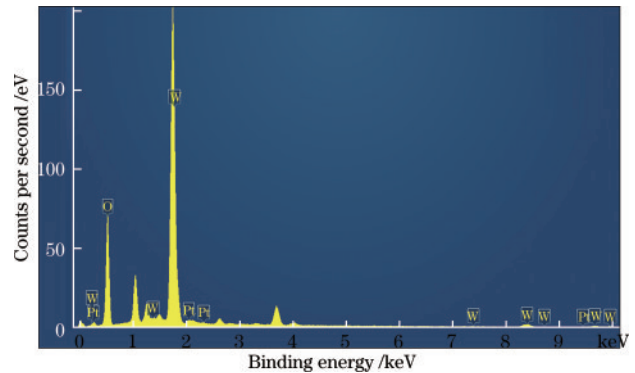


图 4 Pt-WO₃ 纳米薄膜的 EDS 图谱
Fig. 4 EDS spectrum of Pt-WO₃ nano film

表面平整,没有明显的凸起及裂痕,说明应力释放较均匀,没有对薄膜造成损伤。

4 分析与讨论

为了进一步研究薄膜的氢气敏感特性,以及薄膜的制备工艺对氢气传感特性的影响,搭建了透射式光纤氢气传感系统,如图 5 所示。系统选取对薄膜氢气敏感的 850 nm 激光光源,经正弦 10 kHz 调制驱动后由光纤入射至气室,气室采用多层膜结构,在输入端和输

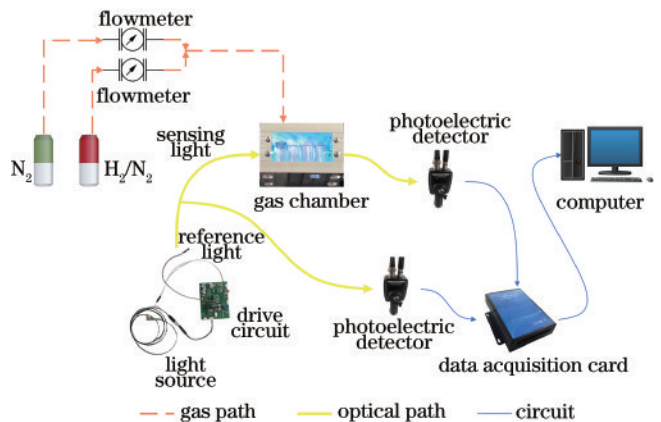


图 5 透射式氢气传感系统图
Fig. 5 Transmission hydrogen sensor system diagram

出端均设置光纤准直器,提高激光的耦合效率。光源经薄膜透射后入射至光电探测器表面,光电探测器获取携带有氢气浓度信息的激光强度信息,经采集卡送至上位机,最后上位机进行信号处理获得实时氢气浓度信息。实验时不同浓度的氢气样品可通过氢气与氮气的不同配比实现。

首先进行薄膜的透过率测量实验,其中激光光源的功率为 40 mW。在图 5 的透射式氢气传感平台上,未通氢气时,对不同退火温度下薄膜的激光透过率进行测量,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当退火温度在 100~500 °C 范围时,随着退火温度的升高,Pt-WO₃ 纳米薄膜的透过率呈下降趋势。其原因是随着 Pt-WO₃ 纳米薄膜退火温度的升高,薄膜应力释放更加均匀,更多的金属单质 Pt 被分解出,薄膜变得更加致密,导致激光更难通过^[13]。

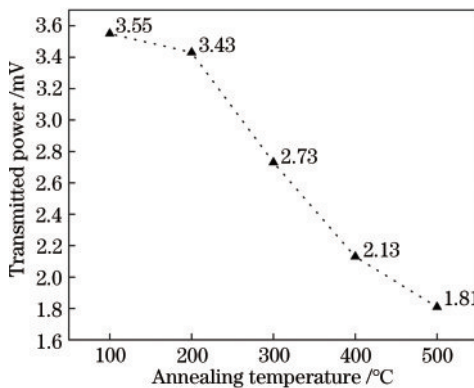


图 6 不同退火温度下的 Pt-WO₃ 纳米薄膜的透射功率曲线
Fig. 6 Transmission power curves of Pt-WO₃ nano-films at different annealing temperatures

选取 400 °C 退火薄膜样品,通入体积分数 5% 的氢气约 5 min,观察薄膜的氢致变色特性,使用普通相机拍摄通氢前后薄膜样品如图 7 所示。可以看出,薄膜在空气中颜色为淡黄色,通氢后颜色变为深蓝色,说明所制备的薄膜具有明显的氢气敏感特性。

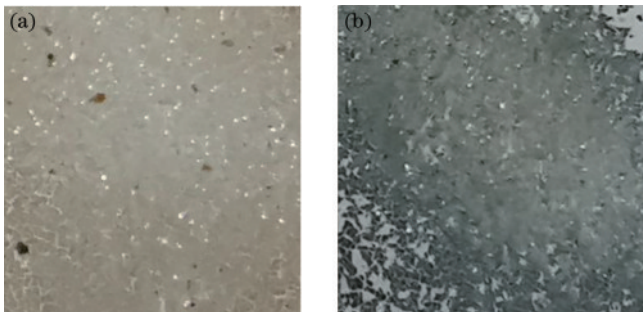


图 7 400 °C 退火时 Pt-WO₃ 纳米薄膜实物照片。(a) 薄膜置于空气中;(b) 薄膜置于体积分数 5% 氢气气室中约 5 min
Fig. 7 Photograph of Pt-WO₃ nano film when annealing at 400 °C. (a) Film is placed in the air; (b) film is placed in a hydrogen gas chamber with a volume fraction of 5% for about 5 min

4.1 退火温度对薄膜氢气灵敏度特性的影响实验研究

不同的退火温度对薄膜的结晶形态和特性具有很大影响。实验选取退火温度分别为 100 °C、200 °C、300 °C、400 °C 和 500 °C 的薄膜样品进行通氢测试,实验时通入体积分数 5% 的氢气,测试结果如图 8 所示。可以看出:退火温度为 100~400 °C 时,Pt-WO₃ 纳米薄膜对体积分数 5% 的氢气响应幅值变化率随着温度的增加逐渐增大;退火温度为 500 °C 时,响应幅值变化率急剧减小,基本达到系统噪声水平,此时系统已经不能分辨。实验结果表明,Pt-WO₃ 纳米薄膜在 400 °C 的退火温度下具有最高的氢气灵敏度。

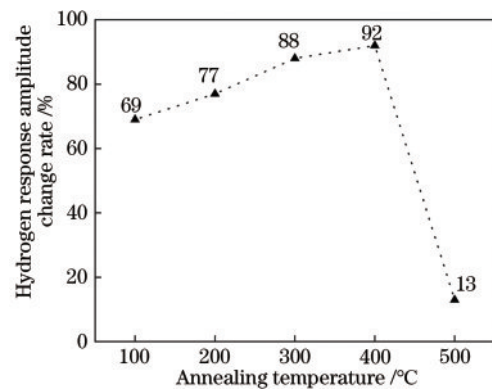


图 8 不同退火温度下薄膜的氢气响应幅值变化率曲线
Fig. 8 Hydrogen response amplitude change rate curve of the film at different annealing temperatures

4.2 Pt-WO₃ 纳米薄膜的氢敏重复性测试

实验时通入体积分数 5% 的氢气,1 min 后将气室的盖子打开薄膜还原,重复此操作 5 次的实验结果如图 9 所示。可以看出,通氢还原多次薄膜的氢敏响应重复性较好,氢气响应时间约为 62 s,还原时间约为 66 s。

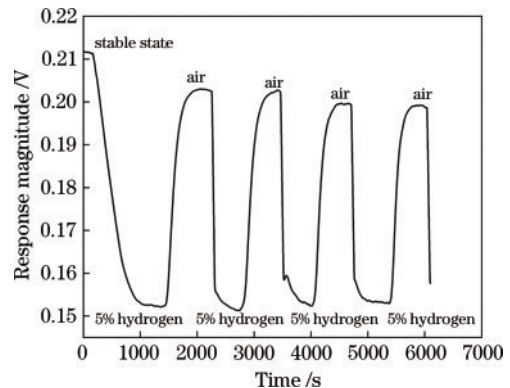


图 9 400 °C 退火温度的薄膜重复性测试结果
Fig. 9 Film repeatability test results at 400 °C annealing temperature

4.3 Pt-WO₃ 纳米薄膜的氢气灵敏度特性测试

薄膜的氢气灵敏度是氢气检测应用的重要指标,因此选取 400 °C 退火温度的薄膜样品,在图 5 的氢气检

测系统上,通入不同体积分数的氢气,检测该薄膜的氢气响应特性,如图 10 所示。可以看出:该薄膜对体积分数 0.05% 的氢气也有响应,且薄膜还原时间约为 170 s;当氢气体积分数为 1% 时薄膜还原时间最短,约为 83 s;当氢气体积分数高于 2% 时,薄膜还原时间基本恒定,约为 128 s。

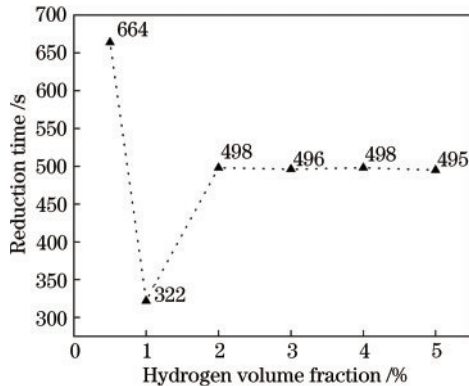


图 10 不同氢气体积分数下薄膜通氢还原时间曲线

Fig. 10 Reduction time curve of thin films under different hydrogen volume fractions

5 结 论

在退火温度为 400 °C、退火时间为 60 min、匀胶机转速为 3100 r/min,匀胶机旋转时间为 60 s 的条件下,溶胶凝胶法制备的 Pt-WO₃ 纳米薄膜具有稳定的非晶态结构和较好的氢气敏感特性,可用于氢气浓度检测领域。

退火温度对薄膜的氢气灵敏度影响较大,随着温度的升高,纳米薄膜的氢气响应幅值变化率增大,于 400 °C 时达到峰值。400 °C 退火工艺下的薄膜具有较好的氢敏重复性,对体积分数低至 0.05% 的氢气也有较明显的响应,当氢气体积分数大于 2% 时,薄膜的氢敏特性基本一致。

本文所研制的纳米薄膜具有检测下限低、灵敏度高、重复性和稳定性较好等特点,可满足氢气泄漏、氢气浓度检测等应用需求。

参 考 文 献

- [1] 张轲,刘述丽,刘明明,等. 氢能的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 116-119.
Zhang K, Liu S L, Liu M M, et al. Research developments of hydrogen energy[J]. Materials Review, 2011, 25(9): 116-119.
- [2] 闫强,陈毓川,王安建,等. 我国新能源发展障碍与应对: 全球现状评述[J]. 地球学报, 2010, 31(5): 759-767.
Yan Q, Chen Y C, Wang A J, et al. Development obstacles of new energies in China and countermeasures: a review on global current situation[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2010, 31(5): 759-767.
- [3] Lu J, Zahedi A, Yang C S, et al. Building the hydrogen

economy in China: drivers, resources and technologies [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 23: 543-556.

- [4] Butler M A. Fiber optic sensor for hydrogen concentrations near the explosive limit[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(9): L46-L47.
- [5] Lin D J, Jiang X Q, Xie F, et al. High stability multiplexed fiber interferometer and its application on absolute displacement measurement and on-line surface metrology[J]. Optics Express, 2004, 12(23): 5729-5734.
- [6] Javahiraly N. Review on hydrogen leak detection: comparison between fiber optic sensors based on different designs with palladium[J]. Optical Engineering, 2015, 54(3): 030901.
- [7] 母坤,童杏林,胡畔,等. 氢气传感器的技术现状及发展趋势[J]. 激光杂志, 2016, 37(5): 1-5.
Mu K, Tong X L, Hu P, et al. Technology status and development trend of hydrogen sensor[J]. Laser Journal, 2016, 37(5): 1-5.
- [8] 井云鹏. 气体传感器研究进展[J]. 硅谷, 2013, 6(11): 11-13.
Jing Y P. Research progress of gas sensor[J]. Silicon Valley, 2013, 6(11): 11-13.
- [9] Tian H L, Fan H Q, Li M M, et al. Zeolitic imidazolate framework coated ZnO nanorods as molecular sieving to improve selectivity of formaldehyde gas sensor[J]. ACS Sensors, 2016, 1(3): 243-250.
- [10] Tian H L, Fan H Q, Ma J W, et al. Pt-decorated zinc oxide nanorod arrays with graphitic carbon nitride nanosheets for highly efficient dual-functional gas sensing [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 341: 102-111.
- [11] Zheng X K, Fan H Q, Wang H, et al. ZnO-SnO₂ nano-heterostructures with high-energy facets for high selective and sensitive chlorine gas sensor[J]. Ceramics International, 2020, 46(17): 27499-27507.
- [12] Ma J W, Fan H Q, Li Z X, et al. Multi-walled carbon nanotubes/polyaniline on the ethylenediamine modified polyethylene terephthalate fibers for a flexible room temperature ammonia gas sensor with high responses[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 334: 129677-129683.
- [13] 辛鑫,吴永武,刘慧敏,等. 一种新的光纤 Bragg 光栅氢气传感器制作方法[J]. 光学学报, 2021, 41(4): 0406002.
Xin X, Wu Y W, Liu H M, et al. A new fabrication method of fiber Bragg grating hydrogen sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(4): 0406002.
- [14] Shim J Y, Lee J D, Jin J M, et al. Pd-Pt alloy as a catalyst in gasochromic thin films for hydrogen sensors[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(12): 2133-2137.
- [15] Yang M H, Liu H L, Zhang D S, et al. Hydrogen sensing performance comparison of Pd layer and Pd/WO₃ composite thin film coated on side-polished single- and multimode fibers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 149(1): 161-164.
- [16] Yang M H, Dai J X, Min W, et al. Thin film-based optical fiber sensors[C]//2010 Photonics Global Conference,

- December 14-16, 2010, Orchard, Singapore. New York: IEEE Press, 2010.
- [17] Yang M H, Sun Y, Zhang D S, et al. Using Pd/WO₃ composite thin films as sensing materials for optical fiber hydrogen sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 143(2): 750-753.
- [18] Matsuyama N, Okazaki S, Nakagawa H, et al. Response kinetics of a fiber-optic gas sensor using Pt/WO₃ thin film to hydrogen[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(16): 4650-4653.
- [19] Wittwer V, Datz M, Ell J, et al. Gasochromic windows [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 84(1/2/3/4): 305-314.
- [20] Lee S H, Cheong H M, Zhang J G, et al. Electrochromic mechanism in a-WO_{3-y} thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(2): 242-244.
- [21] Luo J Y, Deng S Z, Tao Y T, et al. Evidence of localized water molecules and their role in the gasochromic effect of WO₃ nanowire films[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(36): 15877-15881.
- [22] 周维. WO₃薄膜的制备工艺与氢敏特性的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007: 19-24.
- Zhou W. Study on the preparation and properties sensitive to hydrogen of tungsten oxide films[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007: 19-24.
- [23] 许静. WO₃薄膜材料的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005: 21-22.
- Xu J. Study on preparation and property of tungsten oxide films[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005: 21-22.
- [24] 徐艳. WO₃掺杂薄膜的性能及其氢敏机理的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2006: 11-14.
- Xu Y. Study on the property and mechanism sensitive to hydrogen of tungsten oxide films doped catalyst[D]. Chongqing: Chongqing University, 2006: 11-14.
- [25] 张莉莉. 反射型光纤氢气传感器及氢敏性能测试[D]. 重庆: 重庆大学, 2012: 6-7.
- Zhang L L. The reflective optical fiber hydrogen sensor and its hydrogen sensitivity testing[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012: 6-7.
- [26] 范小花. 三氧化钨基光学氢敏膜的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007: 8-12.
- Fan X H. Preparation of optical WO₃-based hydrogen-sensing thin film and its properties[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007: 8-12.