

光纤氢传感技术的研究现状及其应用前景

杜善义¹, 张晓晶¹, 陈吉安², 武湛君¹, 张博明¹

(1. 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001; 2. 上海交通大学微纳米科学技术研究所, 上海 200030)

摘 要: 分析了光纤氢传感技术发展的现状和特点, 比较了几种典型光纤氢传感器的结构和工作原理。指出了光纤氢传感技术是测量易爆环境下氢气浓度的有效方法, 并对光纤氢传感技术的应用前景和有待解决的问题进行了讨论。

关键词: 光纤传感器; 氢传感器; 气体检测; 钯膜

中图分类号: V416.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-1328(2004)04-0466-07

0 引言

随着航空航天技术的发展, 飞行器开始用液氢作为发动机的主要燃料^[1]。与用一般的喷气燃料相比, 以液体氢为燃料的火箭发动机推重比大。然而液氢易于气化, 极度易燃、易爆, 如果氢在空气中所占原子数量的比例达到 4%, 则有可能引起爆炸事故, 所以, 防止氢的泄漏至关重要。目前, 已有多种固态氢传感器用于测量氢浓度, 固态氢传感器不但方便易用, 而且感知氢能力高, 但它主要应用于较低氢浓度的探测, 因为在氢浓度高的环境下, 电信号有可能引起火花, 从而引发爆炸。现有的探测系统是在飞行器的多个位置安放聚四氟乙烯传送管, 利用质谱仪分析传送管中的采样气体。这一系统不仅复杂笨重, 成本高, 还不能够确定泄漏位置。同这些技术相比, 光纤氢传感器不论是传感器还是信号处理单元, 采用的都是光信号, 更适合应用于飞行器燃料贮箱这样工作条件恶劣的环境中。

光纤氢传感技术是在 1984 年由美国 Sandia 国家实验室的 Butler 和 Ginley 教授开始研究的, 随后美国国家航空航天局、波音公司、马里兰大学、DCH Technologies, 华盛顿大学, 华盛顿天主教大学, 加拿大多伦多大学, 法国的信号与仪器处理实验室, 澳大利亚的新南威尔士大学等都开展了此项技术的研究, 在仪器研制和应用方面取得了很大进步, 但到目前为止, 已经商品化的产品还不多。相比之下, 我国对此技术的研究比较少, 哈尔滨工业大学、上海交通大学和华中科技大学对此进行了相关研究。

1 光纤氢传感器的性能和特点

与其他类型的传感器相比, 光纤氢传感器具有许多独特的优点:

- 1) 体积小, 重量轻, 安装简单, 成本低;
- 2) 可以确定泄漏位置: 多个传感器组成的光纤网络可准确地探测到泄露位置;
- 3) 灵敏度高, 响应时间短;
- 4) 固有安全性高: 光纤系统不受电磁场干扰, 能避免产生火花, 对被测环境干扰小, 这不仅能够提高系统的安全度, 而且可以减少维护成本, 增加使用的可靠度;
- 5) 稳定性好: 光纤材料在高温、高压、低温和强腐蚀等恶劣环境下性能稳定。

2 光纤氢传感器分类及其基本原理

由于金属钯对于氢的溶解度和选择性高, 所以大部分传感器结构都采用钯或钯合金薄膜作为敏感材料。光纤氢传感技术就是指通过光纤技术测量薄膜的透射率、折射率等物理性能的改变来监测氢浓度的变化。由于光纤检测技术不同, 就出现了几种不同类型的传感器, 这里作一下介绍。

2.1 干涉型光纤传感器

常见的干涉型光纤传感器有两种类型。

如图 1(a) 所示, Fahari 在传感光纤一侧粘贴直径为 0.5mm 的钯导线, 同时, 为提高信号水平, 在两根光纤的端部均涂覆一层银薄膜, 通过改进的 Michelson 干涉仪来探测传感光纤的相移。此传感器

可探测的氢浓度为 20~ 200Pa^[2]。

如图 1(b) 所示, Butler 在传感光纤外电镀钼膜, 钼膜遇氢时产生的体积膨胀拉伸光纤, 改变光程长

度, 使传输光的相位发生变化, 由 Mach-Zehnder 干涉仪测量干涉场的光强度。光强的变化量依赖于氢浓度, 可探测的氢浓度为 0. 002~ 2000 Pa^[3]。

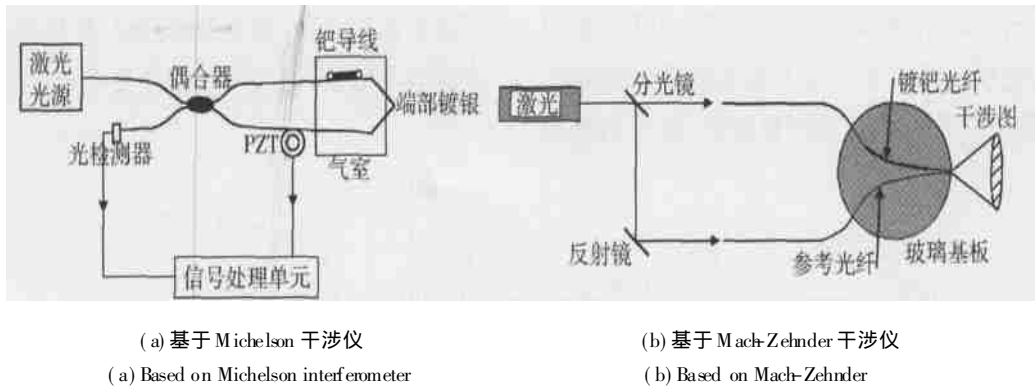


图 1 涉型光纤氢传感器示意图

Fig. 1 Sketch of fiber optic interferometer hydrogen sensor

此种类型的传感器可重复使用性好, 连续使用的积累误差小, 响应的上升和下降时间短。但传感器结构比较复杂, 没有复用能力。

2. 2 微反射镜型光纤传感器

Butler^[4]所做微反射镜型传感器, 如图 2, LED 光

源发出的光经耦合器一端进入, 到达传感头后反射, 再经耦合器进入光检测器。沉积在多模光纤端部的钼薄膜吸收氢气后, 薄膜的反射率发生变化, 反射率减小的程度取决于氢浓度。

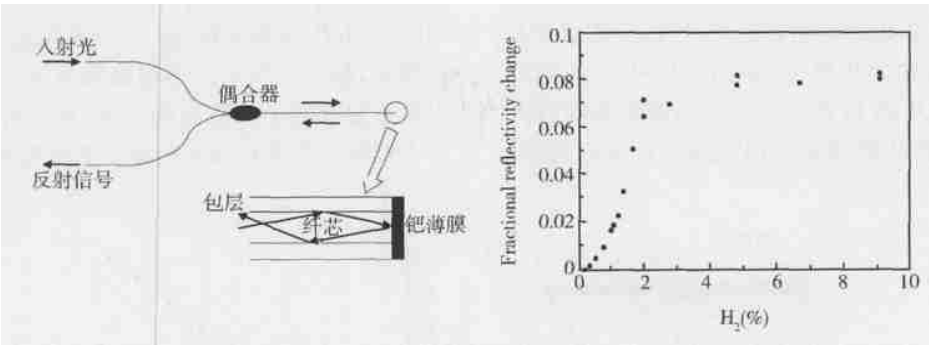


图 2 微反射镜型光纤传感器结构及其响应示意图

Fig. 2 Sketch and response of Micro-mirror optical fiber hydrogen sensor

A. A. Kazemi 测试了微镜传感器在- 18℃~ + 122℃内的响应性能, 温度低时响应时间长, 氢浓度低于 1% 时响应变化明显; 另外, 他还利用光开关和驱动器/ 接收器网络实现了微镜氢传感器的多路复用功能^[5]。

X. Bevenot^[6]测试了微镜传感器在- 196℃~ + 23℃内的响应性能, 响应时间与相态、温度及氢浓度有关。对于给定氢浓度, 提高温度可使传感器始终工作在 α 相, 从而缩短响应时间。

Chuck Jung^[7]等人在光纤尾端镀上钼膜或钼合

金膜, 形成薄膜标准具。钼膜标准具可重复测量低浓度的氢或一次性地测量高浓度的氢; 而钼合金膜标准具可重复测量高浓度的氢。

这种传感器的结构和制造工艺简单, 只需在多模光纤端部蒸镀钼薄膜; 成本低; 使用方便; 相对其他类型传感器而言, 发展比较完善。但它只适合于点式测量, 必须要借助于光开关才能实现传感器的重复路由与寻址, 复用能力受到限制; 而且这种传感器的响应灵敏度与响应时间互相干扰, 无法实现独立优化。

2.3 消逝波光纤传感器

Tabib- Azar 在多模裸光纤外沉积一层厚为 10 ~ 20nm 的钯膜。光波导在纤芯表面激发的消逝场的强度随着距纤芯的距离呈指数衰减, 由于钯膜的存在, 消逝场被改变, 光强随氢气浓度的增加而增加。在室温环境下可探测 0.2~ 0.6% 浓度范围内的

氢气, 响应时间为 20~ 30 秒^[8]。

J. Villatoro 开发的基于消逝波吸收量变化的镀钯单模锥形光纤传感器, 如图 3 所示。此传感器不受偏振影响, 可以通过锥形直径、作用长度和光波长来调节灵敏度, 由传输量的变化可知氢浓度^[9]。

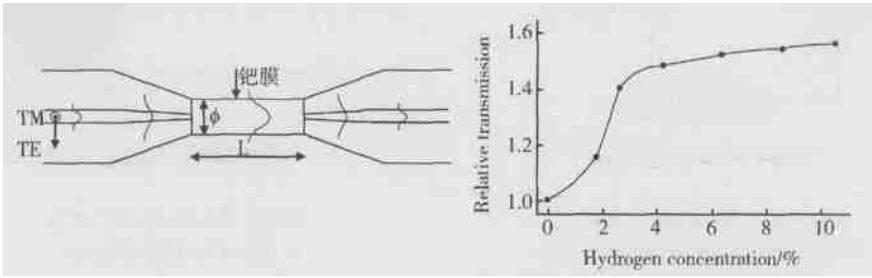


图 3 镀钯单模传感器结构及其响应示意图

Fig. 3 Sketch and response of hydrogen sensor using circular Pd coated single mode tapered Fiber

与前述传感器相比, 此传感器具有如下几个优点: 1) 可通过调整钯膜厚度和长度, 实现灵敏度和响应时间的独立优化; 2) 可通过 OTDR 实现分布式传感; 3) 使用温度范围宽, 可从- 40℃到 200℃。缺点是只适合探测低浓度的氢。

以通过催化剂的数量轻易地控制传感器的特性; 另一个优点是可实现沿光纤的空间分布测量。缺点是对制造工艺的要求很高。

2.4 表面等离子体共振 (SPR) 传感器

表面等离子体共振 (SPR) 的方法可以在提高消逝波传感器灵敏度的同时又不增加传感段长度。Chadwich^[11] 用钯或钯/镍合金薄膜制作的 SPR 氢传感器, 如图 4 所示。薄膜吸氢后光学性能的变化引起表面等离子波向量的改变, 反射光强度急剧下降。此种传感器可探测的最低氢浓度为 0.5%。

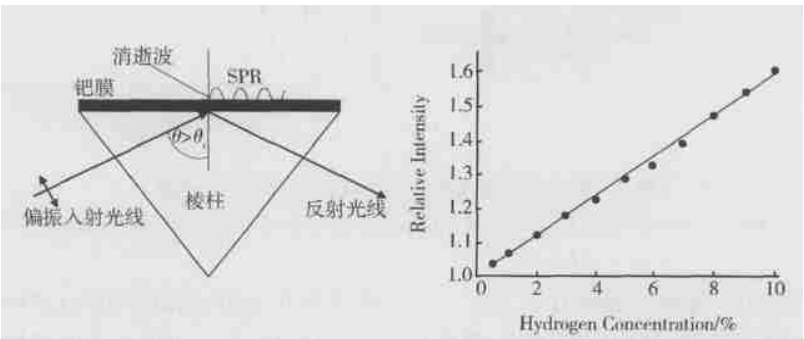


图 4 表面等离子体共振传感器结构及其响应示意图

Fig. 4 Sketch and response of optical fiber hydrogen sensor based on SPR

D. K. Berson^[12] 等人利用 Pd 和 WO₃ 薄膜形成的 SPR, 制作了易于携带的光纤氢传感器, 缺点是响应时间慢, 不能满足安全预警的要求。虽然 SPR 方法可以提高敏感性和响应时间, 但 WO₃ 薄膜表面的水汽不仅容易引起乱显示, 而且阻碍了氧在 WO₃ 薄膜表面的迁移, 使吸放氢过程变得不可逆, 同时增加

响应时间。

2.5 集成光波导氢传感器

Bearzotti 利用镀钯膜的单模铌酸锂波导管组成 Mach-Zehnder 干涉仪, 如图 5 所示^[13]。钯膜吸氢时折射指数改变, 引起波导管中传导光的相变, 由输出端光强的变化可知相变。

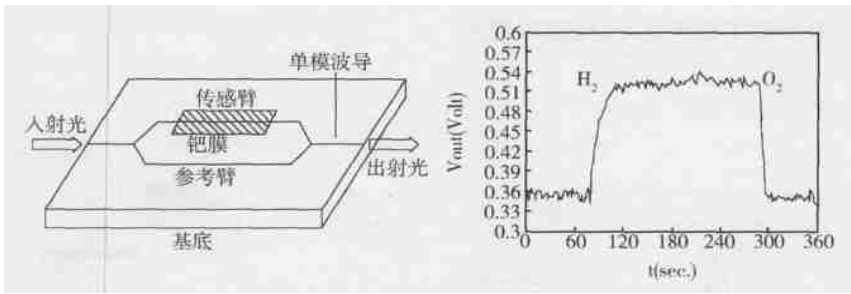


图 5 基于 Mach-Zehnder 干涉仪的波导型传感器结构及其响应示意图

Fig. 5 Sketch and response of waveguide hydrogen sensor based on Mach-Zehnder interferometer

另一种光波导型氢传感器是在铌酸锂波导对的一支镀钯和 WO_3 作为传感层, 传播光通过消逝波与 Pd/WO_3 叠层相互作用, 有氢气存在时, WO_3 层的吸收常数增加, 沿传感臂的透射强度减小, 比较传感臂与参考臂的光强, 就可探测氢浓度^[14]。

Hugon^[15] 开发了一种基于 SPR 的波导型传感

器, 结构如图 6 所示。镀在单模带状波导表面上的钯膜有两个作用: 一是作为光化学传感器; 二是作为表面离子波(SPW)的支撑。氢浓度变化使钯膜中氢含量变化, 导波模式和 SPW 间的相互作用受到影响, 引起导波衰减的变化, 可探测的氢浓度为 4%。

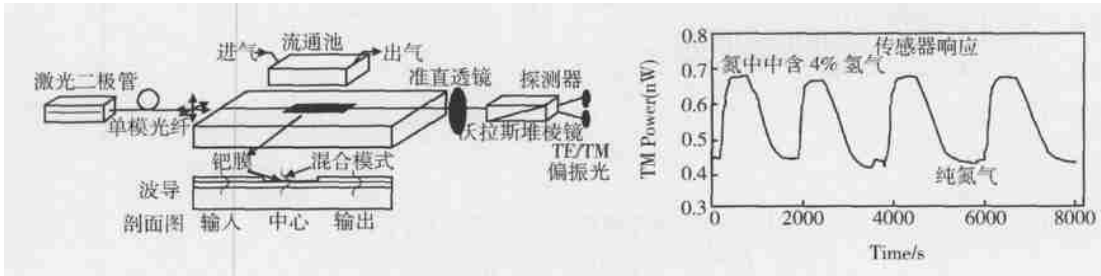


图 6 基于 SPR 的集成氢传感器示意图及传感器的响应

Fig. 6 Sketch and response of waveguide hydrogen sensor based on SPR

此种传感器的优点是灵敏度高, 信息准确, 体积小, 可大批量生产。最大的缺点是很难实现单模光纤和波导的有效、低损耗的连接。

2.6 基于直接透射/反射测量的传感器

检测氢传感器比较简单的方法是直接测量钯膜的透射和反射数据。Mandelis^[16] 和 ChinHua Wan^[17] 制作过这种类型的传感器, 结构如图 7 所示。钯膜遇氢气时, 透射增加而反射降低。就透射模式而言, 钯膜厚度在 10~ 20nm 范围内, 性能最佳, 即输出强度和敏感性均较高。当钯膜厚度超过 45nm 时, 钯膜就不透明了, 只能使用反射模式。钯膜厚度相同时, 透射模式比反射模式敏感, 因为透射率受反射率和膜厚度方向上光衰减的双重影响。可探测的氢浓度范围为 0.2% ~ 100%。相比而言, 采用 PVDF 聚合物膜作底层要比玻璃底层好, 因为 PVDF 与钯膜间的相容性更好, 可以避免钯膜遇高浓度氢时产生的起泡现象。

A. Chtanov^[18] 等人采用了 $\text{MgF}_2/\text{Pd}/\text{Au}/\text{SiO}_2$ 多膜结构, 利用不同薄膜光透射特性间的差异消除了单层膜传感器存在的杂散效应及读数时的漂移和错误。

2.7 FBG 光栅型氢传感器

Sutapun^[19] 所做传感器由镀钯膜的 FBG 组成, 如图 8 所示。钯膜吸收氢气后体积会膨胀, 由此产生的应力将拉伸光纤, 改变了光栅的布拉格波长, 因此通过监测 FBG 反射谱和透射谱波长的变化就可以确定薄膜由于吸收氢气后所产生的应力, 从而推断出氢气的浓度。

Peng^[20] 及其同事研究了在 FBG 上电镀钯膜和在 FBG 外套钯管的方法所制作的传感器性能。讨论了热处理和吹扫气体对传感器响应性能的影响。

此种传感器最大的优点是内在的自参考能力和在一根光纤上实现多路复用的能力。

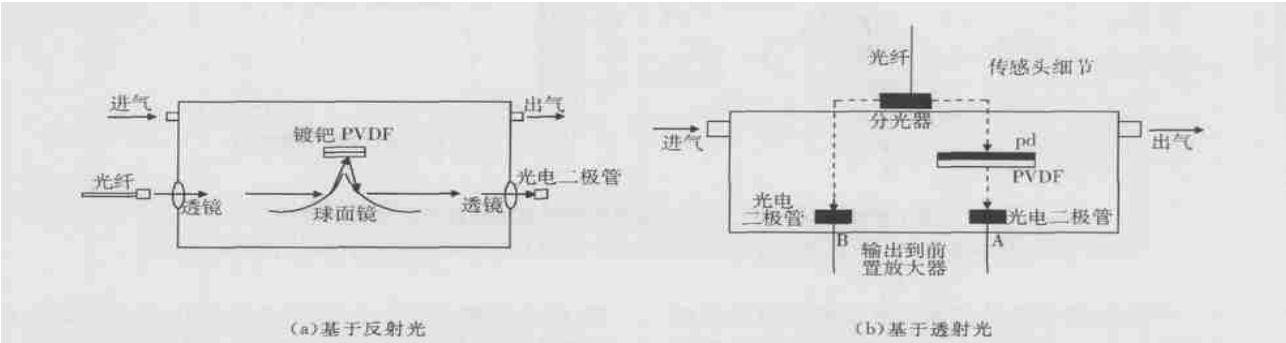


图 7 基于直接透射/ 反射测量的传感器

Fig. 7 Sketch of hydrogen sensor based on direct optical transmission and reflection method

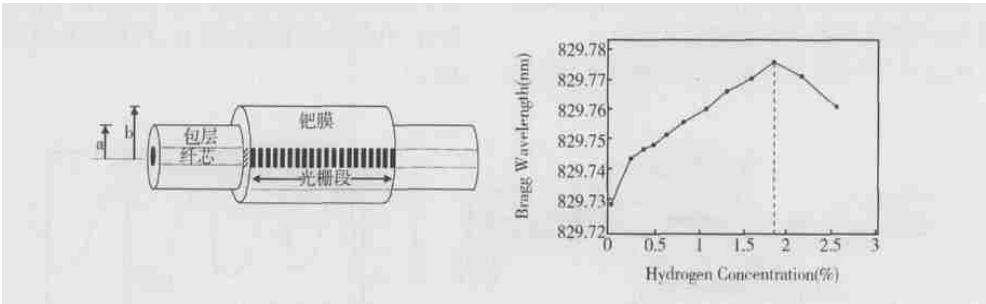


图 8 FBG 氢传感器结构示意图及试验结果

Fig. 8 Sketch and response of FBG hydrogen sensor

3 光纤氢传感器的应用前景

目前为上, 发展最好的是微反射镜型和 FBG 光栅型氢传感器。两种传感器共同的优点是结构简单, 成本低, 方便易用。相比而言, FBG 型传感器具有更大的优点, 它能够在 一根光纤上实现多路复用功能, 监测大面积的泄漏; 而微镜型传感器要实现复用功能, 必须要借助于光开关和多路复用器, 利用多根光纤组成网络才能完成。因此, FBG 光纤光栅型传感器更具有发展前景。

氢传感器主要应用在使用和制造氢气的工厂中探测氢泄漏, 但低成本、低维护传感器的发展和燃料电池技术的完善又为氢传感器的应用创造了新市场。例如在火箭推进工业和空间探测领域, 在航天飞行器的组装、试验和发射过程中探测氢泄漏, 能够减少组装的操作费用, 维持氢传送系统的正常运行。微镜型光纤传感器已被应用在欧洲火箭 ARIANE V 的低温发动机上探测氢泄漏。NASA 的 Langley 研究中心与 Sanders 公司合作完成了单模分布式 FBG 传感器在 X-33 可重复使用低温液氢贮箱上的布设, 监

测应变和氢浓度。光纤氢传感技术还有许多潜在的应用领域, 下面举几例说明。以氢为动力的船舶用发动机、燃气轮机; 采用燃料电池的车辆不仅需要传感器探测氢气的泄漏以防引起爆炸, 而且需要检测废气, 以便系统能够维持燃料电池内氢氧的最佳混合比例; 氢气被称为变压器的特征故障气体, 通过检测氢浓度可以进行变压器的早期故障诊断; 在氨、甲醇制造过程中, 石油产品直接脱硫过程中, 及其他使用高压氢的石化产品的应用领域中, 探测氢泄漏。

4 结语

本文概述了光纤氢传感器的主要研究进展, 对已有的研究成果进行了讨论和评述, 可以看出, 光纤氢传感器与其他传感器相比, 具有明显的优点, 应用潜力很大; 另一方面, 已经商品化的光纤氢传感器还不多, 今后的目光应转向氢传感器的实用化上。将来的工作方向应该侧重于以下二个方面: 1) 提高镀层的沉积技术和表面处理技术, 避免钯膜遇到高浓度氢时的起泡和脱层现象, 以更好地实现可重复性和长期稳定性; 2) 研究环境影响, 如温度和湿度, 对

传感特性的干扰。

参考文献:

- [1] 张国舟, 童晓艳, 梁国柱, 马彬, 程显辰. 液体火箭发动机气动谐振点火技术的研究[J]. 宇航学报. 2001, 22(4): 81-84
Zhang Guo-zhou, Tong Xiao-yan, Liang Guo-zhu, Ma Bin, Cheng Xian-chen. Investigation on Gas Dynamic Resonance Ignition Technology for Liquid Propellant Rocket Engine. J. Of Astronautics, 2001, 22(4): 81-84
- [2] Farahi F, Leilabady P A, Jones J D and Jackson D A. Fibre Optic Interferometer Hydrogen Sensor. 4th International conference on Optical Fiber Sensors (OFS), Tokyo, 1986: 127-130
- [3] Butler M A and Ginley D S. Hydrogen Sensing with Palladium-coated Optical Fibers. J. Appl. Phys., 1988, 64: 3706-3711
- [4] Butler M A. Micromirror Optical-fiber Hydrogen Sensors. Sensors and Actuators B 1994, 22: 155-163
- [5] Kazemi A A. Fiber Optic Hydrogen Detection System. SPIE, 1999, 3860: 507-515
- [6] Bevenot X, Trouillet A, Veillas C, Gagnaire H and Clement M. Hydrogen Leak Detection Using an Optical Fiber Sensor for Aerospace Applications. Sensors and Actuators B 2000, 67: 57-67
- [7] Chuck Jung, Elric S and David M. Fiber Optic Hydrogen Sensor. SPIE, 1998, 3489: 9-15
- [8] Massood T A, Sutapun B, Petrick R and Kazemi A. Highly Sensitive Hydrogen Sensors Using Palladium Coated Fiber Optics with Exposed Cores and Evanescent Field Interactions. Sensors and Actuators B 1999, 56: 158-163
- [9] Villatoro J. Highly Sensitive Optical Hydrogen Sensor Using Circular Pd-coated Single Mode Tapered Fiber. Electronics Letters, 2001, 37(16): 1011-1012
- [10] Sekinotont S. A fiber-optic Evanescent-wave Hydrogen Gas Sensor Using Palladium Supported Tungsten Oxide. Sensors and Actuators B 2000, 66: 142-145
- [11] Chadwich B, Tann J, Brungs M and Gal M. Enhanced Optical Detection of Hydrogen Using the Excitation of Surface Plasmons in Palladium. Appl. Surface Sci., 1993, 68: 135-138
- [12] Benson D K, Tracy C E, Hishmeh G A, Ciszek P E, Lee S H and Haberman D P. Low-cost, Fiber-optic Hydrogen Gas Detector Using Guided-wave, Surface Plasmon Resonance in Chemochromic Thin Films. SPIE, 1998, 3535: 185-202
- [13] Bearzotti A, Caliendo C and Verona E. Integrated Optic Sensor for the Detection of H₂ Concentrations. Sensors and Actuators B, 1992, 7: 685-688
- [14] Nishizawa K, Sudo E, Yoshida M and Yamasaki T. High Sensitivity Waveguide-type Hydrogen Sensor. 4th International conference on Optical Fiber Sensors (OFS), Tokyo, 1986: 131-134
- [15] Olivier H. An Integrated Optic Hydrogen Sensor Based on SPR of Palladium. Sensors and Actuators B, 2001, 74: 168-172
- [16] Mandelis A and Garcia J A. Pd/PVDF Thin Film Hydrogen Sensor Based on Laser-amplitude Modulated Optical-transmittance: Dependence on H₂ Concentration Device Physics. Sensors and Actuators B, 1998, 49: 258-267
- [17] Wan C, Mandelis A and Garcia J A. Physical Mechanism of Reflectance Inversion in Hydrogen Gas Sensor with Pd/PVDF Structures. Sensors and Actuators B, 2001, 73: 100-105
- [18] Chtanov A and Gal M. Differential Optical Detection of Hydrogen Gas in the Atmosphere. Sensors and Actuators B, 2001, 79: 196-199
- [19] Boonsong S, Massood T A and Alex K. Pd-coated Elastooptic Fiber Optic Bragg Grating Sensors for Multiplexed Hydrogen Sensing. Sensors and Actuators B, 1999, 60: 27-34
- [20] Peng Y T, Tang Y and Sirkis J S. The Characterization of Hydrogen Sensors Based on Palladium Electroplated Fiber Bragg Grating (FBG). SPIE, 1999, 3670: 42-53



作者简介: 杜善义(1938), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 国际复合材料委员会执委, 中国复合材料学会副理事长; 飞行器结构力学专业, 目前主要从事复合材料、固体力学、航天结构、智能材料系统与结构等领域的研究。

通信地址: 哈尔滨工业大学复合材料研究所(150001)

电话: 0451-86412259

Investigation on Status and Prospective Application of Fiber Optic Hydrogen Sensing Technology

DU Shan-yi¹, ZHANG Xiao-jing¹, CHEN Ji-an², WU Zhan-jun¹, ZHANG Bo-ming¹

(1. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

(2. Research Institute of Micro/ Nano Science and Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200030, China)

Abstract: The research status of fiber optic hydrogen sensing technology was investigated. The structures and principles of several types of sensors were compared and their performance was analyzed. It shows that fiber optic hydrogen sensors are effective methods to detect hydrogen content within explosive environment. Finally some opinions of the authors about the future development and the prospective application are presented.

Key words: fiber optic sensor; Hydrogen sensor; Gas detection; Palladium film

(上接第 461 页)

The Mode and Application of An Formulation Environment for Multidisciplinary Design

GU Liang-xian, GONG Chun-lin

(College of Astronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Recently, significant research has been conducted into the development of design environments, in which complex multidisciplinary design problems can be solved. Some design environments developed carry weight on different aspects. This article represents the characteristics of another design environment——MDOF (Multidisciplinary Design Optimization Framework) which was developed by authors. In MDOF, designer can utilize legacy codes and proprietary codes without modifying. With hierarchical and thread managing mode, MDOF supports many multidisciplinary optimization architecture, such as CO, CSSO, MDF, etc. Additionally, distributed and parallel computational architectures can also be supported. Center Database Manage System (CDMS) in MDOF make designer access data information and monitor the execution process conveniently. In the end of this article, by integrating a rocket design problem in MDOF, the efficiency of MDOF was confirmed.

Key words: Multidisciplinary design; Design environment; Formulation