

文章编号: 1006-3080(2025)06-0731-17

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20250407001

氢气传感技术研究进展

张翔宇, 陈欣源, 杜琳, 陈鸿铭, 郑洪华, 唐俊华,
毛炜龙, 张博威, 轩福贞

(华东理工大学机械与动力工程学院, 承压系统与安全教育部重点实验室,
上海市智能感知与检测技术重点实验室, 上海 200237)

摘要: 氢气作为一种高能量密度且清洁的能源载体, 在缓解传统化石燃料短缺与环境污染等方面具有重要意义。在氢气的生产、储存和运输过程中, 氢脆现象频发, 进而导致氢气泄漏, 引发安全事故。为保障氢气在各环节中的安全应用, 亟需实现对氢气泄漏的及时、准确预警。开发高灵敏度、快速响应、高选择性和优异稳定性的氢气传感器, 是确保用氢安全的关键。本文综述了常见氢气传感器的工作原理、性能特点及其技术发展现状, 系统总结了各类传感器的优势与存在的问题, 重点探讨了新型敏感材料与微纳制造技术在提升传感器性能方面的研究进展, 同时对智能化、微型化氢气传感器的发展方向提出了思考, 并对氢气传感器未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 氢气传感; 泄漏检测; 智能预警; 微机电系统; 安全系统

中图分类号: TP212

文献标志码: A

随着传统化石能源的日益枯竭以及碳排放量的不断增加, 清洁、高效、可持续的能源成为人们关注的重点^[1-2]。氢能凭借高能量密度(120 MJ/kg, 约为汽油的3倍)、高导热性能、良好的还原性、可再生无污染等优点, 成为新能源领域的重要候选之一^[3-6]。目前, 氢能在工业炼铁(作为还原剂)^[7]、新能源汽车^[8]、医疗抗氧化疗法^[9]等新兴领域中展现出广阔的应用前景。

在氢能领域迎来机遇的同时, 也伴随着难点挑战。首先, 氢气是易燃易爆的气体(空气中氢气体积分数为4%~75%时, 其遇到明火就会发生爆炸), 防止氢气泄漏是预防工业事故发生的重要保证^[10]。由于氢气分子的分子量极小, 氢气在多种材料中表现出极高的渗透性与扩散性, 渗透进入材料内部的氢原子在应力作用下可诱发氢脆现象, 导致材料力学性能显著下降^[11-12]。在氢气的生产、储存与运输过

程中, 频繁发生的氢脆问题常引起运输管道或储氢容器失效, 进而导致氢气泄漏。受限于泄漏风险, 储氢材料的研发成为氢能应用中的关键方向。同时, 在氢能利用体系中, 对泄漏氢气进行及时、准确的检测更是占据举足轻重的地位^[13]。

2022年, 国家发展和改革委员会和国家能源局联合发布了《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》^[14], 该规划指出, 要推动氢能产业的关键核心技术和安全技术协同发展, 并要求加强氢气泄漏检测报警以及氢能相关特种设备的检测等先进技术的研发工作。氢气无色、无味, 使用专门的设备快速准确地检测空气中氢气的浓度, 防范氢气泄漏是非常必要的。近年来发生的多起氢气泄漏事故^[15]表明, 氢气传感器的实时监测与早期预警能力对于保障氢能产业安全具有重要现实意义, 这类安全事故发生凸显了高性能氢气传感器的重要性。

收稿日期: 2025-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(52422505, 12274124); 上海市基础研究先导专项(22TQ1400100-6); 中央高校基本科研业务费和国家自然科学基金创新研究群体项目(52321002)

作者简介: 张翔宇(2001—), 男, 福建人, 硕士生, 主要研究方向为气体传感技术。E-mail: y30230704@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 张博威, E-mail: boweiz@ecust.edu.cn

引用本文: 张翔宇, 陈欣源, 杜琳, 等. 氢气传感技术研究进展[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(6): 731-747.

Citation: ZHANG Xiangyu, CHEN Xinyuan, DU Lin, et al. Recent Progress in Hydrogen Sensing Technology[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(6): 731-747.

从飞艇加气站检测氢气开始,人类对于氢气使用的安全性研究已经有 100 多年的历史。在早期,常用质谱仪或气相色谱仪来检测氢气,其中质谱仪的检测机制是基于氢气分子在磁场中的特征偏转^[16]。随着应用需求的不断增长及技术的持续进步,成本更低、体积更小、响应速度更快的氢气传感器应运而生。氢气传感器借助氢气传感材料将氢气浓度变化转化为电信号或其他可测量的信号,以实现快速、准确的检测。如今,对于氢气传感器的性能要求大致体现在以下几个方面:灵敏度、选择性、响应时间、恢复时间、可逆性、稳定性以及工作温度。

氢气传感材料及其与器件结构的有机结合是高性能氢气传感器制造的关键。不同材料与不同的器件类型结合,决定了不同的信号测量机制,从而形成了各类氢气传感器。本文从传感材料与传感原理两方面出发,分析各类氢气传感器的工作原理与性能特点,探讨氢气传感领域的发展前景与面临的挑战,旨在为氢气传感技术的应用提供参考。

1 氢气传感材料

氢气传感材料是氢气传感器的核心,其性能直接影响传感器的灵敏度、选择性和稳定性。常见的氢气传感材料包括金属基(如钯、铂)材料、金属半导体氧化物(如 SnO_2 、 WO_3)等,主要通过电阻、催化或光学等机制实现氢气检测。

1.1 钯基材料

金属基材料中,钯是首种被发现具有可逆氢吸附能力的金属,并以其对氢的强亲和力著称^[17-18]。钯与氢的相互作用通常以氢化钯(PdH_x)的形成来描述:在氢气环境中,氢气吸附在钯表面并解离成中间态氢原子,随后氢原子扩散并与钯金属结合,如图 1(a)所示。这个过程引起材料的晶格膨胀,并改变钯的电子能带结构,导致电阻率以及折射率发生变化^[19-22]。基于检测信号的不同,钯基氢气传感器可分为机械型、电化学型和光学型等。

纯钯膜对氢气有着优秀的响应,但其稳定性和复现性却不够理想。科研人员发现,在 293 °C 以下,钯吸氢会生成 α 相和 β 相,如图 1(b)所示。由于 β 相的晶格膨胀远大于 α 相,当 β 相在 α 相基体中成核并生长时,会引发巨大的内应变,致使钯薄膜发生形变、位错积累和硬化,最终导致膜层开裂并引起传感器失效^[24-25]。Sutapun 等^[26]的研究发现,在高浓度氢气的影响下,钯涂层会从光纤上剥落,导致传感器失效。同时,随着钯膜的结构变化,在电阻中观察到

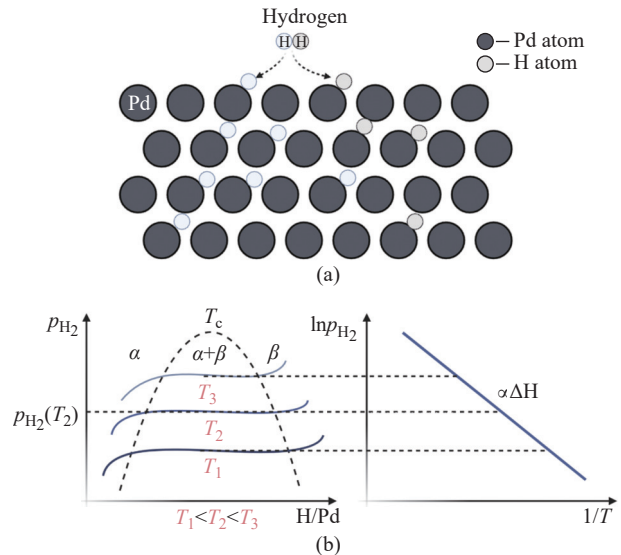


图 1 (a) Pd 加氢示意图; (b) 理想 Pd 的压力-组成-温度图及相应的 Van't Hoff 图, 改编自文献 [23]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of Pd hydrogenation; (b) Ideal Pd pressure-composition-temperature diagram and corresponding Van't Hoff diagram, adapted from literature [23]

的滞后行为也影响传感器的稳定性^[27]。

近年来,研究人员通过钯的合金化来避免钯基材料的机械变形并提高其传感性能^[27]。钯与其他金属合金化可以扩展钯的晶格结构,膨胀的晶格为氢原子扩散到钯中留下了更大的空间^[28]。2024 年, Kim 等^[29]使用光刻技术制造了 PdAu 合金薄膜传感器,通过控制薄膜厚度得到了最佳的合金比例 ($\text{Pd}_{0.62}\text{Au}_{0.38}$)。在室温下,该传感器具有 0.0002%~5% 氢气浓度(文中所有氢气浓度均表示氢气体积分数)的宽检测范围和 9.5 s 的响应时间,比纯钯传感器快约 5.5 倍。此外,对 NH_3 、 H_2S 、 CO 等干扰气体,它表现出超过百倍的选择性响应优势,并且在高浓度(5%)氢气中可稳定重复使用超过 35 h,具有很好的选择性与复现性。

纳米化结构同样可以显著提高钯基材料的表面积与体积之比和低配位点数量,增强氢吸附与传感灵敏度^[30-31];同时,通过尺寸与界面应变效应,调控 α - β 相变的滞回和双相平台宽度^[32-35];另外,氢化-去氢化过程中的微观缺陷可逆修复使脆化减轻,显著提升循环稳定性和器件寿命^[36-37]。Walter 等^[38]提出一种基于电沉积钯中尺度线阵列的氢气传感器,首次实现了通过氢致晶粒膨胀驱动断裂点闭合的结构响应机制,表现出低功耗(<100 nW)、快速响应(<75 ms)与良好的抗中毒能力。该传感器在 2%~10% 氢气浓度范围内表现出明显的“导通-断路”状态切换特性,揭示了结构性断裂重构在纳米尺度气体传感中的新潜力。Nugroho 等^[39]则综合了合金化与纳米化的方

法,构建了由 $\text{Pd}_{70}\text{Au}_{30}$ 合金纳米颗粒与聚合物膜层复合的金属-聚合物混合等离子体传感器结构,通过调控纳米颗粒的表面积与体积之比,对金属-聚合物界面进行工程化设计,显著降低氢吸脱/附过程的表现活化能,实现了在室温下对 100 Pa 氢气的亚秒级响应(最短响应时间达 0.3 s),并将空气中氢气的最低检测限提升至 0.0005%。

1.2 金属半导体氧化物 (Metal Oxide Semiconductors, MOS) 材料

MOS 材料因其优异的电学特性、合成方法简单、与主流工艺兼容以及在高温下对氢气良好的响应性能,被广泛用于氢气传感器的构建^[40]。得益于在吸附氢气时改变自身电阻的特性, MOS 材料常被用于制造电阻型的氢气传感器。对传感机理的深入研究发现,不同于钯基材料, MOS 材料被进一步分为 n 型和 p 型半导体材料。根据氧气吸附模型,当材料暴露在空气中并吸附氧气时, n 型和 p 型半导体材料分别形成电子耗尽层和空穴积累层;当材料暴露于氢气环境中时,氢气与吸附的氧发生反应,改变电子耗尽层或空穴积累层的厚度,从而引起材料电阻的改变,如图 2 所示。

常被用于制备氢气传感器的 MOS 材料有 ZnO 、 WO_3 、 SnO_2 等。Wang 等^[41]将原子百分比为 0.50% 的钯纳米颗粒负载于层次化 WO_3 纳米花上制备传感器。测试表明:在 150 °C、0.05% 氢气浓度条件下,该传感器的电阻响应值高达 8658.98,响应时间约 1 s,恢复时间约 3 s,且 30 d 内稳定性波动小于 5%,表现出优异的选择性与重复性。Li 等^[42]通过化学浴沉积 (CBD) 和化学气相沉积 (CVD) 联合制备了基于 SnO_2 的电阻型氢气传感器。该传感器在 350 °C、0.01% 氢

气浓度条件下达到了最大的响应值,响应时间仅 2 s,且最低检测限达 1×10^{-9} ,并表现出优异的灵敏度、选择性、重复性和湿度适应性。

除了用于电阻型氢气传感器, MOS 材料还被用于制造其他类型的氢气传感器,例如基于光学、功函数^[43]、电容^[44]以及视觉等的氢气传感器。 WO_3 具有独特的气致变色特性,因此被用于开发可视化氢气传感器。2025 年, Park 等^[45]提出了一种基于 WO_3/MoO_3 -Pd 薄膜的气致变色氢气传感器,通过共溅射法制备 WO_3/MoO_3 薄膜,并在其表面蒸镀超薄 Pd 层以增强对氢气的解离能力。该传感器可在室温及低至 0.1% 氢气浓度条件下实现快速响应,颜色变化明显,且具有长期可见的不可逆响应特性。

2 机械型氢气传感器

机械型氢气传感器通过机械结构测量材料吸收氢气后产生的应变或应力,实现氢气传感。钯基材料是此类传感器中应用最广泛的敏感材料。早期,机械型氢气传感器的研究主要集中在悬臂梁涂层上。本世纪初, Baselt 等^[46]开发了一种基于微悬臂梁的氢气传感装置。通过在微悬臂梁表面沉积厚度为 20 nm 的 Pd-Ni 合金 ($\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$) 膜,利用梁端与下方固定电极间电容的变化来量化弯曲度,最终实现对氢气浓度的检测。该器件在 84 mW 功耗下即可实现对 0.1%~100% 氢气浓度的测量。图 3 示出了基于电容测量的机械型氢气传感器的传感原理^[47]。

微机电系统 (Micro-Elect-Mechanical System, MEMS) 技术的发展进一步促进了低成本、小型化的机械型氢气传感器的发展。2021 年, Li 等^[48]设计并

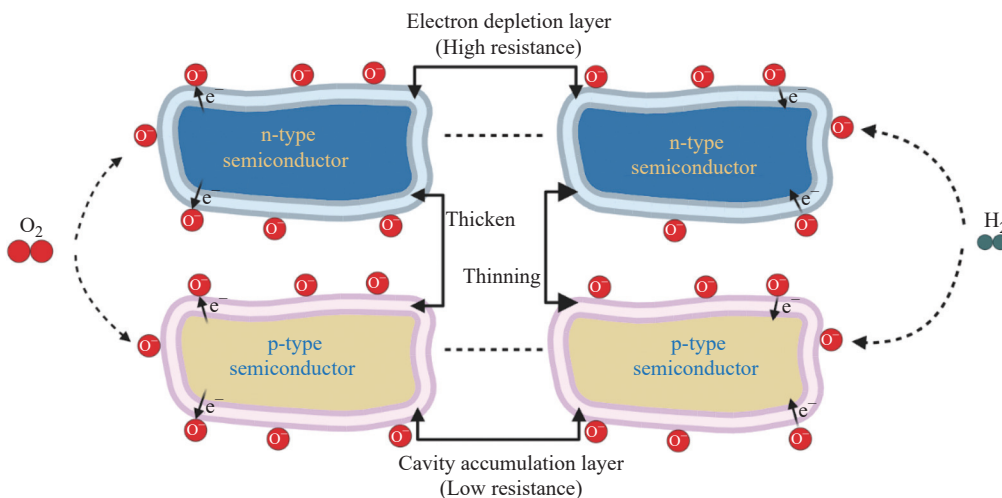


图 2 基于 MOS 材料的电阻型氢气传感原理

Fig. 2 Hydrogen sensing mechanism of resistive-type MOS materials

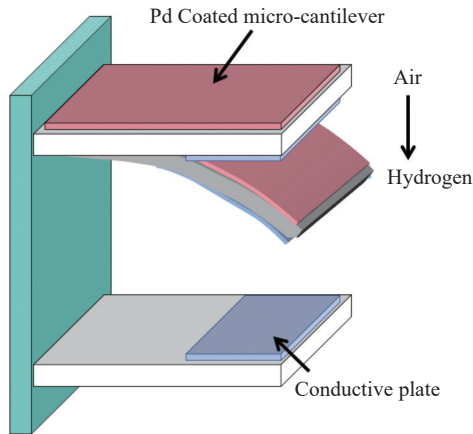


图 3 基于电容测量的机械型氢气传感器的传感原理^[47]

Fig. 3 Sensing principle of a mechanical hydrogen sensor based on capacitance measurement^[47]

制备了一种微化学-机械耦合型氢气传感器,该器件将厚度 20 nm 的 Pd 薄膜微悬臂梁与高性能 AgNW-PI 柔性压阻器集成在一起。氢气被材料吸附后引起体积膨胀,驱动微悬臂梁发生弯曲,同时使悬臂梁与柔性压阻器的表面电阻和体电阻协同变化,从而实现信号传导。在 0.4%~2.0% 的氢气浓度范围内,此传感器的电阻响应值高达 2825~47083,响应时间短至 1 s,并且具有优异的循环稳定性。Nikeghbal 等^[49]通过一根超长直线梁与一根短 U 型梁吸氢后产生差异化机械膨胀,实现对纳米级气隙闭合量的千倍放大。该结构在室温下对氢气的电容灵敏度(电容变化与氢气浓度变化之比,不同类型的氢气传感器的灵敏度计算方式不同)可达 5.355×10^4 fF/%,最低检测限约 0.005%,响应时间仅 600 ms,且温度系数极低(约为 7×10^{-7} %/°C)。得益于成熟的 MEMS 工艺,该器件具备低成本、可批量化生产的潜力,并可集成于无人机巡检、管道泄漏监测等环境应用场景,后续工作可聚焦循环稳定性、多气体选择性及野外实地验证,以推动其向商用化转化。

机械型氢气传感器通常具备低功耗、低成本、对氢气的高灵敏度和特异性以及在室温下稳定工作的优点,这些优点使其成为氢气精确监测领域的理想选择^[50]。然而,利用体积膨胀的原理使得传感器对环境温度、湿度及应力松弛敏感,需要温湿补偿与表面钝化。此外结构疲劳、长期可靠性等问题也是这类传感器需要克服的难点,需通过材料优化与封装改善。因此,机械型氢气传感器适用于高灵敏度和低成本的场合,例如工业管道与储罐巡检、氢燃料电池安全监测等场合。微纳机械结构易受温度、湿度影响且存在材料疲劳问题,大规模应用仍需解决可靠性挑战,因此目前多处于实验研究阶段。

3 光纤型氢气传感器

光纤型氢气传感器利用附着在光纤上的传感材料与氢气发生反应,导致光信号变化,实现氢气传感。氢气浓度通过光信号(如强度、相位、波长)和偏振的变化来计算^[51-52]。常见的光纤型氢气传感器有干涉型、光纤光栅型、倏逝场型、光纤表面等离子共振型氢气传感器等。光纤型氢气传感器作为一种无源设备,在理论上是绝对安全的。此外,它还具有体积小、重量轻、不受电磁干扰影响、气体选择性特异性、远传等优点。目前,光纤型氢气传感器已成为具有广阔应用前景的研究热点^[53]。

然而,光纤型氢气传感器也存在难以克服的难点,包括信号解调系统复杂、对光源稳定性与连接精度要求高,导致整体系统成本较高;同时,敏感膜涂覆与光纤结构的耦合难度较大,制备一致性和长期稳定性较差。此外,光纤传感器对环境温度较为敏感,易引起信号漂移,需引入温度补偿机制;部分器件响应时间受限于膜层厚度和扩散速率,不适用于快速检测场合。因此,尽管光纤型氢气传感器在特种环境中具有不可替代性,其在工程化推广中仍面临信号处理、制备工艺和成本控制等多重挑战。

3.1 干涉型光纤氢气传感器

干涉型光纤氢气传感器通过检测干涉光谱的漂移来实现氢气感知,该漂移源于氢气与敏感膜相互作用后引发的应力或温度变化,从而导致干涉路径之间的有效相位差发生变化。干涉型光纤氢气传感器具有灵敏度高、稳定性好、易于制造等优点,按结构类型可分为马赫-曾德干涉仪(MZI)、法布里-珀罗干涉仪(FPI)和萨格纳克干涉仪(SI)等^[54]。不同类型的干涉型光纤氢气传感器对比数据如表 1 所示(表内 N/A 表示缺少具体数值)。

1984 年,Butler^[55]利用 Mach-Zehnder(M-Z)干涉原理制成了世界上第一个光纤型氢气传感器。该传感器在干涉仪的一条光路上涂覆 Pd 膜,另一条光路不处理。当氢气浓度增加时,Pd 膜吸收氢气导致体积膨胀,进而导致光路拉伸形成干涉仪的两个光路之间的光程差,同时干涉仪的光谱会发生移位。通过摄谱仪分析光谱的变化,可以得到相应的氢气浓度变化。该传感器在氮气环境中对氢气的检测限为 0.6%。

2018 年,Wu 等^[56]基于 SI 对温度敏感的特性,提出了一种利用 Vernier 效应放大的全光纤氢气传感器。该器件通过角度错接两段偏振保持光纤(PMF)

表1 基于干涉仪的氢气传感器的性能

Table 1 Performance of hydrogen sensors based on interferometers

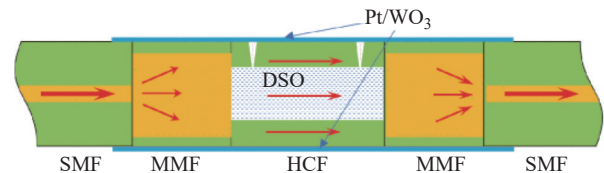
Sensing material	Interference type	Detection range/%	Response time/s	Wavelength sensitivity/(nm·% ⁻¹)	Reference
Pd (10 nm)	MZI	0—3	40	N/A	[55]
Pt-loaded WO ₃ /SiO ₂	SI	0—0.8	8	-14.61	[56]
Graphene/Au/Pd sandwich nano film	FPI	0—4	4.3	N/A	[57]
Pd/hBN	FPI	0—4	31.3	14.19	[58]
Pt/WO ₃	MZI	0—1.5	N/A	11.75	[59]

N/A—Data not available

构成单一萨格纳克环,其中一段 PMF 表面涂覆 Pt 负载 WO₃/SiO₂ 的氢敏膜。当氢气在 Pt/WO₃ 膜上发生放热氧化还原反应时,会引起局部温升,改变 PMF 的折射率和双折射,从而在萨格纳克干涉谱中产生被 Vernier 效应放大的波长漂移。实验表明,该结构在 0~0.8% 氢气浓度条件范围内的波长响应近似线性,波长灵敏度(单位氢气浓度变化引起的波长偏移量)约为 -14.61 nm/%,同时具有 -2.44 nm/°C 的温度系数,并保持较好的重复性与选择性。得益于全光纤、无电源本质安全的特点,该传感器适合用于易燃易爆环境中的氢气在线监测。

除了对干涉过程进行改进外,新的光纤制备技术(例如在光纤中制造空心)也推动着干涉型光纤氢气传感器的发展。2021年, Luo 等^[57]提出了一种基于 FPI 的新型探针式光纤氢气传感器。此传感器通过在光纤尖端覆盖石墨烯/Au/Pd膜(石墨烯/Au/Pd膜的厚度为 128 nm, Pd膜的厚度为 13 nm)的空心腔,并使用逐行飞秒激光蚀刻将光纤布拉格光栅(FBG)嵌入单模光纤(SMF)核心。该传感器在氢气浓度为 3.5% 时,响应时间仅为 4.3 s。当测量的氢气浓度从 0 增加到 4.5% 时,传感器在 1550 nm 附近的光学共振倾角偏移了 290 pm。此外,该传感器的插入损耗仅为 -2.22 dB,光谱对比度为 10.8 dB,光谱精细度为 5。采用该方法制备的光纤型氢气传感器具有低插入损耗、高精细度和高对比度的光谱特性。2024年, Guo 等^[58]提出了一种基于双并联 FPI 结构并结合 Vernier 效应的超灵敏氢气光纤传感器。该传感器采用钯/六方氮化硼(Pd/hBN)纳米复合膜作为敏感材料,通过 Vernier 结构显著提升了对微量氢气的检测灵敏度。实验表明,其波长灵敏度达 -14.19 nm/%,相比单一 FPI 结构提高了 9 倍以上,响应时间与恢复时间分别为 31.3 s 与 37.5 s,温度系数低至 46 pm/°C,具有良好的稳定性和抗干扰能力。2025年, Zhang 等^[59]提出了一种基于热光效应的 MZI 氢气光纤传感器。传感器通过在空心光纤中填充聚硅氧烷油,并在外

部涂覆 Pt/WO₃(如图 4 所示),实现了氢气浓度与干涉谱线漂移之间高质量的线性关系。实验表明,该传感器在 0~1.5% 的氢气浓度范围内的波长灵敏度达到 11.75 nm/%,具备良好的稳定性、重复性和抗湿度干扰能力,其结构紧凑、制备简易,适用于高精度氢气泄漏检测场景。



DSO—Dimethyl siliconeoil; SMF—Single mode fiber; MMF—Multimode fiber; HCF—Hollow core fiber

图4 基于热光效应的 MZI 氢气传感器^[59]

Fig. 4 Hydrogen sensor based on MZI with thermo-optic effect^[59]

3.2 光纤光栅型氢气传感器

光纤光栅是在光纤中制造的微小周期性折射率变化部分,具有特殊的光学特性。光纤光栅型氢气传感器利用涂有氢气传感材料的光纤光栅吸附氢气,引起应力或者温度变化,进一步导致光纤光栅中心波长发生改变,通过分析波长变化实现氢气测量。与其他光纤氢气传感器相比,光纤光栅型氢气传感器因其波长复用能力而更适合分布式测量。表 2 示出了基于光纤光栅的氢气传感器性能。

最早的光纤光栅型氢气传感器可以追溯到 1999 年 Sutapun 团队^[26]开发的 FBG 传感器,其表面包覆一层 Pd 薄膜,测试波长灵敏度为 1.95×10^{-2} nm/%,然而,由于 Pd 膜过厚导致传感器的响应时间超过 10 min,其原理如图 5 所示。

长周期光纤光栅(LPFG)对外部折射率的变化更敏感, Trouillet 等^[60]比较了 FBG 和涂有 50 nm Pd 膜的 LPFG 的性能。在 4% 氢气浓度条件下测试传感响应,结果显示,FBG 和 LPFG 的波长偏移分别约为 14 pm 和 7 nm(对应 LPFG 的基模共振峰)。与

表 2 基于光纤光栅的氢气传感器的性能

Table 2 Performance of the fiber grating-based hydrogen sensors

Sensing material	Grating type	Detection range/%	Response time/s	Wavelength sensitivity/(nm·% ⁻¹)	Reference
Pd (560 nm)	FBG	0.6—1.3	~600	0.0195	[26]
Pd (50 nm)	LPFG	0—4	120	0.0017	[60]
Pt/WO ₃	LPFG	0.6—4	1	1.98	[61]
Pt/WO ₃	Narrowband weak FBG	0—4	25	1.2	[62]
Pd/Hf	π -Phase shifted FBG	0.01—2.0	9.3	0.01675	[63]

N/A—Data not available

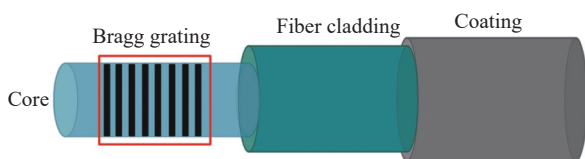


图 5 光纤布拉格光栅 (FBG) 氢气传感器的经典结构

Fig. 5 Classical structure of Fiber Bragg Grating (FBG) hydrogen sensor

FBG 相比, LPFG 的波长偏移高出近 500 倍。随后, Caucheteur 等^[61]报道了一种采用 LPFG 的混合光纤氢气传感器, 利用 Pt/WO₃ 通过溶胶-凝胶法沉积。当氢气浓度高于检测阈值时, 传感器的响应时间约为 1 s。研究显示, LPFG 有效改善了传感器的检测阈值, 测得的氢气浓度阈值为 0.6%, 比仅有 FBG 的传感器低 2.2%。此外, 该传感器的氢气检测阈值随相对湿度增加而略微增加。

对新型光栅的研究促进了高性能的光纤光栅型氢气传感器的研发。2024 年, Wang 等^[62]采用更好的材料预处理方式制备掺氢的 Pt/WO₃, 并开发了一种新型弱反射 FBG 氢气传感器。实验显示, 采用经过预处理的 Pt/WO₃ 的 FBG 传感器的灵敏度大幅提升, 灵敏度增强因子为 184。该传感器在 0~4% 的氢气浓度范围内表现出更高的波长灵敏度, 响应时间为 25~30 s。2025 年, Zhang 等^[63]提出了一种基于 π 相位移 FBG (π -Phase shifted FBG) 与部分涂覆 Pd/Hf 复合膜的光纤光栅型氢气传感器。通过仅在光栅中心涂覆 4 mm 厚度的 Pd/Hf 复合膜, 构建出具有温度自补偿能力的解耦结构。研究显示, 厚度为 500 nm 的传感器在 0.01%~2.0% 氢气浓度范围内均表现出良好的线性响应, 其最大波长灵敏度约为 16.75 pm/%, 最低检测限为 0.01%。在 50 °C 时 2% 氢气浓度的响应时间仅为 9.3 s, 展示了良好的响应速度与温度适应性。

3.3 倏逝场型光纤氢气传感器

基于倏逝场 (Evanescent Field, EF) 的氢气传感器利用涂抹在倏逝场中的氢气传感材料来检测氢气。

具体来说, 光是在表面经表面刻蚀、拉锥或侧面抛光的 SMF 中传输时产生的倏逝场^[54]。当光线穿过这部分时, 透射光的强度会沿着纤芯的径向呈指数下降。在光纤去除包层的局部区域沉积氢气敏感薄膜, 使传输光在强度或相位上发生可测调制, 进而通过监测光信号的变化间接获得氢气浓度。基于倏逝场的氢气传感器具有许多优点, 如结构简单、高灵敏度、快速响应、抗电磁干扰等^[51]。图 6 示出了倏逝场型光纤氢气传感器的经典结构。表 3 示出了基于倏逝场的氢气传感器性能。

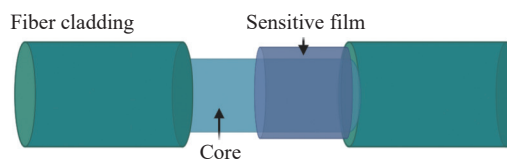


图 6 倏逝场型光纤氢气传感器的经典结构

Fig. 6 Classical structure of an evanescent-field-type fiber hydrogen sensor

1999 年, Tabib-Azar 等^[64]首次报道了基于 EF 的氢气传感器。该传感器用氢氟酸蚀刻掉多模光纤包层, 然后在纤芯上沉积 10 nm 厚的 Pd 薄膜作为包层, 如图 7(a) 所示。研究显示, 该传感器在室温下检测到 0.2%~0.6% 的氢气浓度, 响应时间为 20~30 s。它利用了光纤芯和 Pd 膜表面场的倏逝相互作用, 相互作用长度和 Pd 膜厚度可以分别独立控制, 因此, 传感器的波长灵敏度和响应时间可以独立优化。2000 年, Sekimoto 等^[65]报道了一个类似的结构, 但涂覆了 Pd/WO₃ 复合材料。受益于 Pd 膜的氢选择性和 WO₃ 的氢诱导变色特性, 改进后的传感器具有更好的响应幅度和时间性能。

锥形结构通过减小光纤横截尺寸, 有效增强了倏逝场强度和外部气体的光学耦合效率, 是实现高灵敏、快速响应氢气传感器的核心机制之一。2003 年, Villatoro 等^[66]首次使用涂有 Pd 膜的锥形 SMF 进

表3 基于倏逝场的氢气传感器的性能

Table 3 Performance of hydrogen sensor based on evanescent field

Sensing material	Fiber type	Detection range/%	Response time/s	Reference
Pd film	Etched MMF	0.2—0.6	20—30	[64]
Pt/WO ₃	Etched MMF	0—1	300	[65]
Pd film	Tapered SMF	0—10	<100	[66]
Pd/Au film	Core mismatch	<4	15	[67]
Silica nanofiber (no coating)	Tapered SMF	0.0003—100	<10	[68]
Pd/Cu	Tapered SMF	1—8	<10	[69]

N/A—Data not available

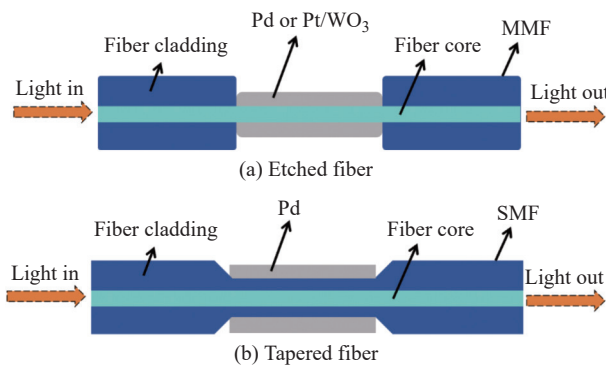
图7 刻蚀型光纤^[64](a)与锥形光纤^[66](b)的结构

Fig. 7 Structures of etched fiber (a) and tapered fiber (b)

行了氢气传感,如图7(b)所示。该传感器不受偏振影响,其灵敏度可以通过修改锥形直径、长度和光波长来调节。此外,对激发倏逝场方法的研究同样推动着该类氢气传感器的发展。2007年,Luna-Moreno等^[67]提出了一种基于纤芯直径不匹配结构激发倏逝场的光纤型氢气传感器。该传感器由一小段SMF置于两段多模光纤(MMF)之间构成,其表面涂覆了约10 nm厚的Pd或Pd/Au复合膜,构成包层模倏逝场与气体直接作用的区域。实验结果显示,传感器在低至3%氢气浓度下即有明显信号响应,响应时间最短达15 s,恢复时间约为50 s,且Pd/Au复合膜结构有效减小了信号漂移(<0.5%),拓展了传感器的线性检测范围。2019年,Qi等^[68]采用火焰刷拉锥法高精度制备直径约700 nm的二氧化硅纳米光纤锥形结构,有效增强倏逝场与氢气分子的相互作用,实现了无需功能涂层的基于受激拉曼散射(Stimulated Raman Scattering, SRS)的检测。该工艺不仅简便可控、与标准光纤兼容性强,还赋予传感器0.0003%的检测限、<10 s响应时间和5个数量级的动态范围。2024年,Mohammadnezhad等^[69]提出了一种基于Pd/Cu复合薄膜的锥形光纤氢气传感器,实现了在1%~8%氢气浓度范围内的宽量程检测。相较于纯

Pd膜,该复合材料在高浓度下展现出更优的线性度与响应稳定性。实验表明,Pd/Cu传感器具备秒级响应速度、良好的恢复特性以及可调锥角结构带来的灵敏度提升。尽管其检测限和响应速度不及SRS型系统,但结构简单、制备工艺成熟,具有良好的工程实用性。

3.4 光纤表面等离子共振型氢气传感器

表面等离子共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)是一种源于金属-介质界面光场与自由电子集体振荡并相互耦合产生的一种相干性表面电荷扰动现象。SPR检测技术具有灵敏度高、免标记、实时、快速的优点,在生物分子和表面薄膜表征等领域已被证明可实现亚单分子层覆盖度的吸附检测,因此成为检测领域一个非常重要的手段,近年来被广泛应用于气体检测^[70]。光纤SPR氢气传感器利用氢气传感材料的折射率与氢气浓度的关系,通过测量SPR光谱在波长和强度上发生的变化,实现氢气检测。表4示出了基于光纤表面等离子共振的氢气传感器的性能。

2001年,Tobiška等^[71]提出一种基于Pd膜SPR的集成光学氢气传感器。传感器通过Pd吸氢后介电常数的变化,引起TM(Transverse Magnetic)模传播损耗的变化,实现对氢气的检测。在氢气体积分数为4%的氢气/氮气混合气氛(氮气为载气)条件下,传感器对TM偏振的归一化响应约为51%,TE(Transverse Electric)模变化不明显,约为-5%,检测分辨率达0.2%,其响应和恢复时间分别为100 s和600 s。该结构具备良好的极化响应差异和集成潜力,但长期稳定性受Pd膜表面污染和结构变化影响。2008年,Lin等^[72]设计了一种基于金属衍射光栅的高灵敏SPR氢气传感器,该结构通过负一阶衍射激发表面等离子波,并在金光栅表面覆盖8 nm厚的Pd膜作为氢敏层。氢气吸附导致Pd的光学常数变化,引起共振角位移,

表 4 基于光纤表面等离子共振的氢气传感器的性能
Table 4 Performance of hydrogen sensors based on surface plasmon resonance of fibers

Sensing material	SPR type	Detection range/%	Response time/s	Reference
Pd film(20 nm)	Waveguide-coupled	0—4	100	[71]
Pd film (8 nm)	Grating-coupled	0—4	N/A	[72]
Pd (22 nm)/Ag (4 nm)	D type fiber	0—4	300	[73]
Au(25 nm)/Ta ₂ O ₅ (60 nm) /Pd(5 nm)	Hetero-core structured	0—4	25	[74]
Ag-TiO ₂ film	Kretschmann-Raether SPR	14.7—25	N/A	[75]
SnO ₂ -Pd-Au	Kretschmann-Raether SPR	0.05—3.0	22	[76]

N/A—Data not available

实现氢气检测。在 0~4% 氢气浓度范围内,共振角总漂移达 0.51°,理论检测限低至 0.001%。

2011 年, Zhang 等^[73]提出了一种基于 D 型光纤的 SPR 氢气传感器,采用 Ag/Pd 复合膜作为敏感层,其中 Pd 用于吸附氢气,Ag 层提升膜层稳定性。在 4% 氢气浓度下,传感器表现出良好的线性和重复性,适用于低浓度氢气检测。2015 年, Hosoki 等^[74]提出一种基于异芯结构光纤和 SPR 的多点氢气检测系统。传感器采用 Au/Ta₂O₅/Pd 3 层膜结构,利用 SPR 波长漂移感知氢气浓度变化,结合伪随机码相关反射(PNCR)系统,实现多点、实时检测。传感器在 4% 氢气浓度下即可获得清晰的光谱响应,响应时间约为 25 s。2021 年, Deng 等^[75]提出一种基于 Ag/TiO₂ 的多层膜的光纤耦合型 SPR 氢气传感器,采用 Kretschmann 构型与双路径反射设计,在 1550 nm 波长下实现 14.7%~25% 氢气浓度的线性检测,功率灵敏度(单位氢气浓度变化引起的输出光功率变化率)达 523 nW/%。2024 年, Xiao 等^[76]设计了一种结合表面等离子共振的锚形光子晶体光纤(AS-PCF)气体传感器,在光纤侧孔内沉积金属膜形成 SPR 界面,并构建双气体填充通道,实现了氢气和甲烷体积分数的同时测量以及温度自校准。数值模拟表明,在 0~4% 浓度范围内,该传感器对氢气和甲烷的平均波长灵敏度分别约为 -0.23 nm/% 和 -4.84 nm/%,在保持结构紧凑的同时显著抑制了温度交叉干扰,这代表了 SPR 光纤氢气传感由单组分检测向多参数协同感知的发展趋势。

4 声表面波型氢气传感器

声表面波(Surface Acoustic Wave, SAW)型氢气传感器是一种利用声表面波器件作为敏感元件,通过检测声表面波传播速度或频率的变化来感知氢气

浓度变化,并将其转换为电信号输出的传感器。凭借高灵敏度、体积小、可靠性高等优势,SAW 氢气传感器近年来受到广泛关注和深入研究。

第一个基于 SAW 的气体传感器由 King^[77]于 1964 年报道,该传感器基于对压电石英晶体中体声波的监测。而第一个 SAW 氢气传感器是由 D'amico 等^[78]于 1982 年报道。常见的 SAW 氢气传感器是利用压电基板作为传感平台,由涂覆在其上的两组指间传感器组成。常用的压电材料包括石英晶体、钽酸锂(LiTaO₃)、铌酸锂(LiNbO₃)以及 AlN、ZnO 和 GaN 等^[79]。而两个指间传感器中,一个用于将输入电信号转换成 SAW 信号发出,另一个用于将其接收并转回电信号。

2017 年, Viespe 等^[80]提出了一种基于 Pd/ZnO 双层结构的 SAW 氢气传感器,采用脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)工艺在 ST-X 石英基底上制备。该双层结构结合了 Pd 的高吸氢能力与 ZnO 的高表面电导敏感性,显著增强了质量效应与声电耦合效应。实验结果表明,在室温下该传感器能够在 0.2%~2% 的氢气浓度范围内实现快速、高灵敏度检测,其检测极限优于单层 ZnO 和 Pd 传感器,展示了双层结构在 SAW 氢气传感器应用中的显著优势。2023 年, Cui 等^[81]提出了一种集成微加热器的 SAW 氢气传感器的设计方案,在石英基底上制备了中心工作频率为 200 MHz 的延迟线型 SAW 传感芯片和微加热器,并在 SAW 上涂覆 Pd/Ni 合金薄膜,其结构如图 8 所示。通过 Pd/Ni 薄膜中氢气的吸附来调节 SAW 的传播,在温度干扰下,声波衰减的变化被采集为传感器信号。同时,设计了微加热器,通过调节工作温度来催化气敏效应,从理论上揭示了加热温度对响应速度的影响规律,从而确定了最佳工作温度。在 75 °C 的低工作温度下,实现了快速响应(<2 s)、低功耗(<1.35 W)和低检测限(<0.001 5%)。

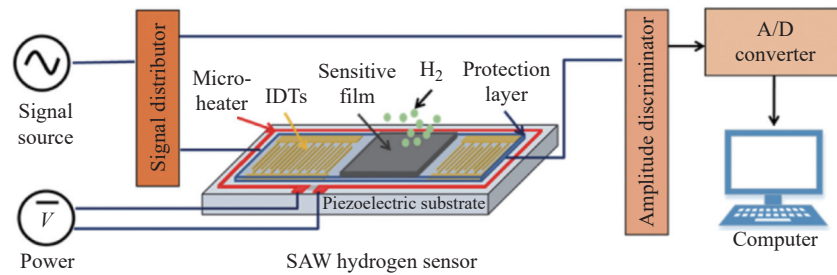


图8 基于SAW氢气传感系统的结构,包括指叉换能器(IDTs)、压电基底和气敏薄膜^[81]

Fig. 8 Structure of the SAW hydrogen sensing system with IDTs, piezoelectric substrate and sensitive film^[81]

此外,该传感系统还具备出色的长期稳定性,响应衰减很小,可在航空航天和氢动力汽车等严格的氢气检测环境中进行氢气泄漏预警。

SAW型氢气传感器依赖于气敏膜对声波传播特性的调制,能够实现毫秒至秒级响应,适用于高动态环境和安全要求高的应用场景,如燃料电池系统、航空航天和智能巡检系统等。然而,该类传感器也存在明显不足:对环境温湿度高度敏感,尤其是温度波动易引起基线漂移与灵敏度下降;气敏膜(如Pd或Pd合金)在长期服役过程中易氧化或中毒,影响稳定性和重复性;此外,高精度的频率解调电路和温湿补偿机制的设计要求也提升了系统复杂度和成本。因此,尽管SAW型氢气传感器具有优异的检测能力,其大规模工程化应用仍需在抗干扰性、材料可靠性与系统集成方面进一步提升^[82]。

5 催化型氢气传感器

催化型氢气传感器具有准确度高、寿命长、响应速度快等优点,经过长时间的发展已经形成较为成熟的技术并实现商业化生产。由于依赖氢气燃烧的原理,使得这项技术天生具备一些劣势,例如,必须在有氧气的环境中才能实现测量,并且氢气氧化释放大量热量,有引燃或爆炸的危险^[83]。

5.1 催化元件式氢气传感器

催化元件式氢气传感器通常基于嵌入多孔陶瓷中的铂丝加热器,利用氢气在催化金属表面发生氧化来加热铂丝,铂丝的电阻值随温度相应发生变化,最后通过惠斯通电桥对其进行测量并实现氢气浓度测量。为了补偿环境温度的变化,通常使用不带催化材料的参比样品作为补偿元件以提高精度,具体工作原理如图9所示。

催化元件式氢气传感器具有结构简单、成本低、机械强度高、可靠性高、工作温度和工作压力范围宽等优点。同时,这类传感器需要高温才能实现可燃气体的催化燃烧(通常高于300℃),使得降低

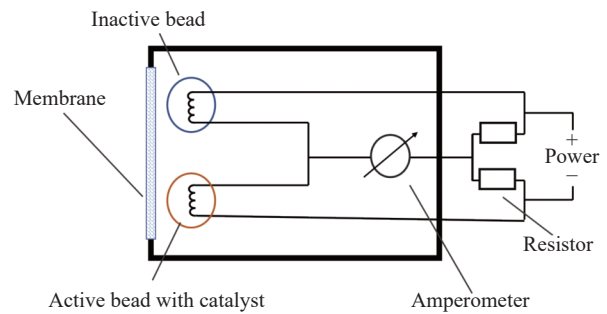


图9 催化元件型氢气传感器示意图

Fig. 9 Schematic diagram of catalytic element-type hydrogen sensor

能耗成为其需要克服的难点。2023年,Kalinin等^[84]报道了基于多孔阳极氧化铝的微加热器型催化元件式氢气传感器,该传感器的氢气浓度检测限低至0.0012%,具有76 mV/%的高电压灵敏度(单位氢气浓度变化引起的输出电压变化量)。它的高稳定性(在连续运行14 d后,传感器响应的偏差小于4%)、环境相对湿度不影响传感器的响应、快速响应(0.4 s)以及使用脉冲电源模式功耗降低到3.2 mW而不牺牲测量精度,使得该传感器具有较高的市场竞争力和工业化应用前景。

5.2 催化热电式氢气传感器

催化热电式氢气传感器同样基于催化氧化放热反应产生电信号,不同的是其利用热电效应(也称塞贝克效应)来产生电信号。具体而言,当导体或半导体中存在温度差时,电子空穴会沿温度梯度的方向(高温区往低温区)迁移,从而产生电势差。因此,催化热电式氢气传感器是一种自供能式传感器,相比催化燃烧式氢气传感器可有效降低能耗^[85]。传感器信号(U)取决于被氧化的氢气量,表达式如下:

$$U = \alpha \cdot \Delta T \approx \alpha \cdot \left\{ A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \right\} \cdot \Delta H \quad (1)$$

其中, α 是塞贝克系数; ΔT 是传感器的催化部件与参考部件之间的温差,描述燃烧反应速率; A 表示指前因子,与表面活性、碰撞频率、扩散等有关; E_a 是燃烧反应的活化能; R 是通用气体常数; ΔH 是氢气燃烧的热量。

催化材料、基板、热电材料、结构设计及工作温度等多个因素共同决定了催化热电式氢气传感器的性能。例如,塞贝克系数高的热电材料可以提高传感器的灵敏度。然而,材料的选取不仅需考虑其塞贝克系数的高低,还应兼顾其与制造工艺的兼容性以及在目标应用温度下的稳定性^[86]。2023年,Li等^[87]选用的单晶硅 P+/N+热电偶结构不仅具备优异的热电输出,还兼容主流 CMOS-MEMS 工艺。该传感器通过结合高性能的 PtNPs@Al₂O₃ 催化剂,实现了低至 0.000 1% 的检测限、1.9 s 的响应时间以及 0.000 1%~2% 的线性检测范围。2024年,Panama等^[88]针对传感器的加工工艺及工作条件,通过一步沉积 Co-In-Sb 堆叠层,增强钠钙玻璃的表面粗糙度,从而生产出带有 CoSb₃ 热电堆的催化热电式氢气传感器。该传感器的热电灵敏度(单位氢气浓度变化引起的热电输出变化量)为 1.6 mV/K,在 1% 氢气浓度的环境条件下产生 13 mV 的稳态电压。

6 电阻型氢气传感器

电阻型氢气传感器是最常见的氢气传感器类型之一。它利用氢气传感材料吸附氢气导致材料电阻变化作为测量依据,传感原理简单有效。因此,电阻型氢气传感器具有多种优势,例如高效的传感性能、低成本制造以及便携式应用^[89]。检测电阻变化意味着传感器可以有效地实现电子读数,与其他传感器相比,基于电阻的氢传感器具有许多优势:强大的敏感性和快速反应能力;通常价格低廉且体积小,适合移动应用;更具成本效益且更易于制造^[90]。

早期常见的电阻型氢气传感器使用 MOS 作为氢气传感材料。基于 MOS 的电阻型氢气传感器凭借加工简便、响应值高、成本低、响应及恢复时间短、可逆性大、稳定性好等优点,成为当前最受欢迎的商业氢气传感器^[16]。然而,基于 MOS 材料制成的氢气传感器的工作环境通常为高温(200~500 °C),这需要在传感器设备中安装加热器,利用热能来激活电离氧的吸附并克服传感反应的障碍。工作温度高不止意味着高能耗,还会导致一些其他的缺点,例如降低寿命,增加制造复杂度甚至是降低灵敏度^[91-92]。因此,当前的研究主要聚焦为降低 MOS 的工作温度,同时提高其在室温环境下的选择性以及灵敏度。常见的方式是利用表面改性和添加剂掺杂来增强 MOS 材料在低温中的传感性能^[93]。例如,Yang 等^[94]制备了掺杂 Zn 的 MoO₃ 材料,并进一步利用 MoS₂ 修饰了前者,合成了 Zn-M-S-3 复合材料。在室温条

件下,这种材料表现出更好的氢气传感性能,具有出色的重复性以及选择性。此外,通过光活化替代直接加热的方法也可以很好地提高 MOS 材料在低温环境下的传感性能,用紫外线等光照射 MOS 时,可通过调节 MOS 中光载流子的浓度改变其表面电子性质,进而促进氢气分子与传感层之间的相互作用^[92]。Fan 等^[95]报道了紫外照射对 ZnO 薄膜氢气传感性能的影响,发现紫外光产生的电子促进了材料吸附氧气,并形成光诱导氧离子,产生的光诱导氧离子在室温下与氢气进行氧化还原反应,来促进材料的氢气感知性能。

近年来,为了解决电阻型传感器的工作温度高的难题,研究人员开始研发各类新型材料,包括二维材料(MXenes、石墨烯等)、一维材料(Pd 纳米线)、零维材料(纳米颗粒)等^[89]。2019年,Lee 等^[96]发现二维材料 V₂CT_x(其中 T 表示—O、—OH 等官能团)在室温下对包括氢气在内的几种非极性气体表现出超高的灵敏度。2023年,Kumar 等^[97]提出了一种新型的传感器,使用超薄 Pd 纳米线在室温下检测氢气。多晶 Pd 纳米线对于 1% 氢气浓度表现出 4.3% 的相对电阻变化率,响应时间和恢复时间分别为 4.9 s 和 10.6 s,而同样对 1% 氢气浓度,准单晶 Pd 纳米线表现出 8% 的相对电阻变化率,响应和恢复时间分别为 9.3 s 和 13.0 s。多晶 Pd 纳米线表现出卓越的选择性、稳定性和灵敏度、更快的响应时间以及更低的检测下限,能够检测空气中 0.000 1% 的氢气浓度,准单晶 Pd 纳米线则对高浓度的氢气有更高的灵敏度。2024年,Yan 等^[98]基于 MEMS 工艺制备了 NiO 纳米颗粒氢气传感器,采用喷墨打印技术精准沉积敏感膜,器件结构紧凑、工艺简洁。该传感器通过引入脉冲加热策略,显著增强传感性能:在 0.1% 氢气浓度时电阻响应值提高至 32.1,检测限降至 0.000 25%,传感器的功耗仅约 28.9 mW,兼具高灵敏度、低功耗与优异稳定性。表 5 示出了几款经典的基于电阻的氢气传感器的性能。

7 电化学型氢气传感器

电化学氢气传感器主要利用氢气与氢气传感材料之间的化学反应产生电流、电压或阻抗变化,以实现氢气浓度的检测^[99]。电化学氢传感器根据其工作原理和测量方法的不同,可以分为 3 种主要类型:电流型、电位型和阻抗型氢气传感器。图 10 示出了这类传感器的传感原理。

电化学氢气传感器具有灵敏、响应迅速、稳定

表5 基于电阻的氢气传感器性能

Table 5 Performance of resistance-based hydrogen sensors

Sensing material	Detection range/%	LOD/%	Response time/s	Reference
Pd-ZnO-In ₂ O ₃	0.001—1.0	0.001	14	[95]
V ₂ CT _x	0.0002—0.01	0.000 1375	2	[96]
Pd Nanowire	0.2—2.0	0.000 1	4.9	[97]
NiO	0.02—0.1	0.00025	>10	[98]

LOD—Limit of detection

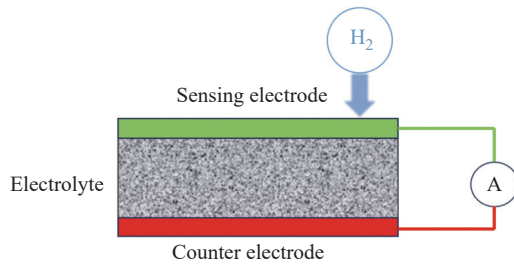


图10 电化学型氢气传感器的传感原理

Fig. 10 Sensing principle of electrochemical hydrogen sensors

且可重复使用。它们能够在相对较低的温度下识别氢气浓度。因此,电化学氢气传感器被广泛地应用于氢能系统的监测中,以确保工业安全。尽管如此,电化学氢气传感器的应用仍有一定的限制。例如,传感过程可能会受到工作环境影响,空气中的其他气体以及水蒸气(湿度)都可能影响传感器的性能,此外催化剂的选择以及电极表面的稳定性也会影响传感器工作。表6示出了电化学型氢气传感器的性能。

表6 电化学型氢传感器的性能

Table 6 Performance of electrochemical hydrogen sensor

Sensing material	Detection range/%	Temperature/°C	Reference
Pt/GDE /Nafion	N/A	30	[100]
Y ₂ O ₃ -doped ZrO ₂	0—1	150	[101]
SrFe _{0.5} Ti _{0.5} O _{3-δ}	0—0.05	500	[102]
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	0.02—0.06	600	[103]

N/A—Data not available

7.1 电流型氢气传感器

电流型氢气传感器通过测量氢气在感测电极上发生的氧化反应所产生的电流来检测氢气浓度。电流型氢气传感器在商业领域应用广泛,尤其是在氢气泄漏检测和核能领域。然而,电流型传感器由于其选择性和灵敏度以及稳定性和寿命问题,极大程度上限制了其发展。2018年, Jayanthi等^[100]开发了

一种基于 Pt/GDE//Nafion 电极结构的燃料电池型安培型氢气传感器,比较了刷涂法、电沉积与脉冲电沉积这3种Pt催化剂制备方法对传感性能的影响。结果表明,脉冲电沉积法制备的传感器在0.5%~4%氢气浓度(氩气环境)范围内展现出较高的电流灵敏度(9.75 mA/%),响应时间为30~115 s,检测限可达0.0275%,同时具有最低的电荷转移电阻(约5 Ω)和最小的电容,稳定性可连续工作4周无明显漂移。此外,传感器在50~400 cm³/min的气流变化下响应误差小于12%,表现出优异的抗流量干扰能力和长期稳定性。Sakthivel等^[104]研发的氢气传感器通过使用Pd作为扩散屏障,能够在含有氢气浓度80%的H₂/CO₂气氛(CO₂为载气)中稳定检测氢气浓度,且在80 °C下,传感器的响应时间仅约为2 min。

7.2 电位型氢气传感器

理想情况下,电位型氢气传感器在零电流或开路条件下工作,通过测量感测电极和参比电极之间的电位信号来检测氢气浓度。当氢气在传感器中达到平衡时,电位信号随测量室内氢气浓度的变化而变化,氢气浓度可以通过能斯特方程计算得出:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a}{a_0} \quad (2)$$

式中, E 为电极电势, E^0 为标准电极电势, T 为绝对温度, a 为被分析物的化学活度,与氢气浓度呈线性关系, a_0 为参比物的活度。电位型氢气传感器的响应信号不受尺寸和几何形状的影响,这使得它们比电流型传感器更容易实现微型化。与电流型传感器的线性响应不同,电位型传感器的输出信号与氢气浓度呈对数关系,这使得其在氢气浓度高时可能导致传感精度下降。

2022年, Ferlazzo等^[101]报道了一种Y₂O₃掺杂ZrO₂的电位型氢气传感器,该传感器显示了优异的响应性、快速的响应时间(5 s)和恢复时间(7 s),以及在150 °C的低温下检测的能力。Zhang等^[102]研发的SrFe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-δ}(SFT50)钙钛矿型混合导体材料,该材料表现出对氢气的高灵敏度和选择性,它在500 °C时对0.05%氢气的响应值为60 mV,同时其还具有优异的抗湿度干扰能力和长达120 d的长期稳定性。

7.3 阻抗型氢气传感器

阻抗型氢气传感器通过施加交流激励电压并测量三相边界处的电阻变化来检测氢气浓度。与电流型和电位型氢气传感器类似,氢气浓度通过计算传感器的复数阻抗确定,该传感器包含感测电极、对电极和电解质。响应信号通常以相角和阻抗模值表示。阻抗型氢气传感器因其能够避免连续极化,有

助于提供更好的长期稳定性,并且以调整测试频率和电压幅度来优化响应性能。2021年, Yang 等^[103]报道了一种阻抗型氢气传感器,该传感器在 600 °C 下表现出优异的传感性能,其响应信号随氢气浓度在 0.02%~0.06% 内变化时呈现对数变化,传感器的响应时间为 87 s,恢复时间为 38 s,且在测试期间显示出良好的稳定性和可重复性。

8 氢气传感器的综合对比与发展趋势

8.1 氢气传感器的综合对比

不同类型的氢气传感器各具特点,其性能优劣与适用场景各不相同。首先,机械型氢气传感器通常具有低功耗、低成本以及对氢气的高灵敏度和高选择性等优点,并且能够在室温下稳定工作,是精确氢气监测的理想选择。这类传感器利用了氢气致体积膨胀的机械应变原理,因而对环境温度、湿度等因素十分敏感,需要进行温湿度补偿和敏感膜表面钝化处理;同时,其微纳结构可能面临疲劳和长期可靠性问题,需要通过材料优化和可靠封装加以改进。因此,机械型传感器多用于要求高灵敏度、低功耗的场合,如工业管道及储氢罐泄漏巡检、氢燃料电池系统安全监测等。

光纤型氢气传感器以光学信号的变化来检测氢气浓度,具备本质安全(无源器件)和抗电磁干扰能力强等突出优点,且体积小、重量轻,可实现远距离分布式监测,非常适合在强电磁干扰、高压或易燃易爆等恶劣环境中使用。例如,在石油化工装置、核电站和航空航天等场景下,光纤传感器因无需电源且不产生电火花而显著提高了检测的安全性。但是,光纤传感器的不足在于信号处理和解调系统复杂,对器件封装工艺要求高且成本较为昂贵。

SAW 氢气传感器依靠声波传播特性对质量负载变化的极高敏感性来检测氢气,其特征是在引入特定氢气传感材料后能够探测到极低浓度的氢气泄漏。声表面波在固体介质中传播速度快,使得此类传感器响应迅捷(可达到秒级),有利于实现氢气浓度的实时监控,并且器件容易集成和微型化。值得注意的是,机械型和 SAW 型传感器均对环境因素敏感,需要采取补偿措施,通常需要保持器件表面清洁或加入温湿度补偿机制,以确保其长期可靠工作。当前 SAW 氢气传感器已用于对响应速度和灵敏度要求很高的场合,例如氢气输送管道在线监测、燃料电池舱室氢气浓度监控以及搭载于无人机的巡检设备等。

催化型氢气传感器利用氢气在催化材料表面燃烧产生的热效应来实现检测。该类传感器技术最为成熟,具有精度高、寿命长、响应迅速等优点,经过长期发展已实现商业化应用。然而,由于依赖氢气的燃烧反应,其工作必须在有氧环境下进行,并且氢气氧化放热会导致传感元件处于高温,较高的功耗不仅降低了能源效率,也带来引燃爆炸的潜在安全隐患。因此,催化型传感器不适合密闭缺氧环境,但在常规有氧工业场所(如氢气生产储存装置周边),仍然是安全监测报警系统中的核心组件之一。

电化学型氢气传感器通过电极上的氢气电化学反应引起电流、电位或阻抗变化来检测氢气浓度。其优势在于灵敏度高、选择性好,响应快且可在室温下低功耗运行,能够覆盖宽泛的工作温度范围。因此,电化学传感器被广泛应用于氢能汽车、便携式检漏仪等对能耗和体积要求严苛的场合。但这类传感器的性能容易受到环境中其他气体(如 O₂、CO)及湿度变化的影响,电解质干涸或电极催化活性的衰减会缩短其使用寿命,使得长期稳定性受到限制。电阻型氢气传感器利用氢气与材料表面吸附氧发生反应而引起电阻变化进行检测。此类传感器结构简单、成本低廉,输出信号强且易于读取,并且便于采用 MEMS 工艺实现批量微型化制造,是目前应用最为广泛的氢气传感器之一。

电阻型传感器通常需要在 200~500 °C 的高温下工作(需内置加热元件以激活表面反应),这意味着其能耗较高,并严重依赖氧气环境的存在。因此,该类传感器适用于有氧环境下的工业制氢过程监控、实验室气体分析等领域,并常需要配备防爆和温控措施以确保安全稳定运行。需要指出的是,催化型与电阻型传感器都依赖高温和氧气,这使得降低功耗与防爆设计成为其共同挑战。

综上,在不同的应用环境中需要权衡各类氢气传感器的特性,选择最适合的传感器类型以满足安全监测需求。例如,在缺氧或强电磁干扰的环境下,可优先考虑光纤型或电化学型传感器;而在常规有氧工业场所,成熟可靠的催化型和 MOS 电阻型传感器仍是主流选择。同时,不同类型传感器的研究侧重点各有差异:当前催化型和 MOS 型传感器的研究重心在于降低功耗和运行温度,以提高其在苛刻环境下的安全性和稳定性;光纤和 SAW 传感器则更关注于进一步提高检测灵敏度和信噪比,并简化信号解调及数据处理技术;机械型传感器的开发侧重于新型应变放大结构设计和材料耐久性的提升等方面。值得一提的是,近年来氢气传感技术整体上呈现出微型化、智能化和多参数适应性的发展趋势。

借助微纳制造工艺将传感元件集成于 MEMS 芯片, 可实现器件的微型化与低功耗, 利于构建便携式和分布式的氢气泄漏监测网络。

8.2 氢气传感器的发展趋势

我们统计了 2000 年至 2024 年发表的不同类型氢气传感器的研究论文数量发展趋势(数据来自 Web of Science), 如图 11 所示。氢气传感领域的研究呈现持续增长趋势, 反映出学术界与产业界对氢能安全检测技术的高度关注。其中, 电化学型以及基于光纤的氢气传感器因具备响应灵敏、选择性强、体积小和适于集成等优势, 占据了较大的研究比例。这表明二者在工业监测、安全预警及智能感知等场景中具有广泛的应用潜力, 未来仍是传感器技术演进的重要方向。

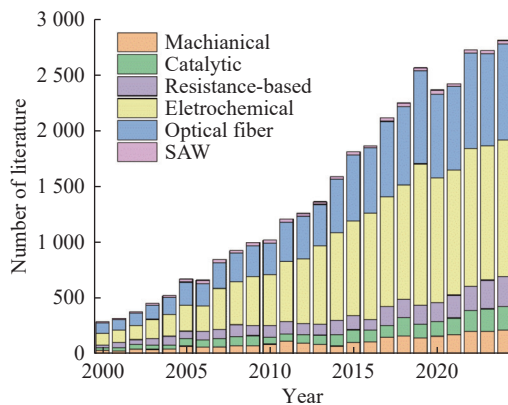


图 11 2000 年以来各种类型氢气传感器的研究趋势

Fig. 11 Research trend in various types of hydrogen sensors since 2000

综上所述, 氢气传感技术研究热度持续上升。与此同时, 应用需求的牵引下, 该领域正呈现出多元化的发展趋势。传统的催化型和电化学型传感器已实现商业化应用, 而光纤型和声学型等新型传感器凭借其高安全性和抗干扰能力, 正成为研究热点。此外, 智能化发展也是氢气传感器的主要方向之一。

9 结论与展望

本文系统回顾了当前几类氢气传感器的工作原理、性能特点及发展现状, 分析了各类方案的优势与不足。当前的研究重点集中在开发高灵敏度、高稳定性、优异选择性、良好抗湿性以及快速响应与恢复能力的氢气传感器。为了克服上述挑战并进一步满足氢能安全应用的需求, 未来的研究重点应放在以下几个方向:

(1) 高性能氢气传感材料的开发。氢气传感材

料是氢气传感器的核心敏感元件, 其性能直接决定传感器的灵敏度、选择性和稳定性。随着前沿纳米技术的迅速发展, 探索新型纳米结构氢气传感材料也将是提升传感性能的重要方向。

(2) 微型化氢气传感器的研制。MEMS 技术的革新为构建小型低成本的氢气传感器提供了强大动力, 并加速了此类器件的商业化进程。尽管微型化氢气传感器前景广阔, 但仍存在多项亟待解决的问题: 如何在尽量减小尺寸的同时保证传感器的稳定性和耐用性, 如何降低制造成本以实现大规模生产, 以及如何提高器件对不同应用场景下复杂环境的抗干扰能力等, 都需要深入研究。

(3) 智能化氢气传感器的开发。将氢气传感器与无线通信及物联网技术相结合, 为氢气的实时监测和远程预警提供了新的解决方案。基于该方案的智能氢气传感器, 可借助人工智能和先进算法分析传感数据, 不仅能够实时监测并上报氢气浓度, 还可以预测潜在的风险趋势, 实现远程监控与主动预警, 从而显著提升安全管理的效率和水平。

参考文献:

- [1] MIDILLI A, AY M, DINCER I, *et al.* On hydrogen and hydrogen energy strategies I: Current status and needs[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005, 9(3): 255-271.
- [2] TURNER J A. A realizable renewable energy future[J]. *Science*, 1999, 285(5428): 687-689.
- [3] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, *et al.* Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(29): 15072-15086.
- [4] YANG Z X, LI X G, YAO Q L, *et al.* 2022 Roadmap on hydrogen energy from production to utilizations[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(10): 3251-3267.
- [5] CUMALIOGLU I, ERTAS A, MA Y, *et al.* State of the art: Hydrogen storage[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2008, 5(3): 034001.
- [6] 黄超, 李航, 周利, 等 基于 PCA-ANN 的碱性电解水系统气体纯度预测 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2023, 49(3): 305-314.
- [7] AKHMETOV A S, EREMEEVA ZH V, MAKHAMBETOV E N. Application of hydrogen in production of ferroalloys[J]. *Metallurgist*, 2024, 67(11/12): 1621-1627.
- [8] ZHANG X X, CHEN Q G, GE Y. Optimal scheduling of integrated energy systems including hydrogen electrolyzers, HFCVs, and electric vehicles[J]. *Energy Science & Engineering*, 2022, 11(1): 347-356.
- [9] MATEI N, CAMARA R, ZHANG J H. Emerging mech-

- anisms and novel applications of hydrogen gas therapy[J]. *Medical Gas Research*, 2018, 8(3): 98-102.
- [10] ABOHAMZEH E, SALEHI F, SHEIKHOLESLAMI M, *et al.* Review of hydrogen safety during storage, transmission, and applications processes[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, 72: 104569.
- [11] 张建民, 张瑞林, 余瑞璜. 氢致 α -Fe 脆性机理的电子理论研究 [J]. *科学通报*, 1995, 40(3): 234-236.
- [12] 李星国. 金属的氢脆及其产生机制 [J]. *上海金属*, 2023, 45(5): 1-16.
- [13] ZÜTTEL A. Materials for hydrogen storage[J]. *Materials Today*, 2003, 6(9): 24-33.
- [14] 国家发展和改革委员会, 国家能源局. 氢能产业发展中长期规划 (2021—2035 年)[EB/OL]. (2022-03-23) [2025-05-12]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/ghwb/202203/t20220323_1320038.html.
- [15] 财经网. 韩国氢能公交爆炸致三人重伤, 氢燃料推广或受阻 [EB/OL]. (2024-12-25) [2025-05-13]. https://news.caijingmobile.com/article/detail/537326?source_id=40.
- [16] HÜBERT T, BOON-BRETT L, BLACK G, *et al.* Hydrogen sensors: A review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 157(2): 329-352.
- [17] ADAMS B D, CHEN A. The role of palladium in a hydrogen economy[J]. *Materials Today*, 2011, 14(6): 282-289.
- [18] TOKSHA B, GUPTA P, RAHAMAN M. Hydrogen sensing with palladium - based materials: Mechanisms, challenges, and opportunities[J]. *Chemistry – An Asian Journal*, 2024, 19(16): e202400127.
- [19] KISHNANI V, YADAV A, MONDAL K, *et al.* Palladium-functionalized graphene for hydrogen sensing performance: Theoretical studies[J]. *Energies*, 2021, 14(18): 5738.
- [20] REN M, ZHANG X, LIU Y, *et al.* Interlayer palladium-single-atom-coordinated cyano-group-rich graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen production performance[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(9): 5077-5093.
- [21] ALKHABET M M, GIREI S H, AL-ISAWI Z K, *et al.* Palladium (Pd) coated fiber optic hydrogen sensors: A review[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2025, 188: 109204.
- [22] PALM K J, MURRAY J B, MCCLURE J P, *et al.* *In situ* optical and stress characterization of alloyed Pd_xAu_{1-x} hydrides[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(48): 45057-45067.
- [23] DORNHEIM M. Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials[EB/OL]. (2011-11-02) [2012-04-30]. <https://doi.org/10.5772/21662>.
- [24] CHEN Y, YANG Y, LIANG C, *et al.* Palladium-based optical fiber Bragg grating hydrogen sensors: A comprehensive review[J]. *Optics & Laser Technology*, 2024, 175: 110850.
- [25] GRIESSEN R, STROHFELDT N, GIESSEN H. Thermodynamics of the hybrid interaction of hydrogen with palladium nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(3): 311-317.
- [26] 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.
- [27] ÖZTÜRK S, KILINÇ N. Pd thin films on flexible substrate for hydrogen sensor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674: 179-184.
- [28] HUGHES R C, SCHUBERT W K, BUSS R J. Solid - state hydrogen sensors using palladium - nickel alloys: Effect of alloy composition on sensor response[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(1): 249-254.
- [29] KIM Y J, LEE S, CHOI S, *et al.* Highly durable chemoresistive micropatterned PdAu hydrogen sensors: Performance and mechanism[J]. *ACS Sensors*, 2024, 9(10): 5363-5373.
- [30] JOHNSON N J J, LAM B, MACLEOD B P, *et al.* Facets and vertices regulate hydrogen uptake and release in palladium nanocrystals[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(5): 454-458.
- [31] BÉRUBÉ V, RADTKE G, DRESSELHAUS M, *et al.* Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review[J]. *International Journal of Energy Research*, 2007, 31(6/7): 637-663.
- [32] BALDI A, NARAYAN T C, KOH A L, *et al.* *In situ* detection of hydrogen-induced phase transitions in individual palladium nanocrystals[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(12): 1143-1148.
- [33] SYRENOVA S, WADELL C, NUGROHO F A A, *et al.* Hydride formation thermodynamics and hysteresis in individual Pd nanocrystals with different size and shape[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(12): 1236-1244.
- [34] PUNDT A, SULEIMAN M, BÄHTZ C, *et al.* Hydrogen and Pd-clusters[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 108(1/2): 19-23.
- [35] LANGHAMMER C, ZHDANOV V P, ZORIĆ I, *et al.* Size-dependent hysteresis in the formation and decomposition of hydride in metal nanoparticles[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 488(1/3): 62-66.
- [36] DARMADI I, NUGROHO F A A, LANGHAMMER C. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors current limitations and strategies for their mitigation[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(11): 3306-3327.
- [37] ULVESTAD A, YAU A. The self-healing of defects induced by the hydriding phase transformation in palladium nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1376.
- [38] WALTER E C, FAVIER F, PENNER R M. Palladium

- mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(7): 1546-1553.
- [39] NUGROHO F A A, DARMADI I, CUSINATO L, *et al.* Metal-polymer hybrid nanomaterials for plasmonic ultrafast hydrogen detection[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(5): 489-495.
- [40] WANG C, YIN L, ZHANG L, *et al.* Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors[J]. *Sensors*, 2010, 10(3): 2088-2106.
- [41] WANG X, MENG X, GAO W. Ultrahigh-response sensor based on hierarchical Pd-WO₃ nanoflowers for rapid hydrogen detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 387: 133790.
- [42] LI Y, PANG C, XUE L, *et al.* Chemiresistive SnO₂-based hydrogen sensor fabricated by chemical bath deposition and chemical vapor deposition[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 433: 137543.
- [43] SAHOO T, KALE P. Work function-based metal-oxide-semiconductor hydrogen sensor and its functionality: A review[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(23): 2100649.
- [44] ENACHE A, DRĂGHICI F, BREZEANU G. A calibration technique of charge-pump PLL readout circuit for SiC-MOS capacitor hydrogen sensors[C]//2024 International Semiconductor Conference (CAS). Sinaia, Romania: IEEE, 2024: 133-136.
- [45] PARK C, HAN S I, DUY L T, *et al.* Gasochromic WO₃/MoO₃ sensors prepared by co-sputtering for hydrogen leak detection with long-lasting visible signal[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 426: 137030.
- [46] 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.
- [47] CHAUHAN P S, BHATTACHARYA S. Hydrogen gas sensing methods, materials, and approach to achieve parts per billion level detection: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(47): 26076-26099.
- [48] LI H, LI Y, WANG K, *et al.* Ultra-high sensitive microchemo-mechanical hydrogen sensor integrated by palladium-based driver and high-performance piezoresistor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(1): 1434-1445.
- [49] NIKEGBAL A, HASAN R, SIUM F S, *et al.* Ultra-high-sensitivity hydrogen nanogap microsensor for environmental applications based on chemically actuated palladium cantilever beams[C]//2025 IEEE 38th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). Taiwan, China: IEEE, 2025: 908-911.
- [50] BENITTO J J, AKASH K, VIJAYA J J, *et al.* State-of-the-art hydrogen gas sensors: From fundamentals to applications[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2025, 54(2): 879-909.
- [51] SI B, HU Y, YAO L, *et al.* Spectroscopic techniques and hydrogen-sensitive compounds: A new horizon in hydrogen detection[J]. *Sensors*, 2024, 24(10): 3146.
- [52] PATHAK A K, VERMA S, SAKDA N, *et al.* Recent advances in optical hydrogen sensor including use of metal and metal alloys: A review[J]. *Photonics*, 2023, 92(3): 1409-1413.
- [53] CHEN K F, YUAN D P, ZHAO Y Y. Review of optical hydrogen sensors based on metal hydrides: Recent development and challenges [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 137: 106808.
- [54] 毛勋. 基于 Pt-WO₃ 的干涉型光纤氢气传感器增敏研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2023.
- [55] BUTLER M A. Optical fiber hydrogen sensor[J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 45(10): 1007-1009.
- [56] WU B, ZHAO C, XU B, *et al.* Optical fiber hydrogen sensor with single Sagnac interferometer loop based on vernier effect[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 3011-3016.
- [57] LUO J, LIU S, CHEN P, *et al.* Fiber optic hydrogen sensor based on a Fabry-Perot interferometer with a fiber Bragg grating and a nanofilm[J]. *Lab on a Chip*, 2021, 21(9): 1752-1758.
- [58] GUO M, DING H, HAN K, *et al.* Ultrasensitive hydrogen sensor with vernier effect by dual parallel structured fiber-optic fabry-perot interferometers[J]. *IEEE/OSA Journal of Lightwave Technology*, 2024, 42(15): 5383-5389.
- [59] ZHANG X, XU B, WANG J, *et al.* High-sensitivity hydrogen detection based on thermo-optical effect of liquid sealed in a hollow-core fiber interferometer[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2025, 25(2): 2737-2745.
- [60] TROUILLET A, MARIN E, VEILLAS C. Fibre gratings for hydrogen sensing[J]. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17(5): 1124.
- [61] CAUCHETEUR C, DEBLIQUY M, LAHEM D, *et al.* Hybrid fiber gratings coated with a catalytic sensitive layer for hydrogen sensing in air[J]. *Optics Express*, 2008, 16(21): 16854.
- [62] WANG C, HAN Z, WANG C, *et al.* Highly sensitive fiber grating hydrogen sensor based on hydrogen-doped Pt/WO₃[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 404: 135250.
- [63] ZHANG F, BUCHFELLNER F, HU W, *et al.* Optical fiber hydrogen sensor based on π -phase-shifted grating and sputtered Pd/Hf composite film[J]. *Photonic Sensors*, 2025, 15(2): 250204.
- [64] 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[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999,

- 56(1/2): 158-163.
- [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: Chemical*, 2000, 66(1/3): 142-145.
- [66] VILLATORO J, DIEZ A, CRUZ J L, *et al.* In-line highly sensitive hydrogen sensor based on palladium-coated single-mode tapered fibers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2003, 3(4): 533-537.
- [67] LUNA-MORENO D, MONZÓN-HERNÁNDEZ D, VILLATORO J, *et al.* Optical fiber hydrogen sensor based on core diameter mismatch and annealed Pd-Au thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 125(1): 66-71.
- [68] QI Y, ZHAO Y, BAO H, *et al.* Nanofiber enhanced stimulated Raman spectroscopy for ultra-fast, ultra-sensitive hydrogen detection with ultra-wide dynamic range[J]. *Optica*, 2019, 6(5): 570.
- [69] MOHAMMADNEZHAD M, ZAMANI-MEYMIAN M R, VAHEDI M, *et al.* Fabrication of hydrogen gas sensor using sputtered palladium-copper composite on tapered optical fiber[J]. *Physica Scripta*, 2024, 99(12): 125945.
- [70] 沈常宇, 包立峰, 严洒洒, 等. 表面等离子共振氢气传感研究进展 [J]. *中国计量大学学报*, 2017, 28(1): 7-16.
- [71] TOBIŠKA P, HUGON O, TROUILLET A, *et al.* An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 74(1/3): 168-172.
- [72] LIN K, LU Y, CHEN J, *et al.* Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity[J]. *Optics Express*, 2008, 16(23): 18599-18604.
- [73] ZHANG M, DAI J X, YANG M H, *et al.* Fiber-optic surface plasmon resonance hydrogen sensor based on palladium coating[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(12): 1205005.
- [74] HOSOKI A, NISHIYAMA M, WATANABE K, *et al.* Multi-point hydrogen detection using SPR-Based hetero-core structured hydrogen tip sensors and time domain interrogating system by PNCRC[//2015 9th International Conference on Sensing Technology (ICST). Auckland, New Zealand: IEEE, 2015: 769-772.
- [75] DENG Y, LI M, CAO W, *et al.* Fiber optic coupled surface plasmon resonance sensor based Ag-TiO₂ films for hydrogen detection[J]. *Optical Fiber Technology*, 2021, 65: 102616.
- [76] XIAO Y, JIANG Z, YIN B, *et al.* Simultaneous measurement of hydrogen and methane concentrations with temperature self-calibration based on a SPR sensor with an anchor-shaped photonic crystal fiber[J]. *Optics & Laser Technology*, 2024, 175: 110880.
- [77] KING W H. Piezoelectric sorption detector[J]. *Analytical Chemistry*, 1964, 36(9): 1735-1739.
- [78] D'AMICO A, PALMA A, VERONA E. Surface acoustic wave hydrogen sensor[J]. *Sensors and Actuators*, 1982, 3: 31-39.
- [79] LIN Q, ZHAO C, LI M, *et al.* Recent progress in surface acoustic wave sensors based on low-dimensional materials and their applications[J]. *Chemosensors*, 2024, 12(12): 255.
- [80] VIESPE C, MIU D. Surface acoustic wave sensor with Pd/ZnO Bilayer structure for room temperature hydrogen detection[J]. *Sensors*, 2017, 17(7): 1529.
- [81] CUI B, JIN J, CHENG L, *et al.* Enhanced response speed of SAW based hydrogen sensor employing a microheater[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(45): 17339-17348.
- [82] CUI B, REN Z, WANG W, *et al.* Review of surface acoustic wave-based hydrogen sensor[J]. *Sensors and Actuators Reports*, 2024, 7: 100197.
- [83] 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(2): 204-219.
- [84] KALININ I A, ROSLYAKOV I V, BOGRACHEV D, *et al.* High performance microheater-based catalytic hydrogen sensors fabricated on porous anodic alumina substrates[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 404: 135270.
- [85] 任明军, 罗沙, 钱云凯, 等. 一种基于催化复合放热原理的氢气传感器: CN201710721503.1[P]. 2021-07-06.
- [86] YOO B Y, HUANG C K, LIM J R, *et al.* Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi₂Te₃ thin films[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(22): 4371-4377.
- [87] LI X, ZHANG H, JIA H, *et al.* 1 ppm-detectable hydrogen gas sensors by using highly sensitive P+/N+ single-crystalline-silicon thermopile[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2023, 9: 87.
- [88] PANAMA G, LEE S S. Catalytic thermoelectric hydrogen sensor with CoSb₃ thermopile by single-step deposition on bare/textured glass[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 46: 104082.
- [89] PHAM T K N, BROWN J J. Hydrogen sensors using 2-dimensional materials: A review[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(24): 7277-7297.
- [90] 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.
- [91] OU L X, LIU M Y, ZHU L Y, *et al.* Recent progress on flexible room-temperature gas sensors based on metal oxide semiconductor[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 206.
- [92] KUMAR R, LIU X, ZHANG J, *et al.* Room-temperature gas sensors under photoactivation: From metal oxides to 2D materials[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 164.
- [93] KRISHNA K G, UMADEVI G, PARNE S, *et al.* Zinc oxide based gas sensors and their derivatives: A critical

- review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(12): 3906-3925.
- [94] YANG S, CHEN Z, WANG Z, *et al.* *In situ* synthesis of MoS₂-decorated Zn-doped MoO₃ for outstanding hydrogen sensing at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 367: 132026.
- [95] FAN S W, SRIVASTAVA A K, DRAVID V P. UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(14): 142106.
- [96] LEE E, VAHIDMOHAMMADI A, YOON Y S, *et al.* Two-dimensional vanadium carbide mxene for gas sensors with ultrahigh sensitivity toward nonpolar gases[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(6): 1603-1611.
- [97] KUMAR A, CHEN K, THUNDAT T, *et al.* Paper-based hydrogen sensors using ultrathin palladium nanowires[J]. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(4): 5439-5448.
- [98] YAN W, LUO W, LI M. NiO nanoparticles-based gas sensors: A novel pulse-driven approach for enhanced and efficient hydrogen detection[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 85: 481-488.
- [99] WANG C, YANG J, LI J, *et al.* Solid-state electrochemical hydrogen sensors: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(80): 31377-31391.
- [100] JAYANTHI E, MURUGESAN N, ANTHONYSAMY S, *et al.* Comparative study of sensing behavior of brush coated, electrodeposited and pulsed electrodeposited Pt/GDE based amperometric hydrogen sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 488-497.
- [101] FERLAZZO A, ESPRO C, IANNAZZO D, *et al.* A novel yttria-doped ZrO₂ based conductometric sensor for hydrogen leak monitoring[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(16): 9819-9828.
- [102] ZHANG Z, YI J, HAN H, *et al.* Electrochemical response of mixed conducting perovskite enables low-cost high-efficiency hydrogen sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(29): 33580-33588.
- [103] YANG W, WANG L, LI Y, *et al.* Properties of Hf doped BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductor[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 9273-9286.
- [104] SAKTHIVEL M, WEPPNER W. 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.

Recent Progress in Hydrogen Sensing Technology

ZHANG Xiangyu, CHEN Xinyuan, DU Lin, CHEN Hongming, ZHENG Honghua, TANG Junhua, MAO Weilong,
ZHANG Bowei, XUAN Fuzhen

(Shanghai Key Laboratory of Intelligent Sensing and Detection Technology, Key Laboratory of Pressure Systems and Safety, Ministry of Education, School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Hydrogen, as a high-energy-density and clean energy carrier, is important for alleviating the shortage of traditional fossil fuels and environmental pollution. However, during the production, storage and transportation of hydrogen, it is prone to react with metals, inducing hydrogen embrittlement, which may lead to hydrogen leakage and safety accidents. Therefore, to ensure the safe application of hydrogen in various processes, there is an urgent need to achieve timely and accurate early warning of hydrogen leakage. The development of hydrogen sensors with high sensitivity, fast response, high selectivity, and excellent stability is key to ensuring the safety of hydrogen use. This paper summarizes the working principles, performance characteristics, and technical development of several common types of hydrogen sensors, systematically summarizes the advantages and problems of various sensors, and looks forward to the future development trends of hydrogen sensors. It focuses on the research progress of new sensitive materials and micro-nano manufacturing technologies in enhancing sensor performance, and puts forward insights into the development direction of intelligent and miniaturized hydrogen sensors.

Key words: hydrogen sensor; leak detection; intelligent early warning; micro-electro-mechanical system; safety system

(责任编辑:李娟)