

镍掺杂碳纳米管传感器检测变压器油中溶解气体的气敏性

张晓星, 张锦斌, 唐炬, 孟凡生, 刘王挺

(输配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)

Ni-doped Carbon Nanotube Sensor for Detecting Dissolved Gases in Transformer Oil

ZHANG Xiaoxing, ZHANG Jinbin, TANG Ju, MENG Fansheng, LIU Wangting

(State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology (Chongqing University), Shapingba District, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: Detection of the composition and content of dissolved gases in transformer oil has an important significance for transformer diagnosis and state assessment. The paper proposed a nickel-doped carbon nanotube gas sensor to detect dissolved gases in transformer oil. The preparation and test method of the developed sensor was introduced. The sensor response was conducted using the test device which detects dissolved gases in transformer oil. Then the response mechanism of gas sensing was analyzed. The results show that, compared to mixed acid modified carbon nanotube, the nickel-doped carbon nanotube has a higher sensitivity and responsiveness to the six dissolved gases in transformer oil, and there is a linear relationship between the relative resistance value ρ of the sensor and the gas concentration in the low concentration (1~10 $\mu\text{L/L}$) of the C_2H_2 gas. It indicates that the developed sensor has a capability of detecting the low concentration gas. Therefore, the sensor can reflect the general situation and approximate concentration of the dissolved gas in transformer oil.

KEY WORDS: transformer oil; dissolved gas; carbon nanotube; nickel-doped; sensor; gas response

摘要: 检测变压器油中溶解气体的成分和含量对变压器运行状态的诊断和评估有重要意义。提出一种用镍掺杂的碳纳米管气敏传感器检测变压器油中溶解气体的方法, 介绍其制备方法、试验方法及步骤, 并对变压器油中气体进行气敏响应测试以及气敏响应机制的探讨。试验结果表明: 与混酸修饰

的碳纳米管相比, 镍掺杂碳纳米管对变压器油中溶解的 6 种组分气体有更高的灵敏度和响应速度; 对低浓度(1~10 $\mu\text{L/L}$)的 C_2H_2 气体, 传感器的电阻变化率 ρ 与气体浓度满足一定的线性关系。证明了所研制的传感器具有检测低浓度气体的能力, 能够体现变压器油中溶解气体的大致产生情况及近似浓度。

关键词: 变压器油; 溶解气体; 碳纳米管; 镍掺杂; 传感器; 气敏响应

0 引言

变压器作为电力系统中送变电的重要设备, 其运行状况直接影响电力系统的安全运行, 一旦变压器发生故障, 将给国民经济造成巨大的损失。目前, 110 kV 及以上等级的大型电力变压器仍以油浸式变压器为主, 当变压器内部发生故障(如过热、受潮、局部放电等)时, 产生的低分子烃、氢气以及碳的氧化物等气态化合物的绝大部分将溶解于油中^[1-4]。变压器油中溶解的各种气体成分的相对数量和形成速度与故障点的能量释放形式及故障类型有明显的对应关系, 根据各种气体成分含量多少可以进一步判断设备内部是否存在异常, 进而推断故障类型及故障能量等^[5-6]。目前, 常用的检测变压器油中溶解气体的方法有气相色谱法、傅里叶红外光谱法、光声光谱法等。近年来, 油中溶解气体在线监测技术研究应用发展迅速, 应用气体传感器开发的变压器油中溶解气体检测装置已大量用于变压器在线监测, 可随时掌握设备的运行状况^[7-8]。

目前, 纳米气敏传感技术已经成为传感技术领域的研究热点。纳米技术的发展, 不仅为传感器提

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973 项目)(2009CB724506)。

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

供了优良的敏感材料(如本文研究的碳纳米管),而且为纳米传感器制作提供了新型的加工方法。由于变压器油中溶解气体是多种气体的混合物,不仅要求气体传感器有高灵敏度,而且需要具备良好的选择性。为了提高碳纳米管的灵敏度和选择性,国内外学者提出采用化学修饰、掺杂和分子涂布等方法,对碳纳米管进行改性处理^[9-10]。

本文在混酸修饰的碳纳米管气体传感器基础上,研制了一种氯化镍掺杂的多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)气敏传感器,研究了该碳纳米管传感器对变压器油中各溶解气体的气敏响应,分析了其气敏响应机制,结果发现。由于过渡金属镍离子很好地掺杂在MWNTs中,增加了对变压器油中溶解气体的化学吸附能力;与混酸修饰的MWNTs相比,本文研制的传感器对变压器油中溶解气体有更高的灵敏度和响应速度。

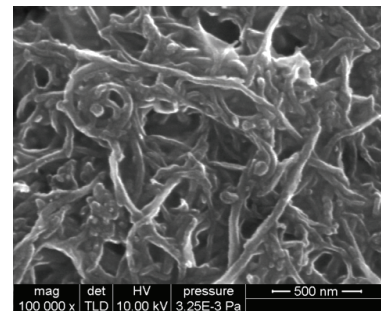
1 镍掺杂碳纳米管薄膜传感器的制备

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10~30 μm ,纯度大于95%,多壁结构。其形貌结构如图1所示,其中图1(a)为未修饰的MWNTs的扫描式电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图。

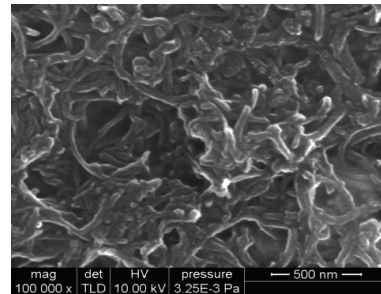
MWNTs传感器基底由印刷电路板制成,在基底上蚀刻出叉指铜电极,铜箔的厚度约为30 μm ,电极间距为1 mm,线宽1 mm,如图2(a)所示。

首先将0.1 g MWNTs浸泡在用浓硫酸和浓硝酸按体积比3:1配制的溶液中,置于超声波振荡器中分散60 min,然后将溶液用去离子水稀释,再经孔径为0.22 μm 的过滤膜过滤。如此反复几次,直至稀释溶液呈中性,最后过滤、烘干,收集起来备用。图1(b)为混酸修饰过的MWNTs的SEM图。

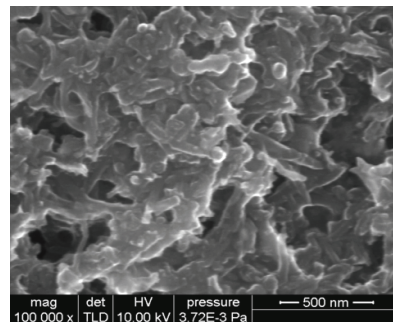
对比图1(a)、1(b)可以发现,经混酸修饰过的MWNTs被打断,长度变短,端口打开,并产生很多缺陷。用无水乙醇将所制样品配置成浓度为2 mg/mL的悬浊液,取20 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到50 mL MWNTs溶液中,超声处理90 min,得到浓度适中的混合液;再取微量涂布到叉指电极表面,置于烤箱中80 $^\circ\text{C}$ 下烘烤。如此反复几次,制备出均匀致密、表面平整的MWNTs薄膜,作为检测变压器油中溶解气体的气敏膜,此传感器便是镍掺杂的



(a) 未改性的碳纳米管



(b) 混酸修饰的碳纳米管



(c) 镍掺杂的碳纳米管

图1 碳纳米管的SEM图

Fig. 1 SEM images of MWNTs

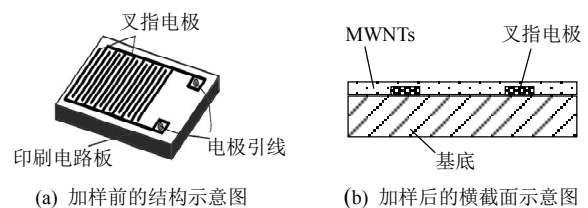


图2 碳纳米管传感器示意图

Fig. 2 Sketch of carbon nanotubes sensor

MWNTs,如图2(b)所示。

图1(c)为镍掺杂MWNTs的SEM图。通过观察图1(b)和(c)发现,镍掺杂MWNTs外壁看不到沉积的镍化合物,维持了混酸修饰后的状态。

2 镍掺杂 MWNTs 传感器检测油中气体的气敏响应试验及机制

2.1 检测变压器油中溶解气体的试验方法及步骤

将制备的MWNTs传感器放置在所研制的气体检测装置(如图3所示)的密封气室中,再经过导线将

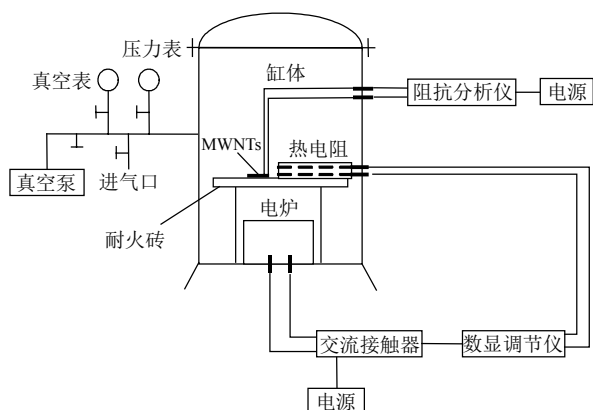


图 3 碳纳米管传感器检测变压器油中溶解气体装置

Fig. 3 Detection test device for the MWNTs sensor adsorbing dissolved gases in transformer oil

MWNTs 传感器经接线柱与阻抗分析仪相连, 最后用圆形封头经 O 形密封圈通过螺杆螺帽将缸体密封。

1) 关闭压力表针阀和进气针阀, 打开真空表针阀和球阀, 开启真空泵对缸体抽真空, 抽真空完毕后关闭球阀和真空泵。静置 12h 再观察真空表的示数, 检验其密封性能合格后, 记录下此时数显调节仪显示的温度值和阻抗分析仪显示的 MWNTs 传感器的初始电阻值 R_0 。

2) 通过配气装置得到指定浓度的各种变压器油中溶解气体。

3) 用采气袋通过进气阀注入到密封的气箱中, 同时开始记录阻抗分析仪所显示的电阻值 R , 直到电阻值不再发生变化, 计算出 MWNTs 的电阻变化率:

$$\rho = (R - R_0) / R_0 \times 100\%$$

式中: R 为注入被检测气体后传感器的电阻值; R_0 为传感器在真空中的电阻值。

4) 测试完毕后用真空泵抽成真空, 重复以上步骤进行其他不同种类和不同浓度气体的测量。

2.2 测试结果及气敏响应探讨

用 2.1 节的方法, 分别用混酸修饰过的 MWNTs 传感器和镍掺杂的 MWNTs 传感器检测浓度为 $10 \mu\text{L/L}$ 的 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 CO 和 H_2 , 气敏响应曲线如图 4—9 所示。

综合图 4—9 可以看出, 镍掺杂 MWNTs 样品吸附被测气体后的电阻变化值远大于混酸修饰的 MWNTs, 且曲线变陡。经过计算得到, 镍掺杂后的 MWNTs 对 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 CO 和 H_2 的吸附能力分别提高了约 2.5、4.4、2.6、2.2、4.1 和 3.6 倍, 响应时间明显缩短。由此可见, 镍的掺

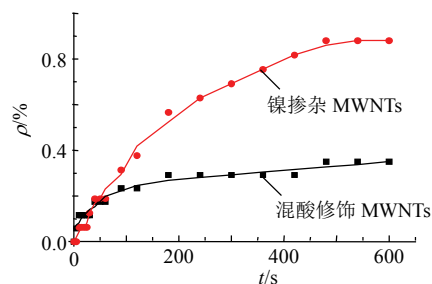


图 4 碳纳米管传感器对 CH_4 的气敏响应

Fig. 4 MWNTs sensor response to CH_4

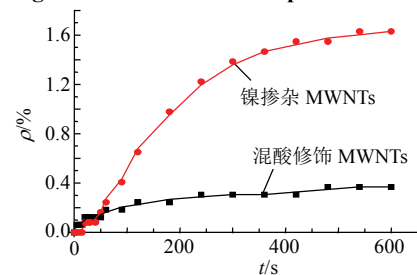


图 5 碳纳米管传感器对 C_2H_6 的气敏响应

Fig. 5 MWNTs sensor response to C_2H_6

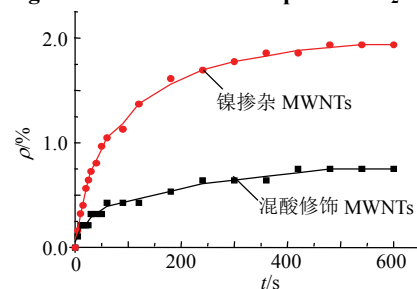


图 6 碳纳米管传感器对 C_2H_4 的气敏响应

Fig. 6 MWNTs sensor response to C_2H_4

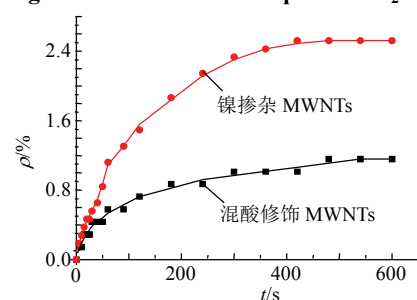


图 7 碳纳米管传感器对 C_2H_2 的气敏响应

Fig. 7 MWNTs sensor response to C_2H_2

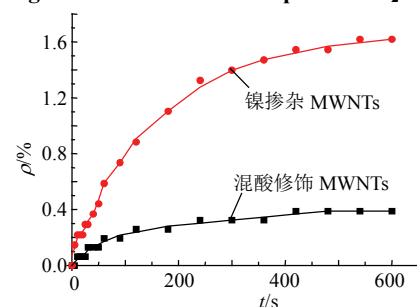


图 8 碳纳米管传感器对 CO 的气敏响应

Fig. 8 MWNTs sensor response to CO

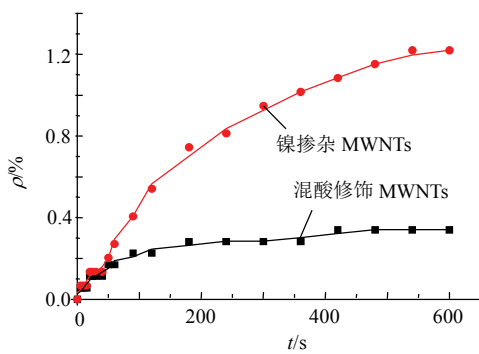


图9 碳纳米管传感器对 H_2 的气敏响应
Fig. 9 MWNTs sensor response to H_2

杂提高了MWNTs对变压器油中溶解气体的敏感性及其响应速度；并且在相同浓度的各气体组分下，对 C_2H_2 气体最为敏感， C_2H_4 次之。

本文试验中，MWNTs均匀涂在电极表面形成气敏膜，由于MWNTs为管状结构，管径大小为20~30 nm，长度为1~20 μm ，远小于电极间距1 mm，因此可以认为MWNTs电阻体现的是电极之间多根MWNTs牵搭、堆砌而成的整体导电性能^[11]，这就决定了试验中的气体吸附主要在MWNTs的堆积孔和碳管表面发生。当混酸氧化后，一些团聚在一起的MWNTs被分散，使管间的堆积变得更加松散，从而导致堆积孔增多，并且MWNTs壁上会氧化腐蚀出更多孔洞。对气体分子更容易发生物理吸附。Li等人研究结果证实，硝酸处理过的MWNTs可以有效地吸附过渡金属二价阳离子^[12-13]。而本文中的镍离子为过渡金属二价阳离子，这使得镍离子在毛细作用下更容易进入管腔内部^[14]。同时，MWNTs经酸化处理后产生大量的羧基和羟基等官能团，这些活性基团被认为有利于过渡阳离子的吸附、成核与沉积^[15]，可以使镍离子在MWNTs表面具有良好的分散性。可见，两者的相互作用可以使镍很好地均匀地掺杂在MWNTs内部。通过SEM电镜观察发现镍掺杂MWNTs外壁看不到沉积的镍化合物，维持了混酸修饰后的状态，说明镍离子已经均匀地掺杂在MWNTs内部，如图1(c)所示。

另外，镍离子表面原子的配位不饱和性导致其表面活性位增多，催化活性大大增强。一般情况下，过渡金属对气体分子化学吸附强度的顺序^[16]为 $O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$ ，这与本文的试验结果 $C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2$ 相吻合，说明镍离子的掺杂增

加了对气体分子的化学吸附，使气体分子吸附在MWNTs表面上，诱导MWNTs气敏膜表面势垒发生变化，从而使MWNTs传感器的电阻发生较大改变^[17-20]。

综上所述，本文研制的镍掺杂MWNTs传感器对气体分子的气敏响应，为MWNTs的堆积孔和碳管表面发生的物理吸附与掺杂在MWNTs中的镍离子发生的化学吸附共同作用的结果。其中化学吸附起辅助催化作用，使镍掺杂MWNTs比混酸MWNTs对变压器油中溶解气体有更好地灵敏度和响应速度。

2.3 不同浓度的乙炔气敏响应

DL/T 722—2000标准推荐变压器油中溶解气体的注意值中， C_2H_2 的注意值为5 $\mu L/L$ 。因此，为了满足实际工程需要，本试验又分别配制了浓度为1、3、5、10 $\mu L/L$ 的 C_2H_2 气体，并用2.1节方法分别用混酸MWNTs传感器和镍掺杂的MWNTs进行试验，气敏响应曲线如图10和11所示。由图10、11可得表1。

从表1中的数据线性拟合可得到图12，其

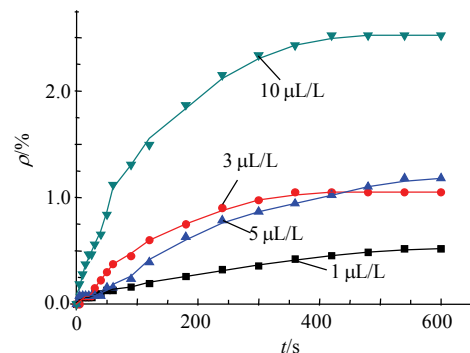


图10 掺镍碳纳米管传感器对不同浓度 C_2H_2 的气敏响应
Fig. 10 $NiCl_2$ -MWNTs sensor response to different concentration of C_2H_2

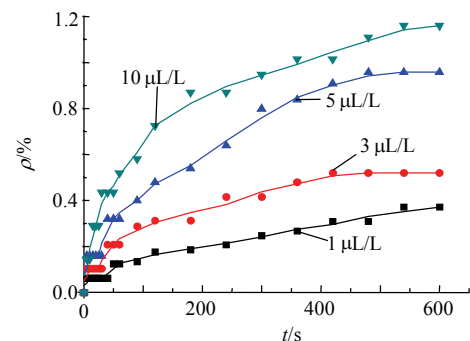


图11 混酸碳纳米管传感器对不同浓度下 C_2H_2 的气敏响应
Fig. 11 Mixed acid modified MWNTs sensor response to different concentration of C_2H_2

表1 碳纳米管对不同浓度 C_2H_2 气体的电阻变化相对值
Tab. 1 Resistance change rate of MWNTs sensor in the different concentration of C_2H_2

气体组分	气体浓度/ ($\mu\text{L/L}$)	$\rho/\%$	
		混酸 MWNTs	掺镍 MWNTs
C_2H_2	1	0.37	0.52
C_2H_2	3	0.52	1.05
C_2H_2	5	0.96	1.18
C_2H_2	10	1.16	2.52

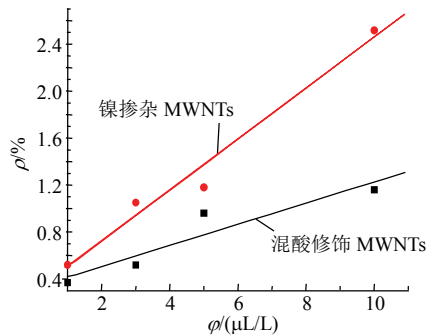


图12 变压器油中 C_2H_2 气体的浓度与碳纳米管的电阻变化率之间的线性关系

Fig. 12 Linear relationship between the concentration of C_2H_2 and resistance of MWNTs

中, 混酸修饰 MWNTs 的线性相关系数为 0.90, 掺镍 MWNTs 的线性相关系数为 0.98。这说明, 在 1~10 $\mu\text{L/L}$ 间, 混酸 MWNTs 和掺镍 MWNTs 气敏传感器的电阻变化率 ρ 与气体浓度之间满足一定的线性关系, 但是由于测量数据较少, 只能定性说明二者之间的关系, 而不能精确的表达二者的线性关系, 这在今后的时间有待进一步研究。

3 结论

1) 镍离子表面原子的配位不饱和性导致镍掺杂 MWNTs 传感器中表面活性位增多, 易形成局部催化活性中心, 产生化学吸附。这使得镍掺杂 MWNTs 纳米管具有更强的吸附气体的能力, 气敏试验证明, 镍掺杂 MWNTs 对变压器油中溶解的 6 种组分气体有更高的灵敏度和响应速度。

2) 镍掺杂 MWNTs 气敏传感器检测低浓度 (1~10 $\mu\text{L/L}$) C_2H_2 时, 电阻变化率 ρ 与气体浓度满足一定的线性关系, 这表明本文研制的传感器具有检测低浓度气体的能力。

3) 镍掺杂 MWNTs 气敏传感器的气体选择性有待于提高, 可通过 MWNTs 气敏机制的研究, 采用不同的掺杂材料、掺杂方式改变其理化特性, 提高灵敏度和选择性, 最终达到变压器油中溶解气体在线监测和故障诊断的目的。

参考文献

- [1] 孙才新, 郭俊峰, 廖瑞金, 等. 变压器油中溶解气体分析中的模糊模式多层聚类故障诊断方法的研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(2): 37-41.
Sun Caixin, Guo Junfeng, Liao Ruijin, et al. Study on fault diagnose method of transformer DGA with fuzzy model hierarchy classification [J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 21(2): 37-41(in Chinese).
- [2] 陈伟根, 云玉新, 潘翀, 等. 变压器油中溶解气体的红外吸收特性理论分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(16): 148-153.
Chen Weigen, Yun Yuxin, Pan Chong, et al. Analysis of infrared absorption properties of dissolved gases in transformer oil [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(16): 148-153(in Chinese).
- [3] 彭宁云, 文习山, 王一, 等. 基于线性分类器的充油变压器潜伏性故障诊断方法[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(6): 147-151.
Peng Ningyun, Wen Xishan, Wang Yi, et al. A potential fault diagnosis method based on linear classifier for oil-immersed transformer[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(6): 147-151(in Chinese).
- [4] 熊浩, 孙才新, 廖瑞金, 等. 基于核可能性聚类算法和油中溶解气体分析的电力变压器故障诊断研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(20): 162-166.
Xiong Hao, Sun Caixin, Liao Ruijin, et al. Study on kernel-based possibilistic clustering and dissolved gas analysis for fault diagnosis of power transformer[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(20): 162-166(in Chinese).
- [5] 董明, 屈彦明, 周孟戈, 等. 基于组合决策树的油浸式电力变压器故障诊断[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(16): 35-41.
Dong Ming, Qu Yanming, Zhou Mengge, et al. Fault diagnosis of oil-immersed power transformer using combinatorial decision tree [J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(16): 35-41(in Chinese).
- [6] Collins P G, Bradley K, Ishigami M, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes[J]. Science, 2000, 287(5459): 1801-1804.
- [7] 张晓星, 任江波, 肖鹏, 等. 检测 SF_6 气体局部放电的多壁碳纳米管薄膜传感器[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(16): 114-118.
Zhang Xiaoxing, Ren Jiangbo, Xiao Peng, et al. Multi-wall carbon nanotube films sensor applied to SF_6 PD detection[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(16): 114-118(in Chinese).
- [8] Varghesea O K, Kichambreb P D, Gongc D, et al. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 81(1): 32-41.
- [9] Modi A, Koratkar N, Lass E, et al. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes[J]. Nature, 2003, 424(6945): 171-174.
- [10] Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. Science, 2000, 287(5453): 622-625.
- [11] 朱宏伟, 吴德海, 徐才录. 碳纳米管[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 133-136, 269-288.
Zhu Hongwei, Wu Dehai, Xu Cailu. Carbon nanotubes [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2003: 133-136, 269-288(in Chinese).

- [12] Li Yanhui, Wang Shuguang, Luan Zhaokun, et al. Adsorption of cadmium II: from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 41(5): 1057-1062.
- [13] Li Yanhui, Ding Jun, Luan Zhaokun, et al. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 41(14): 2787-2792.
- [14] Chen P, Wu X, Lin J, et al. Synthesis of Cu nanoparticles and microsized fibers by using carbon nanotubes as a template[J]. Journal of Physical Chemistry, 1999, 103(22): 4559-4561(in Chinese).
- [15] 方向生, 刘伟庭, 陈裕泉, 等. 金属粒子掺杂的多壁碳纳米管敏感性研究[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2009, 43(5): 911-915.
Fang Xiangsheng, Liu Weiting, Chen Yuquan, et al. Study on gas sensing property of metal particle doped multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2009, 43(5): 911-915(in Chinese).
- [16] 黄钟涛, 耿建铭. 工业催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 36-37.
Huang Zhongtao, Geng Jianming. Industrial catalysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 36-37(in Chinese).
- [17] Li Yanhui, Wang Shuguang, Wei Jinquan. Lead adsorption on carbon nanotubes[J]. Chemical Physics letters, 2002, 357(3): 263-266.
- [18] Zhao Jijun, Buldum A, Jie Han, et al. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles[J]. Nanotechnology, 2002, 13(2): 195-200.
- [19] Collins P G, Bradley K, Ishigami M, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes[J]. Science, 2000, 287(5459): 1801-1804.
- [20] 牛莉, 罗延龄, 李利维. 碳纳米管气敏传感器响应机理研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(S2): 103-107.
Niu Li, Luo Yanling, Li Liwei. Research advances in response mechanism of carbon nanotube-based gas sensors[J]. Materials Review, 2006, 20(S2): 103-107(in Chinese).



张晓星

收稿日期: 2010-07-10。

作者简介:

张晓星(1972), 男, 博士, 教授, 主要从事电气设备绝缘在线监测与故障诊断、绝缘状态评估、新型传感器技术研究, zhxx@cqu.edu.cn;

张锦斌(1987), 男, 硕士研究生, 主要从事电气设备在线检测与故障诊断, 新型传感器技术研究, zhangjinbin023@126.com。

(责任编辑 张玉荣)