

DOI: 10.12158/j.2096-3203.2025.02.020

石墨烯涂覆微纳光纤气体传感机理与 SF<sub>6</sub> 分解组分 SO<sub>2</sub> 检测

张引, 陈奥, 余雯雯, 张国治, 蔡逸杰, 张晓星

(湖北工业大学新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心, 湖北 武汉 430068)

**摘要:** 准确有效监测气体绝缘设备(gas insulated equipment, GIE)内部 SF<sub>6</sub> 分解组分对设备故障诊断及状态评估具有重要意义。但现有外置检测方法受采样点和设备内组分扩散速率限制, 难以精确掌握设备内组分浓度。为此, 文中提出一种基于表面涂覆微纳光纤(micro/nano fiber, MNF)的 SF<sub>6</sub> 分解组分 SO<sub>2</sub> 检测方法, 具有应用于 GIE 内置光纤传感在线监测的潜力。基于密度泛函理论分析石墨烯的光学气敏响应性能, 搭建光纤环形腔衰荡(fiber-loop ring-down, FLRD)气体检测系统, 开展典型 SF<sub>6</sub> 分解组分检测实验。仿真结果表明, 石墨烯在吸附 SO<sub>2</sub> 气体分子后, 光学特性变化较为显著, 说明其对 SO<sub>2</sub> 具有良好的光学气敏响应性能。实验结果同样发现, 该气体检测系统可实现常温下低浓度的 SO<sub>2</sub> 气体检测, 在 0~200 μL/L 浓度范围内呈现良好的线性关系, SO<sub>2</sub> 检测最大相对误差为 4.89%, 灵敏度为 0.81 ns/(μL·L<sup>-1</sup>); 而增加光纤放大器可以有效提升检测性能, 系统灵敏度达到 1.24 ns/(μL·L<sup>-1</sup>)。文中所提检测方法为 GIE 内置式光纤传感在线监测 SF<sub>6</sub> 分解组分提供了一种新的思路。

**关键词:** 气体绝缘设备(GIE)在线监测; SF<sub>6</sub> 分解组分; 光纤气体传感; 表面涂覆; 气体检测; 微纳光纤(MNF)

中图分类号: TM930

文献标志码: A

文章编号: 2096-3203(2025)02-0220-09

## 0 引言

SF<sub>6</sub> 气体绝缘设备(gas insulated equipment, GIE)因其可靠性高、占地面积小、运行寿命长等优点被广泛用于电力系统, 其稳定运行是电网安全的重要保障<sup>[1-2]</sup>。近年来, 随着新型电力系统建设不断推进, 大量新型电力设备接入使得电网对安全稳定的要求越来越高<sup>[3-4]</sup>, 因此将先进传感技术应用于 GIE, 进一步提升其在线监测能力具有重要意义。

通过分析 GIE 内部 SF<sub>6</sub> 分解组分的类型、浓度及其增长规律等信息, 实现局放缺陷识别以及严重程度评估, 是一种有效的 GIE 在线监测手段, 也是当前研究热点之一<sup>[5-8]</sup>。现有 SF<sub>6</sub> 分解组分检测方法主要包括纳米传感器法、吸收光谱法、光声光谱法以及拉曼光谱法等<sup>[9-13]</sup>。国内外学者从提高检测灵敏度等角度开展研究, 以期实现 GIE 内部低浓度 SF<sub>6</sub> 分解组分的现场准确检测。

然而, 上述方法虽具备较高的灵敏度, 但以此为基础开发的在线监测装置受到检测原理或绝缘问题的制约, 通常只能采用外置检测(需要从取气口采气)。由于 GIE 气室体积通常较大, 内部气体组分浓度随故障点距离增加呈指数衰减<sup>[14]</sup>, 故外置检测方法难以在故障早期精准获取设备内部关键气体组分的浓度变化情况, 不利于 GIE 绝缘水平判

断和早期故障诊断。因此, 有必要探究一种内置式气体在线监测方法, 从而准确掌握设备内部关键气体组分的信息。

光纤传感具有本质安全、抗电磁干扰及多路复用等优势, 在设备内置式故障监测方面已有一定的研究及应用<sup>[15-19]</sup>。传统的光纤传感器主要用于检测温度、应力、超声等物理量, 很少直接用于气体监测领域。近年来, 采用先进的光纤器件, 如空心光纤等, 作为传感单元构建光纤气体传感方法<sup>[20]</sup>, 已成为实现内置式故障气体检测的有效途径。但该方法是基于气体吸收光谱原理(气体分子与特定波长激光之间的相互作用), 针对不同气体的检测需要采用特定波长的激光光源, 并且需要考虑普通光纤与空心光纤的光耦合以及气体如何进入空心光纤等诸多问题, 因此操作较为复杂且成本偏高。

随着微型化光学器件的发展, 微纳光纤(micro/nano fiber, MNF)以其强倏逝场、低光学损耗以及快速响应等优势引起研究人员关注<sup>[21-22]</sup>。由于表面强倏逝场的存在, MNF 对周围介质光学特性的变化极为敏感。因此, 在 MNF 表面涂覆纳米气敏材料加强其与气体分子之间的相互作用, 通过探测气体吸附引起的材料光学气敏响应性能的变化, 实现高灵敏度气体传感。表面涂覆 MNF 传感器的原理与纳米传感器有相似之处, 即探测材料吸附气体后引起的特性变化。但相比于纳米传感器, 表面涂覆 MNF 传感器探测的是光信号变化, 因此更具优势。同时, 表面涂覆 MNF 传感器具有低成本、全光纤连

收稿日期: 2024-08-01; 修回日期: 2024-10-17

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2021CFA025, 2022CFB863)

接等特点,有良好的应用潜力。

然而,关于表面涂覆 MNF 传感器的气体传感机理研究还不够全面,目前主要侧重于研究其波导特性<sup>[23-24]</sup>,忽视了从涂覆材料吸附气体到 MNF 传输特性变化的完整过程,也没有明确认识材料光学气敏响应性能与 MNF 传输特性及传感器灵敏度之间的关系,从而难以指导高灵敏度传感器的设计。因此开展表面涂覆 MNF 气体传感机理的理论研究并结合实验进行验证,对于指导该类型传感器的设计与应用具有重要意义。在材料光学气敏响应性能研究方面,文献[25]研究了金红石相 TiO<sub>2</sub> 表面吸附氢气的光学特性,计算分析了 TiO<sub>2</sub> 材料的介电函数、吸收系数和反射率;文献[26]通过分析金属掺杂 ZnO 的介电函数、反射率和折射率等光学性质,验证了 Ag-Al 共掺杂 ZnO 对气体的灵敏度最好。

近年来,石墨烯作为一种新型功能化材料,凭借灵敏度高、选择性强、易于加工等优势,在气敏传感领域备受关注。为此,文中首先以石墨烯表面涂覆 MNF 为研究对象,研究石墨烯吸附气体前后的光学特性变化,分析其光学气敏响应性能。然后,结合 MNF 传输特性仿真结果,建立材料光学气敏响应性能与 MNF 传输特性的联系,揭示表面涂覆 MNF 气体传感机理。最后,搭建光纤环形腔衰荡(fiber-loop ring-down, FLRD)气体检测系统,研究石墨烯表面涂覆 MNF 检测典型 SF<sub>6</sub> 分解组分的可行性,并分析系统检测性能及其优化方法。研究成果可为该类传感器设计提供理论参考,也可为 GIE 内置式光纤传感在线监测提供新方案。

## 1 研究方法

### 1.1 仿真基本介绍

文中对于吸附特性与光学性质的仿真均在 Material Studio 软件中进行。首先,在 Material Studio 软件中构建石墨烯晶胞,将原始石墨烯晶胞沿(0,0,1)面进行切割,把切割后的晶胞按 4×4×1 方式进行扩展延伸,得到含有 32 个碳原子的石墨烯超原胞,再加上高度为 20 Å 的真空层,得到本征石墨烯晶体模型;然后,依次构建 SO<sub>2</sub>、CO、CF<sub>4</sub>、SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 单个气体分子模型,对石墨烯超原胞和各气体分子进行几何结构优化,以获得更稳定的结构模型。

其中,采用 Material Studio 软件中的 DMol3 函数包对气体吸附能进行计算,采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)框架下

的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函方式。设置收敛公差中的能量为  $1 \times 10^{-5}$  Ha,原子间最大受力为 0.002 Ha/Å,最大几何优化循环次数为 500。电子哈密顿量相关的参数设置如下:自洽收敛标准为  $1 \times 10^{-6}$ ,最大自洽循环次数为 500, K 点网格数为 2×2×1,核处理方式为半局域赝势法(density semi-core pseudopotential, DSPP)。优化后的 SO<sub>2</sub>、CO、CF<sub>4</sub>、SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 气体分子结构如图 1 所示,各个气体分子的键长与键角都已在了图中标出。构建本征石墨烯超原胞吸附优化后的气体分子模型,其俯视图如图 2 所示。

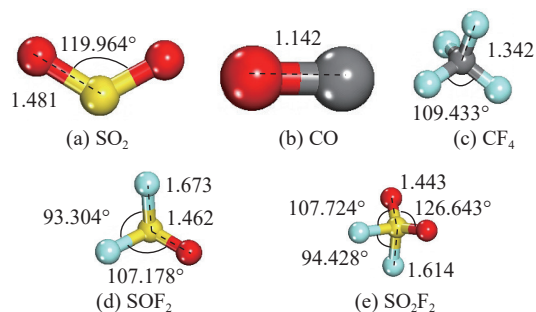


图 1 SO<sub>2</sub>、CO、CF<sub>4</sub>、SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的优化结构

Fig.1 Optimized structures of SO<sub>2</sub>,CO,CF<sub>4</sub>,SOF<sub>2</sub>,SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

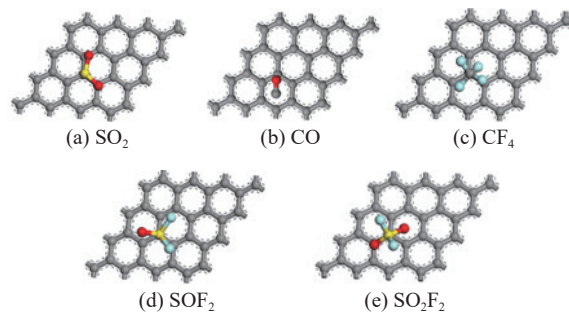


图 2 本征石墨烯的气体分子吸附模型俯视图

Fig.2 Top view of gas molecular adsorption model of intrinsic graphene

### 1.2 表面涂覆 MNF 制备

在传感器制备方面,文中采用火焰加热拉伸法制备 MNF 器件,材料为单模光纤(9 μm/125 μm)。具体制备过程如下:首先,切割光纤中段并去除涂覆层,确保单模裸光纤表面光滑。其次,无损耗地熔接切口。然后,将去除涂覆层的单模裸光纤放置于光纤固定平台,并通过光纤夹具固定两端。酒精灯预热单模裸光纤直至其软化后,使用酒精灯外焰加热区域约为 9 mm 的部分,缓慢匀速拉伸单模光纤,同时观察光纤中段被加热拉伸部分的变化情况,确保其拉伸部位均匀受热。最后,制备出拉伸长度约为 25 mm 的 MNF。

文中选取石墨烯作为涂覆材料,采用滴涂法将

其涂覆在 MNF 传感区域。对固定好的 MNF 使用去离子水清洗后,先取 0.3 mL 浓度为 10 mg/mL 的氧化石墨烯分散液(先丰纳米),将其离心处理以确保持均匀分散;再通过滴涂方式使其均匀沉积在 MNF 锥形腰区上,并置于 65 °C 真空干燥箱干燥 5 h,使其表面形成一层气敏薄膜。将处理好的表面涂覆 MNF 封装于图 3 所示的气室(28 cm×16 cm×8 cm)内,并进一步搭建传感解调平台,开展气体检测实验。

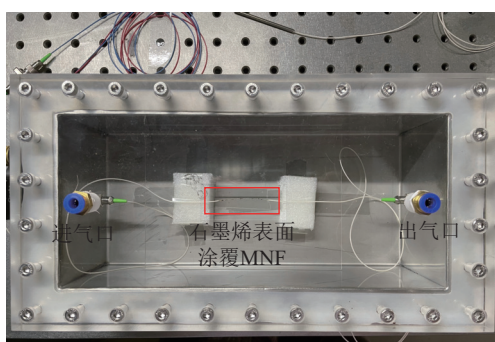


图 3 表面涂覆 MNF 传感气室  
Fig.3 The gas chamber for the surface coated MNF sensor

### 1.3 FLRD 气体检测系统搭建

FLRD 气体检测技术具有操作性强、灵敏度高、检测精度高等优势<sup>[27-28]</sup>。因此,文中搭建了基于 FLRD 原理的全光纤气体传感实验平台,如图 4 所示。该实验平台由函数信号发生器、分布反馈式激光器(distributed feedback laser, DFB)(波长为 1 530 nm、功率为 20 MW)、隔离器、2 个 1×2 光纤耦合器、表面涂覆 MNF 传感器、光电探测器(响应范围为 800~1 700 nm、带宽为 5 MHz)、示波器、光纤环(1 014 m)和单模光纤跳线组成。考虑到不同分光比耦合器的光学损耗不同,在进行理论和实验验证时,选取分光比均为 90 : 10 的 1×2 光纤耦合器。

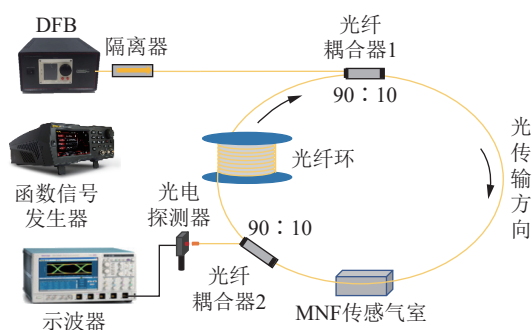


图 4 基于表面涂覆 MNF 的 FLRD 气体检测系统  
Fig.4 The FLRD gas detection system based on surface coated MNF

## 2 结果与讨论

### 2.1 仿真结果分析

#### 2.1.1 吸附特性分析

吸附能是指吸附基体与吸附气体之间的相互作用力,也被称为吸附基体表面上的吸附位能。吸附能的负号仅表示吸附气体为放热过程,且数值越大,气体吸附发生的概率越大,吸附结构越稳定。表 1 为石墨烯吸附各种气体的结果,可知吸附 SO<sub>2</sub> 后的吸附能数值最大,说明石墨烯吸附 SO<sub>2</sub> 时的反应比其他 4 种气体更强烈,而 CO 和 CF<sub>4</sub> 吸附能数值都较小,分别为 0.136 eV 和 0.191 eV。表 1 中,无论吸附哪种气体,吸附过程均为放热过程,但石墨烯对 SO<sub>2</sub> 气体的吸附能力最大,因此相对于另外 4 种气体,石墨烯对 SO<sub>2</sub> 的吸附效果最佳。

表 1 石墨烯吸附 SO<sub>2</sub>、CO、CF<sub>4</sub>、SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 气体后的吸附能

Table 1 Adsorption energy of intrinsic graphene after adsorption of SO<sub>2</sub>,CO,CF<sub>4</sub>,SOF<sub>2</sub>,SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> gases

吸附气体	吸附后总能量/Ha	吸附基体能量/Ha	被吸附气体能量/Ha	吸附能/eV
SO <sub>2</sub>	-1 767.180	-1 218.772	-548.397	-0.299
CO	-1 332.011	-1 218.772	-113.234	-0.136
CF <sub>4</sub>	-1 656.065	-1 218.772	-437.286	-0.191
SOF <sub>2</sub>	-1 891.596	-1 218.772	-672.814	-0.272
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-1 966.763	-1 218.772	-747.983	-0.218

吸附距离是指吸附基体和被吸附气体分子之间的最小距离,该距离越小,吸附基体和吸附气体之间的作用力越强。电荷转移量是指吸附过程中由一个原子或分子转移到另一个原子或分子的电荷数量,其大小可以用来描述气体分子和吸附材料之间的电子转移情况。在吸附模型中,所有气体吸附前的距离都设为 1.732 Å,吸附后的距离见表 2。

表 2 石墨烯吸附气体后的吸附距离和电荷转移量  
Table 2 Adsorption distance and charge transfer after gas adsorption by intrinsic graphene

吸附气体	吸附距离/Å	电荷转移量/e
SO <sub>2</sub>	3.183	0.565
CO	3.210	0.006
CF <sub>4</sub>	3.749	0.288
SOF <sub>2</sub>	4.324	0.007
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3.192	0.304

从表 2 可以观察到,石墨烯吸附 SO<sub>2</sub> 气体后的吸附距离最小,为 3.183 Å,表明本征石墨烯对 SO<sub>2</sub> 气体的反应作用力最为显著;吸附 SO<sub>2</sub> 气体后

的电荷转移量最大, 为 0.565  $e$ , 表明电荷转移相互作用较为强烈。

综合分析吸附能、吸附距离和电荷转移量的结果可知, 石墨烯对 SO<sub>2</sub> 气体的吸附效果最佳。

### 2.1.2 气体吸附前后光学特性变化

当传感器接触目标气体时, 涂覆的石墨烯能够吸附目标气体, 使得材料内部电子发生转移, 从而改变 MNF 周围的外界环境, 因此, 当光通过表面涂覆 MNF 时, 光纤传输损耗也发生变化。通过对比分析石墨烯对各气体的光学气敏响应性能, 可推导出该传感器的气体检测能力。文中从介电函数虚部、反射率、吸收系数与折射率等光学特性出发, 分析石墨烯的光学气敏响应性能。在 Material Studio 中的 CASTEP 模块进行光学性质的计算, 采用 GGA 框架下的 PBE 泛函方式; 设平面波截断能为 500 eV,  $K$  点网格数为  $2 \times 2 \times 1$ , 自洽迭代的收敛精度为  $5 \times 10^{-7}$  eV/atom, 最大迭代次数为 500。

介电函数虚部是联系带间跃迁物理阶段和材料电子结构的枢纽, 其主要反映轨道能级电子占有态和非占有态之间的跃迁。当波长为 1 530 nm 时, 石墨烯吸附气体分子前后的介电函数虚部变化如表 3 所示, 吸附 SO<sub>2</sub> 气体后, 光学跃迁降低, 使得能带中带顶电子跃迁至导带的难度增加, 而吸附其他气体前后的介电函数虚部变化趋势接近。

表 3 1 530 nm 波长下石墨烯吸附气体前后介电函数虚部

Table 3 Imaginary part of the dielectric function of graphene before and after gas adsorption at 1 530 nm

吸附气体	介电函数虚部	吸附前介电函数虚部	介电函数虚部变化差值
SO <sub>2</sub>	280	1 560	1 280
CO	1 580	1 560	20
CF <sub>4</sub>	1 530	1 560	30
SOF <sub>2</sub>	1 270	1 560	290
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1 450	1 560	110

当波长为 1 530 nm 时, 石墨烯吸附气体分子前后的反射率变化如表 4 所示。从表中数据可以看出, 吸附 SO<sub>2</sub> 后的反射率比吸附其他气体后的反射率小, 且吸附 SO<sub>2</sub> 气体后反射率变化最大。其原因在于, 光穿过吸附 SO<sub>2</sub> 的石墨烯时, 大部分被材料吸收, 导致其反射率低于吸附其他气体时的反射率。

吸收系数决定了光波在吸收性介质中对光能的吸收能力。吸收峰表示物质对特定波长的光吸收能力最强, 吸收谷则表示对光的吸收能力最弱。

表 4 1 530 nm 波长下石墨烯吸附气体前后反射率  
Table 4 Reflectance of graphene before and after gas adsorption at 1 530 nm

吸附气体	反射率	吸附前反射率	反射率变化差值
SO <sub>2</sub>	0.906	0.962	0.056
CO	0.961	0.962	0.001
CF <sub>4</sub>	0.959	0.962	0.003
SOF <sub>2</sub>	0.958	0.962	0.004
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.960	0.962	0.002

当波长为 1 530 nm 时, 石墨烯吸附气体分子前后的吸收系数变化如表 5 所示。可以发现, 吸附 SO<sub>2</sub> 气体前后吸收系数差值较大, 且光学吸收能力变弱, 这意味着吸附该气体会对石墨烯表面产生显著影响。

表 5 1 530 nm 波长下石墨烯吸附气体前后吸收系数  
Table 5 Absorption coefficients of graphene before and after gas adsorption at 1 530 nm

吸附气体	吸收系数/ $10^5$	吸附前吸收系数/ $10^5$	吸收系数变化差值/ $10^5$
SO <sub>2</sub>	2.19	5.20	3.01
CO	5.27	5.20	0.70
CF <sub>4</sub>	5.22	5.20	0.20
SOF <sub>2</sub>	4.74	5.20	0.46
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5.02	5.20	0.18

外界环境折射率是影响 MNF 模场能量分布的一个重要因素。在 MNF 表面涂覆石墨烯等气敏材料以替代原有的空气包层。当石墨烯薄膜吸附不同浓度的特征气体后, 其光学特性会因气体吸附而发生变化, 导致 MNF 中的传输损耗也发生改变。因此, 通过探测材料吸附气体前后表面涂覆 MNF 中传输损耗的变化, 可以间接实现气体浓度传感。

当入射波长为 1 530 nm 时, 石墨烯吸附气体前后的折射率变化如表 6 所示, 可以发现, 未吸附任何气体时, 折射率为 19.13; 吸附 CF<sub>4</sub> 和 CO 气体后, 折射率变化较小且相差不大, 变化差值分别为 0.07 与 0.37; 吸附 SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 气体后, 折射率变化差值分别为 1.63 与 0.63; 石墨烯吸附 SO<sub>2</sub> 气体后, 折射率变为最小, 且吸附前后的变化差值为 10.65, 变化最大, 说明石墨烯对 SO<sub>2</sub> 气体的检测灵敏度最高。同时, 当外界环境折射率减小时, 纤芯和涂覆层相对折射率差值变小, 倏逝场比例增大, 纤芯能量增加, 从而导致光学传输损耗增大<sup>[29]</sup>。当吸附气体前后折射率变化差值最大时, 表面涂覆 MNF 传感器检测该气体的灵敏度也最高, 因此对 SO<sub>2</sub> 气体具有比较好的检测性能。

表 6 1 530 nm 波长下石墨烯吸附气体前后折射率  
Table 6 Refractive index of graphene before and after gas adsorption at 1 530 nm

吸附气体	折射率	吸附前折射率	折射率变化差值
SO <sub>2</sub>	8.48	19.13	10.65
CO	19.50	19.13	0.37
CF <sub>4</sub>	19.20	19.13	0.07
SOF <sub>2</sub>	17.50	19.13	1.63
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	18.50	19.13	0.63

### 2.2 FLRD 气体检测实验

根据仿真结果分析可知,石墨烯表面涂覆 MNF 能够检测 SO<sub>2</sub> 气体。为此,选取 200 μL/L SO<sub>2</sub> 标准气体(简称标气)开展研究,实验均在常温下进行。以 N<sub>2</sub> 为背景气体,设置函数信号发生器的频率为 10 kHz,幅度为 5 V,占空比为 2%,通过观察背景气体与一定浓度待测气体条件下光脉冲波形是否存在差异,判断表面涂覆 MNF 是否具有气体检测能力。实验得到气室内充入 N<sub>2</sub>(可视为含有 0 μL/L SO<sub>2</sub>)和 200 μL/L SO<sub>2</sub> 后的脉冲原始波形,如图 5 所示。可以发现,将 MNF 作为 FLRD 系统的传感器件时,系统本征损耗较小,脉冲原始波形的脉冲个数较多,可以得到更准确的衰荡曲线拟合结果。在气室内充入 SO<sub>2</sub> 气体后,每一个光脉冲幅值强度都明显降低,说明当表面涂覆 MNF 接触到 SO<sub>2</sub> 气体时光学损耗增加,系统损耗变大,脉冲信号幅值减小。文中所搭建的 FLRD 系统通过测量传感单元光学损耗大小间接判断气体浓度变化。

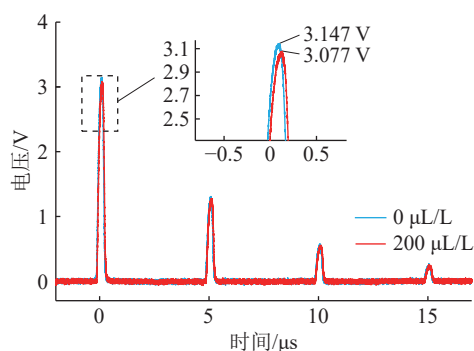


图 5 N<sub>2</sub> 背景气体和 200 μL/L SO<sub>2</sub> 标气的脉冲原始波形  
Fig.5 The pulse original waveforms of N<sub>2</sub> background gas and 200 μL/L SO<sub>2</sub> standard gas

上述实验结果表明,该系统可实现 SO<sub>2</sub> 检测。使用配气仪(最大测量精度为 0.4%,重复性小于 ±0.4%)进一步配制 50、100、150、200 μL/L 浓度的 SO<sub>2</sub> 气体,并测量不同浓度下气体的脉冲衰减波形,得到衰荡曲线拟合结果,如图 6 所示。将衰荡时间作为特征值,对不同浓度下的衰荡时间与 SO<sub>2</sub> 浓度进行线性拟合,得到拟合度 R<sup>2</sup> 为 0.995,如

图 7 所示。可知,衰荡时间与 SO<sub>2</sub> 浓度之间具有很强的线性关系,这表明基于石墨烯表面涂覆 MNF 的 FLRD 系统具有较好的 SO<sub>2</sub> 气体检测能力,且适用于常温下的气体检测。

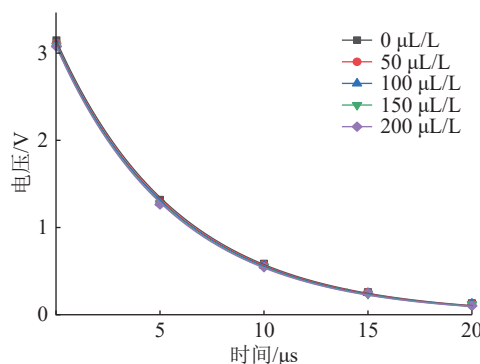


图 6 不同浓度 SO<sub>2</sub> 的衰荡曲线  
Fig.6 The ring-down curves of different concentrations of SO<sub>2</sub>

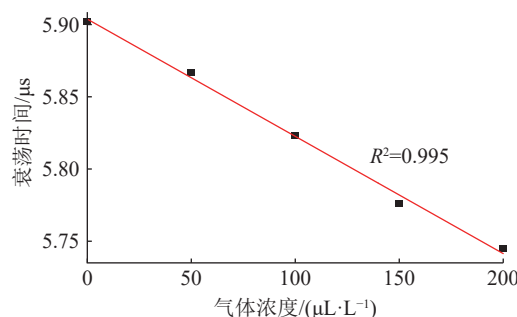


图 7 衰荡时间与 SO<sub>2</sub> 浓度的曲线拟合  
Fig.7 The curve fitting of ring-down time and SO<sub>2</sub> concentration

利用上述方法依次分析该系统对 CO、CF<sub>4</sub>、SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 这 4 种典型 SF<sub>6</sub> 分解组分的检测能力,得到不同浓度 SF<sub>6</sub> 分解组分与衰荡时间的关系,如表 7 所示。结果显示,4 种 SF<sub>6</sub> 分解组分在 0 μL/L 与 200 μL/L 浓度下的衰荡时间差值都较小,尤其是 CO 和 CF<sub>4</sub>,不同浓度下的衰荡时间基本没有变化。而对于 SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>,虽然浓度增加至 200 μL/L 时,衰荡时间有所减小,但减小的幅度并不明显,结合石墨烯对 SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 气体的仿真分析可知,石墨烯对 SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的气敏响应偏弱,因此也无法表现出良好的线性规律。

表 7 0 μL/L 与 200 μL/L 浓度下气体的衰荡时间  
Table 7 Decay time of gas at 0 μL/L and 200 μL/L concentration

SF <sub>6</sub> 分解组分	0 μL/L浓度下衰荡时间	200 μL/L浓度下衰荡时间	衰荡时间差值
CO	5.905	5.904	0.001
CF <sub>4</sub>	5.908	5.900	0.008
SOF <sub>2</sub>	5.899	5.852	0.047
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5.893	5.826	0.067

## 2.3 SO<sub>2</sub> 检测性能分析

### 2.3.1 误差分析

从上述研究结果发现, 基于石墨烯表面涂覆 MNF 的 FLRD 气体检测系统能够实现常温下 SO<sub>2</sub> 气体的检测。SO<sub>2</sub> 是一种重要的 SF<sub>6</sub> 分解组分, 准确检测其浓度对于 GIE 故障诊断起关键作用。为进一步了解 SO<sub>2</sub> 检测性能, 文中配制 50、100、150、200 μL/L 4 种浓度的 SO<sub>2</sub> 气体, 依次通入气体池进行检测, 并将获取的衰荡时间代入图 7 中的拟合曲线进行浓度反演, 得到表 8 所示检测结果。可知, 在对 0~200 μL/L 的 SO<sub>2</sub> 气体进行检测时, 最大相对误差为 4.89%。

表 8 SO<sub>2</sub> 反演误差分析  
Table 8 SO<sub>2</sub> inversion error analysis

实际浓度/(μL·L <sup>-1</sup> )	反演浓度/(μL·L <sup>-1</sup> )	相对误差/%
50	48.76	2.48
100	99.31	0.69
150	157.34	4.89
200	195.91	2.05

### 2.3.2 灵敏度计算

灵敏度表示测量仪器对被测量变化的反应能力, 可以由测量仪器相应的变化除以对应的激励变化得到。在文中所提系统中, 灵敏度为衰荡时间变化与气体浓度变化的比值, 如式(1)所示。

$$S = \Delta\tau / \Delta C \quad (1)$$

式中:  $S$  为灵敏度;  $\Delta\tau$  为衰荡时间变化量;  $\Delta C$  为气体浓度变化量。由式(1)可知, 该系统灵敏度为 0.81 ns/(μL·L<sup>-1</sup>)。

## 2.4 检测性能提升

传统纳米传感器一般通过直接测量纳米材料电阻值的变化实现气体定量, 而光纤传感器可以通过改变检测系统的光学参数和结构提升性能。文中增加光纤放大器以研究 FLRD 系统检测性能的优化结果。图 8 为引入光纤放大器后的实验平台。

增加光纤放大器前后背景气体的原始波形如图 9 所示, 可以发现增加光纤放大器后原始波形脉冲信号的电压幅值明显增大, 首个脉冲信号电压幅值增加了约 23.71%。脉冲信号幅值增加可以增大不同浓度间的信号幅值差, 使区分更明显, 从而进一步提升灵敏度。

使用配气仪配制 25 μL/L 浓度的 SO<sub>2</sub> 进行气体检测实验, 发现当气体浓度在 25 μL/L 时, 原始波形中第一个脉冲信号幅值差能达到 25 mV, 如图 10 所示, 可以发现, 增加光纤放大器后低浓度下的信号幅值差明显增大, 说明检测灵敏度能够进一步提升。

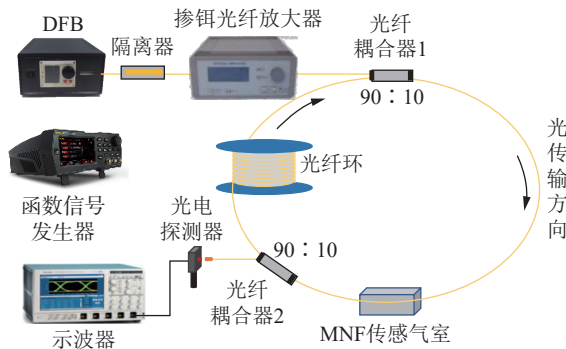


图 8 增加光纤放大器后的 FLRD 气体检测系统

Fig.8 FLRD gas detection system with an optical fiber amplifier

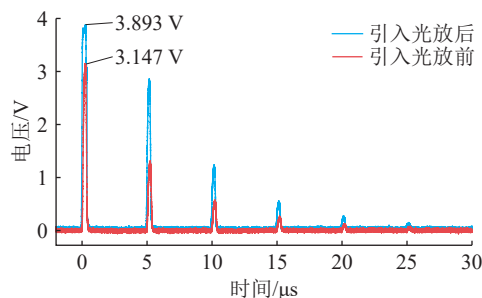


图 9 增加光纤放大器前后背景气体原始波形对比

Fig.9 The comparison of original waveforms of background gas before and after adding an optical fiber amplifier

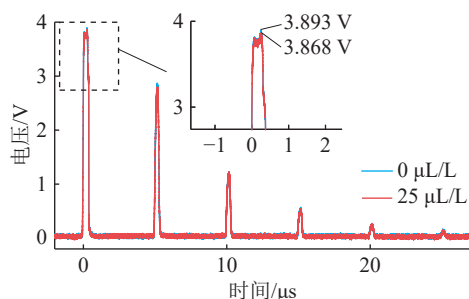


图 10 背景气体与 25 μL/L SO<sub>2</sub> 的原始波形

Fig.10 The original waveforms of background gas and 25 μL/L SO<sub>2</sub>

配制 25、50、100、150、200 μL/L 浓度的 SO<sub>2</sub> 进行气体检测实验, 获得衰荡时间与浓度之间的拟合曲线, 拟合度  $R^2$  为 0.994, 如图 11 所示。反演误差结果如表 9 所示, 可以发现, 在 0~200 μL/L 的浓度范围内最大相对误差为 4.76%, 与增加光纤放大器前接近。由灵敏度计算得到, 增加光纤放大器后系统灵敏度为 1.24 ns/(μL·L<sup>-1</sup>), 是增加光纤放大器前的 1.53 倍, 且相比于增加光纤放大器前, 系统检测灵敏度有显著提升。

最后, 选取 100 μL/L 和 150 μL/L 2 种浓度对系统的重复性进行测试, 分别将 2 种浓度的 SO<sub>2</sub> 气体通入气室, 在气室内浓度稳定之后记录数值, 连

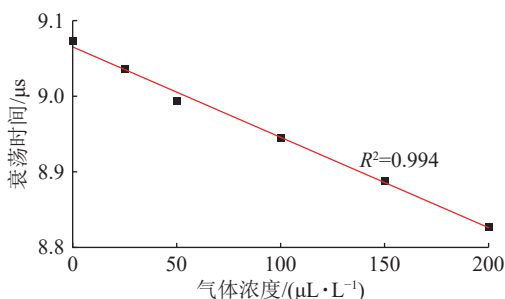


图 11 增加光纤放大器后衰荡时间与 SO<sub>2</sub> 浓度曲线拟合

Fig.11 The curve fitting of ring-down time and SO<sub>2</sub> concentration after adding an optical fiber amplifier

表 9 增加光纤放大器后 SO<sub>2</sub> 浓度反演误差分析

Table 9 SO<sub>2</sub> inversion error analysis after adding an optical fiber amplifier

实际浓度/( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	反演浓度/( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对误差/%
50	51.87	3.74
100	95.49	4.51
150	157.14	4.76
200	201.16	0.58

续进行 10 次测量,得到的测量结果如图 12 所示。计算得到 100  $\mu\text{L}/\text{L}$  浓度时标准差  $\sigma$  为 0.004 79, 150  $\mu\text{L}/\text{L}$  浓度时标准差  $\sigma$  为 0.005 48,说明系统具有较好的重复性,多组测量结果仅在小范围波动。

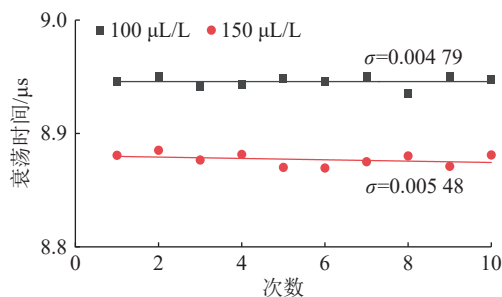


图 12 系统重复性测试

Fig.12 The system repeatability test

### 3 结论

文中提出了一种基于表面涂覆 MNF 的 SF<sub>6</sub> 分解组分检测方法,制备了石墨烯表面涂覆 MNF,通过仿真分析了材料的光学气敏响应性能,揭示了 MNF 传感机理,同时搭建了 FLRD 气体检测系统进行典型 SF<sub>6</sub> 分解组分检测实验,得到如下结论:

(1) 结合石墨烯光学气敏响应性能分析发现,相较于其他典型 SF<sub>6</sub> 分解组分,石墨烯吸附 SO<sub>2</sub> 后折射率变化差值最大,且纤芯与涂覆层相对折射率差变小,故吸附 SO<sub>2</sub> 气体后 MNF 传输损耗比吸附其他气体后的更大,因此石墨烯表面涂覆 MNF 对 SO<sub>2</sub> 气体具有更好的检测性能。

(2) 基于石墨烯表面涂覆 MNF 的 FLRD 气体检测系统可实现低浓度下 SO<sub>2</sub> 气体检测,在 0~200  $\mu\text{L}/\text{L}$  的浓度范围内,浓度反演的最大相对误差为 4.89%,灵敏度为 0.81 ns/( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ );增加光纤放大器可提升 FLRD 系统对 SO<sub>2</sub> 气体的检测性能,0~200  $\mu\text{L}/\text{L}$  范围内,浓度反演的最大相对误差为 4.76%,灵敏度为 1.24 ns/( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ),并且具有较好的重复性。

#### 参考文献:

[1] 段大卫,马宏忠,杨启帆,等.粘滞阻力下交流 GIL 中线形颗粒运动行为研究[J].电机与控制学报,2021,25(11):83-92.  
DUAN Dawei, MA Hongzhong, YANG Qifan, et al. Motion analysis of linear particle in AC GIL considering viscous resistance[J]. Electric Machines and Control, 2021, 25(11): 83-92.

[2] 付慧,路永玲,王真,等.一种内置式 SF<sub>6</sub> 气体绝缘设备多参量融合感知传感器研制[J].高压电器,2024,60(9):171-178.  
FU Hui, LU Yongling, WANG Zhen, et al. Development of a multi-parameter fusion sensing sensor of built-in SF<sub>6</sub> gas insulation equipment[J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(9): 171-178.

[3] 唐传雨,韩华春,史明明,等.基于 DEKF 的储能电池系统 SOC 估计方法研究[J].电力工程技术,2021,40(3):7-14.  
TANG Chuanyu, HAN Huachun, SHI Mingming, et al. SOC estimation method of battery energy storage system for BMS test platform[J]. Electric Power Engineering Technology, 2021, 40(3): 7-14.

[4] 黄海泉,黄晓巍,姜望,等.新型配电网分布式储能系统方案及配置研究综述[J].南方能源建设,2024,11(4):42-53.  
HUANG Haiquan, HUANG Xiaowei, JIANG Wang, et al. A review of distributed energy storage system solutions and configurations for new distribution grids[J]. Southern Energy Construction, 2024, 11(4): 42-53.

[5] 庞先海,王潇,修士新,等.压气缸压气不足 SF<sub>6</sub> 断路器开断电流后气体分解产物特性研究[J].电机与控制学报,2021,25(4):114-122.  
PANG Xianhai, WANG Xiao, XIU Shixin, et al. Study on characteristics of gas decomposition product after breaking current of SF<sub>6</sub> circuit breaker under pressure insufficient condition of pressure cylinder[J]. Electric Machines and Control, 2021, 25(4): 114-122.

[6] 唐炬,梁鑫,姚强,等.微水微氧对 PD 下 SF<sub>6</sub> 分解特征组分比值的影响规律[J].中国电机工程学报,2012,32(31):78-84,221.  
TANG Ju, LIANG Xin, YAO Qiang, et al. Influence of oxygen and moisture on feature concentration ratios of SF<sub>6</sub> decomposition products under partial discharge[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(31): 78-84, 221.

[7] 王昊,张长虹,杨旭,等.420 kV 及以上高压断路器电寿命试验中 SF<sub>6</sub> 气体分解产物及其影响研究[J].高压电器,2023,59(10):88-95.  
WANG Hao, ZHANG Changhong, YANG Xu, et al. Study on

- the effect of SF<sub>6</sub> gas decomposition products in electrical endurance test of 420 kV and above circuit breaker[J]. *High Voltage Apparatus*, 2023, 59(10): 88-95.
- [8] 程绳, 陈启明, 张引, 等. 基于中红外可调谐激光光谱技术的 SO<sub>2</sub> 检测[J]. *高压电器*, 2024, 60(9): 155-162.  
CHENG Sheng, CHEN Qiming, ZHANG Yin, et al. Detection of SO<sub>2</sub> based on mid-infrared tunable laser spectroscopy[J]. *High Voltage Apparatus*, 2024, 60(9): 155-162.
- [9] 陈达畅, 唐炬, 张晓星, 等. 检测 SF<sub>6</sub> 分解特征组分的 MoS<sub>2</sub> 纳米片气敏特性与机理研究[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(22): 8390-8405.  
CHEN Dachang, TANG Ju, ZHANG Xiaoxing, et al. Detection of SF<sub>6</sub> decomposition products using MoS<sub>2</sub> nanoflakes: gas sensing properties combined with mechanism study[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(22): 8390-8405.
- [10] 马凤翔, 赵跃, 王楠, 等. 基于多通光声池的 SF<sub>6</sub> 分解产物 H<sub>2</sub>S 的高灵敏度检测技术[J]. *光子学报*, 2023, 52(3): 0352121.  
MA Fengxiang, ZHAO Yue, WANG Nan, et al. High-sensitivity detection technology of SF<sub>6</sub> decomposition product H<sub>2</sub>S based on multi-pass photoacoustic cell[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(3): 0352121.
- [11] 马凤翔, 赵跃, 赵新瑜, 等. 基于紫外光声光谱的 SF<sub>6</sub> 特征分解组分 SO<sub>2</sub> 的高灵敏度检测技术[J]. *光子学报*, 2023, 52(3): 0352115.  
MA Fengxiang, ZHAO Yue, ZHAO Xinyu, et al. High sensitivity detection technology of SF<sub>6</sub> characteristic decomposition component SO<sub>2</sub> based on UV photoacoustic spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(3): 0352115.
- [12] 邹才斌, 陈筱平, 王成强, 等. SF<sub>6</sub> 分解气体光声光谱检测的交叉干扰及其标定方法研究[J]. *高压电器*, 2024, 60(9): 188-196.  
WU Caibin, CHEN Xiaoping, WANG Chengqiang, et al. Research on cross-interference and calibration method for photoacoustic spectroscopic detection of SF<sub>6</sub> decomposition gas[J]. *High Voltage Apparatus*, 2024, 60(9): 188-196.
- [13] 张振宇, 李永祥, 阎寒冰, 等. SF<sub>6</sub> 分解特征组分拉曼光谱检测分析系统设计[J]. *光学与光电技术*, 2021, 19(6): 11-18.  
ZHANG Zhenyu, LI Yongxiang, YAN Hanbing, et al. Design of Raman spectrum detection and analysis system of SF<sub>6</sub> decomposition characteristic components[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2021, 19(6): 11-18.
- [14] 刘溟, 邹建明, 邱睿, 等. SF<sub>6</sub> 及 SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 中分解气体在气体绝缘传输管道内的扩散特性计算[J]. *电工技术学报*, 2020, 35(11): 2478-2490.  
LIU Ming, ZOU Jianming, QIU Rui, et al. The computation of diffusion characteristics of decomposition gases in SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> within gas insulated transmission lines[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2020, 35(11): 2478-2490.
- [15] 韩旭涛, 刘泽辉, 李军浩, 等. 基于光电复合传感器的 GIS 局放检测方法研究[J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(22): 6760-6769.  
HAN Xutao, LIU Zehui, LI Junhao, et al. Study on PD detection method in GIS based on the optical and UHF integrated sensor[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2018, 38(22): 6760-6769.
- [16] 冀茂, 黄猛, 郑玉平, 等. 一种适应变压器内部环境的高灵敏度光学压力感知方法[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(10): 3826-3836.  
JI Mao, HUANG Meng, ZHENG Yuping, et al. High sensitive pressure optical sensing method adapted to transformer internal environment[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(10): 3826-3836.
- [17] 周宏扬, 马国明, 张猛, 等. 基于迈克尔逊光纤干涉的变压器局部放电超声信号检测技术[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(21): 8016-8024.  
ZHOU Hongyang, MA Guoming, ZHANG Meng, et al. Partial discharge ultrasonic signal detection technology in power transformer based on the Michelson optical fiber interferometer[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(21): 8016-8024.
- [18] 刘云鹏, 李欢, 高树国, 等. 分布式光纤传感在大型变压器温度和绕组变形监测中的应用研究[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(16): 6126-6135, 6186.  
LIU Yunpeng, LI Huan, GAO Shuguo, et al. Research on application of distributed optical fiber sensing in monitoring of temperature and winding deformation of large transformer[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(16): 6126-6135, 6186.
- [19] 杨志, 黄雯利, 赵丽娟. 光纤传感技术在油浸式电力变压器状态监测应用的研究进展[J]. *高压电器*, 2023, 59(6): 137-146.  
YANG Zhi, HUANG Wenli, ZHAO Lijuan. Research progress of fiber-optic sensing technology in condition monitoring and application in oil-immersed power transformer[J]. *High Voltage Apparatus*, 2023, 59(6): 137-146.
- [20] WANG Y, MA G M, ZHENG D Y, et al. Transformer oil-dissolved acetylene detection with photonic crystal fiber loop ringdown spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 346: 130590.
- [21] ZHANG L, TANG Y, TONG L M. Micro-/ nanofiber optics: merging photonics and material science on nanoscale for advanced sensing technology[J]. *iScience*, 2020, 23(1): 100810.
- [22] 邵先军, 陈孝信, 姜炯挺, 等. 基于双锥微纳光纤的 GIS 微水监测技术[J]. *浙江电力*, 2024, 43(5): 109-115.  
SHAO Xianjun, CHEN Xiaoxin, JIANG Jiongting, et al. Moisture monitoring technology for GIS using dual-cone microfibers[J]. *Zhejiang Electric Power*, 2024, 43(5): 109-115.
- [23] YAO B C, WU Y, JIA L, et al. Mode field distribution of optical transmission along microfiber affected by CNT films with complex refraction index[J]. *Josa B*, 2012, 29(5): 891-895.
- [24] SUN X, SUN Q, ZHU S, et al. High sensitive ammonia gas sensor based on graphene coated microfiber[C]. *PIERS Proceedings*, 2015: 1196-1199.
- [25] 霍雅洁, 罗磊, 岳远霞, 等. 金红石相二氧化钛表面吸附氢气的微观机制与光学特性[J]. *光学学报*, 2022, 42(22): 2202001.



- HUO Yajie, LUO Lei, YUE Yuanxia, et al. Microscopic mechanism of hydrogen adsorption on rutile titanium dioxide surface and its optical properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(22): 2202001.
- [26] 屈永锋. 掺杂 ZnO 的光学特性及气体吸附性能研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2020.
- QU Yongfeng. Optical properties and gas adsorption properties of doped ZnO[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020.
- [27] 王宇平. 光纤腔衰荡技术的理论及实验研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2020.
- WANG Yuping. Study on the theory and experiment of fiber cavity ring-down technology [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020.
- [28] 芦恒. 基于光纤环形腔衰荡光谱技术的传感研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2018.
- LU Heng. Investigation of sensing based on fiber loop ring-down spectroscopy technique [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2018.
- [29] 梁瑞冰. 基于微纳光纤倏逝场的高灵敏传感理论与应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- LIANG Ruibing. Investigation on theories and applications of high sensitive fiber optical sensing based on the evanescent field of micro/nanofiber [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.

作者简介:



张引

张引(1989), 男, 博士, 讲师, 研究方向为 SF<sub>6</sub> 分解产物的光学检测、电气设备和 SF<sub>6</sub> 替代气体的在线监测与故障诊断(E-mail: [yinzhangyz@outlook.com](mailto:yinzhangyz@outlook.com));

陈奥(2001), 男, 硕士在读, 研究方向为微纳光纤气体传感及其在电气设备状态监测中的应用;

余雯雯(1998), 女, 硕士, 研究方向为涂覆微纳光纤传感仿真与制备。

## Graphene coated micro/nano fiber gas sensing mechanism and SF<sub>6</sub> decomposition component SO<sub>2</sub> detection

ZHANG Yin, CHEN Ao, YU Wenwen, ZHANG Guozhi, CAI Yijie, ZHANG Xiaoxing  
(Hubei University of Technology, Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of  
New Energy and Power Grid Equipment, Wuhan 430068, China)

**Abstract:** Accurate and effective monitoring of SF<sub>6</sub> decomposition components inside the gas-insulated equipment (GIE) is crucial for the equipment fault diagnosis and condition assessment. However, the existing external detection methods are limited by sampling points and the diffusion rate of these components, making it difficult to accurately determine the concentration of the components. Therefore, in this paper, a method for detecting the SF<sub>6</sub> decomposition component SO<sub>2</sub> based on surface-coated micro/nano fibers (MNF) is proposed, which has the potential to be applied in built-in fiber optic sensing for GIE online monitoring. The optical gas-sensitive response performance of the graphene is analyzed based on the density functional theory. A fiber-loop ring-down (FLRD) gas detection system is constructed, and typical SF<sub>6</sub> decomposition component detection experiments are carried out. The simulation results show that the optical properties of graphene change significantly after the adsorption of SO<sub>2</sub> gas molecules, indicating its excellent optical gas-sensitive response performance to SO<sub>2</sub>. The experimental results also show that the gas detection system can detect the trace SO<sub>2</sub> gas at room temperature. It shows a good linear relationship within the concentration range of 0~200 μL/L. The maximum error of SO<sub>2</sub> detection is 4.89%, and the sensitivity is 0.81 ns/(μL·L<sup>-1</sup>). The detection performance is improved by adding an optical fiber amplifier, and the sensitivity of the system reaches 1.24 ns/(μL·L<sup>-1</sup>). The method proposed in this paper provides a new approach for online monitoring of SF<sub>6</sub> decomposition components using GIE built-in optical fiber sensors.

**Keywords:** gas-insulated equipment (GIE) online monitoring; SF<sub>6</sub> decomposition components; fiber optic gas sensing; surface coating; gas detection; micro/nano fibers (MNF)

(编辑 陆海霞)