

## 一种新的光纤 Bragg 光栅氢气传感器制作方法

辛鑫<sup>1,2</sup>, 吴永武<sup>1,2</sup>, 刘慧敏<sup>1,2</sup>, 陈俊琏<sup>1,2</sup>, 彭飞<sup>1,2</sup>, 钟年丙<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>重庆理工大学光纤传感与光电检测重庆市重点实验室, 重庆 400054;<sup>2</sup>重庆理工大学重庆市现代光电检测技术与仪器重点实验室, 重庆 400054;<sup>3</sup>重庆理工大学两江国际学院, 重庆 401135

**摘要** 为了实现高温高湿环境下氢气浓度稳定准确的检测,提出了一种新的光纤布拉格光栅(FBG)氢气传感器制作方法。首先,在 FBG 表面自聚合组装聚多巴胺涂层,并将组装成的涂层用于吸附氯化钯溶液中的钯离子、形成钯核,以增强钯核在光纤表面的黏附强度。其次,利用还原剂为钯离子提供还原位点,将钯核生长为致密的钯膜。再次,在钯膜表面涂覆一层氧化硅超疏水薄膜,以增强光纤在高湿环境下运行的稳定性。最后,引入温度补偿单元,消除温度对氢浓度测量产生的影响。实验研究了聚多巴胺厚度、还原剂种类、钯膜厚度和温湿度对传感器氢敏响应特性的影响。研究发现,在温度为 30~70 °C、相对湿度为 20%~90% 的范围内,传感器能稳定准确地响应氢气浓度的变化,灵敏度达 10.80 pm/%、相对误差小于 7.2%。

**关键词** 光纤光学; 光纤 Bragg 光栅; 氢气浓度; 温度; 聚多巴胺; 钯膜; 超疏水涂层

中图分类号 TN253

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0406002

## A New Fabrication Method of Fiber Bragg Grating Hydrogen Sensor

Xin Xin<sup>1,2</sup>, Wu Yongwu<sup>1,2</sup>, Liu Huimin<sup>1,2</sup>, Chen Junlian<sup>1,2</sup>,Peng Fei<sup>1,2</sup>, Zhong Nianbing<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>Chongqing Key Laboratory of Optical Fiber Sensor and Photoelectric Detection,

Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

<sup>2</sup>Chongqing Key Laboratory of Modern Photoelectric Detection Technology and Instrument,

Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

<sup>3</sup>Liangjiang International College, Chongqing University of Technology, Chongqing 401135, China

**Abstract** In order to stably and accurately detect the hydrogen concentration in a high-temperature and high-humidity environment, we proposed a new fabrication method of fiber Bragg grating (FBG) hydrogen sensors in this paper. Firstly, a polydopamine coating, assembled on the surface of FBG by auto-polymerization, was used to adsorb the palladium ions in the palladium chloride solution and form palladium seeds, thus enhancing the adhesion of the palladium seeds on the fiber surface. Secondly, a reducing agent was used to provide a reduction site for the palladium ions so that the palladium seeds were grown into a dense palladium film. Thirdly, a layer of SiO<sub>2</sub> superhydrophobic film was coated on the surface of the palladium film to enhance its stability in a high-humidity environment. Finally, a temperature compensation unit was introduced to eliminate the influence of temperature on the measurement of hydrogen concentration. Furthermore, the effects of polydopamine thickness, the type of the reducing agent, the thickness of the palladium film, temperature, and humidity on the hydrogen-sensitive response characteristics of the sensor were experimentally studied. It is found that the sensor can respond stably and accurately to the changes in hydrogen concentration at the temperature of 30–70 °C and the relative humidity of

收稿日期: 2020-08-26; 修回日期: 2020-09-23; 录用日期: 2020-10-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51876018)、重庆市教委科技项目(KJQN201801117)、重庆市研究生创新项目(CYS19318)、重庆理工大学研究生创新项目(ycx20192047)

\* E-mail: zhongnianbing@163.com

20%–90%，with a sensitivity of 10.80 pm/% and a relative error of less than 7.2%.

**Key words** fiber optics; fiber Bragg grating; hydrogen concentration; temperature; polydopamine; palladium film; superhydrophobic coating

**OCIS codes** 060.3735; 060.2370; 280.4788

## 1 引言

氢能源具有燃烧热值高、清洁无污染等特点,被认为是替代化石燃料的理想能源,但是氢分子体积小、易燃易爆,限制了氢能源的运输、存储及应用。因此,对氢气浓度进行准确快速的实时监测十分必要。目前,关于氢气浓度监测的传感器主要包括:催化燃烧型<sup>[1-2]</sup>、半导体型<sup>[3-4]</sup>、光学干涉型<sup>[5-6]</sup>、光纤光栅型<sup>[7-9]</sup>等。其中,光纤布拉格光栅(FBG)氢气传感器具有抗电磁干扰、准分布式测量、体积小、响应速度快等优势,因此成为氢气浓度在线监测技术中最具实际应用价值的传感器之一<sup>[10]</sup>。虽然 FBG 氢气传感器具有上述诸多优点,但在高温高湿条件下,FBG 传感器对氢气测量的稳定性和准确性还存在诸多亟待解决的问题。

为了提高传感器运行的稳定性,在 FBG 表面涂覆或生长一层致密均匀的钯膜十分重要。目前关于 FBG 表面钯膜的制备方法主要有磁控溅射法<sup>[7-8]</sup>和化学镀法<sup>[9]</sup>。其中,磁控溅射法在对 FBG 镀膜时易引起钯材料浪费,且钯膜在光纤表面的附着强度低、均匀性差。此外,钯膜吸氢后会产生  $\alpha$  相和  $\beta$  相,而  $\alpha$  相和  $\beta$  相存在较大的晶格膨胀系数差异,导致钯膜经历吸氢-解吸氢循环后常出现剥离开裂<sup>[10-12]</sup>。尤其是在高温高湿状态下,钯膜鼓泡、开裂和脱落进一步加速,导致 FBG 氢气传感器测量结果的可重复性和稳定性降低,甚至导致传感器失效<sup>[8,13]</sup>。其原因在于钯膜表面附着水分子,限制了氢原子的局部扩散速度,产生氢气竞争吸附,导致钯膜与光纤之间的局部应力增大,进而引起 FBG 氢气传感器的结构损坏<sup>[13]</sup>。

为了在光纤表面上涂覆致密均匀牢固的钯膜,不同的化学镀金属膜技术被采用<sup>[9,14-16]</sup>。其中,聚多巴胺(PDA)辅助化学镀技术是一种基于 PDA 吸附还原特性和化学镀自催化还原反应的金属涂层镀制方法<sup>[16-19]</sup>。PDA 涂层由于含有大量的氨基和酚羟基等基团,与化学镀相结合能够制备具有良好机械稳定性和基底结合力的金属(铜、金)镀层<sup>[17-19]</sup>。虽然 PDA 辅助化学镀技术在制备金属膜上具有上述诸多优点,但目前还未见采用聚多巴胺辅助化学镀法检测氢气浓度的文献报道。同时,以聚多巴胺

涂层为基底的氢敏光纤传感器,在高温高湿条件下运行的稳定性与准确性也还未见报道。

为了实现高温高湿环境下氢气浓度稳定准确的检测,本文提出了一种新的 FBG 氢气传感器制作方法。首先在光纤 FBG 栅区表面固定一层 PDA 薄膜,利用 PDA 的吸附还原特性,使薄膜吸附氯化钯溶液中的钯离子,在光纤表面形成钯核。接着在还原剂作用下继续将钯核生长成为一层牢固致密的氢敏钯膜。然后,在钯膜表面涂覆一层氧化硅超疏水涂层并引入温度补偿单元,以消除湿度和温度对氢敏响应的影响。实验研究了聚多巴胺厚度、还原剂种类、钯膜厚度和温湿度对 FBG 传感器氢敏响应特性的影响。

## 2 基本原理

光纤光栅是利用光纤光敏性在纤芯中所制备的折射率呈周期性变化的光栅结构<sup>[20-21]</sup>。本文所提出的光纤 Bragg 光栅氢气传感器主要是利用 Bragg 光栅应变敏感特性和氢敏材料来实现氢气浓度(体积分,下同)的检测。光纤光栅表面涂覆的氢敏钯膜,吸氢后体积膨胀产生应变,通过施加轴向应力将应变传递至光纤光栅上,从而引起 FBG Bragg 中心波长出现漂移,故可建立出 FBG 中心波长漂移量与氢气浓度间对应关系。本研究利用 HT-FBG 传感单元监测环境氢气浓度  $C_H$ ,当环境温度不变时,其 Bragg 中心波长随氢气浓度变化的漂移量可表示为<sup>[22]</sup>

$$\Delta\lambda_{B,1} = \lambda_{B,1}(1 - p_e)\epsilon, \quad (1)$$

式中, $\lambda_{B,1}$ 、 $p_e$  和  $\epsilon$  分别为 HT-FBG 的 Bragg 中心波长、弹光系数、氢气引起的轴向应变。光纤光栅产生的应变  $\epsilon$  由钯膜吸氢膨胀应变  $\epsilon_{Pd}$  引起。钯膜吸氢导致钯晶格常数增大,其应变可表示为<sup>[23]</sup>

$$\epsilon_{Pd} = 0.026S\sqrt{p_H}, \quad (2)$$

式中, $p_H$  为环境氢分压, $S$  为 Sievert's 系数,且氢分压  $p_H$  与氢浓度  $C_H$  间关系满足  $P_H = 7.6C_H$ 。但在应变从钯膜向光纤传递的过程中,一部分应变被中间层(聚多巴胺层,即 PDA 层)吸收,使得光纤光栅应变低于实际钯膜应变,该过程的平均应变传递率  $\bar{\alpha}$  可表示为<sup>[24]</sup>

$$\bar{\alpha} = \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{Pd}}} = 1 - \frac{\sinh(kL)}{kL \cosh(kL)}, \quad (3)$$

$$k^2 = \frac{1}{(1 + \mu) \frac{E_f}{E_{\text{PDA}}} r_f^2 \ln\left(\frac{r_f + h}{r_f}\right)}, \quad (4)$$

式中,  $\epsilon_{\text{Pd}}$  为钯膜的轴向应变,  $L$  为光纤光栅栅区半长,  $\mu$  表示 PDA 层的泊松比,  $r_f$  和  $h$  分别表示光纤直径和 PDA 厚度,  $E_f$  和  $E_{\text{PDA}}$  分别表示光纤的弹性模量和聚多巴胺层的弹性模量。由 (4) 式可得, PDA 层厚度的增加将会导致钯膜至光纤光栅的平均应变传递率变小。因此, HT-FBG 的 Bragg 中心波长随氢气浓度变化的漂移量可表示为

$$\Delta\lambda_{\text{B},1} = \lambda_{\text{B},1} (1 - p_e) \bar{\alpha} \epsilon_{\text{Pd}} = 0.072(1 - p_e) \bar{\alpha} \lambda_{\text{B},1} S \sqrt{C_{\text{H}}}. \quad (5)$$

由于氢气燃爆下限浓度为 4%, 预警浓度一般在 4% 以下, 在 0~5% 检测浓度范围内, 可令  $\sqrt{C_{\text{H}}} \approx \sqrt{5} C_{\text{H}}/5$ , 将  $\Delta\lambda_{\text{B},1}$  近似为线性, 可表示为

$$\Delta\lambda_{\text{B},1} \approx 0.0144\sqrt{5} S (1 - p_e) \bar{\alpha} \lambda_{\text{B},1} C_{\text{H}}. \quad (6)$$

但当氢气环境温度发生变化时, 由于 FBG 温度敏感特性, HT-FBG 氢敏检测区域中心波长将成为温度变化和氢气浓度变化的函数, 可表示为<sup>[10]</sup>

$$\begin{aligned} \Delta\lambda_{\text{B},1} &= \Delta C_{\text{H}} \frac{\partial \lambda_{\text{B},1}}{\partial C_{\text{H}}} + \\ \Delta T \frac{\partial \lambda_{\text{B},1}}{\partial T} &+ \Delta C_{\text{H}} \Delta T \frac{\partial^2 \lambda_{\text{B},1}}{\partial C_{\text{H}} \partial T} + \\ \frac{1}{2} \left( \Delta C_{\text{H}}^2 \frac{\partial^2 \lambda_{\text{B},1}}{\partial C_{\text{H}}^2} + \Delta T^2 \frac{\partial^2 \lambda_{\text{B},1}}{\partial T^2} \right) &+ \dots \end{aligned} \quad (7)$$

由此可知 HT-FBG 中心波长  $\Delta\lambda_{\text{B},1}$  随  $\Delta C_{\text{H}}$ ,  $\Delta T$ , 交叉项  $\Delta C_{\text{H}} \Delta T$ , 以及该三项的高阶项变化。由于氢气检测目标浓度的变化范围较小, 本研究中交叉项和高阶项对  $\Delta\lambda_{\text{B},1}$  的影响可忽略, 故  $\Delta\lambda_{\text{B},1}$  近似为线性函数, 表达式为

$$\Delta\lambda_{\text{B},1} = \Delta C_{\text{H}} \cdot K_{\text{C}} + \Delta T \cdot K_{\text{T},1}, \quad (8)$$

$$K_{\text{C}} = 0.0144\sqrt{5} S (1 - p_e) \bar{\alpha} \lambda_{\text{B},1}, \quad (9)$$

表 1 次亚磷酸钠和水合肼化学镀钯液配置成分和实验条件

Table 1 Compositions and experimental conditions of electroless palladium plating solution for sodium hypophosphite and hydrazine hydrate

Category	SELP	HELP
Palladium precursor	$\text{PdCl}_2 (2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{PdCl}_2 (2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$
Complexing agent	$\text{EDTA} (37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Na}_2 \text{EDTA} (37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$
	$\text{NH}_4 \text{OH} (165 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NH}_4 \text{OH} (265 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1})$
Stabilizing agent	$\text{NH}_4 \text{Cl} (33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	
Reducing agent	$\text{NaPO}_2 \text{H}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O} (13.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{N}_2 \text{H}_4 \cdot \text{H}_2 \text{O} (0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Temperature	45 °C	45 °C

$$K_{\text{T},1} = \frac{\partial \lambda_{\text{B}}}{\partial T} = 2 \cdot \left( \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial T} \Delta + \frac{\partial \Delta}{\partial T} n_{\text{eff}} \right), \quad (10)$$

式中:  $K_{\text{C}}$  为氢气浓度灵敏度系数 ( $K_{\text{C}}$  为钯膜轴向应力、弹性模量和横截面积的函数);  $K_{\text{T},1}$  为温度灵敏度系数, 是光纤热膨胀系数和热光系数的函数。此时, HT-FBG 同时受氢气浓度和环境的影响, 为消除温度对氢浓度测量的影响, 引入未涂覆氢敏钯膜的温度补偿光纤 T-FBG, T-FBG Bragg 的中心波长可表示为<sup>[10,20]</sup>

$$\Delta\lambda_{\text{B},2} = (\alpha_{\Lambda} + \alpha_{\text{n}}) \lambda_{\text{B},2} \Delta T = K_{\text{T},2} \Delta T, \quad (11)$$

其中,  $\Delta\lambda_{\text{B},2}$ ,  $\alpha_{\Lambda}$  和  $\alpha_{\text{n}}$  分别为 FBG 温度检测区域 Bragg 中心波长、热光系数、热膨胀系数。利用 (8) 式和 (11) 式, 可建立以下矩阵模型:

$$\begin{bmatrix} \Delta\lambda_{\text{B},2} \\ \Delta\lambda_{\text{B},1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & K_{\text{T},2} \\ K_{\text{C}} & K_{\text{T},1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta C \\ \Delta T \end{bmatrix}. \quad (12)$$

### 3 实 验

#### 3.1 实验材料

本项实验所用试剂均为分析纯, 实验用水均为超纯水。盐酸多巴胺 [质量分数 (常指纯度) 为 98%]、三羟甲基氨基甲烷 (Tris, 质量分数  $\geq 99.5\%$ )、氯化钯 (质量分数 59%~60%)、硼氢化钠 (质量分数为 98%)、无水乙醇、氨水 (质量分数为 28%)、次亚磷酸钠一水合物 (质量分数  $\geq 99\%$ )、来自阿拉丁试剂有限公司; 盐酸 (质量分数为 36%~38%) 和水合肼 (质量分数  $\geq 80\%$ ) 来自成都市科隆化学品有限公司; 过氧化氢 (质量分数为 30%)、氯化铵、五水硫酸铜来自成都市科龙化工试剂厂; 乙二醇四乙酸来自无锡市展望化工试剂有限公司; 乙二醇四乙酸二钠来自天津科密欧化学试剂有限公司; NC319 超疏水纳米涂料来自常州市纳罗克涂料有限公司。次亚磷酸钠化学镀钯 (SELP) 液和水合肼化学镀钯 (HELP) 液的配置标准组分如表 1 所示。

### 3.2 FBG 氢气传感器的制备

FBG 氢气传感器的制备包括以下 5 个步骤: FBG 腐蚀、多巴胺自聚合、还原钯核、化学镀钯(钯核生长)、超疏水涂层组装。氢气传感器制作流程图如图 1 所示。

1) FBG 腐蚀。本文使用的氢敏光栅 (HT-FBG) 和参考光栅 (T-FBG) 的光栅周期分别为 529.046 nm 和 529.682 nm, 25 °C 下中心波长分别为 1530.213 nm 和 1532.054 nm。为了提高 FBG 传感器对氢气的响应灵敏度, 利用质量分数为 40% 的氢氟酸将 HT-FBG 栅区直径腐蚀至  $50 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$  [25]。

2) 多巴胺自聚合。为高效吸附氯化钯溶液中的钯离子, 形成钯核, 增强钯核在光纤表面的黏附强度。首先, 将盐酸多巴胺 (2 g/L) 溶解于 20 mL Tris 缓冲液 (pH=8.5, 浓度为 50 mmol/L) 中, 随后依次加入五水硫酸铜 (5 mmol/L) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  (19.6 mmol/L), 配置获得多巴胺快速沉积液 (现配现用)。其次, 将浸没保存在无水乙醇中的 FBG 栅区迅速浸渍到配置的多巴胺快速沉积液中, 沉积 10/20/30 min 后取出, 用超纯水清洗 3 次, 60 °C 真空干燥 30 min, 即获得在 FBG 栅区自聚合有 PDA 涂层的样品。

3) 还原钯核。为了在 PDA 涂覆 FBG 表面生长出均匀的钯核 [26], 首先利用  $\text{PdCl}_2$  和稀盐酸溶液 (0.2 mol/L) 获得 10 mmol/L  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  溶液。接着将负载聚多巴胺涂层的 FBG 栅区依次在 50 °C  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  溶液和 10 mmol/L 硼氢化钠溶液中分别浸渍 3 min, 超纯水漂洗。重复上述过程 3 次, 即可

获得 PDA 涂层表面钯核分布均匀的 FBG 栅区样品。

4) 化学镀钯。为了获得均匀致密的钯膜, 按照表 1 所示的各组分浓度, 首先将氯化钯溶解于少量稀盐酸水溶液中, 获得钯前驱溶液。接着, 依次将氨水、络合剂和稳定剂加入到超纯水中, 分别依次充分搅拌, 获得络合溶液。然后将钯前驱溶液缓慢滴加至络合溶液中, 充分络合 2 h。其次, 将已配置的还原剂溶液分别滴加至钯-氨络合溶液中, 搅拌定容, 即可获得两种不同还原剂的化学镀钯液。最后, 将负载钯核的 FBG 栅区浸没于水浴加热的化学镀液中, 沉积 60~180 s 后取出, 60 °C 真空干燥 30 min, 即可获得 FBG 氢气传感器。以化学镀钯 60 s 为例, 将次亚磷酸钠化学镀钯 (SELP) 和水合肼化学镀钯 (HELP) 对应的传感器分别命名为 SELP-60 s 和 HELP-60 s。

5) 超疏水涂层组装。为了增强 FBG 氢气传感器在高湿环境下运行的稳定性, 利用浸渍提拉法将 NC319 超疏水纳米材料涂覆到 FBG 栅区表面 (镀膜提拉速度为 3 mm/s); 提拉完成后 60 °C 真空干燥 10 min, 即可完成一次涂覆。实验过程中, 通过控制 FBG 镀膜提拉次数, 即可实现对负载聚多巴胺/钯膜的 FBG 氢气传感器表面超疏水涂层厚度的控制。

6) 传感器温度补偿。为了消除温度对氢气浓度测量过程中产生的负面影响, 引入了未经腐蚀和未涂覆任何材料的裸光纤 (T-FBG) 作为 FBG 氢气传感器的参考光纤 (温度补偿单元)。制备好的 HT-FBG 和 T-FBG 串联后的反射光谱图, 如图 2

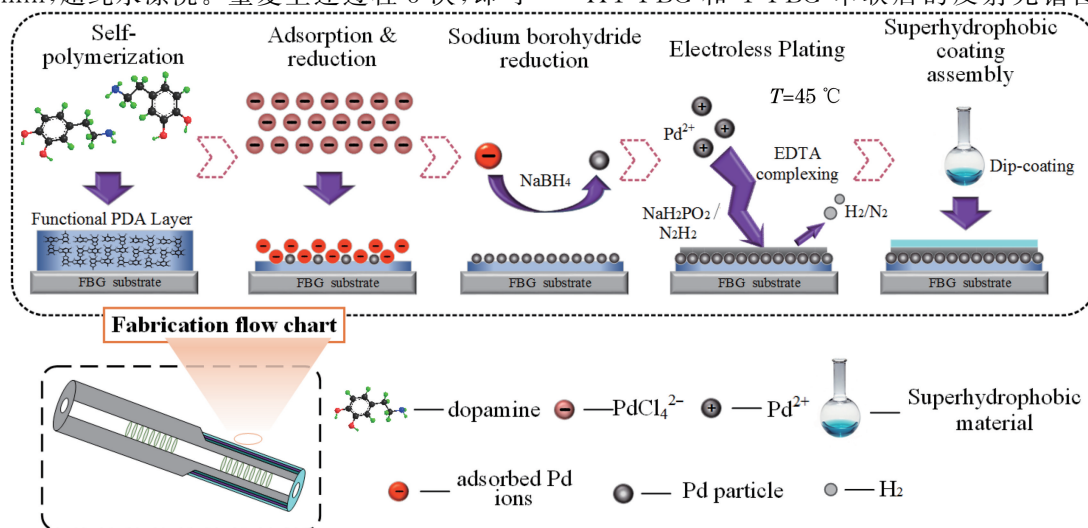


图 1 FBG 氢气传感器制备原理图及流程

Fig. 1 Schematic diagram and process of FBG hydrogen sensor preparation

所示;HT-FBG 中,聚多巴胺厚度为 8.9 nm,钼膜厚度为 130.7 nm。

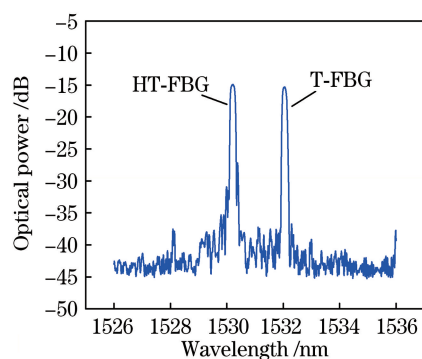


图 2 HT-FBG 和 T-FBG 反射光谱图  
Fig. 2 Reflection spectra of HT-FBG and T-FBG

从图 2 中可以看出,25 °C 下用于检测氢浓度的 HT-FBG 单元和用于检测温度的 T-FBG 单元的谐振中心波长分别为 1530.215 nm 和 1532.055 nm(即两个传感单元谐振中心波长相差为 1.84 nm),半峰全宽分别为 0.185 nm 和 0.175 nm。根据 FBG 对温度的敏感系数约为 10 pm/°C<sup>[6]</sup>,可知当在 -40~100 °C 温度范围内测量氢气浓度时,HT-FBG 单元和 T-FBG 单元的谐振中心波长不会产生重叠,即 T-FBG 单元可用于对 HT-FBG 单元的温度补偿,可以实现对氢气浓度的准确检测。

### 3.3 氢气测试系统

氢气测试系统示意图如图 3 所示。检测气体由超纯氮气(体积分数为 99.99%)和 10% 氢气标准气体(H<sub>2</sub> 体积分数为 10%, N<sub>2</sub> 体积分数为 90%)在混气室内混合组成,然后经过湿度控制气室,输入检测气室中。湿度控制气室安装有加湿器(美的 SCK-3H40),用于控制氢气的相对湿度,其相对湿度控制范围为 20%~95%,控制精度为 ±3%。氢气和氮气的气体流量由两个质量流量控制计(MFC, D07-19B, 0~1SLM)分别进行控制,保持混合气体总流速为 1000 mL/min(标况下)。检测气室外部由用于水浴循环的腔室包裹,气体温度通过循环水浴进行控制,温度控制范围为 20~75 °C,温度控制精度为 ±1.5 °C。利用光纤光栅解调仪(SM125-500, Micron Optics Inc.)与计算机对 FBG 氢气传感器测量的数据进行采集和分析,解调仪工作运行波段为 1510~1590 nm,分辨率为 1 pm。为校准检测气室内的温湿度,利用温湿度传感器(EE08 系列,上海卓盼电子科技有限公司)对气室内温湿度进行监测,温湿度传感器具有 HC101 湿敏单元和 Pt1000 (DIN A) 温敏元件,湿敏分辨率为 ±3%RH (0~100.00%RH),温度分辨率为 ±0.1 °C。所有实验均在标准大气压下进行测试。

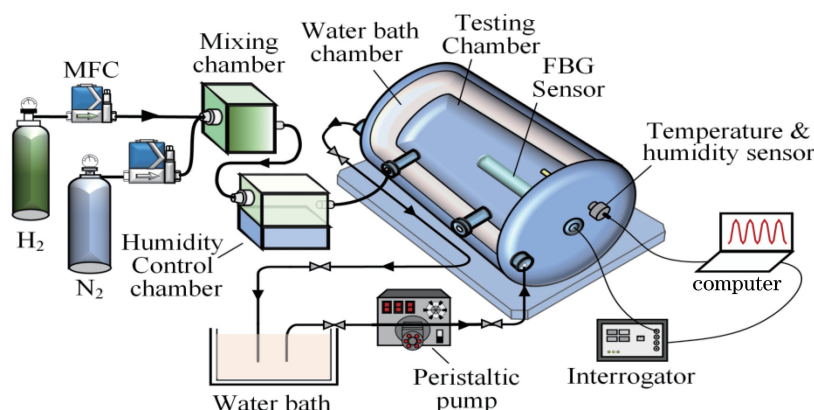


图 3 氢气检测系统

Fig. 3 Hydrogen detection system

### 3.4 材料表征

FBG 栅区直径和表面 PDA 涂层显微图由光学显微镜(BK6000, 奥特光学)进行测量和拍摄。FBG 氢气传感器制备过程中各阶段表面形貌和不同化学镀沉积时间的钼膜厚度由场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS SIGMA HD)进行表征测量。聚多巴胺涂层厚度由椭圆偏振仪(UVISEL, Horiba)

进行检测。

## 4 分析与讨论

### 4.1 聚多巴胺厚度对 FBG 氢气传感器性能影响

利用场发射扫描电子显微镜对 PDA 辅助化学镀制钼膜中各阶段光纤表面形貌进行了表征,表征结果如图 4 所示。可以发现:裸光纤表面光滑

无杂质[图 4(a)和图 4(e)];在 PDA 自聚合沉积后,光纤表面被均匀 PDA 涂层覆盖[图 4(b)和图 4(f)];经 PDA 涂层和硼氢化钠还原后,光纤表面开始有钯核存在[图 4(c)和图 4(g)];经 SELP 后,光纤表面钯核生长形成钯膜[图 4(d)和图 4(h)]。为研究聚多巴胺厚度参数对 FBG 氢气传感器性能的影响,利用椭圆偏振仪测量了不同聚多巴胺沉积时间下 PDA 涂层的厚度,如表 2 所示。从表 2 中可以看出,聚多巴胺涂层厚度随沉积时间的增加而增加,0~30 min 内每 10 min 沉积 9.1 nm。其次,利用上述氢敏钯膜制备方法,制备了不同 PDA 厚度的 SELP-60 s FBG 氢气传感器,测量了各传感器对 0~4% 氢气的响应情况,结果

如图 5 所示。结果显示,当聚多巴胺涂层厚度为 8.9 nm 时,FBG 氢气传感器的响应灵敏度最佳。其原因在于:FBG 氢气传感器是通过检测钯膜吸氢膨胀所产生的轴向应力来实现氢气的检测,较厚的 PDA 涂层会影响钯膜到光纤的应力传递<sup>[24]</sup>;通过观测不同聚多巴胺沉积时间光纤表面 PDA 涂层显微图(图 6)可发现,随沉积时间增加,光纤表面涂层颜色逐渐加深,PDA 沉积 20 min 时涂层表面逐渐出现明显的 PDA 聚合颗粒,破坏了光纤基底表面的均匀度和清洁度。因此,FBG 氢气传感器制备过程中聚多巴胺的最佳厚度参数为 8.9 nm,此时传感器灵敏度为最佳,灵敏度达到 2.5 pm/%。

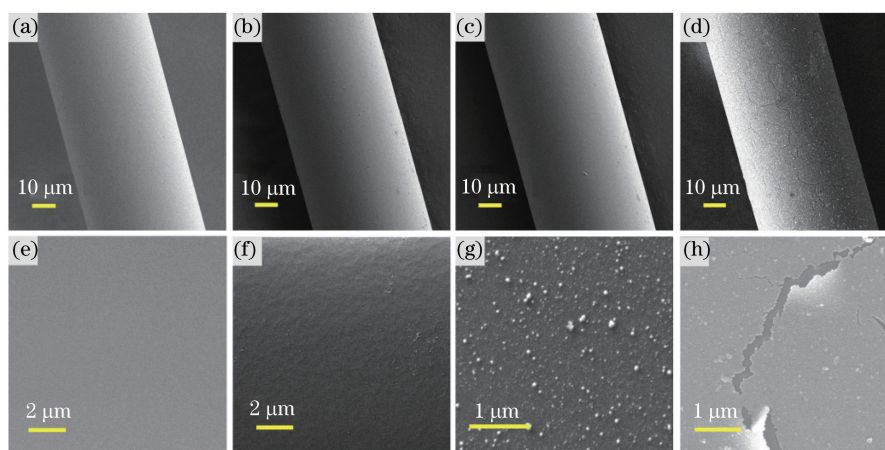


图 4 聚多巴胺辅助化学镀钯过程各阶段光纤表面形貌表征。(a)(e)裸光纤;(b)(f)负载 PDA 光纤表面形貌;(c)(g)负载钯核光纤表面形貌;(d)(h)次亚磷酸钠化学镀钯光纤表面形貌

Fig. 4 Fiber surface morphology characterization at various stages of polydopamine-assisted electroless palladium plating process. (a)(e) For the bare fiber; (b)(f) for PDA-loaded fiber; (c)(g) for palladium-seeds fiber; (d)(h) for electroless palladium-plated fiber with sodium hypophosphite

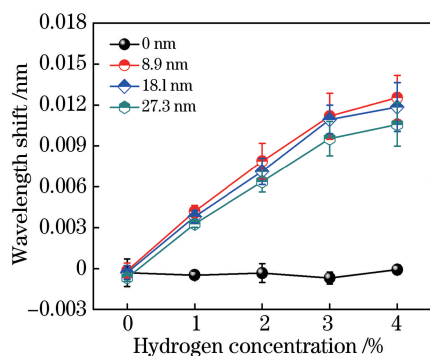


图 5 不同聚多巴胺涂层厚度的 SELP-60 s FBG 氢传感器对 0~4% 浓度氢气响应情况

Fig. 5 Response of SELP-60 s FBG hydrogen sensor with different thickness of polydopamine coating to hydrogen concentration from 0 to 4%

表 2 硅片基底上聚多巴胺涂层沉积时间与厚度关系 (聚多巴胺涂层在 523 nm 波长处的折射率为 1.736)

Table 2 Relationship of polydopamine (PDA) film thickness on silicon substrates with polymerization time (refractive index of the PDA is 1.736 at 523 nm)

Polymerization time /min	PDA film thickness /nm
10	8.9
20	18.1
30	27.3

#### 4.2 还原剂种类对 FBG 氢气传感器性能影响

为了提高传感器的性能,实验研究了还原剂种类对 FBG 氢气传感器性能的影响,如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,对于采用次亚磷酸钠作为还原剂制备出的 FBG 氢气传感器,在对 5% 氢气的 3 次

循环响应过程中,氢敏响应性能逐渐降低。其原因在于:次亚磷酸钠还原钯过程中产生氢气,当钯膜从镀液富氢环境中取出时,氢气与钯紧密接触形成钯氢化合物,瞬时产生相变收缩效应,引起裂纹<sup>[27]</sup>[如图 4(d)、图 4(h)、图 7(c)和图 7(d)所示];钯膜开裂越严重,其吸氢膨胀所产生的轴向应力越小,传感器灵敏度越低。当采用水合肼作为还原剂时,FBG 氢

气传感器对 5% 氢气的 3 次循环响应中,氢敏响应保持稳定。因为水合肼还原钯过程中产生氮气,其与钯不产生反应,所以制备钯膜过程中不存在钯膜相变和开裂现象,如图 7(e)和图 7(f)所示。因此,水合肼作为还原剂更适用于聚多巴胺辅助化学镀钯技术,能够制备出均匀致密的氢敏钯膜,提高了传感器的性能。

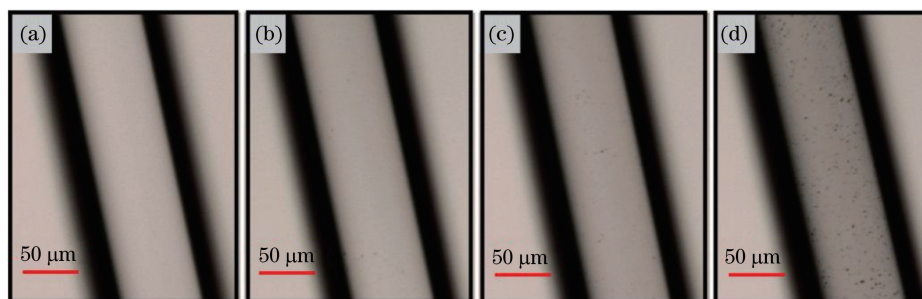


图 6 光纤表面不同沉积时间 PDA 涂层表面显微图片。(a) 0 min;(b) 10 min;(c) 20 min;(d) 30 min

Fig. 6 Micrographs of the PDA coating surface at different deposition time on the fiber surface.

(a) 0 min; (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 30 min

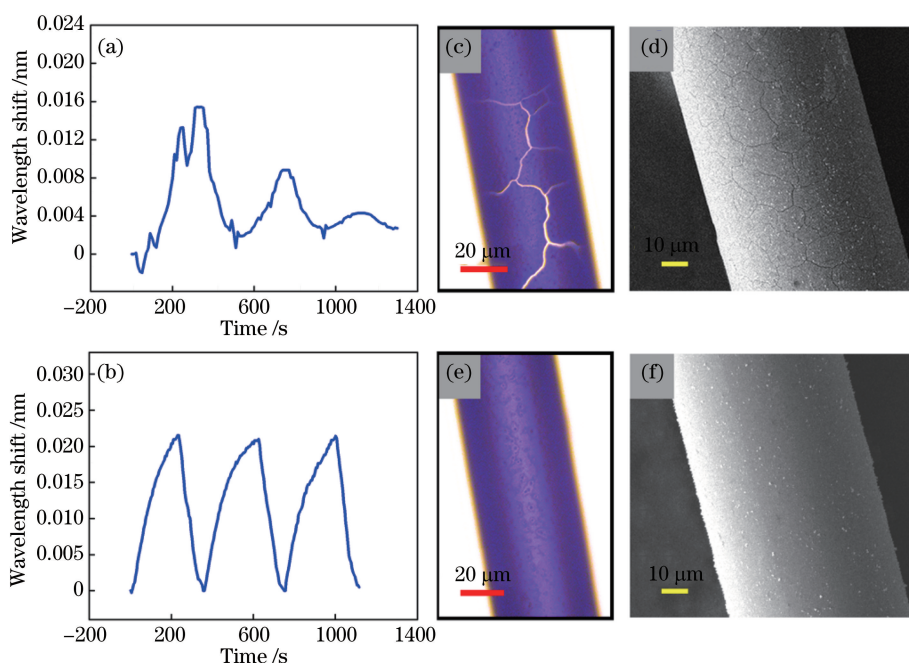


图 7 次亚磷酸钠和水合肼化学镀钯 FBG 氢气传感器对 5% 氢气的 3 次循环响应特性及其表面形貌。

(a)(c)(d)次亚磷酸钠化学镀钯;(b)(e)(f)水合肼化学镀钯

Fig. 7 Response to 5%  $H_2$  3 cycles and surface morphology of FBG hydrogen sensor electrolessly plated with sodium hypophosphite and hydrazine hydrate. (a)(c)(d) With sodium hypophosphite; (b)(e)(f) with hydrazine hydrate

#### 4.3 钯膜厚度对 FBG 氢气传感器性能影响

为了研究钯膜厚度对 FBG 氢气传感器氢敏响应性能影响,首先利用场发射扫描电子显微镜表征采用水合肼作为钯膜生长的还原剂时,不同化学镀钯时间(60, 90, 120, 150, 180 s)下的钯膜厚度以及聚多巴胺涂层截面,如图 8 所示。然后利用图 3 所

示的实验系统测试了各传感器(HELP-60 s、HELP-90 s, HELP-120 s, HELP-150 s, HELP-180 s)对 5% 氢气的响应特性,实验结果如图 9 所示。

实验结果表明,钯膜厚度随着化学镀时间的增加而增加,相对应的 FBG 氢气传感器响应灵敏度也随之增加,这是由于相同条件下较厚钯膜吸氢产生

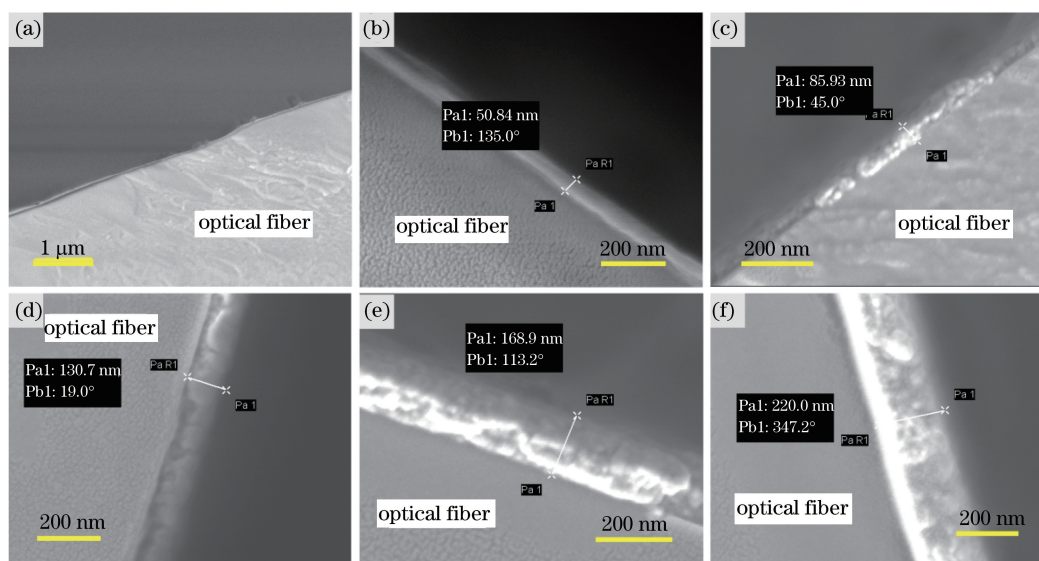


图 8 水合肼化学镀钯不同沉积时间下钯膜截面形貌及厚度测量。(a)未化学镀钯时聚多巴胺涂层截面；(b)~(f)沉积 60 s、90 s、120 s、150 s、180 s 钯膜截面

Fig. 8 Cross section morphology and thickness of the palladium film under different deposition time of hydrazine hydrate electroless palladium plating. (a) Cross section of the polydopamine coating without electroless palladium plating; (b)–(f) palladium membrane sections at deposition time of 60 s, 90 s, 120 s, 150 s, and 180 s

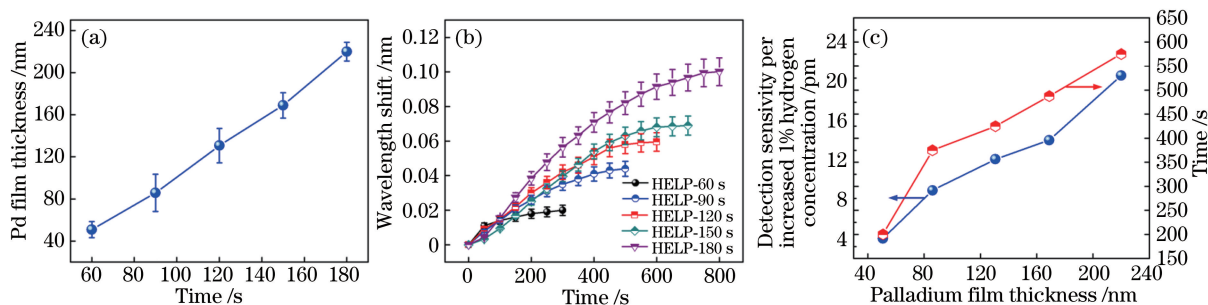


图 9 HELP 沉积时间对钯膜厚度及传感器性能影响。(a) HELP 沉积时间与钯膜厚度的关系图；(b)不同沉积时间下 FBG 氢气传感器对 5% 氢气响应情况；(c)传感器灵敏度和响应时间随钯膜厚度变化趋势图

Fig. 9 Effect of HELP deposition time on palladium film thickness and sensor performance. (a) Relationship between HELP deposition time and palladium film thickness; (b) response of FBG hydrogen sensor to 5% hydrogen concentration under different deposition time; (c) variation trend of sensor sensitivity and response time with palladium film thickness

的轴向应力更大。但是,较厚的钯膜同样会导致氢原子在钯膜中的扩散时间较长,传感器的响应时间较慢、稳定时间较长。例如,HELP-180 s FBG 氢气传感器中心波长漂移至总响应的 90% 需要 575 s。当钯膜较薄时,响应时间有所缩短,但传感器灵敏度又显著降低。因此,综合考虑响应灵敏度和响应时间,选择 HELP-120 s 进行后续实验研究。

实验测试了 HELP-120 s FBG 氢气传感器对 0~5% 氢气的响应情况,如图 10 所示。从图 10 中可以看出,HELP-120 s 传感器对 5% 氢气波长漂移约 54.20 pm,氢浓度每增加 1% 时灵敏度为 10.80 pm,响应时间为 200~310 s,多次循环过程

中氢气传感器性能保持稳定,且对 0~5% 氢气响应线性度  $R^2$  达 0.992。

#### 4.4 高湿环境下传感器对氢气的响应特性

为了增强传感器在高湿环境下运行的稳定性,在 FBG 氢气传感器的钯膜表面涂覆了一层均匀的氧化硅疏水薄膜,并利用 FESEM 对传感器灵敏度区域的表面形貌进行了表征,如图 11 所示。然后,利用图 3 所示的氢气检测系统,实验研究了氧化硅疏水薄膜涂覆层数对相对湿度为 20% 和 70% (20%RH 和 70%RH) 下 HELP-120 s FBG 氢气传感器检测 5% 氢气的情况,如图 12(a) 所示。结果发现,不涂覆疏水薄膜时,FBG 氢气传感器在 70%RH



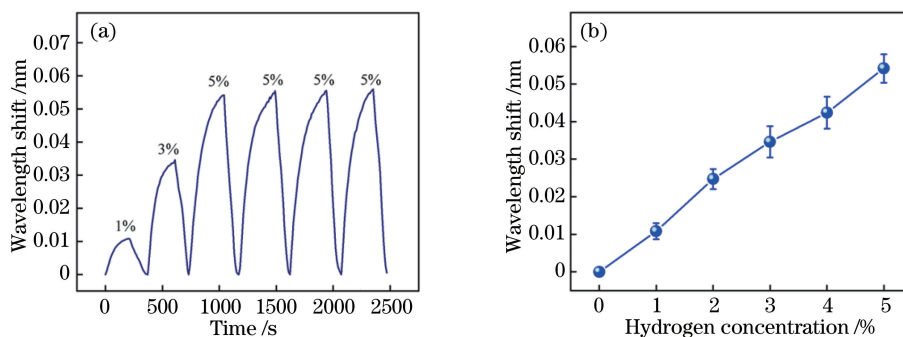


图 10 HELP-120 s FBG 氢气传感器对不同浓度氢气的循环响应情况。

(a) 传感器随时间的响应; (b) 传感器随氢气浓度的响应

Fig. 10 HELP-120 s FBG hydrogen sensor response to hydrogen cycle and response of hydrogen with different concentrations. (a) Sensor response with time; (b) sensor response with hydrogen concentration

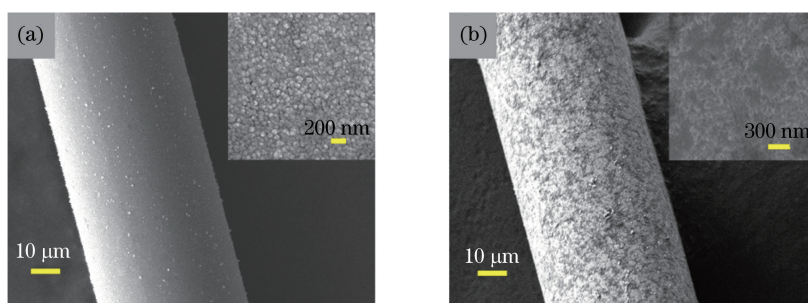


图 11 涂覆疏水膜前后 FBG 氢气传感器表面形貌图。(a) 涂覆前; (b) 涂覆后

Fig. 11 Surface topography of FBG hydrogen sensor before and after coating with hydrophobic film.

(a) Before coating; (b) after coating

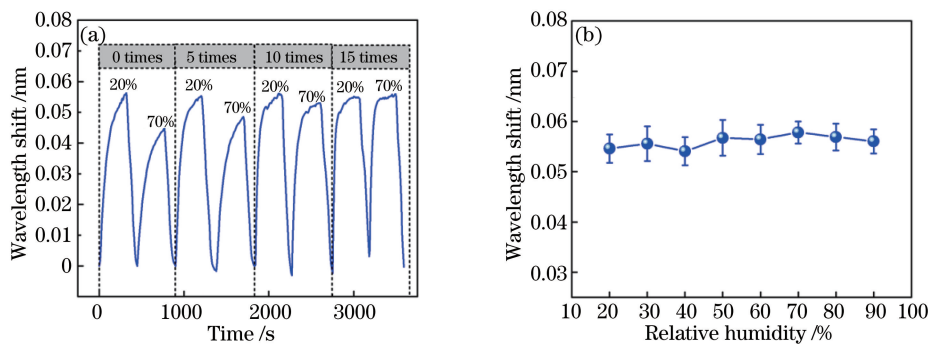


图 12 疏水膜涂覆层数、相对湿度对传感器性能的影响。(a) 不同疏水膜涂覆层数的 FBG 氢气传感器在 20%RH 和 70%RH 下对 5% 氢气的响应; (b) 涂覆 15 层疏水膜的 FBG 氢气传感器在 20%RH~90%RH 下对 5% 氢气的响应

Fig. 12 Effect of hydrophobic film coating layer number and relative humidity on sensor performance. (a) FBG hydrogen sensor with different hydrophobic film coating layers responds to 5% concentration hydrogen at 20% RH and 70%RH; (b) FBG hydrogen sensor coated with 15 layers of hydrophobic film responds to 5% hydrogen concentration under 20%RH~90%RH

下的氢敏最大响应灵敏度低于 20%RH 下的灵敏度,且只能达到 20%RH 条件下最大响应灵敏度的 68.4%。随着涂覆层数逐渐增加,传感器在 70%RH 下灵敏度不断增加,当涂覆层数为 15 次时,传感器在 70%RH 下氢敏响应最大灵敏度已能与 20%RH 条件下响应灵敏度一致,这说明疏水涂

层能够保证 FBG 氢气传感器检测的稳定性,可以防止靶膜脱敏和传感器灵敏度降低。为进一步研究疏水薄膜对不同湿度环境下 FBG 氢气传感器氢敏响应影响,测量了 FBG 氢气传感器在 20%RH~90%RH 下 5% 氢气的响应情况,如图 12(b) 所示。结果显示,在 20%RH~90%RH 范围内,FBG 中心

波长漂移保持一致(最大相对误差为 6.7%),这表明疏水涂层能够增强 FBG 氢气传感器在 20%RH~90%RH 下检测的稳定性。

#### 4.5 高温环境下传感器氢敏性能检测

为提高 FBG 氢气传感器在高温环境下检测的准确性,引入温度补偿光栅(T-FBG),消除温度对氢浓度测量的影响,首先将氢敏光栅(HT-FBG)和温度补偿光栅(T-FBG)在图 3 所示的氢气检测系统中进行温度标定。氢敏光栅和温度补偿光栅的温度标定曲线如图 13(a)所示,其温度灵敏度系数分别为 9.75 pm/°C 和 9.16 pm/°C,即对应(8)式中的  $K_{T_2}$  和  $K_{T_1}$ 。此外,根据图 10(b),可知 HELP-120 s FBG 氢气传感器的氢气浓度灵敏度系数为 10.80 pm/%,即  $K_C$ ,因此有

$$\begin{bmatrix} \Delta\lambda_{B,2} \\ \Delta\lambda_{B,1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 9.16 \\ 10.80 & 9.75 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta C \\ \Delta T \end{bmatrix} \quad (13)$$

为了验证具有温度补偿单元的 FBG 氢气传感器能实现变温下氢气浓度的准确测量,实验研究了 30~70 °C 范围内 HELP-120 s FBG 氢气传感器温度补偿前后对 5% 氢气的响应特性,如图 13(b)所示。结果显示,在温度补偿前,FBG 氢气传感器的中心波长呈近似线性漂移,氢敏响应信号被掩盖在温度导致的波长漂移下,氢敏检测准确度差。温度补偿后,在恒定浓度的氢气环境下,FBG 氢气传感器中心波长漂移量保持在恒定水平(最大相对误差为 7.2%),这说明传感器氢敏响应在 30~70 °C 范围内,不再受温度的影响,能够实现对氢气浓度的准确检测。

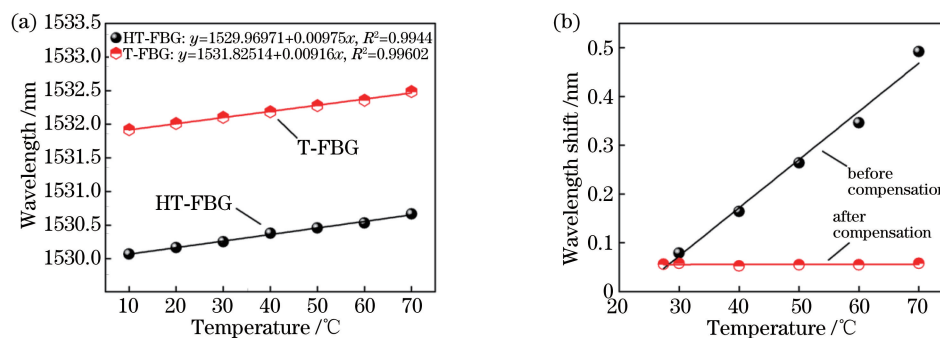


图 13 HT-FBG 和 T-FBG 温敏特性及传感器温度补偿前后响应情况。(a) HT-FBG 和 T-FBG 温度标定曲线;  
(b) 30~70 °C 内 FBG 氢气传感器温度补偿前后对 5% 氢气的响应情况

Fig. 13 Temperature sensitive characteristics of HT-FBG and T-FBG and response of sensor before and after temperature compensation. (a) HT-FBG and T-FBG temperature calibration curves; (b) response of the FBG hydrogen sensor to 5% concentration  $H_2$  before and after temperature compensation at 30~70 °C

## 5 结 论

提出一种新的基于聚多巴胺辅助化学镀的光纤 Bragg 光栅氢气传感器制作方法,并利用氧化硅超疏水涂层和温度补偿光栅进一步消除了高湿和高温环境对 FBG 传感器氢敏响应的影响。实验结果表明:当聚多巴胺涂层厚度为 8.9 nm 时,SELP-60 s FBG 氢气传感器灵敏度达到 2.5 pm/%;水合肼作为还原剂更适用于聚多巴胺辅助化学镀钯技术,制备的钯膜致密均匀、无裂纹,次亚磷酸钠作为还原剂制备的钯膜易开裂;水合肼化学镀钯厚度为 130.7 nm 时,FBG 氢气传感器能够同时获得较高的响应灵敏度和较快的响应时间;在此基础上,当钯膜表面涂覆 15 层氧化硅疏水薄膜并引入温度补偿单元时,传感器在温度 30~70 °C、相对湿度为 20%~90% 的范围内,能稳定准确地响应氢气浓度

的变化,灵敏度达到为 10.80 pm/%,相对误差小于 7.2%。该研究结果有助于推动 FBG 氢敏传感器工程化。

### 参 考 文 献

- [1] Lee E B, Hwang I S, Cha J H, et al. Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 153(2): 392-397.
- [2] Harley-Trochimczyk A, Chang J, Zhou Q, et al. Catalytic hydrogen sensing using microheated platinum nanoparticle-loaded graphene aerogel [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 206: 399-406.
- [3] Gu H, Wang Z, Hu Y. Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures [J]. Sensors (Basel), 2012, 12(5): 5517-5550.
- [4] Luo Y F, Zhang C, Zheng B B, et al. Hydrogen

- sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(31): 20386-20397.
- [5] Wang M, Yang M H, Cheng J, et al. Femtosecond laser fabricated micro Mach-Zehnder interferometer with Pd film as sensing materials for hydrogen sensing[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(11): 1940-1942.
- [6] Wang M, Wang D N, Yang M H, et al. In-line Mach-Zehnder Interferometer and FBG with Pd film for simultaneous hydrogen and temperature detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 202: 893-896.
- [7] 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.
- [8] Coelho L, de Almeida J M, Santos J L, et al. Fiber optic hydrogen sensor based on an etched Bragg grating coated with palladium [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(35): 10342-10348.
- [9] Yu J C, Wu Z L, Yang X, et al. Tilted fiber Bragg grating sensor using chemical plating of a palladium membrane for the detection of hydrogen leakage [J]. *Sensors*, 2018, 18(12): E4478.
- [10] Chen M, Xin X, Liu H, et al. Monitoring biohydrogen production and metabolic heat in biofilms by fiber Bragg grating sensors [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(12): 7842-7849.
- [11] Sutapun B, Tabib-Azar M, Kazemi A. Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, 60(1): 27-34.
- [12] Ma G M, Li C R, Luo Y T, et al. High sensitive and reliable fiber Bragg grating hydrogen sensor for fault detection of power transformer [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 169: 195-198.
- [13] Zhao Z Y, Knight M, Kumar S, et al. Humidity effects on Pd/Au-based all-optical hydrogen sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 129(2): 726-733.
- [14] Zhu X F. Research on preparation and properties of optical-fiber hydrogen sensor structure [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 22-27.  
祝秀芬. 光纤型氢气传感结构的制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 22-27.
- [15] Loyez M, de Ribaut C, Caucheteur C, et al. Functionalized gold electroless-plated optical fiber gratings for reliable surface biosensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 280: 54-61.
- [16] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [17] Cai J, Zhang C, Khan A, et al. Selective electroless metallization of micro- and nanopatterns via poly (dopamine) modification and palladium nanoparticle catalysis for flexible and stretchable electronic applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 28754-28763.
- [18] Shi S, Wang L, Wang A, et al. Bioinspired fabrication of optical fiber SPR sensors for immunoassays using polydopamine-accelerated electroless plating [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(32): 7554-7562.
- [19] Merkel D R, Laursen C M, Yakacki C M, et al. Characterization and mechanical testing of polydopamine-adhered electroless copper films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 331: 211-220.
- [20] He W, Zhang C, Tong X L, et al. Wirelessly coupled fiber-Bragg-grating sensor for bushing-temperature monitoring [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(9): 0906008.  
何为, 张翠, 童杏林, 等. 用于轴瓦温度监测的无线耦合光纤布拉格光栅传感器 [J]. *光学学报*, 2019, 39(9): 0906008.
- [21] Tan Z, Liao C R, Liu S, et al. Simultaneous measurement sensors of temperature and strain based on hollow core fiber and fiber Bragg grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(12): 1206007.  
谭展, 廖常锐, 刘申, 等. 基于空芯光纤和光纤布拉格光栅的温度应变同时测量传感器 [J]. *光学学报*, 2018, 38(12): 1206007.
- [22] Wei L, Liu Z, Li H C, et al. Fiber Bragg grating vibration sensor based on sensitive structure for “土”-shaped beam [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(11): 1106004.  
魏莉, 刘壮, 李恒春, 等. 基于“土”字形梁增敏结构的光纤光栅振动传感器 [J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1106004.
- [23] Jiang J. Dissolved gases detection in power transformer oil based on optical sensing techniques [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016: 13-15.  
江军. 基于光学传感技术的变压器油中溶解气体传感研究 [D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2016: 13-15.
- [24] Zhou G D. Strain transfer theory research of fiber Bragg grating sensors [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007: 57-61.  
周广东. 光纤光栅传感器应变传递理论研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007: 57-61.

- [25] Zhong N B, Liao Q, Zhu X, et al. Fiber Bragg grating with polyimide-silica hybrid membrane for accurately monitoring cell growth and temperature in a photobioreactor [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(18): 9278-9285.
- [26] Chen G, Zhu X, Chen R, et al. The performance of gas-liquid-solid three-phase microreactor with nickel foam as catalyst support [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2018, 39(10): 2207-2212.
- 陈刚, 朱恂, 陈蓉, 等. 具有泡沫镍载体的气液固三相微反应器转化特性 [J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(10): 2207-2212.
- [27] Cheng Y S, Yeung K L. Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 182(1/2): 195-203.