

文章编号 1004-924X(2019)08-1681-07

多层 Au-Pd 核壳纳米颗粒膜增敏的光纤氢气传感器

穆青青^{1*}, 刘晓波¹, 刘 伟²

(1. 国网电力科学研究院 武汉南瑞有限责任公司, 湖北 武汉 430074;

2. 国网安徽省电力有限公司电力科学研究院

六氟化硫气体特性分析与净化处理技术国网公司重点实验室, 安徽 合肥 230022)

摘要:高灵敏度、快速响应的光纤氢气传感技术是未来氢气传感技术的发展方向,对保障氢能系统安全具有重要意义。针对纳米尺度的钯基氢敏材料难以与光器件耦合的问题,本文采用水相合成及离心沉积方法制备具有快速氢气响应特性的 Au-Pd 核壳纳米颗粒膜,搭建了含有 Au-Pd 核壳纳米颗粒氢敏膜阵列的透射式传感系统,实现了光信号与多层纳米颗粒膜阵列的耦合,通过提高敏感材料对光信号的调制能力增强了传感器的灵敏度。实验研究表明,本文制备的 Au-Pd 核壳纳米颗粒膜粒径为 48 nm, Pd 层厚度约为 4 nm。该敏感薄膜对 4% 浓度氢气的响应时间小于 3 s,且在循环测试中显示了良好的重复性和稳定性。通过 3 片薄膜阵列传感,在不影响传感器响应速度的同时将传感器灵敏度提升至最高,为单片膜的 2.7 倍。该研究为开发高性能光纤氢气传感器提供了重要指导。

关键词:氢气传感; 光纤氢气传感器; Au-Pd 纳米颗粒; 多层膜增敏

中图分类号: TN253; TP212.14 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20192708.1681

Sensitivity-enhanced optical fiber hydrogen sensor based on multilayer Au-Pd core-shell nanoparticle film

MU Qing-qing^{1*}, LIU Xiao-bo¹, LIU Wei²

(1. Wuhan NARI Limited Liability Company of State Grid Power Research Institute, NARI Group Corporation, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory for Sulfur Hexafluoride Gas Analysis and Purification of SGCC, Anhui Electric Power Research Institute of SGCC, Hefei 230022, China)

* Corresponding author, E-mail: muqingqing@sgepri.sgcc.com.cn

Abstract: Optical fiber hydrogen sensing with high sensitivity and fast response is the future developmental direction in hydrogen sensing technology that will be of great importance in ensuring the safety of hydrogen energy systems. To solve the difficulty in coupling palladium-based hydrogen sensitive materials at the nanoscale to optical devices, Au-Pd core-shell nanoparticle films with rapid hydrogen response characteristics were prepared by aqueous phase synthesis and centrifugal deposition. With an array of Au-Pd core-shell nanoparticle films, a transmission sensing system was established in which optical signals could be coupled with the multilayer nanoparticle membrane array.

收稿日期: 2018-12-11; **修订日期:** 2019-02-05.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (No. 2017YFB0902500); 国家电网有限公司总部科技项目资助 (环保型管道输电关键技术)

Consequently, the sensitivity of the sensing system was enhanced by improving the modulation capacity of sensing materials to the optical signal. The experimental results show that the Au-Pd core-shell nanoparticle membrane prepared in this study has a particle size of 48 nm and a Pd layer thickness of 4 nm. The response time of the sensitive film to 4% hydrogen concentration is less than 3 s and exhibited good repeatability and stability in the cyclic test. The sensor's sensitivity is increased to a factor of 2.7 higher than that of the single film without affecting its response speed. This research can provide important guidance for the development of high-performance optical fiber hydrogen sensors.

Key words: hydrogen detection; optical fiber hydrogen; Au-Pd nanoparticles; multi-layer sensitivity enhancement

1 引言

光纤氢气传感器是一种以光作为信息传输媒介,利用敏感材料吸氢后产生的物理化学性质变化对光信号进行调制,实现对环境氢气浓度信息感知的新型氢气传感器。该传感器具有本质安全、抗电磁干扰、体积小、重量轻、抗腐蚀及易遥测等独特优势,适合布设于储氢站、加注站、氢燃料电池仓、核反应堆等危险复杂的封闭环境中进行长期泄漏监测^[1-2]。随着我国规模化的氢能及燃料电池技术的发展,研究具有高灵敏度、快速响应的光纤氢气传感技术将为国家氢能发展战略提供可靠的技术支撑,对推动我国氢能利用技术的健康发展和产业稳步升级具有重要意义。

由于钯元素(Pd)对氢气具有高选择性,Pd单质或合金薄膜被广泛应用于制作光纤氢气传感中的氢敏元件。但纯Pd膜在接触氢气后会产生从 α 到 β 的相变,同时晶格发生膨胀。已有研究表明,这种现象容易导致薄膜因疲劳脱层或破裂,引起传感器零点漂移、稳定性降低甚至失效^[3-4]。通过掺杂金(Au)^[5]、银(Ag)^[6]、钇(Y)^[7]等元素制备的Pd基复合薄膜,能够一定程度抑制相变发生,减小Pd晶格吸氢后的膨胀效应,提高敏感膜的可靠性和重复性。然而,由于光纤氢气传感器依赖于Pd基敏感材料物理化学变化对耦合光信号的调制作用,因此相对于采用纯Pd膜制备的传感器,其灵敏度会相应下降。

借助纳米电子学的发展,近年来沉积有低维纳米气敏材料的电学传感器件率先得到了深入研究,并将气体传感推向了毫秒级响应和单分子探测的高度,成果得到《自然》和《科学》等权威杂志

的报道^[8-9]。针对氢气检测,研究人员提出了基于Pd纳米线^[10]、Pd量子点^[11]、Pd纳米粒子修饰的石墨烯^[12]等多种不同纳米结构的高性能电学氢气传感器。在低维度尺寸上,敏感材料具有的表面效应对气体传感性能的提升有着显著作用:一方面,远大于块体材料的比表面积极大提高了材料与气体分子的接触面,增加单位质量敏感材料的吸附量以提升灵敏度;另一方面,通过缩减维度尺寸减小气体原子或分子的渗透-扩散-平衡过程的时间,提高传感器的响应速度。将这类材料搭载到光传感器件上实现与光信号的耦合成为研发高性能光纤氢气传感器的重要途径之一。

国内如暨南大学关柏鸥教授课题组和武汉理工大学杨明红研究员课题组进行了相关研究,提出了包括锥型光纤干涉结构^[13]以及D型、环形和螺旋型刻蚀的多种光纤布拉格光栅(Fiber Bragg Grating,FBG)结构^[14-16]等,实现了搭载纳米级氢敏Pd膜的氢气检测。但由于敏感材料在光纤器件中的耦合量少、调制能力弱,并且微加工手段削弱了原本脆弱的光纤结构的强度和刚性,由此带来的稳定性、重复性及可靠性等问题均制约了传感器的灵敏度。美国劳伦斯国家实验室Sirbully等制备了一种聚合物微流槽结构的渐逝场传感器,光信号垂直穿过长方体微流槽,与两壁上附着的Pd敏感粒子耦合,能在2 s内响应2%浓度的氢气,但由于耦合的粒子数量有限,仅能测量1%以上的氢气浓度^[17]。墨西哥光子研究中心Monzon-Hernandez等将单模光纤熔融拉锥至直径5 μm ,并于长8 mm的锥颈段沉积Au(0.6 nm)-Pd(1.4 nm)复合膜后退火处理,获得了附着在光纤锥上的Pd-Au合金纳米粒子,基于这种熔锥光纤的渐逝场效应,传感器可在5 s内响应

4%浓度的氢气^[18]。但是这种工艺制备的纳米粒子十分分散,且附着数量有限,导致其灵敏度不高。

本文在前期研究的基础上,提出将具有快速响应特性的 Au-Pd 核壳纳米颗粒氢敏膜形成阵列搭载到透射测试系统中,通过提高敏感材料对光信号的调制能力增强传感器的灵敏度。针对金钯纳米颗粒的沉积制膜采用了离心沉积方法,该方法可以通过调控溶液中的颗粒浓度来控制膜的层叠厚度,薄膜的黏附性强、可重复性高。通过理论模型分析、多种表征手段和实验测试验证了该增敏方法对纳米颗粒氢敏膜的有效性,证明了该方法在制备快速、高灵敏响应特性光纤氢气传感器方面有极大的应用前景。

2 实验

2.1 实验试剂及材料

制备 Au-Pd 核壳纳米颗粒膜所用到的主要试剂材料包括:三水合氯金酸、氯化钯、硼氢化钠、抗坏血酸、十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)(分析纯,上海阿拉丁),盐酸标准溶液(0.1 mol/L,天津科密欧),乙醇(分析纯,国药),超纯水(18 MΩ·cm⁻¹)。所有试剂均直接使用未经过二次处理。薄膜沉积采用透光率大于 97%的 Φ10 mm 熔融石英基片。

2.2 Au-Pd 核壳纳米颗粒氢敏膜制备

首先,以超纯水为溶剂配制 CTAB(7.5×10^{-2} mol/L)和氯金酸(2.5×10^{-4} mol/L)的混合溶液。取 10 mL 混合液并加入 150 μL、4 °C 冷却的硼氢化钠水溶液(6.0×10^{-4} mol/L),持续搅拌 5 min,得到粒径 3~4 nm 的金种颗粒溶液。

然后,以超纯水为溶剂配制含有氯金酸(2.5×10^{-4} mol/L)、CTAB(1.6×10^{-2} mol/L)和抗坏血酸(6.0×10^{-3} mol/L)的生长液。取 10 mL 的生长液,加入 10 μL 的金种溶液,搅拌均匀后于室温静置 40 min,溶液由淡桔色逐渐转变为酒红色,得到尺寸约为 40 nm 的立方金颗粒溶液。

最后,将氯化钯溶解于 20 mmol/L 盐酸标准溶液制得 10 mmol/L 浓度的氯钯酸溶液。取 50 μL 氯钯酸溶液加入 10 mL 的立方金颗粒溶液中,在 50 °C 条件下持续搅拌 2 h。溶液中的 Pd²⁺ 离子将在金颗粒溶液中过量的抗坏血酸的还原作

用下,聚集生长到金核颗粒上形成包覆壳,酒红色溶液转变为灰褐色,最终得到尺寸为 48 nm 的立方 Au-Pd 核壳纳米颗粒溶液。

由于物理气相沉积方法,如溅射、蒸镀等只适用于形成连续的单组分膜或者多层膜,不适用于本文所提出的纳米颗粒材料。因此,本研究中采用水平转子离心机(TD5A-WL,湘仪)沉积制备纳米颗粒薄膜。Au-Pd 纳米颗粒溶液经过一次离心清洗后,取 0.5 mL 置于直径为 12 mm 的离心管中,加入 5 mL 的稀释乙醇(超纯水:乙醇=3:1)并超声混合。将熔融石英基片置于离心管中,在 4 000 r/min 下离心 8 min。离心时转子处于水平状态,溶液中的纳米颗粒将在离心力作用下均匀沉积到离心管底部的基片表面。将离心管中的清液吸出,取出薄膜于氮气下烘干后保存。

2.3 传感器测试平台

光纤氢气传感系统原理如图 1 所示。本文中传感系统采用 5 mW, 1.3 mm 窄带激光光源(TSL-510, santec),光信号通过光纤输入到测试系统,经准直器耦合到气室内,穿过沉积有 Au-Pd 纳米颗粒薄膜阵列,从气室另一端的准直器输出。实验中,进入气室与氢敏薄膜反应的测试气体由瓶装标准氢气提供,恢复气体为空气,氢气流速由浮子流量计控制,恒定为 200 mL/min。测试中输出的光信号经由探测器(PDA10CS-EC, ThorLabs)光电转换和放大后,通过数据采集卡采集输入 PC 机显示及存储。

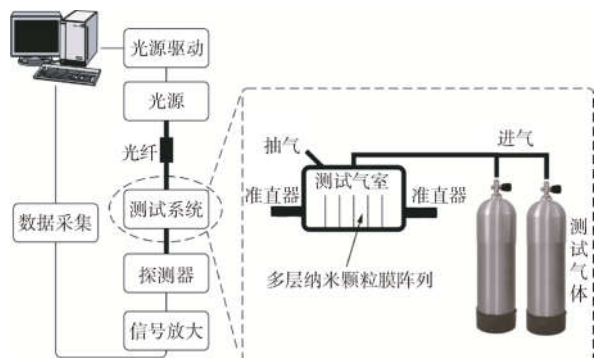


图 1 光纤氢气传感系统原理图

Fig. 1 Schematic of optical fiber hydrogen sensor system

3 多层纳米颗粒膜增敏机理建模

由图 1 可知,入射光强耦合到准直器后穿过

n 层纳米颗粒膜组成的阵列,与另一端的准直器耦合输入。输出光强 I_{out} 可以表示为:

$$I_{out} = T_N \cdots T_2 T_1 (1 - L_c) I_{int}, \quad (1)$$

式中: T_N 表示各膜片的透射率(取值为 $0 < T_N < 100\%$), I_{int} 为入射光强, L_c 为光路中的损耗比例系数。

将氢气传感器的灵敏度定义为氢气单位浓度 C 变化时接收光强 I_{out} 的变化量,用 S 表示,则对具有 n 层膜的传感器灵敏度 S_n 有如下关系式:

$$S_n = \frac{\Delta I_{out}}{\Delta C} = [(1 + \Delta T)^n - 1] \frac{(1 - L_c) T^n I_{int}}{\Delta C}. \quad (2)$$

式中假设薄膜阵列为同一批次制备,膜片的透射率相同,均为 T 。可见当入射光强 I_{int} 稳定时,多层纳米颗粒膜传感器灵敏度 S_n 仅与氢敏膜片的数量及通氢前后纳米颗粒膜透射率的变化量有关。

与仅具有单层敏感膜的透射式传感器相比,多层透射式传感器的灵敏度会显著增大,灵敏度增益系数 E_n 可表达为:

$$E_n = \frac{S_n}{S_1} = \frac{[(1 + \Delta T)^n - 1]}{\Delta T} T^{n-1}. \quad (3)$$

由式(3)可知,在薄膜响应条件一定的情况下,灵敏度增益系数取决于层数 n 和膜片初始透射率 T 。由于 $T < 1$,因此存在最优 n 值使增益系数 E_n 取到最大。

4 实验结果及分析

4.1 敏感材料表征

采用 UV-Vis 分光光度计(Lambda 35, Perkin-Elmer)对合成的金种颗粒、金立方颗粒以及 Au-Pd 纳米颗粒溶液进行了表征,结果如图 2 所示。在 400~900 nm 的可见光波段内,金种颗粒溶液没有出现明显的共振峰。加入生长液后制备得到的 40 nm 立方金颗粒溶液由于等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)效应,在 535 nm 波长处出现了特征峰,与已有文献记载一致。在 Pd 壳层形成后,金纳米的 SPR 效应受到抑制,溶液的共振峰出现一定展宽,并且峰强显著减弱。

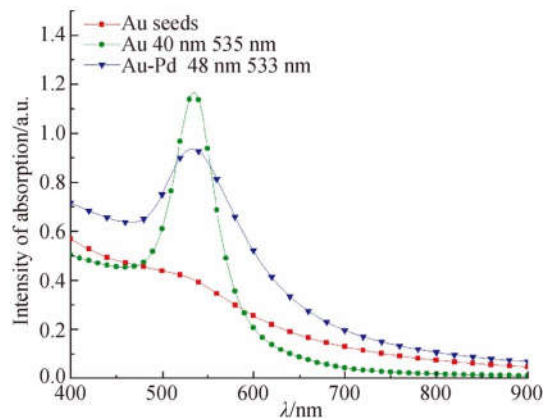
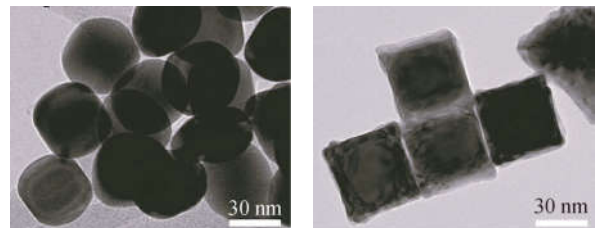


图 2 纳米颗粒溶液紫外/可见光吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet/visible absorption spectra of synthesized NPs solution

为观察纳米颗粒的尺寸及形貌,采用场发射透射电镜(JEM-2100F, JEOL)对制备的纳米颗粒进行表征分析,如图 3 所示。



(a)金纳米颗粒 (b) Au-Pd 核壳纳米颗粒
(a) 40 nm Au cores (b) 48 nm Au-Pd core shell nanoparticles

图 3 纳米颗粒透射电镜表征图像

Fig. 3 TEM images of nanoparticles

透射电镜测试结果表明,合成的金颗粒为类立方体形貌,粒径约为 40 nm。由抗坏血酸还原的氯钯酸溶液中 Pd^{2+} 离子在金颗粒表面形成了均匀包覆的壳层。合成的 Au-Pd 核壳纳米颗粒为立方体形貌,粒径约为 48 nm, Pd 壳层厚度约为 4 nm。

离心沉积的 Au-Pd 纳米颗粒薄膜采用扫描电镜(NanoLabG3CX, ThermoFisher)表征,薄膜微观形貌如图 4 所示。

扫描电镜显微图像表明,纳米颗粒在熔融石英基片表面形成了分布均匀的非连续膜,其中有部分颗粒由于溶剂的表面张力作用聚集形成孤岛状结构,薄膜覆盖率约为 8.5%。

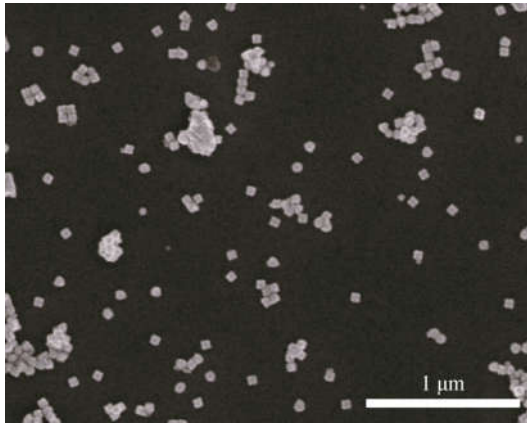


图 4 纳米颗粒薄膜扫描电镜显微图像

Fig. 4 SEM image of centrifugal deposited nanoparticle film

4.2 传感器通氢响应测试

采用本文搭建的光纤氢气传感系统,在气室内安装单片 Au-Pd 纳米颗粒氢敏薄膜,通入 4% 浓度氢气(载气为氮气)作为测试气体,以空气为恢复气体,多次循环测试薄膜的氢气响应特性,测试曲线如图 5 所示。可以看到,由于钯壳层与氢气反应后的折射率改变,薄膜透射率增强,透射信号强度升高;在通入空气后,壳层内的氢原子析出,薄膜透射率恢复,信号回到原点。由于传感器是基于光强调制的透射式传感器,输出信号受光源波动影响。图 5 中,重复测量的信号零点和响应饱和点出现了 ± 0.5 mV 的波动,但是二者均

为同方向的平移。实际的信号响应幅值波动约为 $\pm 2\%$ 。在 4% 的氢气浓度下,本文制备的单片纳米颗粒薄膜的响应幅值为 11 mV,响应时间小于 3 s,恢复时间约为 25 s。在多次循环测试下传感器的响应重复性好,响应特性保持稳定,零点漂移小于 1 mV。

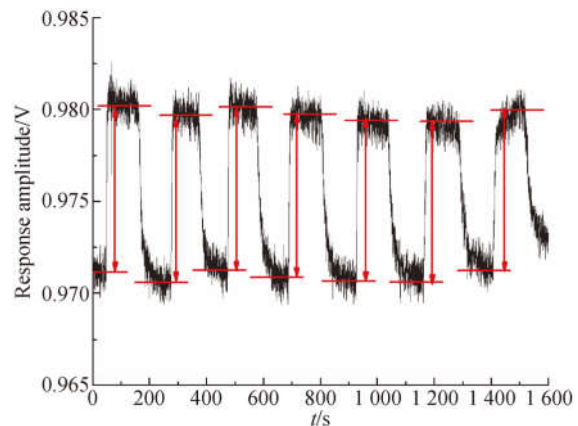


图 5 单片纳米颗粒膜在 4% 氢气浓度下的循环响应测试曲线

Fig. 5 Multi-cycle response curve of single film with hydrogen concentration of 4%

如图 6 所示,将同一批次制备的多片纳米颗粒氢敏膜安装到气室中形成敏感膜阵列,分别测试在 1~4 层纳米颗粒膜调制下,传感器对不同浓度氢气的响应特性。

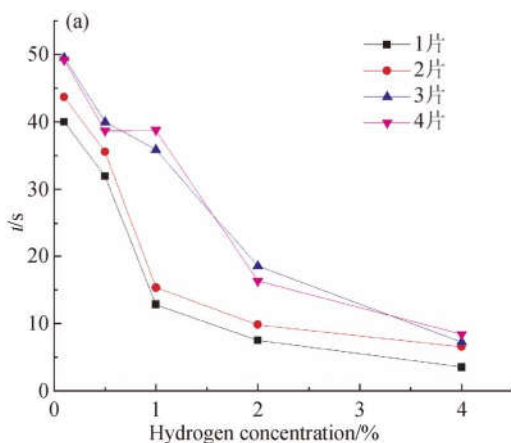
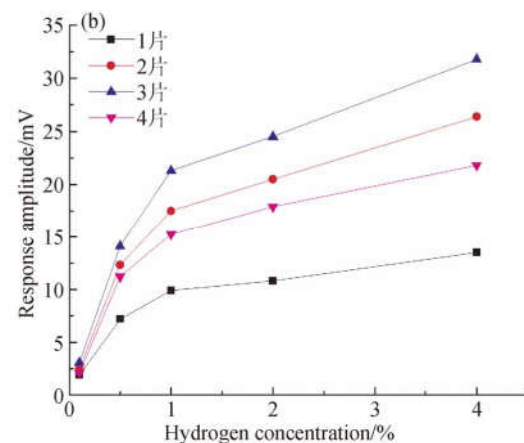


图 6 搭载 1~4 层纳米颗粒膜传感器在不同氢气浓度下的响应时间及响应幅值

Fig. 6 Response of sensor with 1-4 layer nanoparticle film under different hydrogen concentrations



由图 6 可见,具有不同片数膜层的传感器在不同氢气浓度测试中表现出一致的响应趋势。由

于 Pd 壳层与氢气间的反应由环境中的氢分压驱动,随着环境氢气浓度的升高,更多氢分子吸附于

壳层表面, 离解后扩散进入 Pd 晶格的氢原子增多, 同时这一过程的速度加快, 最终表现为传感器的响应时间下降, 响应幅值上升。

在图 6(a)中, 多层膜叠加下传感器的响应时间略有上升, 其中对 4% 浓度氢气的响应时间由 1 片膜时的小于 3 s 增大到 4 片膜时的 7 s, 在低浓度氢气测试下的响应速度变化更明显。导致这一现象的原因可能是氢气在气室中均匀扩散需要一定时间, 在有多层膜阵列阻挡的条件下, 氢气扩散与所有薄膜反应达到饱和的时间将有所延长。

图 6(b)显示出多片膜阵列下由于参与调制光信号的敏感物质增加, 传感器的响应信号有大幅提升。对 4% 浓度氢气的响应幅值在单层膜下为 11 mV, 在提高到 3 层膜时响应最大达到 30 mV。由响应曲线可知, 单层膜对 4% 浓度氢气的响应值变化量即 ΔT 约为 3.5%, 可求得本文制备的纳米颗粒膜的透射率约为 70%。由式

(3)分析可知, 当继续提高敏感膜层数到 4 层时, 因受到薄膜透射率的限制, 传感器响应值反而下降。因此对于本研究中制备的纳米颗粒膜, 最优层数为 3 层。

分析图 6 中的传感器响应数据, 依据式(2)和式(3)可以分别计算得到, 不同氢气浓度下具有 1~4 层敏感膜的传感器灵敏度 S_n 及灵敏度增益系数 E_n , 结果如图 7 所示。

图 7(a)表明, 由于纳米颗粒中 Pd 壳层的厚度仅为 4 nm, 并且纳米颗粒比表面积显著小于连续膜材料, 因此传感器在氢气浓度达到 4% 附近时趋向于饱和, 灵敏度 S_n 下降。由图 6 可见传感器的响应在 1% 浓度氢气下出现拐点, 继续增加氢气浓度响应趋于饱和, 反映到传感器灵敏度指标上就会出现显著降低。在图 7(b)中传感器灵敏度增益系数在 2% 氢气浓度条件下达到最大 2.7 倍, 在 2 层或 4 层膜下的增益系数仅为 1.7 倍左右。

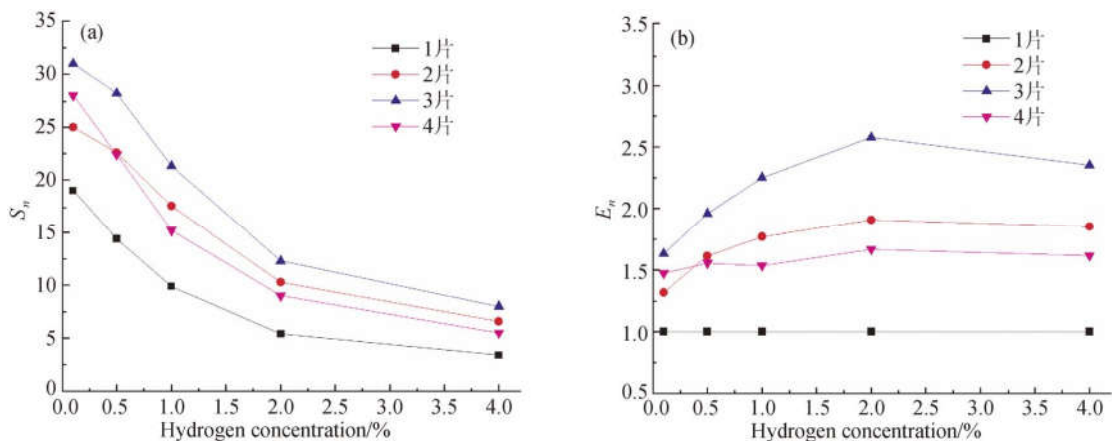


图 7 搭载 1~4 层纳米颗粒膜传感器在不同氢气浓度下的灵敏度及灵敏度增益系数

Fig. 7 Sensitivity and sensitivity gain coefficient of sensor with 1-4 layer nanoparticle film under different hydrogen concentrations

5 结 论

本文采用水相合成及离心成膜方法制备了 48 nm 粒径 Au-Pd 纳米颗粒非连续薄膜, 通过表征不同厚度膜在不同氢气浓度条件下的响应特性, 实验证明了该敏感膜具有优良的氢敏响应性能。对 4% 浓度氢气的响应时间小于 3 s, 且在循环测试中显示了良好的重复性和稳定性。通过搭建的透射式传感测试平台, 验证了多层膜阵列可以有效提高传感器灵敏度。根据模型分析及实验

结果, 针对本文中制备的氢敏膜, 3 层阵列为传感器增敏最优值, 在 0.1%~4% 浓度氢气范围内可增敏 1.5~2.7 倍。多层透射增敏方法可以在保证传感器响应速度的同时对传感器响应幅值进行有效增敏。通过增加参比光路可以一定程度消除光源波动对测量信号的影响, 同时增加滤波电路提高信噪比可以抑制由光电元件带来的信号噪声, 提高测量精度。进一步改进敏感膜的透射率, 提高传感膜层数有助于实现响应快速和灵敏度更高的光纤氢气传感器。

参考文献:

- [1] JAVAHIRALY N. Review on hydrogen leak detection: comparison between fiber optic sensors based on different designs with palladium [J]. *Optical Engineering*, 2015, 54(3): 30901.
- [2] 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. (in Chinese)
- [3] GREMAUD R, GONZALEZ-SILVEIRA M, PIVAK Y, *et al.*. Hydrogenography of PdH_x thin films; Influence of H-induced stress relaxation processes [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(4): 1209-1219.
- [4] 李艳莉, 周祖德, 刘繁. 多层透射式光纤氢气传感器的氢敏光谱特性 [J]. *光子学报*, 2016, 27(9): 908-913.
LI Y L, ZHOU Z D, LIU Y. The hydrogen-sensitive spectral characteristics of multi-layer transmission optical fiber hydrogen sensor [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2016, 27(9): 908-913. (in Chinese)
- [5] MONZÓN-HERNÁNDEZ D, LUNA-MORENO D, MARTÍNEZ-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.
- [6] 方杨. 镀钯银合金薄膜的长周期光纤光栅的氢气传感特性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
YANG F. *An Investigation of the Hydrogen Sensor by the Use of LPG Coated with a Thin Pd-Ag Film* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012. (in Chinese)
- [7] SONG H, CHEN Y, ZHANG G, *et al.*. Optical fiber hydrogen sensor based on an annealing-stimulated Pd-Y thin film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 216: 11-16.
- [8] FAVIER F. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays [J]. *Science*, 2001, 293(5538): 2227-2231.
- [9] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.*. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652-655.
- [10] ZENG X Q, LATIMER M L, XIAO Z L, *et al.*. Hydrogen gas sensing with networks of ultrasmall palladium nanowires formed on filtration membranes [J]. *Nano letters*, 2011, 11(1): 262-268.
- [11] IBAÑEZ F J, ZAMBORINI F P. Reactivity of hydrogen with solid-state films of alkylamine- and tetraoctylammonium bromide-stabilized Pd, PdAg, and PdAu nanoparticles for sensing and catalysis applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(2): 622-633.
- [12] SUN Y, WANG H H H, XIA M. Single-walled carbon nanotubes modified with Pd nanoparticles: unique building blocks for high-performance, flexible hydrogen sensors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(4): 1250-1259.
- [13] YU Z, JIN L, SUN L, *et al.*. Highly sensitive fiber taper interferometric hydrogen sensors [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2016, 8(1): 1-9.
- [14] 代吉祥, 杨明红, 程芸, 等. 基于 WO₃-Pd 复合膜的 D 型光纤光栅氢气传感器 [J]. *光子学报*, 2011, 40(7): 1003-1006.
DAI J X, YANG M H, CHENG Y, *et al.*. D-shape optical fiber hydrogen sensor based on WO₃-Pd composite film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, 40(7): 1003-1006. (in Chinese)
- [15] ZHOU X, DAI Y, 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.
- [16] DAI J, YANG M, 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.
- [17] SIRBULY D J, LÉTANT S E, RATTO T V. Hydrogen sensing with subwavelength optical waveguides via porous silsesquioxane-palladium nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(24): 4724-4727.
- [18] MONZÓN-HERNÁNDEZ D, LUNA-MORENO D, ESCOBAR D M, *et al.*. Optical microfibers decorated with PdAu nanoparticles for fast hydrogen sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 151(1): 219-222.

作者简介:



穆青青(1987—),女,河南许昌人,硕士,工程师,2013年于华中科技大学获得硕士学位,主要从事变电设备巡检、电能计量仪器仪表的研究。E-mail: muqingqing@sgepri. sgcc. com. cn



刘晓波(1983—),男,山西朔州人,硕士,工程师,2009年于武汉科技大学获得硕士学位,主要从事光学传感器、SF₆分解产物气体检测方面的研究。E-mail: liuxiaobo@sgepri. sgcc. com. cn