

## Characteristic Analysis and Design Principles of Thermal Catalytic Gas Sensor\*

ZHANG Zheng-yong<sup>1,3,4\*</sup>, XU Ding-jun<sup>1,2,3,4</sup>, YU Zhen<sup>1,2,3,4</sup>, KONG De-yi<sup>1,3,4</sup>

1. Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;
3. The Key Laboratory of Biomimetic Sensing and Advanced Robot Technology, Hefei 230031, China;
4. The United State Key Lab of Transducer Technology, Hefei 230031, China.

**Abstract:** The output of thermal catalytic gas sensor is impacted by a large number of factors. Analysis of output characteristic for thermal catalytic gas sensor based on deductive method is available for optimization design and performance estimation. From the thermal catalytic gas sensor typical structure and sensitivity principle, used heat balance equation and the resistance-temperature relationship of Pt temperature sensors, the sensor output relation to the gas concentrations, velocity of catalytic chemical reactivity, sensor working temperature, and size of sensor were got. The designing principles of thermal catalytic gas sensor has been derived from series assumptions in process of deductive method.

**Key words:** thermal catalytic gas sensor; output characteristic; heat balance; design principles

EEACC: 7230J

## 热催化气体传感器的特性分析及其设计原则\*

张正勇<sup>1,3,4\*</sup>, 徐定钧<sup>1,2,3,4</sup>, 于震<sup>1,2,3,4</sup>, 孔德义<sup>1,3,4</sup>

1. 中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学信息科学技术学院自动化系, 合肥 230027;
3. 安徽省仿生感知与先进机器人技术重点实验室, 合肥 230031;
4. 传感技术联合国家重点实验室, 合肥 230031

**摘要:** 热催化气体传感器的输出受诸多因素的影响, 从理论上分析其输出特性有助于传感器的优化设计和性能评估。从一个热催化气体传感器的典型结构和热催化气体敏感机理出发, 应用热平衡方程和热敏电阻的电阻温度关系推导了传感器输出与被测气体浓度、催化反应速度、工作温度以及传感器结构尺寸等之间的定量关系。从推导过程中的诸多假设, 得出了热催化气体传感器设计时应遵循的一般原则。

**关键词:** 热催化气体传感器; 输出特性; 热平衡; 设计原则

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2008)09-1503-04

热催化气体传感器与其它种类的气体传感器相比, 对可燃性气体的检测具有一定的优势, 特别是由于它具有一定的抗高湿、粉尘等恶劣环境的能力以及体积小、价格低等优点, 在煤矿瓦斯的检测中发挥了巨大的作用, 是目前国内煤矿中应用最广泛的一类瓦斯气体检测传感器<sup>[1]</sup>。国内外对热催化气体传感器, 特别是热催化瓦斯传感器的工作原理、检测方

法以及性能改进等方面的研究较多<sup>[2-7]</sup>。但是, 由于该传感器的敏感元件和补偿元件本身是热敏元件, 其电阻会随着环境条件和工作条件的改变而变化, 敏感元件催化剂的特性及其衰减直接影响传感器的灵敏度, 因此需要特别加以分析。从热催化气体传感器的典型结构、敏感机理和热平衡方程出发, 讨论传感器输出与被测气体浓度、工作温度以及传感器

**基金项目:** 国家自然科学基金重点项目资助“煤矿瓦斯传感技术和预警系统的基础理论及关键技术研究”(50534050); 国家863计划课题资助“矿井瓦斯传感器及监测预警装置的研究”(2007AA04Z332)

收稿日期: 2008-4-20 修改日期: 2008-05-20

结构尺寸等之间的定量关系,给出其理论输出方程,有助于指导热催化气体传感器的设计,并判断其特性的优劣。通过理论输出方程的推导,可得出满足热催化气体传感器输出线性的条件以及其设计所应遵循的一般原则。

### 1 热催化气体传感器的输出

图1为一个热催化气体传感器的典型结构示意图。它由敏感元件(黑元件)、补偿元件(白元件)及其电极引线和透气性良好的金属防爆外壳等构成。其敏感元件和补偿元件均由测温铂丝电阻(同时也是提供其工作温度的加热元件)外包裹球形疏松多孔氧化铝(称为催化剂载体)制成,它们的结构完全一致,被分别置于两个隔离的空腔内,这两个隔离的空腔对称分布以保证其热分布边界条件一致。不同的是敏感元件载体上添加有催化剂(如Pd等过渡金属催化剂),被测气体在其上无烟燃烧放热,使得其温度升高,从而使铂丝电阻增大,补偿元件上则没有催化剂,被测气体在其上不反应。因此,根据敏感元件铂丝电阻的变化可以检测可燃性气体并判断其浓度大小。

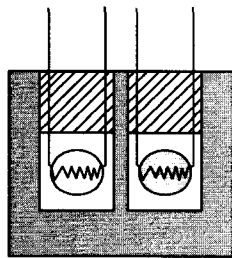


图1 热催化气体传感器的结构

图2所示为采用惠斯顿电桥检测传感器输出信号的原理电路,  $U$  为传感器输出,  $R_1$ 、 $R_2$  为平衡桥臂电阻,  $R_3$ 、 $R$  分别为补偿元件和敏感元件电阻。检测电桥以恒压源  $E$  供电, 没有被测气体时输出  $U_0$  (零点输出) 为<sup>[8]</sup>

$$U_0 = \frac{(R_1 R - R_2 R_3) E}{(R_3 + R)(R_1 + R_2)} \quad (1)$$

电桥平衡时,  $U_0 = 0$ , 即  $R_1 R = R_2 R_3$ ,

令  $R_1/R_2 = R_3/R = n$ 。

在可燃性气体中由于可燃性气体在敏感元件上催化燃烧放热, 设达到热平衡时, 敏感元件的电阻增加  $\Delta R$ 。由于  $R_3$  和  $R$  组成的桥臂的电阻变化引起工作电流变化, 使得补偿元件  $R_3$  的电阻也随之变化, 设达到热平衡时, 补偿元件的电阻增加  $\Delta R_3$ , 此时电桥输出

$$U_g = \frac{(n\Delta R - \Delta R_3) E}{R(1+n)^2} \quad (2)$$

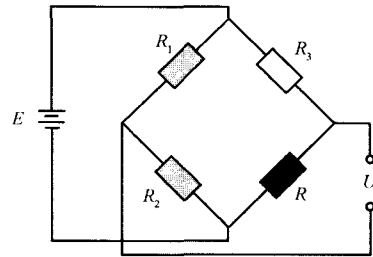


图2 检测原理电路图

其中应用了  $(\Delta R + \Delta R_3)/(\Delta R + \Delta R_3) \ll 1$  的关系, 当  $n = 1$  时, 即  $R_3 = R$ ,  $R_1 = R_2$ ,  $U_g$  最大, 此时输出

$$U_g = E(\Delta R - \Delta R_3)/(4R) \quad (3)$$

由式(3)可得

$$(\Delta R - \Delta R_3)/R = 4U_g/E$$

设  $E = 3 \text{ V}$ , 其灵敏度(被测气体浓度为1%时的输出)为  $15 \text{ mV}$ , 则  $(\Delta R - \Delta R_3)/R = 0.02$ , 因此在下面的推导中将其视为一个小量。

### 2 传感器电阻变化表达式的推导

#### 2.1 电阻-温度关系<sup>[8]</sup>

设传感器工作温度为  $T^\circ\text{C}$ , 在被测气体中敏感单元上温度增加  $\Delta t$ , 其电阻增加为

$$\Delta R = R_0 \alpha \{1 + 2\beta T [1 + \Delta t / (2T)] / \alpha\} \Delta t$$

其中:  $\alpha = 3.96847 \times 10^{-3} / \text{K}$ ;  $\beta = -5.847 \times 10^{-7} / \text{K}^2$ ;  $R_0$  为温度等于  $0^\circ\text{C}$  时的电阻;  $\Delta t / (2T) \ll 1$ , 所以

$$\Delta R = R_0 (\alpha + 2\beta T) \Delta t \quad (4)$$

同理可得:

$$\Delta R_3 = R_0 (\alpha + 2\beta T) \Delta t_3 \quad (5)$$

其中  $\Delta t_3$  为补偿元件的温度变化。

#### 2.2 加热功率变化

设敏感元件和补偿元件的加热功率增量分别为  $\Delta W_R$  和  $\Delta W_{R_3}$ , 在传感器电阻变化  $\Delta R/R \ll 1$  的条件下, 有

$$\Delta W_R = I_0^2 \Delta R_3 \quad (6)$$

$$\Delta W_{R_3} = I_0^2 \Delta R \quad (7)$$

#### 2.3 热平衡方程与温度变化

热催化气体传感器必须工作在一定的工作温度下, 对可燃性气体才有较高的灵敏度。传感器达到热平衡时, 传感器内部各点的温度分布不再随时间变化, 传感器从电源获取的热量与传感器耗散的热量相等。传感器热量耗散主要通过热对流、热辐射和热传导三种方式进行<sup>[9]</sup>。在没有被测气体时, 热平衡满足方程

$$I_0^2 R = hS(T - T_0) + \epsilon \sigma F_{12} S(T^4 - T_1^4) + kA(T - T_2)/L \quad (8)$$

其中:  $I_0 = E/(2R)$ ,  $I_0^2 R$  为敏感元件或补偿元件从电源获得的热功率; 等式右边第一项为空气与元件表面接触进行热交换(对流) 耗散的热功率(牛顿热交换定律); 第二项为热辐射耗散的热功率(斯蒂芬-波尔兹曼辐射定律); 第三项为铂丝热传导耗散的热功率(傅里叶热传导定律)。

$h$  为热交换系数;

$S$  为敏感元件或补偿元件的表面(或散热面积);

$T$  为热平衡时敏感元件或补偿元件的绝对温度, 即传感器工作温度;

$T_0$  为敏感元件或补偿元件周围空气的绝对温度, 接近于环境温度;

$T_1$  为金属防爆外壳内表面的温度;

$T_2$  为铂丝冷端的温度;

$\epsilon$  为辐射率(黑度);

$\sigma$  为 Stefan-Boltzmann 常数 [ $5.67 \times 10^{-8} \text{ WP}(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ ].

$F_{12}$  为与敏感元件外表面以及金属防爆外壳内表面有关的系数, 通常称为角系数, 也称形状因子、可视因子、交换系数等;

$k$  为铂丝的导热系数;

$A$  为铂丝的横截面积;

$L$  为传热铂丝的长度。

在 被测 气体 中, 由于 敏感 元件 和 补偿 元件 所处 环境 一致, 在其 散热 面积 相等 的 条件 下, 可 证明 热 交换 系数 的 变化 对 传感器 输出 没有 影响, 因此 可以 不 考虑 热 交换 系数 的 变化。设 可燃 性 气体 在 敏感 元件 上 燃烧 放 热 效率 为  $Q_F$ , 热 平衡 时 敏感 元件 的 温度 为  $T_g$ , 热 平衡 方程 变为

$$I_0^2 R + \Delta W_R + Q_F = hS(T_g - T'_0) + \epsilon \sigma F_{12} S(T_g^4 - T_1^4) + kA(T_g - T'_2)/L \quad (9)$$

其中  $T'_0, T'_1, T'_2$  为 存在 被测 气体 时 对应 于 前述  $T_0, T_1, T_2$  与 环境 温度 相关 的 系列 温度。由 式 (8)、式 (9) 得

$$\Delta W_R + Q_F = hS(\Delta T - \Delta T_0) + 4\epsilon \sigma F_{12} S \left[ T^3 \Delta T \left( 1 + \frac{3\delta_1}{2} + \delta_1^2 + \frac{\delta_1^3}{4} \right) - T_1^3 \Delta T_1 \left( 1 + \frac{3\delta_2}{2} + \delta_2^2 + \frac{\delta_2^3}{4} \right) \right] + kA(\Delta T - \Delta T_2)/L \quad (10)$$

其中:

$$\Delta T = T_g - T; \Delta T_0 = T'_0 - T_0;$$

$$\Delta T_1 = T'_1 - T_1; \Delta T_2 = T'_2 - T_2;$$

$$\delta_1 = \Delta T/T; \delta_2 = \Delta T_1/T_1。$$

设  $\delta \ll 1, \delta_2 \ll 1$ , 并 设  $\Delta T_0 = 0, \Delta T_1 = 0, \Delta T_2 = 0$ , 式 (10) 简化为

$$\Delta W_R + Q_F = hS\Delta T + 4\epsilon \sigma F_{12} S\Delta T T^3 + kA\Delta T/L \quad (11)$$

同理 可得 补偿 元件 的 加热 功率 变化 与 温度 变化 之间 的 关系

$$\Delta W_{R_3} = hS\Delta T_3 + 4\epsilon \sigma F_{12} S\Delta T_3 T^3 + A\Delta T_3 \quad (12)$$

## 2.4 热催化气体传感器的电阻变化

由 式 (11) 和 式 (12) 以及 式 (4)、式 (5)、式 (6)、式 (7) 各式 可 得出

$$\Delta R - \Delta R_3 = \frac{Q_F}{f(S, T)/f(R_0, T) - I_0^2} \quad (13)$$

其中

$$f(S, T) = Sh + 4\epsilon \sigma F_{12} ST^3 + kA/L$$

$$f(R_0, T) = R_0(\alpha + 2\beta T)$$

## 3 催化燃烧放热率与气体浓度的关系

设 敏感 元件 的 体积 为  $V(\text{dm}^3)$ , 载体 材料 的 孔隙 率 为  $p$ 。由于  $\text{O}_2$  浓度 在 大气 环境 中 基本 不变, 在 被测 气体 的 浓度 大大 低于  $\text{O}_2$  浓度 时, 根据 可燃 性 气体 氧化 反应 方程式 ( $G + x\text{O}_2 = m\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ ) 可以 看出, 反应 速度 仅 由 被测 气体  $G$  的 浓度 决定 且 可以 表示 为 ( $v = k(t)[C](\text{mol/L} \cdot \text{s})$ , 其中  $k(t)$  为 反应 速度 常数,  $[C]$  为 被测 气体  $G$  的 摩尔 浓度 ( $\text{mol/L}$ ), 则 单位 时间 内 在 敏感 材料 上 催化 燃烧 所 消耗 的 被测 气体  $G$  的 量 为 ( $pV k(t)[C](\text{mol/s})$ )。设  $1\text{mol}$  被测 气体 催化 燃烧 产生 的 热量 为  $q$ , 则 单位 时间 内 被测 气体  $G$  催化 燃烧 产生 的 热量 为

$$Q_F = qpV k(t)[C] \quad (14)$$

## 4 热催化气体传感器输出方程

式 (14) 代入 式 (12) 并由 式 (3) 得

$$U_g = \frac{EqpV k(t)[C]}{4R[f(S, T)/f(R_0, T) - I_0^2]} \quad (15)$$

上 式 即 为 热 催化 气体 传感器 的 理想 输出 方程。

## 5 结果与讨论

① 由 式 (15) 的 推导 过程 可见, 在  $\delta_1 \ll 1$  和  $\delta_2 \ll 1$ , 以及  $\Delta T_0 = 0, \Delta T_2 = 0$  和 的 理想 条件 下, 热 催化 气体 传感器 输出 与 被测 气体 的 浓度、热 催化 反应 速度 常数、反应 焓 变 等 成正比, 而 比例 常数 与 敏感 元件 大小、工作 温度、敏感 元件 电阻 以及 热 交换、热 辐射、热 传导 等 系数 有关。虽然 式 (15) 是在  $R_3 = R$  的 假设 下 推导 出来 的, 但在  $R_3 \neq R$  的 情况 下, 由 式 (12) 可见  $\Delta R_3$  与  $\Delta R$  成 比例, 再由 式 (2) 也 可以 得出 传感器 输出 与 被测 气体 的 浓度 成正比, 其 前提 是 敏感 元件 与 补偿 元件 的 散热 面 相同。

② 热 催化 气体 传感器 的 输出 与 催化 反应 速度

常数成正比,它直接与催化剂的种类和量以及催化活性有关。在传感器使用过程中,催化剂由于中毒而活性下降,所以其灵敏度随时间延长而下降。不同的气体的反应速度常数不同,因此不同被测可燃性气体在相同浓度下的输出不同;同一种气体的反应速度与温度有关,因此工作温度不同,传感器的输出也不同。

③ 假设传感器的加热功率与敏感元件的体积(直接与热容量相关)有  $I_0^2 R = KcmV^\alpha$  的关系。将其应用于式(15)可看出,  $U_g$  随着敏感元件体积增大而增大。

由上述分析可见,为使催化燃烧气体传感器的输出与被测气体浓度成良好的线形关系且其零点输出为零,在传感器设计上应尽量保证:

① 敏感元件与补偿元件在载体材料、结构、铂电阻大小和工艺制作上应尽量一致,并在传感器外壳内对称分布,以保证热耗散一致,可使得输出最大化。

② 传感器腔体和外壳尽量大一些,即它们的热容量较大时,可降低敏感元件温度变化对其温度的影响,可以最大程度地接近  $\Delta T_0 = 0$ 、 $\Delta T_2 = 0$  和  $\Delta T_1 = 0$  的理想条件,以满足热催化气体传感器输出线性的条件。

③ 由前文分析可见,传感器中敏感元件或补偿元件的体积,特别是散热面积不能太大,它们太大会

增大传感器的功耗,增大热辐射的热量损耗(即增大输出的非线性);同时传感器输出随体积增大而增大,将严重偏离  $\delta_1 \ll 1$  和  $\delta_2 \ll 1$  的线性条件。

④ 采用复合催化剂并添加抗中毒剂,有利于防止催化剂中毒,延长催化剂活性,减缓传感器灵敏度的降低。

#### 参考文献:

- [1] 童敏明. 催化传感器的研究与应用技术[M]. 徐州:矿业大学出版社,2002(11).
- [2] 王汝琳. 矿井瓦斯传感器的近代研究方法方向[J]. 煤矿自动化,1998(4):16-18.
- [3] 童敏明,杨胜强,田丰. 新型瓦斯传感器关键技术的研究[J]. 中国矿业大学学报,2003(7):399-401.
- [4] 孙纲灿,周常柱,苏贝. 用单片机实现瓦斯探测器[J]. 微计算机信息,2005,8(2):66-68.
- [5] 刘建周,范健,王小刚. 甲烷催化燃烧反应与甲烷传感器稳定性的研究[J]. 煤炭转化,1998,21(1):87-90.
- [6] 朱正和. 提高甲烷载体催化元件灵敏度的研究[J]. 矿业安全与环保,2003,30(6):21-22.
- [7] 谢宝卫,李国斌. 催化燃烧型瓦斯检测仪器性能特征及影响因素浅析[J]. 煤矿安全,2002,33(3):54-55.
- [8] 余瑞芬. 传感器原理(第二版)[M]. 北京:航空工业出版社,1995.
- [9] National Instruments Corp.. LabVIEW User Manual[S]. 1996.



张正勇(1964-),男,副研究员。研究方向为研究包括化学量检测和力学量检测的仿生 MEMS 传感器技术,hwang@iim.ac.cn