
**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

УДК 53.087.92

© И. И. Иванов, А. М. Баранов, 2023

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БЕСПЛАМЕННОГО
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА
НА КАТАЛИЗАТОРАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ НА ПАРАМЕТРЫ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

Проведено исследование отклика термокаталитических сенсоров водорода с катализаторами платиновой группы (Pt+3Pd, Pt, Pd, Ir и Rh) в диапазоне комнатных температур. Показано, что реакция беспламенного каталитического горения водорода на Pt и (Pt+3Pd) катализаторах протекает при температуре 20 °С, что проявляется в самопроизвольном нагреве чувствительного элемента термокаталитического сенсора и увеличении сопротивления микронагревателя. Впервые проведено измерение температуры микронагревателя. Показано, что температура увеличивается на 99 °С и 84 °С в поверочной газовой смеси, содержащей 0.96% об. водорода, для Pt и (Pt+3Pd) катализаторов соответственно. Предложен способ измерения концентрации водорода термокаталитическим сенсором без подачи нагревающего напряжения.

Кл. сл.: термокаталитический сенсор водорода, катализаторы платиновой группы, беспламенное горение, температура самоинициирования реакции

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время водородная энергетика привлекает все большее внимание [1, 2]. В связи с быстрым развитием водородной энергетике наблюдается повышенный интерес к разработке сенсоров водорода, которые рассматриваются как важный компонент промышленной безопасности [3–5].

С точки зрения термокаталитических сенсоров водорода их основными недостатками являются низкая селективность к горючим газам, а также необходимость нагрева катализатора до температур выше 200 °С и, как следствие, повышенная опасность сенсоров в водородной среде [6].

Возможность создания низкотемпературного термокаталитического сенсора водорода является чрезвычайно привлекательной идеей, поскольку может значительно расширить области их промышленного использования, в частности, там, где требуются малопотребляющие сенсоры для долговременной автономной работы. Несмотря на успехи в совершенствовании термокаталитических сенсоров, они остаются наиболее энергопотребляющими компонентами электронных устройств [7, 8]. Хотя в литературе представлены разработки термокаталитических сенсоров с энергопотреблением меньше 10 мВт [9], потребляемая мощность промышленных термокаталитических сенсоров обычно превышает 100 мВт [10, 11].

Уменьшение энергопотребления, которое происходит одновременно с уменьшением рабочей температуры, позволяет использовать их в приложениях, в которых требуется длительное время автономной работы, в частности, в беспроводных сенсорных сетях. Одновременно уменьшение рабочей температуры повышает безопасность применения сенсоров в водородовоздушных средах.

Ранее в работе [12] было проведено исследование температурных зависимостей отклика сенсоров водорода с катализаторами платиновой группы — (Pt+3Pd)-катализатором и Ir-катализатором — в области отрицательных температур окружающей среды. В результате проведенных исследований был определен температурный порог начала каталитической реакции водорода. В частности, было установлено, что для сенсоров с (Pt+3Pd)-катализатором температура инициирования реакции каталитического горения водорода лежит в диапазоне 17–22 °С. А для катализаторов на основе иридия горение водорода начинается при температуре выше 190 °С.

Кроме того, было показано, что уменьшение рабочей температуры сенсора позволяет создать селективные сенсоры водорода, которые могут измерять его концентрацию в смесях горючих газов, в частности углеводородов [13].

Полученные результаты согласуются с более ранними результатами, где температура платиновых металлических катализаторов мгновенно по-

вышалась после превышения определенной температуры. Например, для катализаторов на основе Pd и концентрации водорода 30% об. эта критическая температура самоиницирования была около 0 °С [14].

Целью данной работы было исследование влияния беспламенного горения водорода на параметры термокаталитических сенсоров с катализаторами платиновой группы. Особое внимание уделено измерению температуры и сопротивления чувствительного элемента сенсора при комнатных температурах окружающей среды. Необходимо отметить, что воспламенение водородных смесей над поверхностью катализаторов платиновой группы ранее изучалось [15]. Однако измерение температуры поверхности чувствительного элемента термокаталитического сенсора при появлении водорода в воздухе в диапазоне комнатных температур ранее не проводилось.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Термокаталитические сенсоры водорода, представляющие собой пеллисторы с чувствительным элементом, выполненным в виде платинового микронагревателя с нанесенными на него пористым носителем на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а затем — катализатором, были изготовлены в компании ООО "НТЦ ИГД" [16]. Конструкция и технология изготовления сенсора подробно описаны в статье [17]. В работе были исследованы катализаторы на основе платиновой группы Pt+3Pd, Pt, Pd, Ir и Rh, которые уже изучались в сенсорах водорода [18]. Основное исследование посвящено смешанному катализатору Pt+3Pd с мольным соотношением Pt : Pd = 1 : 3. Это связано с тем, что данный катализатор наиболее широко используется в термокаталитических сенсорах для измерения концентрации горючих газов. Технология нанесения платиновых катализаторов описана в работах [17, 18].

Для измерения вольтамперной характеристики и отклика термокаталитических сенсоров в водородосодержащей среде была использована мостовая измерительная схема, в которой рабочий и сравнительный сенсоры (аналогичен рабочему, но без нанесения катализатора) располагались в одной ветви, во второй ветви стояли прецизионные резисторы R1 и R2 с номиналом 1 кОм. Для проведения измерений на мостовую измерительную схему подавалось нагревающее напряжение в диапазоне от 0 до 3 В с шагом 0.1 В. Более подробно описание измерительной схемы приведено в работе [12]. В качестве источника водорода использовалась поверочная газовая смесь (ПГС), содержащая 0.96% об. водорода в воздухе.

Для измерения сопротивления рабочего сенсора без приложения нагревающего напряжения ис-

пользовалась схема измерений, в которой термокаталитический сенсор был отключен от питания, а к его выводам был подключен мультиметр, работающий в режиме измерения сопротивления. Это позволило измерить изменение сопротивления сенсора в зависимости от концентрации газа. В качестве исследуемых образцов были использованы сенсоры с катализаторами на основе металлов платиновой группы, таких как Pt+3Pd, Pt, Pd, Ir и Rh, а также был использован сенсор без катализатора в качестве образца сравнения.

Для проведения экспериментов использовалась газовая камера проточного типа объемом 0.000125 м³ с отверстиями для подачи и отвода газа, в которую помещали сенсор. В камеру последовательно подавали чистый воздух, водород с концентрациями 0.24, 0.48, 0.96% об., а также метан с концентрацией 1.01% об. в качестве газа сравнения. Время наполнения камеры газовой смесью составляло 5 мин. Расход газа измеряли с помощью ротаметра и задавали на уровне 0.0252 м³/ч, что позволило контролировать объем газа в камере и сохранять его постоянным. Перед каждым новым газом камера проветривалась.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость отклика термокаталитического сенсора с катализатором на основе Pt+3Pd от приложенного нагревающего напряжения U в ПГС. Параллельно оси абсцисс отложена ось температур, показывающая нагрев платинового микронагревателя.

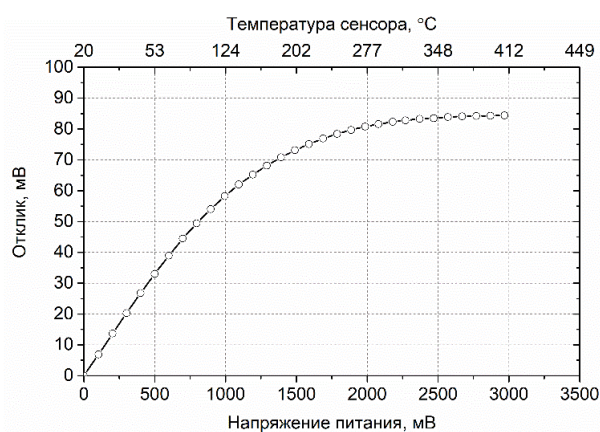


Рис. 1. Зависимость отклика термокаталитического сенсора с (Pt+3Pd)-катализатором от приложенного нагревающего напряжения для 0.96% об. водорода

Видно, что отклик сенсора начинается при комнатной температуре, быстро увеличивается с увеличением нагревающего напряжения и при напряжении порядка 2000 мВ выходит на насыщение. Таким образом, можно заключить, что каталитическое горение водорода идет уже при комнатных температурах. Так как каталитическое горение водорода идет с выделением тепла, то температура катализатора, а следовательно, и платинового микронагревателя должна увеличиваться. Увеличение температуры микронагревателя приводит к увеличению его сопротивления, которое можно измерить.

Для определения сопротивления микронагревателя сенсора с катализатором Pt+3Pd были измерены зависимости $I = f(U)$ в воздухе и ПГС водорода. Полученные зависимости представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что зависимость $I = f(U)$ в ПГС водорода идет ниже $I = f(U)$ в воздухе, а также зависимости имеют разный наклон вблизи нулевых значений напряжений. Это связано с дополнительным увеличением сопротивления микронагревателя за счет каталитического горения водорода.

Если известно сопротивление платинового микронагревателя, то его температуру T_n можно рассчитать по формуле:

$$R = R_0 (1 + \alpha (T_n - T_0)),$$

где R_0 — сопротивление платинового микронагревателя при $T_0 = 20$ °С; α — температурный коэффициент сопротивления платиновой проволоки, равный 0.0035 1/К.

Используя это уравнение были рассчитаны зависимости температуры платинового микронагревателя от приложенного напряжения в воздухе и ПГС водорода. Полученные зависимости представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что уже при

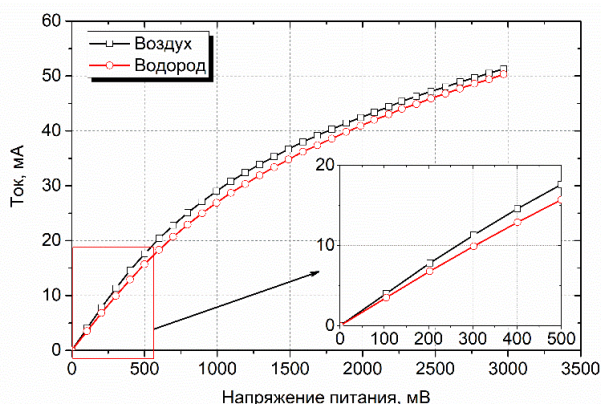


Рис. 2. Зависимости $I = f(U)$ для сенсора с катализатором Pt+3Pd в ПГС водорода и в воздухе

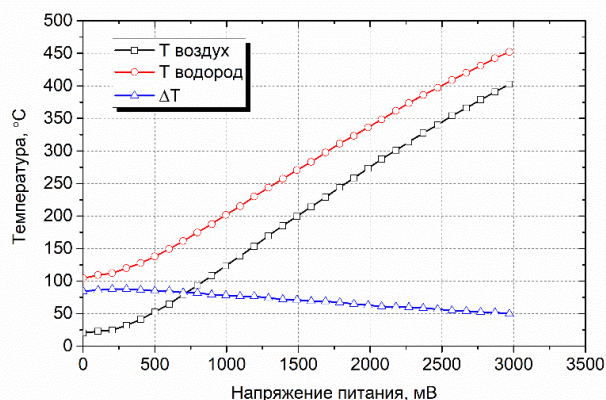
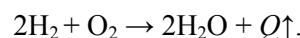


Рис. 3. Зависимости температуры платинового микронагревателя от приложенного к сенсору нагревающего напряжения в воздухе и ПГС водорода

температуре окружающей среды 20 °С появление водорода в воздухе приводит к самопроизвольному повышению температуры микронагревателя на 84 °С, что является следствием каталитического горения водорода. Таким образом, температура чувствительного элемента сенсора самопроизвольно повышается и достигает 104 °С даже в отсутствие нагревающего напряжения. Полученный результат можно объяснить следующим образом. При появлении водорода в воздухе на поверхности катализатора протекает экзотермическая реакция окисления (сгорания) водорода:



В этой реакции выделяется $Q = 230$ кДж/моль тепла. При этом происходит самопроизвольный разогрев поверхности катализатора до некоторой квазиравновесной температуры. Соответственно, от нагретой поверхности нагревается и платиновый микронагреватель, на который нанесен гамма-оксид алюминия и катализатор. По всей видимости, температура на поверхности чувствительного элемента в стационарном режиме горения должна незначительно отличаться от температуры микронагревателя.

Хотя ранее авторы установили, что каталитическое горение водорода имеет место в термокаталитических сенсорах с (Pt+3Pd)-катализатором при комнатных температурах [12, 18], измерение температуры чувствительного элемента сенсора при появлении водорода в воздухе ранее не проводилось.

При подаче нагревающего напряжения на мостовую измерительную схему температура рабочего сенсора в ПГС водорода остается выше, чем в воздухе. Однако разница в температурах уменьшается с 84 °С при 20 °С до 50 °С при 402 °С (рис. 3). Подобный результат легко объяснить

излучением с нагретой поверхности. Мощность, излучаемая с поверхности нагретого тела, пропорциональна $(T - T_0)^4$. Так как температура поверхности чувствительного элемента в водороде выше, то с его поверхности излучается большая мощность. Поэтому разница в температурах чувствительного элемента будет уменьшаться с увеличением нагревающего напряжения.

Неожиданно сильный самопроизвольный нагрев чувствительного элемента термокаталитического сенсора при появлении водорода в воздухе в диапазоне комнатных температур (т.е. без реализации принудительного нагрева сенсора) открывает возможность к принципиально новому подходу детектирования водорода на основе термокаталитических сенсоров.

В традиционном подходе измеряемой величиной является отклик термокаталитического сенсора, включенного в мостовую измерительную схему или схему с делителем. Изменяемой величиной является напряжение с мостовой схемы или с делителя напряжений. При этом через сенсор должен протекать ток, который нагревает катализатор до рабочей температуры, при которой начинается горение водорода. Как указывалось, одной из основных проблем термокаталитических сенсоров является их большое энергопотребление, что ограничивает их применение в автономных датчиках газов. Отказ от нагрева чувствительного элемента термокаталитического сенсора может значительно расширить область их применения, упростить и удешевить датчики водорода.

Если каталитическое горение имеет место при комнатных температурах, то для детектирования водорода можно использовать режим измерения сопротивления микронагревателя за счет самопроизвольного повышения его температуры в результате беспламенного горения водорода на катализаторе.

На рис. 4 представлена диаграмма, показывающая изменение сопротивления чувствительного элемента сенсоров водорода с различными катализаторами платиновой группы при комнатной температуре. Сенсоры были классифицированы на пять групп (Pt+3Pd, Pt, Pd, Ir и Rh) в зависимости от типа катализатора, который использовался при их изготовлении [17]. Кроме того, в качестве контрольного образца измерялось сопротивление сенсоров сравнения. Для того чтобы показать повторяемость результатов, на диаграмме представлена выборка для 5 сенсоров из каждой группы.

Из полученных результатов измерений видно, что при температуре 20 °С самопроизвольная реакция каталитического горения водорода протекает на катализаторах Pt и Pt+3Pd. Очень слабая реакция идет на Pd-катализаторе. Сенсоры с катализаторами на основе Ir или Rh, а также сенсоры сравнения не имеют активности к водороду при комнатных температурах. Полученные результаты хорошо согласуются с данными предыдущих исследований, в которых определен температурный порог начала каталитического горения водорода [17]. Значения рассчитанных температур представлены в табл.

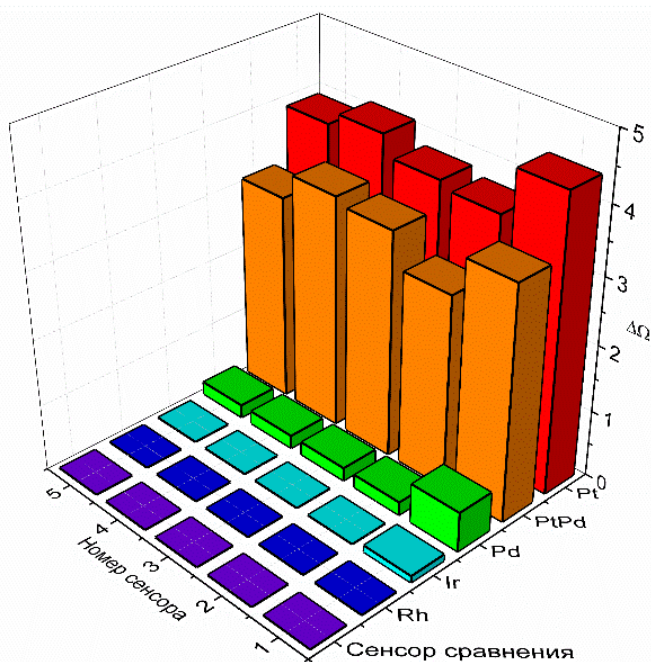


Рис. 4. Диаграмма изменения сопротивления чувствительного микропровода для 5 экземпляров термокаталитических сенсоров водорода каждой из групп по различным катализаторам-платиноидам

Табл. Измеренные значения сопротивления и рассчитанные значения температуры микронагревателя термокаталитического сенсора с катализаторами платиновой группы в среде водорода и метана

Катализатор	Измеренное сопротивление сенсора при:					Расчетные значения температуры (°C) при:			
	0% об. H ₂	0.24% об. H ₂	0.48% об. H ₂	0.96% об. H ₂	1.01% об. CH ₄	0.24% об. H ₂	0.48% об. H ₂	0.96% об. H ₂	1.01% об. CH ₄
PtPd	12.1	12.4	13.7	15.6	12.1	27.08	57.78	102.64	20
Pt	12.7	13.8	15	17.1	12.7	44.74	71.74	118.98	20
Pd	12.8	12.8	12.9	13	12.8	21.11	22.23	24.46	20
Ir	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	20	20	20	20
Rh	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	20	20	20	20
Сенсор сравнения	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	20	20	20	20

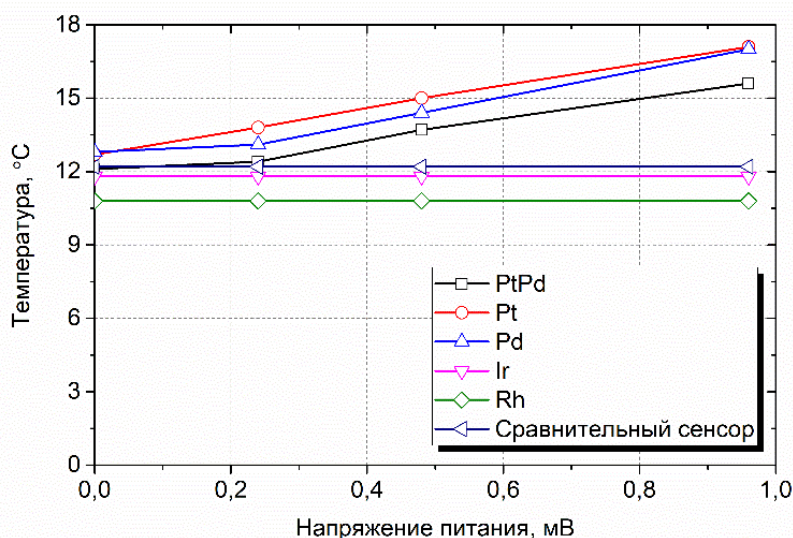


Рис. 5. Изменение сопротивления микронагревателя термокаталитического сенсора с различными катализаторами платиновой группы в зависимости от концентрации водорода

В качестве дополнительного подтверждения того факта, что наблюдаемое увеличение температуры микронагревателя рабочего сенсора вызвано горением водорода, были проведены исследования рабочих сенсоров, а также сенсоров сравнения в среде метана (1.01 % об.). Из табл. видно, что изменения сопротивления в среде метана не наблюдается.

Важно отметить, что для Pt- и (Pt+3Pd)-катализаторов изменение сопротивления микронагревателя составляет порядка 4 Ом. Это достаточно большое изменение сопротивления для 0.96% об. водорода. Поэтому следует реализовать другой подход к детектированию водорода в воздухе в диапазоне дозврывоопасных концентраций (от 0 до 4% об. водорода). Вместо того, чтобы измерять напряжение отклика сенсора в мостовой схеме, можно измерять непосредственно сопротивление

микронагревателя сенсора при комнатных температурах. Важно отметить, что отсутствие необходимости прикладывать нагревающее напряжение к термокаталитическому датчику уменьшает фактически до нулевых значений потребляемую сенсором мощность. Все вышесказанное повышает безопасность измерений в водородосодержащих средах.

На рис. 5 представлены графики изменения сопротивления микронагревателя термокаталитического сенсора с катализаторами платиновой группы в зависимости от концентрации водорода. Видно, что сенсор с Pt-катализатором имеет линейную зависимость. Сопротивление сенсоров с (Pt+3Pd)-катализатором изменяется нелинейно в области малых концентраций водорода. Это может быть связано с погрешностью измерения сопротивления в области небольших концентраций

водорода, а также с влиянием контактного сопротивления. Pd-содержащий сенсор изменяет свое сопротивление незначительно во всем диапазоне исследуемых концентраций водорода, а причина такого поведения требует дополнительных исследований. Сопротивление сенсора сравнения и рабочего сенсора с Ir или Rh в качестве катализатора практически не изменяется.

Данный эксперимент дал возможность оценить изменение сопротивления микронагревателя сенсора в зависимости от концентрации газа при использовании различных катализаторов. Результаты расчета температуры чувствительных элементов сенсоров сведены в табл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован эффект инициирования реакции беспламенного горения водорода на катализаторах платиновой группы в термокаталитических сенсорах. Показано, что для катализаторов на основе Pt и Pt+3Pd горение происходит при температуре 20 °С. Данная реакция сопровождается самопроизвольным нагревом чувствительного элемента сенсора, что проявляется в увеличении сопротивления его платинового микронагревателя. Впервые проведено измерение изменения температуры микронагревателя в водородной среде. Показано, что температура микронагревателя сенсора увеличивается на 99 °С и 84 °С в поверочной газовой смеси, содержащей 0.96% об. водорода для Pt и (Pt+3Pd)-катализаторов соответственно.

Фактически это означает, что термокаталитический сенсор самопроизвольно "включается" с появлением водорода в воздухе. И если бы на сенсоре отсутствовал взрывозащищенный корпус, такое повышение температуры чувствительного элемента сенсора могло бы привести к катастрофическим последствиям в результате перехода беспламенного сгорания водорода в пламенное сгорание, сопровождающееся взрывом. Кроме того, самопроизвольный нагрев может осложнять калибровку сенсора водорода и его последующую эксплуатацию в составе датчиков водорода, газоанализаторов и систем газового мониторинга.

Таким образом, активность платиновых катализаторов при комнатной температуре является скорее недостатком при практическом использовании их в термокаталитических сенсорах водорода. Поэтому следующей задачей будет разработка изменения состава катализаторов таким образом, чтобы окисление водорода начиналось бы при температурах выше максимальной температуры эксплуатации термокаталитического сенсора.

Полученные результаты после масштабирования могут также использоваться в различных областях техники. В частности, в системах беспла-

менного сжигания водорода, скапливающегося в рабочей зоне в результате технологических процессов, т.е. в качестве способа предотвращения образования взрывоопасных газовых смесей [19].

Предложен новый способ измерения концентрации водорода термокаталитическим сенсором без подачи нагревающего напряжения. В основе способа лежит измерение сопротивления микронагревателя термокаталитического сенсора. Способ может быть использован в детекторах водорода в диапазоне до взрывных концентраций.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Noussan M., Raimondi P.P., Scita R., Hafner M.* The role of green and blue hydrogen in the energy transition — a technological and geopolitical perspective // *Sustainability*. 2021. Vol. 13, iss. 1. DOI: 10.3390/su13010298
2. *Mitrova T., Gayda I., Grushevenko E. et al.* Decarbonization of oil and gas industry: International experience and Russian priorities. Energy Center of Moscow State University SKOLKOVO [Электронный ресурс]. URL: [//energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_EN_22032021.pdf](https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_EN_22032021.pdf) (дата обращения 09.03.2023).
3. *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, iss. 11. P. 3306–3327. DOI: 10.1021/acssensors.0c02019
4. *Li Zh., Yao Zh., Haidry A.A., Plecenik T., Xie L., Sun L., Fatima Q.* Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂ // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, iss. 45. P. 21114–21132. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.051
5. *Zhang T., Zhou Y, Liu P., Hu J.* A novel strategy to identify gases by a single catalytic combustible sensor working in its linear range // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 2020. Vol. 321. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128514
6. EN 1127-1:2019 Explosive atmospheres - Explosion prevention and protection - Part 1: Basic concepts and methodology. URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/0e501f7b-b51c-44a2-bd24-6f5af92f8b86/en-1127-1-2019>
7. *Aliyu F., Sheltami T.* Development of an energy-harvesting toxic and combustible gas sensor for oil and gas industries // *Sensors and Actuators B. Chemical*. 2016. Vol. 231. P. 265–275. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.037
8. *Baranov A.M., Akbari S., Spirjakin D., Bragar A., Karelin A.* Feasibility of RF energy harvesting for wireless gas sensor nodes // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2018. Vol. 275, P. 37–43. DOI: 10.1016/j.sna.2018.03.026
9. *Trochimczyk A.H., Chang J., Zhou Q., et al.* 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
10. ГАЗСЕНСОР: СТК-1-Н2 Информаналитика сенсор водорода Н2 [Электронный ресурс]. URL: <https://gassensor.ru/catalog/vodorod/stk-1-n2> (дата обращения: 09.03.2023).
 11. SG sensorgas.ru: Сенсоры и блоки датчиков для приборов газового анализа. TGS6812-D00 сенсор (датчик) водорода, метана и сжиженного углеводородного газа термохимический. [Электронный ресурс] <https://www.sensorgas.ru/tgs6812-d00-sensor-vodoroda-metana-szhizhennogo-uglevodorodnogo-gaza.html> (дата обращения: 09.03.2023).
 12. *Талипов В.А., Баранов А.М., Иванов И.И., Янян Ц.* Исследование активности термokatалитических сенсоров водорода при отрицательных температурах окружающей среды // *Научное приборостроение*. 2023. Т. 33, № 1. С. 30–42. URL: <http://www.iairas.ru/mag/2023/full1/Art3.pdf>
 13. *Иванов И.И., Баранов А.М., Лямин А.Н., Миронов С.М.* Исследование чувствительности и селективности термokatалитического сенсора водорода // *Научное приборостроение*. 2022. Т. 32, № 2. С. 42–54. URL: <http://www.iairas.ru/mag/2022/full2/Art4.pdf>
 14. *Naruta M., Sano H.* Catalytic combustion of hydrogen I – its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1981. Vol. 6. P. 601–608. DOI: 10.1016/0360-3199(81)90025-2
 15. *Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Егоров В.В., Матвеева Н.А., Родионов А.И., Сазонов А.Ю., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И.* Воспламенение смесей водород –углеводород (С₁ – С₆)–воздух над поверхностью палладия при давлениях 1–2 атм. // *Химическая физика*. 2020. Т. 39, № 5. С. 23–32. URL: <https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=khimfiz&year=2020&vol=39&iss=5&file=KhimFiz2005005Kalinin.pdf>
 16. Karpov-Sensor. Производство термokatалитических сенсоров горючих газов. [Электронный ресурс] URL: <http://karpov-sensor.com/> (дата обращения: 09.03.2023).
 17. *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. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130515
 18. *Иванов И.И., Баранов А.М., Талипов В.А., Миронов С.М., Колесник И.В., Напольский К.С.* Разработка эффективных сенсоров обнаружения дозврывоопасных концентраций Н₂ // *Научное приборостроение*. 2021. Т. 31, № 3. С. 25–36. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/full3/Art4.pdf>
 19. *Шебеко Ю.Н., Трунев А.В., Шепелин В.А., Навценя В.Ю., Зайцев А.А.* Исследование беспламенного горения водорода на поверхности гидрофобизированного катализатора // *Физика горения и взрыва*. 1995. Т. 31, № 5. С. 37–38. URL: <https://www.sibran.ru/upload/iblock/016/0162841ed056772ba6daafac130536a3.pdf>

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

Контакты: *Иванов Иван Иванович*,
i.ivan1993@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 28.03.2023

STUDY OF THE INFLUENCE OF FLAMELESS CATALYTIC COMBUSTION OF HYDROGEN ON PLATINUM GROUP CATALYSTS ON PARAMETERS OF THERMAL CATALYTIC SENSORS

I. I. Ivanov, A. M. Baranov

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

An investigation was conducted on the response of hydrogen catalytic sensors with platinum group catalysts (Pt+3Pd, Pt, Pd, Ir, and Rh) at room temperature. It was shown that the reaction of flameless catalytic combustion of hydrogen on Pt and Pt+3Pd catalysts occurs at a temperature of 20 °C, which is manifested in the spontaneous heating of the sensitive element of the catalytic sensor and an increase in the resistance of the microheater. For the first time, the temperature of the microheater was measured, and it was shown that the temperature increased by 99 °C and 84 °C in the gas mixture containing 0.96% vol. of hydrogen for Pt and Pt+3Pd catalysts, respectively. A method for measuring the hydrogen concentration with a catalytic sensor without applying a heating voltage has been proposed.

Keywords: thermal catalytic hydrogen sensor, platinum group catalysts, low-temperature catalytic combustion, reaction self-initiation temperature

INTRODUCTION

Recently, hydrogen energy has attracted increasing attention [1, 2]. In connection with the rapid development of hydrogen energy, there is an increased interest in the development of hydrogen sensors, which are considered an important component of industrial safety [3–5].

The main disadvantages of thermal catalytic hydrogen sensors are their low selectivity toward combustible gases as well as the need to heat the catalyst to temperatures above 200 °C and, as a result, the increased danger of sensors in a hydrogen medium [6].

The possibility of creating low-temperature thermal catalytic hydrogen sensors is an extremely attractive idea since it can significantly expand the areas of their industrial use, in particular, where low-power sensors are required for long-term autonomous operation. Despite advances in the improvement of thermal catalytic sensors, they remain the most energy-consuming components of electronic devices [7, 8]. Although the literature presents the development of thermal catalytic sensors with an energy consumption less than 10 mW [9], the power consumption of industrial thermal catalytic sensors usually exceeds 100 mW [10, 11].

The reduction in power consumption that comes with the reduction in operating temperature makes them suitable for applications that require long battery life, such as wireless sensor networks. Also, a decrease in the operating temperature increases the safety of using sensors in hydrogen-air media.

Previously, in [12], the temperature dependences of the responses of hydrogen sensors with platinum

group — (Pt + 3Pd) and Ir — catalysts were studied in the range of negative ambient temperatures. As a result of the research, the temperature threshold for the start of the catalytic reaction of hydrogen was determined. In particular, it was revealed that for sensors with a (Pt + 3Pd) catalyst, the temperature of initiation of the reaction of hydrogen catalytic combustion lies in the range of 17–22 °C. And for iridium-based catalysts, the combustion of hydrogen begins at a temperature above 190 °C.

In addition, it was shown that a decrease in the operating temperature of the sensor makes it possible to create selective hydrogen sensors that can measure hydrogen concentration in mixtures of combustible gases, in particular hydrocarbons [13].

The outcomes are in line with past findings that showed platinum metal catalyst temperatures increased right away after going above a certain temperature. For example, for catalysts based on Pd and at a hydrogen concentration of 30% vol. this critical self-initiation temperature was about 0 °C [14].

The purpose of this work is to study the effect of flameless combustion of hydrogen on the parameters of thermal catalytic sensors with platinum group catalysts. Particular attention is paid to measuring the temperature and resistance of the detecting element of the sensor at ambient room temperatures. It should be noted that the ignition of hydrogen mixtures over the surface of platinum group catalysts was previously studied [15]. However, the measurement of the surface temperature of the sensitive element of the thermal catalytic sensor at the moment of the appearance of hydrogen in the air in the range of room temperatures has not previously been carried out.

DETAILS OF THE EXPERIMENT

Thermal catalytic hydrogen sensors, which are pelletors with a sensitive element made in the form of a platinum microheater coated with a γ - Al_2O_3 -based porous carrier and then with a catalyst, were manufactured by OOO NTC IGD [16]. The design and manufacturing technology of the sensor are described in detail in [17]. In that work, catalysts based on the platinum group Pt + 3Pd, Pt, Pd, Ir, and Rh, which reaction features in hydrogen sensors have already been studied [18]. The main study is devoted to a Pt + 3Pd mixed catalyst with a molar ratio of Pt : Pd = 1 : 3. This is due to the fact that this catalyst is most widely used in thermal catalytic sensors for measuring the concentration of combustible gases. The technology for depositing platinum catalysts is described in [17, 18].

To measure the current-voltage characteristic and response of thermal catalytic sensors in a hydrogen-containing medium, a bridge measuring circuit was used, in which the operating and comparative sensors (similar to the working one, but without depositing a catalyst) were located in one branch, and in the second branch there were precision resistors R1 and R2 with a nominal value of 1 k Ω . To carry out measurements, a heating voltage was applied to the bridge measuring circuit in the range of 0 to 3 V with a step of 0.1 V. A more detailed description of the measuring circuit is given in [12]. A calibration gas mixture (CGM) containing 0.96% vol. of hydrogen in the air, was used as a source of hydrogen.

To measure the resistance of the working sensor without applying a heating voltage, a measurement circuit was used in which the catalytic thermal sensor was disconnected from the power supply, and a multimeter operating in the resistance measurement mode was connected to its terminals. This made it possible to measure the change in sensor resistance as a function of gas concentration. Sensors with catalysts based on platinum group metals such as Pt + 3Pd, Pt, Pd, Ir, and Rh were used as test samples, and a sensor without a catalyst was used as a reference sample.

The experiments were carried out in a flow-type gas chamber, into which the sensor was placed. The volume of the chamber was 0.000125 m³, and holes for gas supply and exhaust were provided. Pure air, hydrogen at concentrations of 0.24, 0.48, and 0.96% vol., as well as methane at a concentration of 1.01% vol. as a reference gas, were successively supplied to the chamber. The time for filling the chamber with the gas – air mixture was 5 min. The gas flow rate was measured with a rotameter and set at 0.0252 m³/h, which made it possible to control the gas volume in the chamber and keep it constant. Before each new gas supply, the chamber was ventilated.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the dependence of the response of a thermal catalytic sensor with a Pt + 3Pd-based catalyst on the applied heating voltage U in the CGM. The temperature axis is plotted parallel to the x-axis, showing the platinum microheater heating.

Fig. 1. Dependence of the response of a thermal catalytic sensor with a (Pt + 3Pd) catalyst on the applied heating voltage for 0.96% vol. of hydrogen

It can be seen that the sensor response starts at room temperature, increases rapidly with an increase in the heating voltage, and at a voltage of about 2000 mV, reaches saturation. Thus, we can conclude that the catalytic combustion of hydrogen has already begun at room temperature. Since the catalytic combustion of hydrogen proceeds with the release of heat, the temperature of the catalyst, and hence the platinum microheater, must increase. Increasing the temperature of the microheater leads to an increase in its resistance, which can be measured.

To ascertain the resistance of the microheater of the sensor with the (Pt + 3Pd)-catalyst, we measured the dependences $I = f(U)$ in air and hydrogen CGM. The resulting dependencies are presented in Fig. 2. Fig. 2 shows that the dependence $I = f(U)$ in hydrogen CGM is lower than $I = f(U)$ in air, and the dependences have different slopes near zero stress values. This is due to an additional increase in the resistance of the microheater as a result of the catalytic combustion of hydrogen.

Fig. 2. Dependences $I = f(U)$ for a sensor with a Pt + 3Pd catalyst in hydrogen CGM and in air

If the resistance of a platinum microheater is known, then its temperature T_H can be calculated using the formula:

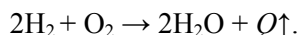
$$R = R_0 (1 + \alpha (T_H - T_0)),$$

where R_0 is the resistance of the platinum microheater at $T_0 = 20$ °C; α is the temperature coefficient of resistance of the platinum wire, equal to 0.0035 1/K.

Using this equation, the dependence of the temperature of the platinum microheater on the applied voltage in the air was calculated and hydrogen PG. The resulting relationships are shown in Fig. 3.

Fig. 3. Temperature dependences of the platinum microheater on the heating voltage applied to the sensor in air and hydrogen CGM

Fig. 3 shows that, even at an ambient temperature of 20 °C, the appearance of hydrogen in the air leads to a spontaneous increase in the temperature of the microheater at 84 °C, as a consequence of the catalytic combustion of hydrogen. Thus, the temperature of the sensitive element of the sensor spontaneously rises and reaches 104 °C even in the absence of heating voltage. The result obtained can be explained as follows. When hydrogen appears in the air, an exothermic oxidation (combustion) reaction of hydrogen occurs on the catalyst surface



This reaction releases $Q = 230$ kJ/mol of heat. In this case, the catalyst surface spontaneously heats up to a certain quasi-equilibrium temperature. Accordingly, the heated surface heats a platinum microheater, on which gamma aluminum oxide and a catalyst are deposited. Apparently, the temperature on the surface of the sensitive element in the stationary combustion mode should differ slightly from the temperature of the microheater.

Although the authors have previously revealed that the catalytic combustion of hydrogen takes place in thermal catalytic sensors with a (Pt + 3Pd) catalyst at room temperature [12, 18], the temperature of the sensitive element of the sensor at the moment of the hydrogen appearance in the air has not been measured.

When a heating voltage is applied to the bridge measuring circuit, the temperature of the working sensor in the hydrogen CGM remains higher than in the air. However, the temperature difference decreases from 84 °C at 20 °C to 50 °C at 402 °C (Fig. 3). Such a result can be easily explained by emission from a heated surface. The power emitted from the surface of a heated physical body is proportional to $(T - T_0)^4$. Since the surface temperature of the sensitive element in hydrogen is higher, more power is emitted from its surface. Therefore, the difference in temperatures of the sensing element will decrease with increasing heating voltage.

Unexpectedly strong spontaneous heating of the sensitive element of the thermal catalytic sensor when hydrogen appears in the air in the range of room temperatures (i.e., without the forced heating of the sensor) opens up the possibility of a fundamentally new approach to detecting hydrogen with the use of thermal catalytic sensors.

In the traditional approach, the measured value is the response of a thermal catalytic sensor included in a bridge measuring circuit or a circuit with a divider. The measured value is the voltage from the bridge circuit or voltage divider. In this case, a current must flow through the sensor, which heats the catalyst to the operating temperature, at which hydrogen combustion begins. As mentioned, one of the main problems with thermal catalytic sensors is their high power

consumption, which limits their use in autonomous gas sensors. A lack of need to heat the sensitive element of a thermal catalytic sensor can significantly expand the scope of their application, simplify the design, and reduce the cost of hydrogen sensors.

If catalytic combustion takes place at room temperature, then hydrogen can be detected using the microheater resistance measurement mode due to a spontaneous increase in its temperature as a result of flameless hydrogen combustion on the catalyst.

Fig. 4 is a diagram showing the sensor resistance of hydrogen sensors with different platinum group catalysts at room temperature. Sensors have been classified into five groups (Pt + 3Pd, Pt, Pd, Ir, and Rh) depending on the type of catalyst used in their manufacture [17]. In addition, the resistance of the comparison sensors was measured as a reference sample. In order to show the repeatability of the results, the diagram shows a sample for 5 sensors from each group.

Fig. 4. Diagram of changes in the resistance of a sensitive microwire for 5 copies of thermocatalytic hydrogen sensors of each group with different types of platinum catalysts

It can be seen from the obtained measurement results that, at a temperature of 20 °C, the spontaneous reaction of the catalytic combustion of hydrogen proceeds on Pt and Pt + 3Pd catalysts. A very weak reaction takes place on a Pd catalyst. Sensors with catalysts based on Ir or Rh, as well as reference sensors, are not active toward hydrogen at room temperature. The results obtained are in good agreement with the data of previous studies, in which the temperature threshold for the onset of hydrogen catalytic combustion was determined [17]. The values of the calculated temperatures are presented in Tab.

Tab. Measured resistance values and calculated temperature values of the microheater of a thermal catalytic sensor with platinum group catalysts in hydrogen and methane

As an additional confirmation of the fact that the observed increase in the temperature of the microheater of the working sensor is caused by the combustion of hydrogen, studies were carried out on working sensors, as well as reference sensors in the medium of methane (1.01% vol.). Tab. shows that there is no change in resistance.

It is important to note that for Pt- and (Pt+3Pd)-catalysts, the change in microheater resistance is about 4 Ω. This is a fairly large change in resistance for 0.96% vol. hydrogen. Therefore, a different approach to detecting hydrogen in the air should be imple-

mented in the range of pre-explosive concentrations (from 0 to 4% vol. hydrogen). Instead of measuring the sensor response voltage in a bridge circuit, one can directly measure the resistance of the sensor's microheater at room temperature. It is important to note that the absence of the need to apply a heating voltage to a thermal catalytic sensor reduces the power consumed by the sensor to virtually zero. All of the above increase the safety of measurements in hydrogen-containing media.

Fig. 5 shows the dependences of the change in the resistance of the microheater of a thermal catalytic sensor with platinum group catalysts on the hydrogen concentration. It can be seen that the sensor with a Pt-catalyst has a linear dependence. Sensor resistance with a (Pt + 3Pd)-catalyst varies nonlinearly in the range of low hydrogen concentrations. This may be due to the error in measuring the resistance in the region of low hydrogen concentrations as well as to the influence of the contact resistance. The Pd-containing sensor changes its resistance insignificantly over the entire range of hydrogen concentrations studied, and the reason for this behavior requires additional research. The resistance of the reference sensor and the working sensor with Ir- or Rh-catalysts practically does not change.

Fig. 5. Change in the resistance of the microheater of a thermal catalytic sensor with various platinum group catalysts depending on the hydrogen concentration

This experiment made it possible to evaluate the change in resistance of the sensor microheater depending on the gas concentration when using various catalysts. The results of calculating the temperature of the sensitive elements of the sensors are summarized in Tab.

CONCLUSION

The effect of initiating the reaction of flameless combustion of hydrogen on platinum group catalysts in thermal catalytic sensors has been studied. It has been shown that for catalysts based on Pt and Pt + 3Pd, combustion occurs at a temperature of 20 °C. This reaction is accompanied by spontaneous heating of the detecting element of the sensor, which manifests itself in an increase in the resistance of its platinum microheater. For the first time, the change in temperature of a microheater in a hydrogen medium was measured. It is shown that the temperature of the sensor microheater increases by 99 °C and 84 °C in the calibration gas mixture containing 0.96% vol. of hydrogen for Pt- and (Pt + 3Pd)-catalysts, respectively.

In fact, this means that the thermal catalytic sensor spontaneously "turns on" when hydrogen appears in the air. And if the sensor did not have an explosion-proof housing, such an increase in the temperature of the sensor detecting element could lead to catastrophic consequences as a result of the transition from flameless combustion of hydrogen to flame combustion, accompanied by an explosion. In addition, spontaneous heating can complicate the calibration of a hydrogen sensor and its subsequent operation as part of hydrogen sensors, gas analyzers, and gas monitoring systems.

Thus, the activity of platinum catalysts at room temperature is rather a disadvantage in their practical use in thermal catalytic hydrogen sensors. Therefore, the next task will be to develop a change in the composition of the catalysts in such a way that the oxidation of hydrogen will begin at temperatures above the maximum operating temperature of the thermal catalytic sensor.

The results obtained after scaling can also be used in various fields of technology. In particular, in systems for flameless combustion of hydrogen accumulating in the working area as a result of technological processes, i.e., as a way to prevent the formation of explosive gas mixtures [19].

A new method for measuring the hydrogen concentration with a thermocatalytic sensor without applying a heating voltage is proposed. The method is based on measuring the resistance of the microheater of the catalytic sensor. The method can be used in hydrogen detectors in the range of pre-explosive concentrations.

REFERENCES

1. Noussan M., Raimondi P.P., Scita R., Hafner M. The role of green and blue hydrogen in the energy transition — a technological and geopolitical perspective. *Sustainability*. 2021, vol. 13, iss. 1, id 298. DOI: 10.3390/su13010298
2. Mitrova T., Gayda I., Grushevenko E. et al. *Decarbonization of oil and gas industry: International experience and Russian priorities*. Energy Center of Moscow State University SKOLKOVO [Electronic resource]. URL: [//energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_EN_22032021.pdf](https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_EN_22032021.pdf) (accessed: 09.03.2023).
3. 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, iss. 11, pp. 3306–3327. DOI: 10.1021/acssensors.0c02019
4. Li Zh., Yao Zh., Haidry A.A., Plecenik T., Xie L., Sun L., Fatima Q. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, iss. 45, pp. 21114–21132. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.051

5. Zhang T., Zhou Y., Liu P., Hu J. A novel strategy to identify gases by a single catalytic combustible sensor working in its linear range. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2020, vol. 321, Id 128514. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128514
6. EN 1127-1:2019 Explosive atmospheres - Explosion prevention and protection - Part 1: Basic concepts and methodology. URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/0e501f7b-b51c-44a2-bd24-6f5af92f8b86/en-1127-1-2019>
7. Aliyu F., Sheltami T. Development of an energy-harvesting toxic and combustible gas sensor for oil and gas industries. *Sensors and Actuators B. Chemical*, 2016, vol. 231, pp. 265–275. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.037
8. Baranov A.M., Akbari S., Spirjakin D., Bragar A., Karelin A. Feasibility of RF energy harvesting for wireless gas sensor nodes. *Sensors and Actuators A. Physical*, 2018, vol. 275, pp. 37–43. DOI: 10.1016/j.sna.2018.03.026
9. Trochimczyk A.H., Chang J., Zhou Q., et al. 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
10. GAZSENSOR: STK-1-H2 Informanalitika sensor vodoroda H2 [STK-1-H2 Information analyst hydrogen sensor H2]. (Electronic resource) URL: <https://gassensor.ru/catalog/vodorod/stk-1-n2> (accessed: 09.03.2023). (In Russ.).
11. SG sensorgas.ru: Sensory i bloki datchikov dlya priborov gazovogo analiza. TGS6812-D00 sensor (datchik) vodoroda, metana i szhizhennogo uglevodorodnogo gaza termokhimicheskii [Sensors and sensor blocks for gas analysis devices. Thermochemical TGS6812-D00 sensor of hydrogen, methane and liquefied hydrocarbon gas]. (Electronic resource) <https://www.sensorgas.ru/tgs6812-d00-sensor-vodoroda-metana-szhizhennogo-uglevodorodnogo-gaza.html> (accessed: 09.03.2023). (In Russ.).
12. Talipov V.A., Baranov A.M., Ivanov I.I., Yangyang Ju. [Study of the activity of thermocatalytic hydrogen sensors at negative ambient temperatures]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2023, vol. 33, no. 1, pp. 30–42. URL: <http://www.iairas.ru/mag/2023/full1/Art3.pdf>
13. Ivanov I.I., Baranov A.M., Lyamin A.N., Mironov S.M. [Investigation of the sensitivity and selectivity of a thermocatalytic sensor of hydrogen]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2022, vol. 32, no. 2, pp. 42–54. DOI: 10.18358/np-32-2-i4254 (In Russ.).
14. Haruta M., Sano H. Catalytic combustion of hydrogen I – its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1981, vol. 6, pp. 601–608. DOI: 10.1016/0360-3199(81)90025-2
15. Kalinin A.P., Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Egorov V.V., Matveeva N.A., Rodionov A.I., Sazonov A.Yu., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. [Ignition of hydrogen-hydrogen-carbon mixtures (C₁-C₆) - air above the surface of palladium at pressures of 1-2 atm]. *Khimicheskaya fizika* [Chemical physics], 2020, vol. 39, no. 5, pp. 23–32. URL: <https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=khimfiz&year=2020&vol=39&iss=5&file=KhimFiz2005005Kalinin.pdf> (In Russ.).
16. Karpov-Sensor. Proizvodstvo termokataliticheskikh sensorov goryuchikh gazov [Production of thermocatalytic sensors of combustible gases]. [Electronic resource]. URL: <http://karpov-sensor.com/> (accessed: 09.03.2023). (In Russ.).
17. 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
18. 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 Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 3, pp. 25–36. DOI: 10.18358/np-31-3-i2536 (In Russ.).
19. Shebeko Yu.N., Trunev A.V., Shepelin V.A., Navtseyna V.Yu., Zaitsev A.A. [Investigation of flameless combustion of hydrogen on the surface of a hydrophobized catalyst]. *Fizika gorenija i vzryva* [Combustion and explosion physics], 1995, vol. 31, no. 5, pp. 37–38. URL: <https://www.sibran.ru/upload/iblock/016/0162841ed056772ba6daafac130536a3.pdf> (In Russ.).

Contacts: Ivanov Ivan Ivanovich,
i.ivan1993@yandex.ru

Article received by the editorial office on 28.03.2023