

氢气传感器的研究及应用进展

晏萌, 杨勇*

(西北工业大学材料学院, 润滑与密封材料研究中心, 陕西 西安 710072)

摘要: 发展氢能产业对于构建清洁低碳、安全高效的现代能源体系和实现“双碳”目标有着重要意义,但是氢气易燃易爆的特性带来了较大的安全隐患;因此,开发氢气即时高效检测技术具有重要意义。针对近年来氢气传感器及其技术的发展情况,本文探讨了电阻传感器、电化学传感器、催化传感器、光学传感器、机械传感器和声学传感器等氢气传感器的研究进展。围绕氢气传感器在灵敏度、选择性、响应时间和稳定性方面的问题,重点分析了贵金属钯、铂、过渡金属氧化物、还原氧化石墨烯等传感器材料的性能特点和氢气传感技术存在的挑战,指出未来的研究方向主要有氢敏材料结构纳米化设计、多功能传感微型化设计、低成本规模化的绿色制造、氢气传感器智能化设计等。

关键词: 氢气传感器; 氢敏材料; 灵敏度; 选择性; 响应时间

中图分类号: TK91; TQ116.2

文献标志码: A

文章微信二维码:



文章编号: 1673-159X(2025)01-0075-17

doi:10.12198/j.issn.1673-159X.5725

Research and Application Progress of Hydrogen Sensors

YAN Meng, YANG Yong*

(Center of Advanced Lubrication and Seal Materials, School of Materials Science and Engineering,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072 China)

Abstract: The advancement of the hydrogen energy industry is of considerable importance for the establishment of a clean, low-carbon, secure and efficient contemporary energy system, as well as the realization of the objective of “Double Carbon”. However, the flammable and explosive nature of hydrogen poses a nasty safety hazard. It is of huge significance to develop immediate and efficient detection technologies for hydrogen. In view of the development of hydrogen sensors and their technologies recently, this paper discusses the research progress of resistive sensors, electrochemical sensors, catalytic sensors, optical sensors, mechanical sensors and acoustic sensors. Focusing on the issues of the sensitivity, selectivity, response time and stability of hydrogen sensors, it mainly analyzes the performance characteristics of sensor materials like noble metals such as palladium and platinum, transition metal oxides and reduced graphene

收稿日期: 2024-10-21

基金项目: 凝固技术国家重点实验室(西北工业大学)自主研究课题资助项目(2022-QZ-03)。

第一作者: 晏萌(1996—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为气体传感器。

ORCID: 0000-0002-6723-2696

E-mail: mengyan960401@163.com

*通信作者: 杨勇(1987—), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要研究方向为气体传感器及功能弹性体密封材料。

ORCID: 0000-0002-1238-2945

E-mail: yongyangfj@nwpu.edu.cn

引用格式: 晏萌, 杨勇. 氢气传感器的研究及应用进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2025, 44(1): 75-91.

YAN Meng, YANG Yong. Research and Application Progress of Hydrogen Sensors[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2025, 44(1): 75-91.

oxide, as well as the challenges existing in hydrogen sensing technologies. It is pointed out that the main research directions in the future include the nanostructure design of hydrogen-sensitive materials, the miniaturization design of multifunctional sensors, the low-cost and large-scale green manufacturing, and the intelligent design of hydrogen sensors.

Keywords: hydrogen sensors; hydrogen sensitive materials; sensitivity; selectivity; response time

氢能作为实现“双碳”目标的重要抓手,不但是未来国家能源体系的重要组成部分,而且是用能终端实现绿色低碳发展的重要载体^[1-2]。2016年4月由国家发改委、能源局正式发布《能源技术创新行动计划(2016—2030年)》,提出实现大规模、低成本氢气的制储运用一体化,进一步提升了氢能在能源系统中的地位。2022年3月国家出台了《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》。2024年11月8日,《能源法》首次将氢能纳入国家能源管理体系中^[3-7]。据不完全统计,省市地方层面更是有多达300余份氢能规划和指导意见,为氢能产业的发展提供了坚实的政策保障^[5]。

然而,氢气具有易爆炸的特性,当空气中氢气体积分数在4%~75%时遇到明火就会发生爆炸^[6]。在氢能产业链逐步完善、市场规模高速增长的同时,氢气在制取、储存、运输、应用过程中容易发生泄漏、着火、爆炸等安全事故,安全管理和泄漏监测成为了实现氢能广泛应用的前提。在氢能产业蓬勃发展的大背景下,亟须发展高效、可靠的氢气泄漏检测技术,实时监测氢气浓度,预防潜在的泄漏事故,保障氢能系统的安全(见图1)运行^[8-15]。

尽管氢气传感器前期研究已取得诸多成果,但在实际应用中仍存在许多挑战^[16-19]。首先,高灵敏度与高选择性之间的矛盾一直是研究的难点^[20-26]。如何在保证灵敏度的同时,减少其他气体或环境因素的干扰是亟须解决的问题。其次,传感器在长时间使用中的长期稳定性和重复可靠性问题^[27-30]是必须考虑的因素。此外,氢气传感器的抗污染能力也有待提高,传感器表面可能会被氧化物或其他污染物覆盖,导致性能逐渐下降甚至完全失效^[31-37]。

近年来氢气传感器在性能提升方面取得了一些显著进展。诸如贵金属钯和铂、还原氧化石墨烯、过渡金属氧化物等传感材料,凭借其独特的物理和化学特性,被广泛应用于传感器的设计



图1 氢能安全及氢气传感器

Fig. 1 Hydrogen safety and hydrogen sensors

中^[38-47]。此外,纳米材料工程技术的发展,特别是原子层沉积和纳米压印技术,扩展了氢气传感材料制备方法和改性策略,为构建具有更高性能的氢气传感器提供了新途径^[48-49]。同时,利用人工智能和机器学习技术,传感器能够更智能地处理和分析检测数据,提升信号识别的效率和准确性,为氢气检测开辟了新的方向^[50-51]。

本文针对氢传感技术在响应速度和选择性等方面的应用需求,探讨不同氢气传感器的应用进展,特别是在氢敏材料、结构设计、性能优化和应用拓展等方面的研究进展,通过对比不同氢敏材料和传感器类型的性能,为开发高灵敏度的氢气传感器提供研究思路。

近年来,国家和地方政府先后颁布诸多支持氢能发展的政策,给予研发资金助力氢能产业发展,推动氢能加速向产业化迈进。聚焦氢气传感器的论文发表数量总体呈上升趋势(见图2)^[52-54]。考虑到氢能的规模化应涉及制、储、运、用4个环节,研究人员针对氢能应用涉及到的氢气泄漏和监测问题进行了深入研究,确保氢能规模应用的可行性和安全性。

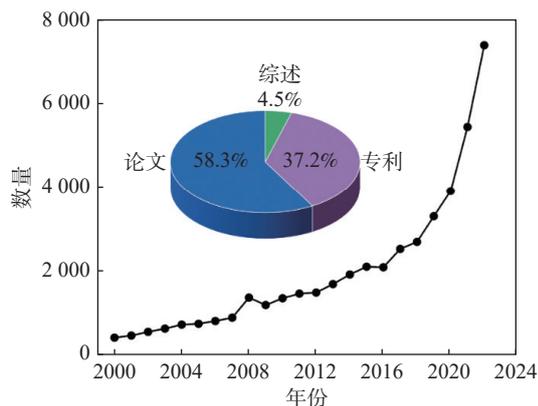


图 2 文献数量年度分布情况和文献类型

Fig. 2 The annual distribution and type of published papers

如表 1^[55-78] 所示,不同传感器在氢气检测方面都有其独特的优势和使用场景。首先,氢气传感器需要具备一定的检测范围(体积分数 0.1%~10%),能够在低浓度(<10⁻⁴)下迅速检测到氢气的存在。其次,快速响应(<30 s)与恢复时间(<30 s)也是氢气传感器的关键指标,以确保实时监测的有效性。氢气传感器必须能适应复杂的环境条件,能在-20~+50 °C、80~110 kPa 和相对湿度 20%~80% 条件下保持工作。最后,为了适应实际应用,传感器要有较高的精度以及较长的使用寿命^[28,34,79]。这些性能指标对氢气传感器的安全使用和推广生产至关重要。

1 电阻传感器

电阻传感是利用材料与氢气发生反应时产生的电阻变化来检测氢气,电阻传感器可以将化学反应转化为电信号,具有高效的传感性能、低成本和便携的优势^[80]。材料与氢气发生反应的过程通常遵循 Langmuir 吸附模型^[81],其表面覆盖率可用以下公式描述。

$$\theta = KP / (1 + KP) \tag{1}$$

其中: θ 表示材料表面的氢气覆盖率; K 为吸附平衡常数; P 为氢气的分压。吸附的氢气分子通过调控材料的电子传输路径引发电阻变化,其灵敏度可表达为

$$S = \Delta R / R_{\text{gas}} \times 100\% \tag{2}$$

式中: S 代表传感器的灵敏度; ΔR 是电阻的变化量; R_{gas} 是传感器在初始标准气体环境下的电阻值。金属氧化物半导体氢气传感器的性能比较见表 2^[82-86]。

电阻式传感器的性能依赖于传感材料与氢气反应时发生的电阻变化,包括多种金属、半导体金属氧化物、碳基材料等用作电阻传感材料,其中半导体金属氧化物电阻式传感器因其高稳定性、高灵敏度、快速响应已实现商业应用^[87]。如图 3 所示, n 型与 p 型半导体氢气传感机制在复杂气体环境中的电子传输特性和氧气吸附模式存在显著差异。对于 n 型半导体,氢气分子与表面吸附的氧化物反应,释放的电子进入导带,导致电阻显著降低;而 p 型半导体中,氢气的吸附反应增加空穴浓度,导致电阻升高。此外,通过在半导体表面引入分子筛功能涂层,可有效阻止 CO 等干扰气体的吸附,从而显著提升对氢气的选择性。通过优化材料表面结构、引入催化剂和设计异质结,可以提升传感器的灵敏度、选择性和稳定性,从而更好地满足氢能应用对安全监测的需求^[88]。

贵金属钯是最常用的氢气传感催化剂,钯与过渡金属氧化物复合是提高电阻传感器灵敏度和选择性的有效方法。一方面,钯与过渡金属氧化物会形成电子耗尽层,当与氢气接触时电子会回到过渡

表 1 各种类型氢气传感器
Tab. 1 Types of hydrogen sensors

类型	工作原理	传感材料	优势
电阻传感器	电阻变化	Pd ^[55] , Pt ^[56] , SnO ₂ ^[57] , ZnO ^[58] , TiO ₂ ^[59] , In ₂ O ₃ ^[60] , WO ₃ ^[61] , MoO ₃ ^[62]	高效的传感性能、制造成本低和便携式应用
电化学传感器	电荷传输或电学性质的变化	SnO ₂ ^[63] , Pt ^[64] , WO ₃ ^[65] , ZnO ^[66]	灵敏度低至1×10 ⁻⁴ ,低功耗,无须加热传感器元件,可在高温下工作
催化传感器	催化燃烧释放热量	Pd ^[67] , Pt ^[68] , SnO ₂ ^[69] , SiGe ^[70]	稳定性好、温度范围宽、寿命长
光学传感器	光学特性的变化	WO ₃ ^[71] , Y ^[72] , TiO ₂ ^[73] , MoO ₃ ^[74]	无火源,广域监控,不受氧气影响,无电磁干扰
机械传感器	材料之间的物理相互作用	Pd ^[75] , LaAlNi ^[76]	较高的稳定性和可靠性
声学传感器	声波传播特性变化	Pd ^[77] , WO ₃ ^[78]	高灵敏度、良好的选择性

表 2 金属氧化物半导体电阻材料性能对比

Tab. 2 Comparison of resistance sensing properties of metal oxide semiconductor materials

结构组成	检测限	相应/恢复时间	来源
Pt/WO ₃	0.2%	15 s/10 min at 1%	[82]
ZnO/SnO ₂ NFs	1 × 10 ⁻⁵	24/165 s at 1 × 10 ⁻⁴	[83]
Pt/SnO ₂	8 × 10 ⁻⁸	29/36 s at 1 × 10 ⁻⁴	[84]
SnO ₂ NPs	4 × 10 ⁻⁴	11/17 s at 4 × 10 ⁻⁴	[85]
ZnO	2 × 10 ⁻³	5/7 s at 2 × 10 ⁻³	[86]

金属氧化物, 过渡金属氧化物的电子耗尽层变薄, 导致电阻发生显著变化; 另一方面, 氢气分子会被钯解离, 然后溢出到过渡金属氧化物表面, 促进氢气与过渡金属氧化物表面的反应, 从而增强氢气传感特性。Duan 等^[89] 通过无模板一锅水热法成功合成了 Pd-SnO₂/rGO 三元纳米复合材料。如图 4(a) 所示, 随着 Pd 加入到体系中, 由于材料能带结构的改变, 材料中的电子会优先转移到 Pd 上, 同时伴随贵金属的表面“溢出”效应, 材料的电阻变化能力得到了提高。当 Pd 的质量分数为 5.0 % 时, 三元纳米复合材料对 0.5×10^{-6} 的氢气的响应时间为 2.4 s, 且传感器在多种气体的环境中表现出优异的抗干扰性能。这项工作为设计具有高选择性、快速响应和极低检测限的电阻传感器提供了一种可行的策略^[89]。

除了引入贵金属催化剂外, 过渡金属氧化物与还原氧化石墨烯复合也可优化复合材料接触氢气时的电阻信号, 过渡金属氧化物/还原氧化石墨烯复合材料在与氢气反应时电阻变化更明显主要是

由于: 1) 还原氧化石墨烯与 n 型金属氧化物半导体形成 p-n 异质结, 增加了材料的电阻, 放大了材料的电阻变化; 2) 还原氧化石墨烯具有良好的导电性, 能检测氢气吸附引起的电阻的微小变化; 3) 还原氧化石墨烯具有较高的比表面积和许多缺陷位点, 从而提高了氢气吸附性。Zhang 等^[90] 采用水热法制备了 Pd 掺杂的 rGO/ZnO-SnO₂ 复合材料, 如图 4(b) 所示。质量分数为 3 % 的 rGO 材料表现出更好的氢响应, 在 380 °C 下 1×10^{-4} 氢气中的响应时间和恢复时间分别为 4、8 s, 检测限达到 5×10^{-8} ^[90]。该传感器优异的性能主要归功于还原氧化石墨烯优异的电化学性能以及还原氧化石墨烯、ZnO、SnO 的异质结构之间的协同作用。

随着电阻式传感器设计和制造技术的进步, 具有更高表面积和更优结构的电阻传感材料层有助于氢气的表面反应。Wu 等^[91] 通过焙烧法合成了还原型钨氧化物纳米颗粒(WO_{2.72}), 将 WO_{2.72} 通过旋涂法涂覆在硅/二氧化硅基底上得到电阻传感材料层进而制备电阻传感器, 所制备的传感器在室温下对 27% 的氢气具有优异的响应, 且在潮湿条件下展示了出色的长期稳定性。如图 4(c) 所示, WO_{2.72} 中氧缺陷结构为氢气的吸附与反应提供了丰富的活性位点。在复杂气体环境下, 表面吸附的氧气可与氢气发生反应, 从而显著降低材料的电阻。此外, 通过在 WO_{2.72} 表面涂覆疏水涂层或功能化处理, 可以有效减少湿气和氧气干扰, 提升传感器在高湿环境下的稳定性和选择性。这项工作通

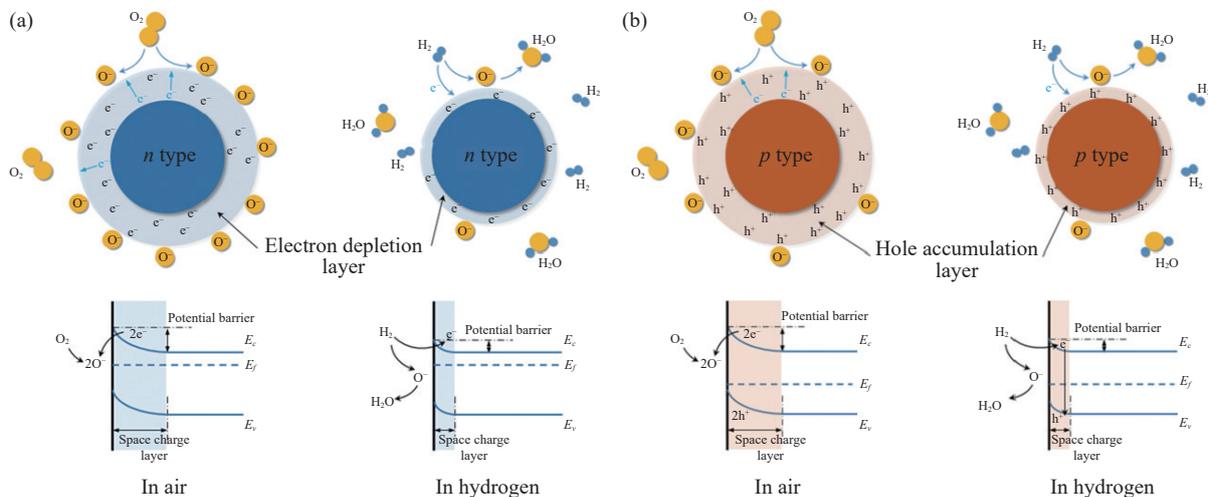


图 3 (a) n 型半导体气敏机制; (b) p 型半导体气敏机制

Fig. 3 (a) n-type semiconductor gas-sensing mechanism; (b) p-type semiconductor gas-sensing mechanism

过开发传感材料的制造技术对过渡金属氧化物的结构进行设计,进而提高了电阻传感器的性能^[91]。

2 电化学传感器

电化学氢气传感器的原理是氢气与传感电极材料反应产生电子转移,氢气在阳极被氧化,氧气在阴极被还原,通过检测电信号的变化得到氢气的浓度,氢气的氧化还原反应引发电势的变化,可用 Nernst 方程定量描述^[92]。

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3)$$

式中: E 表示电极电势; E_0 为标准电极电势; R 为气体常数; T 为温度; n 为电子转移系数; F 为法拉第常数; Q 为反应商。该方程表明,电极电势随氢气浓度的变化而改变。

电化学氢气传感器分为电流型传感器和电压型传感器。两种类型的电化学传感器响应信号都来自传感电极和电解质的电化学反应,工作方式不同,测量的信号也不同。电化学传感器的灵敏度和选择性高,能够在常温下操作,适合需要高精度检

测的应用场景。然而,电化学氢气传感器中的电解质和电极催化剂的性能在长时间使用后会下降。因此,长寿命电解质和电极材料的开发对电化学氢气传感器至关重要^[93-94]。

电解质是电化学传感器的重要组成部分之一。电化学氢气传感器中使用的固态电解质在高温或熔融状态下需要高导电性,为电子传输提供通道,电解质需要具有很高的化学物理稳定性和长期稳定性。Dai 等^[95]采用固态反应法制备了由致密层和多孔层组成的双层 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质,然后以纳米结构氧化锌为传感电极组成了一种电流型氢气传感器。如图 5(a)所示,当电压升高时,观察到电流增大,这是由于三相边界发生了催化过程,随着氢气体积分数从 0 到 5×10^{-4} ,反应电流显著增加,这表明传感器对氢气具有良好的灵敏度。当传感器处在 5×10^{-5} 到 5×10^{-4} 的氢气中时,传感器的电流迅速增大,随后在空气气氛中后电流恢复到原来的水平(见图 5(b))。由于电解质良好的性能特征使该传感器可长期稳定地工作^[95]。

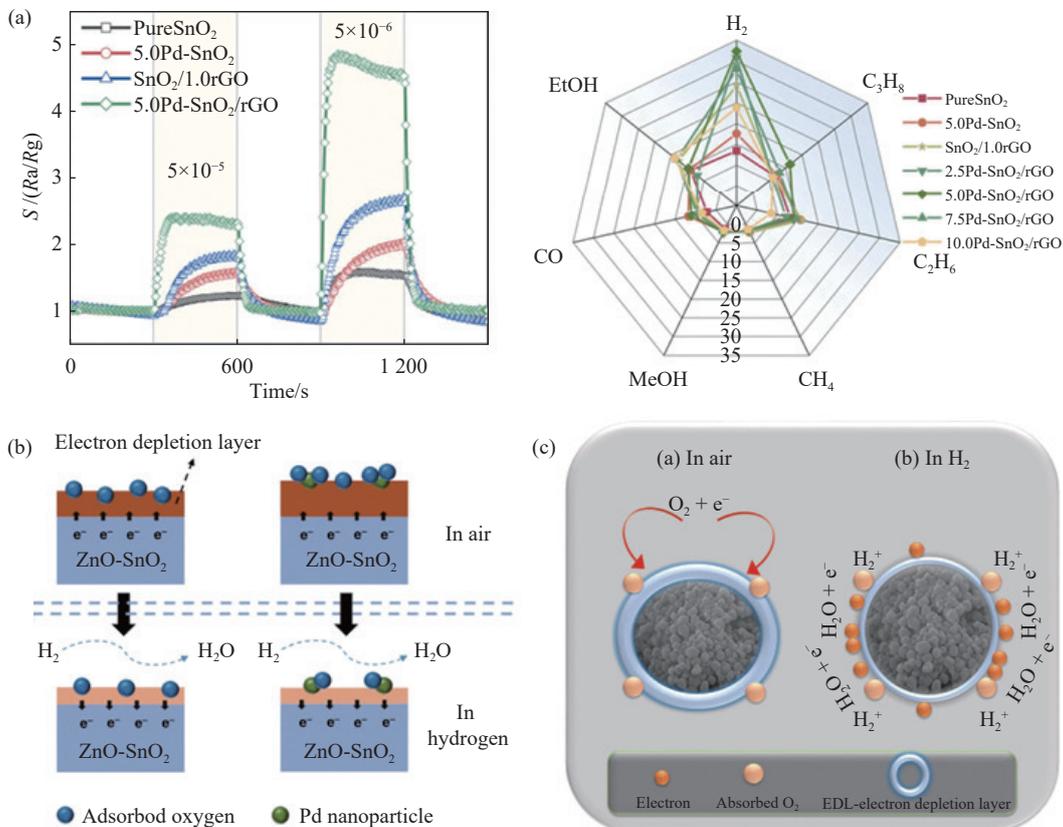


图 4 (a) 气体传感器在空气中的动态电阻变化以及对各种气体的选择性; (b) Pd-rGO/ZnO-SnO₂ 传感器对 1×10^{-4} 氢气的响应机制; (c) WO_{2.72} 在空气和氢气中气体传感机制的示意图

Fig. 4 (a) Dynamic resistance of sensor in air and selectivity to various gases; (b) Response mechanism of Pd-rGO/ZnO-SnO₂ sensor to 1×10^{-4} hydrogen; (c) Schematic representation of proposed gas sensing mechanisms of WO_{2.72} in air and hydrogen

电化学氢气传感器通常使用金属氧化物材料作为传感电极,贵金属用作参比电极或对电极,电化学氢气传感器的电极材料通常需要满足以下要求:1)氢气的电极反应具有高催化活性;2)高导电性;3)在测试温度下性能稳定;4)合适的孔隙率和孔径。电极材料的气体响应直接决定了传感器的气体敏感性能。Yi 等^[63]制备了一种多孔空心的 SnO₂ 纳米纤维作为电极材料,并组成了氢气电化学传感器。如图 5(c)所示,随着氢气浓度的增加和温度的降低,电流绝对值变得更大,氧还原动力学和氢气氧化动力学呈线性关系,其速率受氢气扩散质量传输的限制。如图 5(d)所示,纳米纤维传感器在 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 和 3×10^{-4} 的氢气中进行了 33 d 的测试,其电流值几乎保持不变。该结构的纳米纤维具有出色的化学稳定性,为传感器的长期使用提供了保障^[63]。

3 催化传感器

催化式传感器通过氢气在催化剂表面的催化作用来检测氢气,催化式传感器通常包括一个催化

加热元件,当氢气接触到催化剂时,引发放热反应,通过检测温度变化来测量氢气浓度,氢气燃烧释放的热量与浓度成正比,可用以下热力学平衡方程描述^[96]。

$$q = n\Delta H \quad (4)$$

式中: q 为释放的热量; n 为氢气分子数; ΔH 为氢气燃烧的摩尔焓变。

催化式传感器具有良好的灵敏度和极快的响应速度。但是,催化式传感器普遍存在功耗高的缺点,其功耗普遍在 0.5 W 到 3.0 W 之间^[97]。因此,低功耗、小型化是催化式传感器领域的开发重点。通过将电沉积技术引入传统的催化燃烧型氢气传感器,可以解决与载体相关的高功率和低抗震性问题。涂层的形态包括厚度和孔隙率等特征可以通过电沉积参数进行有效控制。Zhang 等^[67]通过电沉积方法研发了一种新型催化燃烧氢气传感器,并研究了 Pd 催化层厚度对性能的影响,如图 6(a)所示。当 Pd 层厚度为 $1.635 \mu\text{m}$ 时,传感器对氢气的灵敏度达到最高(26.8%)^[67]。此外,在复杂气体环境中,该传感器表现出良好的抗干扰能

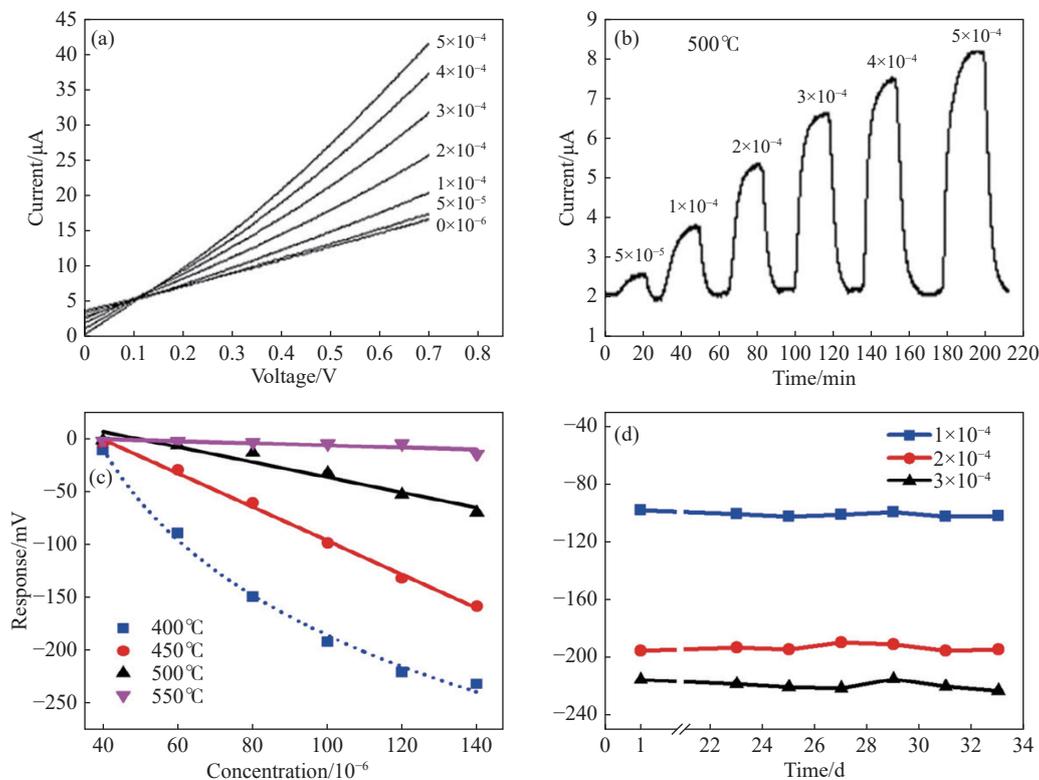


图 5 (a) 电流氢气传感器的电流-电压曲线; (b) 传感器在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下浓度响应时间曲线; (c) 纳米纤维传感器在不同温度下的响应测试; (d) 纳米纤维传感器稳定性测试

Fig. 5 (a) Current-voltage curve of the amperometric hydrogen sensor; (b) Response time of the sensor to different concentrations of hydrogen at $500 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) Response of the nanofiber sensor at different temperatures; (d) Long-term stability of the nanofiber sensor

力,对 CH₄ 和 CO 的响应显著降低。通过进一步优化催化剂的微观结构和表面处理,可进一步提升其选择性。Pd 颗粒的催化活性使得传感器在检测氢气时具有高灵敏度,检测限约为 5.5×10^{-4} [67]。该传感器展示出了优异的抗震性能、高选择性并且具有较低的功耗(25 mW)。

目前,传统的催化燃烧传感器已经发展成为微机电型催化燃烧传感器,传感器的功耗也从几百毫瓦降低到几十毫瓦。文献 [68] 报道了一种在小型悬浮微加热器平台上合成中空微棒状铂纳米结构的方法,并将其应用于低功耗氢气催化燃烧传感器。如图 6(b)所示 ZnO 微棒在微加热器表面局部生长,通过还原 ZnO 微棒表面的 Pt 盐,将微棒转化为 Pt 空心微棒状纳米结构,并利用制备的催化剂组装成微机电型催化燃烧型传感器。该传感器具有响应速度快和恢复速度快(<12 s)等优点,并且功耗低至 4 mW。该研究可为催化燃烧传感器实现微型化以及降低功耗提供指导。

4 光学传感器

氢气光学传感器主要基于光的吸收和反射的变化来检测氢气的浓度。光学传感器的分类主要基于光与材料相互作用的方式,常见的分类包括光纤传感器、激光吸收光谱传感器、气致变色传感器以及表面等离子体共振传感器[98]。与传统的电化

学或电阻式传感器相比,光学传感器具有高灵敏度、快速响应和抗电磁干扰等优势,但传统光学氢气传感器存在一些问题,例如制造过程中机械强度降低、操作复杂、成本高、尺寸大等[98]。因此,小型化、集成度高及低成本光学氢气传感器的开发成为研究热点。

基于表面等离子体共振的传感器称为等离子体氢气传感器。等离子体氢气传感器利用表面等离子体共振效应,通过氢气与传感器表面发生的相互作用引起的光学性质变化实现对氢气的检测。等离子体传感器具有高灵敏度、快速响应和良好的选择性等优点,适用于多种复杂环境中的氢气检测。如图 7(a)所示,He 等[99] 研究展示了一种基于生物启发的三维异质结构,该结构通过在 Morpho 蝴蝶翼上选择性地修饰钯纳米条而制成。钯纳米条的等离子体效应与 Morpho 蝴蝶翼结构的光学共振的耦合,产生了一个在 Pd 修饰蝴蝶翼光谱中具有显著反射峰值的结构,同时增强了钯纳米条光与物质的相互作用。当暴露于氢气时,Pd 修饰的蝴蝶翼在特定波长范围内的反射率迅速地增大,而反射率的显著变化发生在等离子体与光学共振强烈相互作用的波长范围内。由于钯纳米条和生物结构的协同效应,该传感器实现了低于 1×10^{-5} 的氢气检测限。此外,Pd 修饰的蝴蝶翼的传感长期稳定性较好。该方法[99] 为高集成度的光学氢气传感

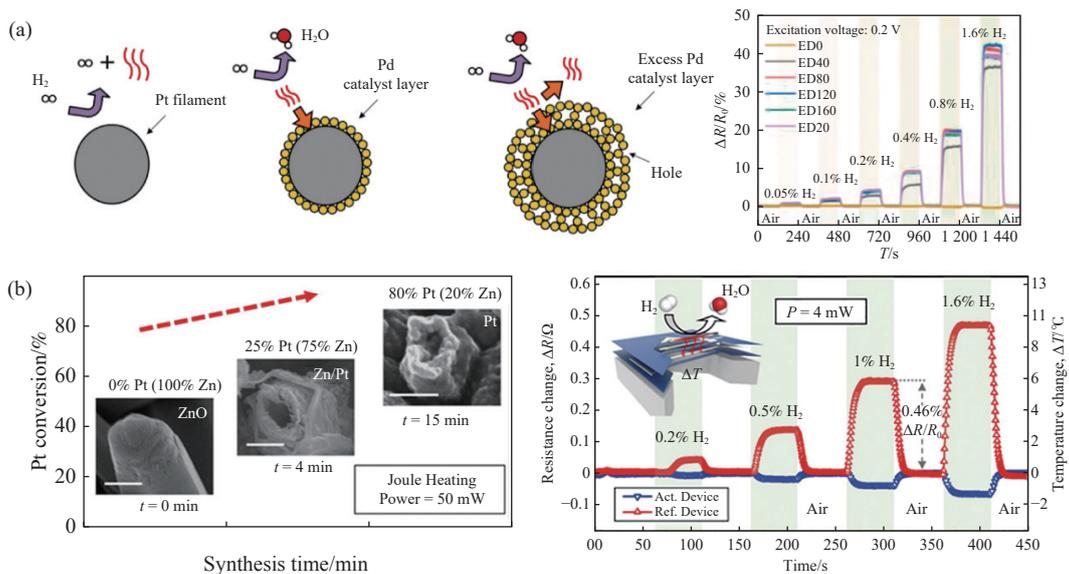


图 6 (a) 催化燃烧传感器传感机制及浓度时间曲线; (b) 合成时间对材料结构的影响及电阻响应变化

Fig. 6 (a) Sensing mechanism and concentration-time curve of catalytic sensor; (b) Effect of synthesis time on the structure of the material and resistance response

器设计提供了思路。

等离子体氢气传感器在恶劣的环境工作时通常会面临老化、温度影响以及所用光源和探测器的不稳定和漂移导致读数错误的问题。Wadell 等^[100]提出了一种简单且有效的方法来解决这个问题。他们开发了一种异质双体纳米颗粒排列,该结构由等离子体传感元件和对氢气敏感的钯元件组成。后者能够对分析物氢气做出特异性反应,将这些元件在平行或垂直于双体轴的偏振光下同时进行检测。只有在平行偏振方向上,等离子体传感元件与活性颗粒之间的近场耦合才会发生,从而产生由钯元件中氢气吸附引起的信号(如图 7(b)所示)。而垂直偏振方向的测量信号,则仅包含来自传感元件本身或光源相关的不稳定性和长期漂移的贡献。该漂移校正方法具有普遍适用性,可以广泛应用于异质双体(或多体)等离子体氢气传感器系统中。该研究^[100]为光学氢气传感器在实际应用中实现长期稳定性和可靠性提供了方案。

传统氢气气致变色传感器普遍存在响应速度慢、恢复时间长以及在低浓度氢气下灵敏度不足等问题。氢气气致变色传感器的工作原理是传感材料暴露于氢气时光学特性和颜色会发生变化。气致变色传感器可满足光学传感器小型化的需求且能在低温或室温下工作,有望成为下一代氢气检测传感器。如图 8(a)所示,Cho 等^[71]开发了一种 Pd 修饰的无定形 WO_3 纳米棒气致变色氢气传感器,展示了快速且高度可逆的颜色变化特性。这种无定形纳米结构具有较大的孔隙率,能够促进氢离子的高效扩散,实现快速检测和恢复。Pd- WO_3

纳米棒传感器在体积分数 5% 的氢气下响应时间为 14 s,恢复时间为 1 s。这种 1 s 的快速恢复时间在较宽的氢气浓度范围(0.2%~5%)内均能观察到。研究表明,Pd 的表面溢出效应显著增强了氢气在 WO_3 表面的解离吸附能力,高孔隙率纳米棒促进分子扩散。Pd 与 WO_3 界面协同作用加速电子传输,并减少了其他气体的干扰。这种结构优化策略表明,合理设计 Pd 的分布和 WO_3 纳米棒的形貌可以进一步提升传感器的灵敏度和检测限^[71]。

氢气检测胶带具有小型化、便携的特点,可以粘附在管道、配件、阀门、检修面板等上,实现肉眼识别氢气泄漏的确切位置。如图 8(b)所示,Yeasmin 等^[101]开发了一种使用 Pd- WO_3 气致变色纳米复合材料和聚硼硅氧烷基底复合的可拉伸、自愈合和自黏附的氢气传感胶带。该胶带具有 500% 的高拉伸性、在室温下 30 s 内快速自愈合的能力以及对多种物体(包括人体皮肤、玻璃/塑料物体、不锈钢、气瓶、管道和接头)出色的自黏附性能。优化后的胶带传感器在实际应用环境中 10 s 内从米色快速变为蓝色,无须电子读数系统且使用方便,氢气检测胶带在实际应用中具有很大的潜力^[101]。

5 机械传感器

机械氢气传感器利用被测氢气与传感器材料之间的物理相互作用变化(如应力、应变、位移等)来检测氢气。当氢气分子与金属相互作用时,材料的体积、形变或应力会发生变化,这些变化可以通过机械手段进行检测并转换为可读的电信号。机

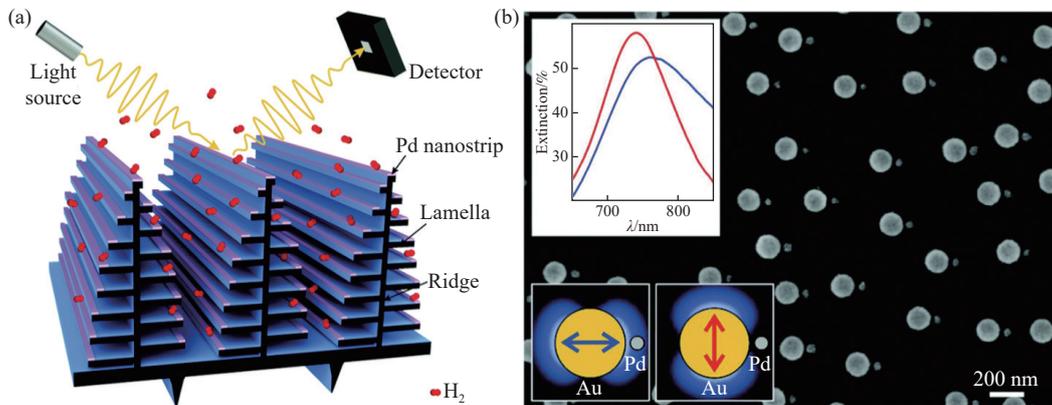


图 7 (a) 等离子体激发示意图; (b) Pd-Au 合金纳米颗粒阵列

Fig. 7 (a) Schematic of plasma excitation; (b) Array of Pd-Au alloy nanoparticles

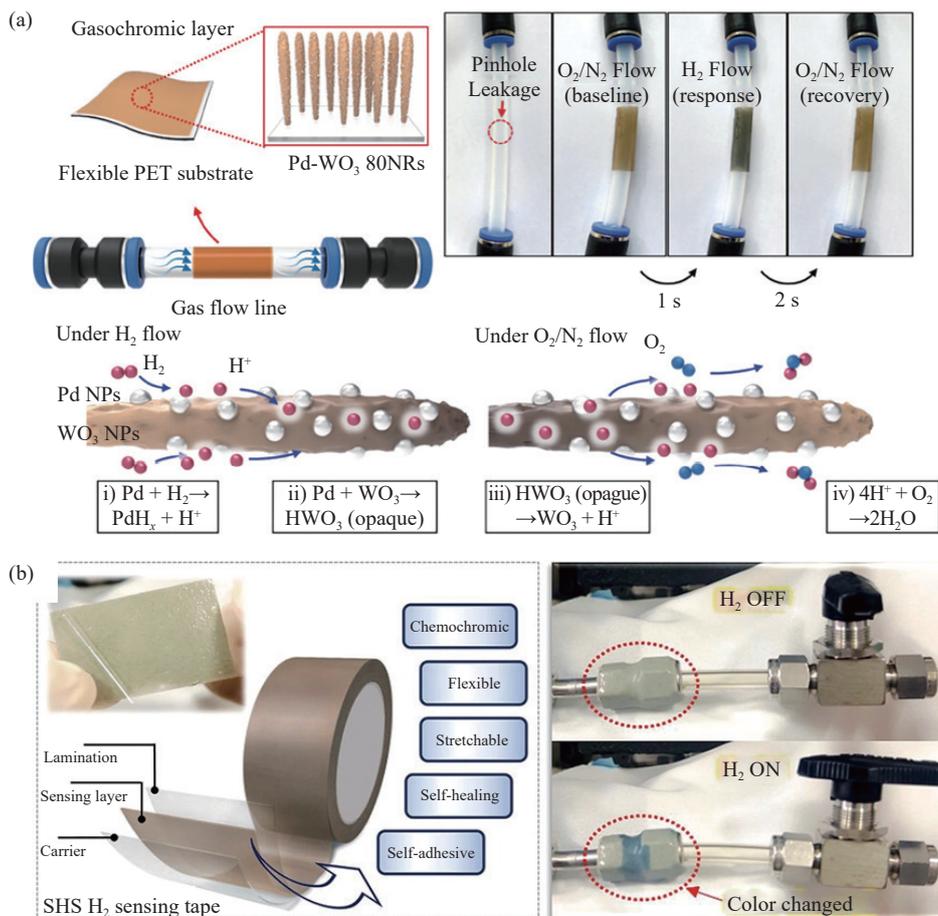


图 8 (a) WO₃-Pd 纳米棒制备示意图及氢气泄露检测效果; (b) 自黏性胶带示意图及氢气泄露检测效果

Fig. 8 (a) Preparation schematic of WO₃-Pd nanorods and hydrogen leakage detection effect; (b) Schematic of self-adhesive tape and hydrogen leakage detection effect

机械氢气传感器的优势在于其检测的高精度和对于气体浓度变化有较高的灵敏度。机械氢气传感器仍存在的问题包括对环境中的温度、压力等物理参数较为敏感,响应时间较长,且制造工艺较为复杂^[102]。

Lee 等^[103]提出了一种新颖、低成本、可扩展且无须光刻的制备 Pd 纳米间隙的策略,在这种纳米间隙结构中,当 Pd 遇到氢气时, Pd 表面上溶解的氢原子渗透到 Pd 膜中,增加原子间距离,导致 Pd 膜在表面膨胀,产生的裂纹和破碎的 Pd 片末端之间的接触导致电流的变化。如图 9(a)所示,制备的流动性薄膜传感器在室温下对氢气具有快速的响应和长期稳定性(灵敏度为 100%,响应时间为 0.67 s)。该研究为实现批量化生产机械氢气传感器提供了方案。

此外, Pak 等^[75]引入直接转移的方法来制造 Pd 纳米阵列,在两个接触电极之间构筑了具有周期性可控纳米间隙数量的钯纳米带结构,图 9(b)

为 Pd 阵列不同的电极配置结构,在电极 1 的情况下,纳米带与电极平行,晶格膨胀机制占主导地位;对于电极 2, Pd 纳米带与导电路径平行,由于 PdH 的形成导致电阻增加电流减小。图 9(c)显示了传感器在不同氢气浓度下的灵敏度,在空气中氢气含量为 12% 时灵敏度超过 80%。该传感器具有低成本、低功耗的优点,且可以与移动设备结合实现实时检测。

6 声学传感器

声学氢气传感器是通过声波传播特性变化来检测氢气的一类传感器。氢气的存在会影响传感器周围介质的质量、密度或弹性,从而改变声波的传播速度、频率或衰减。常见的声学氢气传感器包括压电声波传感器、表面声波传感器和表面波谐振器。声学传感器的不足之处在于其容易受到噪声和其他声学干扰的影响,尤其是在工业环境中,可能会导致误报。因此,提高声学氢气传感器

的灵敏度对于其实际应用具有重要意义。

表面声波传感器通过在固体材料表面传播声波来检测物质的存在或变化,其基本工作原理是,当声波沿着压电材料(如石英、锂钽酸盐等)的表面传播时,表面环境的变化(如质量、温度或气体吸附)会影响声波的传播特性,包括传播速度、振幅和相位等。Jakubik 等^[78]开发了 WO₃ 和钯薄膜的双层结构表面声波传感器,其工作原理如图 10(a)所示。该传感器通过表面声波与氢气吸附引起的质量变化之间的相互作用,实现了对氢气的

高灵敏检测。在复杂气体环境下(如含 CO 和湿气的氢气环境),通过优化薄膜厚度和表面处理,传感器对氢气的选择性得到显著提升,检测限低至 2×10^{-4} ^[78]。

表面波谐振器是一种基于声表面波原理的器件,通过声波在固体材料表面的传播进行检测或信号处理。其工作原理是利用压电材料(如石英、锂钽酸盐等)在电场作用下产生的机械振动,并在表面形成声波。Li 等^[77]提出了一种基于钯纳米颗粒,在 AlN/Si 层状结构上对氧化石墨烯进行装饰

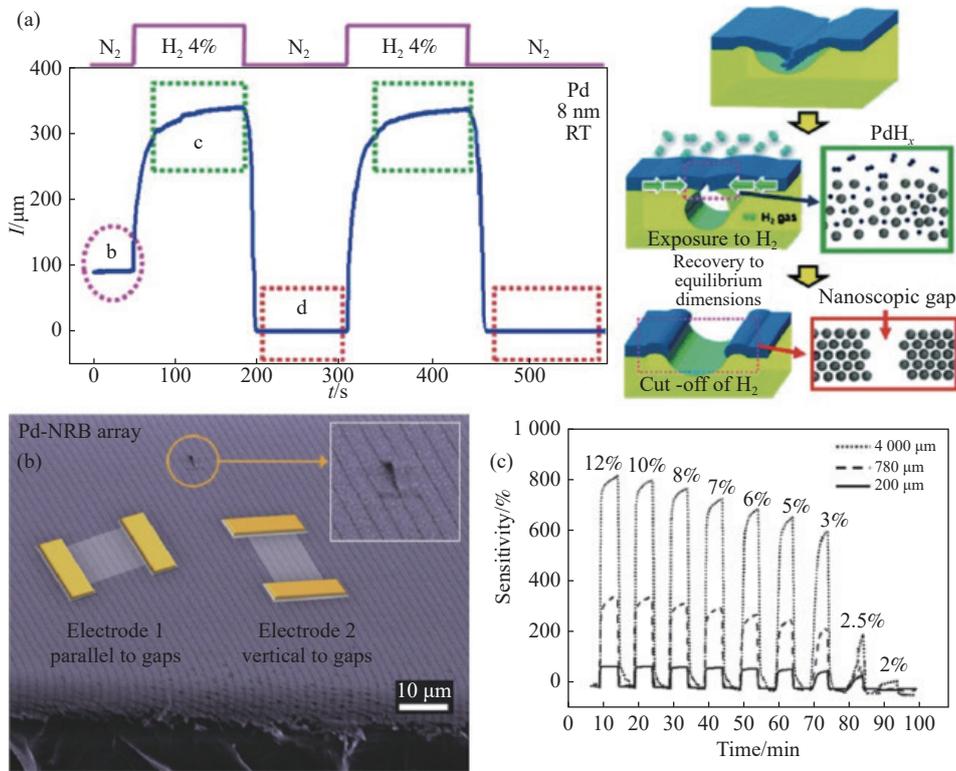


图 9 (a) 流动性薄膜传感器的氢气响应测试; (b) 两种类型的电极配置; (c) Pd 纳米阵列传感器在不同氢气浓度下的灵敏度
Fig. 9 (a) Hydrogen response test for fluid film sensors; (b) Two types of electrode configurations; (c) Sensitivity of Pd nanoarray sensor at different hydrogen concentration

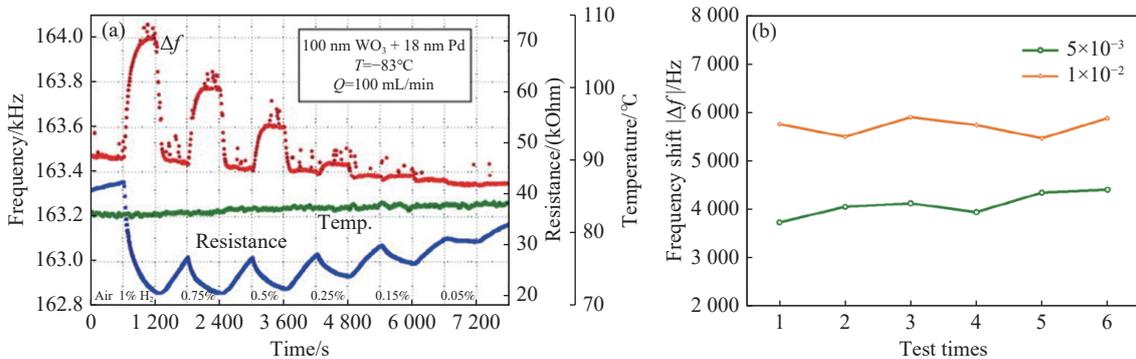


图 10 (a) 表面声波氢传感器的氢气响应; (b) 表面声波氢传感器的稳定性

Fig. 10 (a) Sensitivity of Pd nanoarray sensor at different hydrogen concentration; (b) Stability of surface acoustic wave hydrogen sensor

的表面声波氢气传感器。该氢气传感器稳定性好(见图 10(b)), 响应速度快, 响应时间和恢复时间均为 7 s。该研究为开发高灵敏度、小型化、快速响应的声学氢气传感器提供了指导。

7 氢气传感器的智能化

随着物联网技术的进一步发展, 氢气传感器智能化将是今后研究的重点。智能化的氢气传感器能够实时监测环境变化, 并通过无线网络将数据传输到中央监控系统或移动设备, 实现远程监控和实时警报。氢气传感器智能化研究目前取得一些进展。Pak 等^[75]开发了一种基于射频识别(RFID)的智能传感系统, 该系统由铂修饰还原氧化石墨烯(Pt-rGO)传感器和网络分析仪组成(见图 11(a))。他们将 Pt-rGO 通过旋涂法固定在天线微图案上, 确保了传感器的灵敏性和耐用性。该系统无须电池供电, 即可通过反向散射通信进行氢气检测, 延长了传感器的使用寿命。传感器对 1×10^{-6} 的氢气表现出极高的灵敏度, 并且对 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 的氢气

表现出可逆且可重复的响应。该设计在氢气检测中展现出高灵敏度的特性, 为实现无线、高效的智能传感提供了解决方案^[50]。此外, 如图 11(b)所示, Fan 等^[51]开发了一种单片三维(M3D)技术。该技术在两层不同的结构中制造半导体碳纳米管和金属氧化物半导体传感器阵列, 将氢气浓度信息($8 \times 10^{-6} \sim 1.28 \times 10^{-4}$)转换为数字频率信息(0.78~1.11 GHz), 灵敏度为 $2.75 \text{ MHz}/10^{-6}$ 。M3D 传感技术有望为未来的智能传感芯片提供普适的传感系统, 适用于多目标和超低功耗检测。

8 结语与展望

氢气具有无色无味且易燃易爆的性质, 这使得氢气在泄漏时难以被及时发现, 容易导致安全事故。针对氢传感技术在响应速度、使用量程及安全性等方面的应用需求, 本文介绍了新型氢气检测传感器的种类及其应用进展。本文对不同传感器材料的结构、应用范围、优缺点进行了系统介绍, 对关键材料和传感器件进行了总结分析。当前氢

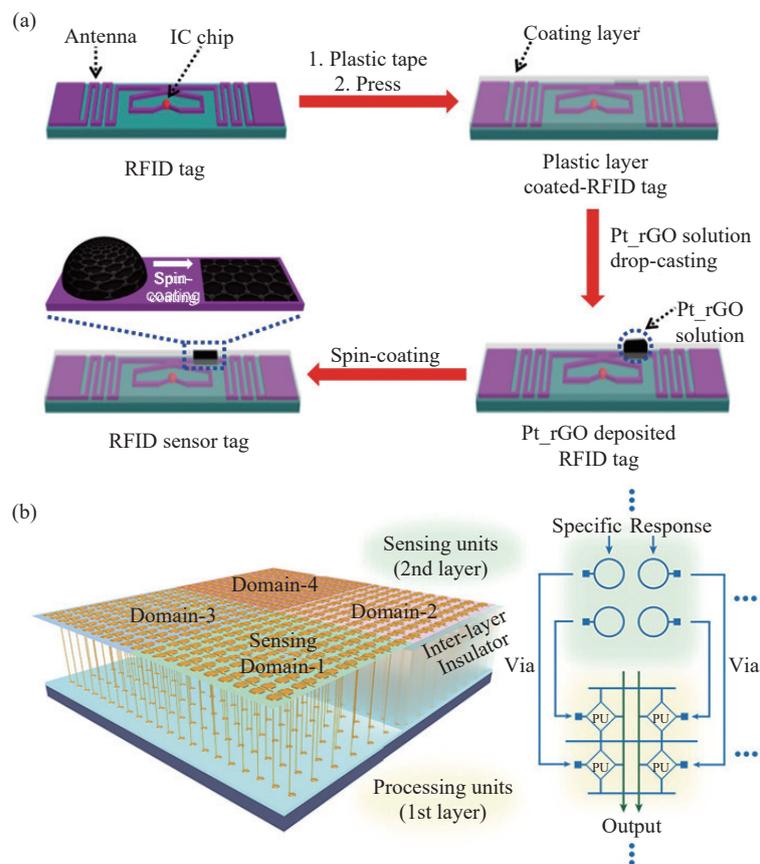


图 11 (a) Pt-rGO 射频识别传感器的示意图; (b) CNT-M3D 传感系统的 3D 示意图

Fig. 11 (a) Schematic of Pt-rGO RFID sensor; (b) 3D schematic of CNT-M3D sensing system

气传感器在实时性、精确性和稳定性等方面取得了显著进展,但在实际应用中仍面临诸多挑战。例如传感器在复杂环境中工作时难以保持稳定,对极低浓度氢气的精准检测以及成本较高等问题。为了克服这些挑战,推动氢气传感器技术的进一步发展,未来的研究方向主要集中在以下几个方面。

1) 氢敏材料结构纳米化。通过对关键传感材料结构的优化设计,提高氢气传感器的性能,尤其是灵敏度和响应速度。纳米尺度下,材料表面能量和反应活性显著提高,有助于氢气分子吸附能力的提高,促进反应的顺利进行。首先,活性位点的构筑,丰富的缺陷位点有助于提高电子传输性能,从而提高传感材料的灵敏度和响应速度;其次,在传感材料中,表面悬挂键和未饱和的化学键使得材料表面更容易与目标分子发生化学反应,提高传感器的检测效率和准确性。

2) 多功能传感微型化设计。将不同功能的材料复合,可以实现材料间的协同效应,从而提高传感器的综合性能。例如,石墨烯及其衍生物具有高灵敏度、低检测限和低温运行等优势,其独特的结构和电子特性提高了电子迁移率,可以提高其在复杂气氛环境中的稳定性和抗干扰性能。未来研究应在探索多功能复合体系组成上进行创新,使其具有更强的定制性和多功能性,通过不同结构和组成调控,将机械能和电能相互转换进一步提升氢气传感器的综合性能,研制出更小体积、秒级响应、高灵敏和低检测限的便携式氢气传感器。

3) 低成本规模化的绿色制造。目前市场上常用的氢气传感器以半导体氧化物体系与金属钯(钯合金)体系的电阻型氢气传感器为主。为实现氢气传感器的低成本与规模化应用,一方面,可通过开发低成本材料(如掺杂金属氧化物、铁基非晶合金等)减少对贵金属的依赖;另一方面,采用经济高效的制备技术如喷涂工艺以及卷对卷制造方法,结合柔性电子技术的集成化设计推动氢气传感器的产业化进程,开展氢气传感的新原理新技术研究,注重环保和可持续发展,采用更环保的材料和制造工艺,以满足实际应用的需求。

4) 氢气传感器智能化设计。随着人工智能和机器学习技术的迅猛发展,智能化氢气传感器研究

逐渐成为一个新的方向。通过引入智能化算法,传感器可以实时监控气体浓度变化,自动校准并优化传感器性能,从而提高传感器的精度、稳定性和响应速度。智能氢气传感器还可以与其他传感器系统结合,形成多功能的气体实时监测平台。未来的研究应该重点探索如何将人工智能和物联网技术融入氢气传感器,使其具备远程监控、数据分析和预警等功能,实现更智能、精准的氢气检测。

随着“双碳”战略目标工作的深入推进,高灵敏智能化氢气传感器成为传感器技术领域的热点。未来,氢气传感器的产业化与多学科协同创新,须在关键材料优化、原理机制、制备工艺和智能化应用方面不断深化,以满足能源安全、环境监测和工业应用等领域的实际需求,加快推动氢能新质生产力的应用。

参 考 文 献

- [1] 雷超,李韬. 碳中和背景下氢能利用关键技术及发展现状[J]. 发电技术, 2021, 42(2): 207-217.
- LEI C, LI T. Key technologies and development status of hydrogen energy utilization under the background of carbon neutrality[J]. Power Generation Technology, 2021, 42(2): 207-217
- [2] 高慧,杨艳,赵旭,等. 国内外氢能产业发展现状与思考[J]. 国际石油经济, 2019, 27(4): 9-17.
- GAO H, YANG Y, ZHAO X, et al. The hydrogen industry at home and abroad[J]. International Petroleum Economics, 2019, 27(4): 9-17.
- [3] 王家恒,韩震. 中国氢燃料电池技术发展现状及趋势[J]. 汽车实用技术, 2019, 44(22): 20-23.
- WANG J H, HAN Z. Current situation and trends of fuel cell technology in China[J]. Automobile Applied Technology, 2019, 44(22): 20-23.
- [4] 何青,孟照鑫,沈轶,等. “双碳”目标下我国氢能政策分析与思考[J]. 热力发电, 2021, 50(11): 27-36.
- HE Q, MENG Z X, SHEN Y, et al. Analysis and thinking of hydrogen energy policies in China under “double carbon” target[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(11): 27-36.
- [5] 杨曙光. 浅谈氢能及制氢的应用技术现状及发展趋势新型工业化, 2020, 10(6): 127-128.
- YANG Y G. Hydrogen energy and hydrogen production application technology[J]. The Journal of New Industrialization, 2020, 10(6): 127-128.
- [6] 于蓬,王健,郑金凤,等. 氢能利用与发展综述[J]. 汽车

实用技术, 2019, 44(24): 22 – 25.

YU P, WANG J, ZHENG J F, et al. Review on hydrogen energy utilization and development[J]. *Automobile Applied Technology*, 2019, 44(24): 22 – 25.

[7] 王虹, 梁雪莲, 陈庆玺. 氢能产业政策研究[J]. *煤气与热力*, 2020, 40(7): 27 – 31.

WANG H, LIANG X L, CHEN Q X. Research on hydrogen industry policy[J]. *Gas & Heat*, 2020, 40(7): 27 – 31.

[8] CAO W G, LI W J, ZHANG L, et al. Flame characteristics of premixed H₂-air mixtures explosion venting in a spherical container through a duct[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(52): 26693–26707.

[9] DWIVEDI S K, VISHWAKARMA M. Hydrogen embrittlement in different materials: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(46): 21603–21616.

[10] KOYAMA M, AKIYAMA E, LEE Y K, et al. Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(17): 12706 – 12723.

[11] SÁNCHEZ A L, WILLIAMS F A. Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014, 41: 1 – 55.

[12] CAO W G, LI W J, YU S, et al. Explosion venting hazards of temperature effects and pressure characteristics for premixed hydrogen-air mixtures in a spherical container[J]. *Fuel*, 2021, 290: 120034.

[13] LHUILLIER C, BREQUIGNY P, CONTINO F, et al. Experimental study on ammonia/hydrogen/air combustion in spark ignition engine conditions[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117448.

[14] HAN X L, WANG Z H, COSTA M, et al. Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air and NH₃/CH₄/air premixed flames[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 206: 214–226.

[15] 郑津洋, 张俊峰, 陈霖新, 等. 氢安全研究现状[J]. *安全与环境学报*, 2016, 16(6): 144 – 152.

ZHENG J Y, ZHANG J F, CHEN L X, et al. Research status *in situ* of hydrogen safety[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, 16(6): 144 – 152.

[16] 邓金睿, 姜瑞景, 钟海, 等. 氢气泄漏拉曼激光雷达遥测技术研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(22): 3788/LOP230586.

DENG J R, JIANG R J, ZHONG H, et al. Advancements in remote Raman-lidar for hydrogen leakage detection[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(22): 3788/LOP230586.

[17] 张颖, 宿禹祺, 陈俊帅, 等. 氢气传感器研究的进展与展

望[J]. *科学通报*, 2023, 68(S1): 204 – 219.

ZHANG Y, SU Y Q, CHEN J S, et al. Progress and prospect of hydrogen sensor research[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(S1): 204 – 219.

[18] WANG X H, ZHU Y, GAO W. Design of hydrogen sensor relying on Pd-MWCNT/WO₃ sensing materials for selective and rapid hydrogen detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 422: 136648.

[19] CHEN Z, YUAN P, CHEN C L, et al. Balancing Pd-H interactions: thiolate-protected palladium nanoclusters for robust and rapid hydrogen gas sensing[J]. *Advanced Materials*, 2024: e2404291.

[20] ZHAO D L, WANG T T, HEINEMAN W R. Advances in H₂ sensors for bioanalytical applications[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 79: 269 – 275.

[21] YANG X H, WANG W, XIONG J L, et al. ZnO: Cd nanorods hydrogen sensor with low operating temperature[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(36): 12604–12609.

[22] YANG S L, LEI G, TAN L, et al. Fe-doped MoO₃ nanoribbons for high-performance hydrogen sensor at room temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 877: 160200.

[23] XU X R, YIN M, LI N, et al. Vanadium-doped tin oxide porous nanofibers: enhanced responsivity for hydrogen detection[J]. *Talanta*, 2017, 167: 638 – 644.

[24] SANGCHAP M, HASHTROUDI H, THATHSARA T, et al. Exploring the promise of one-dimensional nanostructures: a review of hydrogen gas sensors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 1443–1457.

[25] PLATONOV V, NASRIDINOV A, RUMYANTSEVA M. Electrospun ZnO/Pd nanofibers as extremely sensitive material for hydrogen detection in oxygen free gas phase[J]. *Polymers*, 2022, 14(17): 3481.

[26] 赵鹏, 谢平. 电阻型氢气传感器专利技术综述[J]. *中国科技信息*, 2020(19): 28 – 29.

ZHAO P, XIE P. Summary of patent technology of resistance hydrogen sensor[J]. *China Science and Technology Information*, 2020(19): 28 – 29.

[27] LUPAN O, POSTICA V, WOLFF N, et al. Low-temperature solution synthesis of Au-modified ZnO nanowires for highly efficient hydrogen nanosensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 32115 – 32126.

[28] HÜBERT T, BOON-BRETT L, BLACK G, et al. Hydrogen sensors-A review[J]. *Sensors and Actuators b-Chemical*,

2011, 157: 329 – 352.

[29] HORPRATHUM M, SRICHAİYAPERK T, SAMRAN-SUKSAMER B, et al. Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pt-decorated WO₃ nanorods prepared by glancing-angle dc magnetron sputtering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22051–22060.

[30] CHEN K F, YUAN D P, ZHAO Y Y. Review of optical hydrogen sensors based on metal hydrides: recent developments and challenges[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 137: 106808.

[31] 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.

[32] TRINCHI A, KANDASAMY S, WLODARSKI W. High temperature field effect hydrogen and hydrocarbon gas sensors based on SiC MOS devices[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 133(2): 705–716.

[33] HÜBERT T, BOON-BRETT L, PALMISANO V, et al. Developments in gas sensor technology for hydrogen safety[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(35): 20474–20483.

[34] 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.

[35] 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.

[36] MACIAK E, OPILSKI Z. Transition metal oxides covered Pd film for optical H₂ gas detection[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(23): 8351–8355.

[37] 苗扬. 氢泄漏光学检测技术综述[J]. *北京工业大学学报*, 2022, 48(3): 312 – 330.

MIAO Y. Overview of optical detection technology for hydrogen leakage[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2022, 48(3): 312 – 330.

[38] 秦国军, 胡莺庆, 袁杰红. 氢泄漏检测技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.

QIN G J, HU N Q, YUAN J H. Hydrogen leakage detection technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.

[39] WANG J W, SINGH B, PARK J H, et al. Dielectrophoresis of graphene oxide nanostructures for hydrogen gas sensor at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014,

194: 296 – 302.

[40] LIU R, DING H Y, LIN J, et al. Fabrication of platinum-decorated single-walled carbon nanotube based hydrogen sensors by aerosol jet printing[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(50): 505301.

[41] LEE J H, KANG W S, NAJEEB C K, et al. A hydrogen gas sensor using single-walled carbon nanotube Langmuir–Blodgett films decorated with palladium nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 169–175.

[42] KOCHMANN S, HIRSCH T, WOLFBEIS O S. Graphenes in chemical sensors and biosensors[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 39: 87–113.

[43] CHUNG M G, KIM D H, SEO D K, et al. Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 169: 387–392.

[44] BOGUE R. Nanomaterials for gas sensing: a review of recent research[J]. *Sensor Review*, 2014, 34(1): 1–8.

[45] BASU S, BHATTACHARYYA P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 1–21.

[46] KIM S, CHOI J, JUNG M, et al. Silicon carbide-based hydrogen gas sensors for high-temperature applications[J]. *Sensors*, 2013, 13(10): 13575 – 13583.

[47] 曹冬惠, 杜冬梅, 何青. 氢储能安全及其检测技术综述[J]. *发电技术*, 2023, 44(4): 431 – 442.

CAO D H, DU D M, HE Q. Summary of hydrogen energy storage safety and its detection technology[J]. *Power Generation Technology*, 2023, 44(4): 431 – 442.

[48] LIM Y T, SON J Y, RHEE J S. Vertical ZnO nanorod array as an effective hydrogen gas sensor[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(1): 887–890.

[49] HASSAN J J, MAHDI M A, CHIN C W, et al. A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176: 360–367.

[50] LEE J S, OH J, JUN J, et al. Wireless hydrogen smart sensor based on Pt/graphene-immobilized radio-frequency identification tag[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8): 7783 – 7790.

[51] FAN C W, CHENG X H, XIE Y N, et al. Monolithic three-dimensional integration of carbon nanotube circuits and sensors for smart sensing chips[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(11): 10987 – 10995.

[52] ZHANG D R, JIANG M Q, LI G S, et al. An advanced bibliometric analysis and future research insights on safety of hydrogen energy[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 77: 109833.

- [53] YANG J L, CHEN X F, HUANG C Y, et al. Hotspot and frontier discovery of hydrogen detection technology based on bibliometrics[J]. *Sensor Review*, 2022, 42(5): 599 – 610.
- [54] YANG F Y, WANG T Z, DENG X T, et al. Review on hydrogen safety issues: incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(61): 31467 – 31488.
- [55] KIM D H, KIM S J, SHIN H, et al. High-resolution, fast, and shape-conformable hydrogen sensor platform: polymer nanofiber yarn coupled with nanograined Pd@Pt[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 6071 – 6082.
- [56] YOO H W, CHO S Y, JEON H J, et al. Well-defined and high resolution Pt nanowire arrays for a high performance hydrogen sensor by a surface scattering phenomenon[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(3): 1480–1484.
- [57] LIU L, LIU C B, LI S C, et al. Honeycombed SnO₂ with ultra sensitive properties to H₂[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 893–897.
- [58] TONEZZER M, IANNOTTA S. H₂ sensing properties of two-dimensional zinc oxide nanostructures[J]. *Talanta*, 2014, 122: 201–208.
- [59] XIA X H, WU W X, WANG Z, et al. A hydrogen sensor based on orientation aligned TiO₂ thin films with low concentration detecting limit and short response time[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 234: 192 – 200.
- [60] LI Z J, YAN S N, WU Z L, et al. Hydrogen gas sensor based on mesoporous In₂O₃ with fast response/recovery and ppb level detection limit[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(50): 22746 – 22755.
- [61] ZHANG Y X, ZENG W, LI Y Q. NO₂ and H₂ sensing properties for urchin-like hexagonal WO₃ based on experimental and first-principle investigations[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 6043 – 6050.
- [62] YANG S L, WANG Z, HU Y M, et al. Highly responsive room-temperature hydrogen sensing of α -MoO₃ nanoribbon membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17): 9247 – 9253.
- [63] YI J X, ZHANG H, ZHANG Z B, et al. Hierarchical porous hollow SnO₂ nanofiber sensing electrode for high performance potentiometric H₂ sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 268: 456 – 464.
- [64] WANG H J, WANG L, SATO T, et al. Synthesis of mesoporous Pt films with tunable pore sizes from aqueous surfactant solutions[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(9): 1591–1598.
- [65] AHMAD FAUZI A S, HAMIDAH N L, SATO S, et al. Carbon-based potentiometric hydrogen sensor using a proton conducting graphene oxide membrane coupled with a WO₃ sensing electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 323: 128678.
- [66] ANGGRAINI S A, BREEDON M, IKEDA H, et al. Insight into the aging effect on enhancement of hydrogen-sensing characteristics of a zirconia-based sensor utilizing a Zn–Ta–O-based sensing electrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(22): 12099 – 12106.
- [67] ZHANG W B, ZOU J, SUN J Y, et al. Fabrication and sensing performance of carrier-free catalytic combustion hydrogen sensors based on electrodeposition method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 61: 1356 – 1364.
- [68] DEL ORBE HENRIQUEZ D, CHO I, YANG H, et al. Pt nanostructures fabricated by local hydrothermal synthesis for low-power catalytic-combustion hydrogen sensors[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(1): 7–12.
- [69] KATSUKI A, FUKUI K. H₂ selective gas sensor based on SnO₂[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, 52(1/2): 30–37.
- [70] QIU F B, SHIN W, MATSUMIYA M, et al. Miniaturization of thermoelectric hydrogen sensor prepared on glass substrate with low-temperature crystallized SiGe film[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 103(1/2): 252 – 259.
- [71] CHO S H, SUH J M, JEONG B, et al. Substantially accelerated response and recovery in Pd-decorated WO₃ nanorods gasochromic hydrogen sensor[J]. *Small*, 2024, 20(32): e2309744.
- [72] NGENE P, RADEVA T, SLAMAN M, et al. Seeing hydrogen in colors: low-cost and highly sensitive eye readable hydrogen detectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(16): 2374 – 2382.
- [73] MOHAJERI N, T-RAISSI A, BAIK J. TG/DTA of hydrogen reduction kinetics of TiO₂ supported PdO chemochromic pigments[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 518(1-2): 119 – 122.
- [74] KALANUR S S, YOO I H, SEO H. Pd on MoO₃ nanoplates as small-polaron-resonant eye-readable gasochromic and electrical hydrogen sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 357 – 365.
- [75] PAK Y, LIM N, KUMARESAN Y, et al. Palladium nanoribbon array for fast hydrogen gas sensing with ultrahigh sensitivity[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6945 – 6952.
- [76] KIRBY D J, CHANG D T, STRATTON F P, et al. A differential capacitive thin film hydrogen sensor[J]. *Sensors and Ac-*

tuators B: Chemical, 2009, 141(2): 424 – 430.

[77] LI D S, LE X H, PANG J T, et al. A SAW hydrogen sensor based on decoration of graphene oxide by palladium nanoparticles on AlN/Si layered structure[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2019, 29(4): 045007.

[78] JAKUBIK W P. Hydrogen gas-sensing with bilayer structures of WO_3 and Pd in SAW and electric systems[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(22): 6188 – 6191.

[79] BOON-BRETT L, BOUSEK J, BLACK G, et al. Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(1): 373 – 384.

[80] BOON-BRETT L, BOUSEK J, MORETTO P. Reliability of commercially available hydrogen sensors for detection of hydrogen at critical concentrations: part II—selected sensor test results[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(1): 562–571.

[81] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1917, 183(1): 102 – 105.

[82] LEE J, KOO H, KIM S Y, et al. Electrostatic spray deposition of chemochromic WO_3 -Pd sensor for hydrogen leakage detection at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 327: 128930.

[83] HU K L, WANG F P, SHEN Z J, et al. Ar plasma treatment on ZnO-SnO₂ heterojunction nanofibers and its enhancement mechanism of hydrogen gas sensing[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(13): 21439 – 21447.

[84] YIN X T, ZHOU W D, LI J, et al. A highly sensitivity and selectivity Pt-SnO₂ nanoparticles for sensing applications at extremely low level hydrogen gas detection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805: 229 – 236.

[85] ZHU L, ZENG W, LI Y Q. A non-oxygen adsorption mechanism for hydrogen detection of nanostructured SnO₂ based sensors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 109: 108–116.

[86] KRISHNAKUMAR T, KIRUTHIGA A, JOZWIAK E, et al. Development of ZnO-based sensors for fuel cell cars equipped with ethanol steam-reformer for on-board hydrogen production[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 17076 – 17084.

[87] KOO W T, CHO H J, KIM D H, et al. Chemiresistive hydrogen sensors: fundamentals, recent advances, and challenges[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 14284 – 14322.

[88] WANG B, SUN L, SCHNEIDER-RAMELOW M, et al. Recent advances and challenges of nanomaterials-based hydrogen

sensors[J]. *Micromachines*, 2021, 12(11): 1429.

[89] DUAN P Y, DUAN Q L, PENG Q K, et al. Design of ultrasensitive gas sensor based on self-assembled Pd-SnO₂/rGO porous ternary nanocomposites for ppb-level hydrogen[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 369: 132280.

[90] ZHANG X X, SUN J H, TANG K S, et al. Ultralow detection limit and ultrafast response/recovery of the H₂ gas sensor based on Pd-doped rGO/ZnO-SnO₂ from hydrothermal synthesis[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2022, 8: 67.

[91] SHRISHA, WU C M, MOTORA K G, et al. Highly efficient reduced tungsten oxide-based hydrogen gas sensor at room temperature[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 289: 116285.

[92] FRANCE-LANORD A, GROSSMAN J C. Correlations from ion pairing and the Nernst-Einstein equation[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(13): 136001.

[93] GORBOVA E, BALKOURANI G, MOLOCHAS C, et al. Brief review on high-temperature electrochemical hydrogen sensors[J]. *Catalysts*, 2022, 12(12): 1647.

[94] WANG C, YANG J X, LI J L, et al. Solid-state electrochemical hydrogen sensors: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(80): 31377–31391.

[95] DAI L, WANG L, SHAO G J, et al. A novel amperometric hydrogen sensor based on nano-structured ZnO sensing electrode and CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3- δ} electrolyte[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 85 – 92.

[96] REN J, FANG Z Q, WANG Y H. A generalized thermodynamic criterion of equilibrium[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2020, 41(5): 62.

[97] 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.

[98] ANDO M. Recent advances in optochemical sensors for the detection of H₂, O₂, O₃, CO, CO₂ and H₂O in air[J]. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(10): 937 – 948.

[99] HE J Q, VILLA N S, LUO Z, et al. Integrating plasmonic nanostructures with natural photonic architectures in Pd-modified *Morpho* butterfly wings for sensitive hydrogen gas sensing[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(57): 32395 – 32400.

[100] WADELL C, LANGHAMMER C. Drift-corrected nanoplasmonic hydrogen sensing by polarization[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(25): 10963 – 10969.

[101] YEASMIN R, JUNG G, HAN S, et al. Self-healing and

self-adhesive hydrogen gas sensing tape for robust applications[J].

Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 148911.

[102] BASELT D R, FRUHBERGER B, KLAASSEN E, et al. Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 88(2): 120 – 131.

[103] LEE J M, SHIM W, LEE E, et al. Highly mobile palladium thin films on an elastomeric substrate: nanogap-based hydrogen gas sensors[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2011, 50(23): 5301 – 5305.

特约专家介绍



密封材料及密封技术。

杨勇(1987—), 西北工业大学材料学院教授, 博士, 博士生导师, 陕西省先进密封材料校企研发中心副主任。研究团队隶属于“摩擦学最高成就奖”刘维民院士团队。以第一/通信作者在 *Nat. Commun.*, *J. Am.Chem. Soc.*, *Adv. Mater.* 发表论文 60 余篇, 授权国家发明专利 10 件。主要研究方向为功能弹性体

(责任编辑:叶超)