doi:10.3788/gzxb20134209.1046

# Pt/WO<sub>3</sub> 光纤光栅氢气传感器改性研究

李智1,杨明红1,代吉祥1,杨志1,张毅2,庄志2

(1武汉理工大学光纤传感国家工程实验室,武汉 430070)(2中国工程物理研究院,四川 绵阳 621907)

摘 要:将优化制备工艺的 Pt/WO。薄膜与增敏的光纤光栅相结合制备氢气传感器探头,使传感器的性能得到大幅改进.氢敏测试实验结果表明:经过 315℃热处理铂钨比为 1:5 的 Pt/WO。薄膜具有更好的氢气响应能力;经过施加轴向预应力结构增敏的光纤光栅温度灵敏度为 16.3 pm/℃,大约是裸光栅的两倍;改性后的光纤光栅氢气传感器在氢气浓度为 10 000 ppm、2 000 ppm、400 ppm 时,中心波长漂移量分别对应为 720 pm、115 pm、20 pm,并在 1 min 内达到最大漂移值,氢气浓度每变化 0.01%,波长漂移分别达到 7.2 pm、5.7 pm、5 pm,氢气最低检测极限 可达到 0.04%.

**关键词**:Pt/WO<sub>3</sub> 薄膜;温度增敏;氢敏性能;光纤布喇格光栅 **中图分类号**:TP212.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-4213(2013)09-1046-6

# Improvment Research of Fiber-optic Hydrogen Gas Sensor Using Pt Catalyzed Tungsten Trioxide

LI Zhi<sup>1</sup>, YANG Ming-hong<sup>1</sup>, DAI Ji-xiang<sup>1</sup>, YANG Zhi<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>2</sup>, ZHUANG Zhi<sup>2</sup> (1 National Engineering Laboratory for Optical Fiber Sensing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China) (2 China Academy Engineering Physics, Mianyang, Sichuang 621907, China)

Abstract: The hydrogen sensor probe is prepared by combining Pt-loaded WO<sub>3</sub> coating with optimized synthesized process and enhanced temperature sensitivity fiber Bragg grating. In this way, the performance of the hydrogen sensor can be significantly improved. The experimental results show that Pt-loaded WO<sub>3</sub> coating annealed under 315°C for an hour has better sensitivity toward hydrogen when Pt : W ratio is controlled at 1 : 5. The temperature sensitivity of fiber Bragg grating which is enhanced by exerting axial prestress is 16.3 pm/°C, which is nearly twice of common fiber Bragg grating. When hydrogen concentration are 10 000 ppm, 2 000 ppm and 400 ppm, the wavelength shifts of fiber Bragg grating are 720 pm, 115 pm and 20 pm respectively, and fiber Bragg grating can reach its maxium wavelength shift within one minute. Moreover, the wavelength shift equal to 7.2 pm, 5.7 pm, 5 pm per 0.01% of H<sub>2</sub> concentration and the therhold of hydrogen sensor can reach to 0.04%.

Key words: Pt-loaded WO<sub>3</sub> coating; Enhanced temperature sensitivity; Hydrogen sensitivity; Fiber Bragg Grating(FBG)

0 引言

氢气作为一种极具前景的清洁能源和重要的化

工原料,被广泛运用到航空航天、燃料电池、金属冶 金、食品化工等领域.由于在存储、运输和使用过程 中氢气极易泄漏,进而可能导致爆炸事故,因此实时

基金项目:国家自然科学基金重大项目(No. 62190311)和教育部新世纪优秀人才计划(No. NECT-10-0664)资助

第一作者:李智(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为光纤氢气传感.Email:yilizhier@whut.edu.cn.

**导师(通讯作者):**杨明红(1975-),男,研究员,主要研究方向为薄膜光电子器件及光纤传感器.Email:minghong.yang@whut.edu.cn 收稿日期:2013-03-07;录用日期:2013-04-22

准确地检测氢气浓度在这些领域至关重要.

光纤氢气传感器<sup>[1-2]</sup>利用光信号作为传感和解 调介质,具有体积小、重量轻、性能稳定、本质防爆、 抗电磁干扰、耐腐蚀、灵敏度高等优点,从而引起了 广泛的关注.其中光纤光栅氢气传感器除了具有光 纤氢气传感器的特点外,还能利用光栅与光纤之间 的兼容性,在一根光纤上串联多个光纤光栅构成光 纤光栅阵列或者采用波分复用技术,实现多点分布 式传感<sup>[3]</sup>,这对于实际氢气检测具有重要意义.

文献[4-5]采用溶胶凝胶法制备出了 Pt/WO3 光纤光栅氢气传感器[6],该传感器对4%浓度的氢 气产生 140 pm 波长变化,响应速度仅为15 s,稳定 性、重复性均良好.与基于磁控溅射钯膜的光学型氢 气传感器[7-10]相比,溶胶凝胶法制备出的敏感材料 呈纳米级,氢敏活性高、传感效果更好,不会出现多 次循环后脱层、起泡等现象,从而提高了传感器的使 用寿命.因此该传感器已成为目前传感器研究的热 点之一.不过该传感器的缺点在于,它是一种自发热 型氢气传感器,对高浓度氢气具有潜在的爆炸危险 性,进一步优化设计以保证传感器本质安全是亟待 解决的问题;同时目前工艺所制得 Pt/WO3 敏感材 料对低温下低浓度氢气检测效果差、灵敏度低,这极 大地阻碍了该传感器的发展.为改进传感器性能, Christophe Caucheteur<sup>[11]</sup>等对 Pt/WO<sub>3</sub> 敏感材料 在 500℃下进行热处理 1 h,利用长周期光栅作为涂 覆介质,将 Pt/WO3 光纤光栅氢气传感器检测阈值 降低到 0.6%,氢气浓度每变化 0.1% 对应传感器波 长变化 198 pm. 该方法提高了传感器的性能,但仍 达不到实际运用中对传感器灵敏度和最低检测极限 的要求.

本文在溶胶凝胶法制备的 Pt/WO<sub>3</sub> 光纤光栅 氢气传感器上进行了优化改进,选择了合适的铂钨 比、热处理温度<sup>[12-13]</sup>以改善敏感材料的氢敏性;对传 感探头进行了基于玻璃基底的轴向预应力封装,避 免了由于敏感材料中 WO<sub>3</sub> 强的氧化性导致的敏感 材料被污染和封装材料的腐蚀破坏以及因弹性衬底 材料收缩导致的啁啾现象,从而有效地提高了传感 器的灵敏度、检测极限、稳定性<sup>[14]</sup>.

#### 1 基本原理

$$WO_3 + xH_2 \xrightarrow{Pt} WO_{3-x} + xH_2O$$
(1)

 $WO_{3-x} + \frac{x}{2}O_2 \longrightarrow WO_3$  (2)

在 Pt 的催化作用下,氢气被吸附并分解为氢原 子,当与 WO。接触时发生可逆反应产生热效应,正 反应为放热反应.

根据光纤光栅模式耦合原理,光纤布喇格光栅 中心波长为

$$\lambda_{\rm B} = 2n_{\rm eff}\Lambda \tag{3}$$

 $λ_B$  为光纤布喇格光栅(Fiber Bragg Grating, FBG) 的中心波长,  $n_{\text{eff}}$ 为 FBG 的有效折射率(折射率调制 幅度大小的平均效应), Λ 为 FBG 的周期(折射率调 制的空间周期). 对式(3)取微分得

$$\Delta \lambda_{\rm B} = 2n_{\rm eff} \Delta \Lambda + 2\Delta n_{\rm eff} \Lambda \tag{4}$$

正反应放热使得光栅区域产生热膨胀和热光效 应,引起光栅周期和光栅折射率变化,最终导致反射 光中心波长的漂移,通过检测反射波长的漂移可以 检测对应氢气浓度<sup>[15-16]</sup>.这是一种基于自发热传感 机制的氢气检测手段,引发这种传感机制需要的活 化能为 0.015 eV<sup>[11]</sup>,所以检测氢气浓度存在下限, 对低于该浓度的氢气,传感器将无法响应.

温度应力交叉敏感问题是光纤光栅传感器的固 有问题,无法完全消除<sup>[17]</sup>.实际运用中,需设法降低 其带来的影响.本文测试传感器氢敏性能时,通过放 置参考光栅来补偿环境温度变化带来的影响,有效 解决了交叉敏感问题.另外,在此基础上对光栅进行 温度增敏,能有效提高传感器的传感效率,改善传感 器的灵敏度和检测阈值,减少敏感材料的用量,进一 步降低材料使用量和因此产生的发热量,有利于优 化传感器设计和使用性能.

#### 2 实验

称取一定量 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O 进行离子交换得 到水合钨酸,再与 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> • 6H<sub>2</sub>O 均匀混合,得到 产物加入适量等离子水,离心清洗 15 次,然后烘干 研磨,在一定温度下热处理 1 h,最后再次研磨并进 行超声振荡仪振荡分离得到纳米级敏感材料.实验 通过改变 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O 及 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> • 6H<sub>2</sub>O 的 加入量和热处理温度制得四种不同工艺的 Pt/WO<sub>3</sub> 材料:铂钨比 1:5、热处理温度 315℃;铂钨比 1: 9、热处 理温度 315℃;铂钨比 1:9、热处理温度 300℃;铂钨比 1:9、热处理温度 400℃.

如图 1 所示,采用玻璃片作为封装基底,用氢氟 酸腐蚀得到矩形槽.在光栅两端施加一定张应力,将 裸光栅光栅区域去掉涂覆层后,置于凹槽中间位置,



(a) Schematic diagram of the probe



(b) Photo of the probe

图 1 光纤光栅氢气传感探头 Fig. 1 The hydrogen sensing probe of FBG 用环氧树脂将光栅两端光纤与玻璃基底固定在

分别取四种不同工艺制得的 Pt/WO<sub>3</sub>,加入少 量去离子水,并用超声振荡仪振荡,使样品与水均匀 混合,然后涂覆在光栅上,用加热装置烘干薄膜中的 水分,制得四种不同工艺材料制备的氢气传感器,最 后进行氢气响应实验.

## 3 氢敏材料的表征分析

为进一步了解材料组成及其微观结构,本文对 4 种不同工艺制备的 Pt/WO<sub>3</sub> 材料进行了 X 射线衍 射(X-Ray Diffraction, XRD 测试,并主要对 315℃ 热处理铂钨比为 1:5 的敏感材料进行了扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)测试分析.

如图 2(c)和(d),铂钨比均为 1:9 时,400℃热 处理的样品中 WO<sub>8</sub> 与 Pt 的特征峰更强.除在 34 (左右均存在较强的铂相特征峰外,400℃热处理过 的样品在 2*θ* 为 39.8°、46.2°、67.4°、82°处均存在明 显的铂相特征峰,300℃热处理的样品只在 46°处出 现很弱的特征峰,说明热处理温度升高能提高氯铂 酸的分解率,使得铂的存在状态逐渐从 300℃时的 化合态转变为单质态.但 400℃热处理的样品中 WO<sub>8</sub> 的结晶度很高,同时晶相由斜方相转变为单斜 相,导致材料致密且变性,对氢气响应能力变弱.

对比图 2(b)和(c),315℃热处理铂钨比为 1: 9 的样品中 WO<sub>3</sub> 特征峰比 300℃热处理铂钨比为 1:9的样品 WO<sub>3</sub> 特征峰更强且在 20 为 38°处铂相 特征峰更明显.这是由于保持铂钨比为 1:9 不变, 随热处理温度升高,各相结晶度均增大的缘故.

对比图 2(a)和(b),315℃热处理的样品随铂钨 比增大,铂相对含量增大,WO<sub>3</sub>相对含量降低,进而 导致热处理后铂相特征峰变强,WO<sub>3</sub>特征峰变弱. 测试结果显示 315℃热处理铂钨比为 1:5 的样品 在 20 为 34.5°、39.8°、46.2°、67.4°、82°处都出现了 较明显的铂相特征峰,表明 315℃时样品中氯铂酸 已完全分解,铂的特征峰强于铂钨比为 1:9 的样品.



图 2 不同工艺 Pt/WO<sub>3</sub> XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction of Pt-loaded WO\_3 coating with different temperatures of heating treatment and ratio of Pt : W

通过对比可知 315℃热处理铂钨比为 1:5 的 样品中部分 WO<sub>3</sub> 呈非晶态,同时氯铂酸分解率较 高,单质铂相较多.

图 3 是 315℃热处理铂钨比为 1:5 的样品的 SEM 图.图中材料呈现片状结构,长度和宽度小于 1 μm,厚度在 40~50 nm,具有较大的表面积,材料 不规则堆积形成间隙,这使得氢气在材料中更易扩 散,提高了传感器对氢气的响应速率.



(a) 20,000 times magnification figure



(b) 50,000 times magnification figure

图 3 315°C Pt/W=1:5 SEM

Fig. 3 The morphology of Pt-loaded WO<sub>3</sub> coating under 315°C with 1:5 Pt/W ratio

## 4 传感器性能测试与分析

#### 4.1 温度灵敏度测试

实验分别在 20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、 70℃、80℃处进行恒温采样,并记录各温度阶段裸光 栅和经施加轴向预应力封装的光纤光栅波长值.

一起.

如图 4 所示,施加轴向预应力的光纤光栅温度 灵敏度相比裸光栅温度灵敏度提高将近一倍.分析 认为:预加张应力可使两端被固定在有凹槽的玻璃 基底上的光栅保持拉伸状态,受热时热效应使得光 栅和玻璃同时发生膨胀,但由于普通钠钙玻璃的线 膨胀系数是 8×10<sup>-6</sup>/℃,而光纤纤芯 SiO<sub>2</sub> 材料的 线膨胀系数是 5.5×10<sup>-7</sup>/℃.玻璃片热膨胀效应比 光纤纤芯大的多,温度升高时,能够向光纤光栅施加 应力,实现光栅温度增敏<sup>[14]</sup>.





4.2 氢敏性能测试

实验对改进前后的传感器进行了氢气响应特性



测试,并着重研究了1%、0.2%、0.04%氢气浓度下 传感器的可重复性.为避免实验过程中环境温湿度 变化引起的光栅波长漂移,本实验设置参考光栅进 行空白对照,图5纵坐标均为传感器与参考光栅在 相同实验条件下测试结果的差值.

如图 5(a) 所示, 经过 315℃热处理铂钨比为 1:5的 Pt/WO<sub>3</sub> 制备并施加预应力封装的传感器 在浓度为 1%、0.2%、0.04%氢气中,波长漂移量分 别为 720 pm、115 pm、20 pm,并在 1 min 内达到最 大值,氢气浓度每变化 0.01%,波长漂移分别为 7.2 pm、5.7 pm、5 pm. 从图 5(a)和(b)中可以看出 随着被测氢气浓度的降低,传感器的灵敏度略有降 低,受环境因素影响变大,但仍然可以准确检测浓度 为 0.04%的氢气.图 5(b)显示传感器在氢气浓度为 1%、0.2%、0.04%时呈现出良好的可重复性和稳 定性.

如图 5(c)所示,经过 315℃热处理铂钨比为 1:9的 Pt/WO<sub>3</sub> 制备并施加预应力封装的传感器 在浓度为 1%、0.2%、0.04%氢气中,波长漂移量分 别为 500 pm、95 pm、10 pm,氢气浓度每变化 0.01%,波长漂移分别为 5 pm、4.2 pm、2.5 pm.与 图(a)相比,波长漂移变小,传感器灵敏度明显下降, 说明铂钨比的降低使得材料氢敏性变差,但经过轴 向预应力封装过的传感器仍具有良好的稳定性和可 重复性.

如图 5(e)和(f)所示,利用经过 300℃热处理铂 钨比为1:9 的 Pt/WO<sub>8</sub> 制备的传感器在氢气浓度 为1%时波长漂移量为 70 pm. 与图 5(a)相比波长 变化量大大降低,且变化逐渐呈现非线性;图 5(e) 中可看到,氢气浓度 0.2%以下时传感器波长变化 量较小,对浓度分辨率不高;当氢气浓度为 0.04% 时波长漂移几乎为零,波长变化受环境噪音影响很 大.这表明经过 300℃热处理铂钨比为 1:9 的样品 对低于0.04%浓度以下的氢气不敏感.







如图 5(g)和(h)所示,利用经过 400℃热处理铂 钨比为 1:9 的 Pt/WO<sub>3</sub> 制备的传感器在氢气浓度 为 1%时波长漂移只有 40 pm. 从图 5(g)图中可以 看到当氢气浓度为 0.2%时传感器波长变化量小于 8 pm;重新通入空气后,波长不能恢复至初始值,表 明传感器稳定性差. 当氢气浓度为 0.2%以下时传 感器波长变化难以分辨,甚至没有响应.

通过分析可以知道:经过 315℃热处理铂钨比 为1:5 的 Pt/WO<sub>3</sub> 对氢气活性较好,制得的传感器 氢敏性能优良.敏感材料 XRD 测试显示热处理能 使 Pt/WO<sub>3</sub> 中氯铂酸分解生成催化剂单质铂.但随 热处理温度升高,WO3 结晶度增大甚至发生相变, 材料结构更致密,会降低敏感材料活性.实验也证明 铂钨比均为1:9,经过 400℃热处理的 Pt/WO3 比 经过 300℃热处理的 Pt/WO3 制得的传感器氢敏性 能更差,所以需要选择合适的热处理温度和铂钨比, 以提高材料中非晶态成分和氯铂酸的分解率,改善 敏感材料内部结构以增大孔隙率,得到更多的催化 剂铂,进而提高材料对氢气的响应,最终改善传感器 性能.实验表明 315℃热处理的敏感材料中 WO3 存 在一定量的非晶态成分,氯铂酸分解率较高,此时增 大材料的铂钨比,有效地提高了材料催化活性,改善 了传感器的性能.

预应力封装对传感器性能提高也有着重要影响.施加轴向预应力能增大光栅区域的温度灵敏度, 进而提高传感器的灵敏度.由于热传导效率的提高, 用更少量的氢气敏感材料就能达到相同的传感效 果,同时还使传感器在高浓度氢气下,温度的变化控 制在氢气的燃点以下,从而达到本质安全的目的.

## 5 结论

本文从传感器封装和敏感材料热处理温度、铂 钨比对 Pt/WO<sub>3</sub> 光纤光栅氢气传感器进行了优化 改进.实验发现对光栅施加轴向预应力,能够实现温 度增敏.315℃热处理铂钨比为1:5的 Pt/WO<sub>3</sub> 敏 感材料中部分 WO<sub>3</sub> 呈非晶态且氯铂酸分解率高, 使得材料结构得到改善,催化剂铂相增多,提高了敏 感材料的氢敏活性.本文方法有效地改善了传感探 头的氢敏性能,并使得氢气最低检测浓度达到 0.04%.

#### 参考文献

- [1] HUBERT T, BOON-BRETT L, BLACK G, et al. Hydrogen sensors-A review [J]. Sensors and Actuators B, 2011, 157 (2):329-352.
- [2] DAI Ji-xiang, YANG Minghong, CHEN Yun. Side-polished fiber Bragg grating hydrogen sensor with WO<sub>3</sub>-Pd composite film as sensing materials[J]. Optical Express, 2011, 19(7): 6141-6148.
- BUTTNER W J, POST M B, BURGESS R, et al. An overview of hydrogen safety sensors and requirements [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(3): 2462-2470.
- [4] YANG Ming-hong, YANG Zhi, DAI Ji-xiang, et al. Fiber optic hydrogen sensors with sol-gel WO<sub>3</sub> coatings[J]. Sensors and Actuators B, 2012, 166-167: 632-636.
- [5] FARDINDOOST S, IRAJI ZAD A, RAHIMI F, et al. Pd doped WO<sub>3</sub> films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(2): 854-860.
- [6] YANG Zhi, YANG Ming-hong, DAI Ji-xiang, et al. Characteristic of Pt/WO<sub>3</sub> hydrogen sensitive material prepared by sol-gel method[J]. Acta Photonica Sinica, 2012, 41(9): 1036-1040.
   杨志,杨明红,代吉祥,等. 溶胶凝胶法制备 Pt/WO<sub>3</sub> 氢气敏

- [7] GRATTAN K T V, SUN T. Fiber optic sensor technology: an overview[J]. Sensors and Actuators A, 2000, 82(1-3): 40-61.
- [8] LIU Hong-liang, YANG Ming-hong, DAI Ji-xiang, et al.

Research on characteristic of fiber optic hydrogen sensor based on palladium and its composite films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3398-3402.

刘宏亮,杨明红,代吉祥,等.基于钯及其复合膜的光纤氢气 传感器特性研究[J].光学学报,2010,**30**(12):3398-3402.

- [9] DAI Ji-xiang, YANG Ming-hong, CHEN Yun, et al. Hydrogen sensor based on d-shaped fiber Bragg grating coated with WO<sub>3</sub>-Pd composite films [J]. Acta Photonica Sinica, 2011, 40(7): 1003-1007. 代吉祥,杨明红,程芸,等.基于 WO<sub>3</sub>-Pd 复合膜的 D 型光纤 光栅氢气传感器[J]. 光子学报, 2011, 40(7): 1003-1007.
- [10] MONZON-HERNANDEZ D, LUNA-MORENO D, MARTINEZ-ESCOBAR D. Fast response fiber optic hydrogen sensor based on palladium and gold nano-layers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 136(2): 562-566.
- [11] CAUCHETEUR C, DEBLIQUY M, LAHEM D, et al. Hybrid fiber gratings coated with a catalytic sensitive layer for hydrogen sensing in air[J]. Optical Express. 2008, 16 (21): 16854-16859.
- [12] YANG Xiao-hong, WANG Xin-qiang, TANG Yi-ke, et al. Study on optical and hydrogen sensing properties of nanocrystalline WO<sub>3</sub> films[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2006, 25(11): 12-14.
  杨晓红,王新强,唐一科,等.纳米WO<sub>3</sub> 薄膜的光学性质及 氢敏特性研究[J]. 传感器与微系统, 2006, 25(11): 12-14.
- [13] ZHUANG Lin, XU Xue-qing, SHEN Hui. Effect of annealing temperature on structure and gaschromic properties of WO<sub>3</sub> thin films[J]. *Materials Review*, 2002, 16(4): 72-74.
   正世、公式書、沈潔、批問題式WO、講問的结批和信意改成的

庄琳,徐雪青,沈辉. 热处理对 WO<sub>3</sub> 薄膜的结构和气致变色 性能的影响 [J]. 材料导报,2002,**16**(4):72-74.

- [14] FENG De-quan, WANG Hong-liang, LUO Xiao-dong, et al. A FBG packaging technique based on exerting pretress[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2011, 11(3): 1606-1608.
  冯德全,王宏亮,罗小东,等. 一种基于施加预应力的 FBG 封装技术[J]. 光电子 • 激光, 2011, 11(3): 1606-1608.
- [15] ZHANG C, BOUDIBAA A, GEORGES M, et al. Sensing properties of Pt/Pd activated tungsten oxide films grown by simultaneous radio-frequency sputtering to reducing gases [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 175: 53-59.
- [16] CHEN Shang-hui, LUO Jian-yi, TAN Hui-dong, et al. Study of self-heating phenomenon and its resultant effect on ultrafast gasochromic coloration of Pt-WO<sub>3</sub> nanowire films
   [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 173: 824 -832.
- [17] LU Qie-ni, ZHANG Yi-mo, LIU Tie-gen, et al. Cross-sensitivity of fiber grating sensor measurements[J]. Journal of Tianjin University, 2002, 35(4): 425 428.
  吕且妮,张以谟,刘铁根,等. 一种基于施加预应力的 FBG 封装技术[J]. 天津大学学报, 2002, 35(4): 425-428.