

低浓度氢气检测方法研究进展

张兴磊 花榕 陈双喜 周跃明 陈焕文

(东华理工大学化学生物与材料科学学院, 抚州, 344000)

摘要 氢是重要的航天能源物质,也是影响航天器安全与寿命的重要因素。低浓度氢的检测在航天、能源、化工等众多领域具有重要意义。本文在广泛调研国内外文献的基础上,详细论述了氢敏传感器(包括光纤传感器、电化学传感器、半导体传感器)、声表面波传感器、光声气体传感器以及气相色谱-原子吸收光谱法和质谱法等各种技术,在低含量氢气检测方面应用的基本原理、研究现状和最新进展,提出了目前研究中存在的问题以及今后可能的研究方向。

关键词 氢气 传感器 光学 声表面波 气相色谱-原子吸收光谱法 质谱法

1 引言

氢气是重要的化工原料,也是重要的清洁能源,因此得到了广泛应用。在航天工业中,氢已成为航天器发动机的主要燃料。氢气分子非常小,在存储与运输过程中易发生泄漏。当空气中氢气含量达到4%以上时,即可能发生强烈爆炸;在真空中,氢虽不易爆炸,但即使非常微小的泄漏(漏率为 10^{-8} Pa \cdot m³/s),也可显著缩短航天器所携带的氢电池寿命。因此,随着氢的广泛应用,对低浓度氢检测技术的研究具有重要意义。目前,氢气的检测技术主要有氢敏传感器,声表面波(SAW)传感器,光声气体传感器,气相色谱-原子吸收光谱法,质谱法等。

2 氢敏传感器

氢敏传感器主要包括光纤传感器、电化学传感器、半导体传感器等。现有的研究表明,氢气传感器发展的关键在于氢敏材料的研究和制备。在实际应用中,氢敏材料的灵敏度、响应时间和重现性决定着氢气传感器的工作性能;同时,现场测定时的温度差别往往很大,因此氢敏材料对温度的依赖性也影响着氢气传感器的实际应用。研究发现,钯能够对氢选择性吸附,被吸附的氢分子会逐渐分解成氢原子,并与钯分子形成钯的氢化物。由于钯氢化物的生成,使钯的许多性质如密度、导电性、折射率与机械性能等都会发生变化;在非氢环境中,钯的氢化物又

可彻底分解而使钯恢复其本来特性。所以,大部分氢传感器都采用钯或钯合金薄膜作为敏感材料。

2.1 光纤传感器

光纤传感技术可分为传光型与传感型两类,但核心都是光纤传感器^[1]。传光型光纤氢传感技术是指通过测量钯薄膜接触氢后透射率、折射率等物理性能发生变化所引起光强度I的变化来间接反映氢气浓度变化^[2]的技术。传感型光纤氢传感器则是通过检测接触氢后光的振幅、相位、波长、偏振态的变化来计算氢气的浓度。与其他检测技术相比,光纤传感器具有灵敏度较高、响应快、安全性高以及稳定性好等特点。根据检测原理的不同,光纤氢气传感器分为干涉型、透镜型、消逝场型、光纤布拉格光栅型等类型。

2.1.1 干涉型光纤氢传感器

20世纪80年代Butler M A等人提出了干涉型光纤氢气传感器^[3]。其基本原理是将钯膜电镀在传感光纤上,在遇到氢气时,钯膜产生膨胀以致拉伸光纤,从而使光程增加,使信号臂中光的相位发生改变,再由干涉仪测量干涉场的光强即可计算出对应的氢气含量。目前的干涉型光纤氢传感器主要有两种,一种基于Michelson干涉仪^[4],另一种基于Mach-Zehnder干涉仪^[5]。干涉型传感器可探测的氢气浓度范围为0.002~2000 Pa。

2.1.2 微镜型传感器

将钯膜覆盖在光纤或者聚偏氟乙烯的一端,形

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20505003),国防科工委资助项目。

作者简介:张兴磊,男,1986年出生,在读研究生,主要从事现场光谱分析研究。

通讯联系人:陈焕文, chw8868@gmail.com

成微型钯镜。当单色光通过微型钯镜时,只有微弱的光会被钯膜吸收或者反射,大部分光可以透过钯膜。钯吸附了氢气后形成氢化钯,当光信号通过钯氢薄膜时,光的反射率与折射率均会发生改变^[6,7],此时通过分析光谱变化,就可以定量分析氢气浓度^[8]。一般来说,对于给定的氢气浓度,提高温度可缩短响应时间。在-196~+23℃,氢气浓度为1%~17%时,该传感器的响应时间小于5s。当钯膜厚度相同时,透射方法比反射方法更加灵敏^[6]。钯膜厚度在10~20nm时透射性能最佳,输出信号强度以及灵敏度均较高。微镜型光纤氢传感器的灵敏度为0.1%量级^[9],在航空、石油、化工、电池、玻璃以及汽车等行业中氢含量较高的场合得到重要应用,如生产过程中氢气泄漏和浓度的检测,还能实现在线监控、远距离遥测等特殊功能。

2.1.3 消逝场型光纤传感器

在一定条件下,光在光纤中传播时,会在两种介质的分界面上发生全反射。消逝场在光纤中的分布示意图如图1所示。一部分光渗入到低折射率的

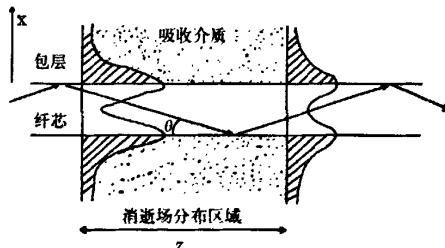


图1 消逝场在光纤中的分布示意图

介质中,形成一种趋向于迅速衰减的电磁波(消逝波),其强度依径向位置成指数衰减;而在轴向是一个行波场。当介质中含有氢气等能与光纤内光波产生的消逝波相互作用(如表面等离子体共振(SPR)吸收^[10])的物质时,可通过检测光能量的变化或消逝场的衰减来检测该物质^[11]。消逝场型光纤传感器的关键是传感器本身的制作^[12,13]:一般先将光纤的外包层去掉或削薄,让光纤中的消逝场能够最大程度地泄漏到包层以外;其次是在处理过的光纤表面镀上钯或者钯合金膜。为了获得宽度不一的响应范围,应选用不同的钯膜厚度。典型的例子是Masood^[14]及其同事用沉积法将钯膜沉积在多态光纤上制作的新型光纤氢气传感器,钯膜厚度为10~20nm,且每一片钯膜均可独立控制,当氢气检测浓

度范围为0.2%~0.6%时,响应时间为20~30s。

Joel V等设计了基于消逝波吸收量变化的镀钯单膜锥形光纤氢传感器^[15],见图2。

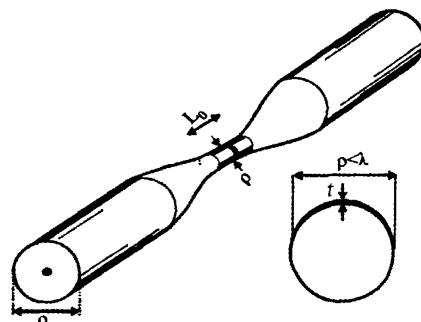


图2 镀钯单膜锥形光纤传感器示意图

光纤的正常直径 ρ_0 为125μm,而锥腰的长度 L_0 仅为2mm,锥腰直径 ρ 仅为1300nm(小于检测波长1550nm), t 为钯膜厚度。锥腰的直径要小于检测波长,这样就保证了光能量最大程度的转换成消逝波,从而使传感器对氢气更加灵敏。该传感器可通过调节钯膜的厚度与长度以及锥体腰部的直径来调节灵敏度,检测下限可达到0.05%,响应时间大约为10s。该光纤氢传感器具有如下优点:(1)可通过调整钯膜厚度和长度,实现灵敏度和响应时间的独立优化。(2)可通过光时域反射(OTDR)实现分布式传感。(3)使用温度范围宽。

此外,消逝场传感器还具有远距离传感、在线测量等优点;但其缺点也很明显,即对传感器头制作工艺要求太高,光纤拉锥、腐蚀、镀膜等工艺尚不成熟,有待于深入研究。

2.1.4 布拉格光栅光纤(FBG)传感器

当环境中存在氢气时,钯膜吸收氢气后产生的形变将传递到光栅上,引起光谱波长发生变化;通过监测布拉格光栅反射与透射光谱波长的变化就可以确定钯膜吸收氢气后产生的应力,从而推断出氢气的浓度。Peng^[16]等人研究了在FBG外面再套上一个钯管制作传感器的方法,其性能如下:(1)温度:氢气浓度不变时(0.6%),随着温度的升高,响应时间明显减小,但最大波长变化随温度升高而有所降低。(2)对氢气浓度的响应:温度恒定(95℃),氢气浓度范围为4.0%~0.5%时,响应时间无明显变化,最大波长变化从0.36 nm变为0.14 nm。浓度小于0.5%时,响应时间延长。在实际应用中,结合波分

复用原理还可实现对泄漏位置的判断^[17]。此种传感器最大的优点就是具有内在的自参考能力和在一根光纤上实现多路复用功能,可以同时对多个氢气泄露点进行检测^[18]。

2.2 电化学氢气传感器

电化学氢气传感器是将化学信号转变为电信号从而实现对氢气进行检测的一种有效手段。虽然电化学氢气传感器由于易氧化等因素而导致使用寿命较短,但它产生的电势与传感器大小无关,仪器容易小型化,选择性好,灵敏度高,仍然得到了广泛的研究。对于电化学氢气传感器体系,电极的好坏直接决定了传感器的性能,因此电极的制备是关键^[19]。所以,目前的大多数研究主要是针对电极材料的选择与优化。

Brent J 等人^[20]利用从富氧 β -蛋白质细菌与罗尔斯通氏细菌中提取的 SH(可溶性氢化酶)制作了电化学生物传感器,对环境中的氢气进行了电化学检测。该电极传感器适于低温下(如 30℃)氢气的测定,应用这种检测方法在较低温度下可检测的氢气含量范围为 1% ~ 100%。Martin L P 等人^[21]根据不同的电解质材料中氢气具有不同的氧化速率测试了“ITO(钇稳定氧化锆) | YSZ(纳米镧锡金属氧化物) | Ag”元件的氢敏特性,该元件对空气中氢气的检测范围从 200×10^{-6} 到 1000×10^{-6} ,并且响应时间短,选择性好。Uwira V^[22]和其同事按 1:8 比例混合了乙酸钯和铜酞菁,再加入丙酮,然后将混合物覆盖在以氧化铝为底物的 Pt 电极上,这样制作的传感器在 95℃ 时对 H₂ 的检测限远低于 1×10^{-6} ,当 H₂ 浓度达到 30×10^{-6} 时,电极电导率会下降 44%,该传感器适宜于测定痕量 H₂。

董汉鹏等人^[23]利用溅射镀膜法制作了“Pt | Nafion-117 | Pt”电极,并以此制作了高分子电解质原电池型氢气传感器(见图 3)。电池基本结构为: H₂, Pt | Nafion-117 | Pt, O₂(空气)。该传感器响应速度快,信号稳定,在 0 ~ $10^4 \times 10^{-6}$ 范围内可以实现氢气的快速检测,传感器信号与氢气浓度之间成线性关系,响应速度为 30s。但 Nafion 薄膜导电性受环境湿度影响较大,容易脱水导致材料导电性能劣化,从而使传感器失效。徐洪峰等^[24]利用质子交换膜为电解质,铂黑与碳纸分别为电极的催化层和扩散层,制作了恒电位式氢气传感器。在氢气浓度小于 0.2% 时,通过在工作电极前面加设

聚乙烯膜来增大氢气扩散阻力,可以提高氢气氧化电流与氢气浓度之间的线性关系。

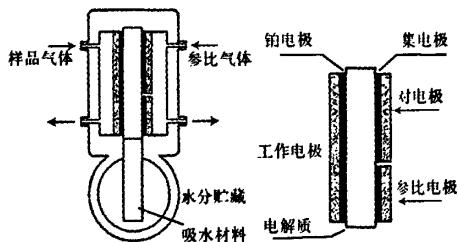


图 3 高分子电解质原电池型氢气传感器示意图

电化学传感器是传统的测氢装置,已有成熟的应用,且一般可以检测到 10^{-6} 级别的氢气,但该传感器电极的使用寿命并不长,从而制约了它的发展。

2.3 半导体氢气传感器

2.3.1 肖特基氢气传感器

在半导体上沉积一层非常薄的金属就形成“肖特基结”,其制备工艺水平决定着金属半导体传感器的性能。肖特基氢气传感器的基本原理是,氢气接触到金属半导体(肖特基)时被吸附在具有催化性能的金属表面,并被快速催化分解为 H, H 经过金属晶格间隙扩散至金属/半导体界面,将一定偏置电压加在传感器上,由于 H 的存在,半导体二极管特征曲线发生漂移,传感器通过检测恒电流下电压的漂移来确定氢气含量。

Hunter G W 等人^[25]应用附有 Pd-Ag 的硅基肖特基(SiC)二极管制作了氢气传感器,以此为基础开发了氢气泄漏检测系统。该系统能够快速检测出惰性环境中的低含量氢气并能实时检测出航天器的漏点及漏率大小。陈卫兵等^[26]采用 NO 直接氧化制备的氮化氧化物作绝缘层,制作了碳化硅基高灵敏度 MISIC 气体传感器,300℃ 时,在 0 ~ 400 × 10^{-6} 范围内,氢气浓度与信号成正比。但与 GaAs、InP 等基体相比,SiC 存在如下缺点^[27]:(1)SiC 较贵不易得到;(2)GaAs、InP 比 SiC 易形成肖特基结;(3)SiC 为基体的传感器的适用温度范围不如 GaAs、InP 作基体的传感器的适用温度范围宽;(4)GaAs、InP 等还适用于微波、高频、高压、光电等设备中。

2.3.2 金属氧化物半导体氢气传感器

金属氧化物吸附环境中的氧气时会产生较高的电阻率。当还原性气体将化学吸附层中的氧气还原

时,吸附层的电阻率会发生变化,金属氧化物半导体氢气传感器就是根据这一原理检测氢气浓度的^[28,29]。

Jin Kim 等人^[30]通过溶胶-凝胶方法合成了 $\text{SnO}_2\text{-Ag}_2\text{O}\text{-PtO}_x$ 化合物的纳米结晶,将其覆盖在氧化铝基片上制作了氢传感器。对 H_2 具有最佳响应值的化合物组成为: $\text{SnO}_2\text{:Ag}_2\text{O}\text{:PtO}_x = 93\text{:5}\text{:2}$ (质量比)。实验表明,基于纳米晶体的薄膜传感器对于 10^{-6} 级 H_2 的检测有很好的效果,灵敏度高,响应时间短。这些优点使得这种传感器在检测低浓度 H_2 时不失为一种较好的选择。Moritz W 等人^[31]应用薄层技术设计了 $\text{Pd/LaF}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 硅基半导体氢气传感器,具有能耗低、室温下即可测量等特点,氢气分压很高或很低时都可以检测,检测下限为 0.5×10^{-6} 。Kryliouk O 等^[32]使单晶 InN 纳米棒生长在 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 上,然后通过溅射法使 Pt 膜(厚度约为 10nm)覆盖在纳米 InN 表面制作了氢传感器,通过检测电阻的变化可以了解氢气含量的变化,检测 N_2 中 H_2 的含量范围为 $10 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6}$ 。

3 声表面波传感器

声表面波(SAW)是一种沿弹性基体表面传播的声波,其振幅随压电基体材料深度的增大按指数规律衰减。应用此原理的氢气传感器一般为声表面波震荡器,包含谐振器与延迟线^[33]。该传感器的关键部件是具有选择性的氢敏感膜,一般以金属钯为材料。

在实际应用中主要是根据声波频率的变化来检测氢气的体积分数,也可以通过检测振幅、频率变化速率以及 SAW 的延迟时间等参数来反映氢气的体积分数。为了消除环境温度、压力、湿度等因素对测量结果的影响,通常采用双通道结构。SAW 气体传感器示意图如图 4^[33] 所示。

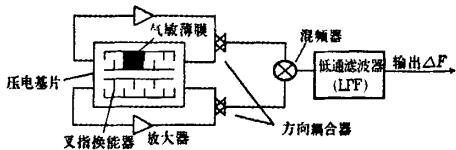


图 4 SAW 气体传感器示意图^[33]

一个通道上镀以敏感膜用于测量,另一个是未镀膜的参考通道用于对环境温度、压力、湿度等因素

的补偿。通过计算可以得到两者间频率的差,从而得出待测气体浓度。

Ippolito S J 等人^[34]将 InO_x 薄膜沉积在厚度为 $1.2 \mu\text{m}$ 的 ZnO 导向层上,制作了分层声表面波传感器,用于检测人造空气中的 NO_2 和 H_2 。实验表明,该传感器具有很快的响应速度,可以检测人造空气中 1% 的 H_2 。Jakubik W 等人^[35]利用钯与酞菁化合物制作了双层敏感膜氢气传感器,无需等待敏感膜吸附氢气达到饱和状态就可以对氢气作出明显响应,根据 SAW 频率变化速率可检测出空气中体积分数为 1.5%~4% 的氢气。

4 光声气体传感器

气体的光声效应可以分为三个阶段^[36]: (1) 气体吸收特定波长的调制光后处于激发态;(2) 样品气体通过分子碰撞以热的方式释放吸收的能量,使得气体受热;(3) 受热气体膨胀产生热声波。

在实验中,常使用激光作为激发光源^[37](见图 5),根据待测气体的不同,激光经调制与滤光后进入样品池中,由于光声效应气体受热膨胀,在样品池中产生声波。使用麦克风可检测到声波的变化。通过建立气体体积分数与声波强度的定量对应关系,就可以准确计算气体的体积分数。

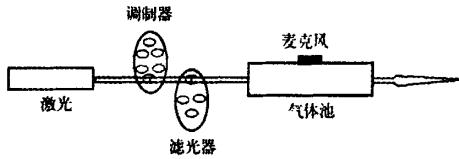


图 5 光声气体传感器示意图

杜聚有^[38]利用光声光谱方法对在红外波段没有吸收的氢气进行了测定,对氢气的检测灵敏极限为 216.6×10^{-6} 。

5 气相色谱-原子吸收光谱法

气相色谱法常用来分析高纯气体中的杂质及工业生产中的低浓度气体。Takao Kawano 等人^[39]将气相色谱分离技术与原子吸收光谱的高灵敏度性能结合起来,制作了氢气分析仪(见图 6)。图中,氖气作为载气经过净化器除去杂质气体后与样品气体在控制阀箱内形成混合气体,然后进入分离柱,分离柱处在充满液氮(温度为 77K)的密闭容器中,样品气体中含有的 CO 、 O_2 等气体由于沸点高于 77K 而被

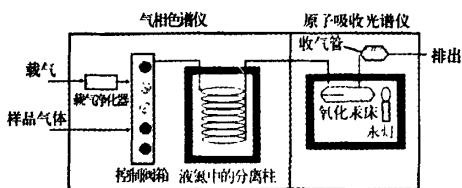
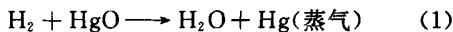
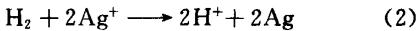


图 6 气相色谱-原子吸收光谱联用氢气分析仪
原理示意图

从混合气体中分离出来, 经除杂后的氢气被送入原子吸收痕量还原检测器(TRD), 在此与氧化汞发生反应:



根据式(1), H_2 与 Hg 具有对应关系, 通过原子吸收方法检测 Hg 蒸气就可以得到相应的氢气含量。应用该方法可检测到的氢气最低体积分数为 $5\text{cm}^3/1000\text{m}^3$ 。该方法是一种非常灵敏的氢气检测技术, 巧妙地应用氧化汞与氢的化学反应, 对产生的汞蒸气进行原子吸收光谱法检测。但是, 该方法分离杂质所要求的极低温度却不易获得, 目前只限于实验室研究, 难以满足实际现场氢气检测的要求。我们将壳聚糖/ Ag^+ 膜覆盖在泄漏氢气的容器表面, 氢气与氧化银发生如下反应:



壳聚糖/ Ag^+ 膜转化为壳聚糖/ Ag 膜, 由于壳聚糖/ Ag 膜可以催化聚合甲基丙烯酸甲酯(MMA), 因此通过检测催化生成的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)就可以计算出 Ag 的含量进而得出氢气的含量。相对而言, 本方法简单快速, 无须昂贵的仪器及试剂, 而且可检测出痕量氢气(绝对量为 10^{-8}g)。

6 质谱法

质谱分析法具有灵敏度高、用样量极少、分析速度快等优势^[40,41], 因此在痕量氢气以及其他痕量气体的测定中应用非常广泛^[42,43]。在欧美等国家中, 一般采用加速质谱仪(AMS)进行痕量氢的检测^[44-48]。加速质谱仪是一种根据气体分子量对气体离子进行分类的精密仪器, 其分析管根据电离后每一种离子质荷比的不同, 将不同气体的离子分配到不同的路径, 再经狭缝膜片的筛选, 将分离出来的目标气体离子送到收集极, 在收集极上产生一个正比于目标气体原子数量的电流信号, 该信号经处理放大即可进行电气检测和记录。在 AMS 中, 氢首

先被离子化, 形成氢离子, 然后被引入加速器中进行加速, 直到氢离子的能量达到 100 MeV 以上, 再通过飞行时间质谱仪将其引出加速器, 然后根据其能量的大小进行检测和分析。该方法具有相当高的灵敏度, 可以测定 fg 级氢。但是加速质谱仪价格昂贵, 无法获得广泛应用。

目前我国采用四极杆质谱仪^[49-51]在高真空条件下测定氢镍电池中痕量氢的泄漏, 其工作原理和其他的质谱法工作原理相近, 但比普通检漏仪具有更高的灵敏度与分辨率, 而且价格相对便宜, 可在真空检漏领域发挥更大的作用。但是四极杆质谱仪的检测时间长(抽真空时间就需要 4h 以上, 而且进行超高真空系统检漏时, 为提高仪器的稳定性, 减小自身放气, 消除记忆效应, 需对之进行烘烤(烘烤温度 150°C , 烘烤时间 12 h)), 其灵敏度相对其它质谱仪较差。在目前的技术条件下, 只能够粗略检测出 10^{-8} 数量级的痕量氢气。

7 结束语

本文综述了低浓度氢气主要检测技术的研究现状和最新进展。从现场检测的实用性看, 传感器技术是今后发展的重点。将来的研究侧重于以下三个方面:

(1) 应用对氢气更敏感、响应时间更短的新型材料制作传感器, 并进一步提高制作工艺的稳定性以及同一传感器测量的可重复性。

(2) 拓宽对氢气含量的检测范围, 进一步缩短响应时间, 减少外界环境的干扰。

(3) 针对现场快速检测的需求, 提高研究成果的实用性, 比如在确保方法的灵敏度、精密度等基本要求的前提下, 努力开发操作简捷、仪器简单、功耗小、重量轻的实用性低浓度氢气检测方法。

参考文献

- 张森, 王臻, 刘孟华, 周琦. 光纤与电缆及其应用技术, 2007, 3: 1-3
- 杜善义, 张晓晶, 陈吉安, 武湛君, 张博明. 宇航学报, 2004, 25: 466-471
- Christofides C, Mandelis A. J Appl Phys, 1990, 68: 1-30
- Farahi F, Leilabady P A, Jones J D, Jackson D A. 4th International conference on Optical Fiber Sensors(OFS), 1986: 127-130

- 5 Butler M A, Ginley D S. *J Appl Phys*, 1988, 64: 3706–3711
- 6 Mandelis A, Garcia J A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, 49: 258–267
- 7 Xiaotong Wei, Tao Wei, Hai Xiao, Y. S. Lin. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 134: 687–693
- 8 王立新, 张爱军, 张宇光. 传感器技术, 2005, 24: 12–13
- 9 谭霞, 肖沙里, 邱柳东等. 光学仪器, 2003, 25: 32–35
- 10 陈焕文, 牟颖, 赵晓君, 宋大千, 张寒琦, 金钦汉. 分析仪器, 2001, 2: 3–10
- 11 Donato L M, David M H, Villatoro J, Gon? al B. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 125: 66–71
- 12 严启发, 刘永智, 赵羽. 仪表技术与传感器, 2008, 4: 5–7
- 13 赵羽, 刘永智. 光学器件, 2006, 43: 61–64
- 14 Massood T A, Boonsong S. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, 56: 158–163
- 15 Joel V, David M H. *Optics Express*, 2005, 13: 5087–5092
- 16 Peng Y T, Tang Y, Sirkis J S. *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, 1999, 42: 53
- 17 彭伟斌, 吴德隆. 压电与声光, 2004, 27: 95–97
- 18 Michael B, Kevin P C, Matrika B, Philip R S, Mokhtar M. *Photonics Technology Letters*, 2007, 19: 255–257
- 19 Shukla S, Zhang P, Cho H J, Ludwig L, Seal A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33: 470–475
- 20 Brent J L, ZHugh F, Tanja B, Barbel F. *Anal Chem*, 2005, 77: 4969–4975
- 21 Martin L P, Pham A Q, Glass R S. *Solid State Ionics*, 2004, 175: 527–530
- 22 Uwira V, Schütze A, Kohl D. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995, 26: 153–157
- 23 董汉鹏, 张威, 郝一龙. 传感技术学报, 2007, 20: 47–750
- 24 徐洪峰, 燕希强. 膜科学与技术, 2000, 20: 58–61
- 25 Hunter G W, Bickford R L, Jansa E D, Makel D B, Liu C C. *NASA/SPIE*, 1994
- 26 陈卫兵, 宋跃. 微电子学, 2003, 33: 380–382
- 27 陶长元, 唐金星, 杜军, 孙才新. 材料导报, 2005, 19: 9–11
- 28 Lora D B, Azad A M, Sheikh A A. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 75: 2964–2968
- 29 Deshpande S, Karakoti A, Londe G, Cho H J, Seal S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7: 3354–3357
- 30 Kim J, Do Han S, Han C H, Gwak J, Hong D U. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 127: 441–446
- 31 Moritz W, Fillipov V, Vasiliev A, Cherkashinin G, Szepionk J. *ECS Transactions*, 2006, 3: 223–230
- 32 Kryliouk O, Park H J, Wang H T, Kang B S, Anderson T J, Ren. F. *The Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2005, 23: 1891–1894
- 33 周俊静, 殷晨波, 涂善东, Sonnleithner D. 传感器与微系统, 2007, 26: 1–3
- 34 Ippolito S J, Kandasamy S, Kalantar-Zadeha K, Włodarska W. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 111–112, 207–212
- 35 Jakubik W, Urbanczyk M. *Sensors*, 2004, 3: 1514–1517
- 36 王建业, 纪新明, 吴飞碟, 周嘉, 黄宜平. 传感技术学报, 2006, 19: 1207–1211
- 37 Ramli M, Idris N, Fukumoto K, Niki H. *IEIC Technical Report*, 2006, 106: 29–32
- 38 杜聚有. 大连理工大学硕士毕业论文, 2006
- 39 Takao K, Naohiro T, Hirotsugu T, Takahiko S, Yamato A, Tatsuhiko U. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1023: 123–127
- 40 Chen H W, Yang S P, Wortmann A, Zenobi R. *Angew Chem*, 2007, 46: 7591–7594
- 41 Chen H W, Arno Wortmann, Zhang W H, Zenobi R. *Angew Chem*, 2007, 46: 580–583
- 42 Sutter B, Lauer H V, Golden D C, Ming D W, Boynton W V. *39th Lunar and Planetary Science Conference*, 2008
- 43 Arii T, Otake S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91: 419–426
- 44 Uhrmacher M, Schwickert M, Schebela H, Lieb K P. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404: 307–311
- 45 Elliman R G, Timmers H, Weijers T D M. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, 219(20): 410–414
- 46 Martinsson B G, Kristiansson P. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1993, 82: 589–599
- 47 Gujrathi S C, Bultena S. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1992, 64: 789–795
- 48 Hoffman G L, Williams H L, Salpeter E E, Sandage

- A, Binggeli B. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 1989, 71: 701-712
- 49 Oechsner H. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 283: 131-138
- 50 Ackelid U, Fogelberg J, Petersson L G. *Vacuum*, 1991, 42: 889-895
- 51 Andrew K O, Arkin C R, Timothy P. G, Peter T. P, Harrison W W. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 243: 31-39

收稿日期: 2009-04-12

Progress of research on detection methods of trace hydrogen. *Zhang Xinglei, Hua Rong, Chen Shuangxi, Zhou Yueming, Chen Huanwen (College of Biochemistry and Material Sciences, East China Institute of Technology, Fuzhou, 344000)*

Hydrogen is an important energy material for spaceflight and an important factor influencing the safety and lifetime of spacecraft. The detection of low concentration hydrogen has great importance in the fields of spaceflight, energy resource, and chemical engineering. The basic principles, the new progress, and the current state of hydrogen sensors, surface acoustic wave sensor, photoacoustic gas sensor, GC-AAS, and mass spectrometry in the application for the detection of trace hydrogen are described, based on an extensive survey of literature. The problems in current research and the possible research direction are presented.

• 书讯 •

分析化学(第二版)(21世纪高等院校教材)

梁冰主编 科学出版社 2009年4月出版

本书是在《分析化学(工科类)》(科学出版社,2001年)基础上,结合仪器分析课程的多年教学实践经验修订再版的。全书共分16章,主要内容包括:误差和数据处理、试样的采取和处理、化学分析、光谱分析、电化学分析、色谱分析、波谱分析、热分析和电子能谱分析等。

读者对象:高等院校化学工程、应用化学、高分子材料等相关专业本科生,分析工作者。

低浓度氢气检测方法研究进展

作者: 张兴磊, 花榕, 陈双喜, 周跃明, 陈焕文, Zhang Xinglei, Hua Rong, Chen Shuangxi, Zhou Yueming, Chen Huanwen
作者单位: 东华理工学院
刊名: 分析仪器 [STIC]
英文刊名: ANALYTICAL INSTRUMENTATION
年, 卷(期): 2009, (5)
引用次数: 0次

参考文献(51条)

1. 张森. 王臻. 刘孟华. 周琦 [查看详情](#) 2007(3)
2. 杜善义. 张晓晶. 陈吉安. 武湛君. 张博明 [查看详情](#) 2004
3. Christofides C. Mandelis A [查看详情](#) 1990
4. Farahi F. Leilabady P A. Jones J D. Jackson D A [查看详情](#) 1986
5. Butler M A. Ginley D S [查看详情](#) 1988
6. Mandelis A. Garcia J A [查看详情](#) 1998
7. Xiaotong Wei. Tao Wei. Hai Xiao. Y. S. Lin [查看详情](#) 2008
8. 王立新. 张爱军. 张字光 [查看详情](#) 2005
9. 谭霞. 肖沙里. 邱柳东 [查看详情](#) 2003
10. 陈焕文. 牟颖. 赵晓君. 宋大千. 张寒琦. 金钦汉 [查看详情](#) 2001(2)
11. Donato L M. David M H. Villatoro J. Gon?al B [查看详情](#) 2007
12. 严启发. 刘永智. 赵羽 [查看详情](#) 2008(4)
13. 赵羽. 刘永智 [查看详情](#) 2006
14. Massood T A. Boonsong S [查看详情](#) 1999
15. Joel V. David M H [查看详情](#) 2005
16. Peng Y T. Tang Y. Sirkis J S [查看详情](#) 1999
17. 彭伟斌. 吴德隆 [查看详情](#) 2004
18. Michael B. Kevin P C. Matrika B. Philip R S. Mokhtar M [查看详情](#) 2007
19. Shukla S. Zhang P. Cho H J. Ludwig L. Seal A [查看详情](#) 2008
20. Brent J L. ZHugh F. Tanja B. Barbel F [查看详情](#) 2005
21. Martin L P. Pham A Q. Glass R S [查看详情](#) 2004
22. Uwira V. Schütze A. Kohl D [查看详情](#) 1995
23. 董汉鹏. 张威. 郝一龙 [查看详情](#) 2007
24. 徐洪峰. 燕希强 [查看详情](#) 2000
25. Hunter G W. Bickford R L. Jansa E D. Makel D B. Liu C C [查看详情](#) 1994
26. 陈卫兵. 宋跃 [查看详情](#) 2003
27. 陶长元. 唐金星. 杜军. 孙才新 [查看详情](#) 2005
28. Lora D B. Azad A M. Sheikh A A [查看详情](#) 2005
29. Deshpande S. Karakoti A. Londe G. Cho H J. Seal S [查看详情](#) 2007
30. Kim J. Do Han S. Han C H. Gwak J. Hong D U [查看详情](#) 2007

31. Moritz W, Fillipov V, Vasiliev A, Cherkashinin G, Szeponik J [查看详情](#) 2006
32. Kryliouk O, Park H J, Wang H T, Kang B S, Anderson T J, Ren F [查看详情](#) 2005
33. 周俊静, 殷晨波, 涂善东, Sonnleithner D [查看详情](#) 2007
34. Ippolitoa S J, Kandasamya S, Kalantar-Zadeha K, Włodarskia W [查看详情](#) 2005
35. Jakubik W, Urbanczyk M [查看详情](#) 2004
36. 王建业, 纪新明, 吴飞蝶, 周嘉, 黄宜平 [查看详情](#) 2006
37. Ramli M, Idris N, Fukumoto K, Niki H [查看详情](#) 2006
38. 杜聚有 [查看详情](#) 2006
39. Takao K, Naohiro T, Hirotsugu T, Takahiko S, Yamato A, Tatsuhiko U [查看详情](#) 2004
40. Chen H W, Yang S P, Wortmann A, Zenobi R [查看详情](#) 2007
41. Chen H W, Arno Wortmann, Zhang W H, Zenobi R [查看详情](#) 2007
42. Sutter B, Lauer H V, Golden D C, Ming D W, Boynton W V [查看详情](#) 2008
43. Arii T, Otake S [查看详情](#) 2008
44. Uhrmacher M, Schwickert M, Schebela H, Lieb K P [查看详情](#) 2005
45. Elliman R G, Timmers H, Weijers T D M [查看详情](#) 2004(20)
46. Martinsson B G, Kristiansson P [查看详情](#) 1993
47. Gujrathi S C, Bultena S [查看详情](#) 1992
48. Hoffman G L, Williams H L, Salpeter E E, Sandage A, Binggeli B [查看详情](#) 1989
49. Oechsner H [查看详情](#) 1993
50. Ackelid U, Fogelberg J, Petersson L G [查看详情](#) 1991
51. Andrew K O, Arkin C R, Timothy P G, Peter T P, Harrison W W [查看详情](#) 2005

相似文献(10条)

1. 学位论文 黄琥 基于热电转换技术的薄膜氢气传感器的研究 2008

氢能具有燃烧放热量高、对环境无污染、来源广泛等优点，已经被认为是人类未来的主要能源。由于氢气无色无味难以察觉，并且在很宽浓度范围内(4.65–9.9vol%)易燃易爆，因此其操作具有很高的危险性。目前市场销售的氢气传感器，多为半导体型和电化学型，结构复杂、成本高、易受气体干扰。并且由于能测量的浓度范围较窄(0–0.1vol%)，无法对氢气泄露后在较宽浓度范围内进行监测和安全评估。近年来，由于燃料电池等氢能技术的快速发展和逐步应用，氢能安全技术，尤其是氢气传感器的研究受到格外的重视。
热电型氢气传感器利用氢气的氧化放热反应，在热电材料上建立温度差，通过测量产生的电压值计算得到氢气浓度。本文通过对热电氢气传感器的主要部件进行研究和优化，开发出结构简单，能在室温下工作，具有较高灵敏度的氢气传感器。该传感器不仅能满足国家标准GB15322对可燃气体传感器的要求，与市场上先进的氢气传感器产品比较，其性能具有较大的优势。通过相关的Labview数据采集和分析软件的开发，形成了多探头氢气在线监测系统，并在涉氢工厂进行了实地测试。结果表明，该热电型传感器不仅能准确测试出每一次的氢气泄漏，还可对氢气浓度相对于爆炸极限进行安全评估。
本论文的主要研究工作和获得的结果如下：
(1)采用Bi–Te混合粉末直接作为靶材，开发出新的薄膜溅射制备工艺，通过相同溅射功率下薄膜和靶材成分的对比，获得制备特定薄膜成分的工艺。该溅射方法能较好地解决传统溅射工艺中靶材利用率低、成分易偏差等缺点。
(2)制备出不同组分的热电薄膜，并对其热电性能进行测量，采用加热器代替催化剂部件，组成氢气传感器。在相同测试条件下，通过对传感器输出电压和热电参数的关系分析，获得了热电参数对传感器性能的影响关联度，为热电型气体传感器反馈部件提供了选材参考。
(3)采用不同的制备方法研究氢敏催化剂，从工作温度、加工程序、粘结方式等因素综合考虑，最终选取了Pt/ γ -Al2O3作为传感器的感应部件。通过对催化剂制备工艺参数的考察，包括：焙烧温度、焙烧时间、活性组分负载量、还原温度、还原时间等，获得具有高灵敏度和高选择性的氢敏催化剂。
(4)借助第一性原理，利用Material Studio软件的CASTEP模块，对Bi–Te及掺杂Sb或Se的理想晶体模型进行计算，通过对计算结果中的能带结构和态密度的分析，结合实验结果，获得了热电材料性能参数的理论指导。
(5)通过将多个热电薄膜串联，获得了相同测试条件下的高输出电压信号，提高了传感器的灵敏度。借助ANSYS有限元软件的热分析模块，对催化剂尺寸大小和载体厚度进行了分析和优化，获得的传感器室温下在3vol%的氢气浓度中输出电压信号可达33.7mV，响应时间低于30s，且在0.1–4.65vol%范围内输出电压与氢气浓度呈线性关系。
(6)将本热电型氢气传感器按GB15322规定的各项进行检验，并与国际知名品牌传感器的性能进行了比较。从工业安全控制角度考虑，开发出一套多探头实时检测软件系统，并在某炼油厂实地测试中获得成功。

2. 期刊论文 陶长元, 唐金晶, 杜军, 孙才新 氢敏材料及氢气传感器的研究进展 -*材料导报* 2005, 19(2)

对氢气进行快速、准确、原位测量，具有重要的学术意义和广阔的应用前景。氢气传感器发展高品质氢敏材料的研制，氢敏材料的敏感响应性、重现性等决定着氢气传感器的工作性能。综述了近年来研究较多的半导体型、热电型、光学型、电化学型4类氢气传感器及相应氢敏材料的研究进展，并展望了氢敏材料及氢气传感器的发展方向。

3. 学位论文 冯颖 微型钯-银氢气传感器的制备与应用研究 2006

氢气是一种取之不尽，用之不竭的清洁能源。作为一种较为理想的新型能源，其在化学、食品、电子等工农业生产方面有着广泛的应用。为了保障在各种含氢的工农业生产过程中，氢气能源的使用、转移和存储等应用方面的安全性，研究开发具有良好传感性能的氢气传感器已经成为人们日益关注的问题，在理论和实际应用中都具有非常重要的意义。
本课题研究了微型钯-银氢气传感器的制备与应用。论文的第一章对氢气传感器的发展现

状作了详细综述；第二章系统介绍了利用微机电加工技术制备微型钯-银氢气传感器的具体加工方法及优化；第三章详细讨论了该传感器用于氢气的浓度检测方面的传感性能；并在文章最后，对氢气传感器的未来发展方向作了展望。本工作的主要研究结果如下：银的加入有效地改善了纯钯薄膜的结构特征，避免了气敏材料对氢气的过吸附现象，避免了因为发生氢脆现象而导致的气敏薄膜的脱落对氢气传感器的损害；应用微机电加工技术制备传感器，便于微型化和产业化，而且折线型(zig-zag)的丝状电极结构可以获得很高的信号强度，这是相同条件下的薄膜电极所不能比拟的；通过对基底材料，薄膜厚度，温度等实验参数的优化，得到的该种Pd-Ag氢气传感器具有较高的检测灵敏度；该传感器具有良好的重现性，较长的使用寿命和持续检测的能力；该传感器对于水蒸汽具有抗毒化的能力，因此该传感器可以在潮湿的环境下工作；传感器尺寸微小，加工成本低，便于微型化，集成化和产业化。另外，本工作也对铜掺杂的钯-银氢气传感器的检测性能作了比较研究。其结果表明杂质铜的加入可以提高钯-银传感器的信号响应强度。实验结果表明，本工作加工制备的微型钯-银氢气传感器具有结构简单，体积微小，操作简便，便于集成化等优点。适用于常温下使用并具有检测灵敏度高，响应时间短，信号强度高等良好的传感性能。除此而外，该传感器也可应用于氢气贮存，储备，使用等过程中的安全监测。

4. 期刊论文 徐仁庆, 殷晨波, 何茂先. XU Ren-qing, YIN Chen-bo, HE Mao-xian 基于虚拟技术的氢气传感器检测系统 - 仪表技术与传感器 2009(5)

为了改进传统氢气检测系统的不足，开发了一套基于虚拟技术的氢气传感器检测系统。在该系统中采用了一种新型的半导体氢气传感器结构，并利用LabVIEW平台将传统的电路和仪器集成于计算机中，实现了在计算机中对采集到的数据进行处理和存储。实验表明该检测系统对杂质气体的抗干扰能力较强，系统响应时间约为15 s。

5. 学位论文 李慧 具有消逝场结构的光纤氢气传感器的制备与研究 2009

具有消逝场结构的光纤氢气传感器是一款工艺要求非常高，灵敏度高，稳定性强，可以进行复用的新颖的光学氢气传感器。对它的研究是一个多学科高度交叉的研究领域。其中涉及了氢敏感膜的研究及其生长工艺、光在光波导的传输模式分析、光学表面等离子共振技术、氢气传感器的检测技术等。如何实现各种相关技术的整体集成、降低消逝场型光纤氢气传感器的制造成本、提高氢敏传感器的可靠性、重复性和灵敏度等是目前具有消逝场结构的光纤氢气传感技术走向产业化所面临的主要问题。本论文针对具有消逝场结构的光纤氢气传感器存在的问题，开展了以下一些相关的技术性研究：钯的氢敏感原理、表面等离子共振原理、腐蚀型光纤的制作、薄膜的生长、传感头的封装和传感系统的实验及结果分析。本论文的具体工作如下：

1、研究了光纤氢气传感器的分类及每种传感器的原理，设计了具有消逝场结构的光纤氢气传感器。
2、研究了本系统相关的各种理论，包括光学表面等离子共振技术、消逝场传感技术及光在光波导的传输模式分析等，并通过数值模拟分析了系统的最佳参数。
3、对传感器腐蚀时所需要的各種相关工具进行了制作，对腐蚀液进行了配置，并设计出了一套合理的腐蚀流程，并通过实验揭示了光纤腐蚀的规律性。
4、设计了一套可靠的氢气浓度测试系统，通过系统，对传感器的响应时间、功率逆向等各项性能进行了测试、分析和研究。
本文重点介绍了工作原理和制作工艺。并对腐蚀时间是50分钟、镀膜厚度为50nm的光纤传感器进行了实际测试，得出了氢气浓度从0%增大到100%然后再减小到0%的光功率变化关系图。

6. 期刊论文 郑剑翔, 吴青海 高灵敏度氢气传感器的开发应用——用AVR单片机开发氢气浓度检测仪 - 福建电脑

2002(9)

CWRU氢气传感器是一种具有选择性好灵敏度高的传感器。它能工作于100℃以下，可在惰性气体(无须氧气存在)的环境下工作，但其温度稳定性需要加热控制电路来解决。本人用AVR单片机和该传感器相结合，很好地解决了温度稳定性的问题，开发出了性能优良的氢气浓度检测仪。

7. 学位论文 张建松 热电薄膜氢气传感器中催化剂的研究 2007

高性能氢气传感器是氢能广泛运用的前提与保障。新型热电薄膜氢气传感器由于具有结构简单、启动温度低、选择性好等优点而备受关注。催化剂作为热电薄膜氢气传感器中最重要的组成部分，直接决定了传感器的氢敏性、选择性、寿命等特性。本文以Pt为活性组分，分别以 γ -Al203-CNT、ACC以及 γ -Al203为载体，采用三种制备方法获得了不同的催化剂，系统地研究了负载量、还原时间、还原温度等因素对催化剂性能的影响，并将催化剂与热层结合，考察了传感器的综合性能。研究发现：1、以 γ -Al203-CNT为载体，采用胶体法制备Pt/ γ -Al203-CNT催化剂，利用BET对催化剂孔结构进行了表征。碳纳米管的掺杂有效地改善了催化剂的活性，但由于受焙烧温度的限制，催化剂在室温下活性不佳。
2、以ACC为载体，采用浸渍法制备Pt/ACC催化剂，利用BET和TPR考察了催化剂的孔结构和还原过程。该催化剂在室温下具有优良的氢敏特性，但由于活性碳纤维的耐热性不强，比较适应于较低浓度下的氢气测试。
3、以 γ -Al203为载体，采用胶体浸渍混合方法制备了Pt/ γ -Al203催化剂。利用BET对催化剂的孔结构进行表征，XRD和TEM研究了催化剂晶型和表面形态。这种催化剂制备方法很好地解决了催化剂层与热电薄膜层的结合性问题，同时在室温下传感器表现出最高的温差(55℃)和输出电信号(37mv)。通过对三种催化剂制备方法的深入比较，发现以 γ -Al203为载体，胶体浸渍混合方法制备的催化剂具有快速的响应时间(27s)和恢复时间(55s)，传感器信号和氢气浓度表现出良好的线性关系。寿命测试显示，该传感器能持续工作220h以上，在静止状态下具有12年以上的寿命。选择性测试结果显示传感器在130℃下具有很好的选择性。该催化剂可满足热电薄膜氢气传感器的使用要求，完成了课题规定的任务。

8. 期刊论文 徐洪峰, 燕希强, XU Hongfeng, YAN Xiqiang 质子交换膜恒电位式氢气传感器 - 膜科学与技术

2000, 20(6)

利用质子交换膜为电解质，碳纸和铂黑分别为电极的扩散层和催化层，制作了恒电位式氢气传感器；确定的最佳施加电位是0.15 V；在氢气浓度为0.2%内，氢气氧化电流与氢气浓度成正比；通过在工作电极前面加设聚乙烯膜，增大氢气扩散阻力，可以将氢气氧化电流与氢气浓度之间的线性关系提高到氢气浓度为1.5%。

9. 会议论文 曾传卿 基于微热板技术的氢气传感器 2008

新型固态氢气传感器将新颖的氢化金属薄膜与带微热板的微机电(MEMS)系统结构相结合。微热板结构通过硅表面微加工制作，产生带有嵌入式加热器并与衬底绝热的悬置平台，涂覆钯保护层的稀土金属薄膜沉积在这个结构上，用作主动氢气敏感层。当敏感元件暴露在氢气中时，这两层的电阻变化就是传感器的输出。对空气中0.25%氢气的响应时间为亚秒(低于1s)，可测量低于200ppm的氢气浓度。传感器的上升时间和下降时间取决于微热板的有效温度，且随加热器功率的增加而变短。上述结果表明，该器件满足微量氢气测量的敏感需求。

10. 期刊论文 邱显涛, 陈吉安, QIU Xian-tao, CHEN Ji-an 微悬臂梁结构氢气传感器的制作研究 - 微细加工技术

2006(1)

提出了一种基于微悬臂梁结构的布拉格光栅氢气传感器，阐述了该类型传感器的工作原理及制作工艺流程，并利用MEMS技术制作了传感器样品，同时在-60℃~90℃、氢气浓度为0.5%~10%范围内对该传感器样品进行了测试。结果表明，在环境温度为25℃、氢气浓度为4%的情况下，当测试时间为30min时，反射波长改变量可达0.15 nm；在10 s的快速反应测试中，反射波长改变量可达0.003 5 nm，能够满足实际应用要求。