

基于Pd/WO₃的氢致变色传感器制备及其性能研究

张小莉^{1,2}, 田佳蔚^{1,2}, 王宁^{1,2}, 孙樱溪^{1,2}, 谭秋林^{1,2}

(1. 中北大学 微纳器件与系统教育部重点实验室, 山西 太原 030051;
2. 中北大学 省部共建动态测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 氢能作为最有发展前景的清洁能源在生产生活中越来越重要, 有望替代传统的化石能源。然而氢气(Hydrogen, H₂)易燃易爆易泄露, 使得H₂传感器的开发和利用越来越重要。氢致变色传感器在H₂中呈现出可直接被肉眼观察到的颜色变化, 无需额外电学系统, 因此在H₂传感器中脱颖而出。同时该类传感器的工作温度低, 降低了因高温带来的H₂爆炸风险。采用阳极氧化法和紫外还原法制备了Pd/WO₃氢致变色材料, 然后将氢致变色材料滴涂至柔性衬底上得到氢致变色传感器, 该传感器具有出色的H₂检测性能。首先, 传感器的着色速度快且着色明显, 95 s内色差可达51; 其次, 传感器的工作温度为室温, 大大降低了H₂爆炸的风险; 最后, 传感器的检测下限较低, 其在体积分数为0.04% H₂下的颜色变化仍然可以被肉眼所分辨。另外, 该传感器使用的柔性衬底使其能贴合于各种不规则的潜在泄漏点上, 应用更加广泛。

关键词: H₂传感器; 阳极氧化法; 紫外还原法; 常温环境; 气致变色

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2025.02.0010

引用格式: 张小莉, 田佳蔚, 王宁, 等. 基于Pd/WO₃的氢致变色传感器制备及其性能研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(3): 389-395.

ZHANG Xiaoli, TIAN Jiawei, WANG Ning, et al. Preparation and performance study of Pd/WO₃ based hydrogen gasochromic sensor[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2025, 46(3): 389-395.

Preparation and Performance Study of Pd/WO₃ Based Hydrogen Gasochromic Sensor

ZHANG Xiaoli^{1,2}, TIAN Jiawei^{1,2}, WANG Ning^{1,2}, SUN Yingxi^{1,2}, TAN Qiulin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Micro/nano Devices and Systems, Ministry of Education,
North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Dynamic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Hydrogen energy, as the most promising clean energy source, is increasingly important in both contemporary industrial and daily life, and it is expected to replace traditional fossil energy. However, the flammable and explosive nature of hydrogen make the development and utilization of hydrogen sensors increasingly important. Among these sensors, hydrogen gasochromic sensors stand out which exhibit identifiable color changes in hydrogen by the naked eye without the need for additional electrical systems. Mean-

收稿日期: 2025-02-20

基金项目: 山西省基础研究计划(自由探索类)青年项目(202403021212164)

作者简介: 张小莉(1998-), 女, 硕士生, 主要从事氢致变色传感器的研制及性能测试的研究。

通信作者: 田佳蔚(1993-), 女, 讲师, 博士, 主要从事气体传感器及测量系统, 微/纳机电系统(MEMS/NEMS), 电子薄膜与集成器件的制造及其应用的研究。E-mail: 20230060@nuc.edu.cn。

谭秋林(1979-), 男, 教授, 博士, 主要从事超常规传感技术及仪器方面的研究。E-mail: tanqiulin@nuc.edu.cn。

while, the low operating temperature of this sensor reduces the risk of hydrogen explosions due to high temperatures. In this paper, Pd/WO₃ gasochromic material was prepared by anodic oxidation and ultraviolet reduction. The hydrochromic material was drop-coated onto a flexible substrate to obtain a hydrochromic sensor, which shows excellent hydrogen detection capabilities. Firstly, the sensor exhibits a rapid and obvious color change, with a color difference of up to 51 within 95 seconds. Secondly, the sensor operates at room temperature, which significantly reduces the risk of hydrogen explosions. Finally, the sensor has a low detection limit, and it can still exhibit a visible color change at hydrogen concentrations as low as volume fraction of 0.04%. In addition, the use of a flexible substrate allows the sensor to be adapted to various irregular potential leakage points, making it a wider range of applications.

Key words: hydrogen sensor; anodic oxidation method; ultraviolet reduction method; room temperature environment; gasochromic

0 引言

氢能因其生产来源广、无污染、热值高等优点而被认为是21世纪最具发展潜力的清洁能源,被广泛应用于化工生产、航空航天等领域^[1-2]。氢气(Hydrogen, H₂)的点火能量低(0.019 mJ)、燃烧速度快、爆炸范围广(体积分数4%~75.6%),一旦发生泄漏极易引起爆炸风险^[3]。同时, H₂分子量小,极易泄露,增加了H₂在制备、运输、存储以及使用中的危险性。H₂还会与金属管道反应发生氢脆现象,这使得在输氢管道中更容易发生H₂的泄露^[4-5]。另外, H₂无色无味的特点使得感官无法及时察觉到H₂泄露,因此开发灵敏度高、响应速度快的H₂传感器极其重要。

H₂传感器可分为催化型、热导率型、电化学型、电阻型、功函数型、机械型、光学型和氢致变色型^[6]。然而大多数传感器存在功耗大、工作温度高、后端设备复杂等问题,阻碍了其在更广泛场景中的应用,尤其是在输氢管道中的应用。输氢管道潜在泄漏点较多,距离较长,大多数传感器应用时无法覆盖全部管道,无法精准检测到泄漏点^[7-8],而氢致变色传感器在输氢管道中的应用得到了认可。首先,在H₂环境中氢致变色传感器会发生光学特性和颜色的改变,肉眼可直接观测。重新处于空气环境时,传感器颜色恢复,可循环使用^[9]。其次,氢致变色传感器无需加热或加电,本质上降低了H₂爆炸的风险^[10]。最后,该传感器可应用于任一潜在泄漏点,通过明显的颜色变化即可精准定位泄漏点。因此,氢致变色传感器目前已被研究人员大量报道。其中,由于WO₃的制备方法丰富、化学性质稳定、晶相多样,其作为氢

致变色材料的能力得到了更多关注^[11]。Nie等^[12]合成了孔径为325 nm的多孔WO₃薄膜,并采用磁控溅射将催化剂Pt负载在WO₃上,此氢致变色传感器在体积分数为4%的H₂下透过率变化为28.6%,检测下限为0.25% H₂(体积分数)。Kim等^[13]制备的Pd/WO₃基传感器在体积分数为1%的H₂中的色差仅为18,且人眼可分辨颜色变化的H₂体积分数检测下限为1×10⁻³。Garavand等^[14]采用PLD沉积WO₃薄膜后退火得到了单晶WO₃薄膜,负载Pd后进行了氢致变色性能测试,所制备的传感器在95℃时表现出最优性能,350 s时达到最大响应。综上,目前基于WO₃的氢致变色传感器已经被大量报道,具有广阔的发展前景,但在着色时间、颜色变化、检测下限、工作温度方面还有待提升。

本文制备了一种基于Pd/WO₃的氢致变色传感器,具有快速的变色时间、明显的颜色变化、10⁻⁶级别的检测下限以及室温工作的出色性能。氢致变色材料采用阳极氧化法和紫外还原法制备,其纳米级的尺寸和均匀的催化剂负载提升了传感器的性能。另外,所制备的传感器采用柔性基底,使其更适用于不规则泄漏点。

1 实验

1.1 氢敏材料的制备

本文采用阳极氧化法制备WO₃,然后利用紫外还原法得到Pd/WO₃氢敏材料,整体操作流程如图1所示,详细操作步骤如下:

1) 将两片规格为1 mm×50 mm×50 mm的高纯钨片通过磨抛机进行仔细打磨,去除钨片表面的氧化膜,随后依次用去离子水和无水乙醇超声清洗

10 min 后置于干燥箱中, 在 60 °C 下干燥 15 min。

2) 将清洗后的钨片分别作为阴阳极, 放置于透明电解池中, 保持平行距离为 1 cm, 电解液为 0.05 mol/L 稀盐酸。

3) 将直流稳压电源接入阴阳极, 电流调节至 0.35 A, 使用恒流模式进行阳极氧化。氧化过程中阴极持续冒小泡, 阳极被腐蚀, 释放出 WO₃ 颗粒, 约 40 min 后, 断开电源。

4) 用高速离心机将电解液离心, 收集氧化钨纳米粒子并放入干燥箱彻底干燥得到浅黄色 WO₃ 粉末。

5) 称取 30 mg WO₃ 粉末和 2.5 mg K₂PdCl₄ 粉末分别溶于 60 mL 和 1 mL 无水乙醇。将两种溶液混合后进行磁力搅拌 30 min, 使其充分混合, 转速为 500 r/min。

6) 为了将 Pd 还原并负载于 WO₃, 将 5) 中得到的混合溶液保持搅拌状态并暴露于紫外灯下 30 min, 紫外波长为 254 nm。

7) 将紫外还原后的混合溶液经过高速离心收集沉淀, 用去离子水和无水乙醇依次将其超声清洗去除杂质得到 Pd/WO₃ 纳米颗粒。

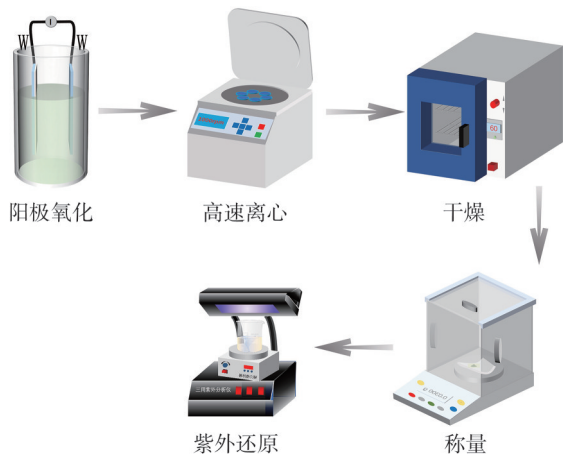


图 1 氢致变色材料的制备流程
Fig. 1 Preparation process of gasochromic material

1.2 氢致变色传感器的制备

称取 30 mg Pd/WO₃ 纳米粉末分散于 5 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 20 min 使其分散均匀制备氢致变色浆料。滴涂氢致变色浆料于 5 mm×5 mm 规格的滤纸上, 使基底完全湿润后置于干燥箱中蒸发溶剂, 重复滴涂到干燥步骤 3 次制备柔性氢致变色传感器。

1.3 样品表征

采用赛默飞 Apreo 2C 型超高分辨场发射扫描镜观察 WO₃ 和 Pd/WO₃ 的微观形貌; 采用 JEOL JEM-F200 型透射电子显微镜观察样品晶体结构, 加速电压为 200 kV; 采用 OXFORD UL TIM Max 65 型能谱仪分析样品的元素种类及分布。

2 氢致变色传感器测试平台

本文采用自主搭建的测试平台对制备的氢致变色传感器进行性能测试, 如图 2 所示。测试平台由标准气体、混气仪、测试腔体、加热台以及具备颜色识别软件的手机组成。H₂ 和空气由高精度混气仪混合均匀后输入至密闭腔室, 混合气体总体积流量保持在 500 mL/min。通过混气仪的流量计控制各路气体的不同流量来输出体积分数范围为 0.04%~1% 的 H₂, 以测试传感器在不同 H₂ 体积分数下的响应。为了探讨不同温度下传感器的性能, 通过加热台为测试腔体提供不同的环境温度。利用手机记录氢致变色传感器在不同 H₂ 体积分数和环境温度下的变色过程, 随后通过颜色识别软件将颜色变化量化为 RGB 值, 即代表红、绿、蓝三个通道的颜色。随后通过式(1)计算出变色及漂白过程中的色差(ΔE)并进行分析^[15]。

$$\Delta E = \sqrt{(R - R_0)^2 + (G - G_0)^2 + (B - B_0)^2}, \quad (1)$$

式中: R₀、G₀、B₀ 为传感器初始状态的红、绿、蓝三通道量化值; R、G、B 为传感器着色状态的红、绿、蓝三通道量化值。

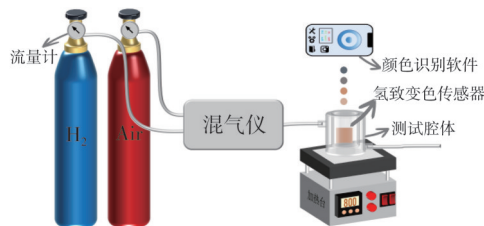


图 2 氢致变色传感器测试系统示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the gasochromic sensor test system

3 结果与讨论

3.1 表征

图 3 为氢致变色材料的表面形貌、微观结构以及元素分布的表征图。图 3(a) 中 WO₃ 的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)结果说

明了 WO_3 整体粒径较小,其中较大的颗粒是由于分散不彻底导致的团聚体。经过对 WO_3 粒径的具体统计,其平均粒径约为100 nm,如图3(b)所示。

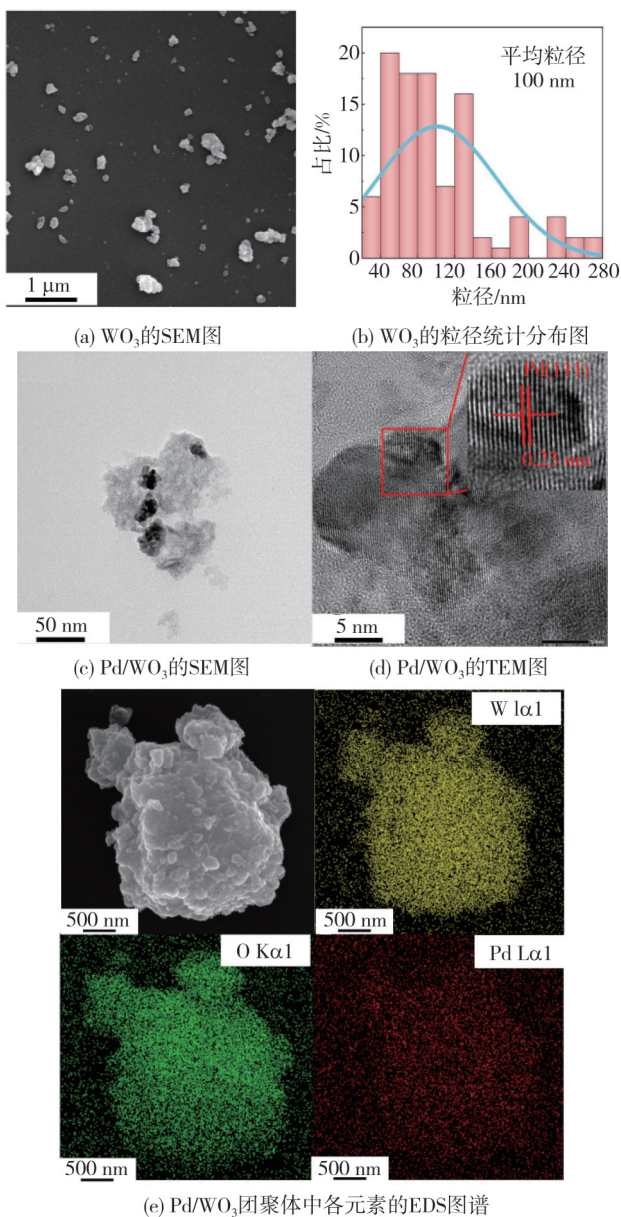


图3 氢致变色材料的表征

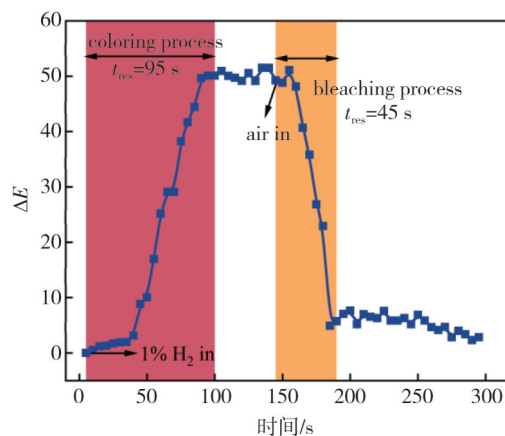
Fig. 3 Characterizations of gasochromic material

图3(c)为 Pd/WO_3 的SEM图,观察到 Pd/WO_3 仍然保持较小的粒径。材料的较小粒径缩短了 H_2 进入材料的路径,从而缩短了氢致变色时间,提高了氢致变色性能。图3(d)为 Pd/WO_3 材料的高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)图,测得晶面间距为0.23 nm,与Pd的(111)晶面间距一致,证明通过紫外还原法成功制备了Pd催化剂。图3(e)展示了人为团聚的 Pd/WO_3 材料中各元素的能谱分析(Energy Dispersive Spectrometer,

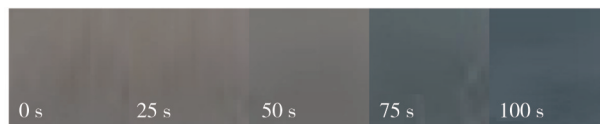
EDS),可以清晰观察到 Pd/WO_3 氢致变色材料中W、O以及Pd元素的分布。催化剂Pd在氢致变色材料中的分布较为均匀,这有利于气体的解离溢出,因此进一步提升了传感器的性能。

3.2 气敏性能

本文利用自主搭建的测试平台对所制备的传感器进行了相关性能测试,采用视频记录了传感器变色过程并将其量化得到性能曲线。图4为室温下 Pd/WO_3 传感器在体积分数为1%的 H_2 中响应量化曲线和着色过程图像。由图4(a)可以直观地看到,通入体积分数为1%的 H_2 后,传感器的色差开始增大,95 s后达到最大值,此时 $\Delta E=51$ 。随着 H_2 的持续通入,色差保持稳定状态。待传感器的色差稳定一段时间后向腔体通入空气,色差随之降低。通入空气45 s后,色差基本恢复初始状态并保持稳定。这表明本文制备的氢致变色传感器在体积分数为1%的 H_2 中可快速响应,且表现出明显的颜色变化。另外,传感器在通入空气后颜色恢复到初始状态,可被再次利用。图4(b)为 Pd/WO_3 传感器在体积分数为1%的 H_2 中着色过程的彩色图像,清晰地呈现了传感器由棕色到深蓝色的变化。



(a) 传感器的着色-漂白动态测试曲线



(b) 传感器的着色状态图像

图4 室温下传感器在体积分数为1%的 H_2 中的响应

Fig. 4 Response of the sensor in H_2 of 1% volume fraction at room temperature

图5展示了所制备传感器在室温下对体积分数为1%的 H_2 的重复性响应。从图中可以看到,

色差随循环次数的增加而小幅降低,到第8次循环时,传感器的色差降至32。这归结于WO₃材料与氢气反应时产生的H₂O分子没有被及时脱附。然而经过8次循环,传感器表现出的色差仍可被分辨。本文的传感器主要针对输氢管道接头等高风险泄漏部位的原位监测场景。在氢气泄漏检修过程中,支持传感器快速更换,这种维护方式符合常规流程。

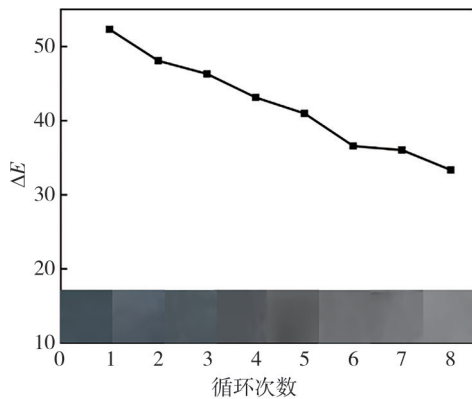
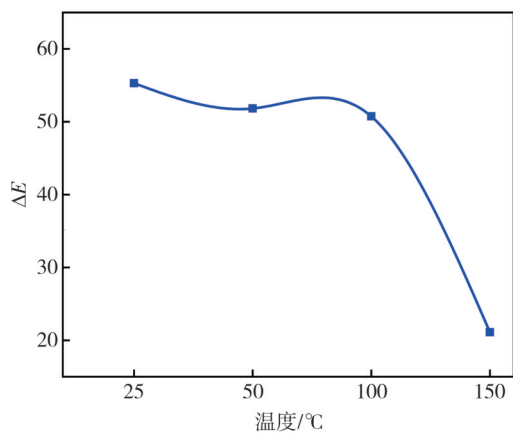
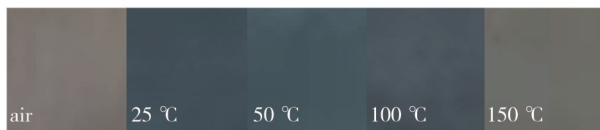


图 5 室温下传感器在体积分数为1%的H₂中的重复性测试
Fig. 5 Repeatability test of the sensor in H₂ of 1% volume fraction at room temperature

为了研究温度对所制备Pd/WO₃传感器氢致变色性能的影响,将体积分数为1%的H₂通入不同环境温度下的腔体并量化传感器的完全着色状态,量化结果如图6(a)所示。



(a) 传感器的着色状态曲线

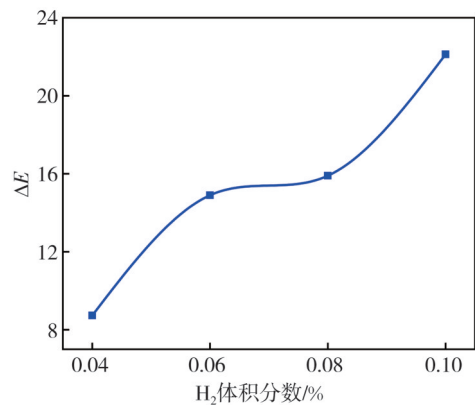


(b) 传感器的着色状态图像

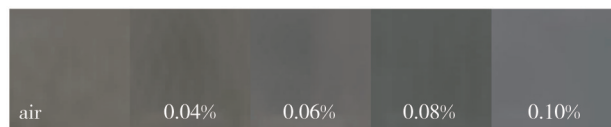
图 6 不同温度下传感器在体积分数1%的H₂中的响应
Fig. 6 Response of the sensor at H₂ of 1% volume fraction at different temperatures

测试结果表明,环境温度从25℃上升至150℃时,传感器在体积分数为1%的H₂中的色差随之下降。可以看到,本文制备的传感器的最佳工作温度为25℃,符合目标工作温度,降低了由于高温带来的H₂爆炸风险。图6(b)为传感器在各个测试温度下的完全着色状态的图像,直观地表示出传感器在室温下的着色是最明显的,这与图6(a)的结论一致。

图7为室温下传感器在不同H₂体积分数下表现出的色差响应。图7(a)为传感器在不同H₂体积分数下的量化色差值,可以看出,H₂体积分数和色差呈正相关,随着H₂体积分数的上升,量化色差值随之增大。传感器在体积分数为0.04%的H₂中表现出的色差为8.73,大于理论上人眼能够分辨的最小色差(6.5),即传感器在此浓度下的颜色变化足以被肉眼识别。因此,确定本文制备的氢致变色传感器在常温下的检测下限为0.04%。图7(b)为不同H₂体积分数下对应的着色状态图片,同样地,随着H₂体积分数的增加,颜色逐渐加深乃至改变。同时,在H₂体积分数为0.04%时的颜色变化可以被分辨,证实了所制备氢致变色传感器的检测下限为0.04%,与色差量化图分析结果一致。



(a) 传感器的着色状态曲线



(b) 传感器的着色状态图像

图 7 室温下传感器在不同体积分数H₂中的响应
Fig. 7 Response of the sensor at different volume fraction of H₂ at room temperature

3.3 氢致变色机理

Pd/WO₃复合材料的氢致变色和褪色过程通

过式(2)和式(3)来系统描述^[16],其微观过程如图8所示。

着色过程包括三个关键步骤:1) H₂在催化剂Pd上吸附解离,通过“溢出”效应^[17]迁移至WO₃表面;2) 解离后的H原子通过材料表面的缺陷(如氧空位)构建的通道扩散进入WO₃内部;3) H原子与WO₃晶格氧化反应生成WO_{3-x}及局域水分子,其中氧空位的产生导致材料发生着色响应。Pd/WO₃在空气中的褪色过程如下:1) 空气中的O₂在催化剂表面解离溢出并吸引WO₃导带中的电子形成吸附氧离子;2) 材料中电子密度降低,导致局域水分子不稳定,分解成H原子和O原子;3) H原子扩散至WO₃表面与吸附氧离子生成H₂O分子并脱附;4) O原子填补氧空位缺陷,重构WO₃。

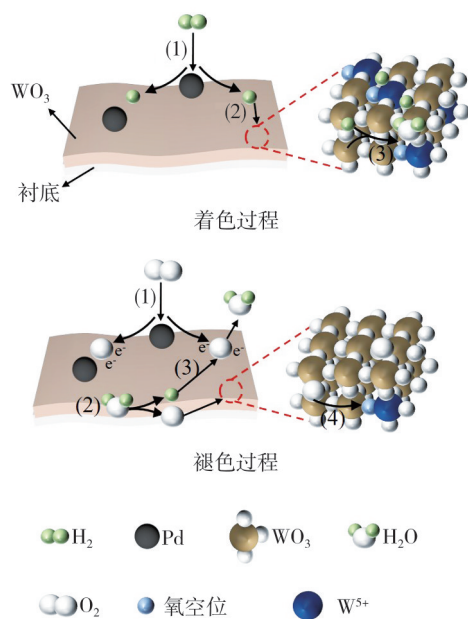
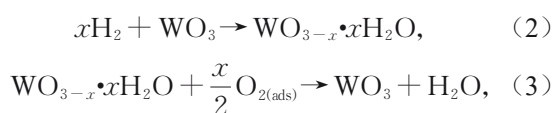


图8 Pd/WO₃复合材料的变色和褪色过程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the coloring and bleaching process of Pd/WO₃ composites

4 结 论

本文开发了一种室温下可检测10⁻⁶级H₂的柔性氢致变色传感器。氢致变色材料中的WO₃纳米颗粒采用阳极氧化法制备,平均粒径为100 nm。之后选用紫外还原法将催化剂Pd均匀负载于WO₃之上,制得氢致变色材料。随后,将氢致变色浆料滴涂至具有粘性的柔性基底,得到柔性氢

致变色传感器。所制备的传感器具有出色的氢致变色性能,其在体积分数为1%的H₂中颜色可快速地由棕色变为深蓝色,色差高达51,变色时间为95 s,褪色时间为45 s;最佳工作温度为25℃,降低了H₂环境中高温带来的危险;可检测的H₂体积分数低至0.04%,色差为8.73,此时人眼可分辨出颜色变化。另外,所研制氢致变色传感器的柔性基底可以贴合任意形状,可应用于广泛的场景,比如,输氢管道、H₂瓶、阀门等。此外,传感器可以以粉末、溶液、凝胶等形态适应更广泛的场景。本文研制的氢致变色传感器具有出色的性能和灵活的形式,可广泛应用于H₂检测领域。

参考文献:

- [1] 孙晓仁, 孙怡玲. 21世纪世界能源发展的10个趋势[J]. 科技导报, 2004, 22(5): 50-52.
SUN Xiaoren, SUN Yiling. Ten tendencies towards the world energy development in the 21st century[J]. Science & Technology Review, 2004, 22(5): 50-52. (in Chinese)
- [2] 赵永志, 蒙波, 陈霖新, 等. 氢能源的利用现状分析[J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3248-3255.
ZHAO Yongzhi, MENG Bo, CHEN Linxin, et al. Utilization status of hydrogen energy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(9): 3248-3255. (in Chinese)
- [3] OLABI A G, BAHRI A S, ABDELGHAFAR A A, et al. Large-scale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(45): 23498-23528.
- [4] 李建林, 李光辉, 马速良, 等. 氢能储运技术现状及其在电力系统中的典型应用[J]. 现代电力, 2021, 38(5): 535-545.
LI Jianlin, LI Guanghui, MA Suliang, et al. An overview on hydrogen energy storage and transportation technology and its typical application in power system[J]. Modern Electric Power, 2021, 38(5): 535-545. (in Chinese)
- [5] 王健, 陈福, 陈兆民. 氢能的输送与存储[J]. 玻璃, 2023, 50(1): 2-6.
WANG Jian, CHEN Fu, CHEN Zhaomin. Transport and storage of hydrogen energy[J]. Glass, 2023, 50(1): 2-6. (in Chinese)
- [6] HÜBERT T, BOON-BRETT L, BLACK G, et al. Hydrogen sensors - A review[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 157(2): 329-352.

- [7] 张轲, 刘述丽, 刘明明, 等. 氢能的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 116-119.
ZHANG Ke, LIU Shuli, LIU Mingming, et al. Research developments of hydrogen energy[J]. Materials Review, 2011, 25(9): 116-119. (in Chinese)
- [8] 周承商, 黄通文, 刘煌, 等. 混氢天然气输氢技术研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(1): 31-43.
ZHOU Chengshang, HUANG Tongwen, LIU Huang, et al. Research progress of hydrogen transport technology for blended hydrogen natural gas[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(1): 31-43. (in Chinese)
- [9] LIU H, YANG Z, WANG L, et al. Gasochromic hydrogen sensors: fundamentals, recent advances, and perspectives [J]. Sensors and Materials, 2023, 35(1): 39.
- [10] GIRÃO A F, COMPLETO A. Eye-readable sensors for intuitive hydrogen monitoring [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 65: 593-605.
- [11] DONG C, ZHAO R, YAO L, et al. A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153194.
- [12] NIE L, GUO X, GAO C, et al. Optical H₂-sensing properties of ordered porous WO₃ films prepared by colloidal template method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(3): 1604-1617.
- [13] KIM S, MAENG B, YANG Y, et al. Hybrid hydrogen sensor based on Pd/WO₃ showing simultaneous chemiresistive and gasochromic response[J]. Nanomaterials, 2023, 13(18): 2563.
- [14] GARAVAND N T, MAHDAVI S M, ZAD A I, et al. The effect of operating temperature on gasochromic properties of amorphous and polycrystalline pulsed laser deposited WO₃ films[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 169: 284-290.
- [15] MASOUMI DEHAGHI Z, RANJBAR M, TORABI GOODARZI M. Hydrogen sensing by RGB investigation of gasochromic coloration of MoO₃/Pd-coated polyester fabrics[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(80): 40185-40195.
- [16] GAO C, GUO X, NIE L, et al. A review on WO₃ gasochromic film: Mechanism, preparation and properties [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(6): 2442-2465.
- [17] DONG C, ZHAO R, YAO L, et al. A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153194.