

检测SF₆气体局部放电的多壁碳纳米管薄膜传感器

张晓星¹, 任江波¹, 肖鹏², 唐炬¹, 姚尧¹

(1. 输变电装备及系统安全与新技术国家重点实验室(重庆大学), 重庆市 沙坪坝区 400044;
2. 重庆大学数理学院, 重庆市 沙坪坝区 400044)

Multi-wall Carbon Nanotube Films Sensor Applied to SF₆ PD Detection

ZHANG Xiao-xing¹, REN Jiang-bo¹, XIAO Peng², TANG Ju¹, YAO Yao¹

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology(Chongqing University), Shapingba District, Chongqing 400044, China; 2. College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Shapingba District, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: The detection of partial discharge (PD) and analysis of SF₆ gas components in gas insulated switchgear (GIS), is significant for the diagnosis and operating state assessment of power equipment. A new PD gas decomposition detection method of SF₆ is presented. The mixed acid chemical modification method of carbon nanotubes (CNTs) was introduced and the function modification has been obtained, both treated CNTs and untreated ones were analyzed by infrared spectrum and transmission electron microscope (TEM), then the multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) film gas sensor were developed. Tests were conducted for MWNTs film sensor in the laboratory using SF₆ gas decomposition component testing device. Test results show that, the developed MWNTs sensor has more defects, contains activity functional groups and with strong absorption capacity for SF₆ decomposition components, which exhibits good sensitivity and fast response characteristics, and can reflect the overall condition of gas decomposition components.

KEY WORDS: SF₆; partial discharge; carbon nanotubes; chemical modification; sensor

摘要: 气体绝缘组合电器(gas insulated switchgear, GIS)的局部放电检测和气体组分分析, 对设备运行状态的诊断和评估有着重要的意义。提出一种新的SF₆气体中局部放电产生的分解气体检测方法, 并研制用于检测SF₆局部放电的多壁碳

纳米管薄膜传感器。采用一种混酸修饰方法实现了对碳纳米管的官能化修饰, 对修饰前后的碳纳米管进行了透射电镜和红外光谱分析。在实验室采用SF₆气体分解组分试验装置, 对研制的多壁碳纳米管薄膜传感器进行了分解气体检测试验, 试验结果表明, 研制的MWNTs传感器缺陷多, 并含有活性官能团, 对SF₆气体分解组分吸附能力强, 表现出良好的灵敏度和快速响应特性, 能反映出分解气体组分的总体情况。

关键词: 六氟化硫; 局部放电; 碳纳米管; 化学修饰; 传感器

0 引言

气体绝缘组合电器绝缘结构紧凑, 可靠性较高, 因此得到了广泛应用^[1-4]。在制造和装配过程中留下一些不易被发现的潜伏性绝缘缺陷常引起GIS内部不同程度的局部放电, 放电产生的能量使SF₆气体发生分解反应, 生成SF₄、SF₃、SF₂、和S₂F₁₀等多种低氟硫化物, 与SF₆气体中的微量水分、氧气发生反应生成SOF₂、SOF₄、SO₂F₂、SO₂、HF、H₂S等化合物^[5-9]。局部放电(partial discharge, PD)产生的活性气体会加速绝缘老化和腐蚀金属表面, 可能最终引发GIS故障。因此, 国际上提出通过气体组分监测来控制腐蚀性气体含量、判断局放总体水平和推断局部放电原因^[10-12]。

常用SF₆局部放电分解气体的检测方法有以下几种: 1) 气相色谱法, 可检测SOF₂、SO₂F₂、SO₂和CF₄, 检测精度达到μL/L级, 但色谱进样的特性决定了检测时间较长, 不可能做到连续在线监测, 色谱柱使用一段时间后需要清洗等特性决定了色谱

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973 项目)(2009CB724506); 重庆市科技攻关项目(2007AC2041)。

The National Basic Research Program of China (973 Program) (2009CB724506).

技术对环境要求高, 不适于现场在线监测应用; 2) 检测管法, 目前国内外实用的仅有 HF, SO₂ 检测管, 检测精度可达 1 μL/L, 但其稳定度易受温/湿度影响, 存在交叉干扰问题, 且不适合作为局部放电的在线监测; 3) 红外吸收光谱法, 可以对多种组分进行检测, 精度达到 μL/L 级, 但 SF₆ 会影响其他组分的吸收峰, 有交叉干扰现象; 红外光源强度低, 导致定量精度不足。

碳纳米管(carbon nanotube, CNT)是由类似石墨结构的六边形网格卷绕而成的、中空的“微管”, 分为单壁管(single-wall carbon nanotube, SWNT)和多壁管(multi-wall carbon nanotubes, MWNTs), 如图 1 所示。碳纳米管的外径一般在几到几十 nm, 而长度一般在 μm 量级, 相对其直径而言较长。因此, 碳纳米管被视为一种典型的一维纳米材料。

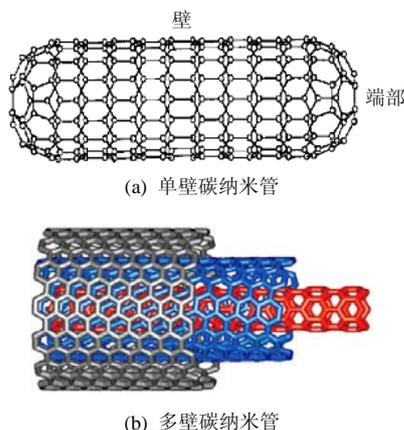


图 1 碳纳米管结构示意图
Fig. 1 Structure sketch of CNTs

由于直径和螺旋角不同, CNT 既可呈金属导电性, 也可呈半导体特性, 同时具有丰富的孔隙结构、大的比表面积、优异的吸附性能, 对气相化学组分有很强的吸附和解吸能力。由于 CNT 的电子特性主要由原子结构决定, 化学吸附会对导电率产生强大影响, 其变化值可由电流信号来检测。这些特性使得 CNT 可作为微型气体传感器, 具有常规传感器不可比拟的优点: 1) 灵敏度高; 2) 降低了传感器的工作温度; 3) 缩小了传感器的尺寸; 4) 气敏选择性强。近年来, 用 CNT 制作气体传感器已成为国内外新的研究热点^[13-19]。

本文介绍了一种多壁碳纳米管修饰方法, 并进行了透射电子显微镜和红外吸收光谱等分析, 发现了碳纳米管修饰前后形貌和结构的一些变化。研制了 MWNTs 薄膜气体传感器, 并在实验室内采用 SF₆ 放电分解试验装置进行了局部放电检测, 取得了良

好的效果。

1 MWNTs 薄膜传感器

1.1 MWNTs 的化学修饰

本文所用碳纳米管由化学气相沉积法制备而成, 管直径为 20~30 nm, 长度为 5~10 μm, 纯度 >95%, 多壁结构。

首先将浓度为 98% 的浓硫酸和 78% 的浓硝酸按体积比 3:1 的比例配制为混酸溶液。将 MWNTs 置于 250 mL 烧杯内, 加入 50 mL 混酸溶液, 室温下将烧杯置于超声波振荡器中降解 30 min, 然后将溶液用去离子水稀释, 再经孔径为 0.2 μm 的过滤膜过滤。如此反复几次, 直至稀释溶液呈中性, 收集 MWNTs, 作为修饰后的样品。同时将未修饰的 MWNTs 置于无水乙醇中, 超声波分散 30 min, 作为未经化学修饰的样品。

1.2 MWNTs 的形貌分析

1.2.1 MWNTs 的透射电子显微镜表征

为充分了解碳纳米管的形貌和结构, 对碳纳米管进行了透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)分析, 并对化学处理前后的碳纳米管进行了红外吸收光谱分析。

图 2 为未经修饰的多壁碳纳米管的 TEM 图, 由图 2(a)可以看出, 纯 MWNTs 试样直径为 10~50 nm, 夹杂在试样管束中的黑色片状或絮状物为非晶碳。由图 2(b)可以看出, 未修饰的 MWNTs 其端头带有催化剂颗粒。

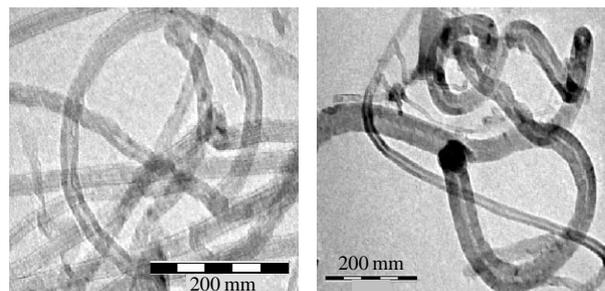


图 2 未修饰的多壁碳纳米管的 TEM 图
Fig. 2 TEM images of the raw MWNTs

图 3 为混酸修饰后的多壁碳纳米管的 TEM 图, 可以看出, MWNTs 长度变短, 端口打开, 在管壁上有被撕裂的情况, 产生了更大的缺陷。这主要是由于浓酸分解释放的自由氧原子, 侵蚀了碳纳米管的管壁。自由氧原子首先从五边形碳环或七边形碳环聚集的碳纳米管曲率较大的部位开始氧化。氧化进行到一定程度时, 碳纳米管就会从曲率较大的部位被打断, 从缠绕的团簇分散成较短、曲率较小且

末端开口的碳纳米管。此外,非晶碳具有不稳定结构,其与自由氧原子的反应活性高于具有石墨层片管壁结构的碳纳米管与氧原子的反应活性,非晶碳会以更快的速率被浸蚀,导致其从碳纳米管管束中剥离。夹杂在管束中的非晶碳被剥离以及弯曲的管被打断,使得由碳纳米管缠绕而成的管团的内部结合力削弱,管团解体、分散。

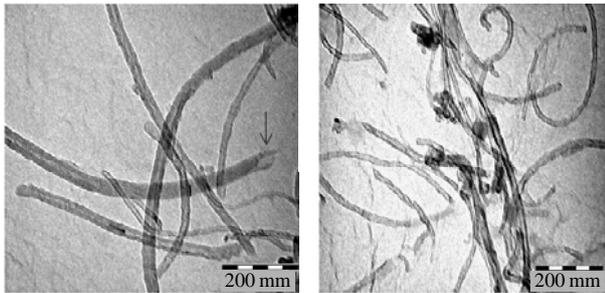


图3 混酸修饰后的多壁碳纳米管的TEM图
Fig. 3 TEM images of MWNTs after H_2SO_4/HNO_3 modification

1.2.2 碳纳米管官能团分析

为检验碳纳米管经混酸处理之后是否接上了活性官能团,对化学处理前后的碳纳米管样品做了红外吸收光谱分析试验,所用红外光谱仪为尼高力6700。

图4为混酸处理前后的碳纳米管红外光谱,可以看出,当在某一波数出现强烈吸收时,曲线峰端朝上。化学修饰前后的碳纳米管均在波数为 1642 cm^{-1} 处有吸收峰,该吸收峰为碳环平面的C=C伸缩振动峰;在 $2500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 间又各有1个尖峰,此为样品吸收了空气中的 CO_2 所造成的背景影响;在 3430 cm^{-1} 附近也都有一个强峰,这是羟基(—OH)的吸收峰;在 $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的是羧基(—COOH)振动峰,化学修饰后的CNTs的羧基峰明显增强。在未修饰的碳纳米管的谱图上也存在羟基和羧基的吸收峰,是因为碳纳米管在提纯过程中使用酸,引入了羟基和羧基;但经过化学修饰后碳纳米管上所接的羟基和羧基明显增多。不同的是,经过酸处理的碳纳米管在波数为 1711 cm^{-1} 附近出现一较强的吸收峰,对应为羰基(—C=H),

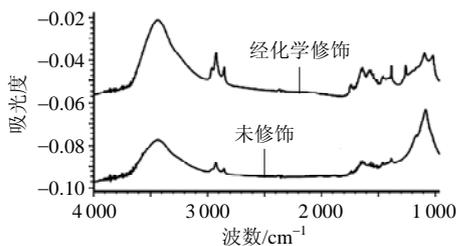


图4 多壁碳纳米管红外光谱
Fig. 4 Infrared spectrum of MWNTs

而未修饰碳纳米管则没有,这表明混酸处理引入了新的官能团。

1.3 MWNTs 薄膜传感器的制备

修饰后的MWNTs置于无水乙醇中,超声波分散30min,将含有MWNTs的乙醇溶液喷涂在玻璃衬底上,红外烘干。如此反复多次,制备出均匀致密、表面平整光滑的多壁碳纳米管薄膜,膜厚约为 $10\mu\text{m}$ 。未修饰MWNTs薄膜的制备方法相同。

在薄膜上以一定间距用导电胶固定铜电极, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤15min,冷却至室温后用环氧树脂将导电胶覆盖,避免检测气体与其接触。制备好的样品如图5所示,其尺寸大致为 4 mm (宽) $\times 4\text{ mm}$ (长)。

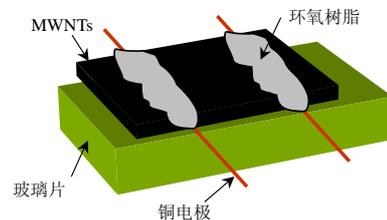


图5 多壁碳纳米管薄膜传感器
Fig. 5 Sketch of MWNTs thin film sensor

2 MWNTs 薄膜传感器检测局部放电试验及分析

2.1 SF_6 气体分解试验系统

作者采用 SF_6 气体分解组分试验装置进行 SF_6 局部放电分解放电试验,试验接线如图6所示。

试验采用针-板电极模型,电极间距为 10 mm ,将试验装置抽真空后充以3个大气压的 SF_6 气体;施加电压 20 kV 。由脉冲电流检测系统检测到的局放信号波形如图7所示。

2.2 MWNTs 薄膜传感器阻抗特性

2.2.1 MWNTs 薄膜电阻随吸附时间变化的特性

持续放电一段时间后,通过采气袋采集 SF_6 气体,并注入放置有MWNTs薄膜传感器的密闭金属

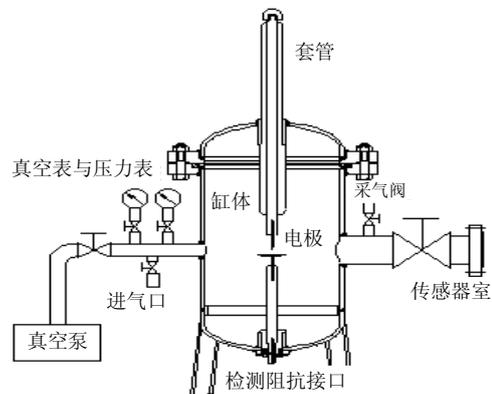


图6 SF_6 气体分解组分试验装置
Fig. 6 Test device of SF_6 discharge decomposition

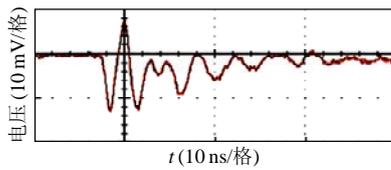


图 7 固定金属突出物缺陷下局放脉冲波形

Fig. 7 Waveform of PD pulse under needle-plane defect

容器, 传感器通过直流电压源和一个检测阻抗 R_L 构成回路, 进行传感器的阻抗特性检测, 检测回路如图 8 所示。

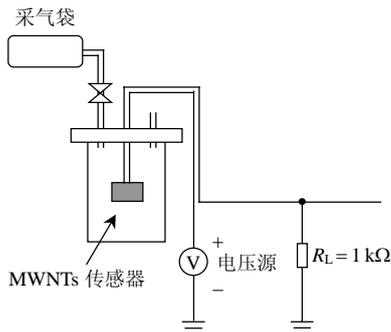


图 8 MWNTs 薄膜传感器检测 SF₆ 分解气体装置

Fig. 8 Detection test device for the MWNTs sensor response measurement of SF₆ decomposed components

图 9 为图 8 装置注入放电 24h 后的 SF₆ 气体后, 修饰与未经修饰的 MWNTs 传感器的电阻随时间变化的曲线。可以看出, 未经化学修饰的 MWNTs 薄膜样品电阻随时间变化很小, 仅 5Ω; 而经化学修饰的样品电阻随时间变化较大, 达到 24Ω。由此可见, 化学修饰对于 MWNTs 薄膜有很大的影响。

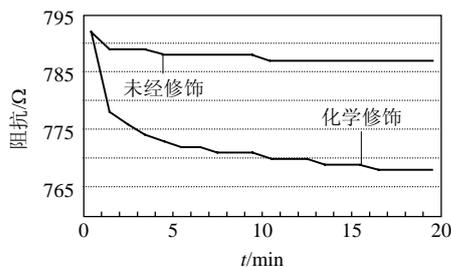


图 9 MWNTs 薄膜电阻随时间变化的曲线

Fig. 9 Variation of MWNTs thin films resistance with time

分析认为, 化学修饰使碳纳米管的长度变短, 端口打开, 端口数目增加, 同时在端口及其内表面产生很多缺陷, 为碳纳米管薄膜提供了更多的气体分子吸附位置; 更主要的原因是, 有缺陷的地方接上羟基、羧基和羰基, 这些活性基团是物理吸附气体分子的中心(活性点), 气体分子与基团之间通常以弱氢键的形式吸附^[20]。这些都使得气体吸附量增大, 碳纳米管和气体分子间的吸附能量增加, 容易产生电荷转移和键能变化, 从而直接影响到膜的导电性。

经过修饰后的 MWNTs 传感器表现出良好的灵

敏度和快速响应特性, 能在几 min 内达到稳定状态。

2.2.2 MWNTs 薄膜电阻随放电时间变化的特性

每隔 12h 采集 1 次气体样本, 直到放电 72h 为止, MWNTs 传感器电阻变化的趋势如图 10 所示。

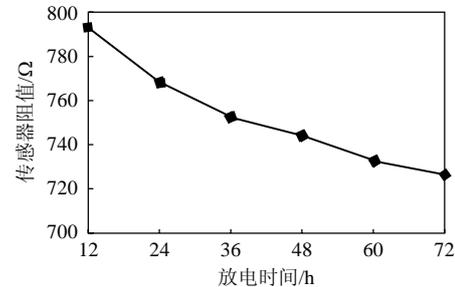


图 10 MWNTs 薄膜电阻随放电时间变化的曲线

Fig. 10 Variation of MWNTs thin films resistance with discharge time

采用瓦里安 CP-3800 型气相色谱仪对分解气体进行了几种主要组分的浓度分析, 得到的分析结果如表 1 所示。

表 1 固定金属突出物缺陷不同放电时段的组分含量

Tab. 1 Concentration of components under needle-plane defect after different discharge time

放电时间/h	组分气体含量/(mL/m ³)		
	SOF ₂	SO ₂	CF ₄
0	0	0	0
12	20.35	0	11.85
24	37.32	0	32.96
36	62.21	0	31.69
48	65.37	0	32.12
60	74.74	0	35.21
72	87.45	0	33.95

由表 1 可以看出, 随着放电时间的增加, SOF₂ 和 CF₄ 等分解气体组分的浓度也越来越大(其中 SO₂ 由 SOF₂ 水解得到, 如果 SF₆ 中微水含量少, 其浓度基本检测不到), 且随放电时间的增长, 含量变化减缓并有饱和的趋势。

由图 10 可见, 随着放电时间的增加, 碳纳米管传感器的阻值呈下降趋势, 且其变化量也有饱和趋势。因此, 通过 MWNTs 传感器的阻值变化趋势可知模拟试验装置内部气体组分的总体情况。

3 结论

碳纳米管作为一种新的准一维纳米材料, 其独特的结构和理化性能, 为其带来了广阔的应用前景。本文利用它的电学性能研制了一种用于检测 SF₆ 局部放电的多壁碳纳米管薄膜传感器, 取得如下研究成果:

1) 透射电镜分析表明碳纳米管经过混酸修饰后, 其长度变短, 端口打开, 比表面积增大; 红外

光谱分析表明,在端口或有缺陷的地方,接上了羟基、羧基和羰基等活性基团。

2) 试验结果表明,未经化学修饰的MWNTs传感器的电阻对分解气体不敏感;化学修饰的MWNTs传感器缺陷多,并含有活性官能团,对SF₆气体分解组分吸附能力强,表现出良好的灵敏度和快速响应特性。

3) 碳纳米管传感器的阻值随着放电时间的增加呈下降趋势,与气相色谱检测结果一致,表明通过MWNTs传感器的阻值变化趋势能反映出模拟试验装置内部气体组分的总体情况。

制备的碳纳米管传感器能反映总体的气体组分情况,但不能体现SF₆分解气体各组分的细微含量,必须采用不同工作机理,不同敏感材料的传感器,或者控制材料细微结构,选择新的添加剂来获得不同性能的传感器,并构造传感器阵列,否则难以体现气敏的差异及实现气体的组分识别及浓度定量。

参考文献

- [1] 成永红, 谢小军, 陈玉, 等. 气体绝缘系统中典型缺陷的超宽频带放电信号的分形分析[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(8): 99-102.
Cheng Yonghong, Xie Xiaojun, Chen Yu, et al. Study on the fractal characteristics of ultra-wide band partial discharge in GIS with typical defects[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8): 99-102(in Chinese).
- [2] 孙才新, 许高峰, 唐炬, 等. 以盒维数和信息维数为识别特征量的GIS局部放电模式识别方法[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(3): 100-104.
Sun Caixin, Xu Gaofeng, Tang Ju, et al. PD pattern recognition method using box dimension and information dimension as discrimination features in GIS[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(3): 100-104(in Chinese).
- [3] 李信, 李成榕, 李亚莎, 等. 有限时域差分法对GIS局部放电传播的分析[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(17): 150-155.
Li Xin, Li Chengrong, Li Yasha, et al. Analysis on partial discharge in GIS by FDTD method[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(17): 150-155(in Chinese).
- [4] 唐炬, 周倩, 许中荣, 等. GIS超高频局放信号的数学建模[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(19): 106-110.
Tang Ju, Zhou Qian, Xu Zhongrong, et al. Establishment of mathematical model for partial discharge in GIS using UHF method[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(19): 106-110(in Chinese).
- [5] Piemontesi M, Niemeyer L. Sorption of SF₆ and SF₆ decomposition products by activated alumina and molecular sieve 13X[C]. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Montreal, Quebec, Canada, 1996.
- [6] Beyer C, Jenett H, Klockow D. Influence of reactive SF_x gases on electrode surfaces after electrical discharges under SF₆ atmosphere[J]. IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(2): 234-240.
- [7] 张仲旗, 连鸿松. 通过检测SO₂发现SF₆电气设备故障[J]. 中国电机工程学报, 2001, 34(1): 77-80.
Zhang Zhongqi, Lian Hongsong. Using SO₂ detection for failure checking of SF₆ electricity equipment[J]. Electric Power, 2001, 34(1): 77-80(in Chinese).
- [8] Qiu Y, Kuffel E. Comparison of SF₆/N₂ and SF₆/CO₂ gas mixtures as alternatives to SF₆ gas[J]. IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, 6(6): 892-895.
- [9] Van Brunt R J, Herron I T. Plasma chemical model for decomposition of SF₆ in a negative glow corona discharge[J]. Physica Scripta, 1994, 53(2): 9-29.
- [10] IEC. IEC 60480—2004, Guidelines for the checking and treatment of sulfur hexafluoride (SF₆) taken from electrical equipment and specification for its re-use[S]. New York: American National Standards Institute, 2004.
- [11] IEEE Power Engineering Society. IEEE Std C37.122.1—1993, IEEE guide for gas-insulated substations[S]. New York: American National Standards Institute, 1993.
- [12] Bargigia A, Koltunowicz W, Pignini A. Detection of partial discharges in gas insulated substations[J]. IEEE Trans. on Power Delivery, 1992, 7(3): 1239-1249.
- [13] Stail C, Chen M, Gelperin A, et al. Dna-decorated carbon nanotubes for chemically sensing [J]. Nano Letters, 2005(5): 1774-1781.
- [14] 白玉峰, 张云怀, 肖鹏, 等. 碳纳米管传感器的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 109-111.
Bai Yufeng, Zhang Yunhuai, Xiao Peng, et al. Development of carbon nanotubes-based sensor[J]. Materials Review, 2006, 20(5): 109-111 (in Chinese).
- [15] Bekyarova E, Davis M, Burch T, et al. Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(51): 19717-19720.
- [16] Suehiro J, Zhou G, Hara M. Detection of partial discharge in SF₆ gas using a carbon nanotube-based gas sensor[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 105(2): 164-169.
- [17] Zhang B, Fu R W, Zhang M Q, et al. Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 109(2): 323-328.
- [18] Qi P, Vermesh O, Grecu M, et al. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection[J]. Nano Letters, 2003 (3): 347-351.
- [19] 张云怀, 肖鹏, 王新强, 等. 多壁碳纳米管薄膜离子敏特性的研究[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 120-121.
Zhang Yunhuai, Xiao Peng, Wang Xinqiang, et al. Study on ion sensitive of multi-wall carbon nanotubes film[J]. Materials Review, 2006, 20(5): 120-121(in Chinese).
- [20] Kaiser A B, Dusberg G, Roth S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes[J]. Physical Review B, 1998, 57(3): 1418-1421.



张晓星

收稿日期: 2008-09-24。

作者简介:

张晓星(1972—),男,湖北潜江人,博士,副教授,主要从事高压电气设备绝缘在线监测和故障诊断技术研究工作, zhxx@cqu.edu.cn;

肖鹏(1971—),女,河北石家庄人,博士,副教授,主要从事纳米材料制备与性能研究, xp6510@hotmail.com。

(责任编辑 马晓华)