



氢气传感器研究的进展与展望

张颖, 宿禹祺, 陈俊帅, 张勇博, 何茂刚*

西安交通大学, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: mghe@xjtu.edu.cn

2022-03-18 收稿, 2022-06-15 修回, 2022-06-16 接受, 2022-06-16 网络版发表

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, 实现“双碳”目标和经济高质量发展有着重要意义. 氢的安全使用问题一直备受关注. 氢气传感器可以快速准确地测量氢气浓度, 有效预防氢气在生产、存储、运输和使用等过程的泄漏、爆炸等安全问题. 氢气传感器按原理可以分为催化型、电学型、光纤型、声学型等几种类型. 其中, 催化型和电学型氢气传感技术已经发展成熟并实现了商业化. 近些年, 随着氢能的推广应用和物联网技术的高速发展, 对氢气传感器在安全性、远程监控及分布式测量等方面的要求日益提升. 相较于传统的电学原理传感器, 光纤型氢气传感器具有更高的安全性和抗干扰性, 且便于实现分布式测量等优良性能, 已成为当前的研究热点. 本文将从不同类型氢气传感器的原理、适用性和研究现状等方面对氢气传感器进行综述与分析, 并对其发展趋势进行展望.

关键词 氢气, 传感器, 光纤, 检测技术

氢气是一种无色无味的可燃气体, 广泛地应用于生物医疗、金属冶炼、化工生产、燃料电池、航空航天以及核电等领域中. 在当下化石燃料储量日益减少、大气污染和全球变暖等问题的大背景下, 氢气作为一种新型的清洁能源, 引起了人们的广泛关注和研究^[1-6]. 不同于甲烷等可燃气体, 氢气具有诸多特殊性质^[7,8], 如非常小的密度(0.0899 kg/m^3)、低点燃能(0.017 mJ)和高燃烧热($1.42 \times 10^8 \text{ J/kg}$), 在空气中燃烧范围宽(4%~75%)、扩散系数大且易对材料力学性能产生劣化等. 氢气在制备、储存、运输、加注和使用过程中均存在泄漏、燃烧和爆炸的潜在风险, 因此氢安全一直是氢能应用和大规模商业化推广中亟须解决的首要问题, 而精准快速的氢气传感技术和设备是保障氢安全的重要前提.

氢气传感器是一种检测氢气浓度并产生响应信号的传感装置, 相比传统的检测仪器, 具有体积小、成本低、在线测量和响应时间短等优势. 近些年, 随着物联

网、大数据等技术的快速发展, 建立基础设施和产业的实时信息检测系统, 实现智能化的识别与管理已成为人们研究的热点. 氢气传感器作为氢能物联网感知层面的核心部件, 为实现氢在生产以及储运运用全过程的实时监测, 对其在微型化、集成化和可实现分布式测量等方面也提出了新的技术要求.

氢气传感器按照原理可以分为催化型、电化学型^[9]、半导体型、光纤型^[10,11]、声学型^[12]、热导率型和机械型^[7]等. 其中, 前3种氢气传感器的研究起步较早, 目前已实现商用化; 随着光学测试技术及光纤通信技术的快速发展, 光纤型传感器因为其安全性高、抗干扰能力强等优势成为了近期的研究热点; 声学型主要是指声表面波氢气传感器, 它的技术优势在于响应快与灵敏度高, 目前尚处于研究阶段; 热导率型和机械型氢气传感器的研究较少, 本文将不进行详细的介绍. 本文将对这几种氢气传感器的原理和优缺点进行综述, 对近期几种氢气传感器的研究和发展进行回顾, 进而

引用格式: 张颖, 宿禹祺, 陈俊帅, 等. 氢气传感器研究的进展与展望. 科学通报, 2023, 68: 204–219

Zhang Y, Su Y Q, Chen J S, et al. Progress and prospects of research on hydrogen sensors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 204–219, doi: [10.1360/TB-2022-0297](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0297)

对氢气传感器的发展前景进行展望。

1 催化型氢气传感器

催化型氢气传感器的工作原理是通过测量氢气和氧气在传感器表面发生催化反应所释放的热量来检测氢气的浓度。这种类型的传感器可以用于检测包括氢气和甲烷在内的所有可燃性气体,因此气体选择性差是催化型氢气传感器的主要缺陷。催化型氢气传感器按照反应热检测方式分为两类:催化元件式和热电式。

最早的催化元件式传感器是1923年由Jones提出的,当时主要用于甲烷的检测^[13]。催化元件式氢气传感器的基本结构如图1(a)所示,包括催化剂(通常是贵金属钯或铂)、载体和铂丝线圈等,其中一个载体表面涂有催化剂,另一个载体作为补偿元件,表面没有催化剂,铂丝线圈置于载体上。氢气与氧气在催化剂的作用下反应放热,使涂有催化剂的载体温度升高,引起铂丝线圈电阻变化,利用惠斯通电桥对其进行测量,实现氢气传感。

催化元件式氢气传感器使用寿命长、结构简单且性能稳定,但能耗较高且不易实现微型化。近年来,有学者在传感器微型化、催化剂选择性等方面开展了一些改进工作。Lee等人^[14]利用微机电系统技术(micro-electro-mechanical system, MEMS)制备了一体化催化型氢气传感器,将传感元件和参考元件集成到一块芯片上,芯片的尺寸为 5.76 mm^2 ,传感器的响应时间为 0.36 s 。Ivanov等人^[15]对几种铂族催化剂进行了研究,讨论了传感器的灵敏度和温度依赖性,发现采用金属铱(Ir)和金属铑(Rh)作为催化剂可以有效改善钯(Pd)和铂(Pt)作为催化剂的氢气传感器的低温性能。

随着人们对热电技术和热电材料研究的不断深入,热电效应也被引入催化型传感器技术中。受热后的热

电材料中,电子(空穴)会沿温度梯度的方向由高温区往低温区迁移,产生电流或电荷堆积。利用该原理,人们开发了热电式氢气传感器,其基本结构如图1(b)所示。当催化燃烧产生的热量使表面覆盖催化剂的热电薄膜温度升高时,两个热电薄膜间的温差导致二者间产生电势差,从而在外电路形成电信号。热电式氢气传感器是一种自供能式传感器,相比催化元件式氢气传感器有效地降低了能耗。

当前,热电式氢气传感器的研究主要集中在催化表面结构和热电材料的选择上。催化表面厚度和纳米颗粒大小对催化性能有明显的影响,采用金属铂作为催化剂时,最佳的催化活性在Pt厚度为 60 nm 时,且Pt颗粒越小催化活性越好^[16]。Sawaguchi等人^[17]对Pt催化剂表面进行了修饰,尝试提高传感器的气体选择性,将催化薄膜暴露在六甲基二硅氧烷中会在表面形成层状二氧化硅,并在氢浓度 1000 ppm ($1\text{ ppm}=0.0001\%$)左右的混合气体中进行了测试。结果表明,改进后的传感器对于甲醇、乙醇等物质的敏感性明显降低,对于氢气仍保持良好的灵敏度。除了提升气体选择性以外,也有学者尝试利用纳米结构或石墨烯等新型材料对催化剂进行了表面改性,来提高热电式氢气传感器的灵敏度和检测范围^[18-21]。例如,Pujadó等人^[21]基于功能化热电硅纳米管开发了一种室温下检测极限为 250 ppm 的传感器,响应信号和氢气浓度在较宽的范围内仍保持良好的线性关系。

催化型氢气传感器具有响应速度快、寿命长、准确度高等优势,目前技术发展较为成熟,已实现商业化生产。但这种传感器的气体选择性差,并且必须在有氧气的环境中才能实现测量。另外,催化型氢气传感器在工作中会释放大量热量,有引燃或爆炸的危险,在密闭空间中无法使用。

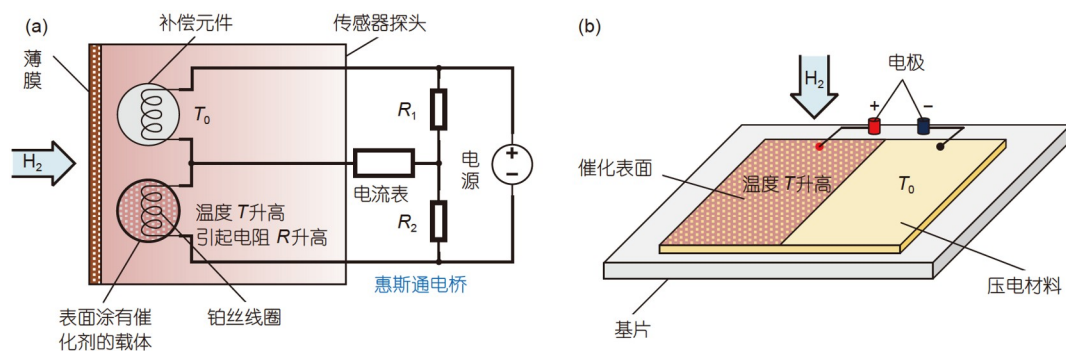


图1 (网络版彩色)催化型氢气传感器示意图。(a)催化元件式;(b)热电式

Figure 1 (Color online) Schematics of catalytic hydrogen sensors. (a) Pellistor element; (b) thermoelectric type

2 电学型氢气传感器

电学型氢气传感器主要包括电化学型、电阻型、半导体型和电容型4种。

2.1 电化学型

电化学型传感器的基本原理是氢气在传感电极表面发生的电化学反应,根据检测手段,具体可分为电流型和电位型两种。Korotcenkov等人^[9]曾对电化学型氢气传感器进行了较为详细的综述。电流型氢气传感器的原理如图2(a)所示,氢气扩散至感应电极处,感应电极吸收氢气并分解成 H^+ 和 e^- ,氢离子通过电解液传递至对电极处,在对电极发生还原反应生成水,电子在电极间转移形成电流被检测到。根据法拉第定律,两个电极间的电流可表示为

$$I = zFQ, \quad (1)$$

式中, I 为电流, z 为参与反应的电子数, F 为法拉第常数, Q 为氢气转化率。当气体在传感电极处的扩散速度远远低于在电极反应速度时,结合法拉第定律和菲克扩散定律,可以推导出电流和氢气浓度之间的关系:

$$I = 2qAD\frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2)$$

式中, q 为电子电荷, A 为氢气扩散层面积, D 为氢气的扩散系数, x 为氢气扩散层厚度, C 为氢气浓度。合理设计电流式氢气传感器的结构,可以使电流与氢气浓度呈线性关系。

在实际应用中,为了增强传感器的抗干扰能力,常常会引入一个参考电极,用以保持工作电极在传感过程中的热力学电位恒定。电流型传感器一般使用液体电解液,最常用的是硫酸水溶液,但硫酸水溶液易吸附水分,在环境湿度较高时电池结构会膨胀变形导致电解液泄漏,且电解质稀释也会影响 H^+ 的传递,使响应信

号偏移,限制了电流型氢气传感器的实际应用。Zhan^[22]使用离子液体 $[\text{TMSA}][\text{HSO}_4]$ 作为电解液,提出了一个可用于高湿度环境下的三电极式电流型氢气传感器,测试中在98%RH的环境中存储3周后,电流信号漂移小于2.25%。

与电流式传感器不同,电位式传感器的检测信号是传感电极和参比电极之间的电势差,在理想情况下可以实现零电流工作。电极电位与氢气浓度的关系可以根据能斯特方程得到:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a}{a_0}, \quad (3)$$

式中, E 为电极电势, E^0 为标准电极电势, R 为通用气体常数, 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。电位式传感器的响应信号与尺寸和几何形状无关,相比于电流式传感器更易实现微型化。不同于电流式传感器测量信号与氢气浓度的线性关系,电位式传感器的响应信号与氢气浓度呈对数关系,在高浓度下的测量精度较差。

在近几年的研究中,电位式氢气传感器大多使用固态电解质,相较液态电解质可以防止泄漏,结构稳定性也得到了增强,并且可以保证高温环境下的正常工作。Juhera等人^[23]利用粉浆浇注技术(slip casting)研制了采用固态电解质的电化学型氢气传感器,该传感器可以应用于500°C的环境中,并且通过增加电解质的活性面积提升了传感器的灵敏度和测量范围。Jung等人^[24]研制了一种质子化Nafion膜的电位式氢气传感器,采用Pt-C电极作为催化活性电极,该传感器不需要提供对电极处的氧化气体,其检测范围为3.9%~99.95%,响应时间为1~15 s。

2.2 半导体型

半导体型氢气传感器按测量原理可以分为电阻式

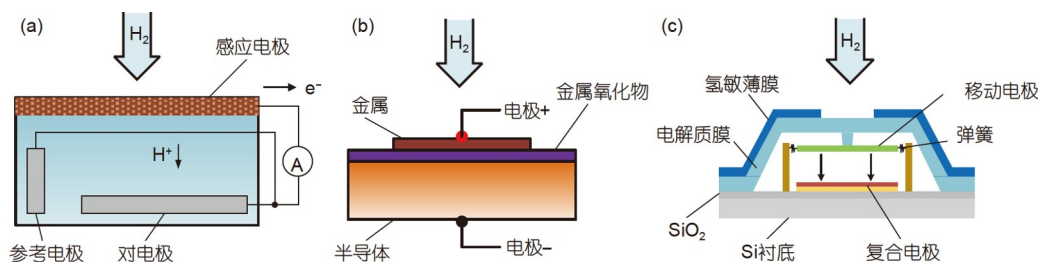


图2 (网络版彩色)电学型氢气传感器结构图。(a) 电流式氢气传感器; (b) 肖基特二极管型氢气传感器; (c) 电容式氢气传感器^[30,31]

Figure 2 (Color online) Schematics of electrical hydrogen sensors. (a) Amperometric hydrogen sensor; (b) Schottky diode hydrogen sensor; (c) capacitive hydrogen sensor^[30,31]

和非电阻式两种。当金属氧化物暴露在还原性气体中时, 它们的电阻会发生变化, 电阻式氢气传感器就是利用这个原理检测氢气。在绝缘基片上涂覆一层金属氧化物, 当环境氢气浓度变化后, 测量金属氧化物的电阻进而得到氢气浓度, 二者近似呈线性关系。常见的氢敏金属氧化物有 ZnO 、 SnO_2 、 TiO_2 、 MoO_3 、 WO_3 等^[7]。电阻式氢气传感器的显著缺点是气体选择性差, 所有的还原性气体都会引起电阻值的变化, 一般可以通过表面改性或添加纳米颗粒来改善电阻式氢气传感器的性能。例如, 可以在其中掺杂金属钯(Pd)或者铂(Pt)等对氢气选择性较好的金属颗粒来提升对氢气的选择性。Mirzaei等人^[25]曾对利用Pd改善电阻式氢气传感器性能的研究工作进行过综述。

非电阻式半导体氢气传感器通过材料的势垒和电容与氢气浓度的响应关系实现氢气的传感, 也可以称为功函数型(work function)氢气传感器, 根据原理和结构的不同可以分为肖基特二极管型和金属-氧化物半导体场效应晶体管型(metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET)。如图2(b)所示, 肖基特二极管型氢气传感器一般在半导体材料上沉积一层金属(一般为Pd或Pt)构成肖基特结, 通常也会在二者之间加入一层金属氧化物绝缘层, 以提高传感器的稳定性和对氢气的敏感性, 金属接触氢气后, 氢气分子分解成氢原子扩散至半导体层中, 引起肖特基势垒的变化, 通过检测电流或电压实现氢气浓度的检测。Ajayan等人^[26]和Irokawa^[27]分别对使用氮化基半导体材料的肖基特二极管型氢气传感器进行了综述, 其中GaN和AlGaN的性能较好, 具有极高的灵敏度和2~3 s的响应时间。GaN氢气传感器的传感信号会受环境温度的影响, Baik等人^[28]引入参比二极管对GaN氢气传感器进行了温度补偿, 在25~200℃的温度区间进行了测试, 该传感器的输出电压变化稳定。

MOSFET一般由催化金属-绝缘体-Si衬底的三明治结构组成, 氢分子在金属表面催化分解为氢原子, 然后扩散到金属-绝缘体界面, 形成一个偶极子层, 导致场效应管的电压变化, 通过测量该电压进而得到氢气浓度。一些学者尝试用表面改性提高传感器的气体选择性和灵敏度。例如, 何泽等人^[29]通过化学气相沉积法在金属-氧化物半导体场效应晶体管氢气传感器表面沉积 SiO_2 膜作为改性层, 研究表明 SiO_2 改性层可以有效阻隔乙醇、水等较大分子的扩散, 提高传感器的氢气选

择性和灵敏度。

半导体型氢气传感器的优点在于其结构简单、体积小、易集成、成本低、响应快, 适合大规模的生产和使用, 但受电磁干扰影响大, 易产生信号漂移, 难以在环境较为恶劣的情况中使用。此外, 使用时可能产生电火花, 存在燃烧、爆炸等安全问题。

2.3 电容型

电容型氢气传感器的基本原理是氢敏材料吸收氢气后发生形变引起电极的位移, 导致其电容发生变化。近年来, 这种传感器一般都与MEMS技术相结合, 实现器件微型化和集成化, 所以这种传感器也可以称作电容MEMS式传感器。Yamazaki等人^[30,31]采用表面微加工制造了一种基于钯基金属玻璃的电容式MEMS氢气传感器, 其结构如图2(c)所示。他们在室温下对该传感器的气体选择性和响应速度进行了测试, 在氢气爆炸下限4%以下, 该传感器的电容随着氢气浓度的增加而不断变化, 并且该传感器气体选择性较好, 不会受到氧气的交叉敏感。MEMS技术有利于电容型氢气传感器和其他类型的传感器相互结合, 改善单一原理传感器的劣势。Hayashi等人^[32]提出了一种氢气检测下限可达5 ppm的混合集成MEMS氢气传感器, 他们将电容型和热导率氢气传感器集成在一个单芯片上。其中, 电容型传感器检测低浓度氢气, 热导率传感器则检测高浓度的氢气, 该传感器功耗较低、气体选择性较好、检测范围较大, 极大程度上克服了热导率式氢气传感器的缺点。

3 光学型氢气传感器

随着近些年光学测试技术及光纤通信技术的发展, 以光纤作为载体, 通过光波信号感知和传输环境参数的光学传感技术也被应用于氢气浓度检测中, 一般也可以称为光纤型传感器^[33]。催化型和电化学型氢气传感器在常温常压下可以快速准确地响应氢气的浓度, 目前已经在工业中应用, 但这些基于电学特性的传感器在使用过程中可能产生火花, 有引起氢气爆炸的可能性, 存在安全隐患。而光纤型传感器通过敏感材料和光信号来检测氢气, 本质安全且不受电磁干扰, 同时还具有体积小、测量范围广、耐高温高压等优点, 近年来引起了广泛的关注与研究。光纤型氢气传感器分为微镜式、光栅式、干涉式、表面等离子体共振式、倏逝场式以及拉曼散射式几种。

3.1 微镜式

微镜式氢气传感器(micromirror hydrogen sensors)利用光学反射的原理,在光纤的端面涂覆一层氢敏材料,接触氢气后端面的反射率发生变化,通过检测反射光强度来检测氢气浓度,其结构如图3(a)所示.1991年,Butler^[34]提出了第一个微镜式氢气传感器,可以检测空气中4%~100%的氢气浓度.Bévenot等人^[35]研制了一种微镜式氢气传感器,其工作温度范围为-196~23℃,响应时间小于5 s,实现了纯氮气中1%~100%的氢气检测.该传感器被用于欧洲某型号火箭发动机的氢气泄漏检测.微镜式传感器是目前发展较为成熟的一种光纤型氢气传感器,这种传感器的结构简单,成本较低,响应时间快,后期信号处理简单.一些学者尝试对微型型氢气传感器的性能进行优化,例如,Xu等人^[36]提出了一种基于偏振调制的微镜式氢气传感器,通过检测尖端Pt/WO₃涂层保偏光纤反射光谱的偏移量来实现低浓度下的氢浓度测量,在0~4%氢浓度范围内,该传感器的灵敏度为18.04 nm/%.微镜式传感器是目前发展较为成熟的一种光纤型氢气传感器,但与其他光纤型传感器相比,其结构不适用于多点分布式测量.

3.2 光纤FBG式

光纤布拉格光栅(fiber Bragg grating, FBG)是指在

光纤纤芯内构造空间相位周期性分布的光栅,当光通过光栅时,某一波长的光会发生反射,反射波长与周期和有效折射率有关,又称布拉格波长:

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda, \quad (4)$$

其中, n_{eff} 为光纤的有效折射率, Λ 为光栅周期.在光栅处涂覆氢敏材料,当环境中氢气浓度发生变化时,氢敏材料产生应变,引起光栅的形变,从而改变光栅的周期和有效折射率,通过测量反射光的中心波长进而得到氢气浓度.光纤FBG式氢气传感器的结构如图3(b)所示.

FBG式传感器的响应特征与氢敏材料的厚度和光纤直径有直接关系,通常情况下,减小氢敏材料的厚度和光纤直径可以有效地提高FBG式传感器的灵敏度和响应速度,但这样也会导致光纤结构易碎,使用寿命短^[37].为了解决这一矛盾,近年来对FBG式氢气传感器的研究主要集中于氢敏材料的选择上.Wang等人^[38]尝试将纳米离子嵌入氢敏材料以提升性能,研究了插层离子种类和数量对基于 α -MoO₃的FBG氢气传感器性能的影响,结果表明,离子插层可以通过加强层结构来提高传感器的可重复性,其改善程度取决于离子种类和离子键的数量.Fisser等人^[39,40]将大截面积Pd箔粘接在光纤上,有效地提高了钯基FBG氢气传感器的灵敏度,约为0.062 pm/ppm.

除了上述对不同氢敏材料的讨论与研究,也有一

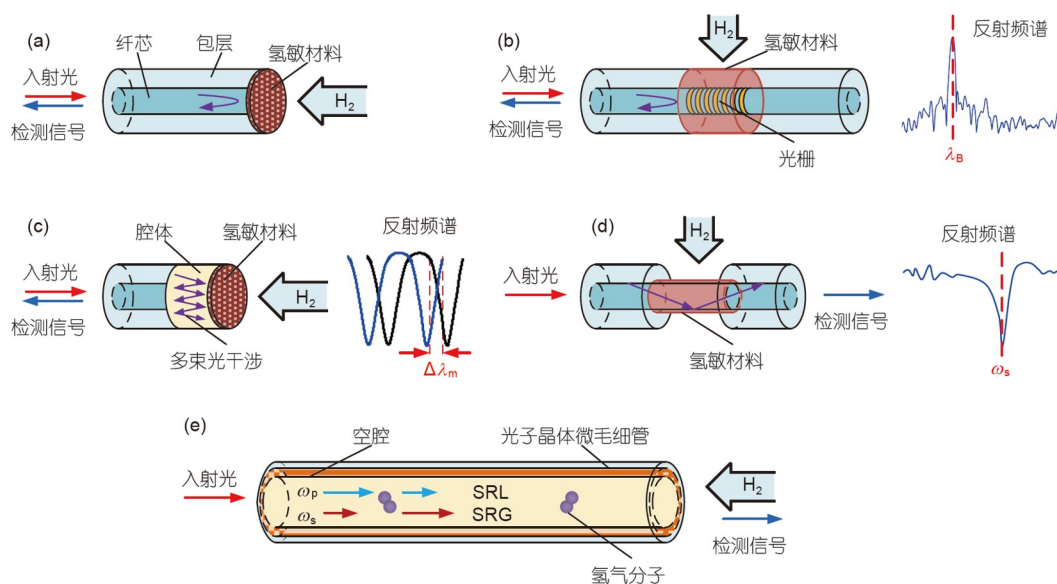


图3 (网络版彩色)不同类型的光纤型氢气传感器示意图。(a)微镜式氢气传感器;(b)布拉格光栅式氢气传感器;(c)法布里-珀罗干涉式氢气传感器;(d)等离子体共振式氢气传感器;(e)受激拉曼散射式氢气传感器

Figure 3 (Color online) Schematics of different types of fiber-optic hydrogen sensors. (a) Micromirror hydrogen sensors; (b) Fiber Bragg grating hydrogen sensors; (c) Fabry-Pérot hydrogen sensors; (d) surface plasmon resonance hydrogen sensors; (e) stimulated Raman scattering hydrogen sensors

些学者通过引入飞秒激光技术改变光纤结构来提高FBG传感器的灵敏度等性能。如周贤等人^[41]利用飞秒激光在光纤FBG包层上加工出交叉螺旋微槽,并在其表面镀Pt-WO₃薄膜,其灵敏度约为传统FBG传感器的1.55倍。

FBG式传感器依赖于波长调制检测方式,现阶段还依赖宽带光源和光栅解调仪等昂贵设备以及复杂的信号处理系统。但相比其他光纤传感器,光纤FBG式传感器可在同一根光纤上布置多个光栅结构,同时测量温度、湿度等环境参数,更容易实现分布式测量和环境特征补偿,因此FBG式传感器是目前光纤型氢气传感器的研究热点。

3.3 干涉式

最早的干涉式光纤氢气传感器出现在1984年,Butler^[42]利用Mach-Zehnder干涉法制造了世界上第一个光纤氢气传感器。干涉式光纤氢气传感器由两条干涉臂(两条光纤)和检测系统组成,其中信号臂上镀一层氢敏材料,另一条作为参考臂,光信号经过时,氢敏材料受氢气浓度影响发生应变,导致光纤长度发生变化,信号臂和参考臂之间产生光程差,经过耦合器后发生干涉,检测得到相位信息进而得到氢气浓度。常见的干涉式氢气传感器按干涉原理可以分为Mach-Zehnder(M-Z)式、Michelson式^[8]、Sagnac式^[43]以及Fabry-Pérot(F-P)式^[44]。干涉式氢气传感器均具有很高的灵敏度和较好的重复使用性,但传统的M-Z式等干涉式传感器结构比较复杂,易受环境的干扰。随着光纤制造工艺的不断发展,通过飞秒激光微加工与光纤熔接等方式可以实现干涉式氢气传感器的微型化。例如,Du等人^[45]利用飞秒激光微加工技术在半节距梯度折射率光纤的核心内创建了一个热敏聚合物填充的空腔,构建了一个微型M-Z光路。实验测试表明,该传感器的灵敏度为-1948.679 nm/‰,响应时间约38 s,不仅显著缩小了干涉式氢气传感器的尺寸,测量灵敏度和相应时间也有了明显的提升。

相比其他几种干涉式光纤传感器,F-P式传感器不需要复杂的光路,仅在微小的光学反射腔内就可实现多束光干涉,克服了传统干涉式氢气传感器易受环境干扰和难以实现微型化的缺点。F-P式传感器的基本结构如图3(c)所示,由光纤端面 and 敏感薄膜构成两个相互平行的反射面,反射面之间的部分是F-P腔体,敏感薄膜吸收氢气后发生形变改变腔长,引起反射光光谱的

变化,实现氢气浓度的检测^[46]。其测量原理为

$$\Delta\lambda_m = \lambda_m \frac{\Delta L}{L}, \quad (5)$$

式中, L 为腔长, ΔL 为腔长的变化量, λ_m 为反射光光谱波谷对应的波长, $\Delta\lambda_m$ 为腔长变化导致的反射光光谱波谷波长的漂移量。周阳林^[46]以石墨烯为氢敏材料载体,研究了不同Pd厚度F-P式氢气传感器的各项性能。实验发现,Pd膜厚为5.6 nm时,传感器的综合性能最佳,其响应时间约为18 s,灵敏度约为0.25 pm/ppm,而响应时间也受到氢气浓度的影响,在低浓度时传感器响应时间相对较长。Li等人^[47]利用游标效应提出了一种光学级联F-P氢气传感器,该传感器由一段大模区光纤和一段空心光纤组成,在0~2.4%氢气浓度范围内的灵敏度为-1.04 nm/‰,响应时间为80 s。Xu等人^[48]在F-P探头式光纤氢气传感器的微腔内充注热敏液体,尝试提升其灵敏度和抗干扰能力。实验表明,填充了热敏液体的传感器在0~4%氢气浓度范围内的灵敏度和抗干扰能力较好,响应时间为120~150 s。虽然近期的研究证明了F-P式氢气传感器具有高灵敏度和低检测极限,但其响应时间较长(一般大于20 s),有待进一步的研究与改进。

3.4 表面等离子体共振式和倏逝场式

表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)是指光在光疏到光密(通常是金属)界面发生全反射时,产生的倏逝波与金属表面的自由电子局部振荡形成的表面等离子体波传播常数 k_{sp} 相匹配时,会发生共振,造成光波能量被大量吸收,反射光光强急剧下降^[49,50]。 k_{sp} 可由式(6)得到:

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right), \quad (6)$$

式中, ω 为光波频率, c 为光速, ε_m 、 ε_d 分别为金属和环境物质的介电常数,其大小近似等于折射率的平方。光纤型SPR氢气传感器的结构如图3(d)所示,在光纤表面镀一层金、银,或者银和钯的复合材料,在氢气环境下,金属薄膜的折射率发生变化,表面等离子体波的传播常数发生变化,引起反射光谱的共振峰产生偏移,通过检测共振频率 ω_s 的变化实现氢气浓度的检测。还有一种倏逝场式氢气传感器也具有类似的原理与结构,不同的是,倏逝场式氢气传感器通过检测透射光强度变化来实现传感。

光纤SPR氢气传感器的研究主要集中于传感机理和敏感膜的设计等方面。Aray等人^[51]研制了一种纳米

MoO₃传感层室温高灵敏度的局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)氢气传感器,利用氧缺陷诱导纳米结构的 α -MoO₃薄膜的等离子体特性实现传感,并在150~2000 ppm氢气浓度范围对其进行测试,该传感器的灵敏度为38.1 pm/ppm. Deng等人^[52]研制了一种基于Ag-TiO₂薄膜的光纤耦合棱镜式表面等离子体共振传感器,Ag作为激发表面等离子体的金属材料,TiO₂作为氢敏材料吸收氢气,依次镀在棱镜表面.研究表明,在氢气浓度为14.7%~25%时,反射率与氢浓度呈线性关系,传感器的灵敏度为523 nW/%.光纤SPR式氢气传感器在常温下的灵敏度较高,响应速度快,但检测范围较小,有待进一步的研究与改进.

3.5 拉曼散射式

拉曼散射(Raman scattering)是分子内振动和光学声子等元激发与激光相互作用而产生的非弹性光散射,常用于样品分子组成的判别和定量分析.拉曼散射的散射光强度与入射光强度、分子拉曼横截面和样品浓度呈正比,拉曼散射式氢气传感器就是基于这个基本原理设计的.例如,Adler-Golden等人^[53]设计了一种基于多通光学腔结构的自发拉曼散射氢气传感器,灵敏度约为100 ppm,响应时间仅需几秒.拉曼散射式氢气传感器无需氢敏材料,不会对其他气体交叉敏感,且响应速度快,但自发拉曼散射通常很弱,不利于检测,通常会利用各种技术手段来增强拉曼散射信号.

受激拉曼散射(stimulated Raman scattering, SRS)是增强型拉曼散射的典型代表之一,它属于非线性拉曼散射,需要功率达到或超过激励阈值的脉冲光源激发^[54].如图3(e)所示,当泵浦光频率 ω_p 、斯托克斯光频率 ω_s 二者频率差 $\Delta\omega$ 与氢分子的振动或旋转跃迁频率匹配时,泵浦脉冲的强度降低,而斯托克斯光获得增益,检测二者的光强变化可实现氢气浓度的检测.相比于自发拉曼散射,SRS的散射信号强,近年来与空芯光子晶体光纤(hollow-core photonic crystal fiber, HC-PCF)^[55-58]相结合,在氢气传感器的研究中取得了很好的结果. Yang等人^[57,58]对基于HC-PCF的受激拉曼散射式氢气传感器进行了研究,发现其单点检测极限可达17 ppm,而对于长100 m分布式传感实验,该传感器的响应时间小于60 s,氢气检测灵敏度为883 ppm,空间分辨率为2.7 m,对比其他光纤型氢气传感器具有明显优势. Qi等人^[59]报道了一种基于纳米纤维及倏逝场效应的SRS氢气传感器,发现在相同的泵浦功率下,基于纳米纤维

的SRS氢气传感器的拉曼增益和信噪比相比基于HC-PCF的SRS传感器得到了显著的提高,从而提高了SRS氢气检测的灵敏度.实验表明,该传感器的检测下限可达3 ppm,响应时间不超过10 s.除此以外,也可以通过其他方式增强拉曼散射,如热透镜拉曼光谱技术(thermal-lens Raman spectroscopy, TLRs)^[60]、光声受激拉曼光谱技术(photoacoustic Raman spectroscopy, PARS)^[60]等. Spencer等人^[61]利用可调谐的PARS实验系统实现了氢气的痕量检测,其检测极限为4.6 ppm.然而,上述两种方法尚未应用于光纤传感器中,有待进一步的研究与验证.

拉曼散射式氢气传感器无须考虑其他气体的交叉敏感问题,灵敏度高,响应时间短,优于光栅型和干涉型氢气传感器.但相比微镜式和光栅式等其他类型光纤型氢气传感器,拉曼散射式氢气传感器的光路复杂,通常需要两个高功率光源和滤波器、偏振控制器等光学器件,而且多数需要将氢气吸入空芯光纤或气室,会导致传感器寿命缩短.

3.6 复合式及其他光学型氢气传感器

目前,光纤型氢气传感器的研究和制备已经不限于一种结构,很多报道将微镜式、FBG式、F-P式相结合,开发了复合式氢气传感器,主要是为了弥补单一传感器对温度、湿度等因素的交叉敏感性,同时兼顾提升灵敏度及响应速度等性能. Luo等人^[62]提出了一种由石墨烯-Au-Pd膜F-P探头和超短FBG光纤组成的高灵敏度快速响应氢气传感器.图4(a)为该传感器的结构,FBG作为半透明反射器,其反射光会与F-P探头的反射光发生干涉,使F-P传感器的对比度提高十几倍,从而提高传感器的灵敏度.他们对该传感器进行了测试,发现该传感器的响应时间与氢的浓度线性相关,在3.5%氢气浓度下的响应时间仅为4.3 s. Ye等人^[63]制作了一种湿度和氢气浓度同时测量的光纤传感器,其中氢气通过微镜探头测量,而湿度的测量则通过FBG光栅实现,如图4(b)所示.该传感器的反射光谱由ASE自发光谱和两个FBG反射峰组成,实时检测FBG1和微镜探头的反射光强之比 I_R/I_S 进而得到氢气浓度,实现了光栅式氢气传感器温度补偿和浓度、湿度的多参数测量.

除了常见的几种光纤型氢气传感器,也有一些学者基于某些特殊的光纤结构开发氢气传感器.例如, Zhang等人^[64]利用单模-无芯-单模光纤结构研制了一种氢气传感器,通过监测特定波长的透射光谱强度实现

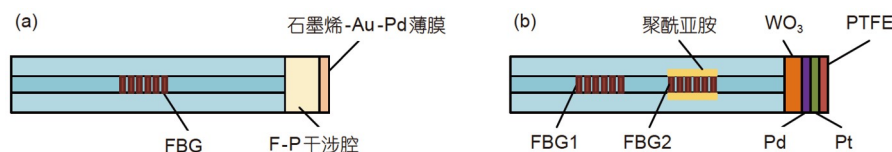


图4 (网络版彩色)两种复合式光纤型氢气传感器. (a) FBG-F-P式氢气传感器的结构^[62], (b) FBG-微镜式氢气传感器的结构^[63]

Figure 4 (Color online) Two kinds of composite fiber optic hydrogen sensors. (a) Structure of FBG-F-P hydrogen sensor^[62]; (b) structure of FBG-micromirror hydrogen sensor^[63]

了0.5%~4%氢气浓度的检测. 也有一些不使用光纤的光学型氢气传感器, 例如, ElKabbash等人^[65]用一层超薄的20 nm Pd层在60 nm Ge层构成的光学涂层和一个微流体通道作为氢气传感器, 通过检测反射率实现了0~4%氢气浓度的检测. 总体而言, 这些光学型氢气传感器大多利用Pd等氢敏材料的折射率、反射率和波长等光学性质的变化来实现氢气浓度的检测, 且大部分以光纤为载体和传输通道.

3.7 光学氢敏材料

光纤型氢气传感器的性能直接受氢敏材料种类和结构的影响, 氢敏材料必须对氢气具有良好的敏感性和选择性, 并且可以通过材料某种性能的变化反映环境中氢气浓度的变化, 而这种变化关系必须是稳定且可逆的^[66]. 最常见的氢敏材料是金属钯(Pd)^[67], Pd对氢气有专一选择性, 并具有较高的灵敏度, 1体积的Pd可以吸收大约自身体积900倍的氢气. 然而, 纯Pd薄膜反复吸收氢气容易导致开裂、起泡和分层, 因此目前的光纤型氢气传感器大多采用Pd合金作为敏感材料, 如Pd/Ni合金、Pd/Ag合金、Pd/Au合金、Pd/Cu合金等. 相比纯Pd薄膜, Pd合金可以缩短响应时间, 提高敏感膜的稳定性和可靠性. 此外, 一些VI B族金属氧化物也是常见的氢敏材料, 但是它们本身对氢气分子不敏感, 需要掺杂贵金属参与催化, 例如WO₃、MoO₃等, 在一定温度下, WO₃可以在Pd或Pt催化下将氢气分子断裂成为氢原子, WO₃可以与还原性气体发生反应, 使其透射谱发生变化, 从而实现氢气浓度的检测^[68]. 相较于Pd的光纤氢气传感器, 基于WO₃的传感器在空气中通常具有更好的性能, 然而金属氧化物氢敏感膜是消耗型的, 不适合在密闭环境使用.

近些年, 纳米技术和加工工业的快速发展也促进了氢敏材料的合成与结构改性的研究, 对传感器性能有着显著的提升. 不少学者采用Pd或Pd合金纳米膜和纳米线作为敏感材料, 纳米结构的接触面大, 可以大幅

提高传感器的灵敏度, 同时也可以进一步改善Pd吸收氢气后的氢脆现象^[69]. 随着材料科学和加工技术的不断发展, 一些新型的材料也被用作氢传感器的敏感材料^[70~72]. 例如, Ma等人^[73]用悬浮Pd颗粒修饰石墨烯作为敏感材料, 研制了一个可弯曲的F-P干涉式氢气传感器, 其检测极限为20 ppm, 响应时间为18 s. 另外, 随着人们对于氢敏材料性能要求的不断提升和技术的日益进步, 目前广泛使用和研究的是基于几种材料的组合形式. 氢敏材料的选择一般需要结合传感器原理和结构进行综合考虑.

4 声表面波氢气传感器

声表面波(surface acoustic waves, SAW)型氢气传感器是利用声表面波传播经过氢敏材料(如钯或钯合金)后, 受氢敏材料吸收氢气后电导率或质量等特性变化的影响, 声表面波的频率会发生变化的现象. 这种类型的传感器最早由Amico等人^[74]提出. 如图5所示, 一般使用LiNbO₃作为压电基片, 氢敏材料沉积在压电基片表面, 由基片上的叉指换能器(interdigital transducer, IDT)激励和接收声表面波实现传感. 相比电学和光纤传感器, 对这种方法的研究较少.

SAW型传感器相比其他传感器最大的优势在于非常短的响应时间和很高的灵敏度, 但缺陷是受环境温度影响大, 高温下响应不稳定, 目前的研究大多是在常温下进行, 主要围绕敏感膜的材料选择和结构设计. Wang等人^[75,76]研制了采用Pd/Ni和Pd/Cu纳米线膜涂层的SAW氢气传感器, 并在室温下测试了这两种传感器, 响应时间分别为2和4 s, 检测极限为7 ppm. Hejczyk和Urbańczyk^[77]研究了基于Pd-WO₃敏感膜的SAW氢气传感器, 发现最佳氢敏感薄膜的厚度取决于探测氢气的浓度, 浓度越低, 最佳厚度越薄. Yang等人^[78]研制了一种SnO₂和Pd纳米颗粒层组成的双层结构敏感膜SAW传感器, 这种结构可以增强SnO₂传感膜的性能, 其响应时间仅为1 s, 工作温度范围为25~275°C. Li等人^[79]提出了

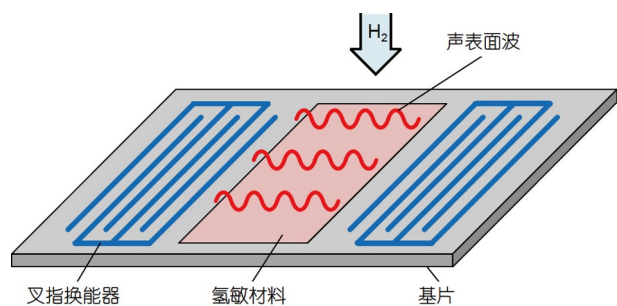


图5 (网络版彩色)声表面波型氢气传感器的结构示意图

Figure 5 (Color online) Schematic of the surface acoustic wave hydrogen sensor

一种基于钨纳米颗粒修饰氧化石墨烯的SAW氢气传感器,在室温下0~3000 ppm氢气浓度范围内,其灵敏度约为2070 Hz/1000 ppm,约是氧化石墨烯SAW氢气传感器的9倍,响应时间为6 s。

5 各传感器的对比及商用状况

图6中统计了2000~2021年不同类型氢气传感器研究论文的数量(数据来源于Web of Science),可以发现近20年来人们对于氢气传感器的关注与研究持续增长。电化学、半导体和光纤型传感器的文章数量明显多于催化型和SAW型氢气传感器,可见未来的研究方向和重点将是电学型和光纤型氢气传感器。

表1筛选了一些文献中性能较好的氢气传感器。对于不同类型的氢气传感器,目前研究的关注点略有不同。例如,对于催化型传感器,会考虑传感器的功耗和操作温度,电学型传感器通常会评价信噪比、输出电流电压以及温湿度的影响,光纤型传感器则会更关注灵敏度和信号解调。按照响应时间来评价,催化元件式、电容式、微镜式和SAW式传感器的响应时间通常小于10 s,电化学式、半导体式和SPR式传感器的响应时间通常不超过30 s,光栅式、干涉式和热电式传感器的响应时间大多在1 min左右甚至更长。由于不同类型传感器的灵敏度采用不同的单位制,因此本文以检测下限进行比较。半导体式、SAW式和拉曼散射式氢气传感器的检测下限明显优于其他类型,可以达到10 ppm以下;催化型和光纤型氢气传感器的检测下限大多在几百ppm左右。传感器灵敏度会受到测量范围、环境温湿度以及敏感材料种类和厚度等因素的影响,温湿度环境改变会对传感器的灵敏度产生不同程度的影响。对于光纤型氢气传感器,SPR式和干涉式的灵敏度相对较高,可以达到10 nm/%以上,但是这两种

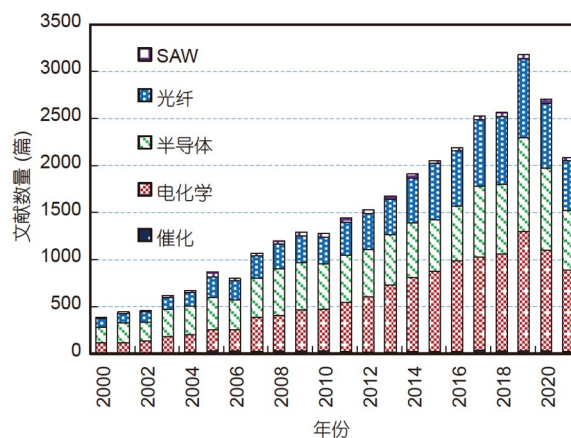


图6 (网络版彩色)2000年以来各种类型氢气传感器的研究走势

Figure 6 (Color online) The development of different types of hydrogen sensors from 2000

传感器易受测量环境干扰^[10]。光栅式的灵敏度相对较低,目前普遍在3 nm/%以下,但易于进行温湿度补偿和实现分布式测量,便于工业应用,因此近年来光栅式氢气传感器的研究重点集中在通过开发新型敏感材料和光栅结构来提升其灵敏度,扬长避短。微镜式和拉曼散射式传感器的检测手段大多属于散射光强度调制,绝大多数文献没有给出具体的灵敏度数值,因此表1中没有给出这两种传感器的灵敏度。微镜式传感器的优势在于结构简单、响应快,但结构限制使其无法实现分布式测量;拉曼散射式传感器目前相关研究较少,其优势在于检测下限低、响应时间快、无需敏感材料,但其光学系统相对复杂。

综上所述,催化型氢气传感器的结构简单、响应时间快,然而工作温度较高,大多超过100°C,存在一定的安全隐患,而且对于甲烷等气体存在交叉敏感性,使用时环境中必须存在氧气。电学型氢气传感器的检测下限和响应时间都非常优异,易于集成化和微型化,但其对温湿度变化非常敏感,信号还容易受到电磁干扰产生漂移,且电信号检测可能会产生电火花,用于氢气检测时存在一定的安全隐患。光纤型传感器对温湿度的敏感性最低,更加适用于高温/高湿度等恶劣环境下的氢气检测,而且本质安全、抗电磁干扰性强,易于实现分布式测量,但响应时间较长、检测下限低,且后期信号处理复杂,缺少技术成熟的信号解调与检测系统。声学型传感器的灵敏度高、响应快,但是高温下响应不稳定,有待进一步的研究。

我们对商用氢气传感器进行了市场调研,在表2中列举了几种性能较好的商用氢气传感器。目前市场上

表 1 各种氢气传感器的对比^{a)}

Table 1 Comparison of various hydrogen sensors

类型	敏感材料	检测范围(ppm)	灵敏度 ^{b)}	检测下限(ppm)	响应时间(s)	测试环境 ^{c)}	文献
催化元件	TiO ₂ /Pd/Pt	5000~50000	/	/	10	0~60°C, 50%RH	[80]
催化元件	Pt	20~20000	/	/	0.36	20°C, 20%RH	[14]
催化元件	十六烷基胺(HDA)/Pt纳米颗粒膜	0~10000	2.5 mV/100 ppm	100	1.6	室温, 10%RH	[81]
热电	Pt	500~30000	/	<500	60	35~125°C	[82]
热电	Pt	500~10000	/	250	40	室温~200°C, 0~100%RH	[21]
电化学	Pt/Ag/AgCl电极	100000~1000000	2.04 μ A/%	7900	50	22°C	[83]
电化学	Pt/C电极, Nafion固态电解质	1000~12000	/	<50	20~50	25 $\pm$ 2°C, 76%RH	[84]
电化学	Pt电极, Nafion固态电解质	10000~80000	11.7 μ A/(cm ² %)	/	12	25~65°C, 98%RH	[85]
电化学	Pt电极, [TMBSA][HSO ₄]电解液	0~1400	25.8 nA/ppm	/	25	室温	[22]
半导体	Pd/GaO _x /GaN	5~10000	/	5	22	27~160°C, 0~60%RH	[86]
半导体	Pt/TiO ₂	30~1000	$R_S^{d)}$ =200~6000	30	10	室温	[87]
半导体	Pd/GaN	14~9970	$S_R^{d)}$ =12744	14	14	27~297°C	[88]
半导体	Pd/GaN/GaO _x	0.1~10000	S_R =180000	0.1	13.3	27~200°C, 0~60%RH	[89]
半导体	GaN/AlGaN/Pt	0~10000	S_R =2700000	$\leq$ 1	17	27~250°C, 0~45%RH	[90]
电容	Pd	0~40000	$S_C^{d)}$ =3	/	2.1	室温	[30]
光纤微镜	Pd	10000~1000000	/	/	<5	-196~23°C	[35]
光纤微镜	Pt/WO ₃	0~40000	18.04 nm/%	/	5	0~50°C	[36]
光纤光栅	110 nm Pd/WO ₃	0~90000	0.005 nm/%	/	<90	/	[91]
光纤光栅	110 nm Pd/Ni	0~40000	0.015 nm/%	/	240~300	23°C	[92]
光纤光栅	100 nm Pd/Ag	0~40000	0.01 nm/%	/	<240	27°C	[93]
光纤光栅	Pt/WO ₃	400~40000	0.629 nm/%	200	10~30	20°C, 27%RH	[41]
光纤光栅	Pt/WO ₃	0~40000	2 nm/%	10000	/	>-30°C	[94]
光纤干涉	M-Z式, Pt/WO ₃	0~40000	0.66 nm/%	/	120	25~90°C	[95]
光纤干涉	Sagnac式, Pt/WO ₃	0~10000	7.877 nm/%	/	60	30~70°C	[96]
光纤干涉	F-P式, 20 nm Pd	0~80000	18.75 nm/%	/	120	0~100°C	[44]
光纤干涉	F-P式, 5.6 nm Pd/3 nm悬浮石墨烯	0~30000	2.5 nm/%	20	18	室温	[73]
SPR	5 nm Pd/7.47 μ m纳米 α -MoO ₃	150~2000	381 nm/%	/	888	室温	[51]
SPR	35 nm Au/180 nm SiO ₂ /3.75 nm Pd	5000~40000	1.5 nm/%	/	<15	室温	[97]
SPR	25 nm Au/60 nm Ta ₂ O ₅ /3 nm Pd	0~40000	7 nm/%	/	15	/	[98]
拉曼散射	/	10~50000	/	4.7	<180	室温	[56]
拉曼散射	/	0~500000	/	883(分布式)	<60	/	[58]
拉曼散射	/	0~500000	/	3	<10	室温	[59]
声表面波	Pd/Cu纳米线涂层	1000~45000	1.5 kHz/%	7	<4	25°C, 35%~77%RH	[76]
声表面波	Pd/Ni纳米线膜涂层	3000~35000	1.65 mV/%	7	<2	25°C, 0~60%RH	[75]
声表面波	Pd/SnO ₂	100~2000	579.5 kHz/%	/	24	25~275°C	[78]

a) “/”表示文献中没有提供数据; b) 灵敏度为检测信号变化与氢气浓度变化的比值, 各类传感器的灵敏度单位不统一, 为了方便比较, 统一了同类传感器的灵敏度单位; c) 文献中进行测试的温湿度范围, 并非适用范围, 灵敏度、检测下限和响应时间为该范围内的最佳值; d) R_S : 不同氢气浓度中的电阻值与空气中的电阻值的比值, S_R : 不同氢气浓度中的电流值与空气中的电流值的比值, S_C : 不同氢气浓度中的电容值与空气中的电容值的比值

的氢气传感器有催化型、电化学型、半导体型和光纤型, 其中光纤型氢气传感器虽然文献研究较多, 但商用

化较少, 电化学型和半导体型氢气传感器占据市场份额最大, 美克森、费加罗、EC、瀚达、炜盛等品牌均

表 2 商用氢气传感器^{a)}

Table 2 Commercial hydrogen sensors

类型	品牌	型号	测量范围 (ppm)	分辨率/ 灵敏度	稳定性 (%FS ^{c)})	响应时间 (s)	工作温度 (°C)	工作湿度 (%RH)	寿命(年)
电化学	菲尔斯特	FST100-G110A	0~40000	10 ppm	±3	<15	0~50	15~95	10
电化学	美克森	MIX8060	0~1000	0.5 ppm	±2	<60	-20~50	15~90	10
电化学	EC	TB600C	0~40000	100 ppm	±5	<3	-10~55	15~95	3
半导体	费加罗	TGS2615-E00	40~4000	$R_s^{b)} = 0.55 \sim 0.75$	/	/	20±2	65±5	10
半导体	美克森	MIX1008	100~1000	$R_s \leq 0.2$	±2	≤15	20±2	55±5	10
半导体	炜盛科技	MQ-8	100~1000	$R_s \leq 0.2$	±5	≤15	20±2	55±5	10
催化	瀚达科技	HD-T1000	0~1000	0.1 ppm	±3	<20	-20~50	0~95	3
催化	优倍安	B10	0~10000	500 ppm	±5	≤30	-20~60	<95	3
光纤	天河电子	光栅式	100~10000	/	±5	≤20	-50~120	<95	/

a) “/”表示该产品没有提供此项参数; b) R_s : 不同氢气浓度中的电阻值与空气中的电阻值的比值; c) %FS: 表示精度和满量程的百分比

有成熟的产品。催化型和电学型氢气传感器大多测量范围可选, 灵敏度高, 响应时间不超过1 min, 基本可以满足一般的工业需求。电学型氢气传感器的寿命可达10年, 催化型传感器寿命较短, 一般为3年。目前, 电学型氢气传感器产品的工作温度范围都很小, 大多只能在常温下工作, 不能在高温、高湿度等恶劣环境下工作, 尤其是半导体氢气传感器对环境湿度的要求较高。光纤型传感器的使用温湿度范围较大, 然而其灵敏度和稳定性远不如其他几种商用氢气传感器, 且价格昂贵, 依赖价格过万的信号解调设备。

传感器的性能不能仅通过一种或几种性能的优劣来判定, 应结合实际应用场景进行综合评价。目前国内尚无有关氢气传感器的技术指标, 可以参考GB 12358-2006中规定的对可燃气体检测报警仪的技术指标: 检测误差在±5%以内, 响应时间在30 s以内, 在-10~50°C可正常工作2 h。在电力变压器和燃料电池等产业中也有对氢气检测的需求和规定。电力系统中为保证电力变压器的健康运行, 氢气浓度存在标准(100 ppm)、小心(101~700 ppm)、警告(701~1800 ppm)和危险(>1800 ppm)四级标准^[99], 这就要求氢气传感器具有较高的分辨率和灵敏度, 目前商用的电学和半导体型氢气传感器可以满足要求。燃料电池汽车常见的操作温度区域为-40~27°C, 美国国家可再生能源实验室在2011年发布的报告显示, 车载燃料电池所用的氢气传感器应具备1%氢气环境中1 s的响应时间, 0.1%的检测下限, 以及-40~40°C和5%~95%的工作环境^[72]。结合表2可知, 目前的商用氢气传感器的响应时间过长, 且

除光纤型传感器, 其他类型的氢气传感器均需要进一步拓展工作温湿度范围。

6 总结与展望

目前常温下的氢气传感器技术发展较为成熟, 灵敏度、响应时间、安全性、寿命等性能的研究也比较充分, 基本可以满足工业上的需求。随着氢气在燃料电池、分布式发电以及储能等领域应用的不断发展, 作为未来氢能物联网感知层面的核心元件, 氢气传感器的研究将逐步走向小型化、集成化和分布式传感, 并且需要实现高温、高湿度等恶劣环境下的稳定测量。未来研究的重点会集中在以下4点。

(1) 降低温度、湿度等干扰因素的交叉敏感性, 实现氢气在不同环境中的准确测量。大多数氢气传感器都存在这个问题, 温度和湿度均会对传感器的响应信号产生影响, 一些还原性气体也会被氢敏材料吸收, 影响氢气的检测。可以通过温湿度补偿及氢敏材料的表面改性等方式降低传感器的交叉敏感性。

(2) 研发新型氢敏材料, 可以通过引入纳米技术及添加石墨烯等新型材料的方式, 改善Pd、WO₃等常用氢敏材料的缺陷。人们对于氢敏材料的研究从未止步, 氢敏材料的选择对传感器的灵敏度、测量范围、工作温度以及寿命等性能起到决定性的影响。随着材料科学的发展, 更多的新型材料也会应用于氢敏材料中, 提高传感器性能。

(3) 高温下氢气传感器的适用性研究。目前已实现商用化的几种氢气传感器的工作温度范围较窄, 大多

只能在常温下进行测量, 高温环境下对传感器的精度和寿命要求相比常温下更高, 因此对于信号处理和封装技术的优化应该是未来研究的方向之一。例如, 通过调整光纤内部结构和外部封装来改进光纤型氢气传感器在高温区的性能。而对于SAW型氢气传感器, 如果能克服高温环境的氢气传感, 将会大大增加其竞争力, 有望实现商业化。

(4) 研究光纤型传感器的信号检测和解调技术。光

纤型氢气传感器的各项性能优异, 便于实现温度补偿及分布式多参数测量, 有利于物联网背景下智能传感系统的研究与开发, 但是这也对光纤型传感器的信号检测与解调技术提出了新的挑战。目前, 单通道的光栅解调仪价格过万, 多通道光栅解调仪以及光谱分析仪价格更高, 限制了光纤型氢气传感器的商用化。因此, 开发和优化信号检测与解调的软硬件系统, 将会是未来研究的重点。

参考文献

- Staffell I, Scamman D, Abad A V, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 463–491
- Li X G. Status and development of hydrogen preparation, storage and transportation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 425–436 [李星国. 氢气制备和储运的状况与发展. 科学通报, 2022, 67: 425–436]
- Pan A, Liu J, Liu Z, et al. Application of hydrogen energy and review of current conditions. *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci*, 2020, 526: 012124
- Abe J O, Popoola A P I, Ajenifuja E, et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 15072–15086
- Shatnawi M, Qaydi N A, Aljaberi N, et al. Hydrogen-based energy storage systems: A review. In: 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA). 2018, 697–700
- Wang M, Wang G, Sun Z, et al. Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation. *Glob Energy Interconnect*, 2019, 2: 436–443
- Hübert T, Boon-Brett L, Black G, et al. Hydrogen sensors—A review. *Sens Actuator B-Chem*, 2011, 157: 329–352
- Mu K, Tong X L, Hu P, et al. Current status and development trend of hydrogen sensor technology (in Chinese). *Laser J*, 2016, 37: 1–5 [母坤, 童杏林, 胡畔, 等. 氢气传感器的技术现状及发展趋势. 激光杂志, 2016, 37: 1–5]
- Korotcenkov G, Han S D, Stetter J R. Review of electrochemical hydrogen sensors. *Chem Rev*, 2009, 109: 1402–1433
- Wang G, Dai J, Yang M. Fiber-optic hydrogen sensors: A review. *IEEE Sens J*, 2021, 21: 12706–12718
- Zhang F, Liu J S, Li Z. Fiber optic hydrogen sensor (in Chinese). *J Telem Track Command*, 2001, 22: 59–64 [张凡, 刘建胜, 李铮. 光纤氢传感器. 遥测遥控, 2001, 22: 59–64]
- Zhou J J, Yin C B, Tu S D, et al. Progress of SAW hydrogen sensor (in Chinese). *Transd Microsyst Technol*, 2007, 26: 1–3 [周俊静, 殷晨波, 涂善东, 等. SAW氢传感器的研究进展. 传感器与微系统, 2007, 26: 1–3]
- Firth J G, Jones A, Jones T A. The principles of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices. *Combust Flame*, 1973, 20: 303–311
- Lee E B, Hwang I S, Cha J H, et al. Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor. *Sens Actuator B-Chem*, 2011, 153: 392–397
- Ivanov I I, Baranov A M, Talipov V A, et al. Investigation of catalytic hydrogen sensors with platinum group catalysts. *Sens Actuator B-Chem*, 2021, 346: 130515
- Liu J F, Chen K S, Wang A M, et al. Research progress of hydrogen sensor (in Chinese). *Transd Microsyst Technol*, 2009, 28: 8–11 [刘俊峰, 陈侃松, 王爱敏, 等. 氢气传感器的研究进展. 传感器与微系统, 2009, 28: 8–11]
- Sawaguchi N, Shin W, Izu N, et al. Enhanced hydrogen selectivity of thermoelectric gas sensor by modification of platinum catalyst surface. *Mater Lett*, 2006, 60: 313–316
- Pranti A S, Loof D, Kunz S, et al. Design and fabrication challenges of a highly sensitive thermoelectric-based hydrogen gas sensor. *Micromachines*, 2019, 10: 650
- Hwang T Y, Go G M, Park S, et al. Pt/graphene catalyst and tellurium nanowire-based thermochemical hydrogen (TCH) sensor operating at room temperature in wet air. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 47015–47024
- Shin W, Matsumiya M, Qiu F, et al. Thermoelectric gas sensor for detection of high hydrogen concentration. *Sens Actuator B-Chem*, 2004, 97: 344–347
- Pujadó M P, Gordillo J M S, Avireddy H, et al. Highly sensitive self-powered H₂ sensor based on nanostructured thermoelectric silicon fabrics. *Adv Mater Technol*, 2020, 6: 2000870
- Zhan Z. An amperometric H₂ gas sensor based on ionic liquid for hydrogen fuel cell ships. *E3S Web Conf*, 2021, 261: 02013
- Juhera E, Calvet M, Revuelta A, et al. High temperature hydrogen selective solid-state electrolyte sensor fabricated by slip casting. *Fusion Eng Des*, 2019, 146: 2066–2069

- 24 Jung S W, Lee E K, Lee S Y. Concentration-cell-type Nafion-based potentiometric hydrogen sensors. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2018, 7: 239–241
- 25 Mirzaei A, Yousefi H R, Falsafi F, et al. An overview on how Pd on resistive-based nanomaterial gas sensors can enhance response toward hydrogen gas. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 20552–20571
- 26 Ajayan J, Nirmal D, Ramesh R, et al. A critical review of AlGaIn/GaN-heterostructure based Schottky diode/HEMT hydrogen (H_2) sensors for aerospace and industrial applications. *Measurement*, 2021, 186: 110100
- 27 Irokawa Y. Hydrogen sensors using nitride-based semiconductor diodes: The role of metal/semiconductor interfaces. *Sensors*, 2011, 11: 674–695
- 28 Baik K H, Jang S. AlGaIn/GaN heterostructure based hydrogen sensor with temperature compensation. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2020, 9: 045010
- 29 He Z, Zhang Q Y, Xue N Z. Highly selective MOS hydrogen gas sensor using the SiO_2 modified layers (in Chinese). *Chin J Sens Actuator*, 2018, 31: 1005–1011 [何泽, 张覃轶, 薛妮子. 表面 SiO_2 改性高选择性MOS氢气传感器. 传感技术学报, 2018, 31: 1005–1011]
- 30 Yamazaki H, Hayashi Y, Masunishi K, et al. High sensitivity MEMS capacitive hydrogen sensor with inverted T-shaped electrode and ring-shaped palladium alloy for fast response and low power consumption. *J Micromech Microeng*, 2018, 28: 094001
- 31 Yamazaki H, Hayashi Y, Masunishi K, et al. A review of capacitive MEMS hydrogen sensor using Pd-based metallic glass with fast response and low power consumption. *Electron Comm Jpn*, 2019, 102: 70–77
- 32 Hayashi Y, Yamazaki H, Masunishi K, et al. Integrated hybrid MEMS hydrogen sensor with high sensitivity and high dynamic range. *Electr Eng Jpn*, 2020, 214: e23317
- 33 Li H, Wen H Q. Research and development of fiber optic hydrogen sensor (in Chinese). *Sci Times*, 2009, (1): 117–119 [李慧, 文泓桥. 光纤氢传感器的研究与发展. 科学时代, 2009, (1): 117–119]
- 34 Butler M A. Micromirror optical-fiber hydrogen sensor. *Sens Actuator B-Chem*, 1994, 22: 155–163
- 35 Bévenot X, Trouillet A, Veillas C, et al. Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications. *Sens Actuator B-Chem*, 2000, 67: 57–67
- 36 Xu B, Chang R, Li P, et al. Reflective optical fiber sensor based on light polarization modulation for hydrogen sensing. *J Opt Soc Am B*, 2019, 36: 3471–3478
- 37 Dai J, Zhu L, Wang G, et al. Optical fiber grating hydrogen sensors: A review. *Sensors*, 2017, 17: 577
- 38 Wang G, Yang S, Dai J, et al. Investigations of different ion intercalations on the performance of FBG hydrogen sensors based on Pt/MoO_3 . *Sensors*, 2019, 19: 4775
- 39 Fisser M, Badcock R A, Teal P D, et al. Improving the sensitivity of palladium-based fiber optic hydrogen sensors. *J Lightwave Technol*, 2018, 36: 2166–2174
- 40 Fisser M, Badcock R A, Teal P D, et al. Palladium-based hydrogen sensors using fiber Bragg gratings. *J Lightwave Technol*, 2018, 36: 850–856
- 41 Zhou X, Yang M, Zhang W, et al. Fiber hydrogen sensor coated with $Pt-WO_3$ film based on femtosecond laser micro-processing (in Chinese). *Chin J Lasers*, 2019, 46: 250–256 [周贤, 杨沫, 张文, 等. 基于飞秒激光微加工的 $Pt-WO_3$ 膜光纤氢气传感器. 中国激光, 2019, 46: 250–256]
- 42 Butler M A. Optical fiber hydrogen sensor. *Appl Phys Lett*, 1984, 45: 1007–1009
- 43 Wu B, Zhao C, Xu B, et al. Optical fiber hydrogen sensor with single Sagnac interferometer loop based on vernier effect. *Sens Actuator B-Chem*, 2018, 255: 3011–3016
- 44 Wang M, Yang M, Cheng J, et al. Fabry-Pérot interferometer sensor fabricated by femtosecond laser for hydrogen sensing. *IEEE Photon Technol Lett*, 2013, 25: 713–716
- 45 Du B, He J, Yang M, et al. Highly sensitive hydrogen sensor based on an in-fiber Mach-Zehnder interferometer with polymer infiltration and Pt-loaded WO_3 coating. *Opt Express*, 2021, 29: 4147–4158
- 46 Zhou Y L. Graphene-based fiber-optic Fabry-Pérot interferometric hydrogen sensor (in Chinese). Master Dissertation. Guangzhou: Jinan University, 2020 [周阳林. 基于石墨烯的法布里-珀罗干涉型光纤氢气传感器研究. 硕士学位论文. 广州: 暨南大学, 2020]
- 47 Li Y, Zhao C, Xu B, et al. Optical cascaded Fabry-Perot interferometer hydrogen sensor based on vernier effect. *Opt Commun*, 2018, 414: 166–171
- 48 Xu B, Zhao F P, Wang D N, et al. Tip hydrogen sensor based on liquid-filled in-fiber Fabry-Pérot interferometer with Pt-loaded WO_3 coating. *Meas Sci Technol*, 2020, 31: 125107
- 49 Shen C Y, Bao L F, Yan S S, et al. Recent progress of research on surface plasmon resonance hydrogen sensing (in Chinese). *J Chin Univ Metrol*, 2017, 28: 7–16 [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. 中国计量大学学报, 2017, 28: 7–16]
- 50 Deng X, Li Z, Zhou C, et al. Design and optimization of sensing layer for terminal reflective SPR optical fiber hydrogen sensor. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2019, 592: 012074
- 51 Aray A, Ranjbar M, Shokoufi N, et al. Plasmonic fiber optic hydrogen sensor using oxygen defects in nanostructured molybdenum trioxide film. *Opt Lett*, 2019, 44: 4773–4776
- 52 Deng Y, Li M, Cao W, et al. Fiber optic coupled surface plasmon resonance sensor based $Ag-TiO_2$ films for hydrogen detection. *Opt Fiber Technol*,

- 2021, 65: 102616
- 53 Adler-Golden S M, Goldstein N, Bien F, et al. Laser Raman sensor for measurement of trace-hydrogen gas. *Appl Opt*, 1992, 31: 831–835
 - 54 Woodbury E J, Ng W K. Ruby laser operation in the near IR. *Proc Inst Radio Eng*, 1962, 50: 2367
 - 55 Benabid F, Knight J C, Antonopoulos G, et al. Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fiber. *Science*, 2002, 298: 399–402
 - 56 Hanf S, Bögözi T, Keiner R, et al. Fast and highly sensitive fiber-enhanced Raman spectroscopic monitoring of molecular H₂ and CH₄ for point-of-care diagnosis of malabsorption disorders in exhaled human breath. *Anal Chem*, 2015, 87: 982–988
 - 57 Yang F, Jin W. All-fiber hydrogen sensor based on stimulated Raman gain spectroscopy with a 1550 nm hollow-core fiber. In: 25th International Conference on Optical Fiber Sensors, 2017. 103233C
 - 58 Yang F, Zhao Y, Qi Y, et al. Towards label-free distributed fiber hydrogen sensor with stimulated Raman spectroscopy. *Opt Express*, 2019, 27: 12869–12882
 - 59 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. *Optica*, 2019, 6: 570–576
 - 60 Oki Y, Nakazono S, Nonaka Y, et al. Sensitive H₂ detection by use of thermal-lens Raman spectroscopy without a tunable laser. *Opt Lett*, 2000, 25: 1040–1042
 - 61 Spencer C L, Watson V, Hippler M. Trace gas detection of molecular hydrogen H₂ by photoacoustic stimulated Raman spectroscopy (PARS). *Analyst*, 2012, 137: 1384–1388
 - 62 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. *Lab Chip*, 2021, 21: 1752–1758
 - 63 Ye Z, Hou J, Li Y, et al. Simultaneous measurement of hydrogen and humidity based on an integrated FBG sensor. *Proc SPIE*, 2021, 11767: 117670Y
 - 64 Zhang X H, Liu Y, Liu Q, et al. Optical fiber hydrogen sensor based on a no-core fiber structure. *Proc SPIE*, 2019, 11209: UNSP 112091X
 - 65 ElKabbash M, Sreekanth K V, Fraiwan A, et al. Ultrathin-film optical coating for angle-independent remote hydrogen sensing. *Meas Sci Technol*, 2020, 31: 115201
 - 66 Sun Z P, Shen B L. Progress in study of optical hydrogen sensitive materials (in Chinese). *Mater Rep*, 2003, 17: 17–19 [孙志平, 沈保罗. 光学氢敏感材料的研究进展. *材料导报*, 2003, 17: 17–19]
 - 67 Silva S F, Coelho L, Frazao O, et al. A review of palladium-based fiber-optic sensors for molecular hydrogen detection. *IEEE Sens J*, 2012, 12: 93–102
 - 68 Mirzaei A, Kim J H, Kim H W, et al. Gasochromic WO₃ nanostructures for the detection of hydrogen gas: An overview. *Appl Sci*, 2019, 9: 1775
 - 69 Ouyang Y J, Yu G, Tang L L, et al. Nano palladium based hydrogen sensing material (in Chinese). *Transd Microsyst Technol*, 2010, 29: 5–8 [欧阳跃军, 余刚, 唐莉莉, 等. 纳米钯基氢传感材料. *传感器与微系统*, 2010, 29: 5–8]
 - 70 Ilnicka A, Lukaszewicz J P. Graphene-based hydrogen gas sensors: A review. *Processes*, 2020, 8: 633
 - 71 Darmadi I, Nugroho F A A, Langhammer C. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors—Current limitations and strategies for their mitigation. *ACS Sens*, 2020, 5: 3306–3327
 - 72 Wang B, Sun L, Martin S R, et al. Recent advances and challenges of nanomaterials-based hydrogen sensors. *Micromachines*, 2021, 12: 1429
 - 73 Ma J, Zhou Y, Bai X, et al. High-sensitivity and fast-response fiber-tip Fabry-Pérot hydrogen sensor with suspended palladium-decorated graphene. *Nanoscale*, 2019, 11: 15821–15827
 - 74 Amico A D, Palma A, Verona E. Hydrogen sensor using a palladium coated surface acoustic wave delay-line. In: 1982 Ultrasonics Symposium. New York: IEEE, 1982. 308–311
 - 75 Wang X, Du L, Cheng L, et al. Pd/Ni nanowire film coated SAW hydrogen sensor with fast response. *Sens Actuator B-Chem*, 2022, 351: 130952
 - 76 Wang W, Liu X, Mei S, et al. Development of a Pd/Cu nanowires coated SAW hydrogen gas sensor with fast response and recovery. *Sens Actuator B-Chem*, 2019, 287: 157–164
 - 77 Hejczyk T, Urbańczyk M. WO₃-Pd structure in SAW sensor for hydrogen detection. *Acta Phys Pol A*, 2011, 120: 616–620
 - 78 Yang L, Yin C, Zhang Z, et al. The investigation of hydrogen gas sensing properties of SAW gas sensor based on palladium surface modified SnO₂ thin film. *Mater Sci Semicond Process*, 2017, 60: 16–28
 - 79 Li D, Le X, Pang J, et al. A SAW hydrogen sensor based on the composite of graphene oxide and palladium nanoparticles. In: 2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). New York, IEEE, 2019. 500–503
 - 80 Han C H, Hong D W, Han S D, et al. Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO₂ and UV-LED. *Sens Actuator B*, 2007, 125: 225–228
 - 81 Brauns E, Morsbach E, Schnurpfeil G, et al. A miniaturized catalytic gas sensor for hydrogen detection based on stabilized nanoparticles as catalytic layer. *Sens Actuator B-Chem*, 2013, 187: 420–425

- 82 Shin W, Matsumiya M, Izu N, et al. Hydrogen-selective thermoelectric gas sensor. [Sens Actuator B-Chem](#), 2003, 93: 304–308
- 83 Chao Y, Yao S, Buttner W J, et al. Amperometric sensor for selective and stable hydrogen measurement. [Sens Actuator B-Chem](#), 2005, 106: 784–790
- 84 Lu X, Wu S, Wang L, et al. Solid-state amperometric hydrogen sensor based on polymer electrolyte membrane fuel cell. [Sens Actuator B-Chem](#), 2005, 107: 812–817
- 85 Sakthivel M, Weppner W. Application of layered perovskite type proton conducting $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ in H_2 sensors: Pt particle size and temperature dependence. [Sens Actuator B-Chem](#), 2007, 125: 435–440
- 86 Liu I P, Chang C H, Lu H H, et al. Hydrogen sensing performance of a GaN-based Schottky diode with an H_2O_2 treatment and electroless plating approach. [Sens Actuator B-Chem](#), 2019, 296: 126599
- 87 Chen W P, Xiong Y, Li Y S, et al. Extraordinary room-temperature hydrogen sensing capabilities of porous bulk Pt-TiO₂ nanocomposite ceramics. [Int J Hydrog Energy](#), 2016, 41: 3307–3312
- 88 Huang J R, Hsu W C, Chen Y J, et al. Investigation of hydrogen-sensing characteristics of a Pd/GaN Schottky diode. [IEEE Sens J](#), 2011, 11: 1194–1200
- 89 Chen C C, Chen H I, Liu I P, et al. Enhancement of hydrogen sensing performance of a GaN-based Schottky diode with a hydrogen peroxide surface treatment. [Sens Actuator B-Chem](#), 2015, 211: 303–309
- 90 Chen W C, Niu J S, Liu I P, et al. Hydrogen sensing properties of a GaN/AlGaN-based Schottky diode with a catalytic platinum (Pt) hybrid structure. [Sens Actuator B-Chem](#), 2021, 331: 129320
- 91 Dai J, Yang M, Chen Y, et al. Side-polished fiber Bragg grating hydrogen sensor with WO_3 -Pd composite film as sensing materials. [Opt Express](#), 2011, 19: 6141–6148
- 92 Dai J, Yang M, Yu X, et al. Greatly etched fiber Bragg grating hydrogen sensor with Pd/Ni composite film as sensing material. [Sens Actuator B-Chem](#), 2012, 174: 253–257
- 93 Dai J, Yang M, Yu X, et al. Optical hydrogen sensor based on etched fiber Bragg grating sputtered with Pd/Ag composite film. [Opt Fiber Technol](#), 2013, 19: 26–30
- 94 Caucheteur C, Debliquy M, Lahem D, et al. Catalytic fiber Bragg grating sensor for hydrogen leak detection in air. [IEEE Photon Technol Lett](#), 2008, 20: 96–98
- 95 Hu T Y, Wang D N, Wang M, et al. Miniature hydrogen sensor based on fiber inner cavity and Pt-doped WO_3 coating. [IEEE Photon Technol Lett](#), 2014, 26: 1458–1461
- 96 Xu B, Zhao C L, Yang F, et al. Sagnac interferometer hydrogen sensor based on panda fiber with Pt-loaded WO_3/SiO_2 coating. [Opt Lett](#), 2016, 41: 1594–1597
- 97 Perrotton C, Westerwaal R J, Javahiraly N, et al. A reliable, sensitive and fast optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance. [Opt Express](#), 2013, 21: 382–390
- 98 Hosoki A, Nishiyama M, Igawa H, et al. A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au/Ta₂O₅/Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures. [Sens Actuator B-Chem](#), 2013, 185: 53–58
- 99 Ma G, Wang Y, Qin W, et al. Optical sensors for power transformer monitoring: A review. [High Volt](#), 2020, 6: 367–386

Summary for “氢气传感器研究的进展与展望”

Progress and prospects of research on hydrogen sensors

Ying Zhang, Yuqi Su, Junshuai Chen, Yongbo Zhang & Maogang He^{*}

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

^{*} Corresponding author, E-mail: mghe@xjtu.edu.cn

The development of hydrogen energy industry is of great significance to the construction of a clean, low-carbon, safe and efficient modern energy system, the realization of the “dual carbon” goal and the high-quality economic development. The safe use of hydrogen has always been a concern. Hydrogen sensors can quickly and accurately measure hydrogen concentration, and effectively prevent hydrogen leakage, explosion and other safety problems in the process of production, storage, transportation and use. In recent years, with the popularization and application of hydrogen energy and the rapid development of Internet of Things technology, the requirements for hydrogen sensors in security, remote monitoring and distributed measurement are increasing. In this paper, the principle, applicability and research status of different types of hydrogen sensors are reviewed and analyzed, and the development trend of hydrogen sensors is forecasted.

Hydrogen sensors can be divided into catalytic, electrical, optical fiber, acoustic and other types according to sensing principles. The catalytic hydrogen sensor has simple structures, fast response and high sensitivity. However, the catalytic hydrogen sensor is greatly affected by the temperature and humidity, and it has poor gas selectivity and high working temperature, which leads to potential safety hazards. The electrical hydrogen sensor has simple structures, long service life, and is easy to be integrated and miniaturized. However, electrical signals are prone to environmental interference and lead to signal drift, and electrical sparks may be generated during the detection of electrical signals, which can cause explosions in the detection of combustible gas. Compared with traditional electrical sensors, fiber optic hydrogen sensors have higher security and anti-interference, and are convenient to realize distributed measurement and other excellent performance, which has become a research hotspot. The fiber optic hydrogen sensor is small in size, intrinsically safe, anti-electromagnetic interference, and it can realize distributed spatial multi-point measurement. However, it is difficult to achieve commercial production due to its high cost, complex signal processing and expensive instruments for detection. The acoustic hydrogen sensor has high sensitivity and fast response time, but is greatly affected by temperature and humidity.

The future challenges and opportunities for hydrogen sensors are also discussed in the last section. Under the background of Internet of Things and the era of big data, the research of hydrogen sensors will be gradually toward miniaturization, integration and distributed sensing. Moreover, it is necessary to realize hydrogen detection at high temperature and humidity. Future research in this field may focus on the following four aspects: (1) Reducing the cross sensitivity of temperature, humidity and other gases; (2) new hydrogen-sensitive materials such as nanomaterials and graphene; (3) performance optimization of hydrogen sensors at high temperature; (4) signal detection and demodulation device of fiber optic sensors.

hydrogen, sensor, optical fiber, detecting techniques

doi: [10.1360/TB-2022-0297](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0297)