

УДК 681.586.67

© И. И. Иванов, А. М. Баранов, В. А. Талипов, С. М. Миронов,  
И. В. Колесник, К. С. Напольский, 2021

## РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СЕНСОРОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ДОВЗРЫВООПАСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ $H_2$

Проведено исследование отклика термокаталитических сенсоров на водород с различными типами катализаторов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh, Pt+Pd) в диапазоне до взрывных концентраций. Получены температурные зависимости сенсорного отклика и проведен их анализ. Показано, что при циклировании напряжения питания мостовой схемы наблюдается гистерезис сенсорного отклика, который может объясняться частичным переходом оксидов металлов платиновой группы в металлическую фазу при температуре выше 500 °С и обратным окислением поверхности металлов при уменьшении температуры ниже 400 °С. Проведенные исследования свидетельствуют, что термокаталитические сенсоры с Ir- и Rh-катализаторами более предпочтительны для практического применения при детектировании водорода, т.к. их минимальная рабочая температура составляет 250 °С, и, следовательно, они не могут спровоцировать самопроизвольное возгорание водорода.

*Кл. сл.:* термокаталитический сенсор, обнаружение водорода, катализаторы платиновой группы, гистерезис отклика сенсора

### ВВЕДЕНИЕ

Предполагается, что в ближайшем будущем водородная энергетика будет играть роль, сравнимую с атомной или гидроэнергетикой [1]. При этом водород будет основным видом топлива в энергетике, промышленности и транспорте, постепенно вытеснив уголь, мазут, дизельное топливо, бензин и природный газ.

Драйвером развития водородных технологий является борьба с глобальным изменением климата, а также то, что запасы углеводородного топлива ограничены. Водород можно рассматривать как энергоноситель, который способен компенсировать недостатки возобновляемых источников энергии (например, солнечной и ветровой энергии) [2], связанные с их нестабильностью, и в то же время обеспечить дополнительную декарбонизацию экономики.

В настоящее время производится 65–70 млн тонн водорода в год. Предполагается, что в ближайшие десятилетия производство водорода будет увеличено во много раз. При этом предстоит создать целую индустрию водородной энергетики, включая его безуглеродное производство, хранение, транспортировку, а также систему безопасного использования водорода в энергетике, промышленности и транспорте.

Несмотря на экологическую привлекательность, водород является более опасным в обращении, чем природный газ. Предел воспламеняемости водорода в газовой смеси значительно шире, чем у углеводородов, и лежит в диапазоне от 4 до 75 об. % (для метана этот диапазон приблизительно составляет лишь 5–15 об. %). С учетом высокой проникающей способности водорода и отсутствия у него запаха, при работе с водородом следует быть чрезвычайно осторожным. Поэтому детектирование водорода в воздухе является актуальной задачей для предотвращения возникновения чрезвычайных ситуаций, связанных с его утечкой.

Для измерения концентрации водорода наиболее широко используются каталитические [3], электрохимические [4], полупроводниковые [5] и МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) сенсоры (диод Шоттки) и МДП-транзисторы [6–8].

В основе принципа действия термокаталитических сенсоров лежит изменение сопротивления платиновой проволоки, находящейся внутри чувствительного элемента, которое вызвано беспламенным окислением горючего газа на катализаторе, находящемся на поверхности чувствительного элемента. Изменение сопротивления пропорционально тепловому эффекту реакции окисления и, следовательно, концентрации горючего газа [9].

Термокаталитические сенсоры широко используются для измерения дозрывных концентраций водорода и других горючих газов и паров в воздухе.

Электрохимические сенсоры делятся на амперометрические и потенциометрические. Принцип действия амперометрических электрохимических сенсоров основан на протекании электрохимической реакции окисления растворенного в электролите водорода на поверхности электрода. Протекающий при этом электрический ток пропорционален концентрации анализируемого компонента. Потенциометрические сенсоры основаны на ионо-селективных рабочих электродах, которые дают селективный отклик на присутствие водорода в воздухе. Аналитическим сигналом в них является разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения. Электрохимические сенсоры наиболее часто используются в диапазоне малых концентраций водорода (ppm и ppb диапазоне) [4].

Принцип работы полупроводниковых сенсоров основан на изменении проводимости полупроводникового слоя при адсорбции водорода. Недостатком полупроводниковых сенсоров является их низкая селективность. Полупроводниковые сенсоры имеют отклик как к горючим, так и к негорючим газам. При помощи некоторых полупроводниковых сенсоров можно измерять концентрацию водорода в диапазоне до нескольких объемных процентов, но основная их область применения — это детектирование водорода в ppm диапазоне [10].

Принцип работы МДП-сенсоров в том, что молекулы  $H_2$  диссоциируют на атомы на палладиевом электроде и затем за счет диффузии достигают границы раздела  $Pd - SiO_2$ . На этой границе за счет поляризации атомов водорода образуется слой электрических диполей. Это приводит к изменению контактной разности потенциалов, что выражается в изменении вольт-фарадной характеристики. МДП-сенсоры достаточно редко используются для детектирования водорода в диапазоне дозрывных концентраций.

Все типы сенсоров имеют свои положительные и отрицательные стороны. В зависимости от сферы применения и поставленных задач выбирают тот или иной тип сенсора. С точки зрения предотвращения взрывоопасных ситуаций наиболее актуальным является диапазон измерения водорода от 0.1 об. % (нижний предел обнаружения водорода, установленный в разных странах) до 2 об. % (50% нижнего концентрационного предела распространения пламени). Для этого диапазона оптимальным является использование термокаталитических сенсоров, которые имеют малое время отклика, необходимую точность измерений (< 5% от измеряемой величины) и работают в широком

диапазоне температур. Дополнительные преимущества термокаталитических сенсоров по сравнению с другими сенсорами заключаются в их низкой стоимости, чувствительности только к горючим газам и парам, малом размере и весе.

Несмотря на то что термокаталитические сенсоры разрабатываются уже много десятилетий, для измерения водорода используются те же катализаторы, что для горючих газов и паров. Такой подход не является оптимальным решением. Поэтому целью данной работы было исследование отклика термокаталитических сенсоров на водород с различными типами катализаторов платиновой группы, получаемых из не содержащих хлора прекурсоров, в диапазоне дозрывных концентраций и определение их оптимальных режимов работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сенсоры водорода были изготовлены в компании ООО "НТЦ ИГД". Сенсор состоял из спирали, изготовленной из литого платинового микропровода в кварцевой изоляции. Толщина платинового микропровода составляла 10 мкм, толщина изоляции — 2 мкм. Кварцевая изоляция обеспечивает дополнительную защиту платины от внешнего воздействия при высоких температурах и тем самым стабилизирует ее параметры. Сопротивление полученной спирали при температуре 20 °C находилось в диапазоне 10–12 Ом. Температурный коэффициент сопротивления платинового микропровода составлял 0.0035 1/K.

Для изготовления рабочего сенсора платиновый микропровод на первом этапе покрывали пористым  $\gamma-Al_2O_3$ , который выступал в качестве носителя катализатора. На втором этапе  $\gamma-Al_2O_3$  пропитывали растворами, содержащими прекурсоры требуемого катализатора. Далее выполняли нагрев микропровода до температуры 700 °C, в результате чего происходило формирование кластеров каталитически активных металлов.

Исследованные в работе катализаторы состояли из металлов платиновой группы: платины, палладия, иридия и родия, а также, из смеси платины и палладия в соотношении 3:1.

В качестве исходных веществ были выбраны нехлоридные прекурсоры. Для нанесения катализаторов на пористый  $\gamma-Al_2O_3$  использовали водные растворы: для платины — 0.2 М  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ , для палладия — 0.6 М  $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ , для родия — 0.2 М  $H_3Rh(C_2O_4)_3$ , для иридия — 0.2 М  $H_3Ir(C_2O_4)_3$ . Сенсор с платина-палладиевым катализатором использовали в качестве образцосравнения, поскольку такой катализатор широко применяется в серийно изготавливаемых термока-

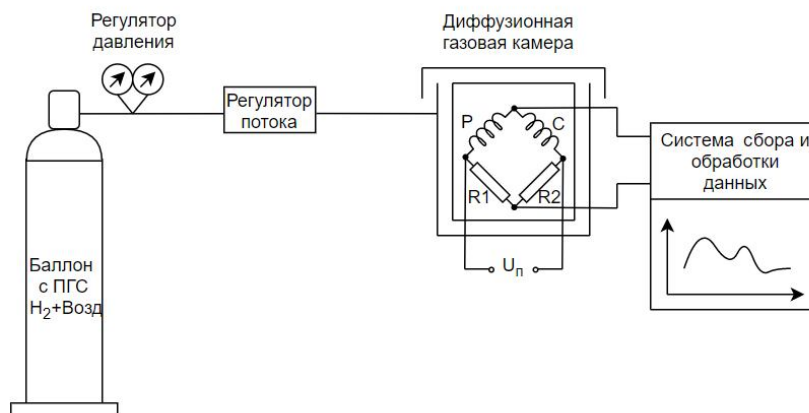


**Рис. 1.** Блок-схема измерительной установки.

P — рабочий чувствительный элемент, C — сравнительный чувствительный элемент, U<sub>п</sub> — напряжение питания мостовой схемы

талитических сенсорах для измерения концентрации углеводородов в воздухе (в частности, метана, пропана и др.). Платина-палладиевый катализатор был получен из водного раствора, содержащего 0.6 M PdCl<sub>2</sub> и 0.2 M H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Для измерения отклика сенсоров в зависимости от приложенного нагревающего напряжения была использована мостовая измерительная схема. Так как нам было важно сравнить и проанализировать форму получаемых зависимостей, мы использовали именно "отклик", который показывает абсолютные значения сигнала в "мВ" вместо стандартного "чувствительность", которая дает удельные значения в "мВ/об. %".

Блок-схема измерительной установки представлена на рис. 1. Рабочий (P) и сравнительный (C) чувствительные элементы располагались в одном плече, во втором плече стояли прецизионные резисторы (R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>) с номиналом 1 кОм. Измерительная схема позволяла подавать на мост напряжение (U<sub>п</sub>) в диапазоне от 0 до 4 В с шагом 50 мВ. Время сканирования напряжения от 0 до 4 В составляло 3960 с (24.75 с на 1 точку), что обеспечивало стабилизацию процессов окисления и температуры сенсоров при изменении напряжения. Так как оптимальные значения температур работы сенсора для детектирования водорода заранее были неизвестны, нами были проведены измерения значений отклика мостовой схемы от приложенного к мосту напряжения, или, более точно, от температуры микропровода при известных концентрациях водорода в воздухе.

Мостовая схема располагалась в камере, через которую прокачивали смесь воздуха с водородом.

Были использованы поверочные газовые смеси с концентрацией водорода в воздухе 0.96 и 2.06 об. %.

Измеряемой величиной являлось напряжение между плечами мостовой схемы, которое фактически и представляет собой сенсорный отклик (S) на горючий газ. Перед началом проведения измерений каждую пару сенсоров (рабочий – сравнительный) калибровали при нулевой концентрации водорода в воздухе. Полученную калибровочную зависимость  $S_0 = f(U_p)$  в дальнейшем учитывали при получении значений отклика к водороду  $S = f(U_p)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, а–д, представлены экспериментальные зависимости отклика термокаталитических сенсоров в водородсодержащей среде от приложенного к мостовой схеме напряжения питания для разных катализаторов. Увеличение напряжения на мосту U<sub>п</sub> от 0 до 4 В соответствует изменению температуры рабочего сенсора от 20 до 585 °C (рис. 2, е).

Из полученных зависимостей видно, что на начальном этапе нагрева отклик сенсоров растет, а затем выходит на практически постоянное значение. Такое поведение отклика от температуры является типичным для термокаталитических сенсоров и связано с наличием кинетического (на начальной стадии) и диффузионного (стадия выхода на постоянное значение) механизмов, ограничивающих скорость протекания реакции окисления водорода на катализаторе. В кинетическом режиме скорость реакции окисления водорода зависит от температуры,

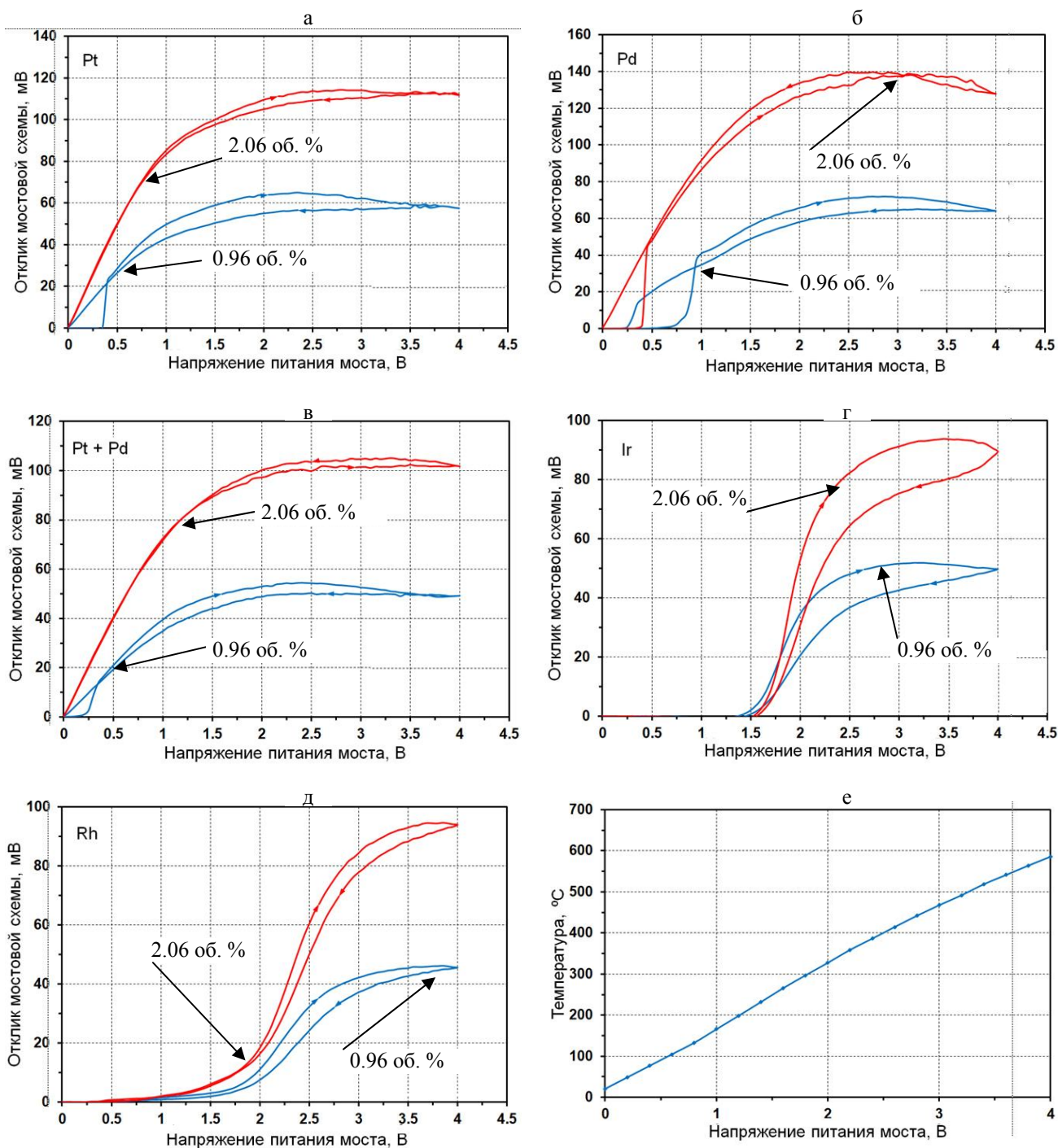


**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости сенсорного отклика от приложенного напряжения для концентрации водорода 0.96 об. % и 2.06 об. % для катализаторов. а — Pt, б — Pd, в — Pt + Pd, г — Ir, д — Rh; е — зависимость температуры платинового микропровода от приложенного напряжения

в то время как в диффузионном режиме — от скорости подвода вещества к катализатору.

Выход на значение  $0.9S_{\max}$  для всех сенсоров происходит в диапазоне 2.5–3 В, что соответствует температурному диапазону от 400 до 470 °С и сов-

падает с рабочим диапазоном термокatalитических сенсоров на метан [11].

Важно также отметить, что наблюдается гистерезис в отклике при нагреве и охлаждении сенсоров. В большинстве случаев сенсорный отклик

при нагревании сенсоров оказывается выше, чем при охлаждении. Исключение составляют сенсоры с палладиевым катализатором при концентрации водорода 2.06 об. %. Минимальный гистерезис наблюдается у сенсоров с платина-палладиевым катализатором, максимальный — у сенсоров с иридиевым катализатором.

Так как изменение напряжения на мосту, а следовательно, и температуры происходило достаточно медленно (после изменения напряжения на 50 мВ измерение отклика проводили спустя ~25 с), это позволяет исключить диффузионную природу гистерезиса, когда существенное снижение чувствительности при уменьшении нагревающего напряжения вызвано пониженной концентрацией водорода вблизи катализатора из-за диффузионных ограничений переноса газа [12]. А наблюдение гистерезиса на всех катализаторах, но разной степени выраженности, говорит о схожих причинах его возникновения при применении катализаторов платиновой группы.

Наиболее изученными и широко используемыми в каталитических сенсорах являются палладий-содержащие катализаторы (в виде чистого палладия или смеси палладия и платины).

Для подобных катализаторов наблюдаемый характер зависимости чувствительности от температуры наблюдался ранее и был объяснен частичным переходом  $\text{PdO}_x$  присутствующих на поверхности наночастиц в металлический палладий при температуре выше 500 °С и обратным окислением металлического палладия при уменьшении температуры ниже 400 °С [12–15].

Известно, что металлы палладиевой группы поразному взаимодействуют с кислородом [15]. При нагревании родий и иридий достаточно легко окисляются. Платина с кислородом практически

не взаимодействует. Оксид палладия легко восстанавливается водородом, в то время как металлический палладий окисляется на воздухе, начиная с 600 °С.

Такое поведение исследуемых металлов платиновой группы в реакции с кислородом в целом хорошо объясняет наблюдаемые различия в гистерезисе на экспериментальных зависимостях сенсорного отклика от температуры. Максимальный гистерезис наблюдается у Ir и Rh катализаторов, т.к. Ir и Rh легко окисляются (рис. 2, г, д). Катализатор на основе платины и палладия окисляется в меньшей степени, и на полученных зависимостях наблюдается значительно меньший гистерезис (рис. 2, а–в), чем в случае с Ir и Rh.

Кроме того, высокодисперсные частицы всех металлов платиновой группы приобретают высокую активность в качестве катализаторов реакций окисления, в том числе и водорода. Особенно это относится к палладию и платине, которые растворяют в себе значительные количества водорода в атомной форме [16] (особенно в случае с палладием, который растворяет 850 объемов водорода в 1 объеме Pd).

Хорошая растворимость водорода в платине и палладии объясняет различие в начале отклика каталитических сенсоров при увеличении температуры катализатора. Для катализаторов, содержащих Pt и Pd (рис. 2, а–в), отклик сенсоров начинается практически при комнатной температуре (при нулевом приложенном напряжении), что говорит о их высокой эффективности даже при низких температурах. А для катализаторов на основе Ir и Rh реакция окисления начинается при температуре 250 °С (приложенном напряжении приблизительно 1.5 В).

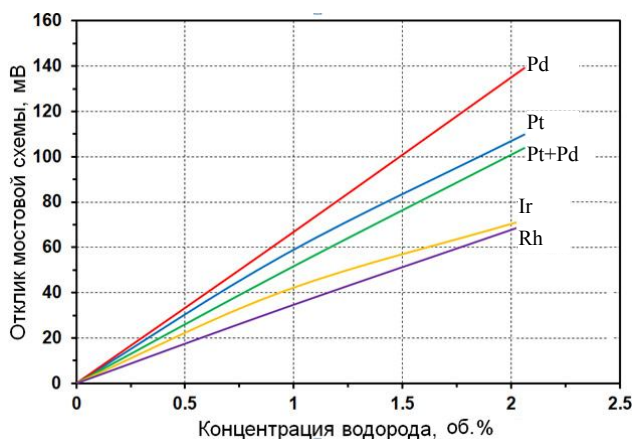
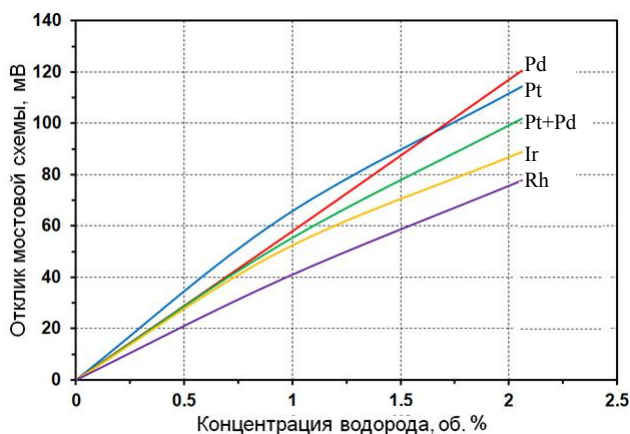


**Рис. 3.** Сенсорный отклик при концентрациях водорода 0, 0.96 и 2.06 об. % и напряжении питания 2.8 В для участка нагрева (а) и охлаждения (б)

Дополнительно объяснения требует поведение гистерезиса для палладий-содержащих катализаторов. В отличие от остальных катализаторов гистерезис у них зависит от концентрации водорода. При 0.96 об. % водорода сенсорный отклик при нагреве оказывается выше, чем при охлаждении (рис. 2, б, в), как и для всех остальных катализаторов. Однако при концентрации водорода 2.06 об. % зависимость отклика при нагреве идет уже ниже, чем при охлаждении (рис. 2, б, в). Такое поведение экспериментальных зависимостей требует дополнительных исследований и, возможно, связано с тем, что палладий лучше всех металлов платиновой группы поглощает водород.

При этом важно отметить, что высокая активность катализаторов, содержащих палладий и платину, при температурах, близких к комнатной, является, скорее, недостатком при практическом использовании их в термокаталитических сенсорах, т.к. провоцирует начало горения водорода уже при 20–25 °С.

По этой причине сенсоры с катализатором на основе Ir и Rh, у которых отклик на водород появляется при напряжении на мосту около 1.5 В (рис. 2, г, д), а по чувствительности сравнимы с сенсорами на основе катализаторов, содержащих палладий и платину, являются более предпочтительными для практического применения.

Увеличение концентрации водорода приводит к практически пропорциональному отклику для всех сенсоров в исследуемом диапазоне концентраций водорода (рис. 3). Это говорит о линейности отклика сенсоров в диапазоне дозрывных концентраций водорода в воздухе, в частности для сенсоров с Pd, Pd + Pt и Rh катализаторами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено исследование отклика термокаталитических сенсоров на водород с различными типами катализаторов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh, Pt+Pd) в диапазоне дозрывных концентраций. Показано, что наблюдаемый гистерезис в измерениях сенсорного отклика при циклировании напряжения питания может быть объяснен частичным переходом оксидов металлов платиновой группы в металлическую фазу при температуре выше 500 °С и обратным окислением поверхности металлов при уменьшении температуры ниже 400 °С.

На основе проведенных исследований сделан вывод, что сенсоры с катализаторами на основе Ir и Rh являются более предпочтительными для практического применения, поскольку реакция окисления водорода начинается при температуре выше 250 °С. При использовании катализаторов

на основе Pd и Pt реакция окисления водорода начинается при температурах, близких к комнатной. Поэтому эти катализаторы могут инициировать возгорание водорода. При этом важно отметить, что для всех типов катализаторов оптимальной рабочей температурой является температура выше 400 °С, где чувствительность не зависит от напряжения питания и лежит в диапазоне 40–60 мВ/об. %.

Полученные результаты имеют важное значение для разработки и оптимизации параметров термокаталитических сенсоров водорода и позволяют расширить диапазон их практического применения на новые перспективные области. Небольшой размер наряду с низким энергопотреблением позволяют использовать термокаталитические сенсоры в беспроводных сенсорных сетях и приложениях "Интернет вещей" [17], в частности для работы в режиме реального времени [18] и онлайн-контроля трубопроводов [19].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furat D., Martin A., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy. An overview // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, is. 7. P. 3847–3869.
2. Титаренко О.Н., Симонов И.В. Комбинированная электроэнергетическая система на основе возобновляемой и водородной энергетики // *Энергетические установки и технологии*. 2019. Т. 5, № 4. С. 90–95.
3. Ivanov I., Baranov A., Akbari S., Mironov S., Karpova E. Methodology for estimating potential explosion hazard of hydrocarbon with hydrogen mixtures without identifying gas composition // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 293. P. 273–280.
4. Добровольский Ю.А., Леонова Л.С., Укше А.Е., Левченко А.В., Баранов А.М., Васильев А.А. Портативные сенсоры для анализа водорода // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 1, № 6. С. 120–127.
5. Vasiliev A.A., Lipilin A.S., Lagutin A.S., Pisliakov A.V., Zaretskiy N.P., Samotaev N.N., Sokolov A.V. Gas sensors based on MEMS structures made of ceramic  $ZrO_2/Y_2O_3$  material // *Proceedings of SPIE*. 2011. Vol. 8066. Id. 80660N.
6. Подлепецкий Б.И., Никифорова М.Ю. Влияние температуры МДП-транзисторных чувствительных элементов на характеристики датчиков водорода // *Датчики и системы*. 2015. № 7. С. 3–7.
7. Именков А.Н., Гребенищикова Е.А., Шутаев В.А., Осипенников А.М., Яковлев Ю.П. Оптоэлектронный датчик водорода на основе структуры Pd/n-InP // *Датчики и системы*. 2017. № 5. С. 15–19.
8. Podlepetsky B., Samotaev N., Kovalenko A. Responses' parameters of hydrogen sensors based on MISFET with Pd (Ag)- $Ta_2O_5-SiO_2-Si$  structure // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 290. P. 698–705.
9. Карпов Е.Ф., Басовский Б.И. Контроль проветривания и дегазации в угольных шахтах: Справочное пособие. М.: Недра, 1994. 336 с.

10. *Iwan D., Ferry A., Ardy N., Christoph L.* High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors — current limitations and strategies for their mitigation // *ACS Sensors*. 2020. Vol. 5. P. 3306–3327.
11. *Somov A., Karelin A., Baranov A., Mironov S.* Estimation of a gas mixture explosion risk by measuring the oxidation heat within a catalytic sensor // *IEEE transactions on industrial electronics*. 2017. Vol. 64. P. 9691–9698.
12. *Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V., Garshhev A.V., Skryabina O.V., Mironov S.M., Baranchikov A.E., Karpov E.E., Napolskii K.S.* Microhotplate catalytic sensors based on anodic alumina: operando study of methane sensitivity hysteresis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. Vol. 330. Id. 129307. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129307
13. *Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B., Kresse G., Klein C., Schmid M., Varga P.* Growth and decay of the Pd (111)-Pd<sub>5</sub>O<sub>4</sub> surface oxide: pressure-dependent kinetics and structural aspects // *Surf. Sci*. 2006. Vol. 600, is. 1. P. 205–218. DOI: 10.1016/j.susc.2005.09.052
14. *Persson K., Jansson K., Jaras S.G.* Characterisation and microstructure of Pd and bimetallic Pd-Pt catalysts during methane oxidation // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 245, is. 2. P. 401–414. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.10.029
15. *Оленин С.С., Фадеев Г.Н.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1979. 385 с.
16. *Baran S.V., Branitsky G.A., Ivanovskaya M.I.* Thermocatalytic sensors with Pd-Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1993. Vol. 13, is. 1-3. P. 244–247. DOI: 10.1016/0925-4005(93)85372-H
17. *Spirjakin D., Baranov A., Somov A., Sleptsov V.* Investigation of heating profiles and optimization of power consumption of gas sensors for wireless sensor networks // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016. Vol. 27. P. 247–253. DOI: 10.1016/j.sna.2016.05.049
18. *Brunelli D., Rossi M.* Enhancing lifetime of WSN for natural gas leakages detection // *Microelectronics Journal*. 2014. Vol. 45, is. 12. P. 1665–1670. DOI: 10.1016/j.mejo.2014.08.006
19. *Meribout M.* A wireless sensor network-based infrastructure for real-time and online pipeline inspection // *IEEE Sensors Journal*. 2011. Vol. 11, is. 11. P. 2966–2972. DOI: 10.1109/JSEN.2011.2155054

**Московский авиационный институт** (Иванов И.И., Баранов А.М.)

**Научно-технический центр измерительных газочувствительных датчиков им. Е.Ф. Карпова, Люберцы** (Талипов В.А., Миронов С.М.)

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова** (Колесник И.В., Нapolский К.С.)

Контакты: *Иванов Иван Иванович*,  
I.Ivan1993@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 05.05.2021

## DEVELOPMENT OF EFFECTIVE SENSORS FOR DETECTING PRE-EXPLOSIVE H<sub>2</sub> CONCENTRATIONS

**I. I. Ivanov<sup>1</sup>, A. M. Baranov<sup>1</sup>, V. A. Talipov<sup>2</sup>,  
S. M. Mironov<sup>2</sup>, I. V. Kolesnik<sup>3</sup>, K. S. Napolskii<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Moscow Aviation Institute, Moscow; Russia*

<sup>2</sup>*Scientific and Technical Center for Measuring Gas Sensing Sensors  
named after E.F. Karpov, Lyubertsy; Moscow region, Russia*

<sup>3</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

We studied the response of catalytic sensors to hydrogen with various types of platinum-group catalysts (Pt, Pd, Ir, Rh, Pt+Pd) in the pre-explosive concentration range. Temperature dependences of sensory response are analysed. Dependences of the sensory response on the applied voltage demonstrates hysteresis behavior that can be explained by the partial transition of the oxides of the platinum group metals into the metallic phase at temperatures above 500 °C and the reverse oxidation of metals if temperature is below 400 °C. Catalytic sensors with Ir and Rh catalysts are more preferable for practical use in the detection of hydrogen.

**Keywords:** catalytic sensor, hydrogen detection, platinum-group catalysts, sensor response hysteresis

### INTRODUCTION

It is assumed that in the near future, hydrogen energy will play a role comparable to nuclear or hydropower [1]. Moreover, hydrogen will be the main fuel in energy production, industry manufacturing and transportation, gradually replacing coal, fuel oil, diesel fuel, gasoline and natural gas.

The driver of the development of hydrogen technologies is the fight against global climate change, as well as the fact that the reserves of hydrocarbon fuels are limited. Hydrogen can be considered as an energy carrier that can compensate for the disadvantages of renewable energy sources (for example, solar and wind energy) [2] related with their instability, and at the same time provide additional decarbonization of the economy.

Currently, 65–70 million tons of hydrogen are produced per year. It is assumed that in the coming decades, the production of hydrogen will increase massively. At the same time, it is necessary to create an entire industry of hydrogen energy, including its carbon-free production, storage, transportation, as well as a system for the safe use of hydrogen in energy industry, manufacturing and transportation.

Despite its environmental appeal, hydrogen is more hazardous to handle than natural gas. The flammability limit of hydrogen in a gas-air mixture is much wider than that of hydrocarbons, and lies in the range from 4 to 75 % vol. (for methane, this range is approximately only 5–15 % vol.). Given the high penetrating power of hydrogen and its odorless nature, you should be extremely careful when working with hydrogen. Therefore, the detection of hydrogen in air

is an urgent task to prevent emergencies associated with its leakage.

To measure hydrogen concentration, the most widely used are catalytic [3], electrochemical [4], semiconductor [5] and MIS (metal-insulator-semiconductor) sensors (Schottky diode) and MIS-transistors [6–8].

The principle of operation of thermocatalytic sensors is based on a change in the resistance of a platinum wire inside the sensing element, which is caused by the flameless oxidation of a combustible gas on a catalyst located on the surface of the sensing element. The change in resistance is proportional to the thermal effect of the oxidation reaction and, consequently, the concentration of the combustible gas [9]. Thermocatalytic sensors are widely used to measure pre-explosive concentrations of hydrogen and other combustible gases and vapors in the air.

Electrochemical sensors break down into amperometric and potentiometric. The principle of operation of amperometric electrochemical sensors is based on the occurrence of an electrochemical reaction of oxidation of hydrogen, dissolved in an electrolyte, on the electrode surface. The flowing electric current is proportional to the concentration of the analyzed component. Potentiometric sensors are based on ion-selective working electrodes that selectively respond to the presence of hydrogen in the air. The analytical signal in them is the potential difference between the working electrode and the reference electrode. Electrochemical sensors are most often used in the range of low hydrogen concentrations (ppm and ppb ranges) [4].

The principle of operation of semiconductor sensors is based on a change in the conductivity of a semiconductor layer during hydrogen adsorption.

The disadvantage of semiconductor sensors is their low selectivity. Semiconductor sensors respond to both combustible and non-combustible gases. With the help of some semiconductor sensors, it is possible to measure the hydrogen concentration in the range of up to several volume percent, but their main field of application is the detection of hydrogen in the ppm range [10].

The principle of operation of MIS sensors is that  $H_2$  molecules dissociate into atoms at a palladium electrode and then, due to diffusion, reach the Pd –  $SiO_2$  interface. On this border due to the polarization of hydrogen atoms, a layer of electric dipoles is formed. This leads to a change in the contact potential difference, which is expressed in a change in the capacitance-voltage characteristic. MIS sensors are rarely used to detect hydrogen in the pre-explosive concentration range.

All types of sensors have their positive and negative sides. Depending on the scope of application and the tasks set, one or another type of sensor is being selected. From the point of view of preventing explosive situations, the most relevant is the measurement range of hydrogen from 0.1 % vol. (the lower limit of detection of hydrogen, established in different countries) up to 2 % vol. (50% of the lower concentration limit of flame propagation. For this range, it is optimal to use thermocatalytic sensors with a short response time, the required measurement accuracy (<5% of the measured value) and operating over a wide temperature range. Additional advantages of thermocatalytic sensors in comparison with other sensors are their low cost, sensitivity only to combustible gases and vapors, small size and weight.

Despite the fact that thermocatalytic sensors have been developed for many decades, the same catalysts are used to measure hydrogen as for combustible gases and vapors. This approach is not the optimal solution. Therefore, the purpose of this work was to study the response of thermocatalytic sensors to hydrogen with various types of platinum-group catalysts ob-

tained from chlorine-free precursors in the pre-explosive concentration range and to determine their optimal operating modes.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

Hydrogen sensors were manufactured by STC IGD LLC/HTI ИГД. The sensor consisted of a coil made of a cast platinum microwire with quartz insulation. The thickness of the platinum microwire was 10  $\mu m$ , and the thickness of the insulation was 2  $\mu m$ . Quartz insulation provides additional protection of platinum from external influences at high temperatures and thereby stabilizes its parameters. The resistance of the resulting coil at a temperature of 20 °C was in the range of 10–12  $\Omega$ . The temperature coefficient of resistance of the platinum micro-wire was 0.0035 1 / K.

To fabricate a working sensor, at the first stage the platinum microwire was coated with porous  $\gamma-Al_2O_3$ , which acted as a catalyst carrier. At the second stage,  $\gamma-Al_2O_3$  was impregnated with solutions containing precursors of the required catalyst. Next, the microwire was heated to a temperature of 700 °C, resulting in the formation of clusters of catalytically active metals.

The catalysts studied in this work consisted of platinum group metals: platinum, palladium, iridium and rhodium, as well as a mixture of platinum and palladium in a ratio of 3: 1.

Non-chloride precursors were selected as starting materials. For the deposition of catalysts on porous  $\gamma-Al_2O_3$ , aqueous solutions were used: for platinum — 0.2 M  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ , for palladium — 0.6 M  $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ , for rhodium — 0.2 M  $H_3Rh(C_2O_4)_3$ , for iridium — 0.2 M  $H_3Ir(C_2O_4)_3$ . A sensor with a platinum-palladium catalyst was used as a reference sample, since such a catalyst is widely used in commercially available thermocatalytic sensors for measuring the concentration of hydrocarbons in the air (in particular, methane, propane, etc.). The platinum-palladium catalyst was obtained from an aqueous solution containing 0.6 M  $PdCl_2$  and 0.2 M  $H_2PtCl_6$ .

**Fig. 1.** Block diagram of the measuring installation.

P — working sensitive element, C — reference sensitive element,  
 $U_n$  — supply voltage of the bridge circuit

A bridge connection was used to measure the response of the sensors as a function of the applied heating voltage. Since it was important for us to compare and analyze the shape of the obtained dependences, we used the response, which shows the absolute signal values in mV instead of the standard sensitivity,

which gives specific values in mV / % vol..

The block diagram of the measuring setup is shown in Fig. 1. Working (P) and reference (C) sensing elements were located in one arm, in the second arm there were precision resistors ( $R_1$  and  $R_2$ ) with a nominal value of 1 k $\Omega$ . The measuring circuit made

it possible to apply voltage ( $U_n$ ) to the bridge in the range from 0 to 4 V with an interval of 50 mV. The scan time of voltage from 0 to 4 V was 3960 s (24.75 s per point), which ensured the stabilization of the oxidation processes and the temperature of the sensors when the voltage was changed. Since the optimal operating temperatures of the sensor for detecting hydrogen were not known in advance, we measured the response values of the bridge circuit to the voltage applied to the bridge, or more precisely to the temperature of the microwire at known concentrations of hydrogen in air.

The bridge connection was located in a chamber through which a mixture of air with hydrogen was pumped. Calibration gas mixtures with a hydrogen concentration in air of 0.96 and 2.06 % were used.

The measured value was the voltage between the arms of the bridge circuit, which in fact is the sensory response ( $S$ ) for combustible gas. Before the start of measurements, each pair of sensors (working–reference) was calibrated at zero hydrogen concentration in air. The obtained calibration dependence  $S_0 = f(U_n)$  was further taken into account when obtaining the values of the response to hydrogen  $S = f(U_n)$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 2, а–д, the experimental dependences of the response of thermocatalytic sensors in a hydrogen-containing medium on the supply voltage applied to the bridge circuit are presented for different catalysts. An increase in the voltage within the bridge  $U_n$  from 0 to 4 V corresponds to a change in the temperature of the working sensor from 20 to 585 °C (Fig. 2, e).

It can be seen from the obtained dependences that at the initial stage of heating, the response of the sensors increases, and then goes to an almost constant value. This behavior of the temperature response is typical of thermocatalytic sensors and is associated with the presence of kinetic (at the initial stage) and diffusion (the stage of reaching a constant value) mechanisms that limit the rate of the hydrogen oxidation reaction to the catalyst. In the kinetic mode, the rate of the hydrogen oxidation reaction depends on the tem-

perature, while in the diffusion mode it depends on the rate at which the substance is supplied to the catalyst.

Achievement of 0.9 $S_{\max}$  value for all sensors occurs in the range of 2.5–3 V, which corresponds to the temperature range from 400 to 470 °C and coincides with the operating range of thermocatalytic sensors for methane [11].

It is also important to note that there is a hysteresis in the response when the sensors are heated and cooled. In most cases, the sensory response is higher when the sensors are heated than when they are cooled. The exception is sensors with a palladium catalyst at a hydrogen concentration of 2.06 % vol. The minimum hysteresis is observed for sensors with a platinum-palladium catalyst, the maximum — for sensors with an iridium catalyst.

Since the change in the voltage within the bridge, and therefore the temperature, occurred rather slowly (after changing the voltage by 50 mV, the response was measured ~ 25 s later), this makes it possible to exclude the diffusion nature of hysteresis, when a significant decrease in sensitivity with a decrease in the heating voltage is caused by a low hydrogen concentration near the catalyst due to diffusion restrictions on gas transfer [12]. And the observation of hysteresis on all catalysts, but of varying severity, indicates similar reasons for its occurrence when using catalysts of the platinum group.

The most studied and widely used catalytic sensors are palladium-containing catalysts (in the form of pure palladium or a mixture of palladium and platinum).

For such catalysts, the observed character of the dependence of the sensitivity on temperature was observed earlier and was explained by the partial transition of  $PdO_x$ , present on the surface of nanoparticles, to metallic palladium at temperatures above 500 °C and reverse oxidation of metallic palladium with a decrease in temperature below 400 °C [12–15].

It is known that metals of the palladium group interact in different ways with oxygen [15]. When heated, rhodium and iridium oxidize quite easily. Platinum practically does not interact with oxygen. Palladium oxide is easily reduced with hydrogen, while palladium metal is oxidized in air, starting at 600 °C.

**Fig. 2.** Experimental dependences of the sensory response to the applied voltage for a hydrogen concentration of 0.96 and 2.06 % vol. for catalysts.

а — Pt, б — Pd, в — Pt + Pd, г — Ir, д — Rh; е — temperature dependence of platinum microwire on applied voltage

**Fig. 3.** Sensory response at hydrogen concentrations of 0, 0.96 and 2.06 % vol. and supply voltage 2.8 V for heating section (а) and cooling section (б)

This behavior of the studied platinum group metals in reaction with oxygen as a whole explains well the observed differences in hysteresis in the experimental dependences of the sensory temperature response. The maximum hysteresis is observed for Ir and Rh catalysts, because Ir and Rh are easily oxidized (Fig. 2, г, д). Platinum and palladium based catalyst oxidizes to a lesser extent, and the obtained dependences exhibit a significantly lower hysteresis (Fig. 2, а–в) than in the case of Ir and Rh.

In addition, highly dispersed particles of all platinum group metals acquire high activity as catalysts for oxidation reactions, including hydrogen. This is especially true of palladium and platinum, which dissolve significant amounts of hydrogen in atomic form [16] (especially in the case of palladium, which dissolves 850 volumes of hydrogen in 1 volume of Pd).

The good solubility of hydrogen in platinum and palladium explains the difference in the onset of the response of catalytic sensors when increasing catalyst temperature. For catalysts containing Pt and Pd (Fig. 2, а–в), the response of the sensors begins almost at room temperature (at zero applied voltage), which indicates their high efficiency even at low temperatures. And for catalysts based on Ir and Rh, the oxidation reaction starts at a temperature of 250 °C (applied voltage approximately 1.5 V).

An additional explanation is required for the behavior of hysteresis for palladium-containing catalysts. Unlike other catalysts, their hysteresis depends on the hydrogen concentration. For 0.96 % vol. hydrogen, the sensory response to heating turns out to be higher than to cooling (Fig. 2, б, в), as for all other catalysts. However, for 2.06 % vol. hydrogen concentration dependence of the response to heating is already lower than to cooling (Fig. 2, б, в). This behavior of experimental dependences requires additional research and, possibly, is related to the fact that palladium absorbs hydrogen better than all platinum group metals.

It is important to note that the high activity of catalysts containing palladium and platinum at temperatures close to room temperature is, rather, a disadvantage in terms of their practical use in thermocatalytic sensors, because provokes the beginning of hydrogen combustion already at 20–25 °C.

For this reason, sensors with a catalyst based on Ir and Rh, which start responding to hydrogen at a bridge voltage of about 1.5 V (Fig. г, д), and the sensitivity is comparable to sensors based on catalysts containing palladium and platinum, are more preferable for practical use.

An increase in the hydrogen concentration leads to an almost proportional response for all sensors in the studied range of hydrogen concentrations (Fig. 3). This indicates the linearity of the sensor response in

the range of pre-explosive concentrations of hydrogen in air, in particular, for sensors with Pd, Pd + Pt and Rh catalysts.

## CONCLUSION

We studied the response of thermocatalytic sensors to hydrogen with various types of platinum-group catalysts (Pt, Pd, Ir, Rh, Pt + Pd) in the pre-explosive concentration range. It has been shown that the observed hysteresis in measurements of the sensory response, when cycling the supply voltage, can be explained by the partial transition of the oxides of the platinum group metals into the metal phase at temperatures above 500 °C and the reverse oxidation of the metal surface if temperature is below 400 °C.

Based on the studies carried out, it was concluded that sensors with catalysts based on Ir and Rh are more preferable for practical use, since the hydrogen oxidation reaction begins at temperatures above 250 °C. When using catalysts based on Pd and Pt, the hydrogen oxidation reaction begins at temperatures close to room temperature. Therefore, these catalysts can initiate the combustion of hydrogen. It is important to note that for all types of catalysts, the optimum operating temperature is a temperature above 400 °C: the sensitivity does not depend on the supply voltage and is in the range of 40–60 mV / % vol.

The results obtained are important for the development and optimization of the parameters of thermocatalytic hydrogen sensors and make it possible to expand the range of their practical application to new promising areas. Small size coupled with low power consumption allows thermocatalytic sensors to be used in wireless sensor networks and IOT applications [17], in particular for real-time operation [18] and on-line monitoring of pipelines [19].

## REFERENCES

1. Furat D., Martin A., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy. An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, is. 7, pp. 3847–3869.
2. Titarenko O.N., Simonov I.V. [Combined electricity system based on renewable and hydrogen energy]. *Energeticheskie ustanovki i tekhnologii* [Power plants and technologies], 2019, vol. 5, no. 4, pp. 90–95. (In Russ.).
3. Ivanov I., Baranov A., Akbari S., Mironov S., Karpova E. Methodology for estimating potential explosion hazard of hydrocarbon with hydrogen mixtures without identifying gas composition. *Sensors and Actuators B, Chemical*, 2019, vol. 293, pp. 273–280.
4. Dobrovol'skij Yu.A., Leonova L.S., Ukshe A.E., Levchenko A.V., Baranov A.M., Vasil'ev A.A. [Portable sensors for hydrogen analysis]. *Rossiyskij himicheskij zhurnal*

- [Russian chemical journal], 2006, vol. L, no. 6, pp. 120–127. (In Russ.).
5. Vasiliev A.A., Lipilin A.S., Lagutin A.S., Pislakov A.V., Zaretskiy N.P., Samotaev N.N., Sokolov A.V. Gas sensors based on MEMS structures made of ceramic  $ZrO_2/Y_2O_3$  material. *Proceedings of SPIE*, 2011, vol. 8066, id 80660N.
  6. Podlepeckij B.I., Nikiforova M.Yu. [Influence of the temperature of MIS-transistor sensitive elements on the characteristics of hydrogen sensors]. *Datchiki i sistemy* [Sensors and systems], 2015, no. 7, pp. 3–7. (In Russ.).
  7. Imenkov A.N., Grebenshchikova E.A., Shutaev V.A., Ospennikov A.M., Yakovlev Yu.P. [Optoelectronic hydrogen sensor based upon Pd/n-InP structure]. *Datchiki i sistemy* [Sensors and systems], 2017, no. 5, pp. 15–19. (In Russ.).
  8. Podlepetsky B., Samotaev N., Kovalenko A. Responses' parameters of hydrogen sensors based on MISFET with Pd (Ag)- $Ta_2O_5$ - $SiO_2$ -Si structure. *Sensors and Actuators B, Chemical*, 2019, vol. 290, pp. 698–705.
  9. Karpov E.F., Basovskij B.I. *Kontrol' provetrivaniya i degazacii v ugol'nyh shahtah: Spravochnoe posobie* [Control of ventilation and degassing in coal mines: A reference guide], Moscow, Nedra Publ., 1994. 336 p. (In Russ.).
  10. Iwan D., Ferry A., Ardy N., Christoph L. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors — current limitations and strategies for their mitigation. *ACS Sensors*, 2020, vol. 5, pp. 3306–3327.
  11. Somov A., Karelin A., Baranov A., Mironov S. Estimation of a gas mixture explosion risk by measuring the oxidation heat within a catalytic sensor. *IEEE transactions on industrial electronics*, 2017, vol. 64, pp. 9691–9698.
  12. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V., Garshchik A.V., Skryabina O.V., Mironov S.M., Baranchikov A.E., Karpov E.E., Napolskii K.S. Microhotplate catalytic sensors based on anodic alumina: operando study of methane sensitivity hysteresis. *Sensors and Actuators B, Chemical*, 2021, vol. 330, id. 129307. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129307
  13. Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B., Kresse G., Klein C., Schmid M., Varga P. Growth and decay of the Pd (111)-Pd<sub>5</sub>O<sub>4</sub> surface oxide: pressure-dependent kinetics and structural aspects. *Surf. Sci*, 2006, vol. 600, is. 1, pp. 205–218. DOI: 10.1016/j.susc.2005.09.052
  14. Persson K., Jansson K., Jaras S.G. Characterisation and microstructure of Pd and bimetallic Pd-Pt catalysts during methane oxidation. *Journal of Catalysis*, 2007, vol. 245, is. 2, pp. 401–414. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.10.029
  15. Olenin S.S., Fadeev G.N. *Neorganicheskaya himiya* [Inorganic chemistry], Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1979. 385 p.
  16. Baran S.V., Branitsky G.A., Ivanovskaya M.I. Thermocatalytic sensors with Pd-Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Sensors and Actuators B, Chemical*, 1993, vol. 13, is. 1-3, pp. 244–247. DOI: 10.1016/0925-4005(93)85372-H
  17. Spirjakin D., Baranov A., Somov A., Sleptsov V. Investigation of heating profiles and optimization of power consumption of gas sensors for wireless sensor networks. *Sensors and Actuators A, Physical*, 2016, vol. 27, pp. 247–253. DOI: 10.1016/j.sna.2016.05.049
  18. Brunelli D., Rossi M. Enhancing lifetime of WSN for natural gas leakages detection. *Microelectronics Journal*, 2014, vol. 45, is. 12, pp. 1665–1670. DOI: 10.1016/j.mejo.2014.08.006
  19. Meribout M. A wireless sensor network-based infrastructure for real-time and online pipeline inspection. *IEEE Sensors Journal*, 2011, vol. 11, is. 11, pp. 2966–2972. DOI: 10.1109/JSEN.2011.2155054

Contacts: Ivanov Ivan Ivanovitch,  
I.Ivan1993@yandex.ru

Article received by the editorial office on 05.05.2021