

光纤氢气传感技术 (特邀)

李 慧, 杨远洪

(北京航空航天大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100191)

摘要: 光纤氢气传感器采用光纤作为传光或者传感的介质, 基于氢敏材料的相关理化特性实现氢气检测, 具有本质安全、稳定性好、体积小、质量轻和易组网等优良特性, 是目前氢气传感和光纤传感领域的研究热点。文中首先介绍了典型氢敏材料的作用机理及特点, 然后依据氢敏材料的调制机理, 综述了几类典型的光纤氢气传感技术及基于受激拉曼增益或色散的新型光纤氢气传感技术, 最后从传感器关键工艺及环境适应性方面分析了目前光纤氢气传感器实用化需要解决的问题, 并对未来的研究方向进行了展望。

关键词: 光纤氢气传感器; 氢敏材料; 应变调制; 折射率调制; 温度调制

中图分类号: O436 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20211114

Optical fiber hydrogen sensing technology (*Invited*)

Li Hui, Yang Yuanhong

(School of Instrumentation and Optoelectronic Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Optical fiber hydrogen sensors uses optical fiber as the medium of light transmission or sensing, and realizes hydrogen detection based on the physical and chemical properties of hydrogen sensitive materials. It has excellent characteristics such as intrinsic safety, strong stability, small volume light weight and good reusability, which makes it become one of the research hotspots in the field of hydrogen sensing and optical fiber sensing. The action mechanism and characteristics of typical hydrogen sensitive materials were introduced. Several typical optical fiber hydrogen sensor technologies and new progress according to the modulation mechanism of hydrogen sensitive materials were reviewed, a new optical fiber hydrogen sensor technology based on stimulated Raman gain or dispersion was introduced, and finally the problems to be solved in the practical application of optical fiber hydrogen sensor from the aspects of the key technology and environmental adaptability were analyzed, as well as the future research direction was prospected.

Key words: fiber-optic hydrogen sensor; hydrogen sensing materials; strain modulation; refractive index modulation; temperature modulation

收稿日期: 2021-12-28; 修订日期: 2022-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (61227902, U1637106); 国家重点研发计划 (2018 YFC1503703-4); 创新团队发展计划 (IRT 1203)

作者简介: 李慧, 女, 博士生, 主要从事光纤传感技术方面的研究。

导师简介: 杨远洪, 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事光纤传感技术及激光技术等方面的研究。

0 引言

氢气与太阳能、核能一起被称为新世纪的三大新能源,在汽车燃料、航空航天动力等领域有广泛应用^[1]。此外,氢气还具有较高的还原性,在氨和甲醇等石油化工工业、冶金、焊接和电镀、医疗及火箭燃料的制作工业^[2]中有着不可替代的作用。然而氢气分子较小,在生产、使用和储存过程中极易造成泄漏和爆炸。1979 年的三里岛事故^[3]和 2011 年的福岛事故^[4]均造成了严重的事故后果。在生产、使用和储存过程中对氢气浓度的监测尤为重要。

目前,广泛应用的氢气传感器主要有催化燃烧型^[5-6]、导热系数型^[7-8]、电化学型^[9-10]、半导体型^[11-12]等,这些传感器均为电类传感器,而且部分传感器气体选择性较低。由于光纤氢气传感器具有本质安全、稳定性好、体积小、质量轻和易组网等特性,一直吸引众多的科研人员开展相关的研究和开发,图 1 展示了近 20 年 Ei Compendex 中收录的光纤氢气传感器文章数量。可以看出,光纤氢气传感是近 10 年光纤传感和氢气传感领域的研发热点^[13-14],具有十分重要的科学意义及应用价值。

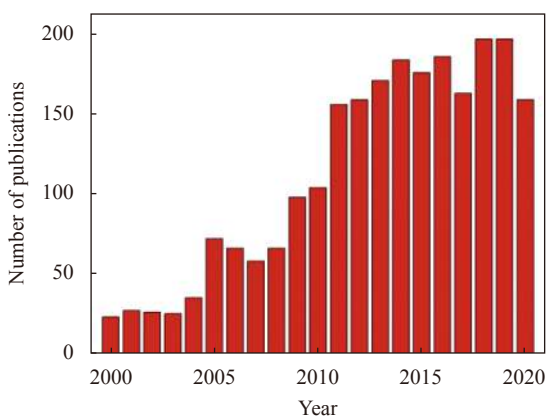


图 1 从 2000 年至 2020 年 12 月 Ei Compendex 中收录的关于光纤氢气传感器出版物的增长情况

Fig.1 Growth in fiber-optic hydrogen sensor publications since 2000 according to an enquiry (December 2020) in Ei Compendex

光纤氢气传感器以光纤作为传光或传感的介质,通过测量氢敏材料与氢气反应后产生的形变、折射率和温度变化实现氢气浓度的测量。一般通过将氢敏材料沉积在光纤(或与光纤相连的结构)表面或端面,实现传输光的强度、波长、位相和偏振态调制。光纤

氢气传感器的要素包括氢敏材料、沉积工艺、调制方式、光路结构和解调方法等,如何保证可靠性、传感器寿命和环境适应性等是光纤氢气传感器实用化的关键技术。文中介绍了典型的光纤氢敏材料的作用机理与特性;基于氢敏材料特性和调制方法,对典型传感技术和方案进行了分类及综述,同时介绍了基于氢气受激拉曼增益或色散的新型光纤氢气传感技术。面向光纤氢气传感器实用化需求,介绍和分析了传感器制作关键工艺和环境适应性方面的研究进展,并对未来的研究方向进行了展望。

1 典型氢敏材料敏感机理及特性

常用的光纤氢敏材料主要有两类,即钯(Pd)基氢敏材料(Palladium based hydrogen sensitive film, PHF)和以三氧化钨(WO₃)为代表的金属氧化物氢敏材料(Tungsten trioxide hydrogen sensitive material, THF)^[14]。

1.1 Pd 基氢敏材料

Pd 基氢敏材料(PHF)包括纯 Pd、Pd 合金等,基于 Pd 在吸氢和释氢过程中的物理和光学特性变化实现氢气的敏感。一般情况下, Pd 的性质较为稳定,但当其所在环境存在氢(H₂)时,氢分子会进入 Pd 金属内部并与之组成氢化物,反过来氢化物本身的氢离子也会扩散至 Pd 金属表面并合成氢分子。这是一种可逆反应,化学方程式可表示为^[15]:

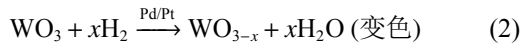


式中: x 表示形成氢化物中 H 和 Pd 的原子个数比。Pd 金属在吸氢、释氢的过程中,晶格常数会发生变化,引起其折射率和体积变化(形变)^[16]。根据 Pd、H 元素的原子比不同,钯金属在吸氢后形成 Pd 的氢化物存在 α 相和 β 相,随着氢分压和温度的变化,还会出现 α 、 β 相的转变,这会导致氢敏材料劣化,严重影响传感器的响应重复性和使用寿命。为了避免纯 Pd 材料的相变问题^[15, 17-18],一般在纯 Pd 中加入银(Ag)、镱(Y)、镍(Ni)、金(Au)等金属或二氧化钛(TiO₂)等金属氧化物形成 Pd 合金。加入 Ag 不但可以有效抑制相变、提高材料寿命,同时还可以增大氢的渗透率,加快响应时间^[19-20]; Y 的原子半径比 Pd 大,形成 PdY 合金后,晶格变大,更利于氢的吸附^[21];加入 Au 在抑制相变的同时,可增强激发表面等离子体波的强度^[22]; Ni 会降低氢渗透率,但检测阈值较高^[23]。其中,基于

Pd/Ag 合金的光纤氢气传感技术研究最活跃、最全面。

1.2 WO₃ 氢敏材料

WO₃ 氢敏材料 (THF) 主体为三氧化钨, WO₃ 是正八面体晶体, 暴露在氢气环境中时会发生颜色、折射率变化, 同时伴随热量的交换, 表现为材料温度的变化^[24-25]。这些反应一般需要在 Pd/Pt 催化下进行, 变色和褪色反应可用化学方程式描述^[25]:



研究表明, WO₃ 除能与氢气发生反应外, 还对其他气体 (如一氧化碳、二氧化氮及乙醇等) 敏感^[26-27], 这种情况会影响其测量准确性, 此外, 从以上反应方程式还可以看出, 基于 WO₃ 的氢气传感往往还需要

O₂ 参加, 对应用环境有特殊的要求。

一些金属氧化物, 如 ZnO^[28]、Ta₂O₅^[29]、SiO₂^[30]、TiO₂^[31]、MnO₂^[32] 等, 也可用于氢气传感。研究表明, 这些材料的敏感机理和特性均与 WO₃ 相似。

2 光纤氢气传感原理和技术

综合 PHF 及 THF 与氢气的作用特点, 用于光纤氢气传感的主要调制参数有 3 个, 即形变、折射率和温度, 适用的主要光纤传感方案和解调技术如表 1 所列。目前光纤氢气传感技术的主要研究内容集中在如何提高灵敏度、响应时间及测量范围等方面^[14, 33-34], 也有少部分研究关注了传感器的环境适应性^[35-37], 小型化是传感头优化设计的主要方向^[38-39]。

表 1 光纤氢气传感器分类

Tab.1 Classification of optical fiber hydrogen sensors

Modulation scheme	Hydrogen sensitive material	Optical path scheme	Modulation parameters	Ref.
Strain	Pd-based	Optical fiber interferometer	Intensity/Phase	[40-41]
		Fabry-Perot interferometer	Intensity/Phase	[38, 42-43]
		Fiber Bragg grating	Wavelength	[44-46]
		Micro mirror	Intensity	[47-48]
		Evanescent wave	Intensity	[49-50]
Refractive index	Pd-based and WO ₃	Surface plasma resonance	Intensity/Wavelength	[34, 51]
		Optical fiber interferometer	Intensity/Phase	[33, 52]
		Fabry-Perot interferometer	Phase/Wavelength	[53]
Temperature	WO ₃	Fiber Bragg grating	Wavelength	[54-55]
		Optical fiber interferometer	Phase	[35, 56]

2.1 Pd 基氢敏材料光纤轴向应变调制

应变调制基于 PHF 在吸氢和释氢过程中产生应变的特性实现氢气传感。附在光纤 (或与光纤相连的结构) 上的 Pd 基氢敏材料吸释氢产生的沿光纤轴向应变会改变光纤中传输光的相位、波长等参数, 通过解调波长、相位的变化实现氢气浓度检测。早期基于应变调制的光纤氢气传感器结构一般为光纤干涉仪^[40], 随着光纤光栅技术的发展, 采用光栅实现氢敏材料应变传感也被广泛研究^[57]。

1984 年 M.A.Butler^[40] 采用马赫-曾德尔 (Mach-Zehnder, M-Z) 干涉仪基于应变调制原理实现了氢气传感。如图 2 所示, 在信号臂的单模光纤外表面上蒸

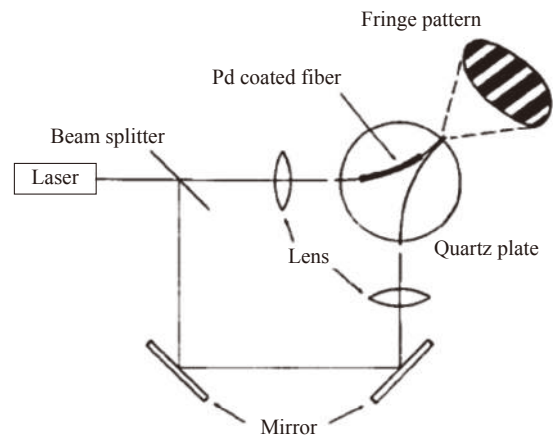


图 2 应变调制的 M-Z 干涉氢气传感器示意图^[40]

Fig.2 Schematic of strain modulation M-Z interference hydrogen sensor^[40]

镀一层 Pd 膜,通过测量两臂之间相位差的变化实现氢气浓度测量。

光纤法布里-珀罗 (Fabry-Perot, F-P) 干涉仪对于腔长的变化非常敏感,1994 年 Zeakes 等人首次将 F-P 干涉仪的用于光纤氢气传感器^[42]。如图 3 (a) 所示,将单模光纤 (SMF) 与多模光纤 (MMF) 插入侧面镀有 Pd 膜的石英玻璃管中形成 F-P 腔,实现氢气浓度传感。随着微加工技术的发展,在单根光纤上制作微 F-P 腔、在侧面或端面镀 PHF 实现氢气传感成为主流方案,典型传感部分结构如图 3 (b) 及 (c) 所示,氢敏薄膜厚度一般为 nm 量级,响应时间较快,能达到秒量级^[58-59]。

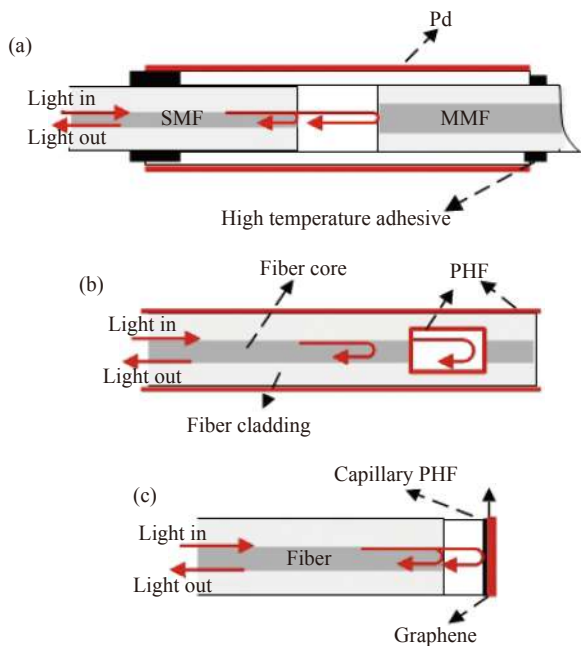


图 3 (a) 典型的应变调制 F-P 干涉氢气传感器示意图^[42]; (b) 侧面^[58]及 (c) 端面镀 Pd 膜的 F-P 干涉结构示意图^[59]。PHF: 钯基氢敏膜
Fig.3 (a) Schematic of strain modulation F-P interference hydrogen sensor^[42]; Schematic of F-P interference structure with Pd film (b) on the side^[58] and (c) on the end^[59]. PHF: Palladium based hydrogen sensitive film

2020 年 Liao 等人^[39]采用飞秒激光光刻技术在单模光纤端面打印了聚合物微悬臂梁,光纤端面与悬臂梁之间形成 F-P 腔,如图 4 所示,在悬臂梁外端镀 Pd 膜。在 0~4.5% 的范围内,灵敏度达到 1 778 pm/%,响应时间低至 13.5 s。

采用光纤光栅 (Fiber Bragg Grating, FBG) 可以直接测量应变,1999 年 Sutapun 等人首次报道了基于光

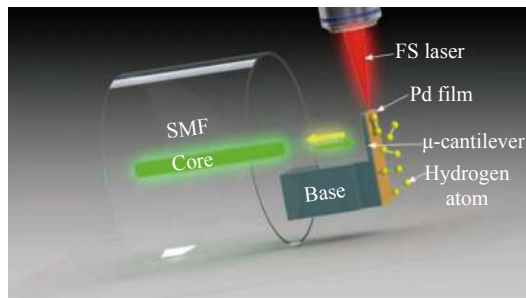


图 4 悬臂梁结构的 F-P 干涉型氢气传感器^[39]

Fig.4 Schematic probe structure of optical fiber hydrogen sensor based on F-P interferometer formed by microcantilever^[39]

纤光栅的氢气传感器^[45],如图 5 (a),在布拉格光栅的包层外涂覆了 560 nm 的纯 Pd 膜,在 0.3%~1.8% 的范围内,灵敏度为 19.5 pm/%)。为了提高 FBG 氢气传感器的灵敏度,基本的思路是减薄光纤包层厚度,加工技术主要为侧面抛磨^[57]、腐蚀^[60]、拉锥^[61]和刻槽^[46,62],如图 5 (b)~(e) 所示,最高灵敏度达到 81.8 pm/%)^[61]。

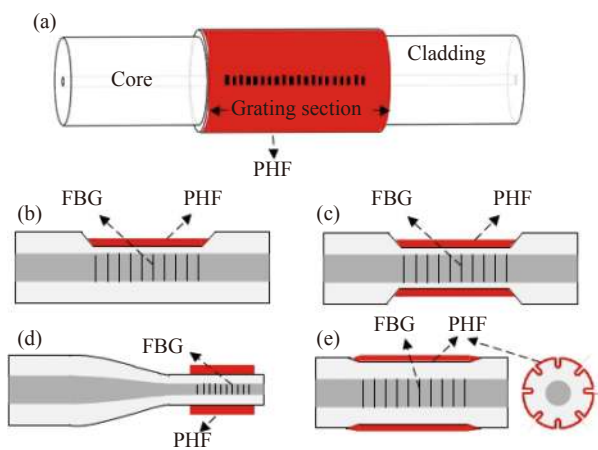


图 5 (a) 典型的应变调制 FBG 氢气传感器示意图^[45]; (b) 侧面抛磨^[57]、(c) 包层腐蚀^[60]、(d) 拉锥^[61]、及 (e) 刻槽的 FBG^[62] 传感头示意图
Fig.5 (a) Schematic of strain modulation FBG hydrogen sensor^[45]; Schematic of FBG sensing area of (b) side polishing^[57], (c) cladding corrosion^[60], (d) taper^[61], and (e) grooving^[62]

基于 PHF 的轴向应变调制,采用光纤干涉仪、光纤 F-P 和光纤光栅都可实现大范围、高灵敏氢气浓度测量,采用微加工技术,可以获得微小尺寸的传感头。但是,上述方案对温度均敏感,部分结构对压力也敏感,如何抑制交叉干扰是这种氢气传感器实用化需要克服的关键问题。

2.2 Pd 氢敏材料光纤径向应变调制

镀在光纤侧面的 PHF 在吸释氢时还会引起光纤

径向的应变,引起光纤双折射参数发生变化,通过测量其双折射的变化可实现氢气浓度的传感^[41]。其传感结构如图 6 (a) 所示,将 Pd/Ag 膜镀在保偏光子晶体光纤 (PM-PCF) 侧面,接入混合 Sagnac 干涉仪,通过 Sagnac 干涉仪光谱变化确定 PM-PCF 双折射变化,实现氢气浓度的传感。

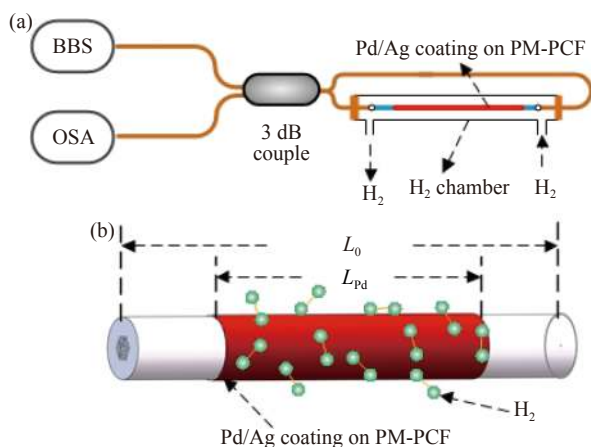


图 6 (a) 基于径向应变的干涉型光纤氢气传感器^[41]; (b) PM-PCF 传感头放大图

Fig.6 (a) Schematic of modulation optical fiber interferometer hydrogen sensor based on radial strain^[41]; (b) Enlarged view of PM-PCF sensor head

如图 6 (b) 所示,当在 PM-PCF(长度为 L_0) 侧面 L_{Pd} 长的区域镀有 Pd/Ag 膜时,波长偏移量 $\Delta\lambda$ 与吸释氢引起的双折射变化量 ΔB_{Pd} 的关系可表示为:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_m L_{Pd} \cdot \Delta B_{Pd}}{B_0 L_0 + B_{Pd} L_{Pd}} \quad (4)$$

式中: B_0 、 L_0 分别为所用光纤的固有双折射和长度; B_{Pd} 为镀膜产生的附加双折射; L_{Pd} 为光纤镀钯氢敏膜部分的长度; ΔB_{Pd} 为 Pd 吸氢后镀膜部分光纤的双折射的变化量; λ_m 是工作波长。当整段双折射光纤都镀上氢敏膜时,即 $L_{Pd} = L_0$ 时,公式 (4) 可改写为:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_m \cdot \Delta B_{Pd}}{B_0 + B_{Pd}} \quad (5)$$

从公式 (5) 中可以看出,当镀膜区域覆盖整根双折射光纤时,氢气敏感系数与光纤的长度无关。基于这个特点,可以制作微小尺寸的本征型光纤氢传感器。笔者所在课题组在 PM-PCF 表面镀了 100 nm 厚的 Pd/Ag 膜,实现了温度无关的高灵敏氢气传感,在 0~4% 的氢气的浓度范围内,最大灵敏度能达到

1310 pm/%。2018 年进一步优化光路,发明了一种反射式光纤氢气传感结构^[63],抑制了温度交叉干扰,并能实现狭小空间的高灵敏度氢气传感。利用该反射式结构,采用双段保偏光纤结构可实现氢气与工作环境温度同时测量和补偿。

基于 PHF 径向应变的双折射调制光纤氢气传感器灵敏度高,响应时间快,解调方便,可实现狭小空间的氢气浓度检测,具有较高的实用化潜力。

2.3 折射率调制

折射率调制基于 PHF 及 THF 吸释氢引起折射率变化的特性实现氢气传感。沉积在光纤侧面或端面的氢敏材料折射率变化会使光纤中传输光的强度、波长等参数发生变化,通过测量参数的变化实现氢气浓度传感。基于折射率调制的光纤氢气传感技术主要有微反射镜^[47]、倏逝场^[49]、表面等离子体共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR)^[51]、光纤干涉型^[52] 及 F-P 腔型^[58] 等。

1991 年 M.A.Butler 在光纤的端面蒸镀 10 nm 的钯膜实现氢气传感^[47],如图 7 (a) 所示。为抑制光源功率波动带来的误差,一般采用差分光路结构^[48, 64],如图 7 (b)、(c) 所示。

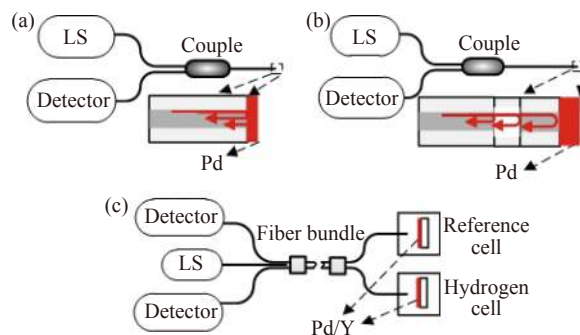


图 7 (a) 典型的折射率调制微反射镜氢气传感器示意图^[47]; (b) 单光路差分结构示意图^[64]; (c) 双光路差分结构示意图^[48]

Fig.7 (a) Schematic of typical refractive index modulation micro mirror hydrogen sensor^[47]; (b) Schematic of single optical path differential structure^[64]; (c) Schematic of dual optical path differential structure^[48]

基于光纤的倏逝场对外界介质折射率变化的敏感特性,1999 年 Tabib-Azar 等人在多模裸光纤外沉积厚度为 10~20 nm 的 Pd 膜 (见图 8 (a)),通过测量传输光强的变化,在室温条件下实现 0.2%~0.6% 氢气浓度探测^[49]。为增强敏感性,同样可采用去除部分包层^[65]

和光纤拉锥^[66]等方法。2019 年 Cao 等人^[50]采用无掩模反应离子蚀刻技术将 D 型光纤表面加工成锯齿状, 如图 8 (b) 所示, 增加了镀膜的面积, 提高了灵敏度。

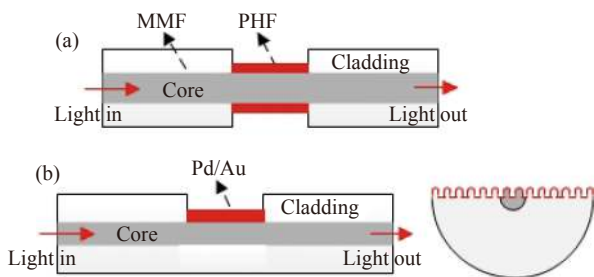


图 8 (a) 典型的折射率调制倏逝场氢气传感器示意图^[49]; (b) D 型倏逝场传感器示意图^[50]

Fig.8 (a) Schematic of typical refractive index modulation evanescent field hydrogen sensor^[49]; (b) Schematic of D-type evanescent field hydrogen sensor^[50]

SPR 是一种高灵敏度的基于折射率变化的传感技术。Bevenot 等人^[51]于 2001 年首次将 SPR 用于光纤氢气传感, 通过测量光强变化实现了 0.8%~100% 氢气浓度的测量。2013 年 Perrotto 等人通过测量 SPR 信号的峰值波长的变化, 实现氢气测量, 灵敏度达到 1000 pm/%^[67]。典型的 SPR 光纤氢气传感的传感部分结构可由图 9 (a) 示意。近年, 基于 SPR 的氢气传感技术研究较多, X.Wang 等人^[68]在同一根光纤的两个位置分别进行了刻蚀镀膜, 形成了双通道的氢气传感器。2016 年 H.Yan 等人在多模光纤的端面制作 Au-WO₃-Pd 复合膜光栅, 如图 9 (b) 所示, 获得了极

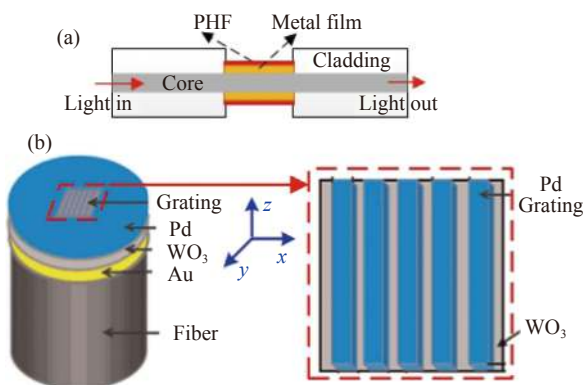


图 9 (a) 典型的折射率调制 SPR 光纤氢气传感器示意图; (b) 光纤端面刻蚀 Pd 金属光栅示意图^[69]

Fig.9 (a) Schematic of typical refractive index modulation SPR hydrogen sensor; (b) Sketch for Pd metallic grating on the end-face of fiber^[69]

高的氢气灵敏度, 当氢浓度从 0% 变为 4% 时, 共振波长平移了 28.1 nm, 灵敏度约为 7500 pm/%^[69]。

近年, 基于光纤内包层和芯模的干涉被用于氢气传感, 2010 年 Kim 等人^[52]采用电弧放电技术, 在光纤中形成 M-Z 干涉结构实现氢气传感, 如图 10 (a) 所示, Pd 吸氢后会引起包层模折射率的变化, 引起干涉光谱的变化, 在氢气浓度为 4% 时, 灵敏度为 100 pm/%。如图 10 (b)~(e) 所示, 光纤内模式干涉一般通过光纤错位熔接^[70]、拉锥^[33]、塌陷熔接^[71]和写入长周期光纤 (Long Period Grating, LPG)^[72-73]等方式实现包层模激发、包层模和芯模耦合干涉。这种结构具有尺寸微小 (典型长度量级为 cm)、灵敏度高等特点, 报道的最大的灵敏度为 880 pm/%^[73], 最大测量范围为 0~5%^[33]。

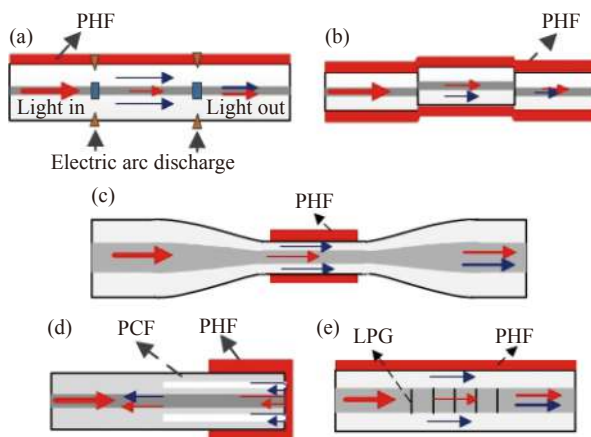


图 10 (a) 典型的折射率调制 M-Z 氢气传感器示意图^[52]; (b) 错位熔接^[70]、(c) 拉锥^[33]、(d) 塌陷熔接^[71]、及 (e) 长周期光纤^[73]传感头示意图

Fig.10 (a) Schematic of typical refractive index modulation M-Z hydrogen sensor^[52]; Schematic of M-Z sensing area of (b) Core-offset fusion^[70], (c) taper^[33], (d) collapse fusion^[71], and (e) LPG^[73]

可以看出, 基于 PHF 及 THF 折射率调制的光纤氢气传感器具有灵敏度高、环境适应性强和尺寸微小的特性。其中基于 SPR 的氢气传感技术具备较高的应用潜力, 基于干涉测量的方案依然存在温度误差大的问题。

2.4 温度调制

温度调制基于 THF 在吸释氢过程中产生的温度变化实现氢气传感。因此很多光纤温度传感结构都可基于这个调制机理实现氢气传感。如图 11 所示,

Caucheteur 在 2007 年用镀 Pt/WO₃ 的光纤光栅, 实现最低浓度为 1% 的氢气检测^[54]; 2021 年 Du 等人^[35] 在光纤表面采用激光微加工微腔并沉积 Pt/WO₃ 粉末形成 M-Z 干涉仪, 实现 0.1%~0.8% 浓度氢气浓度测量, 灵敏度最大为 -1.94868×10^6 pm/%; 低浓度氢气与 WO₃ 材料的反应热较少, 导致检测阈值较大。目前报道的最低氢气浓度检测值为 0.02 %^[55, 74]。由于环境温度变化直接影响传感的精度, 需要设置单独的温度测量单元^[74]。另外, 这类传感器工作还需要 O₂ 参与, 应用范围受限。

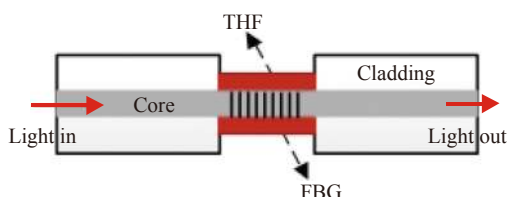


图 11 典型的温度调制 FBG 氢气传感器示意图 THF: WO₃ 氢敏材料
Fig.11 Schematic of temperature modulation FBG hydrogen sensor.

THF: Tungsten trioxide hydrogen sensitive material

2.5 基于受激拉曼增益或色散的光纤氢气传感

近年来香港理工大学靳伟课题组提出了一种基于受激拉曼色散的光纤氢气传感技术。其基本原理如图 12 (a) 所示, 在大芯径的空芯光纤中同时输入两束激光, 能量较大的作为泵浦光, 其频率为 ω_{pump} , 能量较小的设为探测光, 其频率为 ω_{probe} 。当泵浦光与探测光的频率差 $\Delta\omega_{\text{diff}}$ 与氢气分子的拉曼频移 ω_0 相匹配时, 氢气分子从基态跃迁至激发态, 如图 12 (b) 所示, 氢气的复折射率变化可以表示为:

$$n_R(\Delta\omega_{\text{diff}}) = -i \frac{vg_0 I_{\text{pump}} C}{2\omega_{\text{probe}} [1 - 2i(\omega_0 - \Delta\omega_{\text{diff}})/\Gamma_R]} \quad (6)$$

式中: g_0 为氢气的拉曼增益系数; v 为光速; C 为氢气浓度; $\Gamma_R/2\pi$ 是拉曼增益光谱的半峰全宽; I_{pump} 为泵浦

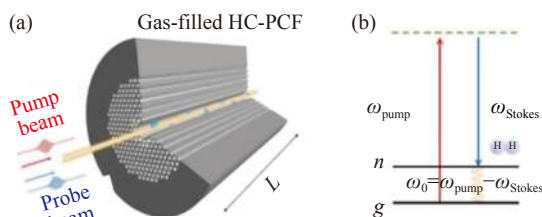


图 12 基于受激拉曼色散的传感技术原理^[75]

Fig.12 Principle of sensing technology based on stimulated Raman dispersion^[75]

光的强度。从公式 (6) 中可以看出, 受激拉曼色散与氢气浓度 C 呈比例关系, 通过测量折射率的变化可以实现氢气浓度的测量。采用 M-Z 干涉仪实现对受激拉曼色散引起的相位调制进行测量, 氢气浓度探测的下限已达到 0.0025%^[75]。基于受激拉曼色散的氢气传感技术可实现氢气浓度直接测量, 探测下限低, 响应时间快, 具有独特的优势。

3 关键工艺和环境适应性

目前, 光纤氢气传感器已经能实现高灵敏度、高精度、大范围的氢气浓度检测, 但大都处于实验台上、尚未进入实际应用阶段, 可能的原因是传感器制作工艺以及传感器的环境适应性等方面尚未达到批生产和现场实用的要求, 需要在关键工艺和传感器环境适应性方面实现突破。

3.1 关键工艺

光纤氢气传感器的关键工艺主要包括以下四个方面。

(1) 氢敏材料成分及比例优化和控制

氢敏材料的成分比例影响着光纤氢气传感器的灵敏度、响应时间、使用寿命等重要指标。PHF 常用的组合主要有 Pd/Ag 合金以及 Pd/Au 合金。对于 Pd/Ag 合金的最优比例研究较充分^[76], 理论和实验结果表明, Pd : Ag 为 75 : 25 时, 氢的溶解度最大; 对于 Pd/Au 合金的研究表明 Au 元素占比高能更有效地抑制相变, 加快响应时间^[77], 目前 Pd/Au 合金大多采用 60 : 40 的比例。为了提高 WO₃ 氢气的选择性, 一般在 WO₃ 材料中掺入 Pt, 形成 WO₃ 基氢敏材料, 实验结果表明, 在 Pt : WO₃ 为 1 : 5 时, 氢气响应的灵敏度最高^[55]。

(2) 氢敏材料与传感光纤的附着力

由于光纤为圆柱形结构石英材料, 在镀膜过程较难形成牢固度高、性质稳定的敏感膜, 研究表明在光纤和氢敏材料之间增加过渡层可以较好解决膜层的稳定性问题, 常用的过渡材料有 Ti^[78]、Ni^[79] 等。

(3) 传感器的响应速率

光纤氢气传感器的响应速率主要取决于氢敏膜与氢气的化学反应时间, 氢气浓度会影响传感器的响应速率^[38]。优化氢敏膜成分及比例^[77], 提高环境温度^[49, 64], 增大环境压力^[72] 以及减薄氢敏膜厚度^[21] 都可以加快响应速率。但温度的升高、压力的变大以及

氢敏膜的减薄造成灵敏度的降低^[21, 64], 因此需要系统的研究以平衡响应速率与响应灵敏度。此外, 反应环境中的 H₂O、CO 及 CH_x 化合物等气体也会影响 H₂ 的吸收, 从而影响响应速率^[22, 77]。

(4) 传感器的使用寿命

氢敏材料本身性能、制作工艺和工作条件等都会影响氢气传感器的寿命。研究表明, 氢敏膜会与空气中的氧气或者水分发生反应, 造成传感器性能的劣化^[79-80], 目前已有报道的解决办法是在氢敏材料外侧镀制一层 Pt, 可以减缓传感器性能的劣化^[80]。然而, 只有少量的氢敏膜寿命的相关研究报道, 但这是光纤氢气传感器实用化必须解决的关键问题之一。

3.2 环境适应性

环境适应性包括环境温度、压力等的交叉干扰和其它传感气体的干扰 (即气体选择性), 是光纤氢气传感器走向实用化的另一类关键问题。

环境温度和压力是影响光纤氢气传感器性能的主要因素。针对温度影响, 常用的方法是增加温度敏感单元^[61, 81] 和采用温度不敏感材料^[41]。2013 年, Silva 等人采用飞秒激光在单模光纤上连续刻蚀两个布拉格光栅, 其中一个镀制 Pd 基氢敏材料, 作为氢气敏感单元, 另一个光栅作为温度补偿单元^[61]。2020 年, Cao 等人^[59] 采用相同的思路, 利用飞秒激光在单模光纤上加工多个 F-P 结构, 可以实现环境温度与氢气浓度的同时监测, 也可以实现氢气检测的复用。2021 年, Zhang 等人提出了一种倾斜光栅作为传感单元的光纤氢气传感器, 采用纤芯模与包层模的差分运算, 实现了温度引起的波长移动的自补偿^[81]。笔者所在课题组在 2015 年提出了基于双折射光子晶体光纤的氢气传感器, 较好地抑制了温度误差^[41]。

氢气的实际检测环境中常常存在 CO^[37]、CO₂、CH₄、NH₄^[82] 及水蒸气 (湿度)^[55] 等, 这些气体的存在会严重影响氢气的检测精度和灵敏度。杨明红课题组研究了不同湿度对氢气检测性能的影响^[35-36, 55], 得到了一些重要的结论。

4 主要研究单位及其技术特点

目前, 光纤氢气传感技术处于理论和技术研发阶段。美国匹兹堡大学及美国国家能源技术实验室的主要方案是光纤表面镀制 TiO₂ (或 SiO₂) 及 Pd 形成

倏逝波实现氢气浓度的测量^[83-84]。氢气浓度的检测下限能达到 0.01 %^[84]。日本创价大学的 Ai Hosoki 等人的研究集中于采用基于折射率调制的 SPR 光纤氢气传感方案。通过退火^[29] 及优化传感头的结构^[34] 可以分别将响应时间加快至 8 s 及 2 s 以下。此外, 该课题组还通过优化 Pt 保护层的方式保证了传感器重复性^[80]。新西兰惠灵顿维多利亚大学的 Maximilian Fisser 等人的研究方案是 PHF 应变调制的 FBG, 通过理论研究应变传递函数优化了 FBG 型氢气传感器的灵敏度^[85], 并将传感器在复杂的油气环境中进行了试用, 最低能检测到 5×10⁻⁴% 浓度的氢气, 灵敏度为 2.25×10⁴ pm/%^[37]。

在光纤氢气传感领域, 武汉理工大学的 Minghong Yang 团队在基于 WO₃ 材料的氢气传感技术方面成果突出, 对基于应力/温度调制型 FBG^[57, 74]、应力/温度调制干涉型^[35, 58]、折射率调制倏逝场型^[86] 等方案都有较为深入的研究, 在光纤氢气传感器的环境适应性方面也开展了全面深入的研究^[82]。

笔者所在课题组主要基于 PHF 径向应变调制和保偏光纤偏振模干涉实现氢气测量, 提出了温度压力无关的氢气传感方案^[87]。为保证膜层质量, 研制了专用的光纤侧面纳米磁控溅射镀膜设备^[88], 如图 13 所示, 可以实现单次多根光纤、3 种不同材料 (金属或非金属) 同时 (或分时) 均匀镀膜, 膜材料成分、组合方式和比例可控。通过优化膜结构和镀制工艺, 薄膜附

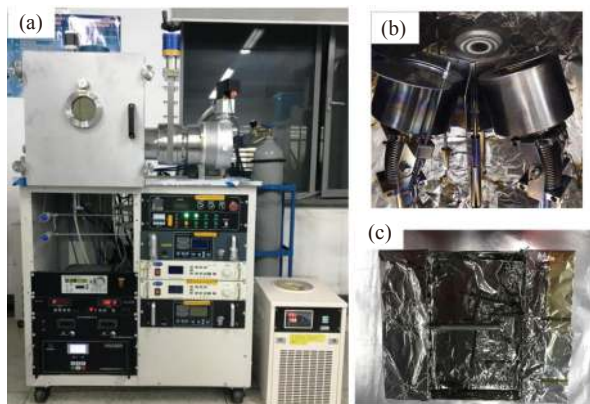


图 13 磁控溅射镀膜设备。(a) 磁控溅射镀膜机; (b) 三个独立靶源; (c) 光纤夹具

Fig.13 Magnetron sputtering coating equipment. (a) Magnetron sputtering coating machine; (b) Three independent target sources; (c) Optical fiber clamp

着力达到 I 级^[89], 氢气灵敏度达到 2068 pm%, 通过了 600 次充放氢寿命测试。目前已研制出原型样机, 在某装备上试用。

中国计量大学^[36]和深圳大学^[39]等采用飞秒激光加工的技术, 在光纤氢气传感器小型化方面具有突出的贡献, 所制作的光纤氢气传感器在医学和生物应用领域有较好的应用前景。

5 总结与展望

随着氢经济和氢气应用的迅速发展和新型光纤传感技术的发展, 光纤氢气传感技术得到了迅速的发展, 但目前光纤氢气传感器仍停留在实验室阶段, 距离实用化的目标尚有一定距离, 以下几个方面将是今后发展的重点方向:

(1) 新型光纤传感材料

组成光纤氢气传感器的材料包括光纤、氢敏材料和参数传递结构材料等。为获得高性能且实用的光纤氢气传感器, 还需要在特种光纤、新型氢敏材料和新型参数传递材料方面取得创新。目前有人将纳米膜及石墨烯膜^[38]引入光纤氢气传感, 明显提高了灵敏度、加快了响应速度。

(2) 光纤氢气传感头微型化

传感头微型化是光纤氢气传感器研发的重要方向, 需要开展新机理和新方案探索, 并引入新型微加工和微封装技术。3D 打印和激光微加工在微型传感头研制和生产方面具有很好的前景^[35-36, 39, 59]。

(3) 氢敏膜沉积工艺和寿命

氢敏材料的沉积工艺是氢敏材料成分和比例控制、氢敏膜形态生成的关键, 决定了氢敏材料的质量和寿命。关键工艺的标准化与成熟化是光纤氢气传感器走向实用化的至关重要的一步。常用氢敏膜的制备方式主要分为磁控溅射^[39, 80]和溶胶凝胶法^[35, 90], 然而, 制作相关工艺参数及流程尚需进一步规范, 此外, 氢敏膜氢气响应的理论研究与氢敏膜性能表征相结合的研究方式是获取稳定性好、寿命长、响应速率高的氢敏膜的必要手段。

(4) 传感器的环境适应性

目前多数的光纤氢气传感器验证在实验室进行, 其检测环境较为理想, 如何实现复杂环境的氢气浓度检测, 是光纤氢气传感器实用化亟待解决的问题。多

参数测量及传感器的复用是解决这一问题的思路之一, 合适的信号解调技术是值得深入研究的问题。

综上所述, 光纤氢气传感器具有其他类型氢气传感器无法比拟的优点, 目前在灵敏度、响应时间等性能指标上已基本能满足应用要求。但是要实现光纤氢气传感器的实用化, 需要在新型传感材料、光纤传感头小型化、传感器关键制作工艺以及传感器环境适应性等实际应用方面进行深入全面的研究。

参考文献:

- [1] Watson J, Ihokura K, Coles G. The tin dioxide gas sensor [J]. *Measurement Science and Technology*, 1993, 4(7): 711-719.
- [2] 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.
- [3] Devine J C. A progress report: Cleaning up TMI [J]. *IEEE Spectrum*, 1981, 18: 44-49.
- [4] Blandford E D, Ahn J. Examining the nuclear accident at fukushima daiichi [J]. *Elements*, 2012, 8(3): 189-194.
- [5] Han C H, Hong D W, Kim I J, et al. Synthesis of Pd or Pt/titanate nanotube and its application to catalytic type hydrogen gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 128(1): 320-325.
- [6] Han C H, Hong D U, Gwak J, et al. A planar catalytic combustion sensor using nano-crystalline F-doped SnO₂ as a supporting material for hydrogen detection [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, 24(6): 927-931.
- [7] Diener P G, Obermeier E. Heat-conduction microsensor based on silicon technology for the analysis of two- and three-component gas mixtures [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, 13(1-3): 345-347.
- [8] Simon I, Arndt M. Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications [J]. *Sensors and Actuators A Physical*, 2002, 97: 104-108.
- [9] Sakthivel M. A portable limiting current solid-state electrochemical diffusion hole type hydrogen sensor device for biomass fuel reactors: Engineering aspect [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(2): 905-911.
- [10] Nikolova V, Nikolov I, Andreev P, et al. Tungsten carbide-based electrochemical sensors for hydrogen determination in gas mixtures [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(6): 705-710.

- [11] Han C H, Han S D, Singh I, et al. Micro-bead of nano-crystalline F-doped SnO₂ as a sensitive hydrogen gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 109(2): 264-269.
- [12] Shukla S, Zhang P, Cho H J, et al. Room temperature hydrogen response kinetics of nano-micro-integrated doped tin oxide sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 120(2): 573-583.
- [13] Wang G, Dai J, Yang M. Fiber-optic hydrogen sensors: A review [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 21(11): 12706-12718.
- [14] Zhang Y N, Peng H, Qian X, et al. Recent advancements in optical fiber hydrogen sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 244(2017): 393-416.
- [15] Wicke E, Brodowsky H, Züchner H. Hydrogen in palladium and palladium alloys [J]. *Metal Finishing*, 1996, 95(2): 73-155.
- [16] Butler M A, Ginley D S. Hydrogen sensing with palladium-coated optical fibers [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64(7): 3706-3712.
- [17] Armgarth M, Nylander C. Blister formation in Pd gate MIS hydrogen sensors [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 1983, 3(12): 384-386.
- [18] Kalli K, Othonos A, Christofides C. Characterization of reflectivity inversion, α - and β -phase transitions and nanostructure formation in hydrogen activated thin Pd films on silicon based substrates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(6): 3829-3840.
- [19] Cui L J, Chen Y P, Gang Z. An optical fiber hydrogen sensor with Pd/Ag film [J]. *Optoelectronics Letters*, 2009, 5(3): 220-223.
- [20] Fang Y, Duan F, Zhang M, et al. Pd-Ag film coated LPG for hydrogen sensing [C]//SPIE, 2012, 8409: 840935.
- [21] Liu Y, Chen Y P, Song H, et al. Characteristics of an optical fiber hydrogen gas sensor based on a palladium and yttrium alloy thin film [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(7): 2699-2704.
- [22] Zhao Z, Carpenter M A, Xia H, et al. All-optical hydrogen sensor based on a high alloy content palladium thin film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 113(1): 532-538.
- [23] Hughes R C, Schubert W K. Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71(1): 542-544.
- [24] Dai J, Zhu L, Wang G, et al. Optical fiber grating hydrogen sensors: A review [J]. *Sensors*, 2017, 17(3): 577.
- [25] Xu B, Zhao C L, Yang F, et al. Sagnac interferometer hydrogen sensor based on panda fiber with Pt-loaded WO₃/SiO₂ coating [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1594-1597.
- [26] Park S, Kim H, Jin C, et al. Enhanced CO gas sensing properties of Pt-functionalized WO₃ nanorods [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 542: 69-73.
- [27] Zeng W, Dong C, Miao B, et al. Preparation, characterization and gas sensing properties of sub-micron porous WO₃ spheres [J]. *Materials Letters*, 2014, 117: 41-44.
- [28] Tabassum R, Gupta B D. Surface plasmon resonance-based fiber-optic hydrogen gas sensor utilizing palladium supported zinc oxide multilayers and their nanocomposite [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(5): 1032-1040.
- [29] Hosoki A, Nishiyama M, Igawa H, et al. A hydrogen curing effect on surface plasmon resonance fiber optic hydrogen sensors using an annealed Au/Ta₂O₅/Pd multi-layers film [J]. *Optics Express*, 2014, 22(15): 18556-18563.
- [30] Downes F, Taylor C M. Theoretical investigation of a multi-channel optical fiber surface plasmon resonance hydrogen sensor [J]. *Optics Communications*, 2021, 490: 126916.
- [31] Yan A, Chen R, Zaghoul M, et al. Sapphire fiber optical hydrogen sensors for high-temperature environments [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 28(1): 47-50.
- [32] Yahya N A M, Hamid M R Y, Ibrahim S A, et al. H₂ sensor based on tapered optical fiber coated with MnO₂ nanostructures [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 246: 421-427.
- [33] Yu Z P, Jin L, Sun L P, et al. Highly sensitive fiber taper interferometric hydrogen sensors [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2016, 8(1): 6800309.
- [34] Mikami M, Komatsu D, Hosoki A, et al. Quick response hydrogen LSPR sensor based on hetero-core fiber structure with Palladium nano-particles [J]. *Optics Express*, 2020, 29(1): 48-58.
- [35] Du B, He J, Yang M, et al. Highly sensitive hydrogen sensor based on in-fiber Mach-Zehnder interferometer with polymer infiltration and Pt-loaded WO₃ coating [J]. *Optics Express*, 2021, 29(3): 4147-4158.
- [36] Xu B, Zhao F P, Wang D, et al. Tip hydrogen sensor based on liquid filled in-fiber Fabry-Perot interferometer with Pt-loaded WO₃ coating [J]. *Measurement Science and Technology*, 2020, 31: 125107.
- [37] Fisser M, Badcock R A, Teal P D, et al. High-sensitivity fiber-optic sensor for hydrogen detection in gas and transformer oil [J]. *Sensors Journal, IEEE*, 2019, 19(9): 3348-3357.
- [38] Ma J, Zhou Y, Bai X, et al. High-sensitivity and fast-response fiber-tip Fabry-Perot hydrogen sensor with suspended palladium-decorated graphene [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(34): 15821-15827.

- [39] Xiong C, Zhou J, Liao C, et al. Fiber-tip polymer microcantilever for fast and highly sensitive hydrogen measurement [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12: 33163-33172.
- [40] Butler M A. Optical fiber hydrogen sensor [J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 45(10): 1007.
- [41] Yang Y, Yang F, Wang H, et al. Temperature-insensitive hydrogen sensor with polarization-maintaining photonic crystal fiber-based sagnac interferometer [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, 33(12): 2566-2571.
- [42] Zeakes J S, Murphy K A, Elshabini-Riad A, et al. Modified extrinsic Fabry-Perot interferometric hydrogen gas sensor [C]/IEEE Lasers and Electro-optics Society Meeting, 1994: 235-236.
- [43] Yang Z, Zhang M, Liao Y, et al. Extrinsic Fabry-Perot interferometric optical fiber hydrogen detection system [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(15): 2736-2740.
- [44] Karanja J M, Dai Y, Zhou X, et al. Micro-structured femtosecond laser assisted FBG hydrogen sensor [J]. *Optics Express*, 2015, 23(24): 31034.
- [45] 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.
- [46] Xian Z, Dai Y, Karanja J M, et al. Microstructured FBG hydrogen sensor based on Pt-loaded WO_3 [J]. *Optics Express*, 2017, 25(8): 8777.
- [47] Butler M A. Fiber optic sensor for hydrogen concentrations near the explosive limit [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(9): L46.
- [48] Liu Y, Chen Y P, Song H, et al. Modeling analysis and experimental study on the optical fiber hydrogen sensor based on Pd-Y alloy thin film [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(7): 075001.
- [49] 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]/Proceedings of SPIE, 1998, 56(1): 158-163.
- [50] Cao R, Wu J, Liang G, et al. Functionalized PdAu alloy on nanocones fabricated on optical fibers for hydrogen sensing [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 20(4): 1922-1927.
- [51] Bévenot X, Trouillet A, Veillas C, et al. Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fibre [J]. *Measurement Science and Technology*, 2001, 13(1): 118-124.
- [52] Kim Y H, Kim M J, Rho B S, et al. Mach-Zehnder interferometric hydrogen sensor based on a single mode fiber having core structure modification at two sections [C]/IEEE Sensors, 2010: 1483-1486.
- [53] Yu C, Li L, Chen X, et al. Fiber-optic Fabry-Perot hydrogen sensor coated with Pd-Y film [J]. *Photonic Sensors*, 2015, 5(2): 142-145.
- [54] Caucheteur C, Debliqy M, Lahem D, et al. Catalytic fiber Bragg grating sensor for hydrogen leak detection in air [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, 20(2): 96-98.
- [55] Dai J, Yang M, Zhi Y, et al. Performance of fiber Bragg grating hydrogen sensor coated with Pt-loaded WO_3 coating [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190: 657-663.
- [56] Wang Y, Yang M, Zhang G, et al. Fiber optic hydrogen sensor based on Fabry-Perot interferometer coated with Sol-Gel Pt/ WO_3 coating [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, 33(12): 2530-2534.
- [57] Liao Y, Dai J, Yang M, et al. Comparison of side-polished fiber Bragg grating hydrogen sensors sputtered with Pd/Ag and Pd/Y composite films [C]/SPIE, 2012, 8421: 842162.
- [58] Wang M, Yang M, Cheng J, et al. Fabry-Pérot interferometer sensor fabricated by femtosecond laser for hydrogen sensing [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, 25(8): 713-716.
- [59] Cao R, Yang Y, Wang M, et al. Multiplexable intrinsic Fabry-Perot interferometric fiber sensors for multipoint hydrogen gas monitoring [J]. *Optics Letters*, 2020, 45(11): 3163-3166.
- [60] Dai J X, Yang M H, Yu X, et al. Greatly etched fiber Bragg grating hydrogen sensor with Pd/Ni composite film as sensing material [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 174: 253-257.
- [61] Silva S, Coelho L, Almeida J M, et al. H_2 sensing based on a Pd-coated tapered-FBG fabricated by DUV femtosecond laser technique [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, 25(4): 401-403.
- [62] Meng Z, Dai Y, Xian Z, et al. Femtosecond laser ablated FBG with composite microstructure for hydrogen sensor application [J]. *Sensors*, 2016, 16(12): 2040.
- [63] 杨远洪, 李慧, 陆林, 等. 一种全保偏反射式氢气浓度检测装置: 中国, 201810522603.6 [P]. 2018-10-30.
- [64] Park K S, Kim Y H, Eom J B, et al. Compact and multiplexible hydrogen gas sensor assisted by self-referencing technique [J]. *Optics Express*, 2011, 19(19): 18190-18198.
- [65] Sekimoto S, Nakagawa H, Okazaki S, et al. A fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide [J]. *Sensors and Actuators B*, 2000,

- 66: 142-145.
- [66] Yahya N, Hamid M, Ong B H, et al. H₂ gas sensor based on Pd/ZnO nanostructures deposited on tapered optical fiber [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(6): 2982-2990.
- [67] Perrotton C, Westerwaal R J, Javahiry N, et al. A reliable, sensitive and fast optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 382-390.
- [68] Wang X, Tang Y, Zhou C, et al. Theoretical investigation of a dual-channel optical fibre surface plasmon resonance hydrogen sensor based on wavelength modulation [J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(6): 065102.
- [69] Yan H, Zhao X, Zhang C, et al. A fast response hydrogen sensor with Pd metallic grating onto a fiber's end-face [J]. *Optics Communications*, 2016, 359: 157-161.
- [70] Sun Zhiqiang, Liu Zexu, Xiao Yike, et al. Thermal stability of optical fiber metal organic framework based on graphene oxide and nickel and its hydrogen adsorption application [J]. *Optics Express*, 2018, 26(24): 31648-31656.
- [71] Zhou F, Qiu S J, Luo W, et al. An all-fiber reflective hydrogen sensor based on a photonic crystal fiber in-line interferometer [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(4): 1133-1136.
- [72] Trouillet A, Marin E, Veillas C. Fibre gratings for hydrogen sensing [J]. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17(5): 1124-1128.
- [73] Kim Y H, Kim M J, Rho B S, et al. Ultra sensitive fiber-optic hydrogen sensor based on high order cladding mode [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2011, 11(6): 1423-1426.
- [74] Yang M, Wang G, Dai J, et al. Fiber Bragg grating sensors with Pt-loaded WO₃ coatings for hydrogen concentration detection down to 200 ppm [J]. *Measurement Science and Technology*, 2014, 25(11): 114004.
- [75] Bao H, Jin W, Miao Y, et al. Laser-induced dispersion with stimulated Raman scattering in gas-filled optical fiber [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2019, 37(9): 2120-2125.
- [76] Uemiya S, Matsuda T, Kikuchi E. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 56(3): 315-325.
- [77] Zhao Z, Sevryugina Y, Carpenter M A, et al. All-optical hydrogen-sensing materials based on tailored palladium alloy thin films [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(21): 6321-6326.
- [78] Ma G M, Jiang J, Li C R, et al. Pd/Ag coated fiber Bragg grating sensor for hydrogen monitoring in power transformers [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(4): 226-232.
- [79] Yuan Z, Ma Y, Qin Y, et al. Improved performance of fiber-optic hydrogen sensor based on Mg-Ti alloys composite thin films [C]//Proceedings of the 18 th International Conference on Optical Communications and Networks, 2019: 978.
- [80] Hosoki A, Nishiyama M, Sakurai N, et al. Long-term hydrogen detection using a hetero-core optical fiber structure featuring Au-Ta₂O₅/Pd/Pt multilayer films [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 20(1): 227-233.
- [81] Zhang C, Shen C, Liu X, et al. Pd/Au nanofilms based tilted fiber Bragg grating hydrogen sensor [J]. *Optics Communications*, 2021, 502(3): 127424.
- [82] Wang G, Qin Y, Dai J, et al. Performance-enhanced optical fiber hydrogen sensors based on WO₃-Pd₂Pt-Pt composite film with controlled optical heating [J]. *Optical Fiber Technology*, 2019, 52: 101979.
- [83] Ohodnicki P R, Baltrus J P, Brown T D. Pd/SiO₂ and AuPd/SiO₂ nanocomposite based optical fiber sensors for H₂ sensing applications [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 214(2015): 159-168.
- [84] Sun C, Ohodnicki P R, Yang Y. Double-layer zeolite nanoblocks and palladium-based nanocomposite fiber optic sensors for selective hydrogen sensing at room temperature [J]. *IEEE Sensors Letters*, 2017, 1(5): 1-4.
- [85] Mfa B, Rab A, Pdt B, et al. Optimizing the sensitivity of palladium based hydrogen sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 259: 10-19.
- [86] Yang M, Yan S, Zhang D, 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.
- [87] Li H, Yang Y H, Lu L, et al. Practical reflective birefringent fiber interferometer sensor [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(28): 7862-7867.
- [88] 杨远洪, 宋叔淇, 李慧. 一种用于光纤侧面镀膜装置: 中国, 201811601099.5 [P]. 2019-03-29.
- [89] GB/T 28786—2012, 真空技术. 真空镀膜层结合强度测量方法. 胶带粘贴法[S]. 北京: 国家市场监督管理总局, 2012.
- [90] Yang M, Zhi Y, Dai J, et al. Fiber optic hydrogen sensors with sol-gel WO₃ coatings [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 166-167: 632-636.