

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J1904760

金属掺杂 SnO_2 基 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 气体传感阵列及检测特性^{*}

金凌峰, 陈伟根, 汤思蕊, 宋子豪

(重庆大学 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室 重庆 400044)

摘 要: H_2 和 C_2H_2 是电力变压器的主要故障特征气体,其浓度组分可有效反映油纸绝缘放电故障类型。提出一种基于金属掺杂 SnO_2 基气体传感阵列的 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 检测方法。该方法中的气体传感阵列由纯 SnO_2 及 Au、Cu、Pd 金属掺杂 SnO_2 等四种传感元件组成,基于温度调制技术分别采集气体传感阵列在 3 种工作温度下对单一和混合气体的稳态响应结果,采用多输出支持向量回归(M-SVR)算法定量估计待测气体浓度。结果表明,金属掺杂可有效改善 SnO_2 基气体传感元件对 H_2 和 C_2H_2 的气敏特性;对待测气体中 H_2 和 C_2H_2 浓度的定量估计与真实浓度的平方相关系数分别为 0.974 5 和 0.961 4,为电力变压器油中溶解 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 故障特征气体的检测提供了一种新思路。

关键词: 金属掺杂;气体传感阵列;气体检测;温度调制;多输出支持向量回归

中图分类号: TM835 TP212 TH833 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 470.40

Metal-doped SnO_2 based $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ gas sensor array and its detection characteristics

Jin Lingfeng, Chen Weigen, Tang Sirui, Song Zihao

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

Abstract: H_2 and C_2H_2 are the main fault characteristic gases in power transformer oil, their concentration and component can effectively reflect the type of discharge fault in oil-paper insulation. This paper proposes a detection method for $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ based on metal-doped SnO_2 based gas sensor array. The gas sensor array consists of four sensor elements, which are pure SnO_2 and M-doped (M=Au, Cu and Pd) SnO_2 sensors. Based on temperature modulation technology, the steady-state responses of gas sensor array to single and mixed target gases at three operating temperatures are collected. The multi-output support vector regression (M-SVR) algorithm is used to quantitatively estimate the concentrations of the target gases. The results show that metal doping can effectively improve the gas sensing properties of SnO_2 based gas sensor elements for H_2 and C_2H_2 , and the square correlation coefficients of the quantitatively estimated results versus real concentrations of H_2 and C_2H_2 in target gases are 0.974 5 and 0.961 4, respectively. This research presents a promising approach for the detection of the $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ fault characteristic gases dissolved in power transformer oil.

Keywords: metal doping; gas sensor array; gas detection; temperature modulation; multi-output support vector regression

0 引 言

状态监测和故障诊断是保证油浸式电力变压器长期、安全、稳定运行的关键。通过监测变压器油纸绝缘材料的运行状态,可以及时发现变压器内部存在的潜伏性

故障^[1-3]。油纸绝缘材料因在变压器长期运行过程中受到热应力与电应力的作用下,其结构逐步发生老化、裂解,材料中的 C-H 键与 C-C 键断裂形成各类油中溶解气体,如 H_2 、CO、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 及 C_2H_2 等少量低分子烃类气体。当这些气体转变为绝缘缺陷,将大幅降低了油纸绝缘系统的绝缘强度,并发展为永久性故障^[4-5]。研究

表明,H₂ 和 C₂H₂ 气体的含量及产气速率与变压器内部存在的各类放电型故障密切相关^[6],因此实时监测其组分和浓度可有效诊断变压器内部的潜伏性故障,帮助准确评估电力变压器的绝缘状态,抑制变压器故障的进一步发展。

气体传感检测技术是油中溶解气体分析的核心技术之一。SnO₂ 基气体传感器因其响应速度快、经济成本低及对油中溶解主要故障特征气体均敏感等特点成为实验研究与商业应用最广泛的气体传感器之一^[7-8]。然而,通过分析现阶段已投入使用的 SnO₂ 基气体传感器在线监测装置发现,其存在工作温度高、检测极限不足及灵敏度低等不足;同时受限于其严重的交叉敏感特性,在使用过程中需配合色谱柱与载气才能实现混合气体的定量检测^[9]。因此,迫切需要研究如何提升 SnO₂ 气敏材料的气体检测特性和解决检测混合气体时存在的交叉敏感问题,以提升目前已有的气体在线监测技术水平,实现对油中故障特征气体的准确检测,使半导体传感器得以更好的应用。

掺杂改性是提高 SnO₂ 纳米材料气敏性能的重要途径之一。掺杂金属电子轨道不稳定,其电子活性大,可有效改善基体材料能带间隙,并作为催化剂在材料表面能极大的降低与目标气体反应的活化能,从而降低传感器工作温度与响应恢复时间,并提高灵敏度、检测极限与选择性等参数。如 Lavanya 等^[10]采用微波辐射法成功制备过渡金属 Co 掺杂的 SnO₂ 纳米颗粒,其在 250℃ 工作温度下对 2 000 μL/L H₂ 的响应达 125,且在 CO 共存的情况下表现出良好的选择性;Zhang 等^[11]合成比表面积高达 90.61 m²/g 的 Pd 掺杂多孔 SnO₂ 纳米薄膜,有效降低其工作温度至 175℃,在 50~500 μL/L 范围内均有良好的线性响应性能;Lin 等^[12]采用简易水热法合成的 Pt 掺杂 SnO₂ 在室温环境下对 200 μL/L H₂ 表现出良好的响应(21)与快速的响应时间(4 s);Chen 等^[13]发现 Pd 掺杂 SnO₂ 纳米颗粒在 350℃ 下对 100 μL/L C₂H₂ 的响应为 6.78,对 CH₄、C₂H₄ 及 C₂H₆ 等烃类气体选择性较差;Qi 等^[14]制备的 Sm 掺杂 SnO₂ 的气体传感器对 1 000 μL/L C₂H₂ 的响应是未掺杂的 16.8 倍;文献[15]基于静电纺丝技术制备的 Au/Sm 共掺杂 SnO₂ 纳米纤维对 500 μL/L C₂H₂ 的响应达 68.4,表现出良好的选择性。然而,通过金属掺杂对 SnO₂ 基气体传感器进行改性的气敏性能仍无法满足现阶段变压器油中溶解 H₂ 与 C₂H₂ 精准定量检测需求。

近年来,随着纳米传感检测技术和人工智能算法的发展,气体传感阵列技术为实现混合气体定性定量检测提供了新方法。气体传感阵列由存在差异的气敏传感单元组成,结合智能算法可有效解决气体传感器检测混合气体时对非目标气体产生响应从而引起的交叉敏感问题。Lipatov 等^[16]基于构建的还原氧化石墨烯气体传感

阵列结合神经网络算法对具有相同官能团的甲醇、乙醇、异丙醇等醇类物质的识别率达到 100%;文献[17]采用水热法和层层自组装法将 SnO₂ 和 CuO 及各自石墨烯修饰的气敏材料集成在一起,基于神经网络信号处理技术实现对甲醛与氨气混合气体的精准定量检测;文献[18]介绍了一种基于碳纳米管基气体传感阵列,测试了各器件其对 NH₃、C₂H₆O、CO 和 CO₂ 的气敏响应,结合主成分分析(principal component analysis,PCA)算法实现阵列对两种混合气体的定性识别;Sunny 等^[19]采用自制的金属及氧化物掺杂的 SnO₂ 基气体传感阵列,基于动态响应数据采用平均斜率乘法特征提取技术对液化石油气、CCl₄、CO₂ 和 C₃H₈O 等可挥发气体进行分类识别准确率达 100%。尽管以上方法在一定程度上实现了混合气体的定性分析与定量估计,但对变压器油中溶解故障特征气体检测的研究鲜有报道。

本文针对现有 SnO₂ 基气体传感器对变压器油中溶解 H₂ 与 C₂H₂ 单一与混合气体检测与分析方法准确率低现状,研究了金属掺杂的 SnO₂ 基气体传感阵列协同智能算法的定性定量检测方法。本研究基于自制的纯 SnO₂ 与金属 Au、Cu 和 Pd 掺杂 SnO₂ 等气敏元件组成的气体传感阵列,分别采集其不同工作温度下对待测气体的响应值,通过数据预处理后,采用神经网络算法对其进行定性识别,并基于识别结果利用多输出支持向量回归(M-SVR)算法进一步实现其准确定量估计。该结果为电力变压器油中溶解故障特征气体的检测提供了一种新思路。

1 金属掺杂 SnO₂ 基气体传感阵列研制

1.1 气敏材料的制备与表征

采用水热法制备纯的和 4.167 mol% Au、Cu 和 Pd 掺杂的 SnO₂ 纳米气敏材料。分别选取 HAuCl₄·3H₂O、CuCl₂·2H₂O 和 PdCl₂ 作为掺杂金属源。制备金属掺杂 SnO₂ 材料的步骤如下:首先,分别称取 1.128 g SnCl₂·2H₂O、2.941 g C₆H₅Na₃O₇·2H₂O 与 0.082 g HAuCl₄·3H₂O(0.035 g CuCl₂·2H₂O 或 0.037 g PdCl₂)溶于盛有 40 mL 无水乙醇与去离子水的混合溶液并恒温磁力搅拌 1 h 形成前驱液;随后,将搅拌后的前驱液倒入容积为 50 mL 的聚四氟乙烯内衬高压水热反应釜中,密封后置于 180℃ 的马弗炉中恒温反应 8 h;待水热反应完毕,自然冷却至室温后,使用去离子水和无水乙醇对产物各离心洗涤 3 次,生成物在 80℃ 的干燥箱中干燥 4 h;将干燥过的产物研磨后在 600℃ 下煅烧 2 h,得到 4.167 mol% Au、Cu 和 Pd 掺杂的 SnO₂ 纳米气敏粉末材料,分别标记为 Au/SnO₂、Cu/SnO₂ 和 Pd/SnO₂。不加入任何掺杂金属盐则可得纯 SnO₂。

为确定所制备的样品为 SnO_2 基纳米材料,采用 X 射线衍射分析 (X-ray diffraction, XRD) 对样品的晶相结构进行表征,结果如图 1 所示。各样品在 26.5° 、 33.8° 、 37.9° 、 51.7° 和 65.8° 的特征衍射峰与金红石型 SnO_2 标准卡片 (JCPDS Card #77-0450) 相符,谱线平滑、峰形尖锐,说明所制样品晶粒发育完整,结晶度高。此外,没有观察到明显的掺杂金属的特征衍射峰,这可能由于掺杂金属比例较低, Sn^{2+} 离子半径 ($0.69 \text{ \AA}$) 与掺杂金属离子 Au^{3+} ($0.68 \text{ \AA}$)、 Cu^{2+} ($0.62 \text{ \AA}$) 和 Pd^{2+} ($0.64 \text{ \AA}$) 相近,其对 SnO_2 晶相结构的影响较小。

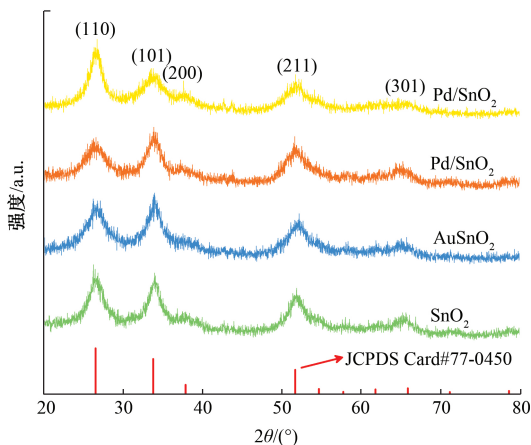


图1 纯 SnO_2 及金属 Au、Cu 和 Pd 掺杂 SnO_2 样品 XRD 图谱

Fig.1 The XRD spectra of pure SnO_2 , Au, Cu and Pd doped SnO_2 samples

采用场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和元素能谱测试 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对样品形貌结构特征及元素组成进行表征分析,结果如图 2 所示。

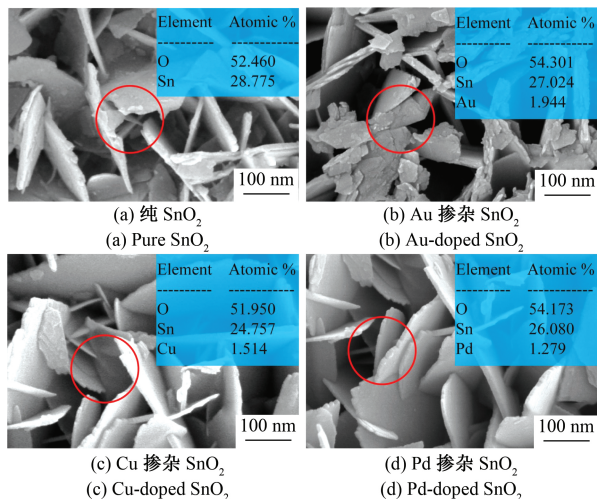


图2 所制 SnO_2 样品的 SEM 图谱

Fig.2 The SEM spectra of as-prepared SnO_2 based samples

从图 2 可清晰看出样品由大量平均厚度约为 10 nm 的纳米片交错组成,该结构具有极大的比表面积,可大幅提高了气敏材料与气体反应的接触面积,从而改善材料气敏性能,而金属掺杂对样品形貌未见明显影响。通过 EDS 元素分析可得, Au/SnO_2 、 Cu/SnO_2 和 Pd/SnO_2 样品中的掺杂金属原子百分比分别为 7.19% 、 6.12% 与 3.94% ,在误差范围内,证明金属元素成功掺杂进 SnO_2 样品。

1.2 气体传感阵列制作

本研究采用平面型传感单元集成式气体传感阵列进行混合气体检测特性测试。平面型传感单元主要由硅基座、绝热层、加热层、绝缘层和测试层组成,其中加热电极与测试电极如图 3(a) 和 (b) 所示。

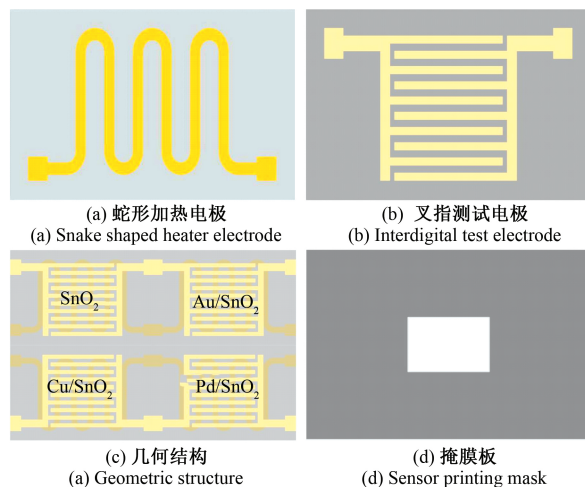


图3 气体传感阵列示意图

Fig.3 Schematic diagram of 2×2 gas sensor array

加热层采用共热蛇形结构,以金属 Pt 作为加热电极。测试层由一对叉指 Ag-Pd 电极构成,耐热温度可达 900°C 。将气敏单元紧密排布形成 2×2 的气体传感阵列,如图 3(c) 所示。随后,取适量的样品粉末与无水乙醇搅拌形成糊状浆料,采用电喷枪借助图 3(d) 所示掩膜板在各器件的叉指电极区域均匀涂覆浆料,形成致密均匀的气敏薄膜。待所制阵列自然风干后,进行通电老化处理 (360°C , 24 h),以增强气体传感阵列稳定性,供后续待测气体检测特性研究使用。

2 气体传感阵列检测特性研究

2.1 实验方法

为了研究所制气体传感阵列对 H_2 与 C_2H_2 单一和混合气体检测特性,本研究采用图 4 所示实验平台进行实验。实验平台主要由气源、自动配气系统与智能气敏分

析平台组成,具备精准微量程配气、工作温度调制、环境变量监测及多路数据采集与存储功能。

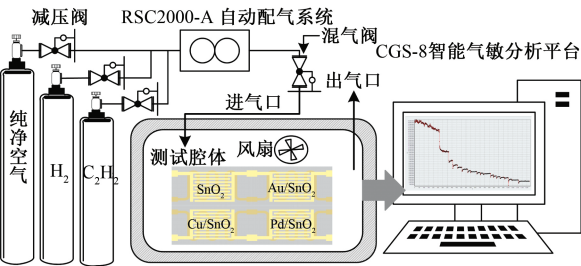


图 4 气体传感阵列混合气体检测实验平台示意
Fig.4 Schematic of the experiment platform of the gas sensor array for mixed target gas detection

实验中所采集读取的信号为各传感单元的电阻变化信号,主要包含在空气中的电阻值 R_a 与目标气体中的电阻值 R_g , 本研究中定义传感单元响应 $Response = R_a/R_g$ 。所有测试均在室温 20℃ 和 50% 相对湿度下进行的。

依据变压器油中溶解特征气体 H₂ 与 C₂H₂ 的诊断需求,其测试范围分别定为 0~300 μL/L 和 0~200 μL/L, 分别测试其在 10 个不同水平下(见表 1)的检测特性,同时为了提高数据可靠性,对每组浓度分别重复测试 5 次,所以共有 $5 \times 10^2 = 500$ 组数据,测试所用阵列为 4 单元传感器件,且采用温度调制技术,对各组待测气体将采集其在 3 种不同工作温度下的实验数据,对每组待测气体将有 $4 \times 3 = 12$ 个响应数据,则所得实验样本的数据大小为 500×12 维。

表 1 H₂ 与 C₂H₂ 浓度水平表

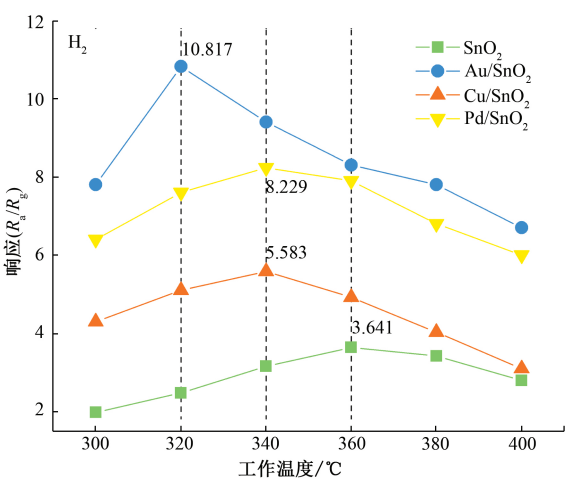
Table 1 Concentration level table of H₂ and C₂H₂

浓度水平	μL·L ⁻¹	
	H ₂	C ₂ H ₂
1	0	0
2	1	1
3	3	2
4	5	3
5	10	5
6	30	10
7	50	30
8	100	50
9	200	100
10	300	200

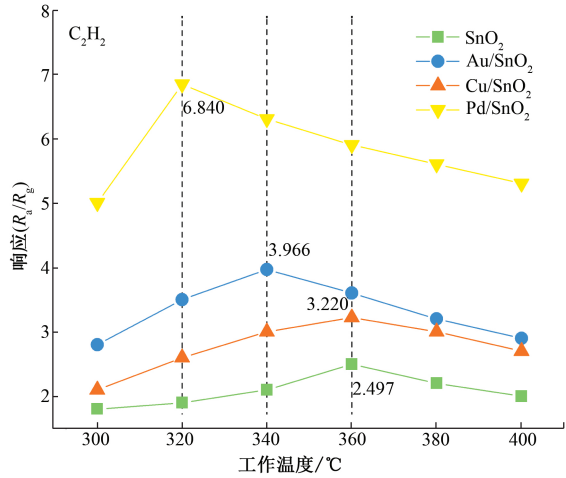
2.2 气体传感阵列温度特性

通过调节智能分析平台,分别测试了气体传感阵列

在 300~400℃ 范围内对 50 μL/L 单一 H₂ 与 C₂H₂ 气体的响应值,得到温度特性结果如图 5 所示。



(a) 气体传感阵列对 50 μL/L H₂ 温度特性
(a) Temperature characteristic of the gas sensor array to 50 μL/L H₂



(b) 气体传感阵列对 50 μL/L C₂H₂ 温度特性
(b) Temperature characteristic of the gas sensor array to 50 μL/L C₂H₂

图 5 气体传感阵列的温度特性结果
Fig.5 Temperature characteristic diagrams of the gas sensor array

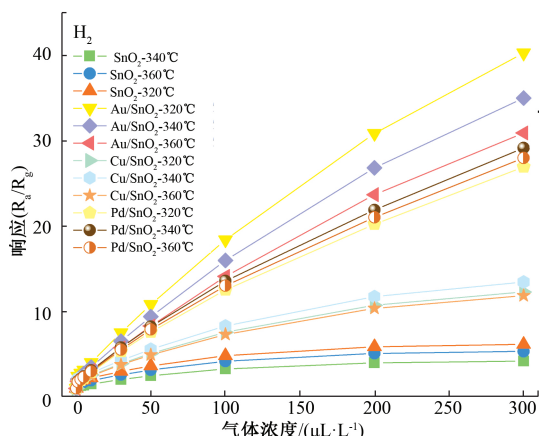
结果表明,金属掺杂可降低 SnO₂ 气敏材料的工作温度并提升其响应值,所有气敏单元对单一气体的响应值随着工作温度上升呈现先增加后降低的变化趋势,这是由于随着温度的升高,气敏材料吸附生成的氧离子增多,增强了反应过程中的电子转移强度,而随着温度进一步提升,气体分子反应活性增强,即脱附程度加深而导致响应降低,响应最高时所对应的温度即为该器件对该气体的最佳工作温度。

纯 SnO₂、Au/SnO₂、Cu/SnO₂ 和 Pd/SnO₂ 对 H₂ 的最佳工作温度分别为 360℃、340℃、340℃和 320℃,相应的响应值为 3.641、10.817、5.583 和 8.229。且 Au、Cu 和 Pd 掺杂 SnO₂ 器件较纯 SnO₂ 的最佳工作温度分别降低

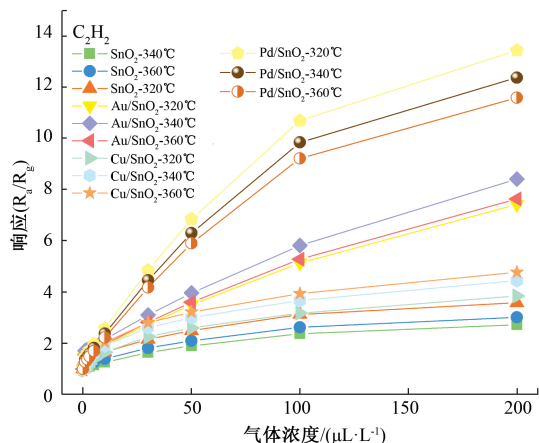
了 40℃、20℃ 和 20℃, 响应值分别提高了 2.97、1.53 和 2.26 倍。同时, 气体传感阵列对 50 $\mu\text{L/L}$ C_2H_2 气体的温度特性结果, 其响应结果与 H_2 相似。

2.3 气体传感阵列浓度特性

为保证能采集各器件对 H_2 与 C_2H_2 的最佳响应值, 分别测试了气体传感阵列在 320℃、340℃ 和 360℃ 下对单一与混合气体的浓度特性。图 6 所示为阵列在不同工作温度下对单一 H_2 和 C_2H_2 的浓度特性结果。



(a) 气体传感阵列对单一 H_2 的浓度特性
(a) Concentration characteristic diagram of the gas sensor array to single H_2



(b) 气体传感阵列对单一 C_2H_2 的浓度特性
(b) Concentration characteristic diagram of the gas sensor array to single C_2H_2

图 6 气体传感阵列 H_2 和 C_2H_2 的浓度结果

Fig.6 Concentration characteristic diagrams of the gas sensor array to single H_2 and C_2H_2 under different temperatures

由图 6(a) 可知, 气体传感阵列的 4 个传感单元对 0~300 $\mu\text{L/L}$ 范围内的 H_2 响应随着浓度的增加而增加, 当浓度达到 200 $\mu\text{L/L}$ 以上时 SnO_2 和 Cu/SnO_2 器件的响应值逐渐趋于饱和, 而 Au/SnO_2 与 Pd/SnO_2 两个器件在浓度范围内呈现出近线性的增长趋势, 未见明显饱和现象。从图 6(b) 可以看出, SnO_2 和 Cu/SnO_2 器件对 C_2H_2 的响应结果较差, Pd/SnO_2 器件的响应效果最佳, Au/SnO_2 次之。

为进一步考察各传感单元在最佳工作温度下对 H_2 和 C_2H_2 的最低检测极限, 其低浓度 (1~10 $\mu\text{L/L}$) H_2 响应特性和数据拟合结果如图 7 所示。纯的和 Au 、 Cu 和 Pd 掺杂的 SnO_2 器件的响应与 H_2 气体浓度的线性拟合函数分别为 $y = 1.802 + 0.043x$ 、 $y = 2.231 + 0.180x$ 、 $y = 2.043 + 0.078x$ 和 $y = 1.698 + 0.141x$, 其线性相关系数接近于 1, 表明上述器件对低浓度气体响应具备良好的线性检测能力。

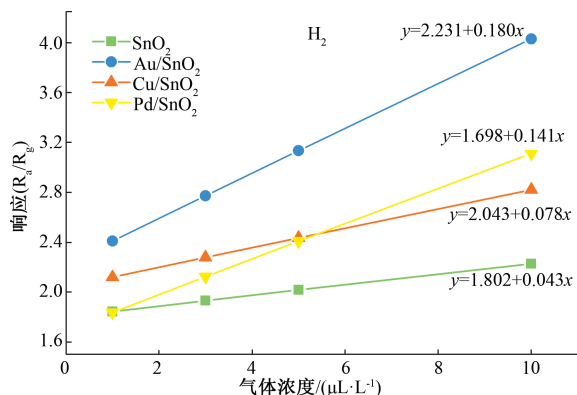


图 7 气体传感阵列对 1~10 $\mu\text{L/L}$ H_2 的浓度结果

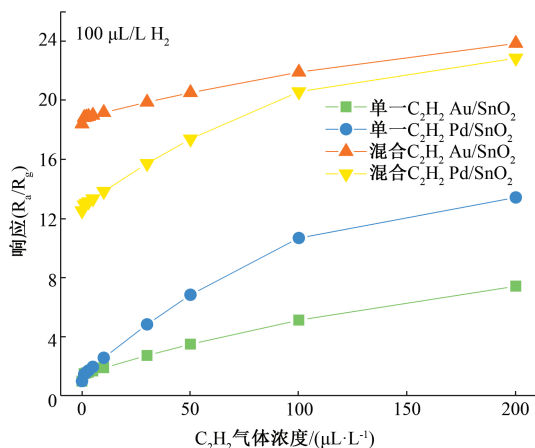
Fig.7 Concentration characteristic result of the gas sensor array to 1~10 $\mu\text{L/L}$ H_2 under optimum operating temperature

根据定义, 气体传感器的响应值为 2 时对应的气体浓度为该器件的最低检测极限, 由图 7 可知, 纯的和 Au 、 Cu 和 Pd 掺杂 SnO_2 器件对 1 $\mu\text{L/L}$ H_2 的响应值分别为 1.84、2.41、2.12 和 1.85, 则其中 Au/SnO_2 和 Cu/SnO_2 器件的最低检测极限满足 1 $\mu\text{L/L}$, 依据线性拟合关系可以推断 SnO_2 和 Pd/SnO_2 器件的检测极限分别为 4.6 和 2.1 $\mu\text{L/L}$ 。同理, 气体传感阵列对 1~10 $\mu\text{L/L}$ C_2H_2 具有相似浓度特性规律, 计算可得 SnO_2 、 Au/SnO_2 、 Cu/SnO_2 和 Pd/SnO_2 对 C_2H_2 的最低检测极限分别为 21.4、6.7、9.0 和 5.3 $\mu\text{L/L}$ 。

气体传感阵列混合气体的响应数据, 采用在固定浓度的干扰气体下, 对待测气体进行响应测试的方法获取。为便于分析, 作出气体传感阵列在 100 $\mu\text{L/L}$ H_2 存在的情况下, 工作温度为 320℃ 时气体传感阵列中 Au/SnO_2 与 Pd/SnO_2 敏感单元对单一与混合 C_2H_2 气体的浓度特性, 如图 8 所示。从图 8 可以看出, 器件对混合气体的响应规律与单一气体相似, 对比分析 Au/SnO_2 与 Pd/SnO_2 器件对混合 C_2H_2 的响应增长规律发现, H_2 与 C_2H_2 存在竞争吸附关系, 器件对 H_2 的选择性更高, 但这种竞争关系强度随着 C_2H_2 浓度的增长而降低。

2.4 气体传感阵列动态响应特性和选择性

动态响应特性不仅可衡量气体传感器动态测量能力, 也是判别其稳定性与重复性的重要指标。本文分别

图8 Au/SnO₂ 与 Pd/SnO₂ 对 C₂H₂ 在 320℃ 时的浓度特性Fig.8 Concentration characteristic diagram of Au and Pd doped SnO₂ to C₂H₂ at temperature of 320℃

测试 SnO₂、Au/SnO₂、Cu/SnO₂ 和 Pd/SnO₂ 4 种器件对 50 和 100 μL/L H₂ 和 C₂H₂ 气体的连续动态响应,结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,器件对不同浓度气体的响应规律一致,当通入待测气体后,气体分子快速的吸附至材料表面,相应材料的响应值快速增大直至气体分子与材料表面达到吸脱附平衡后逐渐区域稳定,而后在空气中随着气体浓度降低,材料表面的气体分子逐渐脱附,其响应值也随之降低恢复如初。

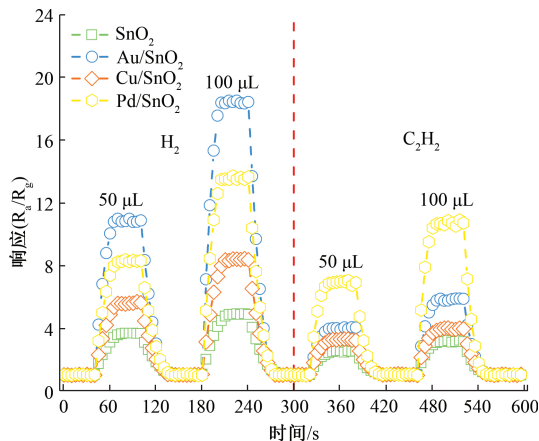


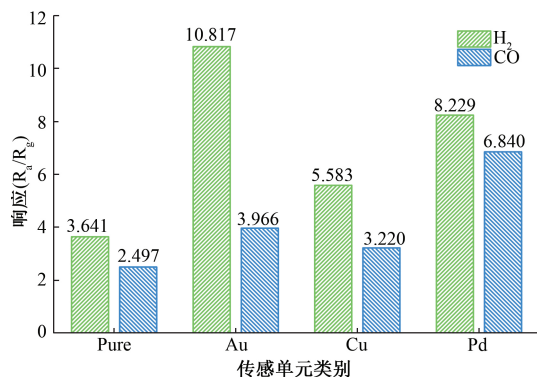
图9 气体传感阵列的动态响应特性

Fig.9 Dynamic response characteristic of the gas sensor array

4 种气体传感器件的响应-恢复时间约为 28~39 s 和 34~45 s。同时所有器件在每次响应后其响应值均能恢复至初始值附近,表明器件不仅具有良好的响应-恢复特性,而且可实现对 H₂ 和 C₂H₂ 气体的连续稳定测试。

基于上述研究结果发现,所制的金属掺杂 SnO₂ 基气体传感阵列中各传感单元对 H₂ 和 C₂H₂ 两种单一气体均

有响应,但其响应程度存在各不相同,为对比起响应特性,图 10 所示为气体传感阵列各单元在最佳工作温度下对 50 μL/L H₂ 和 C₂H₂ 气体的选择性对比结果。从图中可以看出,虽然金属可有效提升其对 H₂ 和 C₂H₂ 的响应,但仍存在不同程度的交叉敏感现象,无法实现单一气体的特异性检测。

图10 气体传感阵列对 50 μL/L H₂ 和 C₂H₂ 的响应对比Fig.10 Gas response comparison of the sensor units in the gas sensor array between 50 μL/L H₂ and C₂H₂

3 混合气体定性识别定量估计方法

3.1 数据获取与预处理

通过智能气敏分析平台采集到气体传感阵列对待测气体的原始响应数据为 500×12 维向量。为了便于分析,分别绘制气体传感阵列中 2 个器件在同样工作温度下对待测气体的响应图。图 11 所示为 Au/SnO₂ 与 Pd/SnO₂ 两个器件对待测气体的部分响应二维散点图,可以看出从图中很难根据数据类型对区分气体种类。且高维数据在智能算法学习过程中易造成维度灾难,影响其学习效率与精度。因此,采用主成分分析 (PCA) 方法对原始数据进行预处理,可在实现数据降维的同时尽可能保存原始数据的内在信息。PCA 处理后发现,主成分 PC1 和 PC2 的贡献可达 99.70%,则数据维度 12 降至 2,此时其二维散点图如图 12 所示。从图 12 可以直观的分辨出单一 H₂ 与 C₂H₂ 种类,混合气体响应数据整体更靠近 H₂ 一侧,可能归因于阵列传感单元对 H₂ 具有更灵敏的响应。当保持其中一种气体浓度不变时,增长另一种气体浓度,其响应偏移规律与浓度增长气体保持一致,气体传感单元对混合气体的响应是一种非线性叠加。

3.2 混合气体定性识别

BP 神经网络算法是被广泛应用于模式识别问题,其误差采用反向传播方式进行。该算法通过训练控制参数学习速率 η 和动量因子 α 更新权值 ω 与偏置 δ 。学习速

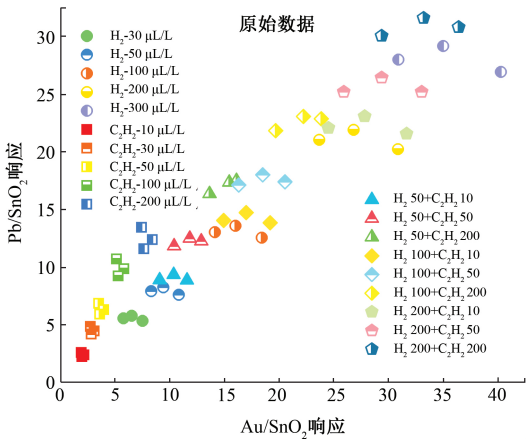


图 11 Au/SnO₂ 与 Pd/SnO₂ 原始响应数据 2 维散点图
Fig.11 The 2D scatter plot of the raw response data of Au/SnO₂ and Pd/SnO₂ sensors

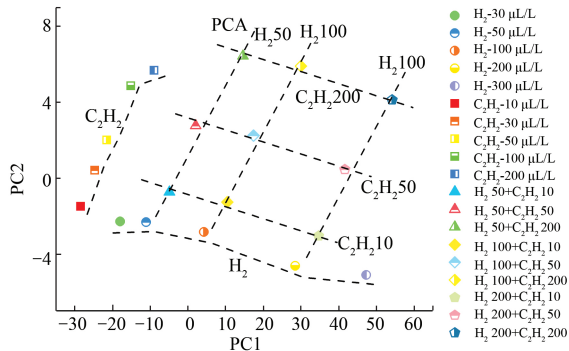


图 12 PCA 处理后阵列响应数据 2 维散点图
Fig.12 The 2D scatter plot of PCA preprocessed response data of the gas sensor array

率是按梯度搜索的步长,动量因子为权值变化比例,权值变化量如式(1)所示。

$$\Delta W_{ji} = \eta \times \delta_j \times o_i = \Delta W_{ji} (old) \tag{1}$$

式中: δ_j 在隐含层表达式 $\delta_j = f'(x_j) \sum_k \delta_k W_{kj}$, 在输出层时 $\delta_j = f'(x_j) (t_j - o_j)$, 其中 o_j 和 t_j 分别为实际输出与期望输出, i, j 和 k 则分别为输入层、隐含层与输出层神经元数量。学习速率越大,收敛速度越快,但可能导致网络振荡,而学习速率小,收敛速度慢。动量因子的加入是为了加速收敛且防止网络陷入局部最小解。通过调试这两个参数及隐含层层数与各隐含层神经元数分别得到对原始数据与 PCA 预处理数据的最优分类网络,此时具体参数与精度信息如表 2 所示。采用单隐层 BP 神经网络,传输函数设为“tansig”,经过反复测试发现,当隐含层神经元数为 6,学习速率 $\eta=0.01$,动量因子 $\alpha=0.4$ 时,其 6 折交叉验证平均准确率为 87.2%;而对于 PCA 预处理输入数据,其平均准确率达 100%,此时相应 η, α 和神经元数分

别为 0.02、0.3 与 4。正确分类结果有利于提高后续定量估计的准确率。

表 2 BP 神经网络参数与分类结果
Table 2 BPNN parameters and classification results

数据类型	学习速率 η	动量因子 α	准确率/%	隐含层神经元
原始数据	0.01	0.40	94.73	9
PCA 处理	0.02	0.30	100	4

3.3 混合气体定量估计

依据上述分类结果,采用 M-SVR 算法实现待测气体浓度的精准估计。M-SVR 是一种基于 SVR 的衍生算法,主要用于解决多变量回归估计问题^[20-21]。SVR 通过求解回归参数 ω 和 b 使式(2)最小。

$$\|\omega\|^2/2 + C \sum_{i=1}^l L_v(y_j - (\varphi(x_i)^T \omega + b)) \tag{2}$$

式中: $x_i \in R^d$ 为输入训练样本, $x_j \in R$ 为输出对应期望, $\{(x_i, y_j)\}_{i=1}^l$ 为独立同分布样本, $\varphi(x_i)$ 为输入空间的高维空间映射, $L_v(\cdot)$ 为不敏感损失函数。当输出为 m 维时,需要为每一个输出求解回归参数则变为 ω_i 和 $b_j (j = 1, 2, \dots, m)$, 此时 SVR 即转变为 M-SVR:

$$L_{P(\omega, b)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^l (u_i) \tag{3}$$

$$u_i = \|e_i\| = \sqrt{e_i^T e_i} \tag{4}$$

$$e_i = y_i^T - \varphi(x_i) W - b^T \tag{5}$$

式中: $W = [w^1, \dots, w^m]$, $b = [b^1, \dots, b^m]^T$ 。选取径向基函数(RBF)作为核函数,核函数参数 g 称为 RBF 函数宽度系数,参数大小与核函数局部性强弱程度、模型复杂度及泛化能力相关。

针对气体分类情况,设计单一 H₂、C₂H₂ 与混合气体 3 种回归模型,分别记为 M-SVR1、M-SVR2 和 M-SVR3。采用交叉验证和网格搜索法确定模型的惩罚因子和核参数,具体浓度估计结果如表 3 所示。

表 3 MSVR 对混合气体浓度估计结果
Table 3 Mixed gas concentration estimation result for MSVR

性能指标	M-SVR1	M-SVR2	M-SVR3	
	H ₂	C ₂ H ₂	H ₂	C ₂ H ₂
核参数	0.63	0.15	0.23	
平均相对误差/%	1.37	2.05	3.87	5.93
相关平方系数	0.996 1	0.987 2	0.974 5	0.961 4

对单一 H₂ 的预测结果显示,当核参数为 0.63 时,其平均相对误差为 1.37%,且相关平方系数达 0.996 1; C₂H₂ 的最优核参数为 0.15,此时其平均相对误差和相关平方系数分别为 2.05% 和 0.987 2;当核参数为 0.23 时,

对待测气体中 H₂ 与 C₂H₂ 的相对平均误差分别为 3.87% 与 5.93%, 相应的相关平方系数则为 0.974 5 和 0.961 4, 均大于 0.96, 说明定量估计精度高。

4 结 论

针对 SnO₂ 基气体传感器对变压器油中溶解故障特征气体检测准确率低、交叉敏感严重的问题, 本文使用金属掺杂方法改善 SnO₂ 纳米材料气敏特性, 并基于自制 2×2 气体传感阵列开展对变压器油中溶解 H₂ 与 C₂H₂ 气体检测特性研究。结合 PCA 的 BP 神经网络定性识别模型对单一和混合气体种类的识别准确率高达 100%; 基于定性识别结果, 对单一气体与混合气体分别设计的 M-SVR 定量估计模型对气体浓度估计的平均相对误差控制在 6% 以内, 提高气体传感阵列对 H₂ 与 C₂H₂ 气体检测特性。该结果为实现高性能电力变压器油中溶解多组分故障特征气体检测装置的研发提供了一种新思路。

参考文献

- [1] 陈伟根, 万福, 顾朝亮, 等. 变压器油中溶解气体拉曼剖析及定量检测优化研究[J]. 电工技术学报, 2016, 31(2): 236-243.
CHEN W G, WAN F, GU ZH L, et al. The research for Raman analysis of dissolved gases in transformer oil and optimization of quantitative detection[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(2): 236-243.
- [2] 陈伟根, 李倩竹, 徐苓娜, 等. CuO-SnO₂ 纳米传感器的 H₂ 检测特性研究[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(10): 2244-2250.
CHEN W G, LI Q ZH, XU L N, et al. Study on H₂ detection characteristics of CuO-SnO₂ nanoparticle gas sensor[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2013, 34(10): 2244-2250.
- [3] 张晓星, 张锦斌, 唐炬, 等. 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[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(4): 119-124.
ZHANG X, ZHANG J, TANG J, et al. Ni-doped carbon nanotube sensor for detecting dissolved gases in transformer oil[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(4): 119-124.
- [4] FAN J, WANG F, SUN Q, et al. SOFC detector for portable gas chromatography: High-sensitivity detection of dissolved gases in transformer oil[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(5): 2854-2863.
- [5] BAKAR N A, ABU-SIADA A. A new method to detect dissolved gases in transformer oil using NIR-IR spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(1): 409-419.
- [6] DL/T 722-2014. 变压器油中溶解气体分析和判断导则[S]. 北京: 中国电力出版社, 2014.
DL/T722-2014, Guide to the analysis and the diagnosis of gases dissolved in transformer oil[S]. Beijing, China: China Electric Power Press, 2014.
- [7] 张清妍, 周渠, 彭姝迪, 等. 钴掺杂二氧化锡基氢气传感器气敏特性研究[J]. 传感技术学报, 2017, 30(9): 1305-1309.
ZHANG Q Y, ZHOU Q, PENG S D, et al. Research on hydrogen sensing properties of cobalt doped SnO₂ based chemical gas sensor[J]. Chinese Journal of Sensor and Actuators, 2017, 30(9): 1305-1309.
- [8] DEY A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review[J]. Materials Science and Engineering: B, 2018 (229): 206-217.
- [9] 高拓宇, 陈伟根, 甘洪丽, 等. 多种分层纳米 ZnO 传感器 C₂H₂ 检测特性研究[J]. 仪器仪表学报, 2015, 36(3): 523-529.
GAO T Y, CHEN W G, GAN H L, et al. Investigation on C₂H₂ detection characteristics of gas sensor with various hierarchical ZnO nanostructure [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2015, 36(3): 523-529.
- [10] LAVANYA N, SEKAR C, FAZIO E, et al. Development of a selective hydrogen leak sensor based on chemically doped SnO₂ for automotive applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10645-10655.
- [11] ZHANG S, YIN C, YANG L, et al. Investigation of the H₂ sensing properties of multilayer mesoporous pure and Pd-doped SnO₂ thin film[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019(283): 399-406.
- [12] LIN B Z, JIA F, LV B, et al. Facile synthesis and remarkable hydrogen sensing performance of Pt-loaded SnO₂ hollow microspheres [J]. Materials Research Bulletin, 2018(106): 403-408.
- [13] CHEN W, ZHOU Q, GAO T, et al. Pd-doped SnO₂-based sensor detecting characteristic fault hydrocarbon gases in transformer oil[J]. Journal of Nanomaterials, 2013, doi: 10.1155/2013/127345.
- [14] QI Q, ZHANG T, ZHENG X, et al. Electrical response of Sm₂O₃-doped SnO₂ to C₂H₂ and effect of humidity interference[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 134(1): 36-42.
- [15] LI F, YANG H, WANG R, et al. Au-loaded Sm/SnO₂ microfibers-based acetylene gas sensor with high response and selectivity [J]. Sensor Letters, 2015, 13(5): 371-375.

- [16] LIPATOV A, VAREZHNİKOV A, WILSON P, et al. Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5426-5434.
- [17] ZHANG D, LIU J, JIANG C, et al. Quantitative detection of formaldehyde and ammonia gas via metal oxide-modified graphene-based sensor array combining with neural network model[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017(240): 55-65.
- [18] ABDELHALIM A, WINKLER M, LOGHIN F, et al. Highly sensitive and selective carbon nanotube-based gas sensor arrays functionalized with different metallic nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015(220): 1288-1296.
- [19] MISHRA V N, DWIVEDI R, DAS R R. Quantification of individual gases/odors using dynamic responses of gas sensor array with ASM feature technique [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(4): 1006-1011.
- [20] KUMAR V, MISHRA V N, DWIVEDI R, et al. Classification and quantification of binary mixtures of gases/odors using thick-film gas sensor array responses[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2015, 15(2): 1252-1260.
- [21] 于金涛, 丁明理, 王祁. 基于多输出支持向量回归的声发射源平面定位[J]. *仪器仪表学报*, 2011, 32(9): 2139-2145.

YU J T, DING M L, WANG Q. Planar location of acoustic emission source based on multi-output support vector regression [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2011, 32(9): 2139-2145.

作者简介



金凌峰, 2013 年于重庆大学获得学士学位, 现为重庆大学博士研究生, 主要研究方向为电气设备在线智能监测及诊断技术。

E-mail: cqujlf@cqu.edu.cn

Jin Lingfeng received his B. Sc. degree in 2013 from Chongqing University. Now, he is a Ph. D. candidate in Chongqing University. His main research interests include on-line intelligent monitoring and diagnosis technology of electrical equipment.



陈伟根, 分别在 1990 年、1993 年和 2003 年在重庆大学获得学士学位、硕士学位和博士学位, 现为重庆大学教授、博士生导师, 主要研究方向为电气设备在线智能监测及诊断技术。

E-mail: weigench@cqu.edu.cn

Chen Weigen received his B. Sc., M. Sc. and Ph. D. degrees all from Chongqing University in 1990, 1993 and 2003, respectively. Now, he is a professor and Ph. D. supervisor in Chongqing University. His main research interests include on-line intelligent monitoring and diagnosis technology of electrical equipment.