

文章编号: 1671-7449(2026)02-0221-09

J. Test Measur. Technol., 2026, 40(2): 221-229.

氧化物半导体电阻型氢气传感器研究进展

杭 忱¹, 马凤翔¹, 许争杰¹, 曹 骏¹, 程 伟¹, 徐霄筱¹, 陈 英¹, 张国强^{2*}

(1. 国网安徽省电力有限公司电力科学研究院, 安徽 合肥 230601; 2. 中国科学院电工研究所, 北京 100190)

摘 要: 氢气传感器在氢能源、石油化工、气体管道输送等领域有着迫切需求, 氧化物半导体电阻型氢气传感器是氢气传感器领域的重要研究方向。通过分析氧化物半导体氢气传感器普遍存在的工作温度高和气体选择性差的问题, 从气敏机制、氧化物半导体成分设计、形貌设计、贵金属催化机制等角度综述了氧化物半导体型氢气传感器的研究进展, 并分析了当前的研究挑战及未来发展方向, 为氧化物半导体电阻型氢气传感器的进一步研究和应用提供了重要的视角和方向。

关键词: 氢气传感器; 氧化物半导体; 氢敏机制; 成分设计

中图分类号: TP212

文献标识码: A

DOI: 10.62756/csjs.1671-7449.2026030

引用格式: 杭忱, 马凤翔, 许争杰, 等. 氧化物半导体电阻型氢气传感器研究进展[J]. 测试技术学报, 2026, 40(2): 221-229.

HANG Chen, MA Fengxiang, XU Zhengjie, et al. Development of resistive hydrogen sensors based on oxide semiconductor[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2026, 40(2): 221-229.

Development of Resistive Hydrogen Sensors Based on Oxide Semiconductor

HANG Chen¹, MA Fengxiang¹, XU Zhengjie¹, CAO Jun¹, CHENG Wei¹,

XU Xiaoxiao¹, CHEN Ying¹, ZHANG Guoqiang^{2*}

(1. Electric Power Research Institute of State Grid Anhui Electric Power Co. Ltd., Hefei 230601, China;

2. Institute of Electrical Engineering of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Hydrogen sensors are urgently demanded in the fields of hydrogen energy, petrochemical industry, gas piping and so on. Oxide semiconductor resistive hydrogen sensor is one of the most important research directions in the field of hydrogen sensor. The common problems of oxide semiconductor hydrogen sensors are systematically analyzed such as high operating temperature and poor gas selectivity. The research progress of gas sensing mechanism, composition design, morphology design and noble metal catalytic mechanism are in-depth reviewed. The current research challenges and future directions were also discussed, offering significant perspectives and directions for further research and application of the oxide semiconductor resistive hydrogen sensor.

Key words: hydrogen sensors; oxide semiconductor; hydrogen sensing mechanism; Ingredient design

【收稿日期】2025-04-16

【基金项目】国网安徽省电力有限公司科技项目(B31205230021)

【作者简介】杭 忱(1994—), 男, 高级工程师, 主要从事变压器油中气体监测、功能氧化物薄膜和传感器等研究。E-mail: whhangchen@126.com。

*【通信作者】张国强(1964—), 男, 研究员, 博士, 主要从事智能电网、新型传感器与在线监测技术、光谱学与分析化学及高电压技术的学科交叉研究。E-mail: zhanggqi@mail.iee.ac.cn。

0 引言

氢气是一种绿色、低碳、来源广泛、产物无污染的新能源材料,以氢气为基础的能源产业发展对破解能源危机,实现可持续发展、经济可靠、清洁环保的现代能源体系具有重大意义。然而,由于氢气具有无色无味、密度小($0.0899\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)、点火能低(0.017 mJ)、燃烧热高($1.42\times 10^8\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$)、燃烧范围宽($4\%\sim 75\%$)、扩散系数大、容易引起金属材料“氢脆”失效等特性,其在生产加工、高压储存、管道运输、加注使用等各环节中均存在泄漏风险,泄漏的氢气遇到明火、静电火花等火源可能引起爆炸,具有极大的安全隐患。为了确保氢安全,真正实现氢能大规模推广应用,需要在氢能使用的各个环节对氢气浓度进行实时监测预警^[1-3]。与此同时,在化工生产、轨道压力泄漏测试、地震监测、变压器状态监测、空间环境探测等领域,及时准确的氢气浓度探测也被迫切需求。因此,亟需发展灵敏度高、响应速度快、检测下限低、目标气体特异性检测以及稳定性高的氢气传感器。

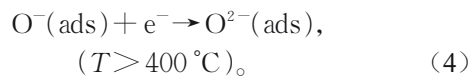
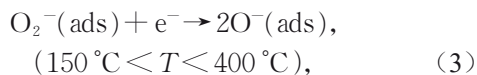
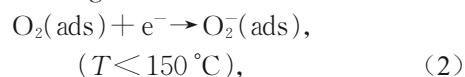
从原理角度划分,氢气传感器可以分为催化型、热导率型、电化学型、光纤型、电阻型、功函数型、机械型和光纤型等多种类型。其中,催化型和电化学型氢气传感器的研究起步较早,均已实现商用化,但电化学型氢气传感器长期稳定性差,催化型氢气传感器存在工作温度高、可燃性气体难以区分等问题。电阻型氢气传感器利用氢敏材料与环境中的氢气反应引起的电阻率变化确定氢气的浓度,结构简单灵活,具有较好的灵敏度、稳定性和选择性。根据敏感材料划分,电阻型氢气传感器可以分为氧化物半导体型和以Pd合金为代表的金属型,其中,氧化物半导体型相对于金属型具有响应值高、成本低的优势。功函数型、光纤型和声学型作为新型氢气传感器近年来也备受关注,其原理分别为利用敏感材料与氢气作用产生的功函数变化、折射率变化和声波传播特性变化来测量氢气浓度,而所用敏感材料与电阻型氢气传感器大致相同,主要包括具有气敏特性的金属氧化物、贵金属及其复合材料。热导率型和机械型氢气传感器的研究较少。综合来看,氧化物半导体电阻型氢气传感器是氢气传感器领域的主要研究方向。

氧化物半导体的气敏性能以及在气体传感器中的应用研究可以追溯到20世纪60年代。Brattain等^[4]和Heiland等^[5]的研究使氧化物半导体的电性能受周

围气氛变化调制的现象被首次关注,Seiyama等^[6]将这一特性运用于气体浓度检测,Taguchi^[7]制备了基于氧化物半导体的气体传感器并获批专利。现如今,氧化物半导体由于灵敏度高、响应值高、响应速度快、成本低和结构简单等优势广泛应用于包括氢气在内的多种还原性气体监测,如 H_2S ^[8]、 NO_{29} ^[9]、 NH_3 ^[10]等。然而,由氧化物半导体制备而成的氢气传感器的气敏特性是源于还原性气体与吸附在氧化物上的氧气发生的氧化还原反应,这意味着传感器的气体选择性会受到限制。另外,为了促进氧化物表界面吸附氧的生成以及载流子激发,大部分氧化物半导体型氢气传感器的工作温度需要高于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。高工作温度需求意味着传感器的功耗大、可集成度低,而且供温元件会在探测环境中提供额外的点火源,带来安全隐患。为此,目前氧化物半导体型氢气传感器的研究主要围绕降低工作温度、降低探测下限、提升传感器的响应性能、改善气体选择性展开,具体研究方向包括氧化物半导体的形貌设计、成分选择和设计以及贵金属催化剂的种类和负载方法等。本文将从气敏机制、氧化物半导体成分设计、形貌设计、贵金属催化机制等角度综述氧化物半导体型氢气传感器的研究进展,同时探讨了该领域未来的发展方向。

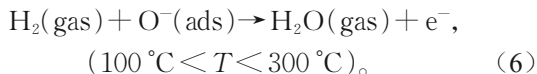
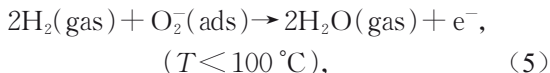
1 氢敏机制

金属氧化物半导体氢敏机制的基础是氢气与半导体表面界面的化学吸附氧或端氧之间发生的氧化还原反应。半导体的导电性与表界面处空间电荷层有关,除温度影响外,空间电荷层厚度会受到表界面处吸附氧浓度的调控。目前研究普遍认为,空气环境中氧气会吸附在半导体表面,夺走电子并转变为化学吸附氧离子,吸附氧的类型以及反应程度与环境温度有关,如式(1)~式(4)所示。



对于 SnO_2 、 ZnO 等n型氧化物半导体,材料暴露在空气中时表面会有吸附氧生成,使载流子密度降低,电子耗尽层势垒高度增加^[11]。当气氛中含有一定浓度氢气时,氢分子与吸附氧发生化学反应,

被吸附氧束缚的自由电子得到释放,如式(5)和式(6)所示,电子耗尽层厚度降低,传感器电阻降低。



对于NiO等p型氧化物半导体,吸附氧的生成会导致载流子空穴的产生,形成空穴聚集层。而氢气环境中氢气与吸附氧反应会释放电子,载流子空穴被中和,浓度降低,空穴积累厚度降低^[12],传感器电阻增大。当氢气排出后,空气中氧分子在氧化物半导体表面界面处的吸附反应再次发生,空间电荷层恢复,因此,传感器信号可逆。

2 氧化物半导体种类

适用于气体传感的氧化物半导体敏感材料种

类繁多,包括SnO₂、ZnO、CuO、WO₃等n型半导体,SnO、NiO等p型半导体及其结合构成的异质结。目前,在工业生产中已经得到比较广泛应用的材料主要是SnO₂和ZnO。WO₃、CuO、PdO等材料在实验室中被广泛研究,其中,WO₃与氢气发生反应不仅会引起电阻变化,还会伴随颜色变化,因此,其作为氢致变色材料也备受关注。基于p型氧化物半导体的氢气传感器研究相对较少,因为根据玻尔兹曼电子统计可以发现,相同电子变化引起p型氧化物半导体电阻变化程度要小于n型氧化物半导体,即传感器的敏感度会较低。然而,近年来研究发现NiO等p型氧化物半导体氢气传感器具有低工作温度的优势,并且p型氧化物半导体可以与n型氧化物半导体结合形成异质结,进一步优化传感器性能。具体研究成果统计见表1。

表 1 氧化物半导体氢气传感器研究现状

Tab. 1 Research status of semiconductor hydrogen sensors

氢敏材料	催化金属	工作温度/℃	性能突破	文献
ZnO 纳米板	Ag/Pd 纳米颗粒	400	探测下限 25 μL/L; $R_a/R_g=78$, 500 μL/L	[12]
Mg _{1-x} Zn _x O 薄膜	无	350	$R_s=3\ 000$, 800 μL/L	[13]
2D 多孔 ZnO 纳米片	无	室温	$R_s=115$, $t_s=9$ s, 100 μL/L	[14]
SnO/SnO ₂ 异质结	PdAg 纳米颗粒	225	$R_s=81.34$, 100 μL/L	[15]
超薄 SnO ₂ 薄膜	Pd 纳米颗粒	125	检测下限 100×10^{-3} μL/L	[16]
SnO ₂ @rGO	Au	330	$R_s=27.57$, 200 μL/L, 检测下限 0.377 μL/L	[17]
高氧空位 SnO ₂	无	250	检测下限 0.377 μL/L	[18]
Fe ₂ O ₃ 超薄薄膜	PdRh	220	$R_s=105.9$, 10 μL/L, 检测下限 43×10^{-3} μL/L	[19]
Pd/PdO@Fe ₂ O ₃ NPs	Pd	200	$t_a=3$ s, 500 μL/L, 检测下限 300×10^{-3} μL/L	[20]
WO ₃ 纳米线	PtRu	70	$R_a=1\ 010$, 1 μL/L	[21]
WO ₃ 薄膜	Ag	30	$t_a=3$ s, $t_c=4.5$ s	[22]
W ₁₈ O ₄₉ 纳米线阵列	PdCu 纳米晶	125	$t_s=6$ s	[23]
PdO@Pd 破碎纳米线	Pd	25	$t_s=5$ s, 1%, 检测下限 110 μL/L	[24]
Pt@NiO 核壳	Pt	室温	$t_s=8$ s, 4.25~5000 μL/L	[25]
Bi 掺杂 NiO 泡沫	Pd 纳米颗粒	75	检测下限 20×10^{-3} μL/L	[26]
PdO NDs/Al ₂ O ₃ NSs	Pd	300	检测范围 20 μL/L~6%, $t_s=5$ s, 1%	[27]

3 形貌设计

氧化物半导体气敏材料通常不是单晶体,而是多晶薄膜或通过接触点连接的纳米结构,因此,形貌以及纳米尺寸对其气敏性能具有重要影响。首先,氧化物半导体的晶粒尺寸 d 会改变材料电阻大小受气体吸附情况的影响程度。氧化物半导体空间电荷层的典型厚度为德拜长度(Debye Length, λ_D)^[28]。当 d 远大于 $2\lambda_D$ 时,气体吸附只能影响材料晶界处的肖特基势垒,而对体传导的影响可以忽略;当 d 约等于或者远小于 $2\lambda_D$ 时,半导体晶粒近乎完全处于空间电荷层区域,气体吸附对体传导的影响显著增加。晶界处的势垒会限制半导体的电导率,气体吸附对体传导的影响较弱。

当 d 约等于 $2\lambda_D$ 时,电导率受限于晶粒间颈部的连接,气体吸附的影响显著加强;当 d 小于 $2\lambda_D$ 时,在纳米颗粒内部,几乎全部的导电电子都被消耗殆尽,由于气体吸附而导致的损耗效应将极大地影响纳米结构体的传导^[29]。因此,抑制半导体材料晶粒生长可以有效提升其气敏性。

其次,表界面处的气固反应是氧化物半导体具有气敏性能的基础,氧化物半导体表面积的增加意味着吸附氧和氢的活性位点增加,反应速率和程度增加,因此能提高传感器响应速度,降低响应时间,而材料的比表面积与其形貌及纳米尺寸息息相关。基于以上原因,氧化物半导体的形貌设计和尺寸控制对传感器性能具有关键影响,也是气体传感器领域的重要研究方向。研究者们通过不同的工艺设计

制备出了各种形貌的氧化物半导体型气敏材料,常见的形貌设计包括纳米颗粒^[12]、纳米球^[30]、纳米线^[31]、纳米棒^[32]、纳米纤维^[33]、纳米核壳结构^[34]和纳米阵列^[35]等。Kumar等^[14]通过氢气退火工艺制备了具有可控氧空位和可调尺寸的2D结构多孔ZnO纳米片,并以此为基础设计制备了可以在室温工作的2D多孔ZnO纳米片氢气传感器。传感器在室温下对100 $\mu\text{L/L}$ 浓度的氢气响应高达115,响应时间低至9 s,并且在45 d后还显示出优异的重复性和稳定性。Bai等^[23]制备了PdCu纳米晶共修饰的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线阵列MEMS氢气传感器。研究发现,由超细 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线组成的纳米线阵列可以为气体吸附提供丰富的活性位点。Tian等^[24]通过阳极铝氧化物模板约束电沉积、退火和湿化学蚀刻相结合的方式,开发了一种以Pd为核心,PdO为壳层的表面破碎纳米线($\text{PdO}@\text{Pd}$ NWs)用于氢气传感。传感器在室温下($\sim 25^\circ\text{C}$)对1%浓度氢气的响应时间仅为5 s,探测下限为10 $\mu\text{L/L}$ 。

4 异质结设计

通过在氧化物半导体材料中掺杂元素或者加入其它同型或异型半导体材料,可以复合形成异质结结构。应用于气体传感的异质结类型包括n-n型、n-p型和p-p型。异质结的构建伴随着材料内部电荷的重新分布和体系中电荷载流子数量的变化,氧化物

半导体与敏感气体的反应会调控异质结的势垒高度,进而影响载流子输送,显著提升传感器的灵敏度和选择性^[36]。基于不同材料复合所构建的异质结已被广泛应用于提高氢气传感器的性能,如 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ^[37]、 ZnO/NiO ^[38-39]、 $\text{ZnO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ^[40]、 $\text{PdO}/\text{CuWO}_4/\text{CuO}$ ^[41]、 WO_3/CoO ^[42]和 TiO_2/ITO ^[43-44]等。构成异质结的材料除氧化物半导体,还包括还原氧化石墨烯(rGO)^[45]、 GaN ^[46]和 SiC ^[47]等。

Pandey等^[15]制备了基于Pd-Ag合金纳米颗粒修饰的 SnO/SnO_2 异质结氢气传感器,其中, SnO/SnO_2 异质结纳米片通过水热法制备得到。通过调控Pd-Ag合金纳米颗粒和 SnO/SnO_2 异质结纳米片的比例可以提升传感器性能,传感器在225 $^\circ\text{C}$ 下对100 $\mu\text{L/L}$ 浓度氢气表现出81.34的高响应,同时具有出色的选择性、可重复性和良好的响应时间(45 s)。Hu等^[48]利用静电纺织技术和直流磁控溅射技术制备Pd负载 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 纳米纤维,设计并制备了基于Pd负载 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 异质结的氢气传感器,并研究了传感器特有的双重氢敏特性。即在经典的氧吸附模型基础上, In_2O_3 会在Pd作用下被氢气还原为In,从而促进表界面氢气与吸附氧的反应及加强对异质结空间电荷层的调制作用,如图1所示。所制备的传感器氢气灵敏度高,在100 $^\circ\text{C}$ 下对100 $\mu\text{L/L}$ 浓度氢气的响应高达16 411。

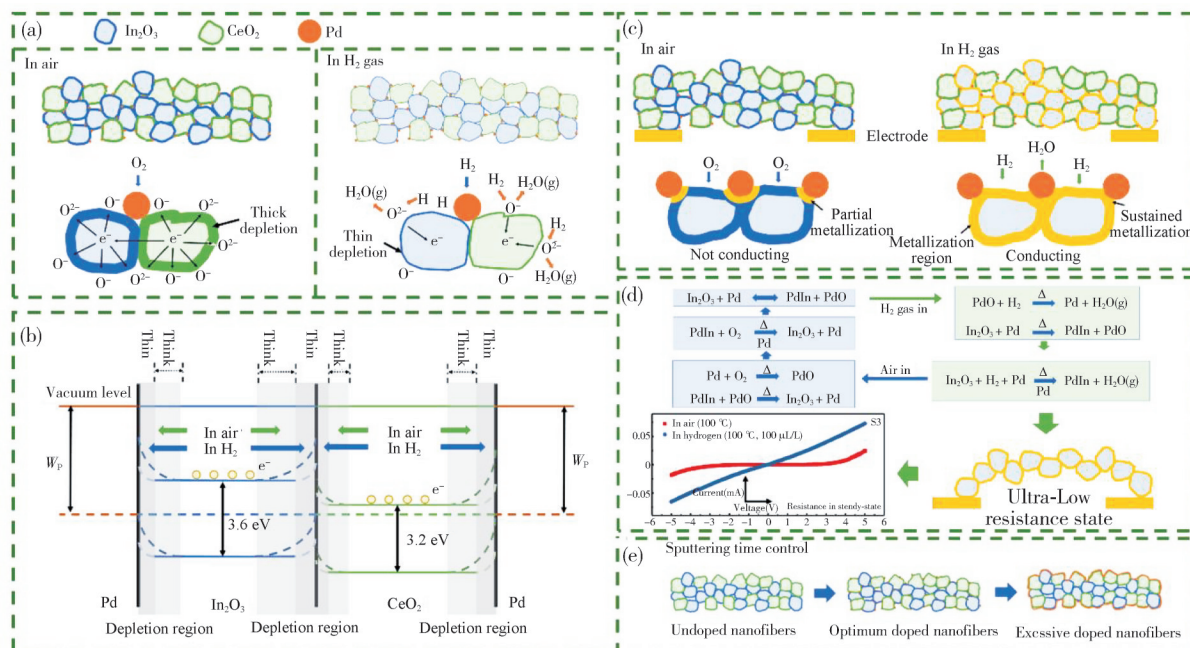


图1 Pd负载 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 异质结氢气传感器氢敏机制^[48]

Fig. 1 Hydrogen sensing mechanism of Pd-loaded $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ heterojunction hydrogen sensor^[48]

Kusuma等^[28]研究了 ZnO/NiO 异质结的氢敏性能,结果表明异质结表面的化学吸附水分子可以通

过离子传导提升室温下 ZnO/NiO 异质结对氢气的选择性响应。p型NiO纳米线与n型ZnO纳米颗粒混

合均匀形成的NiO/ZnO基p-n异质结构可以显著提高传感器对氢气的响应。当NiO含量较低时,传感器氢气响应保留n型特征,表明ZnO在传感机制中占主导地位;而NiO含量增加会导致传感器载流子类型从n逆转为p型。NiO/ZnO界面上异质结势垒的存在以及表面离子传导协同增强了室温下对氢的选择性响应。

5 贵金属负载

为了改善氧化物半导体氢气传感器气体选择性,降低工作温度,通常需要在氧化物半导体表面处负载Pd、Pt等贵金属作催化剂。目前主流认为氧化物半导体氢气传感器中贵金属催化剂的作用机制是化学敏化和电子敏化两种,又称溢出机制和费米能级控制敏化机制,两种机制的示意图如图2所示^[49]。

化学敏化机制侧重于研究催化金属对还原性气

体分子解离的促进作用,氢气分子解离后产生的氢原子会溢出到氧化物半导体表面与吸附氧反应,反应激活能降低,传感器灵敏度提升。电子敏化机制重点关注催化金属在不同气氛环境中氧化态的变化,金属粒子暴露于空气中会形成氧化物粒子,空气环境中氧化态的催化金属会与半导体氧化物形成异质结;而通入氢气后,氧化态的催化金属被还原,吸附电子被释放,体系载流子浓度显著改变。

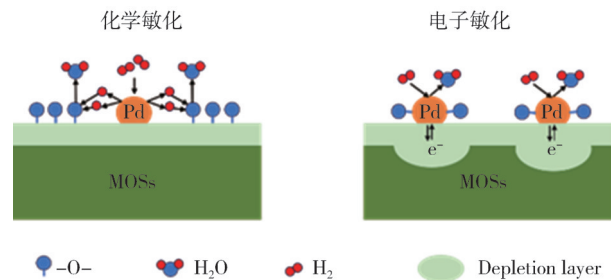


图2 贵金属装饰的金属氧化物气体传感器中的化学敏化和电子敏化^[49]

Fig. 2 Chemosensitization and electron sensitization in metal oxide gas sensors decorated with precious metals^[49]

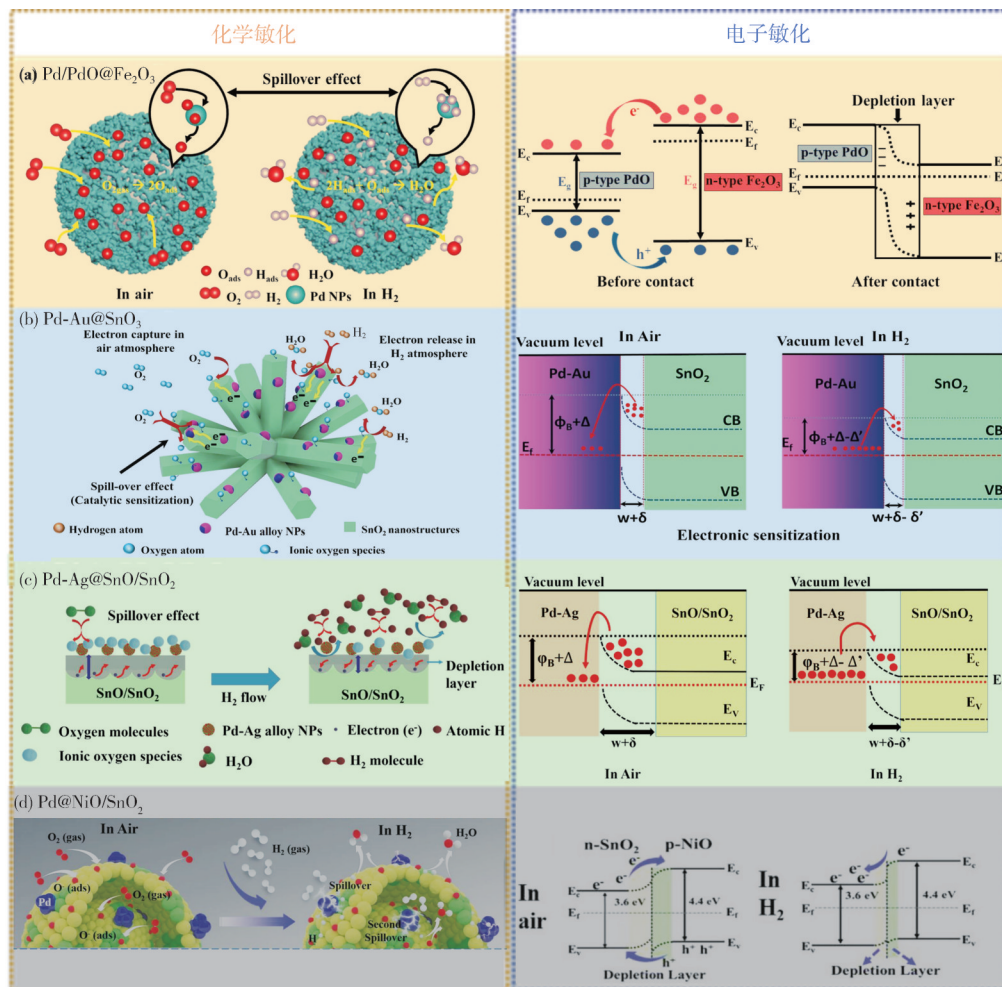


图3 Pd在氧化物半导体氢气传感器中的敏化作用^[15,51,53]

Fig. 3 Sensitization of Pd in oxide semiconductor hydrogen sensors^[15,51,53]

通常情况下,化学敏化与电子敏化相互关联,共同增强了MOS电阻型氢气传感器的敏感性^[50]。Pd以及Pd合金具有优秀的化学敏化和电子敏化特性,Pd对氢气具有高选择性灵敏度,可以以非常低的激活能分解氢分子,并且生成的氢原子可以在Pd晶格中快速扩散形成钯氢化合物或者与吸附氧发生反应,因此成为氧化物半导体型氢气传感器中普遍使用的催化金属材料。

贵金属在氧化物半导体氢气传感器中的敏化机制研究如图3所示。Zhao等^[20]通过自组装还原法制备了具有“糖雪球”壳/核心结构的钯和氧化钯共包覆的Fe₂O₃纳米球(Pd/PdO@Fe₂O₃NPs),探讨了Pd/PdO的溢出效应和PdO/Fe₂O₃异质结对优异氢敏性能的贡献机制,Pd/PdO@Fe₂O₃NPs氢气传感器的工作温度为200℃,检测限低至300×10⁻³μL/L,对500μL/L氢气的快速响应时间为3s,展现出卓越的选择性、耐湿性以及长期稳定性。Pandey等^[15,51]设计制备了Pd-Ag修饰的SnO/SnO₂氢气传感器和Pd-Au修饰的SnO₂纳米棒氢气传感器,分析了合金敏化剂成分比例对传感器性能的影响,以及双金属在原子水平协同作用下表现出的扩增敏化作用,所制备的Pd-Ag修饰SnO/SnO₂异质结氢气传感器在225℃下对100μL/L浓度氢气表现出81.34的高响应,同时具有出色的选择性、可重复性和良好的响应时间(45s)。Yang等^[52]制备了可低温工作的Pd修饰WO₃纳米片氢气传感器,通过DFT计算和结构分析,证实适当的Pd修饰有助于高表面迁移率O_(ad)²⁻的产生,从而增强传感器性能。Cai等^[53]研制了Pd-NiO/SnO₂纳米空心球,由于独特的空心设计实现了动力驱动的氢原子双溢出效应,实现了230℃下100×10⁻³μL/L的低氢气浓度探测下限。

6 掺杂改性

对氧化物半导体进行掺杂改性是改善其气敏性能的常用手段,除了析出杂质的钉扎效应可以有效控制氧化物半导体的形貌和晶粒大小外^[54-56],离子掺杂,特别是异价离子掺杂可以通过调制能带结构来影响氧化物半导体的吸附特性和电学性能,从而影响传感器氢敏性能。

提升氧化物半导体气体传感器灵敏度和响应的关键在于增大与氢气反应引起的载流子浓度的变化程度或者增大氧化物半导体电阻对载流子浓度变化的敏感度。异价离子掺杂引入的载流子会

改变氧化物半导体导带中的载流子浓度,从而引起空间电荷层厚度的改变。Qiu等^[57]在NiO中掺入Nb₂O₅,并通过电子补偿机制解释其对传感器气敏性能的影响(如图4所示),NiO由于正离子缺位通常为p型半导体,而Nb⁵⁺取代Ni²⁺意味着Nb⁵⁺会填补NiO中的离子空位,导致材料非化学计量比的降低,促进间隙氧和表面吸附氧的生成,如式(7)和式(8)所示。

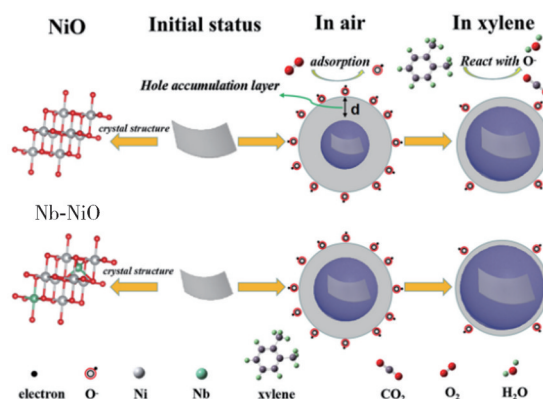
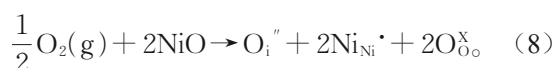
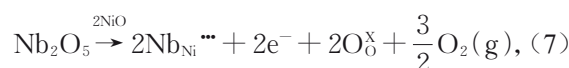


图4 Nb掺杂NiO的电子中和机制示意图^[57]

Fig. 4 Schematic diagram of the electron neutralization mechanism of Nb-doped NiO^[57]

在此过程中生成的电子会与空穴复合,导致载流子浓度降低,并且大量的Ni³⁺被诱导生成。因此,Nb₂O₅掺杂NiO相对于原始NiO材料的空穴积累层厚度降低,电阻率增大,与相同浓度氢气反应引起的电阻变化程度增大,传感器响应增加。在TiO₂掺杂NiO^[58]、Fe₂O₃掺杂NiO^[59]中也有类似机制报道。Adachi等^[13]研究了Mg掺杂对ZnO薄膜氢敏性能的影响,发现Mg_iZn_{1-x}O薄膜的氢气响应随着Mg含量的增加而增加,随着薄膜厚度的降低而降低。Mg离子取代和Mg原子的化学敏化作用降低了薄膜的残余电子浓度,从而抑制了电子迁移,提高了薄膜的氢气灵敏度。所制备Mg_iZn_{1-x}O薄膜氢气传感器在350℃实现了对800μL/L浓度氢气3000的响应。

7 结语与展望

氧化物半导体电阻型氢气传感器是实现宽探测范围、低探测下限、高响应值、快响应速度和高温度稳定性氢气探测的重要研究方向。为了克服氧化物

半导体氢气传感器普遍存在的工作温度高、探测下限不够低、气体选择性欠佳的问题,目前科研工作者主要从气敏机制、氧化物半导体成分设计、形貌设计、贵金属催化机制等开展氧化物半导体型氢气传感器相关研究,但仍然存在以下问题。

1) 氧化物半导体气敏机制有待突破。目前氧化物半导体氢气传感器研究领域所用氧化物半导体种类庞杂、形貌设计丰富,相关研究呈现出百家争鸣状态。然而,对氧化物半导体形貌和成分设计对氢气传感器性能机制缺乏定量的普适性规律,未来可以借助机器学习辅助传感器设计,总结获得氢传感器定量的普适性规律。

2) 降低工作温度与提高传感器响应的速度、灵敏度之间存在矛盾。氧化物半导体的成分设计、形貌设计和贵金属负载可以在一定程度上有效降低氧化物半导体氢气传感器的工作温度,实现较低温度的氢气探测。然而,目前绝大多数能在室温工作的氧化物半导体氢气传感器往往具有较长的响应时间、恢复时间和较低的响应值。目前,新型异质结设计、构造是提高半导体型气体传感器响应速度、灵敏度,降低工作温度的新方法,受到国内外科研人员广泛关注,为克服半导体型氢气传感器现有缺陷提供了新思路。

3) Pd 金属难以取代。由于 Pd 金属对氢气高选择性和高敏感性的特性,往往将其作为贵金属催化剂负载于氧化物半导体,从而降低传感器工作温度、提高响应和气体选择性。然而,随着 Pd 作为催化剂的广泛利用, Pd 成本越来越高。而且 Pd 本身存在一定毒性,其大规模使用会对人体和自然环境造成伤害。因此,探索 Pd 替代品、减少或避免使用 Pd 等贵金属,在氢气传感器研究中有着迫切的需求。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

参考文献

- [1] 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.
- [2] 谢子殿, 梁柱. 基于氢传感器的管道泄漏检测仪电路设计[J]. *中国仪器仪表*, 2009(11): 71-74.
XIE Zidian, LIANG Zhu. The design of pipeline leak detection circuit based on hydrogen sensor [J]. *China Instrumentation*, 2009(11): 71-74. (in Chinese)
- [3] 曹振芳, 赵丽娟. 氢能源用氢气传感器应用研究[J]. *自动化与仪器仪表*, 2024(7): 32-35.
CAO Zhenfang, ZHAO Lijuan. Study on application of hydrogen sensor for hydrogen energy [J]. *Automation & Instrumentation*, 2024(7): 32-35. (in Chinese)
- [4] BRATTAIN W H, BARDEEN J. Surface properties of germanium [J]. *The Bell System Technical Journal*, 1953, 32(1): 1-41.
- [5] HEILAND G, MOLLWO E, STÖCKMANN F. Electronic processes in zinc oxide [J]. *Solid State Physics*, 1959, 8: 191-323.
- [6] SEIYAMA T, KATO A, FUJISHI K, et al. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films [J]. *Analytical Chemistry*, 1962, 34(11): 1502-1503.
- [7] TAGUCHI N, PAT J. Gas alarm device: S45-38200 [P]. 1962-10-26.
- [8] SUI L, YU T, ZHAO D, et al. In situ deposited hierarchical CuO/NiO nanowall arrays film sensor with enhanced gas sensing performance to H₂S [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121570.
- [9] CHEN X, WANG S, SU C, et al. Two-dimensional Cd-doped porous Co₃O₄ nanosheets for enhanced room-temperature NO₂ sensing performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305: 127393.
- [10] PONMUDI S, SIVAKUMAR R, SANJEEVIRAJA C, et al. Tuning the morphology of Cr₂O₃: CuO (50:50) thin films by RF magnetron sputtering for room temperature sensing application [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 703-714.
- [11] NAKATE U T, LEE G H, AHMAD R, et al. Hydrothermal synthesis of p-type nanocrystalline NiO nanoplates for high response and low concentration hydrogen gas sensor application [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(13): 15721-15729.
- [12] NGUYET T T, THANH LE D T, VAN DUY N, et al. A high-performance hydrogen gas sensor based on Ag/Pd nanoparticle-functionalized ZnO nanoplates [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(19): 13017-13029.
- [13] ADACHI Y. Enhancement of H₂ gas sensing properties of ZnO films by Mg alloying [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101597.
- [14] KUMAR M, BHATT V, KIM J, et al. Holey engineered 2D ZnO-nanosheets architecture for supersensitive ppm level H₂ gas detection at room temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326: 128839.

- [15] PANDEY G, BHARDWAJ M, KUMAR S, et al. Synergistic effects of Pd-Ag decoration on SnO/SnO₂ nanosheets for enhanced hydrogen sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 402: 135062.
- [16] REN Q, ZHANG X Y, CHEN J A, et al. Ultrasensitive and wide-range flexible hydrogen sensor based on Pd nanoparticles decorated ultrathin SnO₂ film[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 9(3): 2201047.
- [17] DUAN P, PENG Q, ZHANG S, et al. Synthesis of self-assembled hollow spherical Au/SnO₂@rGO and its enhanced hydrogen sensing properties to ppb-level[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 375: 132872.
- [18] LUO N, WANG C, ZHANG D, et al. Ultralow detection limit MEMS hydrogen sensor based on SnO₂ with oxygen vacancies [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 354: 130982.
- [19] ZHOU L, LI Z, CHANG X, et al. PdRh-sensitized iron oxide ultrathin film sensors and mechanistic investigation by operando TEM and DFT calculation [J]. *Small*, 2023, 19(33): e2301485.
- [20] ZHAO X, DU L, XING X, et al. Palladium and palladium oxide enwrapped iron oxide shell/core nanoparticles for stable detection of ppb-level hydrogen [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141258.
- [21] LI J, MO X, ZHANG K, et al. Ru modulates the catalytic activity of Pt to modify WO₃ nanowires for high-performance hydrogen sensing at near room temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156286.
- [22] RAMYA B T, KARTHIK YADAV P V, MONDAL A, et al. Enhanced response of WO₃ thin film through Ag loading towards room temperature hydrogen gas sensor [J]. *Chemosphere*, 2024, 353: 141545.
- [23] BAI J, SUI C, LIU Y, et al. W₁₈O₄₉ nanowire array driven by PdCu nanocrystals for chemiresistive hydrogen MEMS sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 375: 132967.
- [24] TIAN Y, DU L, XING X, et al. Surface-broken palladium and palladium oxide core/shell nanowires for stable hydrogen sensing at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 375: 132914.
- [25] WU C H, ZHU Z, CHANG H M, et al. Pt@NiO core-shell nanostructure for a hydrogen gas sensor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 151815.
- [26] TIAN J, JIANG H, ZHAO X, et al. Hydrogen sensor with ppb-level detection limit prepared by Pd-modified and bi-doped oxidized Ni foam[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 366: 131981.
- [27] XING X, LI Z, ZHAO X, et al. Two-dimensional aluminum oxide nanosheets decorated with palladium oxide nanodots for highly stable and selective hydrogen sensing[J]. *Small*, 2023, 19(28): e2208026.
- [28] YAMAZOE N. New approaches for improving semiconductor gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1991, 5(1/2/3/4): 7-19.
- [29] MOKOENA T P, SWART H C, MOTAUNG D E. A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: future perspectives[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805: 267-294.
- [30] KIM T H, JEONG S Y, MOON Y K, et al. Dual-mode gas sensor for ultrasensitive and highly selective detection of xylene and toluene using Nb-doped NiO hollow spheres[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 301: 127140.
- [31] PAN X, ZHAO X, CHEN J, et al. A fast-response/recovery ZnO hierarchical nanostructure based gas sensor with ultra-high room-temperature output response[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 764-771.
- [32] HUANG W C, TSAI H J, LIN T C, et al. Incorporation of carbon nanotube and graphene in ZnO nanorods-based hydrogen gas sensor[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 12308-12314.
- [33] SANGER A, KANG S B, JEONG M H, et al. Morphology-controlled aluminum-doped zinc oxide nanofibers for highly sensitive NO₂ sensors with full recovery at room temperature[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800816.
- [34] CHOI S W, KATOCH A, SUN G J, et al. Dual functional sensing mechanism in SnO₂-ZnO core-shell nanowires [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8281-8287.
- [35] BENI T, YAMASAKU N, KUROTSU T, et al. Metamaterial for hydrogen sensing[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(9): 2389-2394.
- [36] WANG B, SUN L, SCHNEIDER-RAMELOW M, et al. Recent advances and challenges of nanomaterials-based hydrogen sensors[J]. *Micromachines*, 2021, 12(11): 1429.
- [37] 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.
- [38] URS MB K, KAMBLE V B. Protonic conduction induced selective room temperature hydrogen response in ZnO/NiO heterojunction surfaces [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 348: 130605.

- [39] NAKATE U T, AHMAD R, PATIL P, et al. Improved selectivity and low concentration hydrogen gas sensor application of Pd sensitized heterojunction n-ZnO/p-NiO nanostructures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 456-464.
- [40] PRADEEP N, TAMIL SELVI G, VENKATRAMAN U, et al. Development and investigation of the flexible hydrogen sensor based on ZnO-decorated Sb₂O₃ nanobelts [J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 22: 100576.
- [41] KUMAR N, HAVIAR S, ZEMAN P. Three-layer PdO/CuWO₄/CuO system for hydrogen gas sensing with reduced humidity interference [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(12): 3456.
- [42] DING W, ANSARI N, YANG Y, et al. Superiorly sensitive and selective H₂ sensor based on p-n heterojunction of WO₃-CoO nanohybrids and its sensing mechanism [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(56): 28823-28837.
- [43] MONAMARY A, VIJAYALAKSHMI K, JEREIL S D. Fe overlayers hybrid TiO₂/ITO nanocomposite sensor for enhanced hydrogen sensing at room temperature by novel two step process[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 287: 278-289.
- [44] MONAMARY A, VIJAYALAKSHMI K, JEREIL S D. Hybrid Cr/TiO₂/ITO nanoporous film prepared by novel two step deposition for room temperature hydrogen sensing[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, 553: 182-189.
- [45] DRMOSH Q A, YAMANI Z H, HENDI A H, et al. A novel approach to fabricating a ternary rGO/ZnO/Pt system for high-performance hydrogen sensor at low operating temperatures [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 464: 616-626.
- [46] GOEL N, KUMAR R, JAIN S K, et al. A high-performance hydrogen sensor based on a reverse-biased MoS₂/GaN heterojunction[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(31): 314001.
- [47] KUMAR A, KUMAR A, CHANDRA R. Fabrication of porous silicon filled Pd/SiC nanocauliflower thin films for high performance H₂ gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 264: 10-19.
- [48] HU K, ZHAO Q, GUO Y, et al. Dual mechanisms of Pd-doped In₂O₃/CeO₂ Nanofibers for hydrogen gas sensing [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(5): 6232-6240.
- [49] 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[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(36): 20552-20571.
- [50] DEGLER D, WEIMAR U, BARSAN N. Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(9): 2228-2249.
- [51] PANDEY G, LAWANIYA S D, KUMAR S, et al. A highly selective, efficient hydrogen gas sensor based on bimetallic (Pd-Au) alloy nanoparticle (NP)-decorated SnO₂ nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(48): 26687-26697.
- [52] YANG X Y, ZHAO Z G, YUE L J, et al. Pd decoration with synergistic high oxygen mobility boosts hydrogen sensing performance at low working temperature on WO₃ nanosheet[J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(11): 4293-4306.
- [53] CAI H, LUO N, WANG X, et al. Kinetics-driven dual hydrogen spillover effects for ultrasensitive hydrogen sensing[J]. *Small*, 2023, 19(42): e2302652.
- [54] KAUR J, KUMAR R, BHATNAGAR M C. Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 126(2): 478-484.
- [55] SERGIENKO S A, KUKLA O L, YAREMOV P S, et al. The influence of preparation conditions and doping on the physicochemical and sensor properties of mesoporous tin oxide[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 643-653.
- [56] 何泽, 张覃轶, 薛妞子. 表面 SiO₂ 改性高选择性 MOS 氢气传感器[J]. *传感技术学报*, 2018, 31(7): 1005-1011.
- HE Ze, ZHANG Qinyi, XUE Niuzi. Highly selective MOS hydrogen gas sensor using the SiO₂ modified layers [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2018, 31(7): 1005-1011. (in Chinese)
- [57] QIU L, ZHANG S, HUANG J, et al. Highly selective and sensitive xylene sensors based on Nb-doped NiO nanosheets [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 308: 127520.
- [58] KIM K B, JEONG S Y, KIM T H, et al. Methylbenzene sensors using Ti-doped NiO multiroom spheres: Versatile tunability on selectivity, response, sensitivity, and detection limit[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 308: 127730.
- [59] KIM H J, CHOI K I, KIM K M, et al. Highly sensitive C₂H₅OH sensors using Fe-doped NiO hollow spheres [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 171: 1029-1037.