

引用格式: MAO Xun, WANG You, DAI Yutang. Hydrogen Sensor Based on Isopropanol Filling and Vernier Effect Sensitization[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(5):0528002

毛勋,王攸,戴玉堂. 基于异丙醇填充和游标效应增敏的氢气传感器[J]. 光子学报, 2021, 50(5):0528002

基于异丙醇填充和游标效应增敏的氢气传感器

毛勋,王攸,戴玉堂

(武汉理工大学 光纤传感技术国家工程实验室, 武汉 430070)

摘要:采用高热光系数的异丙醇和平行连接结构,使基于Pt-WO₃敏感膜的法布里-珀罗氢气干涉仪灵敏度得到了大幅度提升。传感器的异丙醇腔由孔径126 μm空心光纤和端面镀有银膜的单模光纤组成,结构紧凑且稳定。氢敏测试结果表明:干涉仪在0~2% (vol%)氢气浓度范围内的灵敏度为1.746 4 nm/%,响应速度快,重复使用性好。将两个具有微小腔长差的干涉仪通过2×2的耦合器平行连接,利用光学游标效应实现灵敏度放大,组合后的传感器达到了15.729 3 nm/%的高氢气灵敏度,并且两个干涉仪本身可以达到温度自补偿,大幅度降低了温度交叉敏感度。本文为制备灵敏度高、低成本、适用范围广的氢气传感器提供了一次有益的探索。

关键词:氢气干涉仪;异丙醇;光学游标效应;Pt-WO₃薄膜;温度自补偿;平行连接;磁控溅射

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215005.0528002

Hydrogen Sensor Based on Isopropanol Filling and Vernier Effect Sensitization

MAO Xun, WANG You, DAI Yutang

(National Engineering Laboratory for Optical Fiber Sensing, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, China)

Abstract: The sensitivity of the Fabry Perot hydrogen interferometer based on Pt-WO₃ is greatly improved by using isopropanol with high thermal optical coefficient and parallel connection structure. The isopropanol cavity of the sensor is composed of a hollow fiber with an aperture of 126 μm and a single-mode optical fiber coated with silver film on its end face. The results of hydrogen sensitivity test show that the sensitivity of the interferometer in the range of 0~2% (vol%) hydrogen concentration is 1.746 4 nm/%, fast response and good reusability. Two interferometers with small cavity length difference are connected in parallel through a 2×2 coupler, and the sensitivity is amplified by using the optical vernier effect. The combined sensor has a high hydrogen sensitivity of 15.729 3 nm/% and the two interferometers can achieve temperature self compensation, which greatly reduces the temperature cross sensitivity. This research provides a useful exploration for the preparation of hydrogen sensors with high sensitivity, low cost and wide application range.

Key words: Hydrogen interferometer; Isopropanol; Optical vernier effect; Pt-WO₃ film; Temperature self-offset; Parallel structure; Magnetron sputtering

OCIS Codes: 280.4788; 310.1620; 310.6845; 310.4925

基金项目:国家自然科学基金(No.51975442)

第一作者:毛勋(1995—),男,硕士研究生,主要研究方向为光纤传感技术。Email: 921934176@qq.com

导师(通讯作者):戴玉堂(1965—),男,教授,博士,主要研究方向为光纤传感与信号处理、激光微制造。Email: daiyt6688@whut.edu.cn

收稿日期:2020-12-25;录用日期:2021-01-29

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

氢气作为一种清洁的高热值能源,在新能源电池、医疗、航空航天等领域得到了广泛的应用^[1-3]。然而,由于氢气易燃和易爆特性,在储存、运输和使用中可能发生泄漏引起重大事故。因此,实现对氢气浓度大范围的、快速可靠的、安全的持续监测是至关重要的。目前人们使用较多是电类氢气传感器,但其在氢气传感过程中有产生电火花引发爆炸的潜在危险,而光纤传感器由于其内在安全性、抗电磁干扰、远程传感等优点^[4],越来越多的被应用到氢气浓度的监测中。

光纤氢气传感器可以按光纤传感结构不同,分为倏逝场氢气传感器^[5]、表面等离子共振氢气传感器^[6]、光纤光栅氢气传感器^[7]、光纤干涉仪氢气传感器^[8-11]等。光纤干涉仪型氢气传感器由于其灵敏度高,响应速度快,重复性好^[9]的特点,受到了研究学者的广泛关注。WU Binqing等^[10]基于游标效应增敏的光纤萨格纳克干涉仪对温度敏感的特性,结合Pt-WO₃膜吸收氢气后的温度改变进行氢气传感,该传感器敏感膜的涂覆长度为2 cm,灵敏度可以达到-14.61 nm/%。萨格纳克氢气传感器由于光纤环的线路较长,易受到许多外部因素干扰,如光纤振动、环境温度变化,都易对氢气浓度测量带来误差。为了减小干涉仪型氢气传感器的体积,降低环境因素产生的干扰,XU Ben等^[11]提出了一种复合型法布里-珀罗干涉仪(Fabry-Perot Interferometer, FPI)氢气传感器,其光纤结构为单模光纤-空心光纤,在空心光纤的端面填充高分子材料,形成一个封闭的空气腔,并在空气腔表面涂覆Pt-WO₃从而实现了对氢气的传感,该传感器在0-4%的氢气浓度范围内,灵敏度达到了17.48 nm/(H₂ vol%),响应时间小于100 s,并通过级联一个布拉格光栅,实现了在测量氢气浓度的同时,对环境温度变化进行了补偿。但是,由于在空心光纤中填充的高分子材料具有粘弹性,空气腔的腔长不易控制,并且空心光纤与单模光纤熔接界面较小,在传感器制作和使用过程极容易断裂,极大的限制了其实际应用的前景。基于单模-空心光纤-单模光纤制备的FPI具有良好的结构紧凑、稳定性好,但由于F-P腔内空气的热光系数较低,二氧化硅材料的弹性模量较大,导致氢气传感器的灵敏度始终不高。

本文提出了一种基于异丙醇腔和游标效应增敏的平行结构光纤FPI氢气传感器。通过在空心光纤中填充高热光系数的异丙醇,使FPI具有较高的温度灵敏度,结合Pt-WO₃膜与氢气反应放热的特点,使非本征型FPI氢气传感器的灵敏度大幅度提高。其次,通过耦合器将两个较小腔长差的FPI平行连接,利用光学游标效应的灵敏度放大作用,实现双重增敏。同时,由于两个干涉仪具有十分接近的温度灵敏度,可以实现环境温度的自补偿,极大降低了环境温度变化对测量信号产生的干扰。

1 基本原理

1.1 异丙醇填充的干涉仪

FPI氢气传感器结构示意图如图1(a)所示。其基本结构为在空心光纤的一端为普通的单模光纤,作为光的输入端,毛细管腔中填充异丙醇,另一端的单模光纤端面镀有厚度为100 nm的银膜,两端接口都用紫外胶封住并固定。实验所用单模光纤(Single Mode Fiber, SMF)直径为125 μm,空心光纤(Hollow Core Fiber, HCF)内径和外径分别为126 μm和250 μm。图1(b)为未涂覆敏感膜的传感器实物图,输入光达到光纤与异丙醇界面时会产生菲涅尔反射,一部分光被反射,剩余的光传输到银膜表面被反射回来,两束具有一定光程差的反射光发生干涉形成干涉光谱。

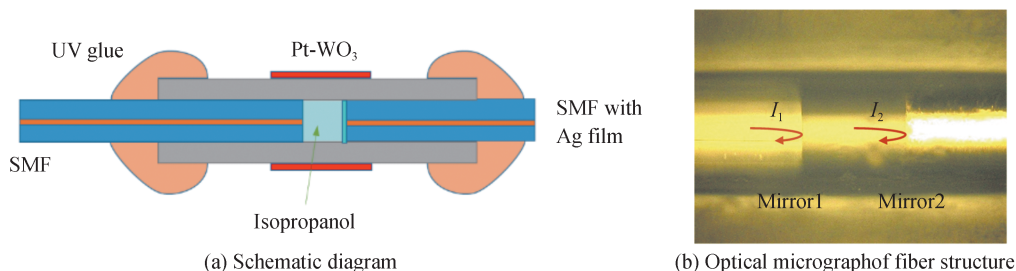


图1 异丙醇填充的布里-珀罗氢气干涉仪示意图及光纤结构的光学显微图片

Fig. 1 Schematic diagram of isopropanol filled Fabry-Perot hydrogen interferometer and optical micrograph of fiber structure

异丙醇具有远大于空气的热光系数,相对于空气腔的非本征型FPI,可以大幅度提高传感器的灵敏度。根据菲涅尔反射定律,光在单模光纤端面的反射率为

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (1)$$

式中, n_1 为腔内介质折射率, n_2 为纤芯折射率。

在室温 25°C 下,异丙醇折射率为 1.372 4,实验所用的 SMF 纤芯折射率 $n_2=1.459 3$,通过计算可以得到,当光达到第一个反射面时,光在在异丙醇与光纤界面的反射率 $R=3.07\%$,相对于光在空气与光纤界面的反射率($R=3.49\%$)要低一些,透射光更多,达到第二个反射面的强度要大。在第二次反射的光纤端面镀上银膜,可以极大的增加反射光强度,获得干涉效果良好的反射光谱。

在异丙醇微腔中,从左右两个光纤端面反射回去的两束光干涉后的光强度表示为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{4\pi nL}{\lambda}\right) \quad (2)$$

式中, I_1, I_2 分别为从左右两个光纤端面反射回的光强度, n 为异丙醇的折射率, L 为异丙醇填充的 F-P 腔长度, λ 为光源输入光的波长。单个 FPI 的自由光谱范围(Free Spectral Range, FSR)表示为

$$\text{FSR} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2nL} \quad (3)$$

式中, λ_1 与 λ_2 为干涉光谱中相邻位置干涉峰位置的光波长。当外界的氢气与光纤表面的 Pt-WO₃敏感膜发生氧化还原反应时,会导致 F-P 腔的温度产生变化,从而改变腔内异丙醇的折射率,使反射光谱发生漂移。通过监测光谱的波长漂移量,可以实现环境氢气浓度的测量。

1.2 游标效应原理

通过 2×2 的耦合器将两个不同微腔长度的干涉仪平行连接,产生游标效应包络光谱^[12],通过持续测量包络随外界的氢气浓度变化而产生的波长漂移,基于光学游标效应对传感器灵敏度的放大作用^[13],可以将氢气传感器灵敏度大幅度提升。

图 2 是所提出的光纤氢传感器结构及实验测试装置。它包括一个波长分辨率为 0.02 nm 的光谱分析仪(Optical Spectrum Analyzer, OSA),一个 150 nm 光谱带宽的光源(Broadband Light Source, BBS),通过一个插入损耗为 3 dB 的 2×2 光纤耦合器将两个 FPI 连接,其中 FPI 涂覆 Pt-WO₃ 并放入气室中,作传感干涉仪(Sensing FPI, FPI_s),另一个 FPI 不做处理,作参考干涉仪(Reference FPI, FPI_r)。

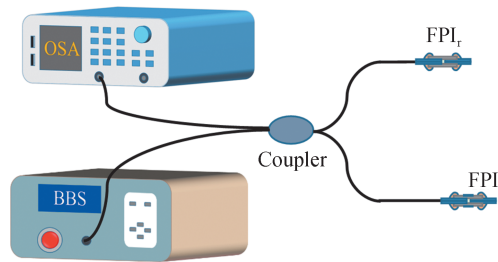


图 2 平行结构 FPI 氢气传感器结构示意图

Fig. 2 Structural diagram of parallel structure FPI hydrogen sensor

通过 Matlab 对平行连接的异丙醇填充 FPI 光谱特性进行仿真分析。两个干涉仪的反射光谱表示为

$$I_s = A + B \cos \frac{4\pi n_s L_s}{\lambda} \quad (4)$$

$$I_r = C + D \cos \frac{4\pi n_r L_r}{\lambda} \quad (5)$$

式中, I_s 为传感干涉仪反射光谱, I_r 为参考干涉仪反射光谱。传感干涉仪和参考干涉仪的非相干分量分别为 A 和 C ,振幅分别为 B 和 D ,异丙醇腔的腔长分别为 L_s 和 L_r ; n_s 为异丙醇腔的有效折射率。结合实验制备的传感器 3 的传感干涉仪和参考干涉仪,设 A, B, C, D 分别为 $-12.5, 1, -12.5, 1$; 设异丙醇在常温常压下的有效折射率 n_s 为 1.375 2; 设参考干涉仪的腔长为 L_s 为 166 700 nm, 传感干涉仪的腔长 L_r 为 194 500 nm。将相关的

函数导入 Matlab 软件中,模拟得到两个干涉仪的反射谱如图 3(a)所示,参考干涉仪(黄色虚线)和传感干涉仪(蓝色实线)的 FSR 分别是 5.24 nm 和 4.49 nm。定义叠加光谱为参考干涉仪和传感干涉仪信号的乘积,模拟叠加谱如图 3(b)所示,由于两个干涉仪的具有非常小 FSR 差,在叠加谱的上方出现了一组包络谱。

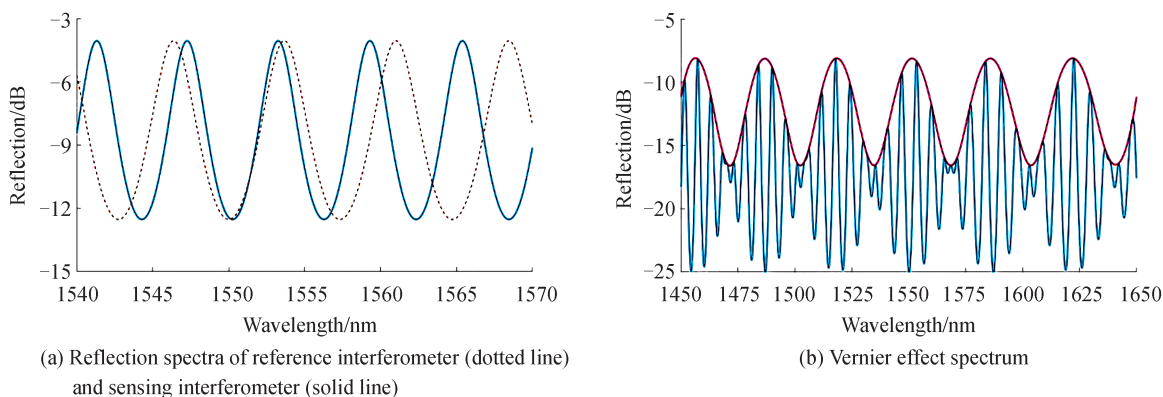


图 3 传感器 4 的仿真光谱
Fig. 3 Simulation spectrum of sensor 4

其中参考干涉仪比传感干涉仪具有更大的自由光谱范围,假设两个干涉仪的自由光谱范围在波长为 λ_0 时正好重叠。每个干涉仪所有的干涉峰位置为

$$\lambda_{r,k} = \lambda_0 + k\text{FSR}_r \quad (6)$$

$$\lambda_{s,k} = \lambda_0 + k\text{FSR}_s \quad (7)$$

式中, k 是一个整数。从两个平行连接的干涉仪的干涉峰在第一个完全重叠的 λ_0 位置处出现一个包络峰值开始,然后直到 $k=K$ 时,两个干涉仪在下一个干涉峰完全重叠的位置才会出现另外的包络峰值

$$\lambda_{r,K} = \lambda_{s,K+1} \quad (8)$$

光谱包络的周期表示为

$$\text{FSR}_{\text{envelope}} = \lambda_{r,K} - \lambda_0 \quad (9)$$

将式(6)、(7)和式(8)代入式(9),光谱包络的周期可以改写成

$$\text{FSR}_{\text{envelope}} = \frac{\text{FSR}_r \times \text{FSR}_s}{|\text{FSR}_r - \text{FSR}_s|} \quad (10)$$

平行结构的干涉仪产生的游标效应包络光谱灵敏度相对于单个 FPI 灵敏度可以提高的倍数是

$$M = \frac{\text{FSR}_r}{|\text{FSR}_r - \text{FSR}_s|} \quad (11)$$

由式(11)可以得到,传感干涉仪和参考干涉仪的 FSR 的差值直接决定了游标效应叠加包络的灵敏度。

2 传感器制作

2.1 氢敏材料合成与表征

采用水热法制备纳米片状铂沉积的三氧化钨(Pt-WO_3),首先称取 0.66 g 二水合钨酸钠和 0.4 g 一水合柠檬酸进行离子交换得到水合钨酸,将 PH 值调节到 1 左右,溶液中产生淡黄色的钨酸沉淀,然后将 0.8 g 草酸加入到溶液中直至沉淀完全溶解。把混合溶液转移到反应釜中,在 160°C 烘箱中保温 12 h,再将得到的沉淀物用去离子水洗涤,用离心机在 8 000 r/min 转速下离心 10 min,重复离心三次,烘干后得到 WO_3 粉末。按照 1:5 的 Pt 与 W 物质质量比^[14],称取一定量的乙酰丙酮铂加入到 WO_3 粉末中,用玛瑙研磨皿研磨混合粉末,然后将粉末转移到马弗炉中进行烧结,烧结温度设置为 315°C,时间 2 h,然后自然冷却至室温,得到纳米片状 Pt-WO_3 。

利用扫描电子显微镜对制备的 Pt-WO_3 进行表面形貌观测,如图 4 所示,图 4(a)为放大 5 万倍的扫描电镜图片,可以看出制备得到的 WO_3 为片状,厚度大约为 40 nm 到 60 nm,边长大小在几十到几百纳米范围,片层上面均匀分布着铂纳米颗粒,众多的 Pt-WO_3 纳米片层叠成具有大量空隙的三维结构。从图 4(b)放大 10

万倍的扫描电镜图中可以清楚的看到纳米片上的铂纳米颗粒的粒径分布均匀,大小在 20 nm 以内。图 4(c) 为能谱仪测试结果,Pt 和 W 的物质质量比为 1:5,与实验原料的配比相符合。

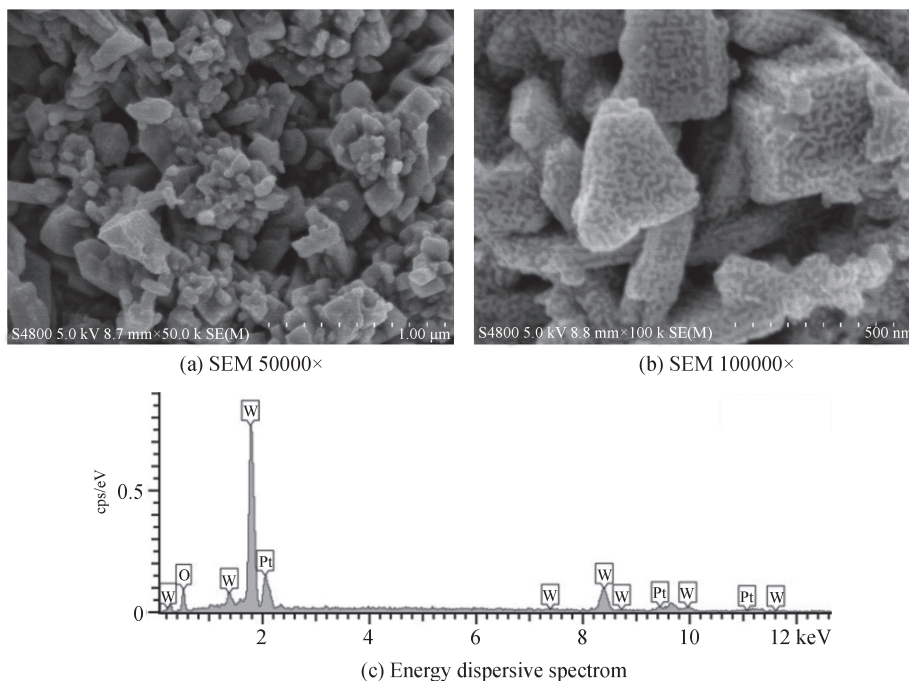


图 4 Pt-WO₃材料表征图片
Fig. 4 Characterization picture of Pt-WO₃ material

2.2 氢气传感器制作

由于光在异丙醇中的吸收和色散大于空气,当液体填充不稳定时会严重的影响到两个反射光的干涉效果,因此,设计合理的异丙醇填充的 FPI 制备工艺,对于保证干涉仪的稳定性对于至关重要。FPI 氢气传感器的制作流程如图 5 所示:1)将一段直径 125 μm 的单模光纤剥去光纤表面涂覆层并用切割刀切平端面,放入内衬有聚四氟乙烯的光纤夹持铜管中,通过水平挪动夹持铜管将单模光纤插入到水平固定的空心光纤中,用紫外胶固定和密封住接口;2)取另外一根单模光纤,剥去涂覆层并切平端面,利用磁控溅射机在端面上沉积一层厚度为 100 nm 的银膜,然后插入到的空心光纤(HCF)中,直到与左边固定的单模光纤恰好紧密接触;3)在右端接口处滴异丙醇封住接口,然后将右边单模光纤拉出一定距离,利用空心光纤的腔内部与外部环境的气压差,将异丙醇吸入腔内,通过观察光谱仪中自由光谱范围的大小来调节到所需的腔长,然后用紫外胶封闭空心光纤接口;4)在空心光纤上涂覆 Pt-WO₃敏感膜制备得到 FPI 氢气传感器。

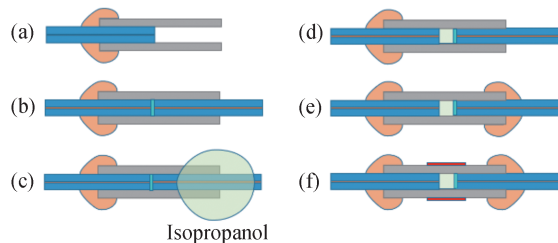


图 5 FPI 氢气传感器制作流程示意图
Fig. 5 Fabrication of FPI hydrogen sensor

实验制备了 3 个不同腔长的 FPI 氢气干涉仪,各干涉仪的 FSR 参数如表 1 所示。在 25℃下,将 FPI-1 与 FPI-2、FPI-2 与 FPI-3 平行连接,得到两组传感器的反射光谱如图 6 所示。由于 FPI₁和 FPI₂的自由光谱范围差很小,传感器可以产生清晰的游标效应包络光谱。

表 1 制作的 3 组干涉仪 FSR 参数
Table 1 FSR parameters of three interferometer

Parameters	FPI-1	FPI-2	FPI-3
FSR/nm	3.83	4.52	5.28

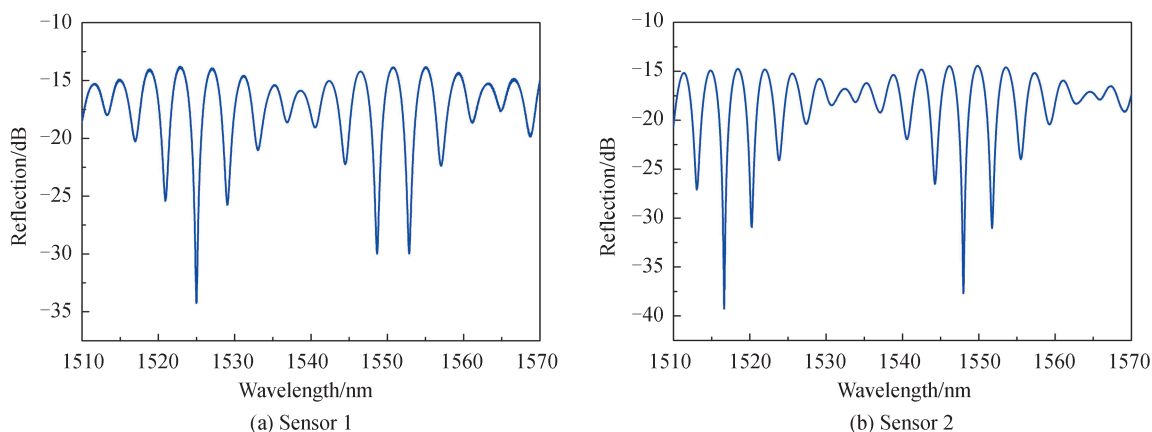


图 6 平行结构的 2 组传感器的包络光谱

Fig. 6 Envelope spectra of two groups of sensors with parallel structure

3 传感器性能测试与分析

3.1 氢气灵敏度

氢气浓度测量装置如图 7 所示。传感干涉仪探头部分被放入气室中,通过插入损耗为 3 dB 的 2×2 耦合器与参考干涉仪并联,耦合器的另一边连接到激光光源和光谱分析仪,耦合器的分光比为 50:50。光源发射出的宽带信号光光谱区域为 1 450~1 600 nm,信号光传入两个干涉仪后反射回来,由光谱分析仪检测,光谱仪的分辨率为 0.05 nm,扫描范围为 600~1 700 nm。气室内的氢气浓度由电学氢气浓度传感器持续监测,该装置分为放入气室中氢气传感器探头和显示器两部分。

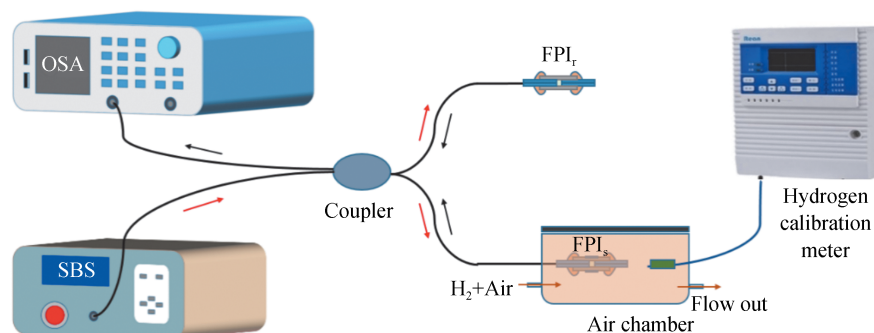


图 7 平行结构 FPI 氢气传感器实验测试装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of parallel structure FPI hydrogen sensor test device

首先,对三个单个的干涉仪进行氢气灵敏度测试,通过输入管不断向气室中注入氢气,以梯度为 0.4%,使气室内的氢气浓度在 0 到 2.0% (vol %) 范围内变化,通过光谱分析仪持续采集传感器在不同浓度下的反射光谱,到每个氢气浓度时保持 2 min 以获得稳定的反射光谱。各干涉仪的光谱漂移情况如图 8 所示。通过持续监测波谷位置波长的漂移,绘制了单个传感干涉仪的灵敏度曲线如图 9, FPI-1、FPI-2 和 FPI-3 氢气灵敏度为 1.642 9 nm/%、1.746 4 nm/% 和 1.863 6 nm/%,拟合度都大于 99%。

图 10 是平行结构的 2 个传感器在不同氢气浓度下的光谱,随着氢气浓度逐步增大时,输出包络光谱都发生了红移。在 0 到 2% 浓度范围内,波长呈线性增长,光谱形状几乎没有发生变化。通过监测传感器的包络最低点位置在不同氢气浓度的波长,进行线性拟合可以得到传感器 1 和 2 的氢气响应灵敏度分别为 $-11.847 9 \text{ nm}/\%$ 、 $-15.729 3 \text{ nm}/\%$,曲线拟合度都达到了 99% 以上,如图 11 所示。

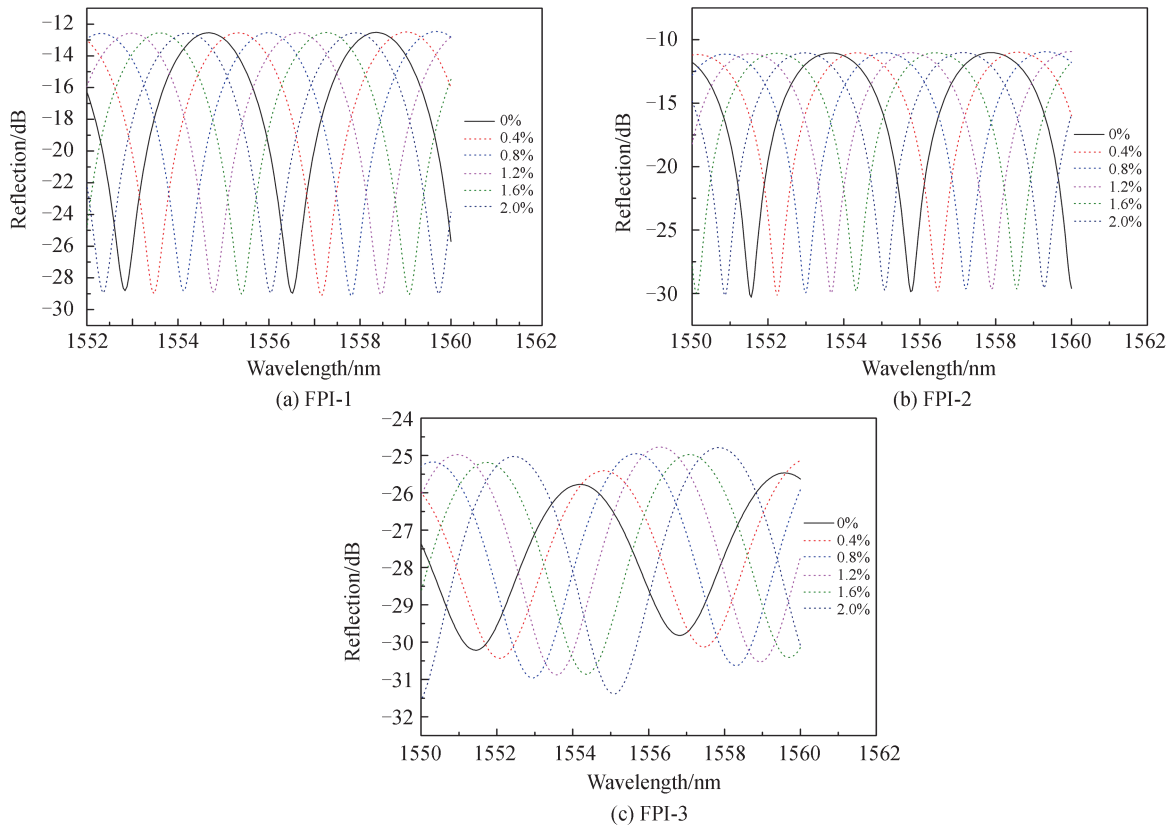


图 8 干涉仪在 0~2% 氢气浓度范围内的光谱漂移

Fig. 8 Envelope spectrum shift of interferometers in the range of 0~2% hydrogen concentration

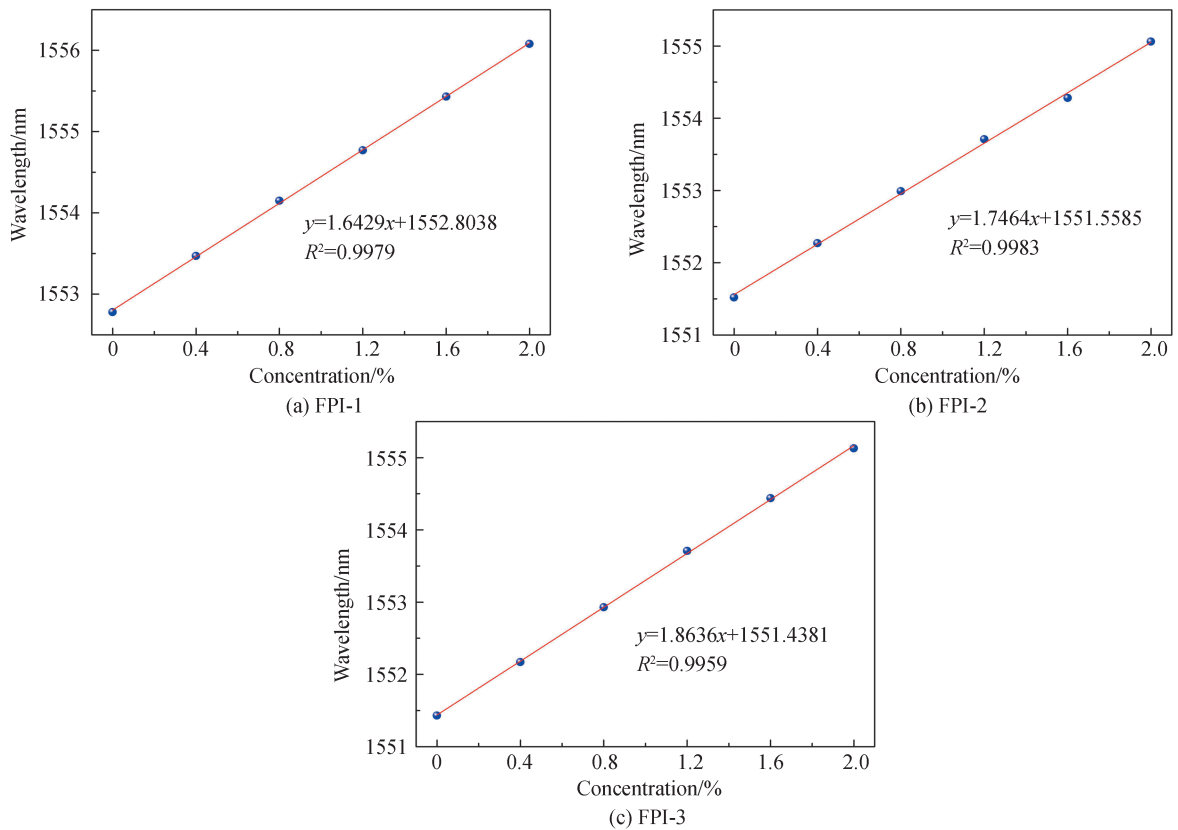


图 9 干涉仪在 0~2.0% 氢气浓度范围内的灵敏度曲线

Fig. 9 Hydrogen response of interferometers in the concentration range of 0~2.0% (vol%)

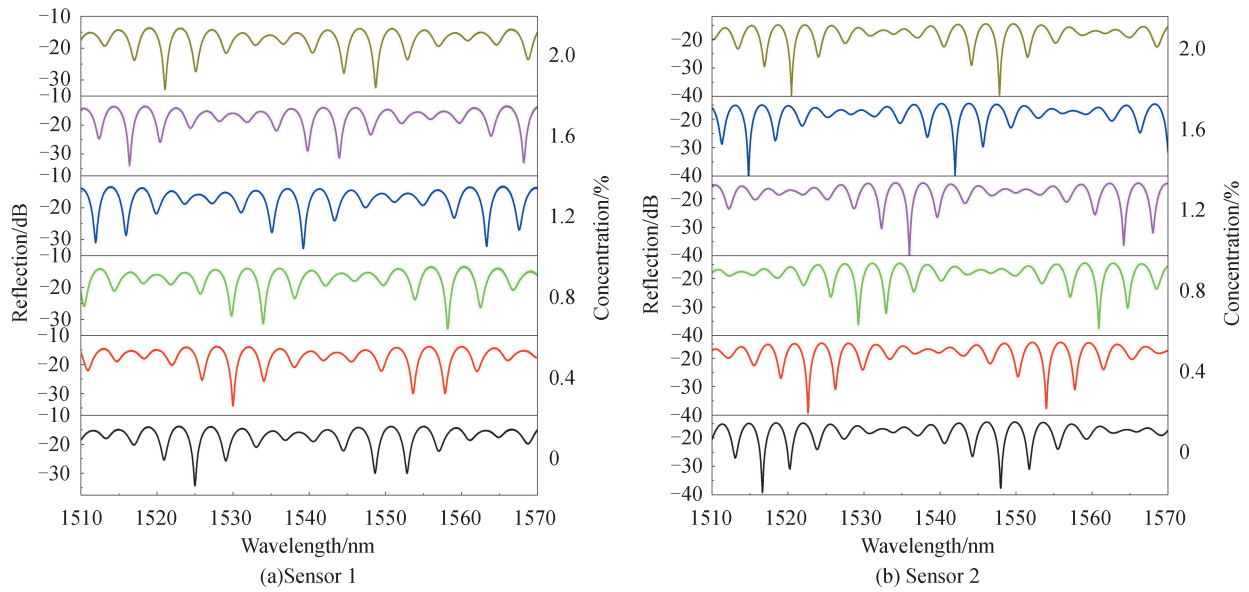


图 10 包络光谱在 0~2% 氢气浓度范围内的光谱漂移
 Fig. 10 Envelope spectrum shift of the sensor in the range of 0~2% hydrogen concentration

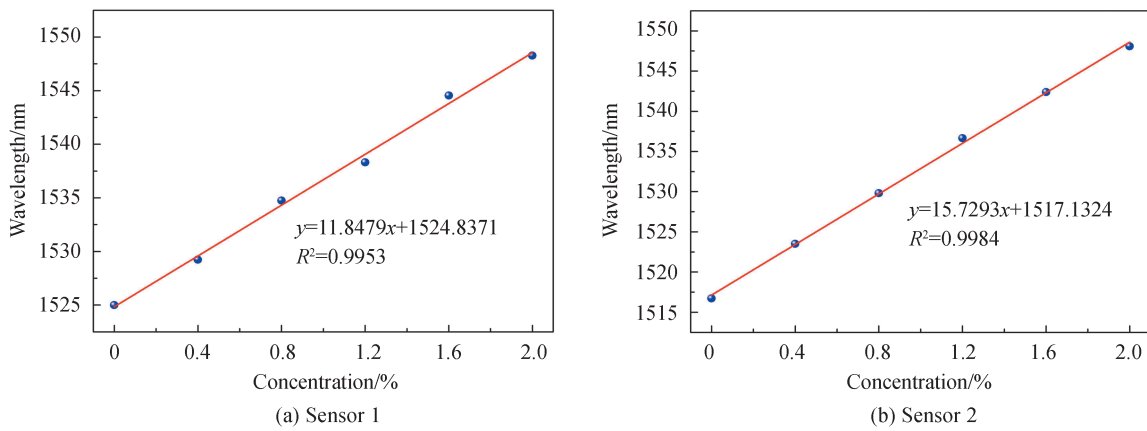


图 11 传感器在 0~2% 氢气浓度范围内的灵敏度曲线
 Fig. 11 Resonance dip wavelength of envelope spectrum vs hydrogen concentration

3.2 响应速度

把传感器 3 的传感干涉仪置于气室中,依次将气室中的氢气浓度迅速增加到 1% 和 2% (vol%),再排空气室里的氢气,利用光谱监测光谱的波长漂移。图 12 显示了在氢浓度从 0 迅速变化到 0.8% 的过程中,初始

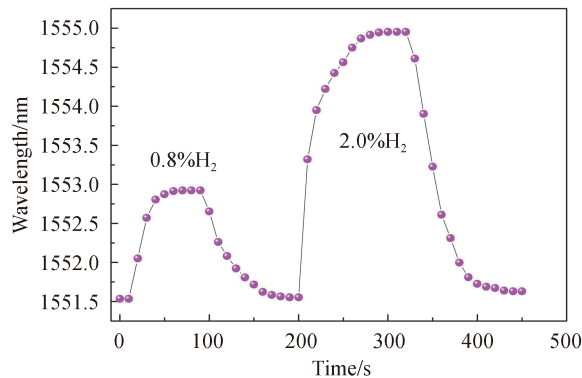


图 12 当不同浓度氢气通入与排出气室的过程中,包络波长随时间发生漂移的过程
 Fig. 12 The envelope shift at different time when different concentrations of hydrogen enter and exit the chamber

阶段光谱漂移较快,随后漂移较少并趋于稳定状态;当氢气浓度快速降为0时,光谱波长快速回复90%以上。从图10(b)可以看出在氢浓度从0迅速变化到2%的过程中,干涉仪的响应时间和回复时间略有增加,这说明氢气浓度越高,氢气与 WO_3 的化学反应程度越高,需要经过更多的时间,反应才能趋于稳定。传感干涉仪的响应时间和回复时间皆小于100 s,与空气腔的FPI氢气传感器响应速度差别不大。

3.3 温度交叉灵敏度

将传感器3的 FPI_s 和 FPI_l 共同放入一个温度精度为 0.01°C 的加热炉中,炉中的温度逐渐从 30°C 增加到 50°C ,温度梯度为 4°C 。通过光谱仪持续监测包络光谱的波长漂移,如图13所示。平行结构的FPI在 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 温度范围内灵敏度为 $0.1505\text{ nm}/^\circ\text{C}$,温度交叉灵敏度小。由于 FPI_s 和 FPI_l 的FSR十分接近,并且腔长大小对于FPI的温度灵敏度影响不大,从而平行结构的FPI可以实现温度的自补偿,降低环境温度变化对氢气传感的影响。

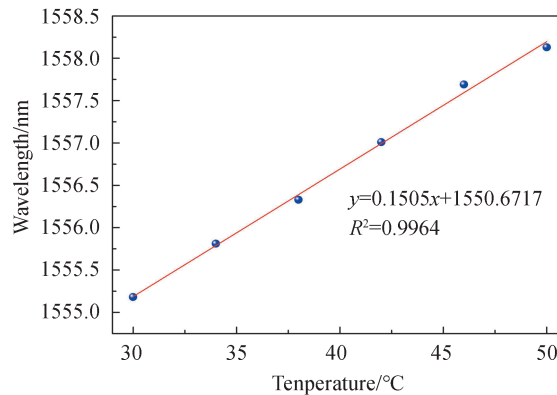


图13 环境温度灵敏度拟合曲线

Fig. 13 Fitting curve of environmental temperature sensitivity

4 结论

本文提出的异丙醇填充的平行结构法布里珀罗氢气干涉仪,利用高热光系数的异丙醇和游标效应实现了氢气灵敏度的双重增敏。在 $0\sim 2\%$ (vol%)氢气浓度范围内,单个干涉仪的灵敏度为 $1.7464\text{ nm}/\%$,响应时间和回复时间都小于100 s,平行连接的传感器能够达到 $15.7293\text{ nm}/\%$ 的高氢气灵敏度,相对于单个的干涉仪灵敏度提高了9倍。并且由于 FPI_s 和 FPI_l 可以实现温度的自补偿,将使温度交叉敏感度降低到 $0.1505\text{ nm}/^\circ\text{C}$ 。实验制备的氢气干涉仪结构紧凑且稳定,灵敏度高、响应速度快,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] HOSSEINI S E, WAHID M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 850-866.
- [2] BYCHKOV A L, KOROBENNIKOV S M, RYZHKINA A Y. Determination of the hydrogen diffusion coefficient in transformer oil[J]. *Technical Physics*, 2011, 56(3): 421-422.
- [3] BÉVENOT X, TROUILLET A, VEILLAS C, et al. Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2000, 67(1-2): 57-67.
- [4] CAUMON P, LOPEZ-BOTET Z M, LOUYRETTE, JÉRÉMY, et al. Flexible hydrogen production implementation in the French power system: Expected impacts at the French and European levels[J]. *Energy*, 2015, 81: 556-562.
- [5] TABIB-AZAR M, SUTAPUN B, PETRICK R, et al. Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions[C]. *SPIE*, 1998, 56(1): 158-163.
- [6] OU J Z, YAACOB M H, CAMPBELL J L, et al. H_2 sensing performance of optical fiber coated with nano-platelet WO_3 film[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 166: 1-6.
- [7] LI Zhi, YANG Minghong, DAI Jixiang, et al. Improvement research of fiber-optic hydrogen gas sensor using Pt catalyzed tungsten trioxide[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, 42(9): 1046-1051.
李智, 杨明红, 代吉祥, 等. Pt/ WO_3 光纤光栅氢气传感器改性研究[J]. *光子学报*, 2013, 42(9): 1046-1051.
- [8] ZHANG Yanan. Recent advancements in optical fiber hydrogen sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 244: 393-416.

- [9] WU Binqing, ZHAO Chunliu. Optical fiber hydrogen sensor with single Sagnac interferometer loop based on vernier effect [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 255(3): 3011-3016.
- [10] XU Ben, LI P, WANG D N, et al. Hydrogen sensor based on polymer-filled hollow core fiber with Pt-loaded WO_3/SiO_2 coating[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 245: 516-523.
- [11] YANG M, YANG Z, DAI J, et al. Fiber optic hydrogen sensors with sol - gel WO_3 coatings[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 166: 632-636.
- [12] NAN T, LIU B, WU Y, et al. Ultrasensitive strain sensor based on Vernier- effect improved parallel structured fiber-optic Fabry-Perot interferometer[J]. *Optics Express*, 2019, 27(12): 17239-17250.
- [13] CLAES T, BOGAERTS W, BIENSTMAN P. Experimental characterization of a silicon photonic biosensor consisting of two cascaded ring resonators based on the Vernier-effect and introduction of a curve fitting method for an improved detection limit[J]. *Optics Express*, 2018, 26(18): 22747-22761.
- [14] ZHOU X, DAI Y, KARANJA J M, et al. Microstructured FBG hydrogen sensor based on Pt-loaded WO_3 [J]. *Optics Express*, 2017, 25(8): 8777-8786.