

基于微纳电离式传感器的低浓度甲烷 阈值气敏机理研究

刘昌祎¹, 张晶园^{1,2}, 黄向东¹, 张妮¹, 李菁波¹, 刘杰¹

(1. 西安科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 西安科技大学 机械工程博士后流动站, 陕西 西安 710054)



扫码移动阅读

摘要:在 CH_4 浓度较低时,目前煤矿井下 CH_4 的检测方法存在灵敏度较低、反应较慢等问题。现有微纳电离式气体传感器研究主要针对高浓度气体的检测,且使用的仿真模型为一维简化放电模型,忽略了 N_2 、 CH_4 分子与电离产生离子的横向漂移与扩散,对低浓度 CH_4 气体的准确检测还有待进一步验证。针对上述问题,在现有研究的基础上考虑了离子的横向漂移与扩散,并加入了等离子体模块,采用流体-化学动力学混合方法建立了常温常压下 CH_4 - N_2 混合气体在微纳场域下的二维放电模型,分析了在常温常压下 CH_4 - N_2 混合气体的安全放电电压、气敏性以及放电电流密度与 CH_4 浓度之间的变化关系。分析结果表明:电离式传感器的安全放电电压为 200 V,且信噪比较高;在 CH_4 - N_2 混合气体中, CH_4 对 N_2 的电离过程起抑制作用;电离式传感器的输出电流密度随 CH_4 体积分数的增加(0.25%~1.5%)而线性递减,体现了电离式传感器对低浓度杂质气体的敏感特性,利用 CH_4 浓度与电流密度之间单调递减的线性关系,可以实现对低浓度 CH_4 的检测。

关键词:煤矿瓦斯浓度检测; 电离式气体传感器; 低浓度 CH_4 ; CH_4 - N_2 混合气体; 敏感特性; 报警阈值

中图分类号:TD712

文献标志码:A

Research on gas sensitive mechanism of low concentration methane threshold
based on micro-nano ionization sensor

LIU Changyi¹, ZHANG Jingyuan^{1,2}, HUANG Xiangdong¹, ZHANG Ni¹, LI Jingbo¹, LIU Jie¹

(1. College of Electrical and Control Engineering, Xi'an University of Science and Technology,

Xi'an 710054, China; 2. Postdoctoral Station of Mechanical Engineering, Xi'an University of
Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: When the concentration of CH_4 is low, the current detection methods for CH_4 in coal mines have problems such as low sensitivity and slow response. The existing research on micro-nano ionization gas sensors mainly focuses on the detection of high concentration gas, and the simulation model used is a one-dimensional simplified discharge model, ignoring the lateral drift and diffusion of N_2 and CH_4 molecules and ions generated by ionization. For low-concentration CH_4 gas, the accurate detection of the sensors needs to be further verified. In order to solve the above problems, the lateral drift and diffusion of ions are considered on the basis of existing studies and a plasma module is added. A two-dimensional discharge model of CH_4 - N_2 mixed gas at room temperature and pressure in the micro-nano field domain is

收稿日期:2020-11-30;修回日期:2021-02-28;责任编辑:张强。

基金项目:国家自然科学基金项目(51777167,51604217,11974275);中国博士后科学基金项目(2018M643811XB);陕西省教育厅自然科学基金项目(19JK0529)。

作者简介:刘昌祎(1993-),男,陕西西安人,硕士研究生,主要研究方向为微纳米传感技术,E-mail:1013008421@qq.com。

引用格式:刘昌祎,张晶园,黄向东,等.基于微纳电离式传感器的低浓度甲烷阈值气敏机理研究[J].工矿自动化,2021,47(3):34-40.

LIU Changyi, ZHANG Jingyuan, HUANG Xiangdong, et al. Research on gas sensitive mechanism of low concentration methane threshold based on micro-nano ionization sensor[J]. Industry and Mine Automation, 2021, 47(3): 34-40.

established by using a fluid-chemical dynamics hybrid method. The model analyzes the safe discharge voltage, gas sensitivity and the relationship between the discharge current density and the CH_4 concentration of $\text{CH}_4\text{-N}_2$ mixed gas at room temperature and pressure. The analysis results show that the safe discharge voltage of the ionization sensor is 200 V and the signal-to-noise ratio is high. In $\text{CH}_4\text{-N}_2$ mixed gas, CH_4 inhibits the ionization process of N_2 . The output current density of the ionization sensor decreases linearly with the increase of CH_4 concentration (0.25%-1.5%), which reflects the sensitive characteristics of the ionization sensor to low concentration of impurity gas. Hence, the detection of low concentration CH_4 can be achieved by using the monotonously decreasing linear relationship between CH_4 concentration and the current density.

Key words: coal mine gas concentration detection; ionization gas sensor; low concentration CH_4 ; $\text{CH}_4\text{-N}_2$ mixed gas; sensitive characteristics; alarm threshold

0 引言

多年来,煤矿瓦斯爆炸事故时有发生^[1]。瓦斯气体成分中 CH_4 含量占 80% 以上,因此,对煤矿井下 CH_4 浓度的检测与预警十分重要。文献[2]对煤矿井下 CH_4 浓度进行了规定:煤与瓦斯突出矿井采煤工作面进风巷中 CH_4 的报警阈值为 $\geq 0.5\%$;采煤工作面上 CH_4 浓度的报警阈值为 $\geq 1\%$;井下煤仓内 CH_4 的报警阈值为 $\geq 1.5\%$,从中可看出,对低浓度 CH_4 (含量 $\leq 1.5\%$) 的检测十分重要。目前煤矿井下 CH_4 的检测方法有很多,如热催化法、红外激光光谱法、热导率法等^[3-4],但在 CH_4 浓度较低时,这些方法普遍存在灵敏度较低、反应较慢等问题。近年来,随着纳米材料的高速发展^[5-6],出现了如碳纳米管、硅纳米线、二氧化钛纳米管等新型纳米材料,这为新型传感器的制备提供了物质基础。纳米材料所具备的尖端效应能够在较低的电压下产生较高的场增强因子^[7],此特性有望实现在低电压下对气体的检测。另外,电离式传感器的灵敏度和准确率高,且易集成^[8]。因此,在 CH_4 浓度较低的情况下,研究微米间隙、纳米尖端场域下传感器的输出对 CH_4 浓度的敏感特性,对低浓度 CH_4 传感器的发展具有指导意义。

文献[9]利用碳纳米管阵列成功研发出了微型电离式气体传感器,该传感器可以对大气中的各种气体进行定性及定量分析,并通过大量实验表明,该传感器的输出与气体浓度的对数成正比。文献[10]利用碳纳米管制备电离式传感器,通过实验分析得出,随着空气中目标气体浓度的增加,传感器的击穿电压呈现出单调上升或下降的趋势。文献[11]对电离式 CH_4 传感器进行了仿真研究,得出传感器的输出电流随 CH_4 浓度的增加而呈现出线性递减的趋势。综上可看出,电离式传感器的输出电流大小与气体浓度呈现出一定的对应关系,因此,可用于气体

浓度的检测。但上述研究针对的主要是高浓度气体的检测,且使用的仿真模型为一维简化放电模型,忽略了 N_2 、 CH_4 分子与电离产生离子的横向漂移与扩散,其结论对低浓度 CH_4 气体的检测是否适用还有待进一步验证。

由于矿井内部的气体环境较为复杂,将其全部包含在内的电离体系过于庞大,为了模拟矿井内电离式传感器对低浓度 CH_4 的敏感特性,本文优先考虑矿井内含量最高的 N_2 对 CH_4 放电过程的影响。为此,基于流体-化学动力学混合方法^[12-14],在现有研究的基础上考虑了离子的横向漂移与扩散,并加入了等离子体模块,建立了二维板-棒电晕放电模型,探究在常温常压下 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 混合气体的安全放电电压、气敏性以及放电电流密度与 CH_4 浓度之间的变化关系,实现对 CH_4 在低浓度(CH_4 含量为 0.25%,0.5%,0.75%,1%,1.25%,1.5%)情况下的危险阈值检测。

1 电离式传感器工作机理

电离式气体传感器工作原理如图 1 所示。电离式气体传感器利用纳米管特有的尖端尺寸与长径比,在尖端附近产生较高的场增强因子,使电子在此区域内加速运动,从而获得能量去碰撞气体分子发生碰撞电离(α 过程),电离出的电子在电场中获得能量从而继续碰撞电离,产生新的电子,产生的电子在电场的作用下定向移动(漂移过程)形成放电电流。电离反应产生的正离子会在电场中获得能量并不断轰击纳米管表面产生二次电子发射(γ 过程),不断为电离反应提供种子电子,从而使放电过程得以维持^[15]。图 1 中 μ_i 与 μ_e 分别为离子和电子迁移率, D_i 与 D_e 分别为离子和电子的扩散率, α 为电离系数, γ 为二次电子发射系数。

不同气体拥有不同的电离能,例如 CH_4 的电离能为 12.6,14.3 eV, N_2 的电离能为 15.6 eV。这一

特征使不同种类的气体在不同浓度下的放电强度存在差异,进而使传感器输出不同电流,最终实现对不同气体种类及其浓度的检测。

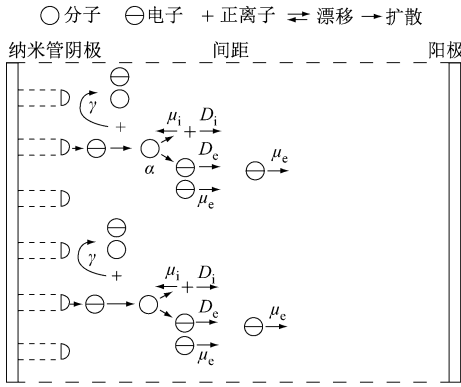


图 1 电离式气体传感器工作原理

Fig. 1 Working principle of ionization gas sensor

2 仿真模型建立

2.1 控制方程

在正负离子连续性方程、电子连续性方程以及泊松方程的基础上加入了等离子体模块,对气体放电进行仿真,模拟碰撞、电离、二次发射以及复合等微观过程。本文采用的控制方程如下:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_e = Z_e \quad (1)$$

$$\Gamma_e = -(\mu_e \cdot E)n_e - D_e \cdot \nabla n_e \quad (2)$$

$$Z_e = \sum_j^M x_j k_j N_n n_e \quad (3)$$

式中: n_e 为电子密度; t 为时间; ∇ 为拉普拉斯算子; Γ_e 为电子通量; Z_e 为电子速率; E 为电势; M 为使电子数发生变化的反应数量之和; x_j 为反应 j 中目标物质的摩尔分数; k_j 为反应 j 的反应速率; N_n 为中性粒子密度。

电子动量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_e m_e u_e) + \nabla \cdot n_e m_e u_e u_e^T = -(\nabla \cdot P_e) + q n_e E - n_e m_e u_e \nu_m \quad (4)$$

式中: m_e 为电子质量; u_e 为电子漂移速率; P_e 为电子压力张量; q 为电荷量; ν_m 为动量传递频率。

重粒子连续方程为

$$\rho_z \frac{\partial \omega_k}{\partial t} + \rho_z (\mathbf{u}_m \cdot \nabla) \omega_k = \nabla \cdot \mathbf{j}_k + Z_k \quad (5)$$

$$\mathbf{j}_k = \rho_z \omega_k V_k \quad (6)$$

式中: ρ_z 为总混合物粒子数密度; ω_k 为第 k 个粒子的质量分数; \mathbf{u}_m 为流体速度矢量; \mathbf{j}_k 为扩散通量矢量; Z_k 和 V_k 分别为粒子 k 的重粒子反应速率和分量扩散速度。

Poisson 方程为

$$-\nabla \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \nabla U = \rho_b \quad (7)$$

式中: ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为相对介电常数; U 为

电压; ρ_b 为表面电荷密度。

2.2 CH₄-N₂ 等离子体的化学反应

本文的主要目的是研究不同 CH₄ 浓度对电离式气体传感器放电输出即电流密度的影响,为了简化模型和降低计算复杂度,选择对放电过程中带电粒子的生成和消耗影响较大的化学反应式^[16]。将反应体系简化为 13 种粒子间的 29 个反应。具体反应式^[11]如 F₁—F₂₉ 所示,其中 F₁—F₁₂ 为电子碰撞反应式,F₁₃—F₂₉ 为重粒子反应式。

- F₁ $e + N_2 \rightarrow e + N_2$
- F₂ $e + N_2 \rightarrow e + N_2(A^3 \sum_u^+)$
- F₃ $e + N_2 \rightarrow e + N_2(a'^1 \sum_u^-)$
- F₄ $e + N_2 \rightarrow 2e + N_2^+$
- F₅ $e + CH_4 \rightarrow e + H + CH_3$
- F₆ $e + CH_4 \rightarrow e + CH_2 + H + H$
- F₇ $e + CH_4 \rightarrow 2e + CH_3^+ + H$
- F₈ $e + CH_4 \rightarrow 2e + CH_4^+$
- F₉ $e + CH_2 \rightarrow 2e + CH_2^+$
- F₁₀ $e + CH_3 \rightarrow 2e + CH_3^+$
- F₁₁ $e + CH_3 \rightarrow 2e + CH_2^+ + H$
- F₁₂ $e + N_2^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$
- F₁₃ $N_2(A^3 \sum_u^+) + N_2(a'^1 \sum_u^-) \rightarrow e + N_2 + N_2^+$
- F₁₄ $N_2(a'^1 \sum_u^-) + N_2(a'^1 \sum_u^-) \rightarrow e + N_2 + N_2^+$
- F₁₅ $H + H + N_2 \rightarrow H_2 + N_2$
- F₁₆ $N_2(A^3 \sum_u^+) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_4$
- F₁₇ $N_2(A^3 \sum_u^+) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_3 + H$
- F₁₈ $N_2(A^3 \sum_u^+) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_2 + H_2$
- F₁₉ $N_2(A^3 \sum_u^+) + CH_3 \rightarrow N_2 + CH_2 + H$
- F₂₀ $N_2(A^3 \sum_u^+) + H_2 \rightarrow N_2 + H + H$
- F₂₁ $N_2(a'^1 \sum_u^-) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_2 + H_2$
- F₂₂ $N_2^+ + CH_4 \rightarrow N_2 + H + CH_3^+$
- F₂₃ $CH_2 + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_3$
- F₂₄ $CH_3 + H + N_2 \rightarrow CH_4 + N_2$
- F₂₅ $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$
- F₂₆ $CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$
- F₂₇ $N_2^+ + CH_4 \rightarrow N_2 + H + CH_3^+$
- F₂₈ $N_2(A^3 \sum_u^+) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$



2.3 边界条件设置

仿真模型如图2所示,该仿真模型主要由板电极、棒电极及保护电路构成。棒电极每根纳米管的放电过程基本一致^[17],因此采用单管模型进行仿真。其中纳米管的长度 $H = 10 \mu\text{m}$,直径 $D = 0.1 \mu\text{m}$,极间距 $d = 50 \mu\text{m}$,电极半径 $L = 150 \mu\text{m}$,外加电压为 U_0 ,电阻 $R = 1000 \Omega$,电容 $C = 1 \text{ pF}$ 。由于研究环境为常温常压,所以,将环境温度设置为 293.1 K ,压强设置为 101.3 kPa 。

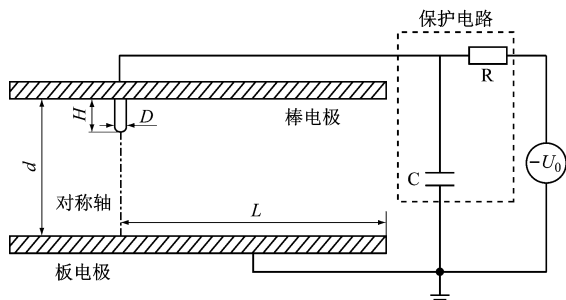


图2 仿真模型

Fig. 2 Simulation model

由于粒子在模型边界表面会发生表面反应,所以,该模型考虑了因大量正离子轰击而导致的二次电子发射现象。通常情况下,表面的二次电子发射系数与平均初始电子能量的取值范围分别为 $0.001 \sim 0.5 \text{ eV}$ 和 $1 \sim 5 \text{ eV}$ ^[18],本仿真分别取 0.05 eV 和 4 eV ,具体的表面反应式^[11]见表1。

表1 表面反应式

Table 1 Surface reaction

反应式	阴极		阳极	
	γ	ϵ_r/eV	γ	ϵ_r/eV
$N_2(A^3 \sum_u^+) \rightarrow N_2$	0	0	0	0
$N_2(a^{11} \sum_u^-) \rightarrow N_2$	0	0	0	0
$e + N_2^+ \rightarrow N_2$	0.05	4	0	0
$e + CH_2^+ \rightarrow CH_2$	0.05	4	0	0
$e + CH_3^+ \rightarrow CH_3$	0.05	4	0	0
$e + CH_4^+ \rightarrow CH_4$	0.05	4	0	0

电子通量的边界条件为

$$\Gamma_e = 0.5v_{th,e}n_e - \gamma \sum q_i \Gamma_i \quad (8)$$

$$v_{th,e} = \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (9)$$

式中: $v_{th,e}$ 为电子热速率系数; q_i 为离子的带电量; Γ_i 为离子通量; k_B 为玻尔兹曼常数; T_e 为电子温度。

离子通量的边界条件为

$$\Gamma_i = 0.5v_{th,i}n_p + \alpha n_p E \mu_i \quad (10)$$

$$v_{th,i} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_i} \right)^{1/2} \quad (11)$$

式中: $v_{th,i}$ 为离子热速率系数; n_p 为离子密度; T 为环境温度, $T = 293.1 \text{ K}$; m_i 为离子质量。

中性粒子的边界条件为

$$\Gamma_n = 0.5v_{th,n}n_n \quad (12)$$

$$v_{th,n} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_n} \right)^{1/2} \quad (13)$$

式中: Γ_n 为中性粒子的密度通量; $v_{th,n}$ 为中性粒子热速率系数; n_n 为中性粒子密度; m_n 为中性粒子质量。

3 仿真结果及分析

3.1 安全放电电压的选取

根据气体放电理论对煤矿井下 CH_4 气体浓度进行检测。 CH_4 为易燃易爆气体,因此,首先应确保其放电的安全性,可利用判别放电是否击穿来说明放电的安全性(击穿放电电极易过渡至火花放电)。

本文的棒-板结构放电模型主要利用纳米管(棒极)特有的尖端特性,使其在较低的电压下产生较高的场增强因子,进而使气体分子发生电离,即发生电晕放电^[19]。电晕放电的起晕电压^[20]为

$$U_s = (P_r)_s (r/2) \ln[(r+2d)/r] \quad (14)$$

式中: $(P_r)_s$ 为起始场强; r 为尖端半径。

起始场强的表达式为

$$(P_r)_s = P_0 [1 + K/(r/2)^{1/2}] \quad (15)$$

式中: P_0 为标准大气压下放电间距为 1 cm 时均匀电场中的场强, $P_0 = 300 \text{ kV/m}$; K 为系数, $K = 3.08 \times 10^{-2} \text{ m}^{1/2}$ 。

通过计算得出本模型的起晕电压为 115 V 。

为确保放电的安全性,防止击穿放电的发生,现对阴极施加 $100 \sim 400 \text{ V}$ 的电压对放电空间进行仿真模拟。图3为 CH_4 体积分数为 0.5% 时 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 混合气体在不同电压下的放电电流密度。从图3可看出,随着电压的上升,电流密度缓慢增加,而后出现电流密度激增,之后,电流密度再次变为缓慢增加。造成这种现象的原因:当电压为 150 V 时(仅略大于起晕电压),纳米管尖端处的场强较小,使得电子在运动过程中所获得的能量较低,致使发生电离的概率较小。因此,电流密度仅为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2$;当外加电压增加至 200 V 时,电流密度增大至 $6 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$;此时电流密度的变化率开始显著增大;当外加电压增加至 300 V 时,电流密度激增至 $2.5 \times 10^7 \text{ A/m}^2$;此时,由于外加电压增大,极板间电场强度增加,使得空间电子获得更多的能量,所以,电离反应速率较大,空间中的电子数量不断增加,在强电场的作用下,电子能够快速得到碰撞气体分子发生电离时所需要的能量,进而促使电离反应增强,发生电子雪崩。当外加电压增加至 $300 \sim$

400 V 时,电极间的气体已经被击穿,因此,电流密度增速再次变缓。

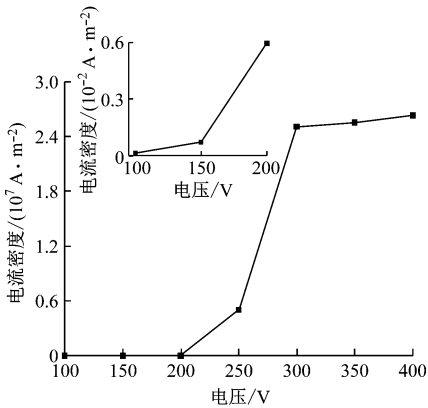


图 3 电流密度随电压的变化曲线

Fig. 3 Change curves of current density with voltage

综上所述,当外加电压>200 V 时,电流密度开始出现激增的趋势;当外加电压为 200 V 时,电极间的气体仍未被击穿,即为无火花的安全放电;当外加电压≤200 V 时,可以确保此电离式传感器放电过程的安全性。

3.2 气体敏感特性

根据所选取的放电电压范围,进一步对 100~200 V 电压下不同背景气体中的放电过程进行仿真分析,探究电离式传感器对 CH₄ 的敏感特性。不同背景气体下电流密度随电压的变化曲线如图 4 所示。从图 4 可看出,随着电压的升高,3 种不同背景气体中的放电电流密度均不断增加,CH₄-N₂(CH₄ 占比为 5%)混合气体中的电流密度与纯 N₂ 中的电流密度增长趋势基本一致,其数值大于纯 CH₄ 气体中的电流密度。造成这种现象的原因:在 CH₄-N₂ 混合气体中,CH₄ 含量占比仅为 5%,即在放电的过程中,N₂ 分子的电离占主导地位,因此会出现与纯 N₂ 环境下的放电电流密度增长趋势基本一致的情况,但其数值上略低于纯 N₂,虽然 CH₄ 的电离能(12.6,14.3 eV)比 N₂ 的电离能(15.6 eV)小,但由于其平均电子能量较小,使得电子碰撞电离反应较弱,从而使 N₂ 激发态之间发生的彭宁电离(F₁₃, F₁₄)占主导地位。掺杂 CH₄ 气体会进一步消耗 N₂ 激发态(F₁₆-F₂₁),导致总电离强度变弱。因此,掺杂 CH₄ 气体会使总电离强度减小。例如电压为 200 V 时,背景气体为纯 N₂ 的电流密度为 6.4 × 10⁻³ A/m²,背景气体为 CH₄-N₂ 混合气体的电流密度为 6 × 10⁻³ A/m²,这种现象体现出了传感器对微小气体种类变化的敏感性。

不同背景气体下平均电子能随电压的变化曲线如图 5 所示,电离反应速率随电压的变化曲线如图 6 所示。由图 5、图 6 可以看出,在不同电压下,

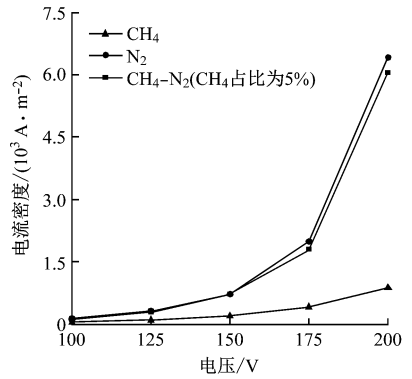


图 4 不同背景气体下电流密度随电压的变化曲线

Fig. 4 Change curves of current density with voltage under different gases

纯 CH₄ 中的平均电子能一直低于纯 N₂ 中的平均电子能,进而使得电离速率较小,放电过程较为微弱,即电流密度较小。因此,背景气体为纯 CH₄ 条件下的电流密度相比于背景气体为纯 N₂ 条件下的电流密度较为微弱,并且背景气体为纯 N₂ 条件下的正离子生成速率不仅来源于电子碰撞产生的电离反应,而且还依赖于 N₂ 的激发态之间的彭宁电离。

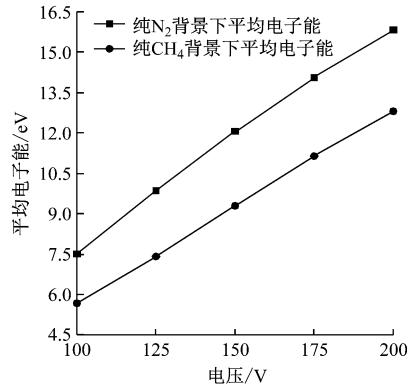


图 5 不同背景气体下平均电子能随电压变化曲线

Fig. 5 Change curves of average electron energy with voltage under different gases

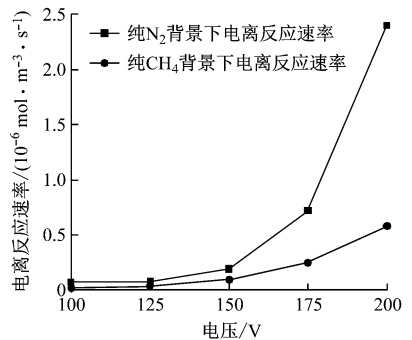


图 6 电离反应速率随电压的变化曲线

Fig. 6 Change curves of ionization reaction rate with voltage

由于不同的气体电离能不同,使得在同一电压下不同气体会产生不同的放电电流密度,但当电压≤150 V 时,由于电子能量过小,使得电离反应速率不足以作为对气体种类进行识别的依据(图 4)。

当外加电压大于 150 V 时,电离式传感器可实现对不同种类气体的识别。

综上所述,当电压 > 150 V 时,电离式传感器具有对不同种类气体的识别能力以及对气体浓度微小变化的感知能力。

3.3 低浓度甲烷对气体放电的影响

研究低浓度 CH_4 气体对放电过程的影响,有利于实现对矿井中 CH_4 危险值的阈值检测。电压为 200 V 时放电稳定时刻纳米管尖端处的电流密度随 CH_4 体积分数占比的变化曲线如图 7 所示。从图 7 可看出,在 CH_4 - N_2 混合气体中,随着 CH_4 的体积分数占比不断增加,输出电流密度不断降低,且近似地呈现出线性关系。

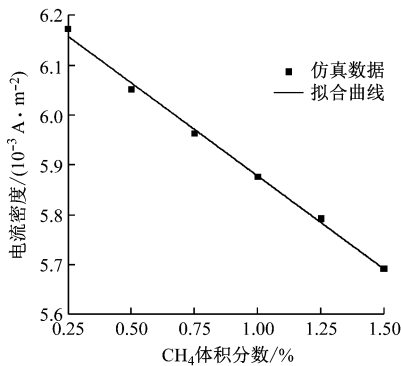


图 7 电流密度随 CH_4 体积分数占比的变化曲线

Fig. 7 Change curves of current density with methane concentration

输出电流密度随 CH_4 浓度的增加呈现线性递减趋势的原因:随着 CH_4 浓度的增加, N_2^+ 的生成速率不断减小, CH_2^+ 、 CH_3^+ 、 CH_4^+ 的生成速率不断增加,如图 8 所示。随着 CH_4 浓度的增大, CH_4 与 N_2 激发态发生碰撞,使得 CH_4 转化成相对电离能较低的 CH_2 、 CH_3 (CH_2 的电离能为 11.1 eV, CH_3 的电离能为 10 eV) 粒子的数量越多,进而使得 CH_2^+ 、 CH_3^+ 、 CH_4^+ 的生成速率不断增大;而由于 N_2 的激发态被 CH_4 所消耗,进而使得彭宁电离速率减小,即 N_2^+ 生成速率减小,由于 N_2^+ 减小的速率大于 CH_2^+ 、 CH_3^+ 、 CH_4^+ 增加的速率,使得总体正离子的生成速率呈下降趋势,进而使得放电电流密度随之减小。

电离式传感器的灵敏度计算公式为

$$S_i = \left| \frac{D_i - D_{i-1}}{C_i - C_{i-1}} \right| \quad (16)$$

式中: S_i 为灵敏度值, i 为不同气体浓度点序号, $i \geq 2$; D_i 为仿真获得的两极板电流密度; C_i 为气体浓度值。

经过计算,当 CH_4 体积分数为 0.25%~1.5% 时,其最大灵敏度 $S_{\max} = 0.048 \times 10^{-6} \text{ A/m}^2$ 。

仿真分析结果表明,当 CH_4 浓度较低时,电离式传感器的线性度较好、灵敏度较高,符合文献[2]

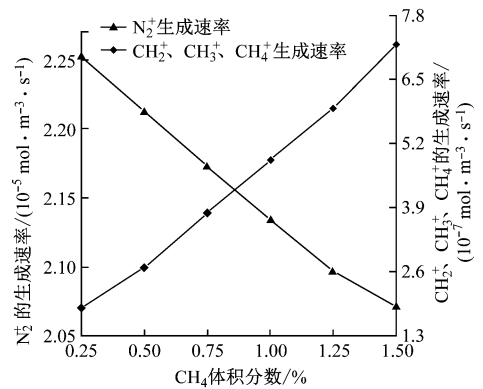


图 8 正离子生成速率随 CH_4 体积分数变化曲线
Fig. 8 Change curves of positive ion generation rate with methane concentration

中对煤矿井下 CH_4 浓度含量的相关规定。因此,利用 CH_4 浓度与电流密度之间单调递减的线性关系,可以实现对低浓度 CH_4 的检测。

4 结论

(1) 当外加电压 ≤ 200 V 时,微纳电离式传感器可以实现安全放电,并且可以提高输出信号的信噪比。

(2) CH_4 通过消耗 N_2 的激发态降低彭宁电离反应速率,进而抑制了电流密度增长。

(3) 在不同背景气体下,电离式传感器的输出特性不同;当电压 > 150 V 时,加入低浓度的杂质气体后,其输出曲线会发生变化,体现了电离式传感器对低浓度杂质气体的敏感特性。

(4) 电离式传感器的输出电流密度随混合气体中低浓度 CH_4 气体的增加而线性减小,说明电离式传感器在低浓度条件下对同一气体不同浓度的敏感特性。

参考文献 (References):

- [1] 司荣军,王春秋,张延松,等.瓦斯煤尘爆炸传播研究综述及展望[J].矿业安全与环保,2007,34(1):67-69.
SI Rongjun, WANG Chunqiu, ZHANG Yansong, et al. Review and prospect of research on explosion propagation of gas and coal dust [J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2007, 34(1): 67-69.
- [2] 孙继平.《煤矿安全规程》传感器设置修订意见[J].工矿自动化,2014,40(5):1-6.
SUN Jiping. Proposal of revision for transducers setup of Coal mine safety regulations [J]. Industry and Mine Automation, 2014, 40(5): 1-6.
- [3] 吴水平.矿用甲烷传感器研究进展及存在的问题[J].能源技术与管理,2016,41(5):45-46.
WU Shuiping. Research progress and existing problems of mine methane sensors [J]. Energy

- Technology and Management, 2016, 41(5): 45-46.
- [4] 刘炎, 张立斌, 蒋泽, 等. 具有温度及压力补偿的矿用红外甲烷传感器设计[J]. 工矿自动化, 2012, 38(8): 7-10.
LIU Yan, ZHANG Libin, JIANG Ze, et al. Design of mine-used infrared methane sensor with compensation of temperature and pressure[J]. Industry and Mine Automation, 2012, 38(8): 7-10.
- [5] 郑豪男, 陈珍珍, 楼雄伟, 等. 基于微纳传感器的有毒有害气体检测方法研究[J]. 传感技术学报, 2019, 32(4): 514-519.
ZHENG Haonan, CHEN Zhenzhen, LOU Xiongwei, et al. Study of toxic gases detection based on miniaturized sensor[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2019, 32(4): 514-519.
- [6] 丁恩杰, 马洪宇. 微纳甲烷传感技术的研究[J]. 工矿自动化, 2016, 42(3): 16-20.
DING Enjie, MA Hongyu. Research of micro/nano methane sensing technology[J]. Industry and Mine Automation, 2016, 42(3): 16-20.
- [7] 李昕, 白鹏, 刘君华, 等. 基于碳纳米管的尖端电极对汤生放电型气体传感器特性的影响[J]. 仪器仪表学报, 2013, 24(5): 501-505.
LI Xin, BAI Peng, LIU Junhua, et al. Study of carbon nanotube based tip electrode effect on Townsend discharge gas sensor[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2013, 24(5): 501-505.
- [8] 张一茗, 袁欢, 王小华, 等. 高压 SF₆ 开关设备气体分解物浓度在线监测装置研制[J]. 高电压器, 2016, 52(12): 134-139.
ZHANG Yiming, YUAN Huan, WANG Xiaohua, et al. Development of on-line concentration monitoring device for decomposition product in high voltage SF₆ switchgear [J]. High Voltage Apparatus, 2016, 52(12): 134-139.
- [9] ASHISH M, NIKHIL K, ERIC L, et al. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes [J]. Nature, 2003(424): 171-74.
- [10] SAHEED M S M, MOHAMED N M, BURHANUDIN Z A. Optimum design of ionization-based gas sensor using vertically aligned multiwalled carbon nanotubes array[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 199(4): 232-238.
- [11] 柴钰, 弓丽萍, 张晶园, 等. 微纳电离式矿井甲烷传感器安全放电及敏感机理仿真[J]. 电工技术学报, 2019, 34(23): 4870-4879.
CHAI Yu, GONG Liping, ZHANG Jingyuan, et al. Simulation study of safe discharge and sensitive mechanism of micro-nano ionized mine methane sensor [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2019, 34(23): 4870-4879.
- [12] 廖瑞金, 伍飞飞, 刘兴华, 等. 大气压直流正电晕放电暂态空间电荷分布仿真研究[J]. 物理学报, 2012, 61(24): 362-372.
LIAO Ruijin, WU Feifei, LIU Xinghua, et al. Numerical simulation of transient space charge distribution of DC positive corona discharge under atmospheric pressure air [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(24): 362-372.
- [13] 刘兴华. 基于流体-化学反应混合模型的空气放电机理及特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
LIU Xinghua. Research of the mechanism and characteristics in air discharge based on the fluid-chemical reaction hybrid model [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [14] ZHANG Jingyuan, ZHANG Yong, PAN Zhigang, et al. Properties of a weakly ionized NO gas sensor based on multi-walled carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(9): 093104. 1-093104. 4.
- [15] 柴钰, 张妮, 刘杰, 等. 微尺度下 N₂-O₂ 电晕放电的动态特性二维仿真 [J]. 物理学报, 2020, 69(16): 183-192.
CHAI Yu, ZHANG Ni, LIU Jie, et al. Two-dimensional simulation of dynamic characteristics of N₂-O₂ corona discharge at micro scale [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(16): 183-192.
- [16] PINTASSILGO C D, LOUREIRO J. Kinetic study of a N₂-CH₄ afterglow plasma for production of N-containing hydrocarbon species of Titan's atmosphere [J]. Advances in Space Research, 2010, 46(5): 657-671.
- [17] 廖瑞金, 伍飞飞, 刘康林, 等. 棒-板电极直流负电晕放电脉冲过程中的电子特性研究 [J]. 电工技术学报, 2015, 30(10): 319-329.
LIAO Ruijin, WU Feifei, LIU Kanglin, et al. Simulation of characteristics of electrons during a pulse cycle in bar-plate DC negative corona discharge [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(10): 319-329.
- [18] 刘学恣. 阴极电子学 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
LIU Xueque. Cathode electronics [M]. Beijing: Science Press, 1980.
- [19] 白江, 阮江军, 杜志叶, 等. 负直流电压下棒板间隙起晕电压计算方法 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(8): 2305-2312.
BAI Jiang, RUAN Jiangjun, DU Zhiye, et al. Calculation method for negative DC onset corona voltage in rod-plane gaps [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(8): 2305-2312.
- [20] 赵贵. 基于 AFM 探针的电晕放电初步研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
ZHAO Gui. Research on corona discharge based on AFM Probe [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011.