

me

УДК 66-974, 614.834

© В. А. Талипов, А. М. Баранов, И. И. Иванов, Ц. Янъян, 2023

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Проведено исследование отклика термокаталитических сенсоров водорода с катализаторами платиновой группы (Pt+3Pd и Ir) от нагревающего напряжения (S-образные характеристики) при температуре окружающей среды от 17 °С до –48 °С. Показано, что у сенсоров с (Pt+3Pd)-катализатором уменьшение температуры окружающей среды приводит к сдвигу начала реакции каталитического горения водорода от 0 мВ до 442 мВ. Определена пороговая температура, при которой начинается каталитическое горение водорода и которая лежит в диапазоне 17–22 °С. Показано, что для катализаторов на основе иридия отклик сенсоров водорода не зависит от температуры окружающей среды, а горение начинается при 1.5 В, т.е. при температуре от 222 °С до 190 °С при изменении температуры окружающей среды от 17 °С до –48 °С соответственно.

Кл. сл.: термокаталитический сенсор водорода, катализаторы платиновой группы, низкотемпературное каталитическое горение, температура самоиницирования реакции

ВВЕДЕНИЕ

В связи с перспективой быстрого развития водородной энергетики и применения водородного топлива наблюдается интерес к разработке сенсоров водорода, которые рассматриваются как важный компонент промышленной безопасности на всех технологических стадиях от производства и хранения водорода до его транспортировки и использования [1–3].

Одним из перспективных видов сенсоров водорода являются термокаталитические сенсоры, которые имеют низкую стоимость, чувствительны только к горючим газам и парам, имеют небольшой размер и вес.

С точки зрения применения термокаталитических сенсоров для мониторинга утечек водорода их основными недостатками являются низкая селективность в присутствии других горючих газов (и паров углеводородов), а также необходимость нагрева катализатора до температур выше 200 °С и, как следствие, повышенная опасность сенсоров в водородной среде [4].

Для решения указанных выше проблем были проведены исследования термокаталитических сенсоров с различными катализаторами платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh). Было показано, что у термокаталитических сенсоров с катализаторами Ir и Rh каталитическое горение водорода начинается при температурах выше 200 и 150 °С соответственно. В то же время зависимости отклика сенсоров от нагревающего напряжения с катализато-

рами на основе Pt и Pd начинаются из начала координат при комнатной температуре (20 °С). Это позволяет предположить, что каталитическое горение водорода имеет место даже при комнатной температуре [5], и, таким образом, эти катализаторы можно использовать для разработки низкотемпературных сенсоров.

Необходимо отметить, что низкотемпературное каталитическое горение водорода известно по литературным данным [6] и даже рассматривается в качестве способа инициирования воспламенения горючих водород-углеводородных смесей в двигателях внутреннего сгорания [7]. Однако возможность низкотемпературных измерений водорода до последнего времени рассматривалась в термокаталитических сенсорах только с перспективной точки зрения.

Тем не менее недавно было показано, что каталитические сенсоры с (Pt+3Pd)-катализатором позволяют проводить измерения водорода при температурах значительно ниже 200 °С [8]. Кроме того, понижение температуры катализатора ниже 70 °С позволило повысить селективность сенсоров водорода за счет подавления каталитического горения углеводородов, которое начинается при более высоких температурах, чем для водорода [9]. Этот результат позволяет заключить, что возможно разработать термокаталитический сенсор, работающий вблизи комнатных температур. Важно отметить, что понижение температуры приводит к снижению отклика сенсора на водород, что, по всей видимости, связано с неполным сгоранием

водорода. А минимальное значение рабочей температуры будет ограничиваться величиной отклика.

При этом важно отметить, что возможность проводить измерения водорода в диапазоне комнатных температур (а не при температурах выше 200 °С, как это делается обычно), с одной стороны, является важным преимуществом термокаталитических сенсоров, т.к. уменьшает их энергопотребление и повышает безопасность измерений. С другой стороны, появление отклика сенсора при комнатной температуре не позволяет корректно провести калибровку сенсоров на водород. Это связано с тем, что "включение" сенсора для проведения измерений всегда осуществляется подачей на него напряжения с целью нагрева катализатора от комнатной до рабочей температуры, при которой начинается каталитическое горение водорода. А если каталитическое горение водорода имеет место при комнатной температуре, то получается, что нет "нулевой" точки, необходимой для отсчета начала измерений. Подобный вывод уже делался в работе [5]. Однако исследование нижнего порога температуры начала (самоиницирования) реакции окисления в термокаталитических сенсорах с Pt-, Pd-катализаторами не проводилось ранее.

Целью данной работы является исследование температурных зависимостей отклика сенсоров водорода с катализаторами платиновой группы: (Pt+3Pd)-катализатором и Ir-катализатором в области отрицательных температур окружающей среды и нахождение температуры начала (самоиницирования) каталитической реакции окисления водорода.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Термокаталитические сенсоры водорода, представляющие собой пеллисторы с платиновым нагревателем и нанесенным на него катализатором, были изготовлены в компании ООО "НТЦ ИГД" [10]. Конструкция и технология изготовления сенсора подробно описаны в статье [11]. В работе были исследованы катализаторы на основе иридия и смешанный катализатор (Pt+3Pd) с мольным соотношением Pt : Pd = 1 : 3. Такой выбор катализаторов был связан с тем фактом, что данные катализаторы, как было сказано выше, имеют разные температуры начала каталитического горения водорода. Технология нанесения катализаторов описана в работе [5].

Принцип работы термокаталитических сенсоров основан на беспламенном горении водорода на поверхности катализатора, которое приводит к изменению его сопротивления за счет выделяющегося в результате реакции тепла.

Для измерения отклика сенсоров в зависимости от приложенного нагревающего напряжения была использована мостовая измерительная схема. Рабочий и сравнительный сенсоры располагались в одном плече, во втором плече стояли прецизионные резисторы (R1 и R2) с номиналом 10 кОм.

Блок-схема измерительной системы представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема измерительной системы

Мостовая измерительная схема располагалась в теплоизолированной диффузионной камере, через которую пропускали предварительно охлажденную газовую смесь, содержащую 0.96 % об. водорода в воздухе. Охлаждение газовой смеси осуществлялось при прохождении через змеевик, вокруг которого размещали сухой лед. Охлажденная газовая смесь поступала в газовую камеру, что приводило к понижению в ней температуры до достижения равновесной температуры, значение которой зависело от объема сухого льда вокруг змеевика. Сенсоры размещались на плате, данные с которой передавались по интерфейсу RS-232 на компьютер. Температура в диффузионной камере измерялась с помощью датчика температуры AD22100STZ от Analog Devices с диапазоном температур от -50 до $+150$ °C и линейностью не хуже $\pm 1\%$ от полной шкалы.

Измерительная схема позволяла подавать на мост нагревающее напряжение (U_n) в диапазоне от 0 до 3.3 В с шагом 50 мВ. После каждого изменения напряжения измерение отклика проводилось через 24.75 с, что обеспечивало стабилизацию температуры сенсоров после изменения напряжения.

Были проведены измерения значений отклика мостовой схемы от приложенного к мосту нагревающего напряжения или, более точно, от температуры платинового микропровода сенсора при известной концентрации водорода в воздухе.

Измеряемой величиной являлось напряжение между плечами мостовой схемы, которое представляет собой отклик термокаталитического сенсора (S) на горючий газ. Перед началом проведения измерений каждую пару сенсоров (рабочий – сравнительный) калибровали при нулевой концентрации водорода в воздухе и соответствующей

температуре окружающей среды, которая изменялась от 17 до (-48) °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В Приложении (на рис. П1, П2) представлены экспериментальные зависимости отклика термокаталитических сенсоров с (Pt+3Pd)-катализатором от приложенного нагревающего напряжения в диапазоне от 0 до 3.3 В при концентрации водорода 0.96 % об. и температуре окружающей среды T от 17 до (-48) °C: рис. П1 — T = 17, 8, 0, (-4) °C; рис. П2 — T = (-9) , (-32) , (-48) °C.

На рис. 2 дан объединенный результат исследования.

Из полученных зависимостей видно, что при температуре окружающей среды 17 °C отклик сенсора (Приложение, рис. П1, а) появляется с минимальных напряжений. Это позволяет сделать вывод, что каталитическое горение водорода, как уже говорилось выше, имеет место при комнатной температуре. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к резкому увеличению отклика, который выходит на насыщение при напряжении выше 2 В.

Уменьшение температуры окружающей среды до 8 °C и ниже (Приложение, рис. П1, б, в, г, рис. П2) приводит к тому, что на полученных зависимостях появляется область напряжений, при которых отклик сенсора практически отсутствует, а сама зависимость отклика от нагревающего напряжения (т.е. температуры катализатора) приобретает классическую S-образную форму, которая объяснена в работе [9]. При этом уменьшение температуры окружающей среды от 8 до (-48) °C приводит к сдвигу начала реакции каталитического горения от 141 до 441 мВ (см. рис. 2).

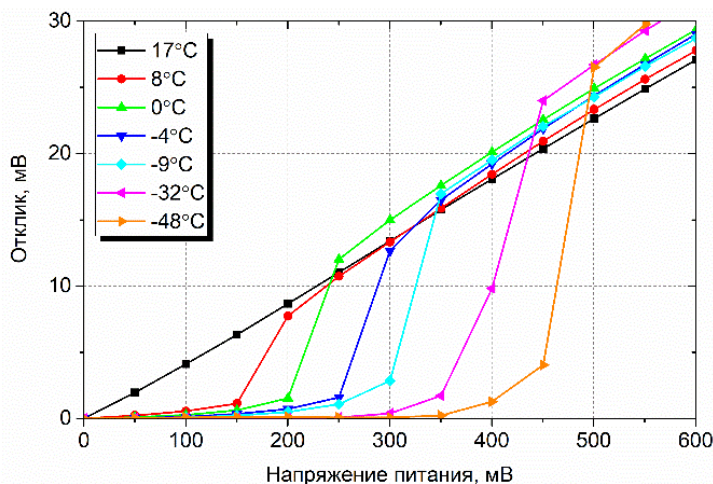


Рис. 2. Экспериментальные зависимости сенсорного отклика от приложенного напряжения для концентрации водорода 0.96% об. с (Pt+3Pd)-катализатором при разной температуре окружающей среды

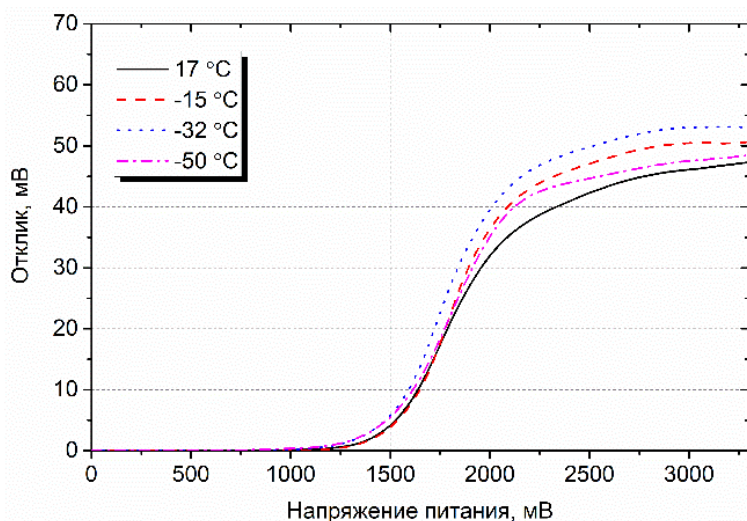


Рис. 3. Экспериментальные зависимости сенсорного отклика от приложенного напряжения для концентрации водорода 0.96% об. с Ir-катализатором при разной температуре

Такое поведение легко объяснить тем фактом, что реакция водорода с кислородом на (Pt+3Pd)-катализаторе начинается при определенной температуре. Поэтому понижение температуры окружающей среды требует увеличения нагревающего напряжения, чтобы компенсировать температуру окружающей среды и достичь температуры начала каталитической реакции.

Для катализатора на основе иридия зависимость отклика сенсора от нагревающего напряжения также имеет S-образную форму (рис. 3).

Однако отклик сенсора начинает резко увеличиваться при значительно больших напряжениях, порядка 1.5 В, и практически не зависит от температуры окружающей среды. Отсутствие явной температурной зависимости отклика у сенсоров

с Ir-катализатором по сравнению с сенсорами с (Pt+3Pd)-катализатором трудно объяснить. Для этого надо провести дополнительные исследования. Возможно, что подобное поведение катализатора на основе иридия связано с его меньшей активностью к окислению водорода.

Из полученных на рис. 2 зависимостей мы можем оценить температуру окружающей среды, при которой начинается горение водорода на (Pt+3Pd)-катализаторе. Для этого путем линейной экстраполяции участка резкого увеличения отклика на S-образной характеристике (рис. 2) были определены значения нагревающего напряжения, при которых начинается горение водорода. Полученные значения представлены на рис. 4.

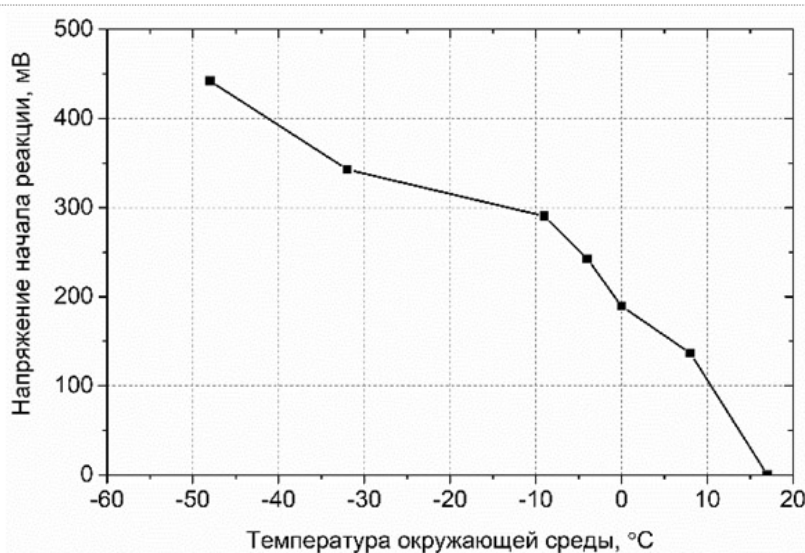


Рис. 4. Зависимость напряжения начала каталитической реакции сенсора водорода от температуры окружающей среды

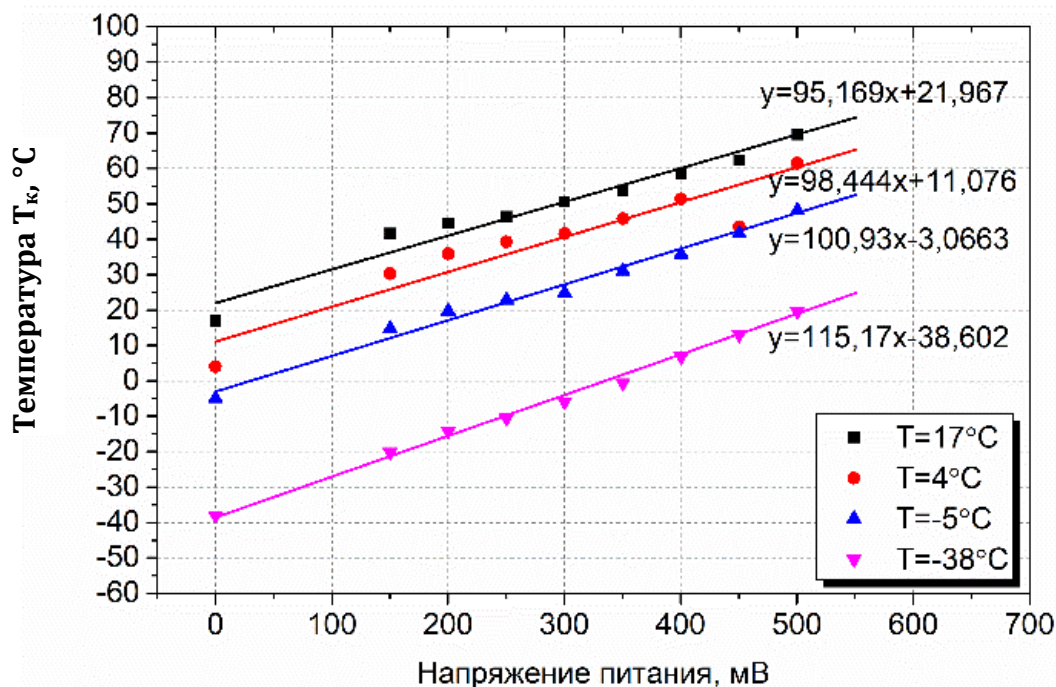


Рис. 5. Зависимости температуры катализатора (T_k) от нагревающего напряжения (U) в диапазоне от 0 до 550 мВ для четырех температур окружающей среды T : 17, 4, (-5) и (-38) °С

Табл. Значения нагревающего напряжения и температуры T_k начала каталитического горения водорода в зависимости от температуры окружающей среды T

Температура окружающей среды T , °С	Напряжение начала каталитической реакции, мВ	Температура начала каталитической реакции T_k , °С
-48	441	3.2
-32	342	7.4
-9	285	20.8
-4	243	20.5
0	183	18.0
8	141	22.2
17	0	17

Далее необходимо построить зависимости температуры катализатора (T_k) сенсора от нагревающего напряжения (U) при разных значениях температуры окружающей среды T .

Для этого были измерены зависимости тока через сенсор от нагревающего напряжения, рассчитано значение сопротивления сенсора при разных значениях напряжения и рассчитана температура (T_k), соответствующая приложенному напряжению, по формуле:

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

где R_0 — сопротивление провода при температуре окружающей среды T_0 ; α — температурный коэффициент сопротивления платиновой проволоки нагревателя, равный 0.0035 1/К.

На рис. 5 представлены зависимости температуры катализатора (T) от нагревающего напряжения (U) в диапазоне от 0 до 550 мВ для четырех температур окружающей среды: 17, 4, (-5)

и $(-38)^\circ\text{C}$. Из рис. 5 видно, что линейные экстраполяции полученных экспериментальной зависимости для температур 17, 4, $(-5)^\circ\text{C}$ практически параллельны друг другу. А при температуре $(-38)^\circ\text{C}$ имеется чуть больший наклон. Поэтому для обработки S-образных характеристик, полученных при температурах окружающей среды $(-48)^\circ\text{C}$ и $(-32)^\circ\text{C}$, было взято уравнение с рис. 5 для $(-38)^\circ\text{C}$ (как наиболее близкое по температуре). Для S-образных кривых, полученных при температурах окружающей среды $(-9)^\circ\text{C}$ и $(-4)^\circ\text{C}$, использовано уравнение для $(-5)^\circ\text{C}$ (рис. 5). Соответственно, для S-образных характеристик при температурах 0 и 8°C — уравнение для 4°C (рис. 5). Полученные значения представлены в таблице.

Таким образом, для температур окружающей среды $(-9)^\circ\text{C}$, $(-4)^\circ\text{C}$, 0 и 8°C полученные значения температуры начала каталитической реакции лежат в диапазоне $17\text{--}22^\circ\text{C}$. А для температур окружающей среды $(-32)^\circ\text{C}$ и $(-48)^\circ\text{C}$ — в диапазоне $3.2\text{--}7.4^\circ\text{C}$ соответственно. Полученное расхождение трудно объяснить возможными ошибками измерений, в частности в измерении температуры. К тому же значение температуры начала каталитической реакции, равное 3.2°C при температуре окружающей среды $(-48)^\circ\text{C}$, противоречит наблюдаемому при 8°C сдвигу S-образной характеристики вправо. Необходимы дополнительные исследования. Возможно, такой результат связан с сильным различием в температурах самого платинового нагревателя и поверхности катализатора. Так как в экспериментах измеряется температура платинового нагревателя, то мы не можем точно знать температуру на поверхности катализатора, нанесенного на нагреватель.

Поскольку результаты измерений при температурах окружающей среды от 17 до $(-8)^\circ\text{C}$ не противоречат друг другу, то можно заключить, что температурный порог начала каталитического горения водорода лежит в диапазоне температур $17\text{--}22^\circ\text{C}$.

Для катализатора на основе иридия горение водорода начинается при нагревающим напряжении $\sim 1.5\text{ В}$ вне зависимости от температуры окружающей среды. Это означает, что горение начинается в диапазоне температур от 222 до 190°C при изменении температуры окружающей среды от 17 до $(-48)^\circ\text{C}$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было проведено исследование температурных зависимостей отклика сенсоров водорода с катализаторами платиновой группы: (Pt+3Pd)-катализатором и Ir-катализатором в области отрицательных температур окружающей среды и был определен температурный порог начала каталитической реакции водорода.

Показано, что для сенсоров с (Pt+3Pd)-катализатором уменьшение температуры окружающей среды с 17 до $(-48)^\circ\text{C}$ приводит к сдвигу начала реакции каталитического горения водорода от 0 до 441 мВ. Это соответствует пороговой температуре в диапазоне $17\text{--}22^\circ\text{C}$.

Полученные результаты согласуются с более ранними результатами, где температура платиновых металлических катализаторов мгновенно повышалась после превышения определенной температуры. Например, для катализаторов на основе Pd и концентрации водорода 30 % об. эта критическая температура самоинициирования была около 0°C [5].

Для катализаторов на основе иридия отклик сенсоров водорода не зависит от температуры окружающей среды, а горение начинается при 1.5 В, что соответствует температуре от 222 до 190°C при изменении температуры окружающей среды от 17 до $(-48)^\circ\text{C}$ соответственно.

Активность катализаторов, содержащих палладий и платину, уже при комнатной температуре является скорее недостатком при практическом использовании их в термокatalитических сенсорах, т.к. горение водорода имеет место при "выключенном" сенсоре. Это может привести к ошибке измерений при низких температурах, поскольку отсутствует "нулевая точка". Кроме того, (Pt+3Pd)-катализаторы могут инициировать возгорание водорода при комнатных температурах, хотя корпус сенсора водорода всегда имеет взрывозащитное исполнение.

С другой стороны, возможность создания низкотемпературного сенсора водорода является чрезвычайно привлекательной идеей, поскольку может расширить область их использования. В частности, в беспроводных сенсорных сетях и приложениях "Интернет вещей" и онлайн-контроле трубопроводов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже приведены экспериментальные зависимости сенсорных откликов, полученные с использованием двух одинаковых экземпляров сенсоров Д1 и Д2 (для проверки устойчивости результатов).

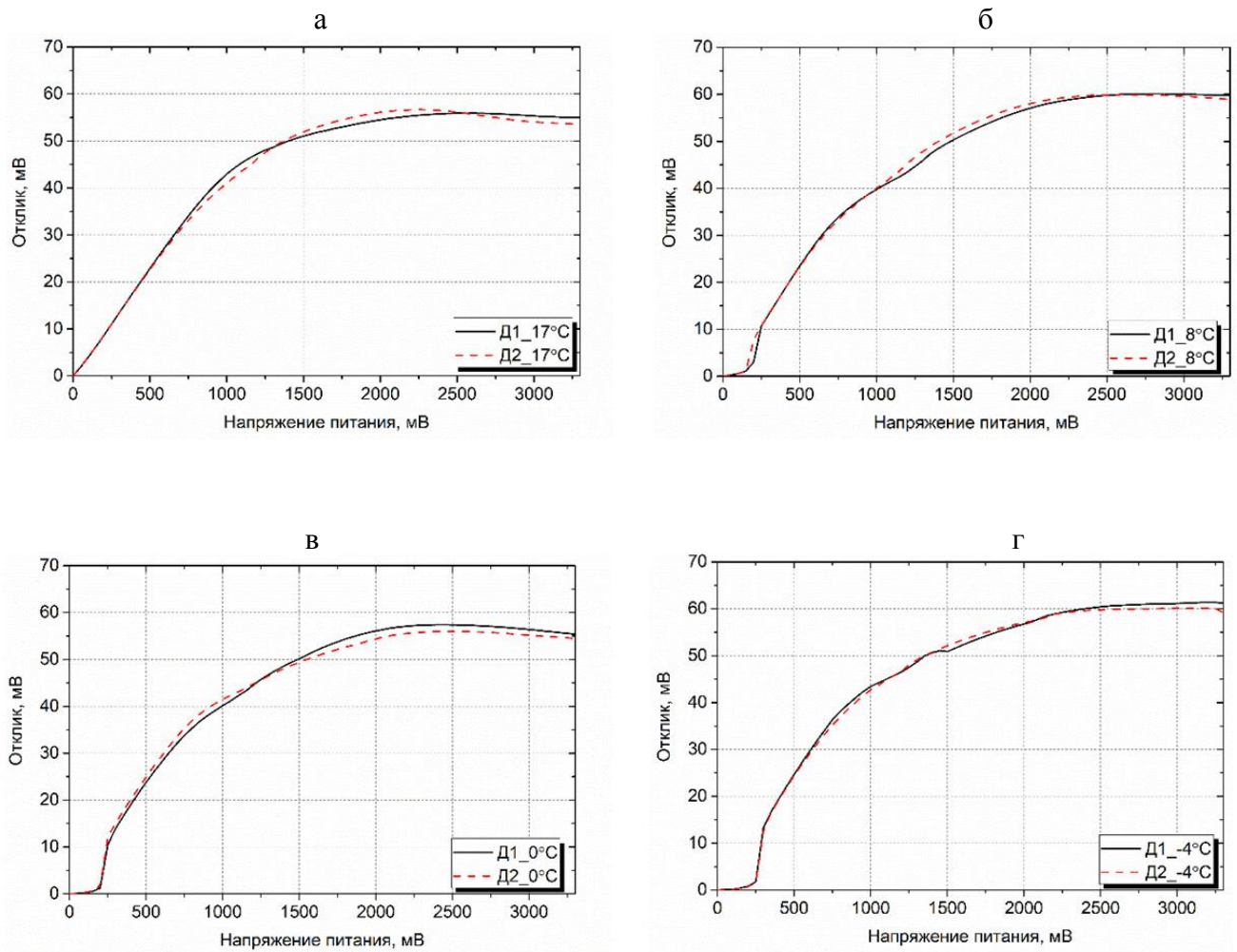


Рис. III. Экспериментальные зависимости сенсорных откликов (Д1 — сенсор № 1, Д2 — сенсор № 2) от приложенного напряжения для концентрации водорода 0.96% об. с (Pt+3Pd)-катализатором при разной температуре окружающей среды.
 а — 17 °C, б — 8 °C, в — 0 °C, г — (-4) °C

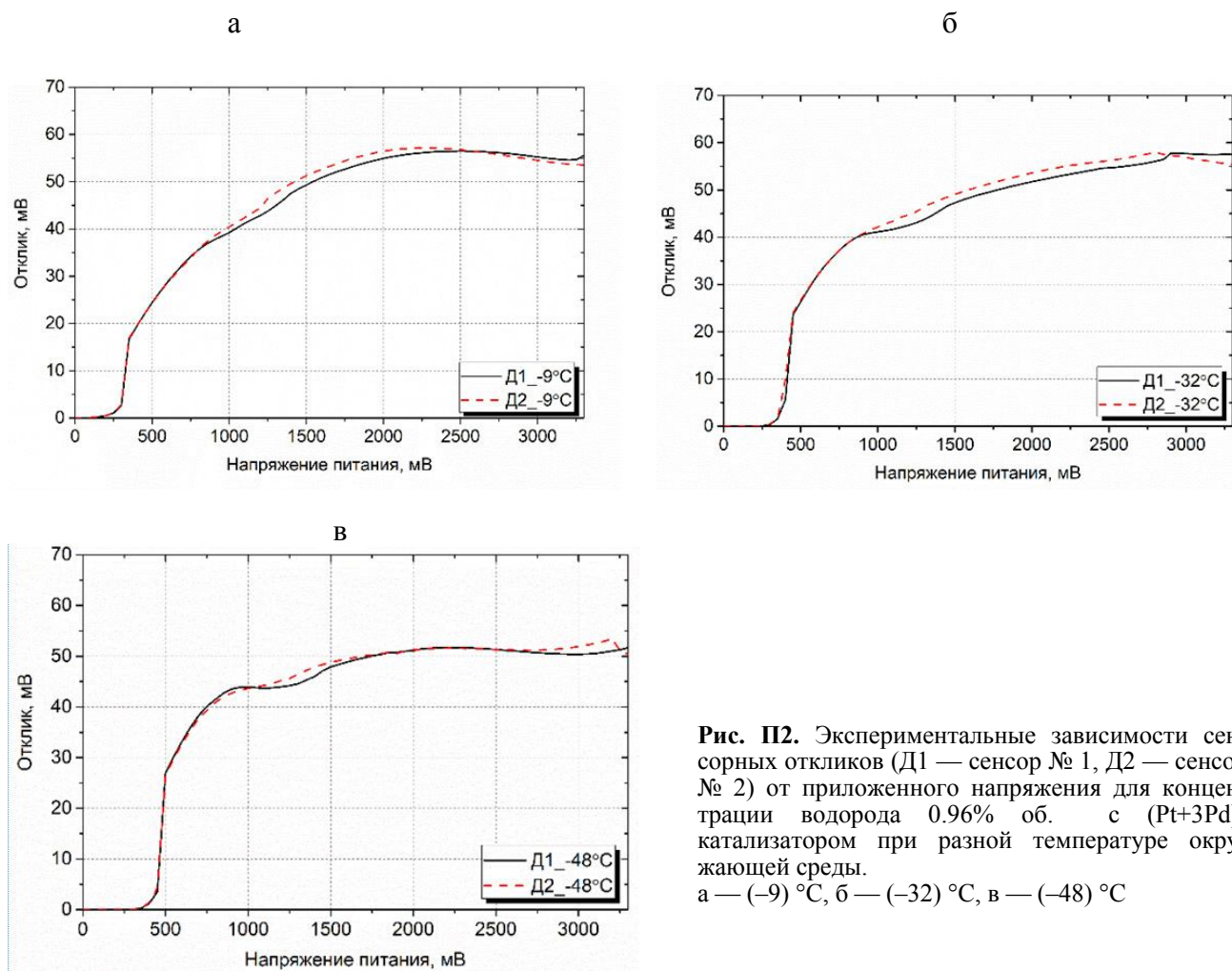


Рис. П2. Экспериментальные зависимости сенсорных откликов (Д1 — сенсор № 1, Д2 — сенсор № 2) от приложенного напряжения для концентрации водорода 0.96% об. с (Pt+3Pd)-катализатором при разной температуре окружающей среды.
а — (−9) °С, б — (−32) °С, в — (−48) °С

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Darmadi I., Anggoro F., Nugroho A., Langhammer Ch. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors — current limitations and strategies for their mitigation // ACS Sens. 2020. Vol. 5, is. 11. P. 3306–3327. DOI: 10.1021/acssensors.0c02019
2. Li Z., Yao Z., Haidry A.A., Plecenik T., Xie L., Sun LCh. Fatima Q. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, is. 45. P. 21114–21132. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.051
3. Zhang T., Zhou Yu., 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
4. EN 1127-1:2019 Explosive atmospheres - Explosion prevention and protection - Part 1: Basic concepts and methodology.
5. Иванов И.И., Баранов А.М., Талипов В.А., Мионов С.М., Колесник И.В., Напольский К.С. Разработка эффективных сенсоров обнаружения дозврывоопасных концентраций H₂ // Научное приборостроение. 2021. Т. 31, № 3. С. 25–36. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst3.php#abst4>

6. 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, is. 6. P. 601–608. DOI: 10.1016/0360-3199(81)90025-2
7. 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 (C₁–C₆) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1–2 атм. // *Химическая физика*. 2020. Т. 39, № 5. С. 23–32. DOI: 10.31857/S0207401X20050052
8. 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>
9. Иванов И.И., Баранов А.М., Лямин А.Н., Миронов С.М. Исследование чувствительности и селективности термокаталитического сенсора водорода // *Научное приборостроение*. 2022. Т. 32, № 2. С. 42–54. URL: <http://iairas.ru/mag/2022/abst2.php#abst4>
10. Karpov-Sensor. Производство термокаталитических сенсоров горючих газов. Электронный ресурс URL: <http://karpov-sensor.com/> (14.12.2022)
11. 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

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

Московский авиационный институт, Москва (Талипов В.А., Баранов А.М., Иванов И.И.)

Пекинский технологический институт, Пекин (Янян Ц.)

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

Материал поступил в редакцию 18.12.2022

STUDY OF THE ACTIVITY OF THERMOCATALYTIC HYDROGEN SENSORS AT NEGATIVE AMBIENT TEMPERATURES

V. A. Talipov^{1,2}, A. M. Baranov², I. I. Ivanov², Ju. Yangyang³

¹*Scientific and Technical Center for Gas Sensing Sensors named after E.F. Karpov, Lyubertsy*

²*Moscow Aviation Institute, Moscow*

³*Beijing Institute of Technology, Beijing*

The response of thermocatalytic hydrogen sensors with platinum group catalysts (Pt+3Pd and Ir) to heating voltage (S-shaped patterns) was studied at ambient temperatures from 17 °C to (–48) °C. It has been shown that for sensors with a Pt+3Pd catalyst, a decrease in the ambient temperature leads to a shift in the onset of the reaction of catalytic hydrogen combustion from 0 mV to 442 mV. The threshold temperature at which the catalytic combustion of hydrogen begins is determined and lies in the range of 17–22 °C. It is shown that for iridium-based catalysts, the response of hydrogen sensors does not depend on the ambient temperature, and combustion starts at 1.5 V, which corresponds to a temperature from 222 °C to 190 °C when the ambient temperature changes from 17 °C to (–48) °C, respectively.

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

INTRODUCTION

The development of hydrogen sensors, which are regarded as a crucial element of industrial safety at all tech-

nological stages — from hydrogen production and storage to its transportation and use — appears to be an important research direction given the potential for rapid advancement of hydrogen energy and the use of hydrogen fuel [1–3].

Thermal catalytic sensors are the promising types of hydrogen sensors. They are affordable, sensitive only to combustible gases and vapors, and small in size and weight.

The main drawbacks of using thermal catalytic sensors to detect hydrogen leaks include their low selectivity when other combustible gases (and hydrocarbon vapors) are present, the need to heat the catalyst above 200 °C, and the consequent increased risk of the sensors when operating in a hydrogen environment [4].

To solve the above problems, studies of thermal catalytic sensors with various platinum group catalysts (Pt, Pd, Ir, Rh) were carried out. It was shown that catalytic combustion of hydrogen is typical for thermal catalytic sensors with Ir and Rh catalysts at temperatures above 200 °C and 150 °C, respectively. However, the response dependences of sensors with Pt and Pd based catalysts on heating voltage begin at the origin of coordinates at room temperature (20 °C). This suggests that the catalytic combustion of hydrogen occurs even at room temperature [5] and, thus, these catalysts can be employed to develop low-temperature sensors.

It should be noted that low-temperature catalytic combustion of hydrogen is known from the literature [6] and is even considered a method for initiating the ignition of combustible hydrogen-hydrocarbon mixtures in internal combustion engines [7]. However, the possibility of low-temperature measurements of hydrogen, until recently, was considered in regard to thermal catalytic sensors only as a perspective.

Nevertheless, it has recently been shown that catalytic sensors with a (Pt + 3Pd) catalyst make it possible to measure hydrogen at temperatures well below 200 °C [8]. In addition, lowering the temperature of the catalyst below 70 °C made it possible to increase the selectivity of hydrogen sensors by suppressing the catalytic combustion of hydrocarbons, which starts at higher temperatures than for hydrogen [9]. This result allows us to conclude that it is possible to develop a thermal catalytic sensor operating near room temperature. It is important to note that a decrease in temperature leads to a decrease in the response of the sensor to hydrogen, which apparently is associated with incomplete combustion of hydrogen. And the minimum value of the operating temperature will be limited by the magnitude of the response.

It is important to note that the ability to measure hydrogen in the room temperature range (and not at temperatures above 200 °C, as is usually done) is, on the one hand, an important advantage of thermal catalytic sensors, since it reduces their power consumption and increases the safety of measurements. On the other hand, the appearance of a sensor response at room temperature does not allow one to correctly calibrate the sensors for hydrogen. This is due to the fact that

the "switching on" of the sensor for measurements is always carried out by applying voltage to it in order to heat the catalyst from room temperature to the operating temperature, at which the catalytic combustion of hydrogen begins. And if the catalytic combustion of hydrogen takes place at room temperature, then it turns out that there is no "zero" point necessary to count the start of measurements. A similar conclusion was already made in [5]. However, the study of the lower temperature threshold for the onset (self-initiation) of the oxidation reaction in thermal catalytic sensors with Pt-, Pd-catalysts has not been carried out earlier.

The goal of this research is to determine the temperature dependences of the response of hydrogen sensors with platinum group catalysts: (Pt + 3Pd) catalyst and Ir catalyst in the range of negative ambient temperatures and to find the temperature of the onset (self-initiation) of the catalytic hydrogen oxidation reaction.

DETAILS OF THE EXPERIMENT

Thermal catalytic hydrogen sensors, which are pellets with a platinum heater and a catalyst deposited on it, were manufactured by OOO NTC IGD [10]. The design and manufacturing technology of the sensor are described in detail in the article [11]. We investigated iridium-based catalysts as well as a mixed catalyst (Pt+3Pd) with a Pt : Pd = 1 : 3 molar ratio. This choice of catalysts was associated with the fact that these catalysts, as mentioned above, have different temperatures for the start of catalytic combustion of hydrogen. The technology for applying catalysts is described in [5].

The operational principle of thermal catalytic sensors is based on the flameless combustion of hydrogen on the catalyst surface, which leads to a change in its resistance due to the heat released as a result of the reaction.

A bridge measuring circuit was used to measure the response of the sensors depending on the applied heating voltage. The working and reference sensors were located in one arm, and in the second arm there were precision resistors (R1 and R2) with a nominal value of 1 kΩ.

The block diagram of the measuring system is shown in Fig. 1.

Fig. 1. Block diagram of the measuring system

The bridge measuring circuit was located in a heat-insulated diffusion chamber, through which a pre-cooled gas mixture containing 0.96% vol. hydrogen in

the air passed. The gas mixture was cooled by passing through a coil around which dry ice was placed. The cooled gas mixture entered the gas chamber, which led to a decrease in its temperature until an equilibrium temperature was reached, the value of which depended on the volume of dry ice around the coil. The sensors were placed on a board, the data from which was transmitted via the RS-232 interface to a computer. The temperature in the diffusion chamber was measured using an AD22100STZ temperature sensor (Analog Devices) with a temperature range of (-50) °C to $(+150)$ °C and a linearity of better than $\pm 1\%$ of full scale.

The measuring circuit made it possible to apply a heating voltage (U_{H}) to the bridge in the range of 0 to 3.3 V with a step of 50 mV. After each voltage change, the response was measured after 24.75 s to ensure the stabilization of the sensor temperature after the voltage change.

Measurements were made of the response of the bridge circuit to the heating voltage applied to the bridge or, more precisely, to the temperature of the platinum microwire of the sensor at a known concentration of hydrogen in the air.

The measured value was the voltage between the arms of the bridge circuit, which is the response of the thermal catalytic sensor (S) to the combustible gas. Each pair of sensors (working – comparative) was calibrated prior to the start of measurements at zero hydrogen concentration in the air and the corresponding ambient temperature, which varied from 17 to (-48) °C.

RESULTS AND DISCUSSION

The Appendix (Figs. П1, П2) shows the experimental dependences of the response of thermocatalytic sensors with a (Pt + 3Pd) catalyst on the applied heating voltage in the range of 0 to 3.3 V at a 0.96% vol. hydrogen concentration and ambient temperature T ranging from 17 to (-48) °C. Fig. П1: T = 17, 8, 0, (-4) °C; Fig. П2: T = (-9) , (-32) , (-48) °C.

Fig. 2 shows the combined result of the study.

Fig. 2. Experimental dependences of the sensory response on the applied voltage for a 0.96% vol. hydrogen concentration with (Pt+3Pd)-catalyst at various ambient temperatures

From the obtained dependences, it can be seen that at an ambient temperature of 17 °C, the sensor response (Appendix, Fig. П1, a) appears at the minimum voltage. This allows us to conclude that the catalytic combustion of hydrogen, as mentioned above, takes place at room temperature. A further increase in

voltage leads to a sharp increase in the response, which saturates at voltages above 2 V.

When the ambient temperature is below 8 °C (Appendix, Fig. П1, б, в, г, Fig. П2), a voltage region appears on the obtained dependences where the sensor response is practically absent, and the response dependence on heating voltage (i.e., catalyst temperature) acquires a classical S-shape, as explained in [9]. In this case, a decrease in the ambient temperature from 8 to (-48) °C leads to a shift in the onset of the catalytic combustion reaction from 141 to 441 mV (see Fig. 2).

This pattern can be easily explained by the fact that the reaction of hydrogen with oxygen on the (Pt + 3Pd) catalyst starts at a certain temperature. Therefore, lowering the ambient temperature requires increasing the heating voltage in order to compensate for the ambient temperature and reach the start temperature of the catalytic reaction.

For the iridium-based catalyst, the dependence of the sensor response on the heating voltage also has an S-shape (Fig. 3).

Fig. 3. Experimental dependences of the sensory response on applied voltage for a hydrogen concentration of 0.96% vol. using Ir-catalyst at various temperatures

However, the sensor response begins to sharply increase at much higher voltages, on the order of 1.5 V, and is practically independent of the ambient temperature. The absence of a clear temperature dependence in the response of sensors with an Ir-catalyst compared to sensors with a (Pt + 3Pd) catalyst is difficult to explain. For this, additional research is needed. It is possible that such a pattern of the iridium-based catalyst is associated with its lower activity in hydrogen oxidation.

Using the dependences shown in Fig. 2, we can estimate the ambient temperature at which hydrogen combustion begins on the (Pt + 3Pd) catalyst. To do this, the values of the heating voltage at which hydrogen combustion begins, were determined by linear extrapolation of the section of a sharp increase in the response on the S-shaped pattern (Fig. 2). The obtained values are presented in Fig. 4.

Fig. 4. Dependence of the voltage at the beginning of the catalytic reaction of the hydrogen sensor on the ambient temperature

Next, it is necessary to construct the dependences of the catalyst temperature (T_{K}) of the sensor on the heating voltage (U) at different values of the ambient temperature T.

For this purpose, the dependences of the current through the sensor on the heating voltage were measured. The resistance value of the sensor was calculated at various voltage values, and the temperature (T_k) corresponding to the applied voltage was calculated using the formula:

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

where R_0 is the resistance of the wire at ambient temperature T_0 ; α is the temperature coefficient of resistance of the heater platinum wire, equal to 0.0035 1/K.

Fig. 5. Dependences of the catalyst temperature (T_k) on the heating voltage (U) in the range from 0 to 550 mV for four ambient temperatures T : 17, 4, (-5) and (-38) °C

Fig. 5 shows the dependences of the catalyst temperature (T) on the heating voltage (U) in the range from 0 to 550 mV for four ambient temperatures: 17, 4, (-5) and (-38) °C. Fig. 5 shows that the linear extrapolations of the obtained experimental dependences for temperatures of 17, 4, (-5) °C are practically parallel to each other. At a temperature of (-38) °C it has a slightly larger slope. Therefore, to process the S-shaped patterns obtained at ambient temperatures (-48) and (-32) °C, the equation from Fig. 5 for (-38) °C (as the closest in temperature) was applied. For S-shaped curves obtained at ambient temperatures of (-9) and (-4) °C, the equation for (-5) °C was used (Fig. 5). Accordingly, for S-shaped patterns at temperatures of 0 and 8 °C the equation for 4 °C (Fig. 5) was used. The obtained values are presented in the table.

Tab. The values of the heating voltage and temperature T_k at the start of catalytic combustion of hydrogen depending on the ambient temperature T

Thus, the obtained values of the temperature of the catalytic reaction outset are in the range of 17–22 °C for ambient temperatures (-9), (-4), 0 and 8 °C. And in the range of 3.2–7.4 °C for ambient temperatures (-32) and (-48) °C, respectively. Possible measurement errors, particularly in temperature measurements, cannot explain the resulting discrepancy. In addition, the value of the temperature at the start of the catalytic reaction, equal to 3.2 °C at ambient temperature (-48) °C, contradicts the shift of the S-shaped pattern to the right observed at 8 °C. More research is needed. Perhaps this result is related to the strong difference in temperatures between the platinum heater itself and the catalyst surface. Since the temperature

of the platinum heater is measured in the experiments, we cannot accurately know the temperature on the surface of the catalyst deposited on the heater.

Since the results of measurements at ambient temperatures ranging from 17 to (-8) °C do not contradict each other, it can be concluded that the temperature threshold for the onset of hydrogen catalytic combustion lies in the range of 17–22 °C.

For an iridium-based catalyst, hydrogen combustion starts at a heating voltage of ~1.5 V, regardless of the ambient temperature. That means the burning starts in the temperature range from 222 to 190 °C when the ambient temperature changes from 17 to (-48) °C, respectively.

CONCLUSION

In this work, we investigated the temperature dependences of the response of hydrogen sensors with platinum group catalysts: (Pt + 3Pd) catalyst and Ir catalyst in the presence of negative ambient temperatures and determined the temperature threshold for the onset of the hydrogen catalytic reaction.

It has been shown that a decrease in the ambient temperature from 17 to (-48) °C leads to a shift in the onset of the catalytic hydrogen combustion reaction from 0 to 441 mV for sensors with a (Pt + 3Pd) catalyst. This corresponds to a threshold temperature in the range of 17–22 °C.

The results obtained are consistent with earlier results where the temperature of platinum metal catalysts increased instantly after exceeding a certain temperature. For example, this critical self-initiation temperature was about 0 °C [5] for catalysts based on Pd and at a hydrogen concentration of 30% vol.

For iridium-based catalysts, the response of hydrogen sensors does not depend on the ambient temperature, and combustion starts at 1.5 V, which corresponds to a temperature from 222 to 190 °C when the ambient temperature changes from 17 to (-48) °C, respectively.

The activity of catalysts containing palladium and platinum already at room temperature is rather a drawback in their practical use in thermal catalytic sensors, since hydrogen combustion takes place when the sensor is "off". This can lead to measurement errors at low temperatures, since there is no "zero point". In addition, (Pt + 3Pd) catalysts can initiate hydrogen ignition at room temperature, although the hydrogen sensor housing is always explosion-proof.

On the other hand, the possibility of creating a low-temperature hydrogen sensor is an extremely attractive idea since it can expand the area of their application. In particular, wireless sensor networks, IoT applications, and online control of pipelines.

APPENDIX

The following are experimental relationships of sensory responses obtained using two identical instances of Д1 and Д2 sensors (to check the stability of the results).

Fig. П1. Experimental dependences of sensory responses (Д1 — sensor no. 1, Д2 — sensor no. 2) on the applied voltage for a hydrogen concentration of 0.96% vol. with (Pt + 3Pd)-catalyst at various ambient temperatures.
а — 17 °С, б — 8 °С, в — 0 °С, г — (–4) °С

Fig. П2. Experimental dependences of sensory responses (Д1 — sensor no. 1, Д2 — sensor no. 2) on the applied voltage for a hydrogen concentration of 0.96% vol. with (Pt + 3Pd)-catalyst at various ambient temperatures.
а — (–9) °С, б — (–32) °С, в — (–48) °С

REFERENCES

- Darmadi I., Anggoro F., Nugroho A., Langhammer Ch. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors — current limitations and strategies for their mitigation. *ACS Sens.*, 2020, vol. 5, is. 11, pp. 3306–3327. DOI: 10.1021/acssensors.0c02019
- Li Z., Yao Z., Haidry A.A., Plecenik T., Xie L., Sun LCh. Fatima Q. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, is. 45, pp. 21114–21132. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.051
- Zhang T., Zhou Yu., 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
- EN 1127-1:2019 Explosive atmospheres - Explosion prevention and protection - Part 1: Basic concepts and methodology.
- 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. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-31-3-i2536
- 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, is. 6, pp. 601–608. DOI: 10.1016/0360-3199(81)90025-2
- 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-hydrocarbon (C₁–C₆) mixtures – air above the palladium surface at 1–2 atm concentrations]. *Khimicheskaya fizika* [Chemical physics], 2020, vol. 39, no. 5, pp. 23–32. DOI: 10.31857/S0207401X20050052 (In Russ.).
- 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 Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2022, vol. 32, no. 1, pp. 35–47. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-32-1-i3547
- 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. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-32-2-i4254
- Karpov-Sensor. *Proizvodstvo termokataliticheskikh sensorov goryuchikh gazov* [Production of thermocatalytic sensors of combustible gases]. URL: <http://karpov-sensor.com/> (accessed 14.12.2022) (In Russ.).
- 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

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

Article received by the editorial office on 18.12.2022