

УДК 53.087.92

© И. И. Иванов, А. М. Баранов, А. Н. Лямин, С. М. Миронов, 2022

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ВОДОРОДА

Впервые показана высокая селективность термокаталитических сенсоров водорода к другим углеводородам (метану, пропану, гексану, бутану, этану и этилену) при рабочей температуре менее 70 °С. В качестве измерительной схемы использовались схема делителя напряжения и мостовая измерительная схема. Показано, что селективность сенсоров водорода зависит от температуры чувствительного элемента термокаталитического сенсора. Исследования селективности сенсоров водорода проведены в диапазоне температур 66–130 °С. Было показано, что сенсоры имеют высокую чувствительность, порядка 30 мВ/%, и низкую потребляемую мощность, порядка 8.6 мВт. Показано, что максимальные значения селективности и чувствительности имеют место при использовании мостовой измерительной схемы. Полученные результаты могут быть использованы для разработки газоанализаторов водорода.

Кл. сл.: термокаталитический сенсор водорода, низкотемпературные измерения, селективность, чувствительность, потребляемая мощность

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений в гонке экологически приемлемых энергетических технологий стало стремление к дальнейшей декарбонизации атмосферы. В этих целях осуществляется сокращение потребления мазута, нефти и угля с временной заменой их экологически более чистым природным газом. В перспективе борьба за эффективные источники энергии и декарбонизацию атмосферы неизбежно приведет к развитию водородной энергетики, которая позволит выполнять функцию балансировки нагрузки энергосетей в условиях имеющей место нестабильности ее генерации с использованием возобновляемых источников энергии.

Преимущество водорода состоит в том, что водород — идеальный источник энергии и экологически приемлемое топливо. Теплота его сгорания (1.17 ГДж/кг) почти в три раза выше, чем у нефти, и в четыре раза больше, чем у каменного угля или природного газа. К 2030 г. можно ожидать рост его годового спроса до 100–114 млн тонн [1].

Вместе с тем на пути экологически приемлемого использования водорода на электростанциях, в двигателях автомобилей и других транспортных средствах существуют достаточно высокие "барьеры", ограничивающие данное направление.

Хотя водород встречается в природных залежах (например, угля), практически весь используемый сегодня водород производится только промышленным способом и используется, что очень важ-

но, в местах его производства (для нужд нефтепереработки, химической промышленности и металлургии). Для целей энергетики и транспорта необходимо, кроме самого производства, обеспечить его транспортировку, хранение и безопасное сжигание.

При этом, с учетом высокой горючести водорода, важное значение имеет обеспечение безопасности людей и имущества везде, где мы будем сталкиваться с водородом. Сенсоры водорода необходимы для соблюдения правил техники безопасности и обеспечения плавного и безопасного внедрения водорода в качестве альтернативного источника энергии. Это требует разработки перспективных сенсоров водорода с использованием новых материалов, дизайна, сенсорных принципов и методик измерения в зависимости от текущих требований и новых областей применений водорода. Поэтому в последние годы появилось большое число статей и обзоров по различным аспектам сенсоров водорода [2–7].

Многие группы работают над миниатюризацией термокаталитических сенсоров. Но миниатюризация не решает принципиальных проблем каталитических сенсоров, в частности высокой температуры измерения [8]. Другие группы работают над уменьшением потребляемой мощности за счет применения микроэлектромеханических систем (МЭМС) и уменьшения температуры [9].

Ведутся работы по разработке новых катализаторов [10].

Наиболее распространенной задачей в области газового анализа является контроль содержания водорода в различных процессах в металлургии, химической промышленности и медицине. Кроме того, в качестве топлива рассматриваются также смеси метана с водородом, т.к. они обеспечивают низкие выбросы NO_x [11].

С точки зрения предотвращения взрывоопасных ситуаций при сжигании водорода, наиболее актуальный диапазон измерения концентрации водорода в воздухе лежит 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 в газоанализаторах водорода термокаталитических сенсоров. Дополнительные их преимущества, по сравнению с другими видами сенсоров, заключаются в быстром отклике, низкой стоимости, малом размере и весе.

В то же время основными недостатками термокаталитических сенсоров являются:

- низкая селективность (кроме водорода сенсоры будут реагировать и на другие горючие газы и пары), которая осложняет их использование;
- высокое энергопотребление (это связано с необходимостью нагрева сенсоров до рабочей температуры порядка 400 °С) ограничивает их использование в автономных газоанализаторах;
- деградация катализатора за счет воздействия каталитических ядов (например, сероводорода) и карбонизации его поверхности.

Применительно к водородным термокаталитическим сенсорам в дополнение к вышесказанному необходимо учитывать высокую текучесть и взрывоопасность водорода. Это требует обеспечения специфической взрывозащиты водородных сенсоров [12]. А с другой стороны, использование чистого водорода однозначно уменьшает деградацию катализатора сенсора ввиду отсутствия отравляющих компонентов.

Как уже было показано в предыдущих работах, катализаторы термокаталитических сенсоров ведут себя по-разному в случаях углеводородов и водорода. В частности, температура начала "горения" водорода и углеводородов сильно различается [10, 13]. При этом общим является то, что на первоначальном участке имеет место сильная зависимость отклика сенсора от температуры, а в дальнейшем отклик термокаталитического сенсора

выходит на постоянное значение. Поэтому термокаталитические сенсоры работают именно в этом диапазоне температур.

Необходимо отметить, что, хотя мощность термокаталитических сенсоров удалось снизить до значений менее 10 мВт за счет МЭМС-дизайна, их рабочая температура все еще выше 200 °С [14].

С точки зрения применимости сенсоров водорода основными проблемами термокаталитических сенсоров являются низкая селективность и высокая рабочая температура чувствительного элемента и, как следствие, высокое энергопотребление и повышенная взрывоопасность (в частности, экзотермическая реакция каталитического окисления водорода рассматривается в "Стандартах..." как возможный источник воспламенения [15]). Поэтому целью данной работы была разработка селективных, низкотемпературных и малопотребляющих термокаталитических сенсоров водорода с рабочим диапазоном температур вблизи комнатных.

Авторы уже проводили анализ методик низкотемпературных измерений [16]. В данной работе мы уделили особое внимание селективности водородных сенсоров при температуре измерения меньше 100 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термокаталитические сенсоры водорода являются пеллисторами и были изготовлены в компании ООО "НТЦ ИГД" (г. Люберцы). Сенсор состоял из спирали, изготовленной из литого платинового микропровода в кварцевой изоляции. Кварцевая изоляция обеспечивает дополнительную защиту платины от внешнего воздействия при высоких температурах и тем самым стабилизирует ее параметры. Сопротивление сенсоров при комнатной температуре составляет приблизительно 11 Ом.

Для изготовления рабочего сенсора платиновый микропровод на первом этапе покрывали пористым $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который выступал в качестве носителя катализатора. На втором этапе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитывали растворами, содержащими прекурсоры требуемого катализатора. В качестве катализатора использовался Pt-Pd-катализатор в соотношении 1:3, полученный из водного раствора, содержащего 0.6 М PdCl_2 и 0.2 М H_2PtCl_6 . Более подробное описание сенсора можно найти в литературе [10, 17].

Табл. 1. Концентрации целевых газов

Характеристика	Тип поверочной газовой смеси (ПГС)						
	Водород	Метан	Пропан	Гексан	Бутан	Этан	Этилен
Концентрация в воздухе, % об.	1.004	1.01	1.01	0.486	0.666	1.026	1.035

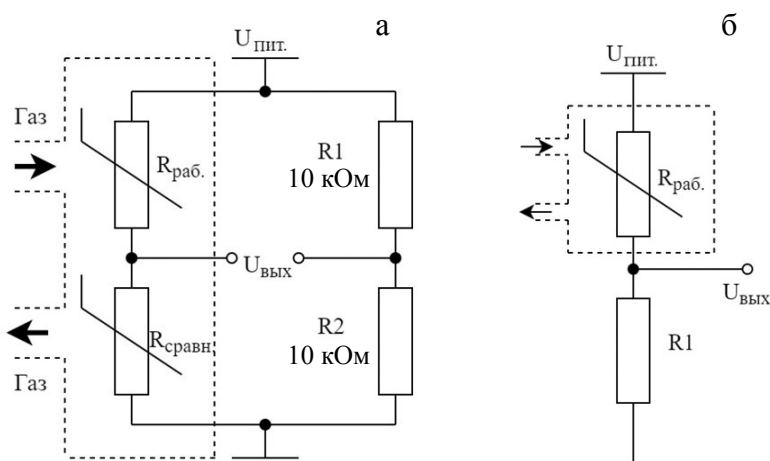


Рис. 1. Мостовая измерительная схема (а) и измерительная схема делителя напряжения (б)

Сенсоры располагались на измерительной плате в камере, в которую напускали целевые газы. В качестве исходных газов были взяты поверочные газовые смеси (ПГС) водорода и углеводородов, указанные в табл. 1.

Для измерения отклика сенсоров в зависимости от приложенного нагревающего напряжения были использованы две измерительные схемы: мостовая измерительная схема и схема с делителем (рис. 1). Каждая из этих схем имеет свои преимущества и недостатки, описанные в литературе. Экспериментальные результаты показывают, что схема делителя напряжения обеспечивает значительную экономию энергии за счет использования одного рабочего сенсора вместо двух сенсоров (рабочего и сравнительного) в измерительной схеме моста Уитстона. Это очень важно для автономных применений, в частности для беспроводных газовых датчиков. В то же время схема делителя напряжения имеет меньший отклик, чем схема моста Уитстона при тех же условиях [18]. Можно ожидать,

что селективность измерений сенсора водорода также зависит от схемы измерения.

Необходимо отметить, что в рассматриваемом диапазоне температур энергозатраты обеих схем приблизительно равны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Так как оптимальные значения температур работы сенсора заранее были неизвестны, нами были проведены измерения значений отклика от приложенного напряжения. Измерительная схема позволяла подавать как на мостовую схему, так и схему с делителем напряжение $U_{\text{пит}}$ в диапазоне от 0.1 до 3.25 В с шагом 50 мВ. Для обеспечения стабилизации температуры сенсоров измерения отклика выполнялись через 25 с после каждого изменения напряжения.

На рис. 2, а, и 2, б, представлены экспериментальные зависимости отклика термокаталитических сенсоров в водородсодержащей среде от приложенного напряжения питания.

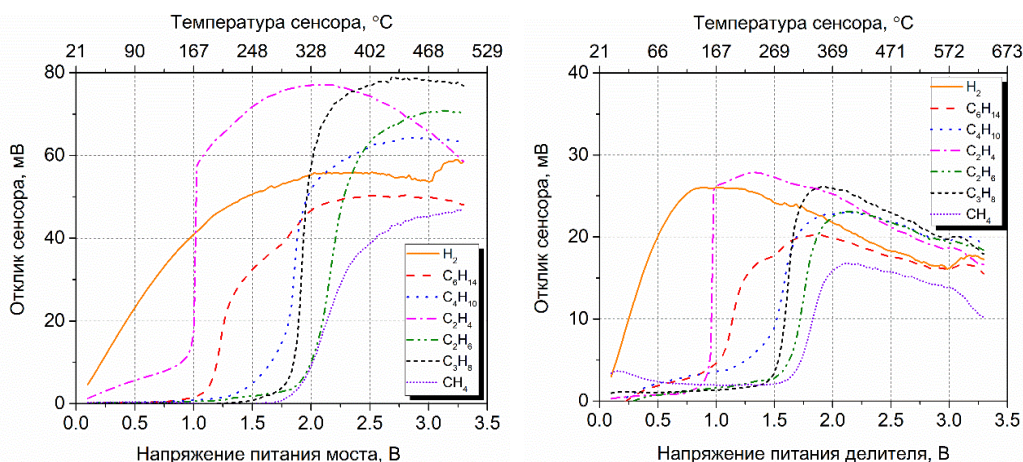


Рис. 2. Зависимость отклика сенсора от приложенного напряжения для водорода и углеводородов. а — в мостовой схеме, б — в схеме делителя напряжения

Увеличение напряжения $U_{\text{пит}}$ от 0.1 до 3.25 В соответствует изменению температуры рабочего сенсора от 21 до 500 °С для мостовой схемы (рис. 2, а) и от 21 до 622 °С (рис. 2, б) для схемы с делителем. Видно, что все полученные зависимости имеют одинаковую форму отклика, состоящего из трех участков. На начальном участке отклик сенсора слабо возрастает с увеличением температуры (для водорода данный участок отсутствует, скорее всего, он находится в области отрицательных температур). На втором участке отклик сенсора резко возрастает с увеличением температуры. На этом участке скорость реакции горения зависит от температуры сенсора. На третьем участке отклик сенсора начинает слабо зависеть от температуры, т.к. скорость горения ограничивается скоростью диффузии целевых газов к чувствительному элементу сенсора. Традиционно измерения концентрации проводятся именно на третьем участке.

Важно еще раз отметить, что температура сенсора в мостовой схеме и схеме с делителем будет немного разной при одном и том же приложенном напряжении.

Из рис. 2 также видно, что отклик термокаталитического сенсора на водород начинается при комнатной температуре. В то же время активное горение других углеводородов начиналось

при температуре выше определенного значения нагревающего напряжения — 1 В, которое соответствует 167 °С. Особенно четко это видно у мостовой схемы. При этом видно, что селективность сенсоров водорода зависит от температуры чувствительного элемента сенсора. Уменьшение температуры повышает селективность сенсоров водорода. Таким образом, очевидно, что путем уменьшения температуры термокаталитического сенсора можно добиться селективного измерения водорода в любой углеводородной атмосфере. Важно отметить, что отклик схемы с делителем всегда меньше, чем у мостовой схемы (как было сказано выше, это является результатом методики измерения).

Селективность водородных сенсоров была определена при двух рабочих напряжениях: 500 и 775 мВ. Рабочее напряжение 775 мВ нагревает чувствительный элемент сенсора до температур порядка 121 и 131 °С соответственно для схемы делителя и мостовой схемы. А напряжение 500 мВ — до температур порядка 66 и 90 °С для схемы делителя и мостовой схемы соответственно. То есть мы рассмотрели случаи с температурой чуть выше и чуть ниже 100 °С. Температура 100 °С является критической для термокаталитического сенсора, т.к. переводит молекулы воды в газообразное состояние.

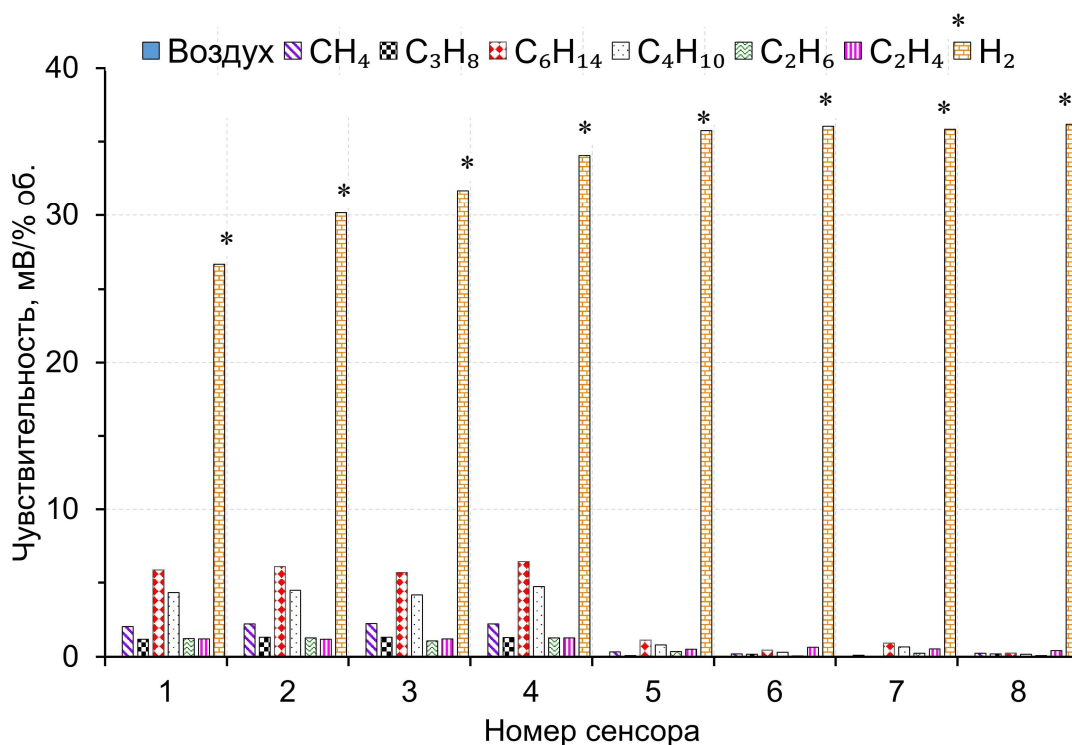


Рис. 3. Диаграмма чувствительностей 8 сенсоров к различным газам при напряжении 775 мВ

Для исследования было взято восемь сенсоров, установленных на измерительной плате, помещенной в газовую камеру. При этом сенсоры 1 и 2 были установлены в схему с делителем с сопротивлением резистора $R1 = 12 \text{ Ом}$ (что приблизительно равно сопротивлению сенсора при комнатной температуре). Сенсоры 3 и 4 также были установлены в схему с делителем, но сопротивление $R1 = 15 \text{ Ом}$ (что приблизительно равно сопротивлению сенсора при температуре 130°C). Сенсоры 5–8 были установлены в мостовую измерительную схему.

На рис. 3 представлены результаты измерения отклика 8 термокаталитических сенсоров на водород и различные углеводороды, указанные в табл. 1, при напряжении 775 мВ , которое соответствует температуре чувствительного элемента от 121 до 131°C (в зависимости от измерительной схемы).

Из полученных результатов видно, при рабочем напряжении 775 мВ сенсоры водорода имеют высокую селективность водорода по отношению ко всем исследованным углеводородам. При этом отклик сенсоров водорода составляет до $35 \text{ мВ}/\% \text{ об.}$ Это является достаточно высоким значением,

хотя и чуть ниже, чем отклик термокаталитического сенсора на углеводороды на третьем участке (рис. 2, а). При этом видно, что мостовая схема обладает лучшей селективностью, чем схема с делителем напряжения, т.к. для образцов сенсоров 5–8 практически не виден отклик на углеводороды (рис. 3).

На рис. 4 представлены результаты измерения отклика тех же 8 каталитических сенсоров на водород и различные углеводороды при напряжении 500 мВ , которое соответствует температуре чувствительного элемента от 66 до 90°C (в зависимости от измерительной схемы).

Из полученных результатов видно, что при напряжении 500 мВ сенсоры водорода также имеют высокую селективность водорода по отношению ко всем исследованным углеводородам. При этом отклик сенсора, хотя и уменьшился, но составляет порядка $25 \text{ мВ}/\% \text{ об.}$

При этом данные на рис. 3 и 4 демонстрируют, что мостовая схема имеет явное преимущество в селективности, хотя и измерительная схема с делителем показывает хорошие результаты. Таким образом, было показано, что селективное измерение водорода можно проводить при температурах ниже 90°C .

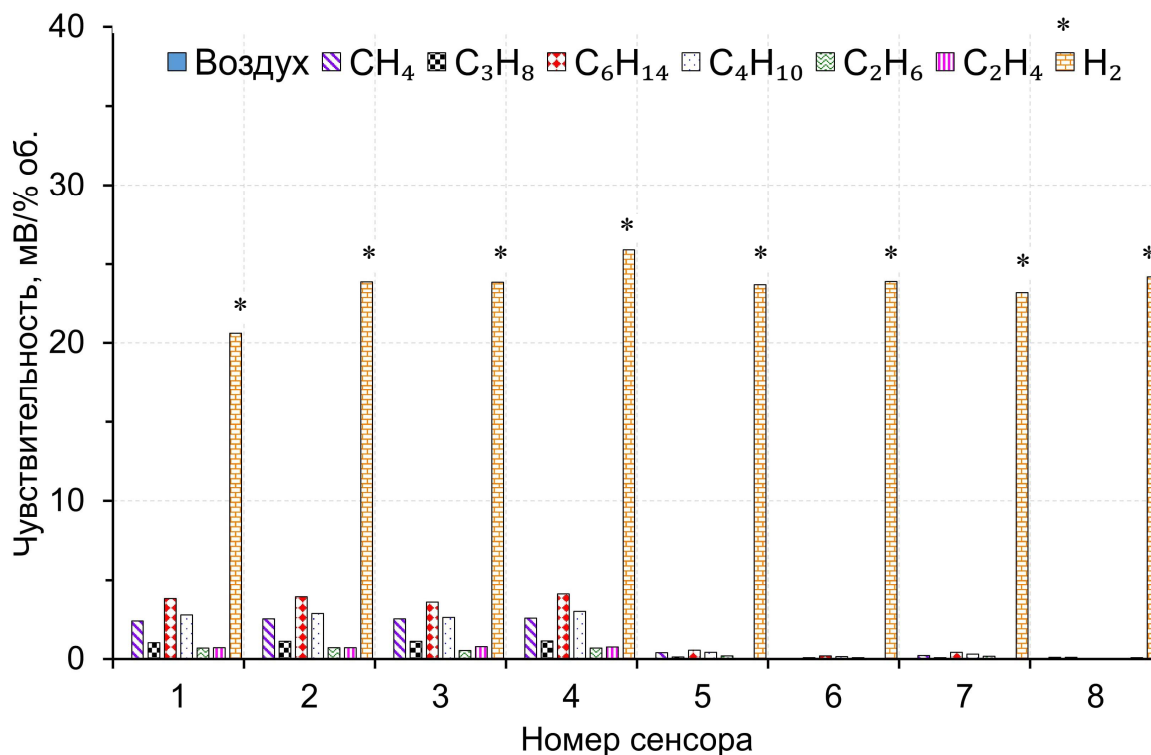


Рис. 4. Диаграмма чувствительностей 8 сенсоров к различным газам при напряжении 500 мВ

Табл. 2. Расход газовых компонентов 2-компонентных смесей и результаты измерения водорода при напряжении питания сенсора 500 и 775 мВ

Поток газов смеси в относительных единицах							Заданная концентрация H_2 в смеси	Заданная концентрация 2-го компонента в смеси	Измеренная концентрация H_2 при 0.5 В	Измеренная концентрация H_2 при 0.775 В
Водород (H_2)	Метан (CH_4)	Пропан (C_3H_8)	Гексан (C_6H_{14})	Бутан (C_4H_{10})	Этан (C_2H_6)	Этилен (C_2H_4)				
Относительные единицы							% об.	% об.	% об.	% об.
40	40	–	–	–	–	–	0.502	0.505	0.512	0.519
40	–	40	–	–	–	–	0.502	0.505	0.511	0.535
40	–	–	40	–	–	–	0.502	0.243	0.426	0.515
40	–	–	–	40	–	–	0.502	0.333	0.486	0.506
40	–	–	–	–	40	–	0.502	0.513	0.533	0.534
40	–	–	–	–	–	40	0.502	0.518	0.567	0.767

Табл. 3. Потребляемая мощность различных электрических схем с сенсором водорода при напряжении питания 500 и 775 мВ

Напряжение питания мВ	Потребляемая мощность мостовой схемы (мВт)	Потребляемая мощность схемы с делителем $R = 11 \text{ Ом}$ (мВт)	Потребляемая мощность схемы с делителем $R = 15 \text{ Ом}$ (мВт)
500	8.6	9.1	8.56
775	15.5	19.9	18.5

Далее были проведены измерения двухкомпонентных смесей, в которых первым компонентом был водород, а вторым газ из табл. 1. Такие смеси часто встречаются в промышленности и являются чрезвычайно сложными для распознавания, т.к. в их составе все газы горючие. Измерения проводились при напряжениях 500 и 775 мВ в мостовой измерительной схеме. Бинарные смеси горючих газов получали путем смешивания исходных ПГС (табл. 1) в диффузионной газовой камере. Соотношение потоков исходных компонентов задавалось регуляторами газового потока. Схема установки описана в работах [10, 13]. В табл. 2 представлены заданные и измеренные значения концентрации водорода в смесях водород–углеводород. Представленные результаты являются средними значениями по 15 измерениям. Из табл. 2 видно, разработанные термокаталитические сенсоры и методика низкотемпературных измерений водорода имеют высокую селективность и позволяют определять концентрацию водорода в углеводородных смесях.

Полученные значения концентраций при 0.5 и 0.775 В наглядно показывают, что у предложенного метода измерений существуют граничные условия его применения. При температурах ниже 100 °С на процесс измерения влияют факторы внешней среды, которые увеличивают ошибку измерений. Необходимо отметить, что большая ошибка в измерениях смеси водород–этилен связана с повышенной окислительной способностью этилена на поверхности указанного типа катализатора, что хорошо заметно на рис. 2, а. Методы борьбы с этими явлениями не являются целью данной работы и требуют дополнительного исследования.

В работе была сделана оценка потребляемой мощности водородных сенсоров. Аналогичный сенсор метана в мостовой измерительной схеме имеет энергопотребление 140–150 мВт при рабочем напряжении 2.8 В [17]. Значения потребляемой мощности устройств со схемами делителя и мостовой подключения термокаталитического сенсора водорода при нагревающем напряжении 500 и 775 мВ приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показана высокая селективность каталитических сенсоров водорода к другим углеводородам (метану, пропану, гексан, бутану, этану и этилену) при рабочей температуре менее 70 °С.

Для измерения отклика сенсоров в зависимости от приложенного нагревающего напряжения были использованы две измерительные схемы: мостовая измерительная схема и схема с делителем. Показано, что селективность сенсоров водорода зависит от температуры чувствительного элемента термокаталитического сенсора. Высокая селективность к водороду достигается в области низких температур, менее 150 °С. Разработаны методики измерения водорода в диапазоне 66–130 °С. При этом сенсоры имеют высокую чувствительность, порядка 30 мВ/% об.

Очевидно, что возможно и дальнейшее снижение температуры каталитического сенсора до комнатных значений. Это делает его конкурентным с другими типами водородных сенсоров [19].

Показано, что максимальное значение селективности и чувствительности имеет мостовая измерительная схема. При этом минимальная потребляемая мощность составляет 8.6 мВт, что соответствует лучшим экспериментальным образцам каталитических датчиков [20].

Учитывая, что каталитические сенсоры имеют быстрый отклик, можно заключить, что термокаталитические сенсоры водорода являются лучшим решением для обнаружения водорода в диапазоне дозрывных концентраций 0.1–2% об. Исследованные в этой работе сенсоры водорода изготавливаются по серийной технологии. Совокупность характеристик сенсоров, таких как чувствительность, селективность, низкая рабочая температура, малое энергопотребление, позволяет надеяться на их широкое применение в газоанализаторах водорода в различных областях промышленности.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 22-29-00433.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA G20 Hydrogen report: Assumptions. Report prepared by the IEA for the G20. IEA Publication, Japan, June 2019. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/a02a0c80-77b2-462e-a9d5-1099e0e572ce/IEA-The-Future-of-Hydrogen-Assumptions-Annex.pdf>
2. Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U. Hydrogen sensors — a review // *Sens Actuators B: Chemical*. 2011. Vol. 157. P. 329–352. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.070
3. Tashi W., Joseph R.S., William J.B., Vinay P., David P. Characterization of a selective, zero power sensor for distributed sensing of hydrogen in energy applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, is. 61. P. 31489–31500. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.015
4. Deepak P., Manoranjan K., Saurabh K.P. A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. P. 1–11. Art. number 2151. DOI: 10.1038/s41598-020-58965-w
5. Podlepetsky B., Samotaev N., Kovalenko A. Responses' parameters of hydrogen sensors based on MISFET with Pd(Ag)-Ta₂O₅-SiO₂-Si structure // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 290, P. 698–705. DOI: 10.1016/j.snb.2019.03.083
6. Иванов И.И., Баранов А.М., Талипов В.А., Миронов С.М., Колесник И.В., Напольский К.С. Разработка эффективных сенсоров обнаружения дозрывоопасных концентраций H₂ // *Научное приборостроение*. 2021. Т. 31, № 3. С. 25–36. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst3.php#abst4>
7. Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Chegereva K.L., Zviagin A.A., Vasiliev A.A. Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. Vol. 334. Id. 129376. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129376
8. Trochimczyk A.H., Chang J., Zhou Q., Dong J., Pham Th., Worsley M.A., Maboudian R., Zettl A., Mickelson W. Catalytic hydrogen sensing using microheated platinum nanoparticle-loaded graphene aerogel // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. Vol. 206. P. 399–406. DOI: 10.1016/j.snb.2014.09.057
9. Lee E.-B., Hwang I.-S., Cha J.-H., Lee H.-J., Lee W.-B., Pak J.J., Lee J.-H., Ju B.-K. Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011. Vol. 153. P. 392–397. DOI: 10.1016/j.snb.2010.11.004
10. Ivanov I.I., Baranov A.M., Talipov V.A., Mironov S.M., Akbari S., Kolesnik I.V., Orlova E.D., Napolskii K.S. Investigation of catalytic hydrogen sensors with platinum group catalysts // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. Vol. 346. Id.130515. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130515
11. Diéguez P.M., Urroz J.C., Marcelino-Sádaba S., Pérez-Ezcurdia A., Benito-Amurrio M., Sáinz D., Gandía L.M. Experimental study of the performance and emission characteristics of an adapted commercial four-cylinder spark ignition engine running on hydrogen-methane mixtures // *Application Energy*. 2014. Vol. 113. P. 1068–1076. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.08.063
12. IEC 60079-1-2013 Explosive atmospheres. Part 1. Equipment protection by flameproof enclosures "d". URL: <https://www.en-standard.eu/iec-ts-60079-32-1-2013-explosive-atmospheres-part-32-1-electrostatic-hazards-guidance/>
13. Karelin A., Baranov A.M., Akbari S., Mironov S., Karpova E. Measurement Algorithm for Determining Unknown Flammable Gas Concentration Based on Temperature Sensitivity of Catalytic Sensor // *IEEE Sensors Journal*. Vol. 19, is. 11. P. 4173–4180. DOI: 10.1109/JSEN.2019.2897626

14. *Del Orbe D.V., Yang H., Cho I., Park J., Choi J., Woo Hang S., Park I.* Low-power thermocatalytic hydrogen sensor based on electrodeposited cauliflower-like nanostructured Pt black // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. Vol. 329. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129129
15. EN 1127-1: 2019 Explosive atmospheres. Explosion prevention and protection. Part 1: Basic concepts and methodology. URL: <https://www.en-standard.eu/bs-en-1127-1-2019-explosive-atmospheres-explosion-prevention-and-protection-basic-concepts-and-methodology/>
16. *Талипов В.А., Баранов А.М., Иванов И.И., Миронов С.М.* Низкотемпературные методики селективного определения концентрации водорода в газоаналитической технике // *Научное приборостроение*. 2022. Т. 32, № 1. С. 35–47.
URL: <http://iairas.ru/mag/2022/abst1.php#abst4>
17. ООО НТЦ ИГД. Производство термокаталитических сенсоров горючих газов [Электронный ресурс]. URL: <http://karpov-sensor.com/> (14.03.2022).
18. *Somov A., Baranov A., Spirjakin D., Passerone R.* Circuit design and power consumption analysis of wireless gas sensor nodes: one-sensor versus two-sensor approach // *IEEE Sensors*. 2014. Vol. 14.
DOI: 10.1109/JSEN.2014.2309001
19. *Darmadi I., Anggoro F., Nugroho A., Langhammer C.* High-Performance Nanostructured Palladium-Based Hydrogen Sensors – Current Limitations and Strategies for Their Mitigation // *ACS Sens.* 2020. Vol. 5. P. 3306–3327. DOI:10.1021/acssensors.0c02019.
20. *Wu R.-J., Tian X.-M., Hua Zh.-Q., Lu N., Wanga P.* Low temperature catalytic combustible gas sensor based on Ru supported zeolite catalyst films // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 49, is. 11. P. 63–68. DOI: 10.1016/j.cjac.2021.07.007

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

Научно-технический центр измерительных газочувствительных датчиков им. Е.Ф. Карпова, г. Люберцы (Миронов С.М.)

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

Материал поступил в редакцию 26.03.2022

INVESTIGATION OF THE SENSITIVITY AND SELECTIVITY OF A THERMOCATALYTIC SENSOR OF HYDROGEN

I. I. Ivanov¹, A. M. Baranov¹, A. N. Lyamin¹, S. M. Mironov²

¹Moscow Aviation Institute, Russia

²Scientific and Technical Center for Measuring Gas Sensing Sensors named after E.F. Karpov, Lyubertsy, Russia

For the first time the study demonstrates the high selectivity of catalytic hydrogen sensors to other hydrocarbons (methane, propane, hexane, butane, ethane and ethylene) at an operating temperature less than 70 °C. Two circuits were used to measure the response of sensors: a Wheatstone bridge circuit and a divider circuit. The hydrogen measurement was conducted at the temperatures ranging from 66 to 130 °C. It is shown that the sensors have a high sensitivity of 25–35 mV/% and a low power consumption of approximately 8.6 mW. The Wheatstone bridge circuit was observed to have the maximum value of selectivity and sensitivity.

Keywords: thermocatalytic hydrogen sensor, low-temperature measurements, selectivity, sensitivity, power consumption

INTRODUCTION

One of the main directions in the race for environmentally acceptable energy technologies is the desire for further decarbonization of the atmosphere. To this end, the consumption of mazut, petroleum, and coal is being reduced due to the temporary replacement of these fuels with environmentally cleaner natural gas. In the future, the struggle for efficient energy sources and the decarbonization of the atmosphere will inevitably lead to the development of hydrogen energy, which will allow for the load balance of energy networks in the conditions of the current instability of energy generation using renewable sources.

The advantage of hydrogen is that it is an ideal source of energy and an environmentally friendly fuel. Its heat of combustion (1.17 GJ/kg) is almost three times that of petroleum and four times that of coal or natural gas. By 2030, its annual demand can be expected to grow to 100–114 million tons of hydrogen [1].

However, on the way to the environmentally sound use of hydrogen in power plants, in car engines, and other vehicles, there are quite high "barriers" that limit this direction.

Although hydrogen can be found in natural deposits (for example, of coal), almost all hydrogen consumed today is produced only industrially and is used, — this is very important, — in the places of its production (for the needs of oil refining, chemical industry, and metallurgy). For the purposes of energy and transport, it is necessary, in addition to the production itself, to ensure its transportation, storage, and safe combustion.

At the same time, given the high flammability of hydrogen, it is important to ensure the safety of people and property wherever we encounter hydrogen. Hy-

drogen sensors are essential to comply with safety regulations and ensure the smooth and safe introduction of hydrogen as an alternative energy source. This requires the development of advanced hydrogen sensors using new materials, design, sensor principles, and measurement techniques, depending on current requirements and new areas of hydrogen application. As a result, a large number of articles and reviews on various aspects of hydrogen sensors [2–7] have appeared in recent years.

Many groups are working on the miniaturization of thermal catalytic sensors. But miniaturization does not solve the fundamental problems of catalytic sensors, in particular, the high measurement temperature [8]. Other groups are working to reduce power consumption through the use of microelectromechanical systems (MEMS) and temperature reduction [9].

Work is underway to develop new catalysts [10].

The most common task in the field of gas analysis is the control of the hydrogen content in various processes in metallurgy, the chemical industry, and medicine. In addition, mixtures of methane with hydrogen are also considered as fuel, since they provide low NO_x emissions [11].

From the point of view of preventing explosive situations during hydrogen combustion, the most relevant range for measuring the hydrogen concentration in air lies between 0.1% vol. (lower limit of hydrogen detection established in various countries) and 2% vol. (50% of the lower concentration limit of flame propagation). For this range, it is optimal to use thermal catalytic sensors in hydrogen gas analyzers. Their additional advantages, compared with other types of sensors, are fast response, low cost, small size and weight.

The main disadvantages of thermal catalytic sensors are:

- low selectivity (in addition to hydrogen, the sensors will also respond to other combustible gases and vapors), which complicates their use;
- high power consumption (due to the need to heat the sensors up to an operating temperature of around 400 °C) limits their use in autonomous gas analyzers;
- degradation of the catalyst due to exposure to catalytic poisons (for example, hydrogen sulfide) and carbonization of its surface.

Considering hydrogen thermal catalytic sensors, in addition to the above, it is necessary to take into account the high fluidity and explosiveness of hydrogen. This requires specific explosion protection for hydrogen sensors [12]. On the other hand, the use of pure hydrogen unequivocally reduces the degradation of the sensor catalyst due to the absence of toxic components.

As has already been shown in previous works, the catalysts of thermal catalytic sensors behave differently in the presence of hydrocarbons and hydrogen. In particular, the temperatures at the onset of "burning" of hydrogen and hydrocarbons vary greatly [10, 13]. At the same time, the common thing is that in the initial stage there is a strong dependence of the sensor response on temperature, and then the response of the thermal catalytic sensor goes to a constant value. Therefore, thermal catalytic sensors operate in this temperature range.

It should be noted that, although the power of thermal catalytic sensors has been reduced to less than 10 mW due to the MEMS design, their operating temperature is still above 200 °C [14].

Considering hydrogen sensors, the main problems of thermal catalytic sensors are low selectivity and high operating temperature of the sensitive element and, as a result, high energy consumption and increased explosiveness (in particular, the exothermic reaction of catalytic oxidation of hydrogen is considered in the "Standards ..." as a possible source of ignition [15]). Therefore, the aim of this work was to develop selective, low-temperature, and low-power thermal catalytic hydrogen sensors with an operating temperature range close to room temperature.

The authors have already analyzed the methods of low-temperature measurements [16]. In this work, we paid special attention to the selectivity of hydrogen sensors at measurement temperatures below 100 °C.

EXPERIMENTAL PART

Thermal catalytic hydrogen sensors are pellistors and were manufactured by OOO NTC IGD (Lyubertsy). The sensor consisted of a spiral made of cast platinum microwire in quartz insulation. Quartz insulation provides additional protection for platinum from

external influences at high temperatures and thus stabilizes its parameters. The resistance of the sensors at room temperature is approximately 11 Ω.

To fabricate a working sensor, a platinum micro-wire was first coated with porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, which acted as a catalyst carrier. In the second stage, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was impregnated with solutions containing precursors of the desired catalyst. The catalyst was Pt:Pd in a ratio of 1:3, prepared from an aqueous solution containing 0.6 M PdCl_2 and 0.2 M H_2PtCl_6 . A more detailed description of the sensor can be found in the literature [10, 17].

The sensors were located on the measuring board in the chamber into which the target gases were introduced. The control gas mixtures (CGM) of hydrogen and hydrocarbons indicated in Tab. 1 were taken as initial gases.

Tab. 1. Target gas concentrations

To measure the response of sensors depending on the applied heating voltage, two measuring circuits were used: a bridge measuring circuit and a circuit with a divider (Fig. 1).

Fig. 1. Bridge measuring circuit (a) and voltage divider measuring circuit (б)

Each of these schemes has its advantages and shortcomings described in the literature. Experimental results show that the voltage divider circuit provides significant energy savings due to the use of one working sensor instead of two sensors (working and reference) in the measurement circuit of the Wheatstone bridge. This is very important for stand-alone applications, in particular for wireless gas sensors. At the same time, the voltage divider circuit has a lower response than the Wheatstone bridge circuit under the same conditions [18]. It can be expected that the selectivity of hydrogen sensor measurements also depends on the measurement scheme.

It's worth noting that the energy consumption of both schemes is roughly comparable in the temperature range under consideration.

RESULTS AND DISCUSSION

Since the optimal temperature values of the sensor operation were not known in advance, we measured the values of the response to the applied voltage. The measuring circuit made it possible to supply both the bridge circuit and the divider circuit with voltage $U_{\text{пит}}$ in the range from 0.1 up to 3.25 V in 50 mV steps.

Fig. 2. Dependence of the sensor response on the applied voltage for hydrogen and hydrocarbons.
a — in the bridge circuit,
б — in the voltage divider circuit

To ensure the stabilization of the temperature of the sensors, the response measurements were performed 25 s after each voltage change.

Figs. 2, a, and 2, б, show the experimental dependence of the response of thermal catalytic sensors in a hydrogen-containing medium on the applied supply voltage.

An increase in voltage $U_{\text{пит}}$ from 0.1 to 3.25 V corresponds to a change in the working sensor temperature from 21 to 500 °C for the bridge circuit (Fig. 2, a) and from 21 to 622 °C (Fig. 2, б) for the circuit with divider. It can be seen that all the obtained dependences have the same shape as the response, which consists of three stages. In the initial stage, the sensor response slightly increases with temperature (for hydrogen, this section is absent; most likely, it is in the region of negative temperatures). In the second stage, the sensor response sharply increases with temperature. At this stage, the combustion reaction rate depends on the temperature of the sensor. In the third stage, the sensor response begins to weakly depend on temperature, since the burning rate is limited by the rate of diffusion of the target gases to the sensitive element of the sensor. Traditionally, concentration measurements are carried out in the third stage.

It is important to note again that the temperatures of the sensor in the bridge circuit and in the circuit with a divider are slightly different at the same applied voltage.

Fig. 2 also shows that the response of the thermal catalytic sensor to hydrogen starts at room temperature. At the same time, active combustion of other hydrocarbons began at a temperature above a certain value of the heating voltage — 1 V, which corresponds to 167 °C. This is especially evident in the bridge circuit. It can be seen that the selectivity of hydrogen sensors depends on the temperature of the sensitive element. Reduction of the temperature increases the selectivity of hydrogen sensors. Thus, it is obvious that by reducing the temperature of the thermal catalytic sensor, it is possible to achieve a selective measurement of hydrogen in any hydrocarbon atmosphere. It is important to note that the response of a divider circuit is always less than that of a bridge circuit (as mentioned above, this is a result of the measurement technique).

The selectivity of hydrogen sensors was determined for two operating voltages: 500 and 775 mV. An operating voltage of 775 mV heats the sensitive element of the sensor up to temperatures of the order

of 121 and 131 °C, respectively, for the divider circuit and the bridge circuit. A voltage of 500 mV — up to temperatures of about 66 and 90 °C for the divider circuit and the bridge circuit, respectively. We looked at cases where the temperature was slightly higher and lower than 100 °C. A temperature of 100 °C is critical for a thermal catalytic sensor, because it transforms water molecules into a gaseous state.

For the study, eight sensors were taken, installed on a measuring board placed in a gas chamber. In this case, sensors 1 and 2 were installed in a divider circuit with the resistance $R1 = 12 \Omega$ (which is approximately equal to the sensor resistance at room temperature). Sensors 3 and 4 were also installed in a divider circuit, but with the resistance $R1 = 15 \Omega$ (which is approximately equal to the sensor resistance at a temperature of 130 °C). Sensors 5–8 were installed in a bridge measuring circuit.

Fig. 3 shows the results of measuring the responses of 8 thermal catalytic sensors to hydrogen and various hydrocarbons listed in Tab. 1, at a voltage of 775 mV, which corresponds to a temperature of the sensing element from 121 up to 131 °C (depending on the measuring scheme).

Fig. 3. Diagram of the sensitivity of 8 sensors to various gases at a voltage of 775 mV

From the obtained results, it can be seen that at an operating voltage of 775 mV, hydrogen sensors have a high selectivity for hydrogen with respect to all investigated hydrocarbons. In this case, the response of hydrogen sensors is up to 35 mV/% vol. This is a high enough value, although slightly lower than the response of the thermal catalytic sensor to hydrocarbons in the third stage (Fig. 2, a). It can be seen that the bridge circuit has better selectivity than the circuit with a voltage divider, because the response to hydrocarbons is almost invisible (Fig. 3) for sensor samples 5–8.

Fig. 4 shows the results of measuring the response of the same 8 catalytic sensors to hydrogen and various hydrocarbons at a voltage of 500 mV, which corresponds to a temperature of the sensitive element from 66 to 90 °C (depending on the measuring circuit).

Fig. 4. Diagram of the sensitivity of 8 sensors to various gases at a voltage of 500 mV

It can be seen from the results obtained that, at a voltage of 500 mV, hydrogen sensors also have

a high selectivity for hydrogen with respect to all the studied hydrocarbons. In this case, the response of the sensor, although it has decreased, is about 25 mV/% vol.

The data in Figs. 3 and 4 show that the bridge circuit has a clear advantage in selectivity, although the divider circuit also performs well. Thus, it was shown that the selective measurement of hydrogen can be carried out at temperatures below 90°C.

Further, measurements of two-component mixtures were carried out, in which the first component was hydrogen, and the second was the gas from Tab. 1. Such mixtures are often used in industry and are extremely difficult to recognize, because all gases are flammable. The measurements were carried out at voltages of 500 and 775 mV in a bridge measuring circuit. Binary mixtures of combustible gases were obtained by mixing the initial CGMs (Tab. 1) in a diffusion gas chamber. The ratio of the flows of the initial components was set by the gas flow regulators. The set up layout is described in [10, 13]. Tab. 2 shows the given and measured values of the hydrogen concentration in hydrogen–hydrocarbon mixtures. The results presented are averages of 15 measurements. Tab. 2 shows that the developed thermal catalytic sensors and the method of low-temperature measurements of hydrogen have a high selectivity and make it possible to determine the concentration of hydrogen in hydrocarbon mixtures.

Tab. 2. Gas components consumption in 2-component mixtures and hydrogen measurement results at sensor supply voltage of 500 and 775 mV

The obtained concentration values for 0.5 and 0.775 V clearly show that the proposed measurement method has boundary conditions for its application. At temperatures below 100 °C, the measurement process is affected by environmental factors that increase the measurement error. It should be noted that a large error in the measurements of the hydrogen–ethylene mixture is associated with an increased oxidizing ability of ethylene on the surface of this type of catalyst, which is clearly seen in Fig. 2, a. Methods of combating these phenomena are not the aim of this work and require additional research.

In the work, an estimate was made of the power consumption of hydrogen sensors. A similar methane sensor in a bridge measuring circuit has a power consumption of 140–150 mW at an operating voltage of 2.8 V [17]. The values of the power consumption of the hydrogen sensor for a voltage of 500 and 775 mV per sensor are given in Tab. 3.

Tab. 3. Power consumption of the hydrogen sensor at 500 and 775 mV voltage supply

CONCLUSION

For the first time, the work shows the high selectivity of catalytic hydrogen sensors to other hydrocarbons (methane, propane, hexane, butane, ethane, and ethylene) at an operating temperature of less than 70 °C.

To measure the response of sensors depending on the applied heating voltage, two measuring circuits were used: a bridge measuring circuit and a circuit with a divider. It is shown that the selectivity of hydrogen sensors depends on the temperature of the sensitive element of the thermocatalytic sensor. High selectivity to hydrogen is achieved at low temperatures below 150 °C. Techniques for measuring hydrogen in the range of 66–130 °C have been developed. In this case the sensors have a high sensitivity of about 30 mV/% vol.

It is obvious that a further decrease in the temperature of the catalytic sensor to room values is also possible. This makes it competitive with other types of hydrogen sensors [19].

It is shown that the bridge measuring circuit has the maximum value of selectivity and sensitivity. In this case, the minimum power consumption is 8.6 mW, which corresponds to the best experimental samples of catalytic sensors [20].

Given that catalytic sensors have a fast response, it can be concluded that thermal catalytic hydrogen sensors are the best solution for detecting hydrogen in the range of pre-explosion concentrations of 0.1–2% vol. The hydrogen sensors studied in this work are manufactured using commercial technology. The combination of sensor characteristics, such as sensitivity, selectivity, low operating temperature, and low power consumption allows us to hope for their wide application in hydrogen gas analyzers in various fields of industry.

REFERENCES

1. IEA G20 Hydrogen report: Assumptions. Report prepared by the IEA for the G20. IEA Publication, Japan, June 2019. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/a02a0c80-77b2-462e-a9d5-1099e0e572ce/IEA-The-Future-of-Hydrogen-Assumptions-Annex.pdf>
2. Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U. Hydrogen sensors — a review. *Sens Actuators B: Chemical*, 2011, vol. 157, pp. 329–352. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.070

3. Tashi W., Joseph R.S., William J.B., Vinay P., David P. Characterization of a selective, zero power sensor for distributed sensing of hydrogen in energy applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, is. 61, pp. 31489–31500. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.015
4. Deepak P., Manoranjan K., Saurabh K.P. A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, pp. 1–11, art. number 2151. DOI: 10.1038/s41598-020-58965-w
5. Podlepetsky B., Samotaev N., Kovalenko A. Responses' parameters of hydrogen sensors based on MISFET with Pd(Ag)-Ta₂O₅-SiO₂-Si structure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 290, pp. 698–705. DOI: 10.1016/j.snb.2019.03.083
6. Ivanov I.I., Baranov A.M., Talipov V.A., Mironov S.M., Kolesnik I.V., Napolskii K.S. [Development of effective sensors for detecting pre-explosive H₂ concentrations]. *Nauchnoe Priborostroyeniye* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 3, pp. 25–36. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-31-3-i2536
7. Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Chegereva K.L., Zviagin A.A., Vasiliev A.A. Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 334, id. 129376. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129376
8. Trochimczyk A.H., Chang J., Zhou Q., Dong J., Pham Th., Worsley M.A., Maboudian R., Zettl A., Mickelson W. Catalytic hydrogen sensing using microheated platinum nanoparticle-loaded graphene aerogel. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 206, pp. 399–406. DOI: 10.1016/j.snb.2014.09.057
9. Lee E.-B., Hwang I.-S., Cha J.-H., Lee H.-J., Lee W.-B., Pak J.J., Lee J.-H., Ju B.-K. Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, vol. 153, pp. 392–397. DOI: 10.1016/j.snb.2010.11.004
10. Ivanov I.I., Baranov A.M., Talipov V.A., Mironov S.M., Akbari S., Kolesnik I.V., Orlova E.D., Napolskii K.S. Investigation of catalytic hydrogen sensors with platinum group catalysts. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 346, id. 130515. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130515
11. Diéguez P.M., Urroz J.C., Marcelino-Sádaba S., Pérez-Ezcurdia A., Benito-Amurrio M., Sáinz D., Gandía L.M. Experimental study of the performance and emission characteristics of an adapted commercial four-cylinder spark ignition engine running on hydrogen-methane mixtures. *Application Energy*, 2014, vol. 113, pp. 1068–1076. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.08.063
12. IEC 60079-1-2013 Explosive atmospheres. Part 1. Equipment protection by flameproof enclosures "d". URL: <https://www.en-standard.eu/iec-ts-60079-32-1-2013-explosive-atmospheres-part-32-1-electrostatic-hazards-guidance/>
13. Karelin A., Baranov A.M., Akbari S., Mironov S., Karpova E. Measurement Algorithm for Determining Unknown Flammable Gas Concentration Based on Temperature Sensitivity of Catalytic Sensor. *IEEE Sensors Journal*, 2019, vol. 19, is. 11, pp. 4173–4180. DOI: 10.1109/JSEN.2019.2897626
14. Del Orbe D.V., Yang H., Cho I., Park J., Choi J., Woo Hang S., Park I. Low-power thermocatalytic hydrogen sensor based on electrodeposited cauliflower-like nanostructured Pt black. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 329, id. 129129. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129129
15. EN 1127-1: 2019 Explosive atmospheres. Explosion prevention and protection. Part 1: Basic concepts and methodology. URL: <https://www.en-standard.eu/bs-en-1127-1-2019-explosive-atmospheres-explosion-prevention-and-protection-basic-concepts-and-methodology/>
16. Talipov V.A., Baranov A.M., Ivanov I.I., Mironov S.M. [Low temperature methods for selective determination of hydrogen concentration in gas analytical technology]. *Nauchnoe Priborostroyeniye* [Scientific Instrumentation], 2022, vol. 32, no. 1, pp. 35–47. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-32-1-i3547
17. ООО NTTS IGD. Proizvodstvo termokataliticheskikh sensorov goryuchikh gazov [LLC STC IGD. Production of thermocatalytic flammable gas sensors]. URL: <http://karpov-sensor.com/> (accessed 14.03.2022). (In Russ.).
18. Somov A., Baranov A., Spirjakin D., Passerone R. Circuit design and power consumption analysis of wireless gas sensor nodes: one-sensor versus two-sensor approach. *IEEE Sensors*, 2014, vol. 14, id. 2309001. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2309001
19. Darmadi I., Anggoro F., Nugroho A., Langhammer C. High-Performance Nanostructured Palladium-Based Hydrogen Sensors – Current Limitations and Strategies for Their Mitigation. *ACS Sens*, 2020, vol. 5, pp. 3306–3327. DOI: 10.1021/acssensors.0c02019
20. Wu R.-J., Tian X.-M., Hua Zh.-Q., Lu N., Wanga P. Low temperature catalytic combustible gas sensor based on Ru supported zeolite catalyst films. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, vol. 49, is. 11, pp. 63–68. DOI: 10.1016/j.cjac.2021.07.007

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

Article received by the editorial office on 26.03.2022