

# 基于WO<sub>3</sub>/Pd复合纳米线材料的室温氢气可视化比色检测

闫伯涵, 吕甜甜, 聂宗昊, 李秀玉, 祝孝栋

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2026年3月16日; 录用日期: 2026年4月13日; 发布日期: 2026年4月20日

## 摘要

为了实现室温下对H<sub>2</sub>的可视化比色检测, 本文通过水热法和化学还原法相结合, 制备得到了具有一维纳米线形貌的WO<sub>3</sub>/Pd复合纳米线材料, 通过SEM、TEM和XRD对敏感材料进行形貌表征和组分表征, 表明我们的敏感材料已经成功制备。通过对30,000 ppm H<sub>2</sub>进行测试可知, WO<sub>3</sub>/Pd复合纳米线材料具有肉眼可见的由灰白色变为蓝色的颜色变化, 而纯WO<sub>3</sub>材料几乎没有颜色变化。我们也对WO<sub>3</sub>/Pd复合纳米线进行了不同H<sub>2</sub>浓度测试, 确定了2000 ppm H<sub>2</sub>为比色检测限, 20,000 ppm H<sub>2</sub>为饱和点。同时也具有出色的选择性和循环稳定性。综合以上结果表明, WO<sub>3</sub>/Pd复合纳米线材料具有非常大的性能提升可归因于Pd对H<sub>2</sub>具有非常好的催化作用。因此本研究内容为氢能储运、工业生产及燃料电池系统等场景提供安全、便捷的监测方案。

## 关键词

氧化钨, 钯, 比色检测, 室温, 氢气

# Room-Temperature Visual Colorimetric Detection of Hydrogen Gas Based on WO<sub>3</sub>/Pd Composite Nanowires

Bohan Yan, Tiantian Lyu, Zonghao Nie, Xiuyu Li, Xiaodong Zhu

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: March 16, 2026; accepted: April 13, 2026; published: April 20, 2026

## Abstract

To realize the visual colorimetric detection of hydrogen (H<sub>2</sub>) at room temperature, this work

文章引用: 闫伯涵, 吕甜甜, 聂宗昊, 李秀玉, 祝孝栋. 基于 WO<sub>3</sub>/Pd 复合纳米线材料的室温氢气可视化比色检测[J]. 应用物理, 2026, 16(4): 349-359. DOI: 10.12677/app.2026.164032

combines the hydrothermal method with chemical reduction to fabricate  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  composite nanowires with a one-dimensional nanowire morphology. The sensitive materials were characterized by SEM, TEM, and XRD for morphology and composition analysis, confirming the successful preparation of the target material. Testing against 30,000 ppm  $\text{H}_2$  reveals that the  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  composite nanowires exhibit a distinct naked-eye visible color change from grayish-white to blue, whereas pure  $\text{WO}_3$  shows negligible color variation. Furthermore, we performed  $\text{H}_2$  concentration-dependent tests on the  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  composite nanowires, determining a colorimetric detection limit of 2000 ppm  $\text{H}_2$  and a response saturation point at 20,000 ppm  $\text{H}_2$ . The material also demonstrates excellent gas selectivity and cyclic stability. Collectively, these results indicate that the significantly enhanced performance of the  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  composite nanowires can be attributed to the excellent catalytic effect of Pd toward  $\text{H}_2$ . Therefore, this study provides a safe and convenient monitoring scheme for scenarios such as hydrogen energy storage and transportation, industrial production, and fuel cell systems.

## Keywords

Tungsten Oxide, Palladium, Colorimetric Detection, Room Temperature, Hydrogen

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氢气作为清洁和可再生的能源，具有非常大的发展潜力与应用前景[1]。原因可归于为现在主要能源仍为石油等化石燃料，不仅不可再生，而且燃烧后产生的气体不仅会造成空气的污染，还会进一步加剧温室效应[2] [3]。但是氢气无色无味，如果氢气泄漏的话难以通过感官察觉，同时氢气的爆炸范围为4%~75%，点火能量低[4]，因此在氢气的生产、运输、储存和利用中进行氢气的提前预警检测是非常重要的[5]。传统氢气检测技术如电化学氢气传感器、催化燃烧型氢气传感器和半导体型氢气传感器等，但是这些检测技术需要在高温情况下进行工作，依赖复杂的电子设备，产生电火花可能会造成氢气爆炸的风险，并且难以直观预警，而可视化检测技术通过敏感材料可以在室温的条件下的颜色变化实现对氢气的检测，为氢气的应用过程中提供了更安全高效的方案[6] [7]。

在众多可视化传感体系中，气致变色技术因无需外接电源、操作简便且成本可控的优势备受关注。氧化钨( $\text{WO}_3$ )作为典型的 n 型金属氧化物半导体，与氢气作用时可发生可逆的氧化还原反应，伴随显著的颜色转变。然而，纯  $\text{WO}_3$  材料存在氢分子解离效率低、响应和恢复缓慢、灵敏度不足和低检测限等问题，限制了材料在实际应用场景中的应用。贵金属钯(Pd)纳米颗粒的引入为解决纯  $\text{WO}_3$  的性能不足提供了方法。Pd 具有优异的催化效应，不仅能高效解离  $\text{H}_2$  分子形成活性氢原子，加速氢原子向  $\text{WO}_3$  材料的迁移与扩散[8] [9]，从而显著提升传感响应速度与灵敏度。

基于此，本研究构建了氧化钨负载钯纳米颗粒( $\text{WO}_3/\text{Pd}$ )复合传感体系，旨在开发一种高灵敏度、快速响应、稳定可靠的氢气的可视化检测。通过负载 Pd 纳米颗粒，实现氢分子解离效率提升，进而赋予复合材料显著颜色转变与可逆响应特性。该体系无需通过复杂检测的装置，仅通过人眼可识别的直观颜色变化即可实现氢气泄漏的实时预警，有望为氢能储运、工业生产及燃料电池系统等场景提供安全、便捷的监测方案。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂和材料

二水合钨酸钠(分析纯; 国药集团化学试剂有限公司), 硫酸钾(分析纯; 国药集团化学试剂有限公司), 盐酸(36.0%~38.0%; 国药集团化学试剂有限公司), 氯化钡(分析纯; 国药集团化学试剂有限公司), 硼氢化钠(分析纯; 国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇(分析纯; 国药集团化学试剂有限公司), 丙酮(分析纯; 国药集团化学试剂有限公司), 甲醇(分析纯; 国药集团化学试剂有限公司), 氨水(25%; 国药集团化学试剂有限公司), 氢气、一氧化碳、甲烷和二氧化氮(长春巨洋气体有限责任公司), 文章所用固定浓度的 VOC 气体(氨水, 丙酮, 乙醇, 甲醇)由静态配气得到, 公式如下:

$$C_1 = \frac{22.4 \times \rho \times \varphi \times V_1 \times 1000}{M \times V_2} \times \frac{T_a}{T_b} \quad (1)$$

其中,  $C_1$  (ppm)为待测气体浓度,  $\rho$  (g/mL)为液态样品的密度,  $\varphi$  为液态样品的体积分数(例如, 体积分数为 99.5%的丙酮样品,  $\varphi = 0.995$ ),  $V_1$  ( $\mu\text{L}$ )为所用液态样品的体积,  $M$  (g/mol)为液态样品的相对分子质量,  $V_2$  (L)为测试气室的总体积,  $T_a$  (K)与  $T_b$  (K)分别为环境温度(298.15 K)与标准温度(273.15 K)。

### 2.2. 敏感材料的制备方法

#### 2.2.1. $\text{WO}_3$ 纳米线的制备

称取 6.5 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 2 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  置于 200 mL 烧杯中, 加入 100 mL 去离子水搅拌形成透明溶液。将适量的稀盐酸滴加至溶液中调 pH 至 1.5, 继续搅拌 1 h, 然后将溶液转移入 200 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 置于烘箱中 160 $^\circ\text{C}$  加热 24 h, 自然冷却至室温后, 用无水乙醇和去离子水洗涤数次, 产物于 80 $^\circ\text{C}$  烘箱干燥 12 h, 得最终产物  $\text{WO}_3$  纳米线。

#### 2.2.2. $\text{WO}_3/\text{Pd}$ 复合纳米线的制备

1 g  $\text{WO}_3$  纳米线粉末和 2.5 mg  $\text{PdCl}_2$  加入 100 ml 水中超声 1 h。取 1.66 ml 的 0.1 M 硼氢化钠水溶液逐滴滴加到加入了  $\text{PdCl}_2$  的  $\text{WO}_3$  粉末的水溶液中, 冰水浴条件下搅拌 1 h, 离心分离, 乙醇和水交替洗涤。将得到的样品加入 10 ml 水, 混合均匀。将得到的悬浊液放在烧杯里, 将烧杯放在加热台上, 旋转蒸发溶剂得到固体, 将样品 80 度烘干 12 小时。得到  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线材料。

### 2.3. 表征设备及分析仪器

制备的样品采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2100)进行形貌表征。材料的化学成分与晶相通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500 进行表征。敏感材料的测试过程在固定光源下的 1 L 的亚克力测试腔内进行, 气体流速为 1 L/min, 测试过程在室温 25 $^\circ\text{C}$  和室内相对湿度为 30% 的情况下进行。比色信息用小米 15 手机进行记录, 手机距离敏感材料 15 cm, 截取敏感材料颜色变化的图片, 图片的 RGB 信息由 Image J 软件进行提取, 并将前后的颜色变化转化为 CIEDE2000  $\Delta E$ , 过程如下:

RGB 归一化:

$$R_s = \frac{R_{in}}{255}, G_s = \frac{G_{in}}{255}, B_s = \frac{B_{in}}{255} \quad (2)$$

sRGB 非线性矫正为线性 RGB:

$$C_{lin} \begin{cases} \frac{C_s}{12.92} & C_s \leq 0.04045 \\ \left(\frac{C_s + 0.055}{1.055}\right)^{2.4} & C_s > 0.04045 \end{cases}, C \in \{R, G, B\} \quad (3)$$

线性 RGB 转为 XYZ (D65, 标准转换矩阵)

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.4124 & 0.3576 & 0.1805 \\ 0.2127 & 0.7152 & 0.0722 \\ 0.0193 & 0.1192 & 0.9503 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{lin} \\ G_{lin} \\ B_{lin} \end{bmatrix} \quad (4)$$

XYZ 转为 CIEL\*a\*b\* (D65 参考白:  $X_n = 0.95047$ ,  $Y_n = 1$ ,  $Z_n = 1.08883$ )

$$f(t) = \begin{cases} \sqrt[3]{t} & t > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \\ \frac{t}{3\left(\frac{6}{29}\right)^2} + \frac{4}{29} & t < \left(\frac{6}{29}\right)^3 \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} L^* &= 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* &= 500 \left[ f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \\ b^* &= 200 \left[ f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

得到两组颜色:  $(L_1^*, a_1^*, b_1^*)$ ,  $(L_2^*, a_2^*, b_2^*)$ 。

CIEDE2000  $\Delta E_{00}$  核心计算如下:

基础明度、色度:

$$\Delta L' = L_2^* - L_1^*, \quad \bar{L} = \frac{L_2^* + L_1^*}{2} \quad (7)$$

$$C_1 = \sqrt{a_1^{*2} + b_1^{*2}}, \quad C_2 = \sqrt{a_2^{*2} + b_2^{*2}}, \quad \bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (8)$$

$a'$ 校正因子  $G$ :

$$G = 0.5 \left( 1 - \sqrt{\frac{\bar{C}^7}{\bar{C}^7 + 25^7}} \right) \quad (9)$$

$$a'_1 = a_1^* (1 + G), \quad a'_2 = a_2^* (1 + G) \quad (10)$$

$$C'_1 = \sqrt{a_1'^2 + b_1'^2}, \quad C'_2 = \sqrt{a_2'^2 + b_2'^2}, \quad \Delta C' = C'_2 - C'_1, \quad \bar{C}' = \frac{C'_1 + C'_2}{2} \quad (11)$$

色调角与色调差:

$$h'_1 = \arctan 2(b_1^*, a_1^*), \quad h'_2 = \arctan 2(b_2^*, a_2^*) \quad (12)$$

$$\Delta H' = 2\sqrt{C'_1 C'_2} \sin\left(\frac{\Delta h'}{2}\right) \quad (13)$$

色调加权项  $T$ :

$$T = 1 - 0.17 \cos(\bar{h}' - 30^\circ) + 0.24 \cos(2\bar{h}') + 0.32 \cos(3\bar{h}' + 6^\circ) - 0.20 \cos(4\bar{h}' - 63^\circ) \quad (14)$$

权重因子  $S_L, S_C, S_H$ :

$$S_L = 1 + \frac{0.015(\bar{L} - 50)^2}{\sqrt{20 + (\bar{L} - 50)^2}}, \quad S_C = 1 + 0.045\bar{C}', \quad S_H = 1 + 0.015\bar{C}'T \quad (15)$$

旋转因子  $R_T$ :

$$\Delta\theta = 30^\circ \exp\left(-\left(\frac{\bar{h}' - 275^\circ}{25^\circ}\right)^2\right) \quad (16)$$

$$R_T = -2\sqrt{\frac{\bar{C}'^7}{\bar{C}'^7 + 25^7}} \sin(2\Delta\theta) \quad (17)$$

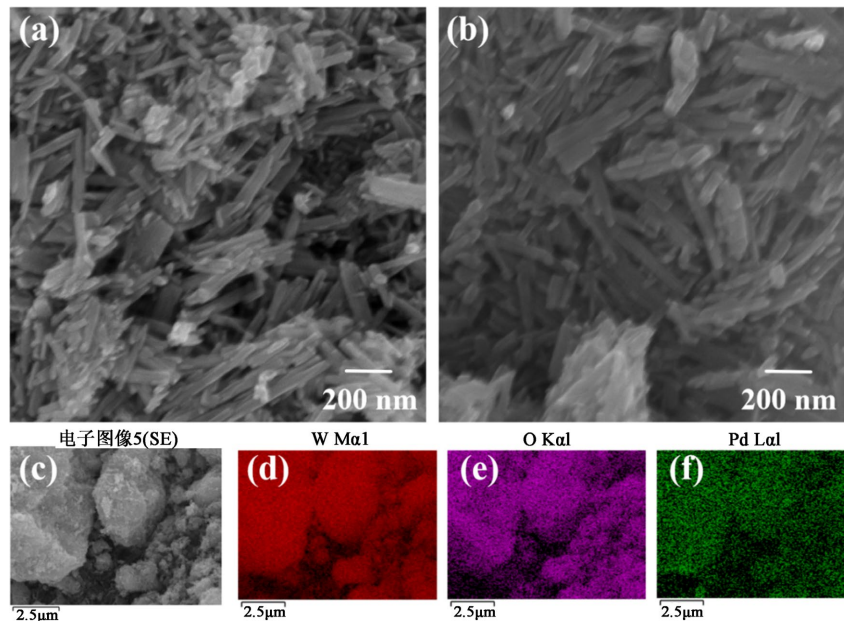
最终 CIEDE2000 色差

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{S_H}\right)^2} + R_T \left(\frac{\Delta C'}{S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{S_H}\right) \quad (18)$$

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 表征部分

纯  $\text{WO}_3$  纳米线与  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线的表面微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行表征, 结果分别如图 1(a)和图 1(b)所示。由图 1(a)可见, 所制备的纯  $\text{WO}_3$  样品呈现出一维纳米线形貌, 纳米线直径



**Figure 1.** SEM images of the samples: (a)  $\text{WO}_3$  nanowires; (b)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  nanowires. (c)~(f) These are the EDS elemental mappings of W, O, and Pd in  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  nanowires, which have a different field-of-view scale compared to the SEM image  
**图 1.** 样品 SEM 图像, (a)  $\text{WO}_3$  纳米线; (b)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线; (c)~(f)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线中 W、O 和 Pd 元素的 EDS 图像, 与 SEM 图像存在视场尺度差异

均匀, 约为 20~50 nm, 长度可达数百纳米, 整体形貌规整且连续性良好。纳米线之间存在适度的相互交织与堆叠, 进而构建出孔隙丰富的网络结构。这种高孔隙率、大比表面积的结构能够为氢气分子提供充足的吸附与反应位点, 同时有效缩短气体扩散路径, 促进氢气在材料表面与体相中的快速传输与充分接触。如图 1(b)所示, 在负载 Pd 纳米颗粒后,  $\text{WO}_3$  为基底的一维纳米线形貌得到完好保持, 整体结构未出现明显变化, 说明 Pd 的引入与负载过程不会对  $\text{WO}_3$  纳米线的原有微观结构造成破坏。受限于 Pd 纳米颗粒的尺寸极小, 在 SEM 图像中无法直接观察到明显的 Pd 颗粒。

为进一步验证元素组成与分布特征, 对  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线进行了 EDS 表征, EDS 图像与 SEM 图像存在视场尺度差异, 结果如图 1(c)~(f)所示。从元素分布图中可以看出, W、O、Pd 三种元素在样品中均呈现出的亮点信号与我们的电子图像高度重合。尤其在 Pd 元素的面扫图谱中, 可清晰观测到密集且均匀分布的特征信号亮点, 充分证明 Pd 纳米颗粒已成功负载并高度均匀地分散在  $\text{WO}_3$  纳米线表面, 为后续室温下高效催化氢气响应奠定了良好的结构与组成基础。

纯  $\text{WO}_3$  纳米线和  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线的透射电子显微镜(TEM)图像如图 2(a), 图 2(b)所示, (c)图为  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线的 HRTEM 图像。从图 2(a)可以清晰观察到, 纯  $\text{WO}_3$  呈现出典型的一维纳米线结构, 其直径分布均匀, 约为 20 nm, 长度可达数百纳米, 对比图 2(b), 在引入 Pd 纳米颗粒后, 并没有改变  $\text{WO}_3$  的整体形貌, 整体依然呈现一维纳米线结构。为了进一步确认 Pd 的存在与分布, 对  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线进行了图 2(c) HRTEM 表征。在高分辨图像中, 可观察到  $\text{WO}_3$  清晰的晶格条纹, 但没有发现 Pd 的存在, 证明了 Pd 纳米颗粒粒径非常小且高度分散在  $\text{WO}_3$  纳米线上。

图 3 中展示了  $\text{WO}_3$  纳米线、 $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线的 XRD 图谱。这些衍射峰分别对应于六方  $\text{WO}_3$  (JCPDS#75-

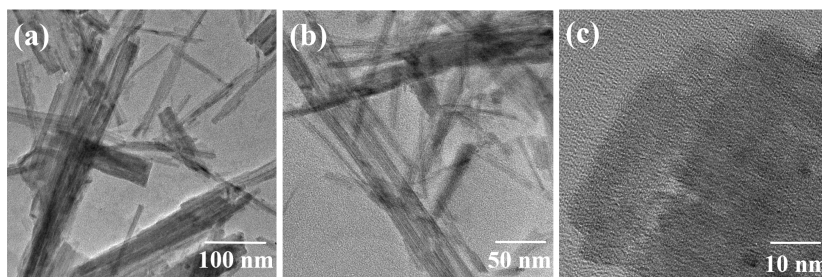


Figure 2. TEM images of the samples: (a)  $\text{WO}_3$  nanowires; (b)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  nanowires; (c) HRTEM image of the  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  nanowires  
图 2. 样品的 TEM 图像, (a)  $\text{WO}_3$  纳米线; (b)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线; (c)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线的 HRTEM 图像

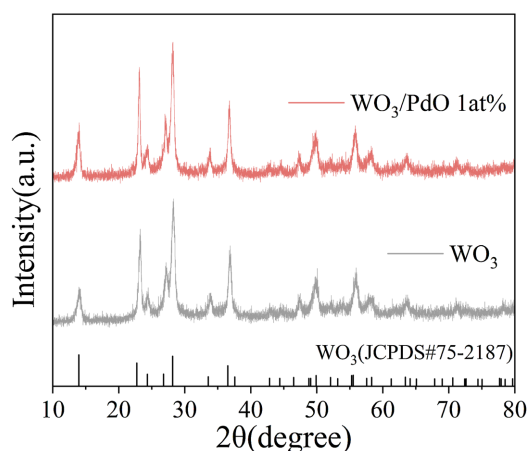
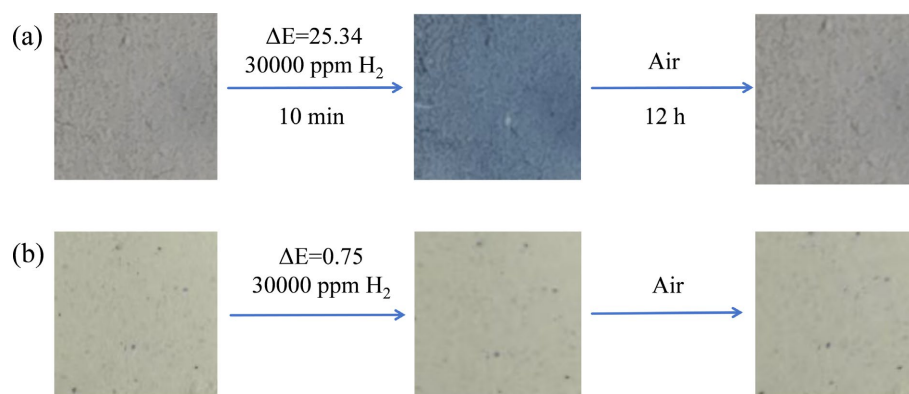


Figure 3. XRD patterns of  $\text{WO}_3$  nanowires and  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  nanowires  
图 3.  $\text{WO}_3$  纳米线、 $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线的 XRD 图谱

2187)的(110)、(001)、(110)、(101)、(200)、(111)、(201)、(002)、(220)、(221)、(331)及(401)晶面, 其衍射角( $2\theta$ )依次位于  $14.001^\circ$ 、 $22.788^\circ$ 、 $24.373^\circ$ 、 $26.845^\circ$ 、 $28.216^\circ$ 、 $33.610^\circ$ 、 $36.572^\circ$ 、 $46.547^\circ$ 、 $49.945^\circ$ 、 $55.566^\circ$ 、 $57.605^\circ$ 和  $63.472^\circ$ 位置。以上各峰位与标准谱完全吻合, 说明所制备的样品为结晶良好的六方晶系  $\text{WO}_3$  [10], 未出现其他杂峰, 表明通过水热法合成的  $\text{WO}_3$  纳米线具有良好的结晶度。对比纯  $\text{WO}_3$ , 负载 Pd 后的复合样品衍射峰位置与相对强度未发生明显偏移或变化, 说明 Pd 的负载过程未破坏  $\text{WO}_3$  的晶体结构, 且 Pd 以高度分散的状态存在于  $\text{WO}_3$  纳米线表面。值得注意的是, 在复合样品的 XRD 图谱中未检测到明显的 Pd 特征衍射峰, 这一现象可归因于 Pd 的负载量极低以及其纳米颗粒尺寸极小, 导致其衍射信号被  $\text{WO}_3$  的强衍射峰所掩盖, 这也与 TEM 表征中难以直接观测到 Pd 颗粒的结果相互印证。

### 3.2. 比色性能分析

图4中展示了(a)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线(b)  $\text{WO}_3$  纳米线在 30,000 ppm  $\text{H}_2$  氛围及空气氛围中的颜色变化行为。在暴露于  $\text{H}_2$  前,  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线粉末呈现灰白色, 而纯  $\text{WO}_3$  纳米线粉末则为浅黄色。当通入 30,000 ppm  $\text{H}_2$  后,  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合样品的颜色在 10 分钟时间内由灰白色转变为明显的蓝色,  $\Delta E$  为 25.34。而纯  $\text{WO}_3$  样品并没有明显的颜色变化。这一明显差别是因为 Pd 具有非常好催化作用, 能够将  $\text{H}_2$  分子快速解离为活性氢离子, 这些氢离子通过迅速扩散至  $\text{WO}_3$  晶格内部, 引发  $\text{WO}_3$  的还原反应, 诱导  $\text{W}^{6+}$  向  $\text{W}^{5+}$  [11]还原生成了氢钨青铜( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ), 产生肉眼可辨的颜色变化。当敏感材料重新暴露于空气后,  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合样品的蓝色褪去, 恢复至初始的灰白色, 时间为 12 小时, 表明该气致变色过程具有良好的可逆性。相比之下, 纯  $\text{WO}_3$  样品在整个过程中颜色变化不明显, 这是因为其缺乏高效的催化位点, 氢气的解离与扩散过程缓慢。这种由 Pd 催化增强的可逆气致变色效应, 不仅为氢气检测提供了可视化的直观指示, 极大地拓展了  $\text{WO}_3$  基传感器在室温氢气泄漏可视化监测等领域的应用前景。



**Figure 4.** Color changes of the sensitive materials before and after exposure to 30,000 ppm  $\text{H}_2$  and air: (a)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  nanowires; (b)  $\text{WO}_3$  nanowires

**图 4.** 敏感材料在 30,000 ppm 氢气和空气中的前后颜色变化(a)  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线(b)  $\text{WO}_3$  纳米线

图5展示了  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线在不同浓度  $\text{H}_2$  氛围下的色差  $\Delta E$ 。随着  $\text{H}_2$  浓度从 100 ppm 逐步提升至 30,000 ppm, 敏感材料的  $\Delta E$  值逐渐上升。当  $\Delta E$  值小于 2 时, 材料的颜色变化难以被肉眼直接分辨 [12], 在 100~1000 ppm 的低浓度  $\text{H}_2$  范围内,  $\Delta E$  均维持在 2 以下。 $\text{H}_2$  浓度提升至 2000 ppm 时,  $\Delta E$  达到 2.31, 颜色变化可以被肉眼感知, 因此我们将  $\Delta E = 2$  定义为比色传感的检测限, 对应最低可视觉分辨的  $\text{H}_2$  浓度为 2000 ppm。进一步提高  $\text{H}_2$  浓度,  $\Delta E$  值快速增长, 在 5000~20,000 ppm 区间内增幅尤为显著, 直至 20,000 ppm 时  $\Delta E$  趋于稳定, 达到本研究测试条件下的响应饱和点, 说明此时嵌入  $\text{WO}_3$  晶格的氢离子的变色过程已接近饱和, 比色信号不再随  $\text{H}_2$  浓度升高而明显增强。这一结果不仅证实了  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米

线在宽浓度范围内对 H<sub>2</sub> 的优异比色响应, 也为其在低浓度泄漏监测与高浓度可视化报警领域的实际应用提供了关键性能依据。

图 6 评估了 WO<sub>3</sub>/Pd 复合纳米线在 30,000 ppm 不同气体氛围下的色差  $\Delta E$ , 以验证其对氢气的选择性。测试结果表明, 在相同的 30,000 ppm 浓度条件下, 该复合材料对 H<sub>2</sub> 表现出极其显著的响应信号,  $\Delta E$  值 25.34, 远高于其他干扰气体。相比之下, 氨气(NH<sub>3</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、一氧化碳(CO)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)、丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)、甲醇(CH<sub>4</sub>O)及乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)等常见气体  $\Delta E$  均小于 2, 难以通过肉眼观察到颜色变化。这一显著的响应差异直接证实了 WO<sub>3</sub>/Pd 纳米线对 H<sub>2</sub> 具有极高的气体选择性。这种优异的选择性主要归因于

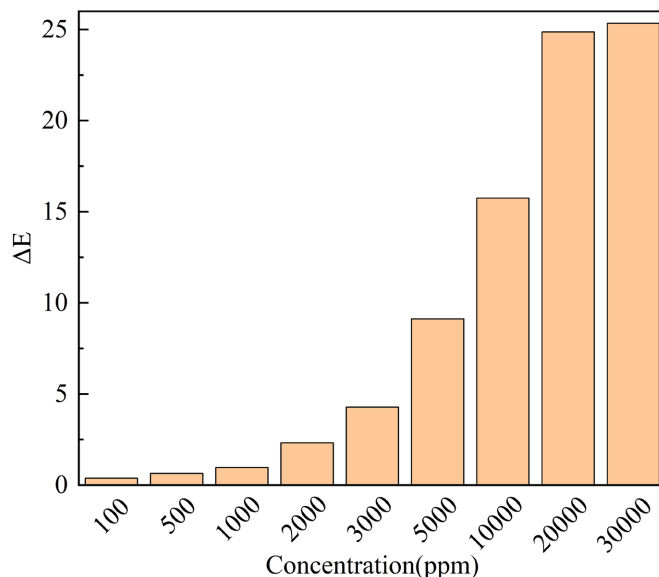


Figure 5.  $\Delta E$  of WO<sub>3</sub>/Pd composite nanowires at different H<sub>2</sub> concentrations  
图 5. WO<sub>3</sub>/Pd 复合纳米线在不同浓度氢气下的  $\Delta E$

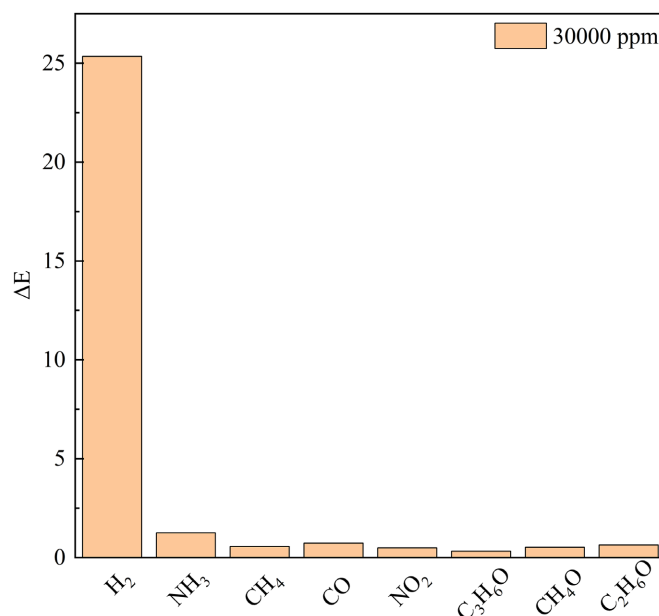


Figure 6.  $\Delta E$  of WO<sub>3</sub>/Pd composite nanowires under 30,000 ppm of various gases  
图 6. WO<sub>3</sub>/Pd 复合纳米线在 30,000 ppm 不同气体下的  $\Delta E$

Pd 纳米颗粒独特的催化解离作用, Pd 能催化氢分子解离为活性氢离子, 进而快速嵌入  $\text{WO}_3$  晶格从而产生颜色变化; 而其他气体分子与  $\text{WO}_3$  表面的相互作用较弱, 难以在 Pd 表面发生有效活化, 因此几乎不产生可观测的比色信号。该结果为  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线在复杂环境中实现高选择性氢气可视化检测提供了关键的实验支撑。

图 7 展示了  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线在 30,000 ppm  $\text{H}_2$  氛围下的循环稳定性测试结果。在连续 4 次循环暴露于  $\text{H}_2$  与空气的交替环境中, 敏感材料的色差  $\Delta E$  表现出高度可重复性与优异的稳定性: 每次通入 30,000 ppm  $\text{H}_2$  时,  $\Delta E$  均升高至 25 左右, 对应材料由灰白色向蓝色的显著视觉变色; 而在空气氛围下,  $\Delta E$  可恢复至初始基线水平, 表明  $\text{WO}_3$  晶格中嵌入的氢离子可完全脱附, 材料实现可逆的颜色复原。在整个循环测试过程中,  $\text{H}_2$  比色响应均未出现明显衰减或偏移, 充分证明  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线在反复的氢气吸附和脱附过程中, 具有优异的循环稳定性, 为该材料在氢气安全监测领域的长期实际应用提供了坚实的实验支撑。

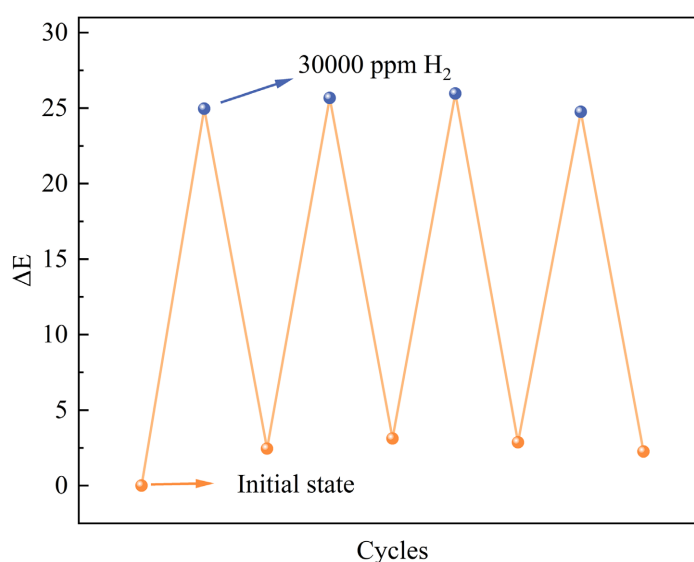


Figure 7. Cyclic stability test of  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  composite nanowires at 30,000 ppm  $\text{H}_2$   
图 7.  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线在 30,000 ppm  $\text{H}_2$  下的循环稳定性测试

### 3.3. 气敏机理分析

一维  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线凭借其高比表面积、丰富晶界及一维结构的特征, 有效增强了室温下氢气可视化比色传感性能: 高比表面积为超小尺寸 Pd 纳米颗粒提供了充足的锚定位点, 不仅有效增加了氢气分子催化解离的活性界面, 还显著扩大了敏感材料与氢气接触面积, 加速了氢气的吸附与氢离子注入过程。沿轴向延伸的一维通道与晶界缺陷共同构成了氢离子快速扩散的路径, 有效降低了质子在晶格中的扩散势垒, 结合 20 nm 左右的纳米线直径将质子扩散路径压缩至纳米尺度, 大幅缩短了氢气嵌入与脱附的过程, 为快速响应与可逆褪色提供了结构保障。在电子结构层面, Pd 纳米颗粒对氢气具有非常好的催化作用, 可以将氢气解离成氢离子, 均匀扩散的氢离子嵌入  $\text{WO}_3$  晶格形成氢钨青铜( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ), 宏观表现为材料由灰白色向蓝色的色差变化。当敏感材料重新暴露于空气后, 氢离子通过扩散作用迁移至敏感材料表面, 并与气流中的氧气发生反应生成水分子, 进而使材料由蓝色转变为灰白色, 即完成褪色过程。Pd 纳米颗粒在其中扮演了关键的催化角色, 不仅加速了氢气的解离与扩散, 还促进了氧化还原反应的可逆进行。该过程可通过以下化学反应方程式[13]:

着色过程:



褪色过程:



#### 4. 总结与展望

本研究内容通过水热法制备了一维  $\text{WO}_3$  纳米线,并在冰水浴条件下用硼氢化钠溶液还原得到负载超小尺寸 Pd 纳米颗粒的  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  纳米线粉末。通过 SEM 和 TEM 形貌表征和 XRD 表征可知我们成功制备了  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线粉末。通过对 30,000 ppm  $\text{H}_2$  进行测试,由测试结果可知,  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线粉末呈现出由灰白色到蓝色明显的颜色变化,而浅黄色  $\text{WO}_3$  粉末在前后并没有呈现出明显的颜色变化。我们也对  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线进行了不同  $\text{H}_2$  浓度测试、确定了 2000 ppm  $\text{H}_2$  为比色检测限, 20,000 ppm  $\text{H}_2$  为饱和点。同时也具有出色的选择性和循环稳定性。综合以上结果表明,  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  复合纳米线材料具有非常大的性能提升可归因于 Pd 对  $\text{H}_2$  具有非常好的催化作用负载 Pd 之后出现明显的颜色变化可归因于 Pd 具有非常好的催化作用,不仅加速了氢气的解离与扩散,还促进了氧化还原反应的可逆进行。这种室在温下的氢气可视化检测对在氢气的生产、储存、运输和利用过程中提供了高效、直观和安全的检测。

#### 参考文献

- [1] Gholami, A., Jazayeri, S.A. and Esmaili, Q. (2022) A Detail Performance and  $\text{CO}_2$  Emission Analysis of a Very Large Crude Carrier Propulsion System with the Main Engine Running on Dual Fuel Mode Using Hydrogen/Diesel versus Natural Gas/Diesel and Conventional Diesel Engines. *Process Safety and Environmental Protection*, **163**, 621-635. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.05.069>
- [2] Grochala, W. (2015) First There Was Hydrogen. *Nature Chemistry*, **7**, 264-264. <https://doi.org/10.1038/nchem.2186>
- [3] Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W. and Khalilpour, K.R. (2020) Hydrogen as an Energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **120**, Article 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- [4] Liu, Y., Yu, J. and Lai, P.T. (2014) Investigation of  $\text{WO}_3/\text{ZnO}$  Thin-Film Heterojunction-Based Schottky Diodes for  $\text{H}_2$  Gas Sensing. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 10313-10319. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.155>
- [5] Jeon, J. and Kim, S.J. (2020) Recent Progress in Hydrogen Flammability Prediction for the Safe Energy Systems. *Energies*, **13**, Article 6263. <https://doi.org/10.3390/en13236263>
- [6] Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G. and Banach, U. (2011) Hydrogen Sensors—A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**, 329-352. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.070>
- [7] Reichstein, J., Schötz, S., Macht, M., Maisel, S., Stockinger, N., Collados, C.C., et al. (2022) Supraparticles for Bare-eye  $\text{H}_2$  Indication and Monitoring: Design, Working Principle, and Molecular Mobility. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article 2112379. <https://doi.org/10.1002/adfm.202112379>
- [8] Karim, W., Spreafico, C., Kleibert, A., Gobrecht, J., VandeVondele, J., Ekinici, Y., et al. (2017) Catalyst Support Effects on Hydrogen Spillover. *Nature*, **541**, 68-71. <https://doi.org/10.1038/nature20782>
- [9] Prins, R. (2012) Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chemical Reviews*, **112**, 2714-2738. <https://doi.org/10.1021/cr200346z>
- [10] Liu, D., Geng, Z., Han, A., Yu, P., Zhang, K., Liu, H., et al. (2024) Rational Regulation of Tungsten Oxides with Specific Exposed Facets for the Investigation of Morphology-Dependent Hydrogen Gasochromic Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **60**, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.108>
- [11] Girma, H.G., Lee, H.M., Kim, Y., Ryu, G., Jeon, S., Kim, J.Y., et al. (2023) Highly Sensitive and Wrappable Room Temperature Wireless Gasochromic and Chemiresistive Dual-Response  $\text{H}_2$  Sensors Using Spray Coating. *Nano Energy*,

- 
- 113**, Article 108551. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108551>
- [12] Yeasmin, R., Duy, L.T., Han, S., Park, C. and Seo, H. (2023) High Performing Chemochromic Hydrogen Gas Sensing Using PVP Encapsulated Pd: WO<sub>3</sub> Nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **394**, Article 134416. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134416>
- [13] Lee, J., Koo, H., Kim, S.Y., Kim, S.J. and Lee, W. (2021) Electrostatic Spray Deposition of Chemochromic WO<sub>3</sub>-Pd Sensor for Hydrogen Leakage Detection at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **327**, Article 128930. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128930>