



Y3858204



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

基于光声光谱和紫外吸收光谱原理的痕量气体检测技术研究

作者姓名: 廖正海

指导教师: 张国强 研究员 中国科学院电工研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 高电压与绝缘技术

培养单位: 中国科学院电工研究所

2021年6月

Y3858204



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

基于光声光谱和紫外吸收光谱原理的痕量气体检测技术研究

作者姓名: 廖正海

指导教师: 张国强 研究员 中国科学院电工研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 高电压与绝缘技术

培养单位: 中国科学院电工研究所

2021年6月

**Study on trace gas detection technology based on photoacoustic
spectroscopy and ultraviolet absorption spectroscopy**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in High Voltage and Insulation Technology**

By

Liao Zhenghai

Supervisor: Professor Zhang Guoqiang

**Institute of Electrical Engineering,
Chinese Academy of Sciences**

June 2021

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：廖正海
日期：2021年6月1日

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：廖正海
日期：2021年6月1日

导师签名：李红卫
日期：2021.6.1

摘要

光声光谱和紫外吸收光谱是两种利用气体的光谱吸收特性来实现痕量气体检测的技术,具有寿命长、检测灵敏度高、稳定性好、痕量气体检测能力强、能够实现多组分气体同时在线测量等优势,被广泛应用于大气环境监测、医疗健康检测、电力设备故障诊断以及锂离子电池系统安全预警监测等领域。

本研究采用悬臂梁型光学微音器、主动噪声控制和非分散紫外吸收光谱等技术,对光声光谱气体传感器和紫外吸收光谱气体传感器进行了深入地理论分析与实验研究,提高了传感器的检测灵敏度、痕量检测能力和使用寿命。本研究不仅为增强气体传感器的检测灵敏度和痕量检测能力提供了新的解决思路,而且为基于特征气体检测的锂离子电池热失控预警和 SF₆ 气体绝缘开关设备的故障诊断提供了参考方案。本文主要研究内容包括:

1. 基于悬臂梁型光学微音器和宽谱红外光源的光声光谱多组分痕量气体检测技术研究

采用悬臂梁增强型光学微音器和以抛物面聚光结构为特征的中红外热辐射光源,设计并研制了一套基于悬臂梁型光学微音器的光声光谱气体传感器,实现了多组分气体的 ppm(百万分之一体积浓度,又可表示为 $\mu\text{L/L}$) 量级痕量检测。以 N₂ 为基底气体, CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CO 四种标准气体为测试对象,对光声光谱气体传感器的检测灵敏度和最低检测限进行了标定。结果发现,传感器对 CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CO 这四种气体的检测灵敏度分别为 0.0901 mV/ppm、0.0103 mV/ppm、0.0828 mV/ppm 和 0.0611 mV/ppm。在一倍信噪比(1 σ)下,传感器对这四种气体的最低检测限分别为 0.29 ppm、0.65 ppm、0.08 ppm 和 0.64 ppm。

2. 光声光谱气体传感器背景噪声控制技术研究

为了降低光声光谱气体传感器的背景噪声,提高其在嘈杂环境中的信噪比和痕量气体检测能力,提出了一种基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器背景噪声抑制策略。以 N₂ 为基底气体, C₂H₄ 气体为测试对象,对采用主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器的检测灵敏度和最低检测限进行了标定,并与基于被动噪声控制技术的光声光谱气体传感器的检测性能进行了实验对比。结果发现,

无论是在低频噪声环境还是中高频噪声环境中,采用主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器对 C_2H_4 气体的痕量气体浓度检测能力都提高了约 3.4 倍。

3. 基于光声光谱气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警

根据锂离子电池热失控期间的温度响应和产气规律,为了能在锂离子电池发生第一次热失控产气行为时就实现预警响应,提出并建立了一种以 C_2H_4 、 CH_4 和 CO 为特征气体,响应浓度阈值分别为 2 ppm、10 ppm 和 10 ppm 的锂离子电池热失控早期预警判据。然后,设计并搭建了一种基于光声光谱气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警平台,并对不同荷电状态的三元锂离子电池进行了热失控预警响应测试。相对传统的电化学气体传感器和半导体气体传感器,由于光声光谱气体传感器具有更强的痕量气体检测能力,即使锂离子电池热失控早期释放的特征气体浓度仅为几个 ppm,也能实现快速准确检测,因此,采用光声光谱气体检测技术的热失控预警平台能在锂离子电池热失控爆发前 7 分钟左右发出预警信号,比联合国拟议的 ECE/TRANS/180/Add.20 全球技术法规和我国工业和信息化部颁布的强制执行国家标准 GB 38031-2020 中规定的 5 分钟预警时间提早了约 2 分钟,为锂离子电池系统消防设施启动和现场人员撤离赢得了宝贵时间。

4. 基于长寿命微波无极紫外灯的紫外吸收光谱 SO_2 痕量气体检测技术

采用微波无极紫外灯设计并研制了一种能够实现 SO_2 气体 ppm 量级痕量检测的非分散紫外吸收光谱气体传感器。该气体传感器的使用寿命可达 80000 小时,是紫外 LED 光源 SO_2 气体传感器使用寿命的 8 倍,而成本仅为其三分之一。以 SF_6 为基底气体, SO_2 气体为测试对象,模拟 SF_6 气体绝缘开关设备故障产生的 SO_2 分解物,对本文搭建的传感器最低检测限进行标定。结果发现,一倍信噪比下(1σ),基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱气体传感器对 SF_6 中 SO_2 气体的最低检测限为 1.31 ppm,结果满足 SF_6 气体绝缘开关设备的故障诊断要求。此外,该传感器与采用量子级联激光器的光声光谱 SO_2 气体传感器相比,不仅具有基本相当的使用寿命和痕量气体检测能力,而且成本仅为其三十分之一。

关键词: 光声光谱, 紫外吸收光谱, 痕量气体检测, 主动噪声控制, 热失控预警

Abstract

Photoacoustic spectroscopy and ultraviolet absorption spectroscopy are two kinds of technologies that use the spectral absorption characteristics of gases to achieve trace gas detection. They have the advantages of long life, high detection sensitivity, good stability, strong trace gas detection capabilities, can realize the simultaneous online measurement of multi-component gases, and so on. They have been widely used in fields such as atmospheric environment monitoring, medical health detection, power equipment fault diagnosis, and lithium-ion battery system safety early warning monitoring, etc.

In this paper, the trace detection performance of photoacoustic spectrometer and ultraviolet absorption spectrum gas sensor is theoretically analyzed and experimentally studied by using cantilever optical microphone, active noise cancellation, and non-dispersive ultraviolet spectrum detection technologies, so as to improve its detection sensitivity, trace detection ability and service life in engineering application. This research not only provides new solutions for enhancing the detection sensitivity and trace detection capabilities of gas sensors, but also provides a reference solution for the early warning of thermal runaway of lithium-ion batteries based on characteristic gas detection and the fault diagnosis of SF₆ gas insulated switchgear. The main research contents of this paper are as follows:

1. Research on multi-component trace gas detection by photoacoustic spectroscopy based on cantilever optical microphone and broadband infrared source.

A cantilever-enhanced optical microphone enhanced photoacoustic gas sensor is designed and developed by using a mid-infrared thermal radiation source with a parabolic concentrator structure and a cantilever enhanced optical microphone, and the ppm (parts per million by volume, which can also be expressed as $\mu\text{L/L}$) level trace detection of multi-component gases was realized. Then, with N₂ as the buffer gas and four standard gases of CH₄, C₂H₄, C₂H₂ and CO as the objects, the detection sensitivity

and trace gas detection limit of the photoacoustic gas sensor were calibrated. The experimental results found that the detection sensitivity of the optical microphone enhanced photoacoustic gas sensor for CH₄, C₂H₄, C₂H₂, and CO are 0.0901 mV/ppm, 0.0103 mV/ppm, 0.0828 mV/ppm, and 0.0611 mV/ppm, respectively. At once the signal-to-noise ratio (1σ), the minimum detection limits are 0.29 ppm, 0.65 ppm, 0.08 ppm and 0.64 ppm, respectively.

2. Research on background noise control technology of photoacoustic gas sensor.

In order to reduce the background noise of photoacoustic gas sensor and improve its signal-to-noise ratio and trace gas detection ability in noisy environment, an active noise cancellation enhanced photoacoustic gas sensing technology is proposed in this paper. Then, with N₂ as the buffer gas and C₂H₄ as the object, the detection sensitivity and trace gas detection limit of the photoacoustic spectroscopy gas sensor using active noise cancellation technology (ANCEPAS) or passive noise cancellation technology (PNCEPAS) were calibrated and compared. The experimental results show that whether it is in a low-frequency noise environment or a mid-frequency noise environment, the trace gas concentration detection capability of the ANCEPAS can be increased by about 3.4 times than the PNCEPAS.

3. Early warning of thermal runaway of lithium-ion battery based on photoacoustic spectroscopy gas detection technology.

According to the temperature response and gas production behavior during the thermal runaway of lithium-ion battery, in order to achieve an early warning response when the battery has the first thermal runaway gas production behavior, the battery thermal runaway warning criteria with C₂H₄, CH₄ and CO as the characteristic gases and the response concentration thresholds of 2 ppm, 10 ppm and 10 ppm were established. Then, a lithium ion battery thermal runaway early warning platform based on photoacoustic spectroscopy trace gas detection technology was designed and built, and the response tests of thermal runaway of lithium-ion battery with different state of charge were carried out. Since the photoacoustic gas sensor has a stronger trace gas

detection capability, even if the characteristic gas concentration released by the lithium ion battery in the early stage of thermal runaway is only a few ppm, it can achieve rapid and accurate detection. Therefore, the photoacoustic spectroscopy gas detection technology is adopted. The results show that the thermal runaway warning platform built in this paper can realize the early warning broadcast about 7 minutes before the outbreak of the lithium-ion battery thermal runaway, which is about 2 minutes earlier than the requirements stipulated in the national standard GB 38031-2020 and global technical regulation ECE/TRANS/180/Add.20, and gain more time for the start-up of fire-fighting facilities of the lithium-ion battery system and the evacuation of on-site personnel.

4. Trace SO₂ gas detection technology based on ultraviolet absorption spectrum of long-life microwave electrodeless ultraviolet lamp.

A microwave ultraviolet electrodeless lamp is used to build a non-dispersive ultraviolet absorption spectroscopy gas sensor that can detect trace amounts of SO₂ gas at ppm level. The gas sensor has a service life of up to 80,000 hours, which is 8 times the service life of an ultraviolet LED light source SO₂ gas sensor, but the cost is only one third. Then, with SF₆ as the buffer gas and SO₂ as the object, the SO₂ decomposition products produced by the failure of SF₆ gas insulated switchgear, are simulated, and the detection limit of the sensor is calibrated. It was found that at once the signal-to-noise ratio (1σ), the non-dispersive ultraviolet absorption spectrum gas sensor based on the microwave electrodeless ultraviolet lamp has a minimum detection limit of 1.31 ppm for SO₂ gas in SF₆, which meet the fault diagnosis requirements of SF₆ gas insulated switchgear. In addition, compared the photoacoustic spectrometer with quantum cascade laser, the non-dispersive ultraviolet absorption spectrum SO₂ gas sensor based on microwave electrodeless ultraviolet lamp has a basically equivalent service life and trace gas detection capability, and the cost is only one sixteenth of that.

Key Words: Photoacoustic spectroscopy, Ultraviolet absorption spectroscopy, Trace gas detection, Active noise cancellation, Early-warning of thermal runaway

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 痕量气体检测技术综述.....	1
1.1.1 基于化学测量原理的痕量气体检测技术.....	1
1.1.2 基于光学测量原理的痕量气体检测技术.....	2
1.2 气体检测技术在锂离子电池热失控预警中应用的国内外研究现状.....	3
1.3 气体检测技术在 SF ₆ 开关设备 SO ₂ 检测中应用的国内外研究现状	8
1.4 本文的研究内容及结构安排.....	9
第 2 章 基于悬臂梁型光学微音器的光声光谱气体检测技术研究 ..	12
2.1 光声光谱气体检测技术的工作机理与关键模块分析.....	12
2.1.1 光声光谱气体检测技术的工作机理.....	12
2.1.2 光声光谱痕量气体传感器的关键模块分析与选择.....	13
2.2 悬臂梁光学微音器理论分析.....	16
2.2.1 悬臂梁的静力学分析.....	16
2.2.2 悬臂梁的动态响应分析.....	18
2.3 光声光谱气体传感器研制与测试.....	23
2.3.1 光声光谱气体传感器.....	23
2.3.2 频率响应分析.....	24
2.3.3 线性响应分析.....	26
2.3.4 影响因素分析.....	27
2.4 本章小结.....	33
第 3 章 光声光谱气体传感器背景噪声控制技术 研究.....	35
3.1 光声光谱气体传感器的噪声来源.....	35
3.2 固体光声效应噪声的分析与控制研究.....	36
3.3 斩波器振动噪声的分析与控制研究.....	37
3.4 光源抖动噪声的分析与控制研究.....	38
3.5 悬臂梁加速度噪声的分析与控制研究.....	39

3.6	环境噪声的分析与控制研究.....	40
3.6.1	环境噪声对光声光谱气体传感器的影响分析.....	40
3.6.2	基于被动噪声控制增强的光声光谱气体传感技术.....	41
3.6.3	基于主动噪声控制增强的光声光谱气体传感技术研究.....	43
3.7	气体交叉干扰噪声的分析与控制研究.....	47
3.7.1	基于小样本数据驱动的多元线性回归模型建立.....	47
3.7.2	基于小样本数据驱动的多元线性回归模型验证.....	50
3.7.3	径向基函数神经网络模型.....	52
3.7.4	基于小样本数据驱动的多元线性回归模型评价.....	53
3.8	本章小结.....	56
第 4 章	基于光声光谱检测技术的锂离子电池热失控预警研究.....	59
4.1	热滥用触发的锂离子电池热失控.....	59
4.1.1	锂离子电池热失控因素分析.....	59
4.1.2	热滥用触发的锂离子电池热失控实验设计.....	61
4.2	锂离子电池热失控产气规律分析.....	63
4.2.1	锂离子电池热失控产气 GC-MS 分析.....	63
4.2.2	锂离子电池用电解液的热分解产气 GC-MS 分析.....	67
4.2.3	锂离子电池热失控与电解液热分解产气规律的关联分析.....	76
4.3	锂离子电池热失控特征气体选择及热失控预警判据建立.....	77
4.4	基于光声光谱气体检测的锂离子电池热失控预警平台搭建与测试.....	81
4.4.1	锂离子电池热失控早期预警平台搭建.....	81
4.4.2	锂离子电池热失控早期预警平台工作流程.....	85
4.4.3	锂离子电池热失控早期预警平台测试.....	87
4.5	本章小结.....	88
第 5 章	基于非分散紫外吸收光谱法的 SO₂ 气体检测技术研究	91
5.1	SO ₂ 气体的紫外吸收光谱特性分析.....	91
5.1.1	非分散紫外吸收光谱技术的基本理论.....	91
5.1.2	非分散紫外吸收光谱测量气体浓度的基本原理.....	93
5.1.3	SO ₂ 气体的紫外吸收光谱分析	94
5.2	非分散紫外吸收光谱 SO ₂ 气体传感器光源选择分析	97

5.3 非分散紫外吸收光谱痕量气体传感器搭建与测试.....	99
5.3.1 传感器搭建.....	99
5.3.2 传感器的灵敏度与最低检测限标定.....	101
5.3.3 传感器浓度反演测试.....	103
5.4 与 QCL 激光光源光声光谱 SO ₂ 气体传感器比较	104
5.5 结果讨论.....	105
5.6 本章小结.....	106
第 6 章 总结与展望	108
6.1 本文主要研究结论与创新点.....	108
6.2 研究展望.....	109
参考文献	111
致 谢.....	121
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果.....	123

图目录

图 1.1	多种传感器对比监测锂离子电池组热失控.....	4
图 1.2	基于半导体气体传感监测的锂离子电池组热失控自动报警系统.....	5
图 1.3	热失控自动报警系统的预警效果.....	6
图 1.4	本文研究内容之间的关系图.....	11
图 2.1	光声光谱痕量气体传感器的检测原理示意图.....	13
图 2.2	红外热辐射聚光光源: (a) 实物图; (b) 光斑聚焦测试; (c) 测试结果	14
图 2.3	CH ₄ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₂ 和 CO 气体的红外吸收谱线图	15
图 2.4	悬臂梁示意图及其受力分析.....	17
图 2.5	悬臂梁的简谐振动分析.....	18
图 2.6	不同尺寸悬臂梁的固有振动频率.....	19
图 2.7	周期性压力荷载作用下, 不同尺寸悬臂梁的末端动态响应.....	20
图 2.8	不同尺寸悬臂梁的位移场仿真结果.....	21
图 2.9	不同尺寸悬臂梁的 von Mises 应力场仿真结果	22
图 2.10	光学微音器增强型光声光谱气体传感器结构示意图.....	23
图 2.11	光声光谱气体传感器对 CH ₄ 的频率响应分析	24
图 2.12	光声光谱气体传感器对 C ₂ H ₄ 的频率响应分析.....	24
图 2.13	光声光谱气体传感器对 C ₂ H ₂ 的频率响应分析.....	25
图 2.14	光声光谱气体传感器对 CO 的频率响应分析	25
图 2.15	光声光谱气体传感器的线性响应分析.....	26
图 2.16	不同光源电压下, 光声信号幅值与其浓度关系.....	28
图 2.17	光声光谱气体传感器的灵敏度和最低检测限受光源电压的影响分析..	29
图 2.18	不同气体温度下, 光声信号幅值与其浓度关系.....	30
图 2.19	光声光谱气体传感器的灵敏度和最低检测限受气体温度的影响分析..	31
图 2.20	不同气压下, 光声信号幅值与其浓度关系.....	32
图 2.21	光声光谱气体传感器的灵敏度和最低检测限受气压的影响分析.....	33

图 3.1	斩波器振动噪声分析.....	37
图 3.2	电脉冲调制宽谱 LED 光声光谱气体传感器的光声响应分析.....	38
图 3.3	红外热辐射光源输出的透过滤光片的实时红外光功率曲线.....	39
图 3.4	环境噪声分析.....	40
图 3.5	基于被动噪声控制增强的光声光谱气体传感测试平台示意图.....	41
图 3.6	安静环境中, 被动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析.....	42
图 3.7	100 Hz 噪声环境中, 被动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析.....	42
图 3.8	400 Hz 噪声环境中, 被动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析.....	42
图 3.9	基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感测试平台示意图.....	44
图 3.10	主动噪声控制原理示意图.....	44
图 3.11	安静环境中, 主动噪声控制增强光声光谱气体传感器光声响应分析.....	45
图 3.12	100 Hz 噪声环境中, 主动噪声控制增强光声光谱气体传感器光声响应分析.....	46
图 3.13	400 Hz 噪声环境中, 主动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析.....	46
图 3.14	基于小样本数据驱动的多元线性回归模型的训练结果及其误差分析.....	51
图 3.15	径向基函数神经网络模型结构.....	52
图 3.16	径向基函数神经网络模型训练结果及训练误差.....	53
图 4.1	锂离子电池热失控的发展过程示意图.....	60
图 4.2	锂离子电池热失控触发因素之间的联系.....	60
图 4.3	密封耐压实验罐示意图.....	61
图 4.4	锂离子电池一致性测试.....	62
图 4.5	5% SOC 锂离子电池完全热失控后产生的气体的 GC-MS 谱图.....	63
图 4.6	100% SOC 锂离子电池完全热失控后产生的气体的 GC-MS 谱图.....	64
图 4.7	锂离子电池热失控期间, DMC 发生的亲核攻击反应.....	66
图 4.8	锂离子电池热失控期间, EC 发生的亲核攻击反应.....	67

图 4.9	锂离子电池热失控期间, $C_2H_4O_2$ 的生成路径	67
图 4.10	锂离子电池热失控期间, C_2H_6O 的生成路径	67
图 4.11	$LiPF_6$ 、DMC 和 EC 的化学结构	68
图 4.12	电解液热分解实验平台	68
图 4.13	热解罐清洗步骤	69
图 4.14	电解液的热分解产气总量随热分解温度的变化曲线	70
图 4.15	1M $LiPF_6$ +EC/DMC = 1:1 v:v 电解液的差示扫描量热曲线	71
图 4.16	不同热分解温度下, 电解液在纯氦气中受热 60 分钟所释放气体的 GC-MS 谱图	72
图 4.17	CO_2 气体的生成反应路径	74
图 4.18	CO 气体的生成反应路径	75
图 4.19	锂离子电池热失控阶段划分及其各阶段发生的主要电化学反应	76
图 4.20	不同荷电状态锂离子电池热失控期间温度响应曲线及气体采样	78
图 4.21	基于光声光谱检测法的锂离子电池热失控预警测试平台示意图	82
图 4.22	光声光谱气体传感器电子控制系统的结构框图	83
图 4.23	多路模数同步采样的结构框图	84
图 4.24	电机驱动控制框图	84
图 4.25	锂离子电池热失控早期预警平台工作流程图	86
图 4.26	热失控早期预警平台对锂离子电池的热失控预警响应测试结果	87
图 4.27	锂离子电池热失控预警时间统计	88
图 5.1	气体分子的能级跃迁示意图	92
图 5.2	朗伯-比尔定律模型	93
图 5.3	SO_2 气体的紫外吸收谱	95
图 5.4	温度对 SO_2 气体的紫外吸收截面影响	96
图 5.5	微波无极紫外灯实物图	98
图 5.6	适用于 SO_2 气体检测的紫外 LED 及其光谱分布	98
图 5.7	非分散紫外吸收光谱痕量气体传感器示意图	100
图 5.8	基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器	100

图 5.9	基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO ₂ 气体传感器.....	101
图 5.10	非分散紫外吸收光谱气体传感器对 SO ₂ 气体的检测结果	102
图 5.11	非分散紫外吸收光谱气体传感器对 SO ₂ 气体的线性响应分析.....	102
图 5.12	基于 QCL 激光光源的光声光谱气体传感器.....	104
图 5.13	基于 QCL 激光光源的光声光谱气体传感器对 SO ₂ 气体的测试结果 .	104

表目录

表 1.1	基于化学测量原理的痕量气体传感器比较.....	1
表 1.2	基于光学测量原理的痕量气体检测技术比较.....	3
表 1.3	基于气体检测技术的锂离子电池热失控预警研究总结.....	7
表 1.4	SF ₆ 气体绝缘电力开关设备中痕量 SO ₂ 气体检测方法总结.....	8
表 2.1	仿真计算时采用的悬臂梁参数.....	19
表 2.2	光声光谱气体传感器对 CH ₄ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₂ 和 CO 的检测性能总结.....	27
表 3.1	被动噪声控制处理前后, 光声光谱气体传感器的检测性能比较.....	43
表 3.2	主动噪声控制处理前后, 光声光谱气体传感器的检测性能比较.....	47
表 3.3	基于小样本数据驱动的多元线性回归模型的交叉验证结果.....	51
表 3.4	径向基函数神经网络模型交叉验证结果.....	53
表 3.5	浓度反演模型的均方根误差比较.....	54
表 3.6	浓度反演模型的决定系数比较.....	55
表 3.7	浓度反演模型的 BIC 值比较.....	56
表 4.1	不同荷电状态的锂离子电池热失控产生的气体种类.....	64
表 4.2	不同热分解温度下, 电解液热分解产气定性分析结果.....	73
表 4.3	锂离子电池热失控产气与电解液热分解产气之间的比较.....	77
表 4.4	气体定量分析所采用的碎片质荷比.....	79
表 4.5	50%SOC 锂离子电池在热滥用触发热失控期间的产气分析.....	79
表 4.6	75% SOC 锂离子电池在热滥用触发热失控期间的产气分析.....	80
表 4.7	100%SOC 锂离子电池在热滥用触发热失控期间的产气分析.....	80
表 5.1	紫外光源性能参数比较.....	99
表 5.2	浓度反演交叉验证结果.....	103
表 5.3	非分散紫外吸收光谱气体传感器与光声光谱气体传感器比较分析.....	105

第1章 绪论

1.1 痕量气体检测技术综述

痕量气体检测是一项能够将气体浓度信号转换为电信号的传感检测技术。它通过将气敏材料制备而成的气体感知单元置于待测气体氛围中,经一定响应时间后,根据气敏材料物理化学性质的变化,来对待测气体各组成成分及其浓度进行定性定量检测。根据气体检测原理的不同,痕量气体检测技术主要有基于化学测量原理的气体检测技术和基于光学测量原理的气体检测技术。

1.1.1 基于化学测量原理的痕量气体检测技术

基于化学测量原理的痕量气体检测技术是一种以化学反应为基础进行气体组分及其浓度检测的方法。当气体感知单元的工作端与被测气体发生化学反应时,被测气体分子跃迁至电子激发态,使工作端电位发生变化,从而与参比端形成了电势差,然后,通过电信号检测气体感知单元工作端和参比端之间的电势差,实现被测气体浓度测量。根据气体感知单元采用的气敏材料和化学反应原理的不同,基于化学测量原理的痕量气体检测技术可简单分为电化学气体检测技术、半导体气体检测技术、固体电解质气体检测技术、催化燃烧式气体检测技术和气相色谱质谱联用技术等。表1.1对电化学气体传感器、半导体气体传感器、固体电解质气体传感器、催化燃烧式气体传感器和气相色谱质谱联用仪五种基于化学测量原理的痕量气体传感器的优缺点进行了总结。

表 1.1 基于化学测量原理的痕量气体传感器比较

Table 1.1 Comparison of trace gas sensors based on chemical sensing principles.

传感器	优点	缺点	应用举例
电化学气体 传感器 ^[1]	➤ 计量准确度高	➤ 工作温度范围窄	➤ 电化学硫化氢气体传感器
	➤ 气体选择性良好		
	➤ 检测灵敏度高	➤ 易高浓度中毒	➤ 电化学氢气传感器
	➤ 成本低廉		

续表

传感器	优点	缺点	应用举例
半导体气体 传感器 ^[2]	➤ 成本低廉	➤ 气体选择性差 ➤ 长期稳定性差 ➤ 易受环境影响	✓ SnO ₂ 陶瓷半导体气体传感器 (测可燃性气体)
	➤ 检测灵敏度高		✓ 铂栅 MOS 场效应管半导体气 体传感器(测氢气或硫化氢)
	➤ 响应速度快		
	➤ 使用寿命长		
固体电解质 气体传感器 ^[3]	➤ 气体选择性较好	➤ 响应速度慢	✓ 硫酸盐固体电解质气体传感 器(测二氧化硫)
	➤ 使用寿命较长		✓ β -Al ₂ O ₃ 固体电解质气体传感 器(测二氧化碳)
催化燃烧式 气体传感器 ^[3]	➤ 计量准确度高	➤ 气体选择性差 ➤ 只能测可燃气体 ➤ 易有机蒸汽中毒	✓ CA-2100A 型甲烷报警器
	➤ 成本低廉		✓ 液化气泄漏报警器
	➤ 响应速度快		
	➤ 使用寿命较长		
气相色谱质 谱联用仪	➤ 气体选择性极强	➤ 响应速度慢	✓ 实验室用气体分析仪
	➤ 测量气体种类多	➤ 需要消耗载气	
	➤ 计量准确度高	➤ 占地空间大, 无 法实现便携	
	➤ 使用寿命较长		

1.1.2 基于光学测量原理的痕量气体检测技术

基于光学测量原理的痕量气体检测技术主要是利用气体分子的光谱选择吸收特性,再根据气体浓度与吸收强度之间的定量关系来实现气体组分识别与浓度测量。与基于化学测量原理制备的气体传感器相比,基于光学测量原理的气体传感器由于其使用寿命更长、灵敏度更高、稳定性更好、痕量气体检测能力更强、更容易实现多组分气体同时测量和可在线测量等优势,已被医疗卫生、大气污染等工作环境复杂且要求气体痕量检测能力为 ppm (parts per million by volume, 百万分之一体积浓度,也可表示为 $\mu\text{L/L}$)水平甚至 ppb (parts per billion by volume, 百亿分之一体积浓度)水平的工程应用领域。表 1.2 对紫外吸收光谱气体检测技术、可调谐半导体激光吸收光谱气体检测技术、非分散红外吸收光谱气体检测技

术、傅里叶红外光谱气体检测技术和光声光谱气体检测技术五种常见的基于光学测量原理的痕量气体检测技术进行了比较总结。

表 1.2 基于光学测量原理的痕量气体检测技术比较

Table 1.2 Comparison of trace gas detection technologies based on optical sensing.

检测技术	优点	缺点	应用举例
紫外吸收光谱 气体检测技术 [4]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 响应速度快 ➤ 成本低廉 ➤ 气体选择性强 ➤ 长期稳定性好 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 计量准确度一般 ➤ 易高浓度中毒 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 空气中痕量臭氧检测
可调谐半导体 激光吸收光谱 气体检测技术 [5]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 响应速度快 ➤ 检测灵敏度高 ➤ 能实时在线测量 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 气体选择性差 ➤ 成本高昂 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 空气中微水测量
非分散红外吸 收光谱气体检 测技术[6]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 成本低廉 ➤ 响应速度快 ➤ 占用空间小 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 计量准确度一般 ➤ 气体选择性差 ➤ 长期稳定性差 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 机动车尾气检测
傅里叶红外光 谱气体检测技 术	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 计量准确度高 ➤ 检测灵敏度高 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 成本高昂 ➤ 体积庞大 ➤ 响应速度慢 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 实验室用傅里叶红 外光谱分析仪
光声光谱气体 检测技术[7-9]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 气体选择性强 ➤ 测量气体种类多 ➤ 计量准确度高 ➤ 长期稳定性好 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 响应速度一般 ➤ 占地空间较大 ➤ 成本高昂 ➤ 易受环境影响 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 变压器油中溶解气 体在线监测 ✓ SF₆分解产物实时 在线分析

1.2 气体检测技术在锂离子电池热失控预警中应用的国内外研究现状

德国戴姆勒公司的 S. Koch 等人采用温度传感器、气体传感器、烟雾传感器、压力传感器、距离传感器以及力学传感器对不同规格的锂离子电池模组进行了温度与针刺诱发的锂离子电池热失控监测对比实验，如图 1.1 所示为 S. Koch 设计

的多种传感器监测热失控对比实验装置, 实验发现, 无论在哪种滥用触发的锂离子电池热失控事件中, 采用气体传感器作为预警监测装置比采用温度传感器、电压传感器等都要能更早地检测到故障状态^[10]。



图 1.1 多种传感器对比监测锂离子电池组热失控^[10]

Figure 1.1 Schematic of thermal runaway monitoring based on multi-sensor method^[10].

然而, 对于基于特征气体检测的锂离子电池热失控早期预警的研究, 至于选择哪种气体作为热失控特征气体和采用什么气体检测方法来实现锂离子电池系统的热失控早期预警, 在学术界和工业界仍然存在一些争议。

在工业界, 美国的 Nexceris 公司的 Li-ion Tamer 事业部在美国能源部先进能源研究计划署(ARPA-E)先进储能设备管理与防护项目(Advanced Management and Protection of Energy Storage Devices Program, AMPED)资助下^[11], 与 Det Norske Veritas 合作, 研制了一种 SnO_2 基陶瓷半导体气体传感器, 以锂离子电池热失控早期释放的电解液蒸汽作为特征气体, 并实现了在电池热失控爆发前 3~5 分钟发出故障预警的目标^[12]。如图 1.2(a)所示为的 Li-ion Tamer 事业部提出并设计一种基于气体检测的锂离子电池组热失控自动报警系统的结构示意图, 其中, 气体检测装置采用了 SnO_2 基陶瓷半导体气体传感器, 检测对象为锂离子电池热失控早期释放的电解液蒸汽, 如碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)。

如图 1.2(b)所示为基于 SnO_2 基陶瓷半导体气体传感器的锂离子电池热失控预警平台测试结果, 其中, Test 1 为采用了气体传感器预警技术的实验组, 当传感器触发后, 对锂离子电池采取紧急安全管理措施, Test 2 为空白组。从图中的

温度曲线可以看出,在锂离子电池热失控爆发,气体传感器检测到了集装箱内电池释放的故障特征气体,然后,通过采取安全管理措施,有效避免了电池热失控的爆发^[12-17]。

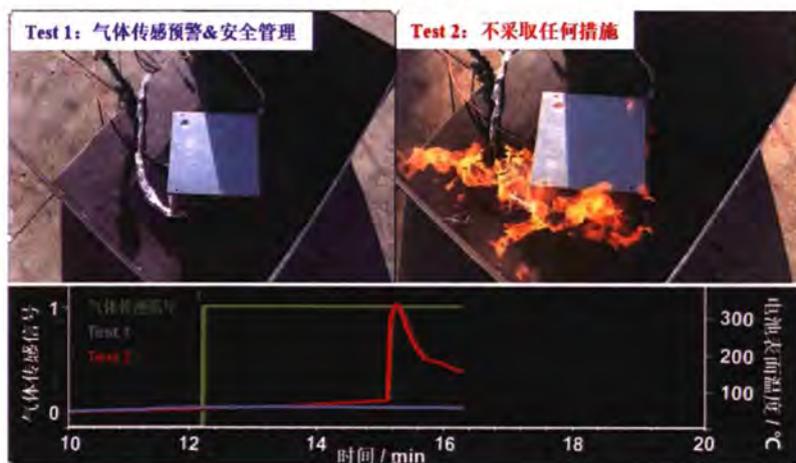
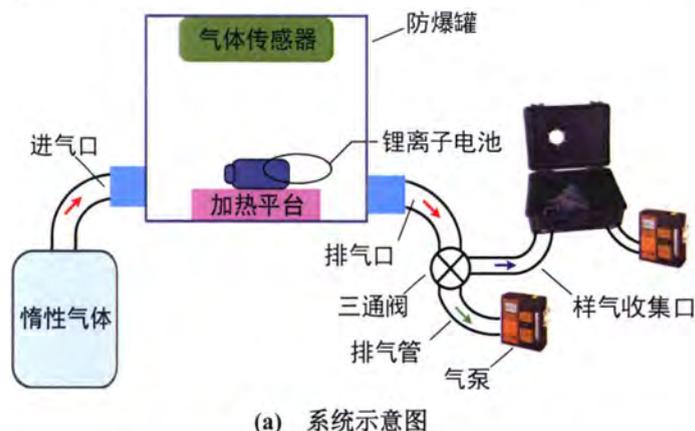
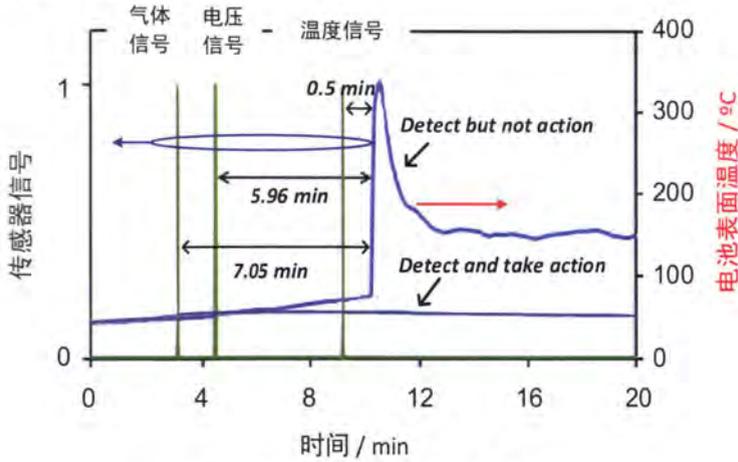


图 1.2 基于半导体气体传感监测的锂离子电池组热失控自动报警系统

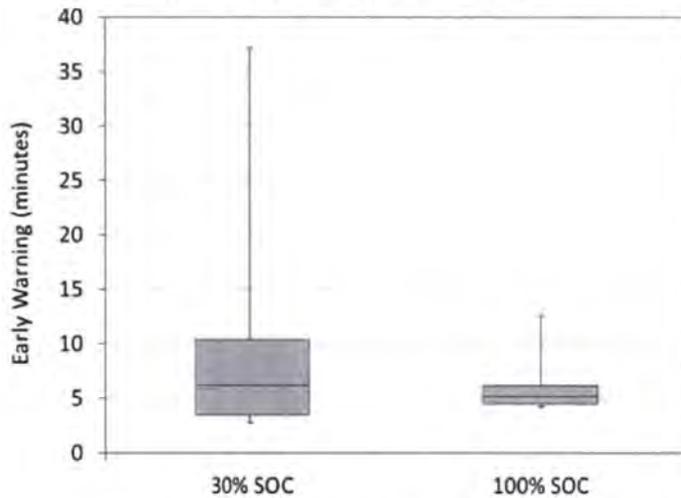
Figure 1.2 Schematic of thermal runaway monitoring based on semiconductor gas sensor.

此外,为了验证基于 SnO_2 基陶瓷半导体气体传感器的锂离子电池热失控预警平台的有效性和可靠性,S.L.Cummings 等在同一个测试平台内放置了 SnO_2 基陶瓷半导体气体传感器、温度传感器和电压传感器三种传感器,并对这三种传感器的预警效果进行了比较,结果如图 1.3 所示。从图中可以看出采用气体监测技术能够在热失控爆发前 7 分钟左右实现预警,比采用电压检测技术提前了 2 分钟,比采用温度检测技术提前了 6 分钟,并经过多次实验后发现对于 30% 荷电状

态和 100%荷电状态的锂离子电池，热失控自动报警系统都能在电池热失控前 5 分钟左右实现预警^[12,13]。



(a) 不同传感器热失控预警效果比较



(b) 多次实验后统计结果

图 1.3 热失控自动报警系统的预警效果^[12,13]

Figure 1.3 Comparison of thermal runaway monitoring results^[12,13].

在国内工业界，中国的烟台创为新能源科技有限公司则以 CO 和 CH₄ 作为热失控特征气体，详细地设计并搭建了一套针对锂离子电池储能电站的早期多级预警系统，但对于早期预警效果的研究并未公开报道^[18]。

在学术界，南京工业大学的王志荣公开了一项发明专利，以 H₂ 和 CO 为特征气体，通过采用费加罗气体传感器 TGS822TF 对锂离子电池热失控早期释放的

H₂ 和 CO 气体进行实时监测,当检测到被测空间内的 CO 和 H₂ 气体浓度超过 120 ppm 时,热失控预警平台就发出警报^[19]。郑州大学的金阳则以 H₂、CO 和 CO₂ 作为特征气体^[20,21],密歇根大学的 T. Cai 采用非分散红外光谱气体传感器,以 CO₂ 作为特征气体,该方法在锂离子电池热失控第一次产气后可以实现预警^[22]。

在政策法规上,2018 年,联合国在 ECE/TRANS/132 法规的基础上新增了第 20 号全球技术法规^[23],2020 年,中华人民共和国国家工业和信息化部发布了一项强制性国家标准 GB 38031-2020^[24],均要求了锂离子电池应用系统必须采取安全管理措施,且要求在锂离子电池发生热失控前至少 5 分钟发出预警指示。

表 1.3 对目前国内外已公开报道的基于气体检测技术的锂离子电池热失控预警研究成果进行了归纳总结。

表 1.3 基于气体检测技术的锂离子电池热失控预警研究总结

Table 1.3 Summary of research on the early-warning of lithium ion batteries' thermal runaway based on gas detection technology.

文献来源	传感器类型	特征气体	热失控预警效果
Li-ion Tamer ^[12,13]	SnO ₂ 基陶瓷半导体气体传感器	DEC、DMC 等 电解液蒸汽	热失控爆发前 5 分钟左右发布 预警信号
烟台创为新能源 科技有限公司 ^[18]	未提及	CO	进行了锂离子电池热失控早期 预警系统与消防设施联动设计, 系统已实现商业应用
王志荣 ^[19]	费加罗气体传感器 TGS822TF	H ₂ 、CO	当传感器检测到 CO 和 H ₂ 气体 浓度超过 120 ppm 时发出警报
金阳 ^[20,21]	未提及	H ₂ 、CO 和 CO ₂	未提及
T. Cai ^[22]	非分散红外光谱 气体传感器	CO ₂	在锂离子电池热失控第一次产 气时就可以实现预警
联合国法规 ^[23]	未推荐	未推荐	建议在热失控前发出预警指示
中国国家标准 ^[24]	未推荐	未推荐	强制要求在锂离子电池热失控 前至少 5 分钟发出预警指示

1.3 气体检测技术在 SF₆ 开关设备 SO₂ 检测中应用的国内外研究现状

绝缘放电和局部过热是 SF₆ 气体绝缘电力开关设备所面临的主要故障类型，其中绝缘放电故障类型主要包括电弧放电、火花放电以及电晕放电。根据文献^[25]对 SF₆ 气体绝缘介质在不同故障类型下的产气规律总结，当电力开关设备面临电弧放电、火花放电、电晕放电和局部过热故障时，SF₆ 气体均会分解产生大量的氟化亚硫酸(SOF₂)和氟化硫酸(SO₂F₂)气体。然而，由于电力开关设备在充入绝缘介质时不可避免的会掺杂少量的氧气和水分，而且 SOF₂ 气体很不稳定，在绝缘介质的放电和受热过程中极易发生水解形成 SO₂。因此，在电力开关设备的故障诊断技术研究中，通常以 SO₂F₂ 和 SO₂ 气体作为故障特征，来通过实时监测 SF₆ 绝缘介质中的 SO₂F₂ 和 SO₂ 气体含量来评估电力开关设备的工作状态。

通过文献调研，表 1.4 归纳总结了电化学气体传感技术、半导体气体传感技术、光声光谱气体传感技术、紫外荧光光谱气体传感技术和紫外吸收光谱气体传感技术这五种常用于 SF₆ 中痕量 SO₂ 的检测技术。

表 1.4 SF₆ 气体绝缘电力开关设备中痕量 SO₂ 气体检测方法总结

Table 1.4 Summary of SO₂ gas detection methods in SF₆ gas insulated power switchgear.

传感器类型	文献来源	传感器具体参数	检测效果
电化学气体传感器	C. Ma ^[26]	➤ 采用钙钛矿型正交铁氧体	5 ppb (1σ)
		La _x Sm _{1-x} FeO ₃ 作为气敏材料	
半导体气体传感器	S. Peng ^[27]	➤ NASICON 型气体传感器	未提及
	H. Liu ^[28]	➤ 采用水热合成法制备的 ZnO 基纳米颗粒作为气敏材料	
光声光谱气体传感器	J. Luo ^[29]	➤ 采用 NiO 修饰的 ZnO 纳米颗粒作为气敏材料	8.28 ppm (1σ)
		➤ 红外热辐射光源	
	X. Yin ^[30]	➤ 非共振光声池	74 ppb (1σ)
➤ 紫外二极管泵浦固态激光器			
		➤ 差分光声池	
		➤ 驻极体电容式微音器	

续表

传感器类型	文献来源	传感器具体参数	检测效果
光声光谱气体传感器	X. Yin ^[31]	➤ 紫外量子级联激光器	2.45 ppb (1 σ)
		➤ 差分光声池	
		➤ 驻极体电容式微音器	
	T. Lin ^[32]	➤ 宽谱红外热辐射光源	
➤ 驻极体微音器			
紫外吸收光谱气体传感器	X.T. Lou ^[33]	➤ 相关光谱	0.4 ppm (1 σ)
		➤ 紫外 LED	
		➤ 吸收池光程长为 19 cm	
		➤ 高速硅光电探测器	
	L. Wang ^[34]	➤ 差分吸收光谱	17 ppb (1 σ)
		➤ 高压氙灯	
		➤ 吸收池光程长为 40 cm	
	王先培 ^[35,36]	➤ 光谱仪	1 ppm (1 σ)
		➤ 紫外吸收光谱	
		➤ 氙灯	
Y. Zhang ^[37]	➤ 吸收池光程长为 1 m	12 ppb (1 σ)	
	➤ 光谱仪		
	➤ 差分吸收光谱		
	➤ 氙灯		
紫外荧光光谱气体传感器	张晓星 ^[38]	➤ 吸收池光程长为 50 cm	1.1 ppm (1 σ)
		➤ 光谱仪	
		➤ 深紫外氙灯	
		➤ 光学滤光片	
		➤ 吸收池光程长为 0.2 m	
		➤ 光子计数探头	
		➤ 光电倍增管	

1.4 本文的研究内容及结构安排

痕量气体检测是大气环境监测、医疗健康检测、电力设备故障诊断以及能源系统安全预警等领域的一项重要技术。本文围绕电力设备故障诊断与锂离子电池

热失控预警,针对光声光谱气体传感器和紫外吸收光谱气体传感器这两种常见的基于光学测量原理的痕量气体检测技术进行了理论与实验研究。

本文研究内容主要包括以下几点:

(1) 基于悬臂梁型光学微音器和宽谱红外光源的光声光谱多组分痕量气体检测技术研究

采用红外热辐射光源、光学滤光片和悬臂梁增强型光学微音器研制了一种中红外宽谱光源光学微音器增强型光声光谱气体传感器。为了提高中红外光源进入光声池的红外光功率以及光束的平行度,降低因红外光束与光声池壁、窗片和微音器碰撞吸收产生的背景噪声,设计一种具有特殊抛物面结构的聚光罩对红外光源进行平行聚光。为了提高光声光谱气体传感器的检测灵敏度,采用由硅微悬臂梁和迈克尔逊干涉仪组成的光学微音器作为气体光声效应的检测器。以 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 四种气体作为测试对象,对研制的光声光谱气体传感器进行标定测试。

(2) 光声光谱气体传感器背景噪声控制技术研究

信噪比通常被用来评价光声光谱气体传感器检测微弱信号能力,传感器的信噪比越大,其痕量气体检测能力越强。当光声光谱气体传感器在工业现场应用时,与光声光谱气体传感器光声信号的特征频段同等的背景噪声水平会极大地提升,传感器的痕量气体检测能力也会远低于预期。因此,为了降低工业应用时光声光谱气体传感器的背景噪声,采用主动噪声控制技术对光声光谱气体传感器的检测能力进行增强处理,提高光声光谱气体传感器在嘈杂环境中的痕量气体检测能力。

(3) 基于光声光谱气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警研究

热失控早期预警是锂离子电池系统消防管理研究的一项重要内容^[18,39]。针对基于光声光谱气体检测方法的锂离子电池热失控早期预警技术研究而言,待解决的关键问题有: 1. 如何选择电池热失控特征气体? 2. 电池热失控预警判据是什么? 3. 光声光谱气体传感器应用于锂离子电池热失控早期预警时是否确实有效且稳定可靠? 因此,为了采用光声光谱气体检测技术来实现锂离子电池热失控预警,首先,采用气相色谱-质谱联用技术深入分析锂离子电池热失控产气行为和电解液热分解产气规律,建立两者联系,从而根据电池所采用的电解液体系类型

可以快速确定哪些气体成分可作为锂离子电池热失控早期特征。然后，对锂离子电池热失控过程发生的产气现象进行全周期观测，确定热失控早期特征气体的浓度响应阈值，建立热失控预警判据。最后，搭建基于光声光谱气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警测试平台，并对其进行实验测试，以验证该预警方案的有效性和可靠性。

(4) 基于长寿命微波无极紫外灯的紫外吸收光谱 SO₂ 气体检测技术研究

针对现有的应用于 SF₆ 气体绝缘开关设备故障诊断的 SO₂ 气体传感器研究，研究者们大都聚焦在如何提高痕量气体检测能力这一指标上，为了尽可能地提高这一指标，大多采用了昂贵的激光器和检测器。然而，在工程应用中，通常需要综合考虑气体传感器的痕量气体检测能力、开发成本、后期维护是否简便等因素，因此，本文将采用与 SO₂ 气体的紫外吸收光谱具有良好匹配的微波无极紫外灯和光电二极管作为核心元件，搭建一种具有 ppm 级痕量气体检测能力且预期使用寿命可达 80000 小时的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器。然后，以 SF₆/SO₂ 标准气体为测试对象，对搭建的紫外吸收光谱气体传感器进行标定。最后，在同样的工况下，与其他形式的 SO₂ 气体传感器进行综合比较，分析基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器在未来工程应用中的优势。

本文主要研究内容之间的关系如图 1.4 所示。

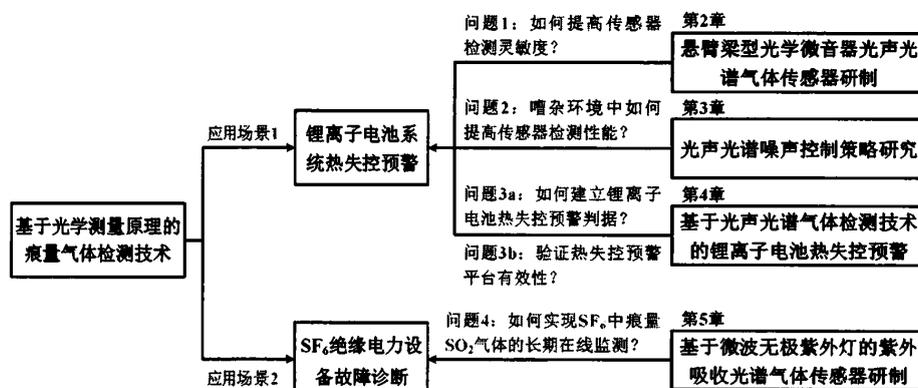


图 1.4 本文研究内容脉络图

Figure 1.4 Diagram of the relationship between the research contents in this paper.

第2章 基于悬臂梁型光学微音器的光声光谱气体检测技术研究

光声光谱气体传感器是一种利用气体光声效应来实现多组分痕量气体检测的装置,由于其具有气体检测灵敏度高、检测极限低和长期稳定性好等优点,被广泛应用在了电力设备故障监测、工业气体泄漏监测和大气环境监测等需要进行痕量气体监测的工业生产生活领域^[40]。比如,根据国家标准《变压器油中溶解气体分析和判断导则 GB/T 7252-2001》^[41]规定的充油式变压器的故障特征气体包括 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 等。比如当变压器绝缘油中溶解的乙炔浓度超过 1 ppm 时,光声光谱痕量气体传感器就必须播送故障预警信息。因此,为了提高光声光谱气体传感器的痕量浓度气体检测能力和多组分气体检测能力,本章将从光声光谱气体检测技术的工作原理以及关键模块选择分析出发,选择悬臂梁型光学微音器和宽谱红外热辐射聚光光源,研制一种基于中红外宽谱光源和光学微音器的光声光谱痕量气体传感器。然后,以 N_2 为基底气体, CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 四种标准气体(分别用 CH_4/N_2 、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ 和 CO/N_2 表示)为测试对象,对传感器的检测灵敏度和痕量气体检测能力进行标定。

2.1 光声光谱气体检测技术的工作机理与关键模块分析

2.1.1 光声光谱气体检测技术的工作机理

气体光声效应的激发是一个复杂的光、热、声有机结合的能量转换过程。如图 2.1 所示为光声光谱气体检测技术的工作原理示意图。从光源产生的红外光束进入光声池至光声信号被采集处理,光声光谱气体传感器需要经过气体吸收红外光束、分子跃迁碰撞产生热、气体周期性膨胀激发声、微音器声压感应四个过程^[7,42,43]。当被测气体吸收调制后的红外光束后,气体分子间的平动动能发生周期性的变化,促使光声池内气体的温度也发生周期性波动,根据气体热力学定律,周期性的温度变化将产生具有相同周期的压力波信号,微音器随即将感知到的压力波信号转换成电压信号^[44-46]。最后,根据气体光声效应激发的电压信号幅值与气体浓度之间的线性关系,来反演被测混合气体中各目标气体的实际浓度。

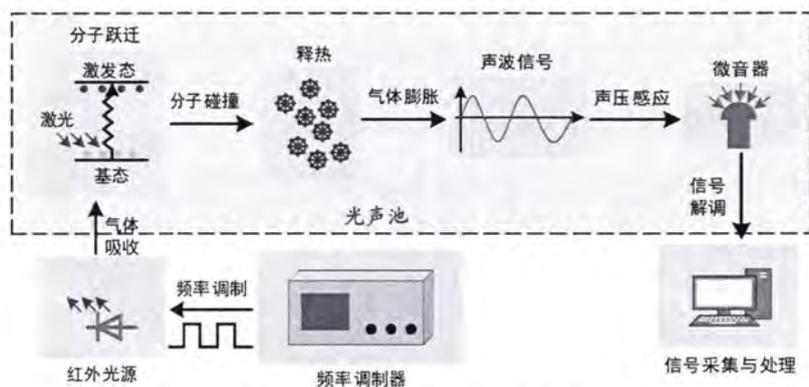


图 2.1 光声光谱痕量气体传感器的检测原理示意图

Figure 2.1 Schematic diagram of detection principle of photoacoustic spectrometer.

气体吸收调制的红外光能量后产生的光声信号强度与其浓度之间的关系可表示为^[47-49]:

$$PAS = S \cdot C_{gas} \cdot \alpha \cdot P_s \cdot C_{cell} \quad (2.1)$$

其中, PAS 表示气体激发产生的光声信号强度, S 表示微音器的光电转换效率, C_{gas} 表示光声池内混合气体中被测目标气体的浓度, α 表示被测目标气体的红外吸收截面, P_s 表示入射光声池内的红外光功率, C_{cell} 表示光声池常数, 它与光声池的体积、品质因数、调制角频率等因素相关, 但与被测目标气体的气体吸收系数和入射光声池的光功率无关。

2.1.2 光声光谱痕量气体传感器的关键模块分析与选择

光声光谱痕量气体传感器主要由红外光源、光学滤光片、机械斩波器、光声池和微音器组成。根据光声光谱气体检测技术的工作机理可知, 光声光谱气体传感器的气体感知能力取决于其红外光源的稳定性、红外光束的相干度、光声池的结构和微音器对声压的敏感度^[50]。

1. 红外光源

在光声光谱痕量气体传感器中, 红外光源的性能至关重要, 会直接影响到传感器对目标被测气体组分的检测灵敏度和痕量浓度检测能力。根据激发气体光声效应所采用的光源进行分类, 光声光谱气体检测系统可以分别为激光光声光谱气

体传感器和红外热辐射光声光谱气体传感器。其中，激光光声光谱气体传感器采用了单色性更好和光功率密度更高的激光光源作为光声效应的激励光源，这极大地提高了气体传感器的检测灵敏度和痕量浓度检测能力。然而，由于激光光源波长覆盖范围的局限性，使得激光光声光谱气体传感器仅适用于对超痕量气体检测有需求且只需要进行单组分气体检测的工业生产场合，如乙烯生产过程中气体泄漏检测。而红外热辐射光声光谱传感器的痕量检测能力虽然略逊色于激光光声光谱气体传感器，但由于红外热辐射光源输出的光谱范围更广、可检测气体种类多、结构简单和造价较为低廉^[51-54]，并且对于一些应用场合来说，比如基于特征气体检测的锂离子电池热失控早期预警系统，具有 ppm 级、亚 ppm 级痕量气体检测能力的红外热辐射光声光谱传感器已经能够满足要求。

在传统的红外热辐射光源光声光谱气体传感器中，红外热辐射光源为点光源，因此，在传感器的光源系统中实际只利用到了光源极小部分的辐射立体角，而损失了大部分辐射能量。这不仅降低了进入光声池中的光功率，而且由于点光源辐射产生的红外光束在透过光学窗片进入光声池时，部分光束是非平行入射的，因此，会与光声池壁、窗片和微音器直接作用，产生很强的背景噪声。为此，针对传统的红外热辐射光源，本文设计了一种聚光罩结构，通过利用特殊设计的抛物面结构对红外热辐射光源产生的光束进行修正，使得红外热辐射光源产生的光束更多、更平行地入射光声池中，从而降低光声光谱气体传感器的背景噪声，便于从传感器的测量信号中提取出实际的气体光声信号，从而提高传感器的检测灵敏度。如图 2.2(a)所示为本文采用的具有聚光结构的红外热辐射光源实物图。如图 2.2(b)和(c)为该光源的光斑聚焦测试结果。

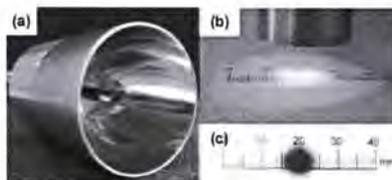


图 2.2 红外热辐射聚光光源：(a) 实物图；(b) 光斑聚焦测试；(c) 测试结果

Figure 2.2 Infrared radiation spotlight source: (a) Actual picture; (b) Experiment of optical beam focusing; (c) Result of the beam focusing experiment.

2. 光学滤光片

光学滤光片是将红外热辐射光源的宽谱辐射转化为特定波长窄带红外光的关键元件,能有效提高入射光声池的红外光束的相干度。在光声光谱气体传感器中,通常根据光源的红外辐射谱和滤光片的透过特性对气体吸收谱进行综合分析,来确定合适的滤光片,从而使目标气体吸收更多的激发光,以利于光声信号的提高,并限制激发光被其他气体吸收以免产生无法去除的交叉干扰。如图 2.3 所示为 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 四种气体的红外吸收谱。

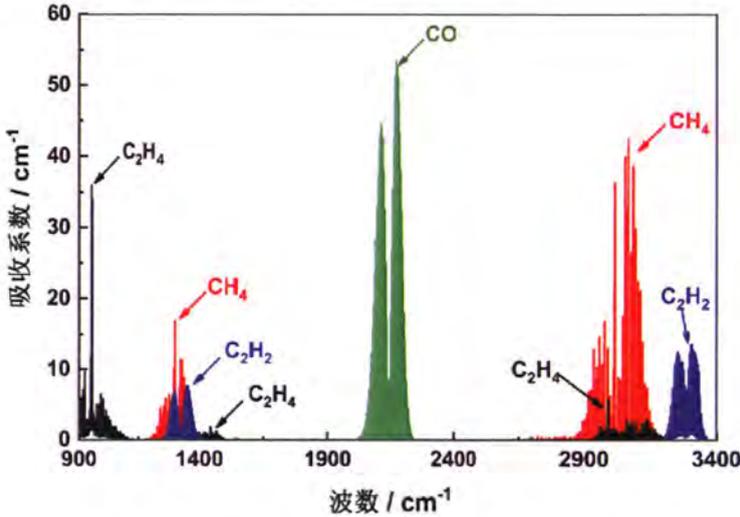


图 2.3 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 气体的红外吸收谱线图

Figure 2.3 Infrared absorption spectrum of CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , and CO gases.

根据图 2.3 所示红外吸收谱图的分析,本文将采用中心波长分别为 3317 nm、3357 nm、3040 nm 和 4665 nm 的中红外光学滤光片来对 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 气体进行检测。

3. 光声池

光声池作为光声模块的最核心部分,关系整个光声光谱传感器的检测性能^[46]。假设进入光声池的光功率为 P_{in} , 离开光声池的红外光束的辐射功率为 P_{out} 。根据 Lambert-Beer 定律和气体动力学理论,红外热辐射光源激励产生的红外光束经过机械斩波器调制后,被目标气体吸收的光功率和能量分别为

$$\Delta P = P_{in} - P_{out} = P_{in} (1 - e^{-C_{gas} \alpha L_c}) \approx P_{in} C_{gas} \alpha L_c \quad (2.2)$$

$$\Delta E = \frac{\Delta P}{2f_m} = \frac{3}{2} Nk_b \Delta T \quad (2.3)$$

其中, ΔP 为被测气体吸收的红外光束的辐射功率, C_{gas} 为被测气体的浓度, α 为气体的吸收系数, L_c 为光声池长度, 也即光声池内气体的吸收路径长度, ΔE 为待测气体在每个脉冲期间吸收的能量, f_m 为机械斩波器的转动频率, 占空比为50%, N 为气体分子数, k_b 为 Boltzmann 常数, ΔT 为气体吸收红外光束后的温升。

根据气体热力学定律, 周期性温度变化将产生具有相同周期的压力波。因此, 对于半径为 R_c 、长度为 L_c 的圆柱形光声池, 光声池内的气压变化 Δp 与气体温升 ΔT 之间的关系可以表示为

$$\Delta p = \frac{N}{V} k_b \Delta T \quad (2.4)$$

将式(2.2)和式(2.3)代入式(2.4), 可得^[55]

$$\Delta p = \frac{P_m C_{gas} \alpha}{3\pi R_c^2 f_m} \quad (2.5)$$

由式(2.5)可知, 光声池内气压变化与长度无关, 但与半径的平方成反比。这也意味着, 光声池的半径越小, 光声池内气压变化越大。然而, 光声池半径小于入射光束半径时, 一方面会降低光声池的入射光功率, 另一方面, 增加光声池壁对红外光束的吸收, 不仅减弱了气体的光声效应强度, 而且增强了光声光谱传感器的背景噪声。因此, 本文设计的圆柱形光声池半径为2 mm, 长为95 mm。

4. 微音器

微音器是通过拾取并将光声池内气体光声效应产生的微弱声信号转换为电信号的换能器件。根据能量转换原理有驻极体微音器、石英音叉微音器、悬臂梁光学微音器等几种。当微音器应用于光声光谱气体传感器时, 除了需要考量其声灵敏度、频率响应和信噪比等定量评价指标外, 还要特别注意其与光声池的配合, 既要考虑驱动膜片振动所造成的声损耗, 也要顾及膜片吸收光辐射产生的噪声。

2.2 悬臂梁光学微音器理论分析

2.2.1 悬臂梁的静力学分析

悬臂梁型光学微音器中, 悬臂梁作为弹性元件, 可以将光声池内被测气体吸

收红外光束后产生的压力波转化为悬臂梁的偏转位移,再配合激光干涉技术与信号调制技术,即可将悬臂梁的偏转位移转换为仪表可读的电信号。如图 2.4 所示为悬臂梁的几何结构及其受压力荷载后的形变示意图。

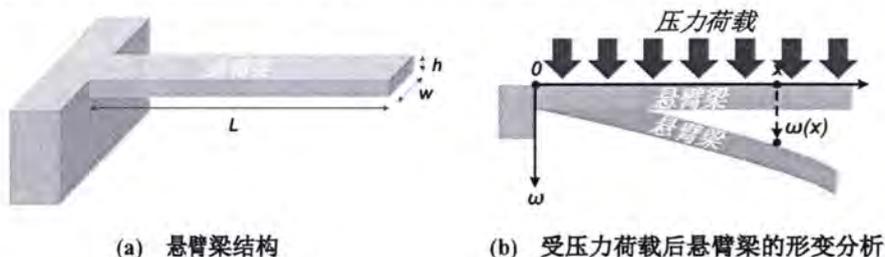


图 2.4 悬臂梁示意图及其受力分析

Figure 2.4 Schematic diagram of the cantilever and its force analysis.

根据 Hooke 定律,当光声池内气体吸收红外光束能量后产生的压力波 Δp 均匀施加在悬臂梁上时,悬臂梁 x 位置处的偏转位移 $\omega(x)$ 为^[50,56,57]

$$\omega(x) = \frac{x^2(6L^2 - 4Lx + x^2)w\Delta p}{24E_y I} \quad (2.6)$$

其中, E_y 为悬臂梁的杨氏模量, I 为悬臂梁的截面惯性矩,对于截面为矩形的悬臂梁 $I = wh^3/12$, w 、 h 和 L 分别为悬臂梁的宽度、厚度和长度。

因此,悬臂梁末端位置的偏转位移 ω_{\max} 为

$$\omega_{\max} = \omega(x)|_{x=L} = \frac{3L^4 \Delta p}{2E_y h^3} \quad (2.7)$$

由于光声池内气体产生的压力波二维分布在悬臂梁上,因此,作为表征悬臂梁的响应灵敏度的弹簧常数 k 可表示为

$$k = \frac{F}{\omega_{\max}} = \frac{Lw\Delta p}{\omega_{\max}} = \frac{2}{3}E_y w \left(\frac{h}{L}\right)^3 \quad (2.8)$$

其中, F 为光声池内气体膨胀后施加在悬臂梁上的力, $F = Lw\Delta p$ 。

式(2.7)和式(2.8)说明,说明具有较高长厚比的悬臂梁,其末端位置的偏转位移更大、弹簧常数更小,对压力载荷更敏感。

2.2.2 悬臂梁的动态响应分析

在光声光谱气体传感器中,光源发射的红外光束被斩波器处理成具有一定频率的光波,当光声池中目标气体吸收光源能量后,产生周期性变化的压力波,使得悬臂梁发生形变,悬臂梁的偏转位移发生周期性变化。根据牛顿第二定律和 Hook 定律,可以将悬臂梁的振动视作弹簧振子的简谐振动,如图 2.5 所示为弹簧振子的简谐振动分析示意图。

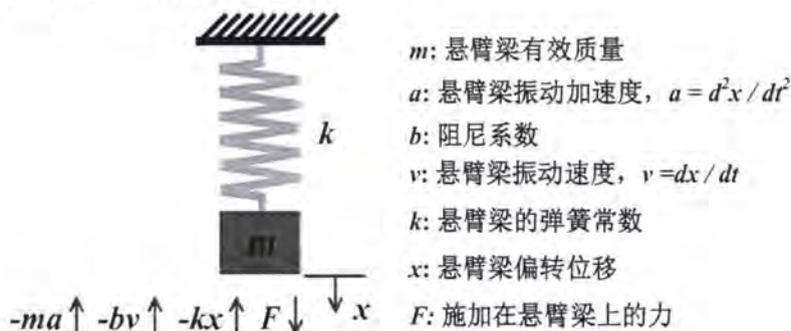


图 2.5 悬臂梁的简谐振动分析

Figure 2.5 Simple harmonic vibration analysis of the cantilever.

此外,当悬臂梁静置时,其初始偏转位移和振动速度为零,因此,根据牛顿第二定律悬臂梁的振动方程可表示为

$$\begin{cases} m \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + kx = F(t) \\ x|_{t=0} = 0 \\ \frac{dx}{dt}|_{t=0} = 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

解之得,当悬臂梁受到光声池内周期变化的压力时,其末端偏转位移为

$$x(t) = A(1 - e^{-t/\tau}) \sin(\omega t + \phi) \quad (2.10)$$

其中, A 为悬臂梁末端的偏转位移幅值,可表示为

$$A(\omega) = \frac{F}{\sqrt{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + b^2 \omega^2}} \quad (2.11)$$

其中, m 为悬臂梁有效质量,利用能量守恒定律和瑞利-里兹方法可计算得出悬臂梁的有效质量为 $m \approx 0.25 \rho w h L^{[50]}$, 式中 ρ 为悬臂梁的密度; b 为阻尼系数,

临界阻尼系数为 $b_0=2\sqrt{mk}$ ，当 $b > b_0$ 时，悬臂梁过阻尼振荡，当 $b = b_0$ 时，悬臂梁临界阻尼振荡，当 $b < b_0$ 时，悬臂梁欠阻尼振荡； τ 为时间常数， $\tau=2m/b$ ； ω 为悬臂梁的振动角频率，悬臂梁的固有振动角频率为 $\omega_0=\sqrt{k/m}$ 。

因此，悬臂梁的固有振动频率为

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{h}{\pi L^2} \sqrt{\frac{2E_y}{3\rho}} \quad (2.12)$$

当采用表 2.1 所示的悬臂梁相关参数时，不同尺寸悬臂梁的固有振动频率仿真结果如图 2.6 所示。

表 2.1 仿真计算时采用的悬臂梁参数

Table 2.1 Parameters of the cantilever used in the simulation.

参数	悬臂梁材料	杨氏模量 E_y	泊松比 μ	密度 ρ	阻尼系数 b
数值	<100>晶向硅	190 GPa	0.28	2.329 g/cm ³	3.41e-7 kg/s

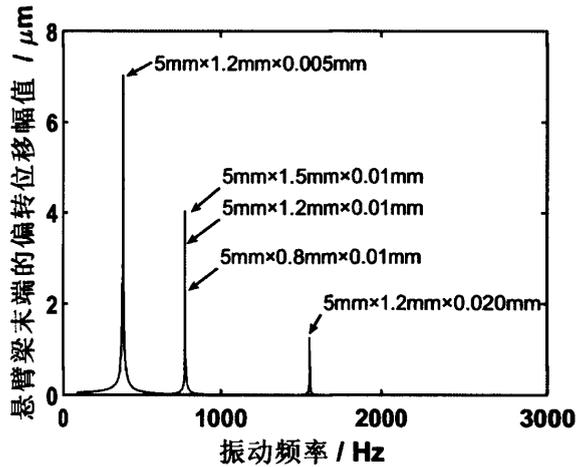
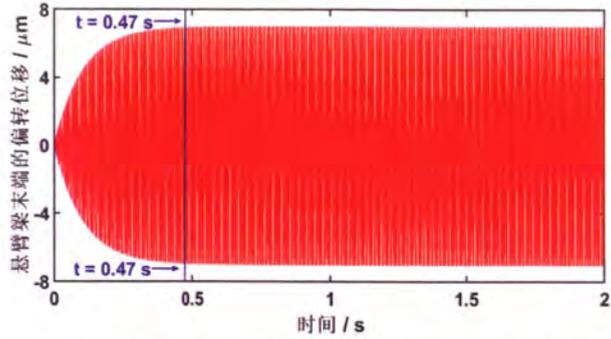


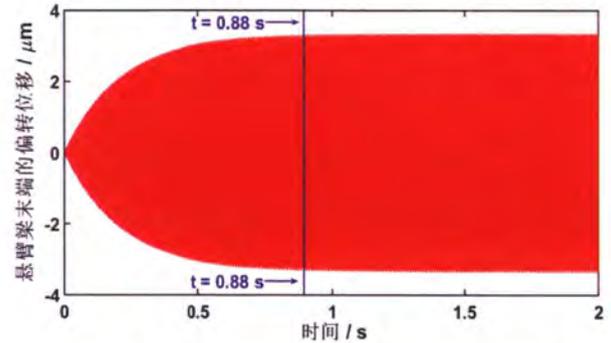
图 2.6 不同尺寸悬臂梁的固有振动频率

Figure 2.6 Natural frequency of cantilever with different sizes.

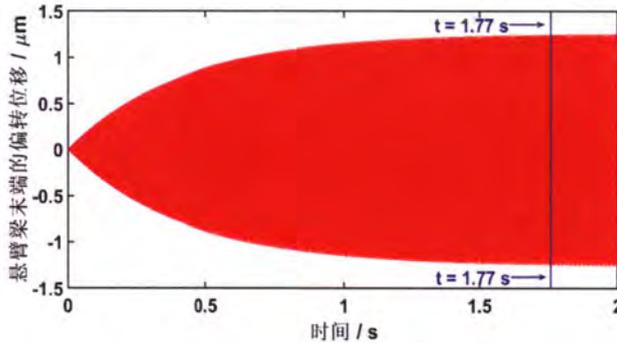
当光声池内目标气体吸收经机械斩波器调制的红外光束后会产生与光束频率相同的周期性压力波，并以荷载形式施加悬臂梁上，使其偏转。如图 2.7 所示为在幅值为 1 mPa 的周期性压力荷载作用下，悬臂梁末端的动态响应过程。



(a) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.005\text{mm}$ ，长厚比为 1000



(b) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.010\text{mm}$ ，长厚比为 500



(c) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.020\text{mm}$ ，长厚比为 250

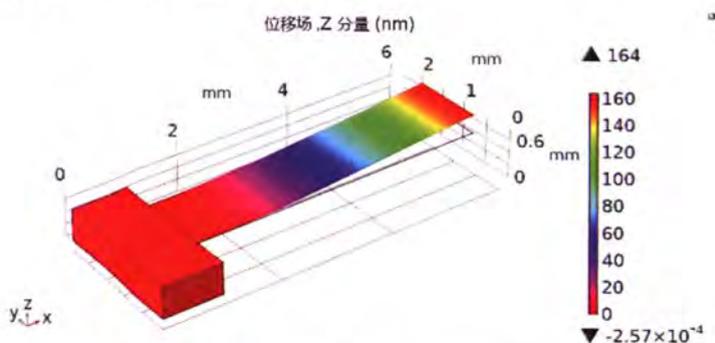
图 2.7 周期性压力荷载作用下，不同尺寸悬臂梁的末端动态响应

Figure 2.7 Dynamic response of cantilever with different sizes under periodic load.

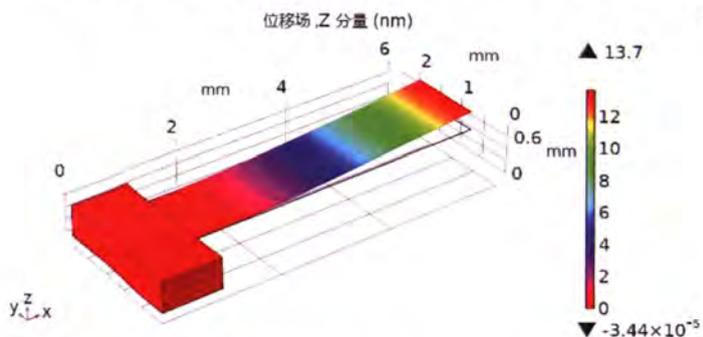
图 2.6 和图 2.7 的仿真计算结果说明悬臂梁的长厚比越大，其固有振动频率更低，在动态响应过程中，越容易达到稳态，偏转位移幅值也更大，传感器的灵敏度也更高。然而，在悬臂梁设计过程中，厚度越薄，加工难度更大，可承受的应力强度更低，悬臂梁越脆弱。

3. 悬臂梁的应力分析

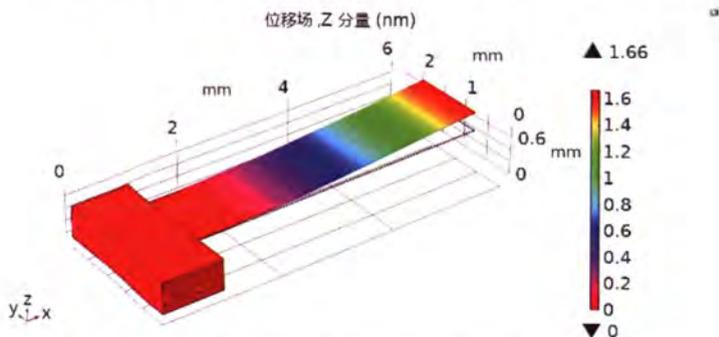
以 C_2H_4 气体为例。通过 HITRAN 仿真^[58]，当气压设置为 1 atm，温度设置为 298 K 时， C_2H_4 在红外光束波长为 3357 nm 时的吸收系数约为 1.04 cm^{-1} 。当进入光声池的光功率为 30 mW， C_2H_4 浓度为 1 ppm，光声池半径为 2 mm，机械斩波器的调制频率为 30 Hz 时，采用 COMSOL 对不同尺寸的悬臂梁进行位移场和 von Mises 应力场仿真，结果如图 2.8 所示。



(a) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.005\text{mm}$ ，长厚比为 1000



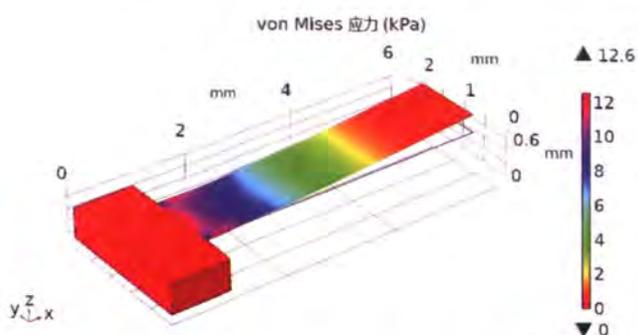
(b) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.010\text{mm}$ ，长厚比为 500



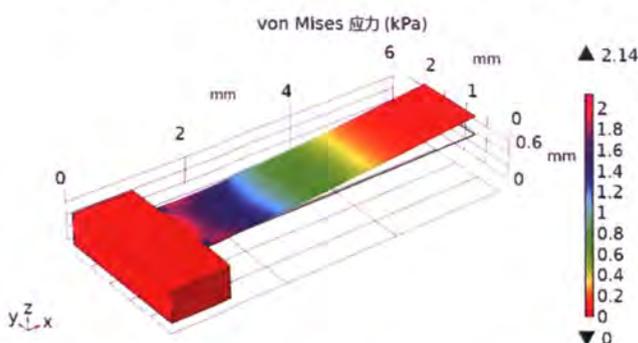
(c) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.020\text{mm}$ ，长厚比为 250

图 2.8 不同尺寸悬臂梁的位移场仿真结果

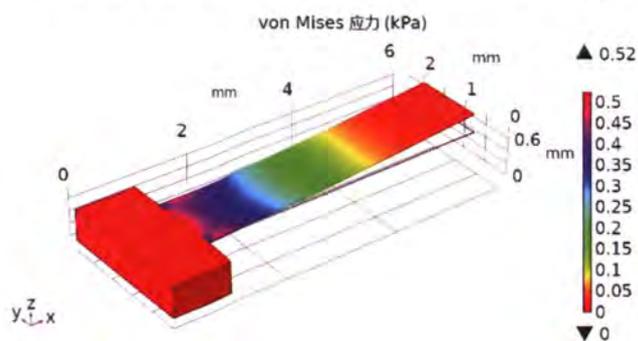
Figure 2.8 Displacement of cantilever, simulated by COMSOL.



(a) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.005\text{mm}$ ，长厚比为 1000



(b) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.010\text{mm}$ ，长厚比为 500



(c) 悬臂梁尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.020\text{mm}$ ，长厚比为 250

图 2.9 不同尺寸悬臂梁的 von Mises 应力场仿真结果

Figure 2.9 von Mises stress of cantilever, simulated by COMSOL.

从图 2.8 和图 2.9 可以看出，随着悬臂梁的长厚比增大，其最大位移量增大，但同时悬臂梁的 von Mises 应力也随之增大，最大应力在悬臂与梁的连接处，这也说明长厚比越大的悬臂梁更脆弱。

综上所述，同时为了避免微音器尺寸过大影响光声池内声场的分布，本文采用尺寸为 $5\text{mm} \times 1.2\text{mm} \times 0.01\text{mm}$ 的<100>晶向硅材料悬臂梁来作为微音器的

压力信号感知单元是极其合理且合适的。当进入光声池的红外光功率为 30 mW 时，悬臂梁的最大 von Mises 应力为 2.14 kPa，满足其许用应力要求。

2.3 光声光谱气体传感器研制与测试

2.3.1 光声光谱气体传感器

如图 2.10 所示为基于红外热辐射聚光光源和悬臂梁光学微音器的光声光谱气体传感器示意图。该传感器主要由红外热辐射光源系统和光声光谱检测单元组成，其中，红外热辐射光源系统由红外热辐射聚光光源、滤光片和机械斩波器组成。光声光谱检测单元主要由气体交换控制单元、基于硅微悬臂传感器技术和激光干涉仪制备的光学微音器、光声频谱 FFT 解调单元和内壁镀金的光声池组成。

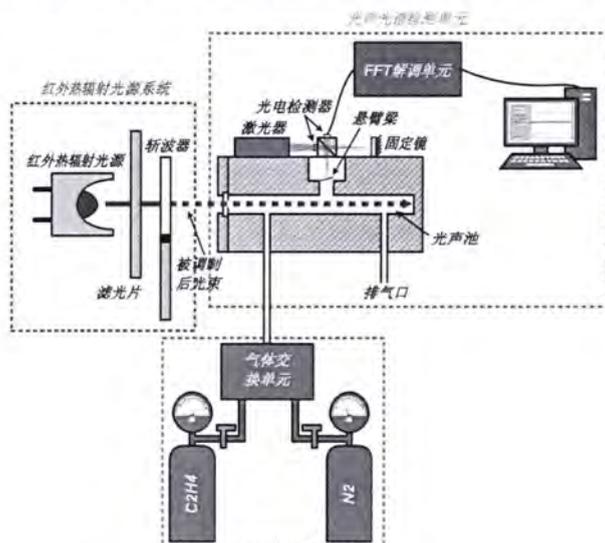


图 2.10 光学微音器增强型光声光谱气体传感器结构示意图

Figure 2.10 Schematic of the optical microphone enhanced photoacoustic spectrometer.

基于红外热辐射聚光光源和悬臂梁光学微音器的光声光谱气体传感器的工作过程可描述为：被测气体通过气体交换单元被注入光声池中。此外，红外热辐射聚光光源发射的红外光束经过光学滤光片的处理后，获得与被测气体吸收光谱特征谱带一致的红外光束。滤光处理后的红外光束被机械斩波器进行频率调制并平行射入光声池中，激发光声池内目标气体的光声效应。由于红外光束被调制成具有一定特征频率的连续光束，目标气体吸收这些光束后，周期性地膨胀，并形

成与红外光束频率相同的压力波。随后，悬臂梁感知气体光声效应，发生微小的形变。悬臂梁形变导致的尖端位移被激光和光电探测器组成的干涉仪转换成电信号，随后，经解调模块处理后与上位机进行信号通信，实现光声信号采集与处理。

2.3.2 频率响应分析

为了选择合适的红外光束调制频率，选择中心波长分别为 3317 nm、3357 nm、3040 nm 和 4665 nm 的光学滤光片，以 CH₄/N₂、C₂H₄/N₂、C₂H₂/N₂ 和 CO/N₂ 四种标准配制气体为测试对象，对光声光谱气体传感器进行频率响应分析，结果分别如图 2.11、图 2.12、图 2.13 和图 2.14 所示。

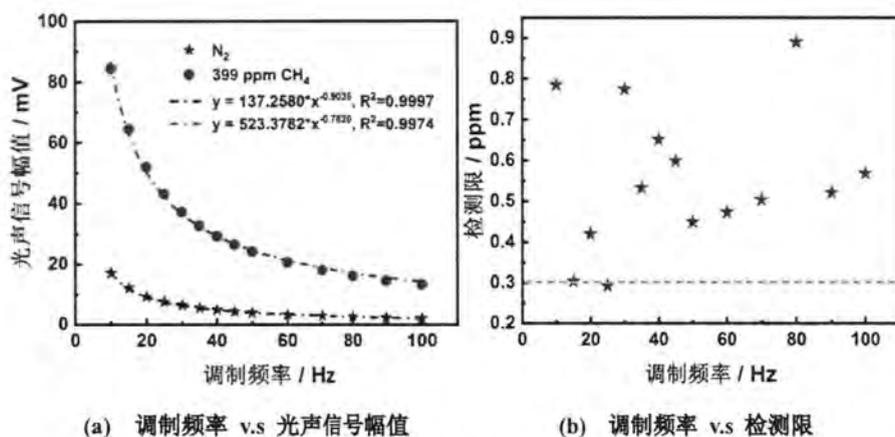


图 2.11 光声光谱气体传感器对 CH₄ 的频率响应分析

Figure 2.11 Frequency response analysis of the photoacoustic spectrometer to CH₄.

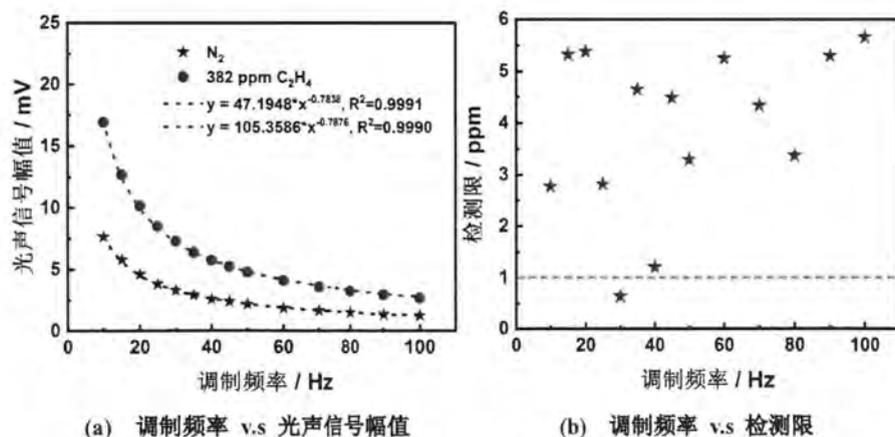


图 2.12 光声光谱气体传感器对 C₂H₄ 的频率响应分析

Figure 2.12 Frequency response analysis of the photoacoustic spectrometer to C₂H₄.

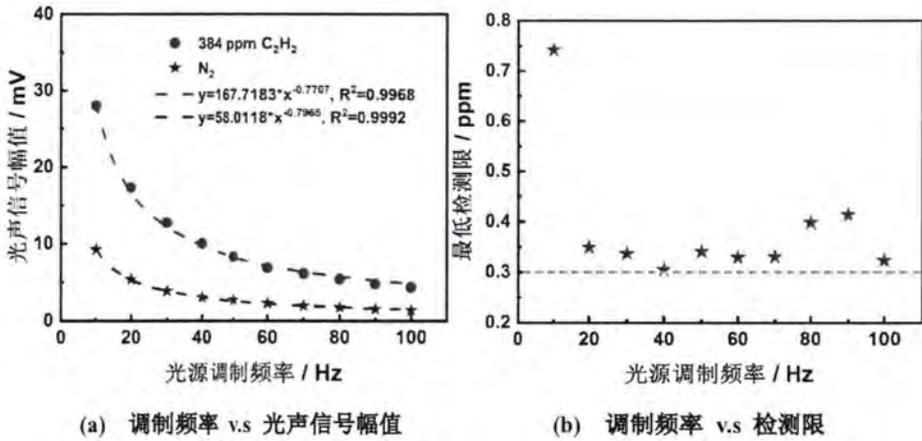


图 2.13 光声光谱气体传感器对 C₂H₂ 的频率响应分析

Figure 2.13 Frequency response analysis of the photoacoustic spectrometer to C₂H₂.

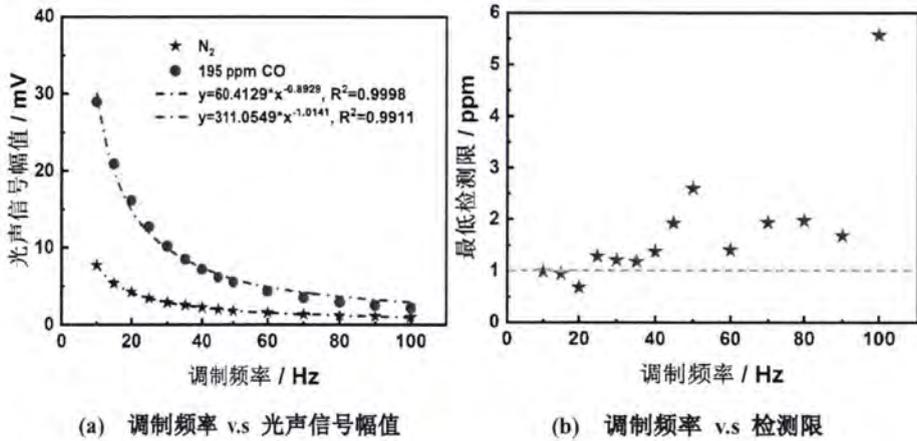


图 2.14 光声光谱气体传感器对 CO 的频率响应分析

Figure 2.14 Frequency response analysis of the photoacoustic spectrometer to CO.

从光声光谱气体传感器的频率响应分析结果可以看出,当光声池结构确定以后,光声池常数与红外光束的调制频率成反比,随着光源调制频率的增加,目标气体激发产生的光声信号产生的光声信号幅值随红外光束的调制频率的增加呈指数下降。而且,当调制频率分别为 25 Hz、30 Hz、40 Hz 和 20 Hz 时,光声光谱气体传感器的检测限最低。这是因为在低调制频率下,气体的光声效应更强,传感器的背景信号更纯净,信噪比更高。因此,在对 CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CO 气体进行检测时,应将机械斩波器的频率分别调成 25 Hz、30 Hz、40 Hz 和 20 Hz。

2.3.3 线性响应分析

线性响应是描述传感器静态特性的一项重要指标,用来表征传感器输入输出校准曲线与拟合直线之间的偏离程度。为了评估光声光谱气体传感器的线性响应度,采用纯氮气作为缓冲气对高浓度的目标气体进行稀释,以获取低浓度的目标气体。并且每次配制气之前用纯氮气对配气池进行反复冲洗至少三次,降低杂质气体的干扰。目标气体进行光声测试时,将光声光谱气体传感器的采样时间设置为3.8秒,每次连续采样5个点,然后对获取的连续样本进行均值计算。如图2.15所示为光声光谱气体传感器对CH₄、C₂H₄、C₂H₂和CO的光声响应测试结果。

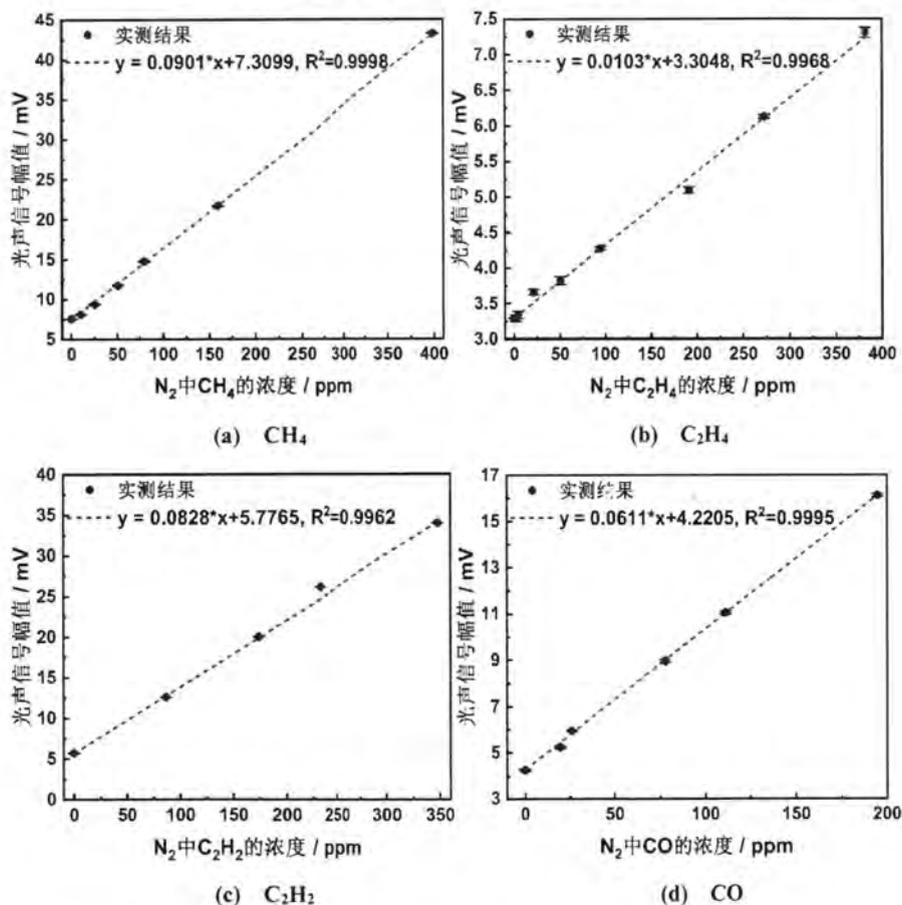


图 2.15 光声光谱气体传感器的线性响应分析

Figure 2.15 Photoacoustic response analysis of the photoacoustic spectrometer.

从图 2.15 可以看出,光声光谱气体传感器对 CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CO 气体

都具有较强的敏感度。在机械斩波器频率分别为 30 Hz、25 Hz、40 Hz 和 20 Hz 时,传感器对 CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CO 气体的检测灵敏度分别为 0.0901 mV/ppm、0.0103 mV/ppm、0.0828 mV/ppm 和 0.0611 mV/ppm,且线性拟合度均优于 0.996。

此外,根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry,简称 IUPAC)对传感器最低检测限的定义^[59],光声光谱气体传感器的最低检测限可表示为:在一定置信水平下,纯氮气作为目标气体时测得的光声信号的标准偏差与传感器的灵敏度的比值,如式(2.13)所示,

$$LD = k_f \cdot std_0 / S_{pa} \quad (2.13)$$

其中,LD为最低检测限,通常被用来表征传感器的痕量检测能力, k_f 为置信因子, $k_f=1$ 时,置信水平为 65.26%,也称为一倍信噪比(1 σ); $k_f=2$ 时,置信水平为 95.44%,也称为两倍信噪比(2 σ); $k_f=3$ 时,置信水平为 99.74%,也称为三倍信噪比(3 σ); std_0 为纯氮气作为目标气体时测得的光声信号的标准偏差, S_{pa} 为传感器对目标气体的检测灵敏度。

表 2.2 总结了不同置信水平下,基于红外热辐射聚光光源和悬臂梁光学微音器的光声光谱气体传感器对 CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CO 四种气体的检测灵敏度和痕量检测能力。

表 2.2 光声光谱气体传感器对 CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CO 的检测性能总结

Table 2.2 Summary of detection performance results of the photoacoustic spectrometer for CH₄, C₂H₄, C₂H₂, and CO.

性能参数	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO
检测灵敏度 S_{pa} / (mV/ppm)	0.0901	0.0103	0.0828	0.0611
背景偏差 std_0 / mV	0.0262	0.0067	0.0064	0.0391
$k_f=1$ 时, 最低检测限 / ppm	0.29	0.65	0.08	0.64
$k_f=2$ 时, 最低检测限 / ppm	0.58	1.30	0.16	1.28
$k_f=3$ 时, 最低检测限 / ppm	0.87	1.95	0.244	1.92

2.3.4 影响因素分析

1. 光功率

从式(2.1)可知,光功率对气体光声效应具有正激励效应,在气体红外吸收未饱和时,随着进入光声池的光功率增大,气体光声效应增强,传感器对目标气体的检测灵敏度也随之增大。在实验过程中通过改变红外热辐射聚光光源的工作电压来调节其光功率输出。本实验采用的红外热辐射聚光光源的额定工作电压为12 V。当光声池内气体温度为30 °C,气压为1000 mbar时,不同光源工作电压下,光声光谱气体传感器对CH₄、C₂H₄、C₂H₂和CO气体的光声信号响应与目标气体浓度之间的线性关系如图2.16所示。

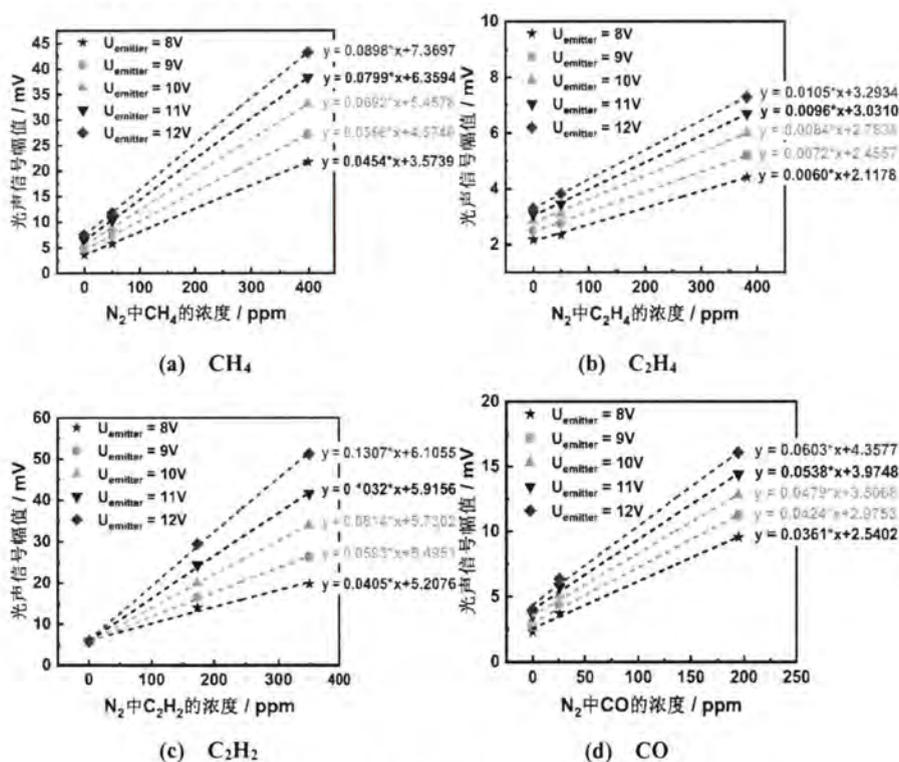


图 2.16 不同光源电压下,光声信号幅值与其浓度关系

Figure 2.16 Photoacoustic signal amplitude (PAS) versus gas concentration (C_{gas}) under different emitter voltages.

对于CH₄、C₂H₄、C₂H₂和CO四种被测目标气体,光声光谱气体传感器的检测灵敏度、最低检测限与光源工作电压之间的线性关系如图2.17所示。

从图2.17可以看出,在红外热辐射聚光光源的额定工作电压范围内,随着

光源的工作电压增大,光声光谱气体传感器对 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 气体的检测灵敏度呈线性增加,最低检测限呈线性降低,这是因为光源工作电压增大,光源的辐射光谱红移,提高了光声池内可被目标气体吸收的红外光束能量。

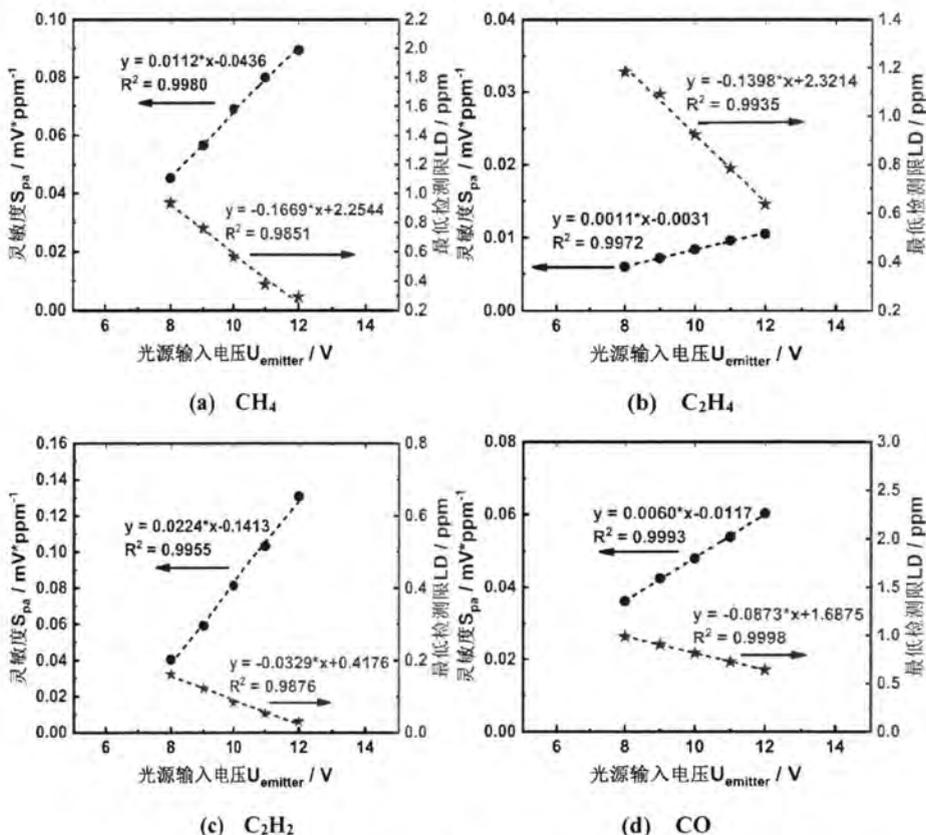


图 2.17 光声光谱气体传感器的灵敏度和最低检测限受光源电压的影响分析

Figure 2.17 Sensitivity and detection limit of CEPAS under different emitter voltages.

2. 气体温度

温度对光声信号的影响主要体现在对光声池的池常数和气体分子的吸收截面的影响。根据量子力学和光谱学理论,任意温度下单位体积内单根吸收谱线的吸收系数可以表示为线强度、线型函数和单位体积下被测气体粒子数的乘积,

$$\sigma(\nu) = S \cdot g(\nu) \cdot N \cdot P \cdot \frac{296}{T} \quad (2.14)$$

其中, $\sigma(\nu)$ 为气体单根吸收谱线在波数 ν 处的吸收系数, N 为单位体积下被测气体的粒子数, $g(\nu)$ 为光谱线型函数, P 为光声池内气压, T 为光声池内气

体温度， S 为气体分子吸收谱线的线强度，在非标准状态下，单个气体分子吸收谱线的线强度 S 可表示为

$$S(P, T) = S(P_0, T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \cdot \exp\left[-1.439E_1\left(\frac{T_0 - T}{T_0 T}\right)\right] \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu / kT)}{1 - \exp(-h\nu / kT_0)} \quad (2.15)$$

由于气体的吸收谱带由成千上万条吸收谱线组成，且谱线之间存在重叠，因此，气体在波数 ν 处的吸收系数可表示为相互重叠的 n 条谱线的吸收系数之和，

$$\sigma_{\nu}(\nu) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\nu) = \sum_{i=1}^n S(P, T)_i \cdot g_i(\nu) \cdot N \cdot P \cdot \frac{296}{T} \quad (2.16)$$

在光声池允许的工作温度范围内，当红外热辐射光源的供电电压为 12V，光声池内气压为 1000 mbar 时，对于不同温度的 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 四种气体，光声光谱气体传感器的光声响应与其浓度之间的线性关系如图 2.18 所示。

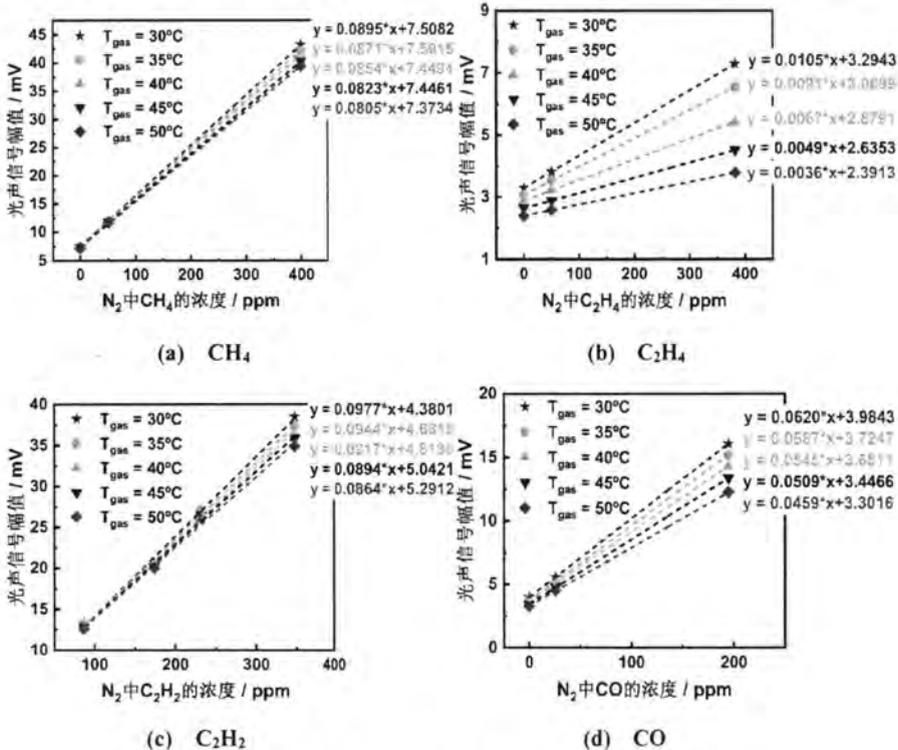


图 2.18 不同气体温度下，光声信号幅值与其浓度关系

Figure 2.18 PAS v.s. C_{gas} at different gas temperatures.

对于 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 四种被测目标气体，光声光谱气体传感器的检测灵敏度、最低检测限与气体温度之间的线性关系如图 2.19 所示。

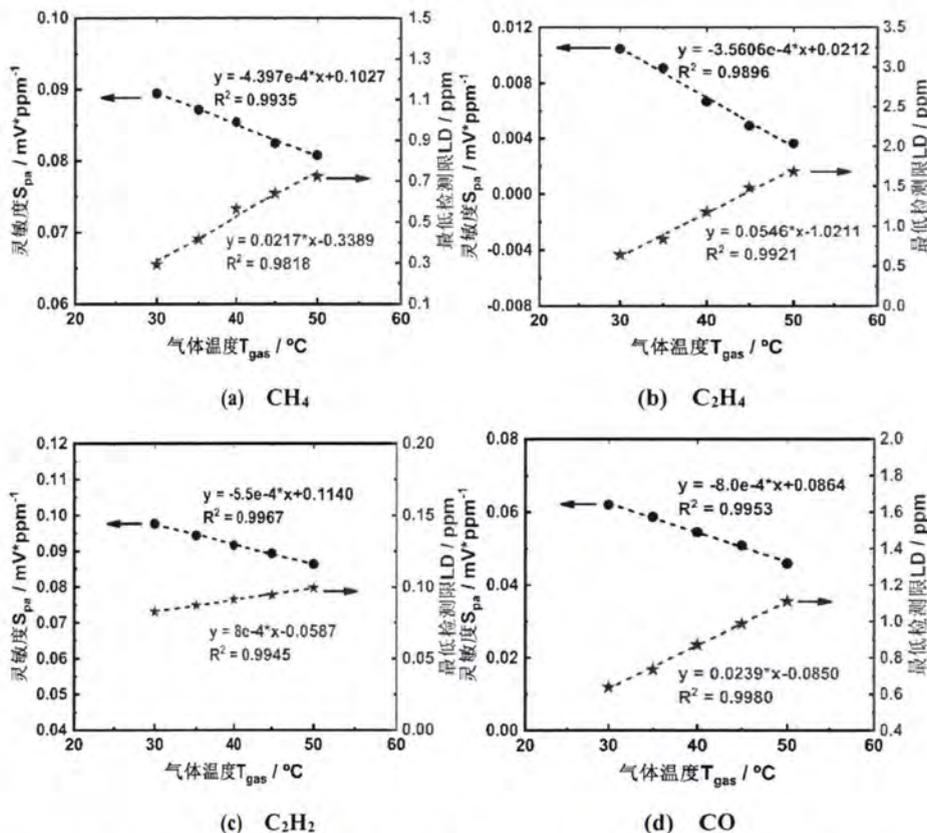


图 2.19 光声光谱气体传感器的灵敏度和最低检测限受气体温度的影响分析

Figure 2.19 Sensitivity and detection limit analysis at different gas temperatures.

从图 2.18 和图 2.19 可以看出,随着光声池内目标气体的温度升高,目标气体吸收红外光束后激发产生的光声信号减弱,降低了传感器的检测灵敏度。这说明光声光谱气体传感器的检测性能呈负温度特性。

为了确保光声光谱气体传感器的工作处于最佳状态,一方面要通过对光声池单元进行温控处理,以减少光声池壁、目标气体和环境之间的热交换,提高光声池内目标气体的温度稳定性。另一方面,应尽可能降低光声池内目标气体的温度以提高传感器的灵敏度。因此,在光声光谱气体传感器实际使用时,通常控制进入光声池内的气体温度略高于环境温度。

3. 气压

气压对气体光声信号的影响主要体现在两方面:一是对气体分子的吸收系数的影响。根据式(2.14)和(2.15)可知,线强 S 与光声池内气压 P 成正比,气体分子

的吸收系数 $\sigma(\nu)$ 与线强 S 和气压 P 成正比,因此,气体分子的吸收系数 $\sigma(\nu)$ 与气压 P 的平方成正比。二是对充入光声池内的气体分子数的影响。根据热力学理想状态方程,在光声池体积和温度不变的情况下,随着光声池内气压的增大,光声池内的气体分子数增多,分子间的碰撞弛豫加剧,激发态分子的平均寿命缩短,从而使得气体分子的吸收系数和吸收截面增大。

在光声池允许的工作气压范围内,当光声光谱气体传感器的红外热辐射聚光光源的供电电压设置为12V,光声池内气体温度为25℃时,光学微音器增强型光声光谱气体传感器对CH₄、C₂H₄、C₂H₂和CO的响应与光声池内气压的线性关系如图2.20所示。光声光谱传感器的检测灵敏度、最低检测限与气压之间的线性关系如图2.21所示。

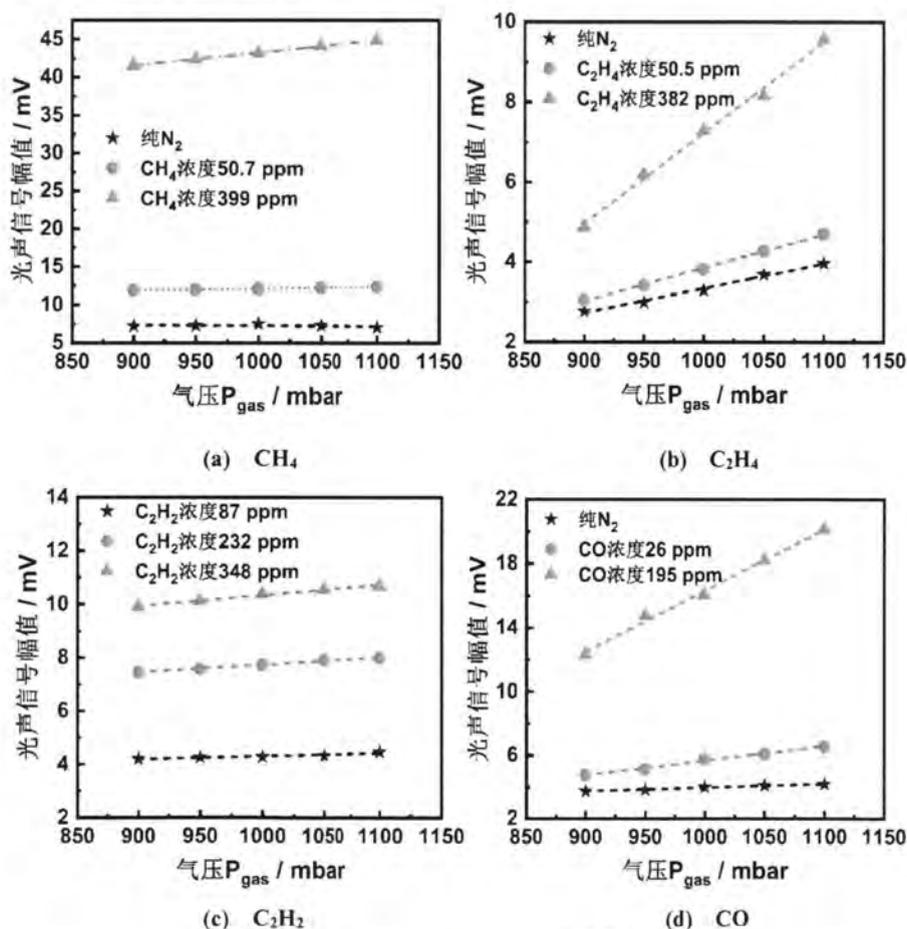


图 2.20 不同气压下,光声信号幅值与其浓度关系

Figure 2.20 PAS v.s. P_{gas} at different pressures.

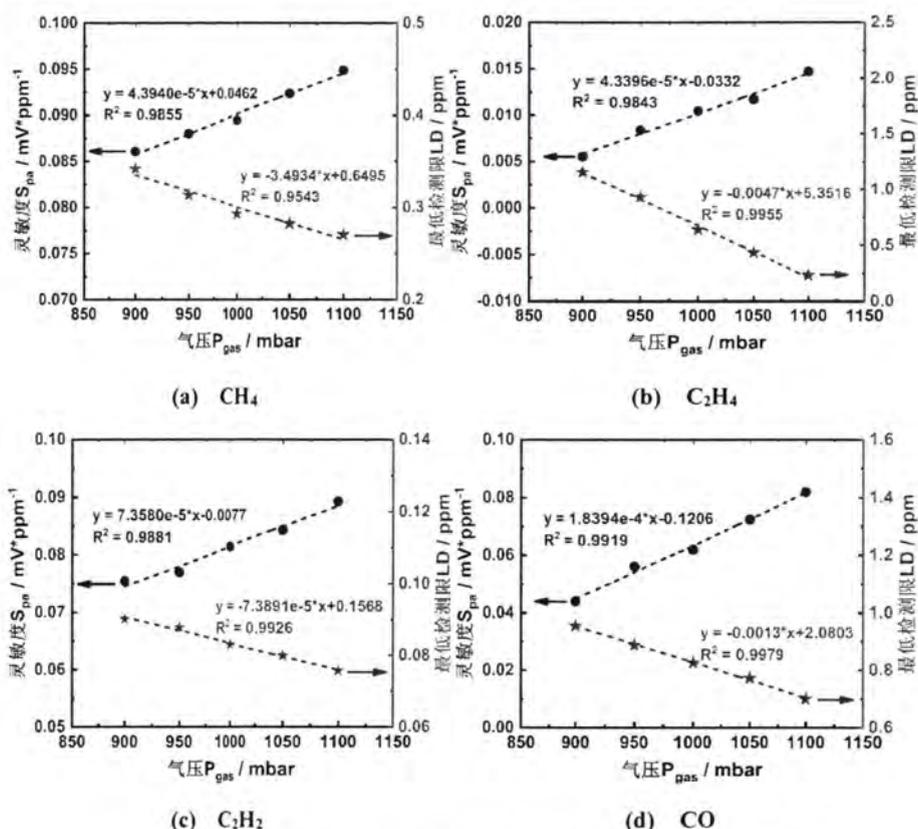


图 2.21 光声光谱气体传感器的灵敏度和最低检测限受气压的影响分析

Figure 2.21 Sensitivity and detection limit analysis at different pressures.

从图 2.20 和图 2.21 可以看出, 随着光声池内气压的升高, 目标气体吸收红外光束后激发产生的光声信号增强, 提高了传感器对目标气体的检测灵敏度和痕量气体检测能力。这说明气压对光声光谱气体传感器的检测性能提升具有正作用。

2.4 本章小结

为了实现光声光谱气体传感器的痕量浓度气体检测能力和多组分气体检测能力的提升, 本章从光声光谱气体检测技术的工作原理以及关键模块选择分析出发, 设计并研制了一种具有悬臂梁光学微音器和红外热辐射聚光源的光声光谱气体传感器。然后, 采用以 N_2 为基底气体, CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 为被测目标气体配制而成的标准混合气体作为测试对象, 对光声光谱气体传感器的检测灵敏度和痕量气体检测能力进行了实验标定。

本章主要结论如下：

(1) 具有悬臂梁型光学微音器和红外热辐射聚光光源的光声光谱气体传感器对 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO 气体进行检测时，采用的光学滤光片中心波长分别为 3317 nm、3357 nm、3040 nm 和 4665 nm；光源调制频率分别为 25 Hz、30 Hz、40 Hz 和 20 Hz；获得的检测灵敏度分别为 0.0901 mV/ppm、0.0103 mV/ppm、0.0828 mV/ppm 和 0.0611 mV/ppm，一倍信噪比下的最低检测限分别为 0.29 ppm (1σ)、0.65 ppm (1σ)、0.08 ppm (1σ) 和 0.64 ppm (1σ)。

(2) 在光源额定工作电压范围内，随着光源工作电压增大，光声光谱气体传感器的检测灵敏度呈线性增加，最低检测限呈线性降低，这是因为光源工作电压增大，光源的辐射光谱红移，提高了光声池内可被目标气体吸收的红外光束能量。然而，随着气体温度升高，光声光谱气体传感器的检测灵敏度呈线性降低，因此，为了确保其保持最佳工作状态，要对光声池进行温控处理，以减少光声池壁、被测气体和环境之间的热交换，提高光声池内气体温度的稳定性。此外，随着光声池内气压的增大，光声池内的气体光声效应增强，光声光谱气体传感器的检测灵敏度和痕量气体检测能力提升。

第3章 光声光谱气体传感器背景噪声控制技术研究

信噪比通常被用来评价光声光谱气体传感器检测微弱信号能力。传感器的信噪比越大，其痕量气体检测能力越好^[52,60]。为了提高光声光谱气体传感器的信噪比，可以从以下两个方面着手考虑：

1. 提高微音器本身的抗干扰能力和声压感知灵敏度，以减少或消除微音器自身产生的噪声或失真。在上一章中，我们采用了悬臂梁光学微音器来替代了传统的驻极体微音器，提高了微音器的声压检测灵敏度。此外，还采用了聚光罩结构提高了入射光声池的红外光束平行度，降低了光声池固体光声效应引起的光声光谱气体传感器背景噪声。

2. 降低与光声光谱气体传感器光声信号的特征频段同在的背景噪声。

基于以上考虑，本章将通过理论与实验来分析光声光谱气体传感器的主要噪声来源，并根据各来源噪声的特征提出相应的控制策略，以降低传感器的背景噪声水平，提高其痕量气体检测能力。

3.1 光声光谱气体传感器的噪声来源

光声光谱气体传感器的背景噪声主要包括分子热运动引起的布朗噪声、光声池壁和光学窗片吸收红外光能量后产生的固体光声效应噪声、斩波器转动产生的机械振动噪声、电压起伏引起的光源输出光功率抖动噪声、悬臂梁偏转产生的加速度噪声、环境相干噪声分量波动导致的声学噪声以及光声池内非目标气体吸收红外光能量后激发的气体光声效应产生的交叉干扰噪声^[60-63]。根据与光声调制频率的关联程度，光声光谱气体传感器的来源噪声可分为相干噪声和非相干噪声。其中，相干噪声是指与传感器具有相同频率的背景噪声信号；非相干噪声是指与传感器不同频的背景噪声信号，也就是说该类背景噪声不会影响传感器性能，属于传感器的随机噪声。根据来源噪声的相干性分类，光声光谱气体传感器的背景噪声中固体光声效应噪声、斩波器振动噪声、光源抖动噪声、悬臂梁加速度噪声、环境声学噪声和非目标气体交叉干扰噪声属于相干噪声，而布朗运动噪声属于非

相干噪声。由于相干噪声对传感器的性能影响非常显著，本章将重点讨论如何抑制或消除相干噪声对光声光谱气体传感器痕量气体检测性能的影响。

3.2 固体光声效应噪声的分析与控制研究

光声光谱气体传感器中固体光声效应噪声主要来自于光声池壁和光学窗片。光声池壁和光学窗片吸收调制的红外光束能量后产生了周期性热流，周期性热流在光声池壁、光学窗片与光声池内目标气体之间狭隙的边界层扩散，导致目标气体发生了周期性的温度变化，使边界层内气体发生周期地膨胀和收缩，产生热致机械振动，从而激发产生了固体光声信号。固体光声效应叠加在被测目标气体产生的气体光声效应中，因此，固体光声信号的扰动也会叠加在气体光声信号中，从而在气体光声信号中引入了额外的噪声。

根据 Rosencwaig-Gersho 理论，光学窗片作为光学上透明的固体，由于其热扩散长度远小于光学窗片的厚度，因此，可以认为光学窗片既是光学上透明的固体，又是热学上厚的固体^[64]。因此，当调制的红外光束穿透光学窗片进入光声池时，光学窗片激发的光声信号幅值为^[64]

$$S_{wi} = \frac{\gamma \cdot \beta_{wi} \cdot P_0 \cdot I_0 \cdot \sqrt{\kappa_g}}{2 \cdot T_0 \cdot L_c \cdot \rho_{wi} \cdot C_{wi} \cdot \sqrt{\omega^3 \cdot \rho_g \cdot C_{p,g}}} \quad (3.1)$$

其中， γ 为光声池内混合气体的比热比， $\gamma = C_{p,g} / C_{v,g}$ ， $C_{p,g}$ 和 $C_{v,g}$ 分别为气体的定压比热容和定容比热容， β_{wi} 、 C_{wi} 和 ρ_{wi} 分别为光学窗片材料的吸收系数、比热容和质量密度， P_0 和 T_0 分别为环境压力和温度， I_0 为入射光学窗片的光强度， κ_g 和 ρ_g 分别为气体的热导率和质量密度， L_c 为光声池长度， ω 为调制频率。

类似地，根据 Rosencwaig-Gersho 理论，光声池壁作为光学上不透明的固体，由于其热扩散长度不仅小于光声池壁的厚度，而且远小于其有效光程长，因此，可以认为光声池壁既是光学上不透明的固体，又是热学上厚的固体^[64]。因此，当调制的红外光束入射到光声池壁时，光声池壁激发的光声信号有效幅值为^[60]

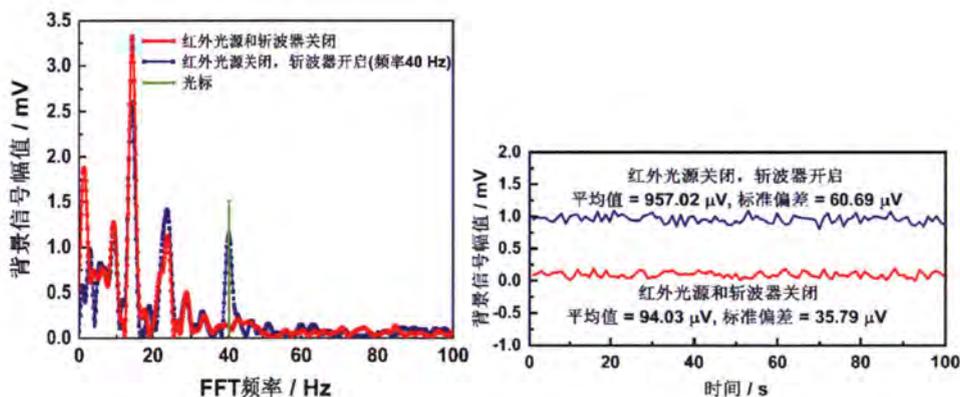
$$S_w = \frac{3 \cdot \gamma \cdot P_0 \cdot W_0 \cdot \sqrt{\kappa_g}}{\omega \cdot T_0 \cdot R_c \cdot \sqrt{\rho_g \cdot C_{p,g} \cdot \rho_w \cdot C_w \cdot \kappa_w}} \quad (3.2)$$

其中, w_0 为光声池壁单位面积吸收功率, R_c 为光声池半径, ρ_w 、 C_w 和 κ_w 分别为光声池壁材料的质量密度、比热容和热导率。

根据式(3.1)和式(3.2), 为了降低固体光声效应噪声, 在光声光谱气体传感器中采用高反射率光声池和高透射率的光学窗片。基于此, 我们对悬臂梁增强型光声光谱气体传感器中的光声池内壁进行了镀金, 并采用了更高透光率的 BaF_2 光学窗片。

3.3 斩波器振动噪声的分析与控制研究

在红外热辐射光源光声光谱传感器中, 光源的频率调制由机械斩波器实现。当机械斩波器工作时, 叶片的转动会带动周围空气产生机械振动, 然后, 通过光学窗片传播至光声池内, 叠加在被测目标气体激发产生的光声信号上, 形成振动噪声。如图 3.1 所示为机械斩波器工作时产生的振动噪声对光声光谱气体传感器背景信号的影响分析。



(a) 斩波器振动噪声的频谱分析 (b) 斩波器频率为 40 Hz 时, 背景信号实时采集

图 3.1 斩波器振动噪声分析

Figure 3.1 Noise analysis caused by chopper rotation.

从图 3.1 可以看出, 当红外热辐射光源关闭时, 机械斩波器启动后产生的背景信号幅值是机械斩波器关闭状态下的 10 倍。在对连续采集的 100 个背景信号幅值进行均方差计算后, 发现机械斩波器开启状态下的背景信号偏差约为 60.69 μV , 是机械斩波器关闭状态下的 1.7 倍。这说明机械斩波器工作时引起的背景信

号波动, 叠加在目标气体激发产生的光声信号上, 使光声光谱气体传感器的噪声水平增加, 从而降低了传感器的信噪比。

为了降低机械斩波器产生的振动噪声对光声光谱气体传感器的影响, J. Fonsen^[52]采用了 Intex 公司生产的型号为 MIRL 17-900 的电脉冲调制红外宽谱 LED 来替代传统的红外热辐射光源, 并实现了 N₂ 中痕量 CH₄ 气体的测量, 在一倍信噪比下, 基于电脉冲调制宽谱 LED 光源的光声光谱气体传感器对 CH₄ 气体的最低检测限为 0.5 ppm。本文则采用如图 3.2(a)所示由 HawkEye 公司生产的型号为 IR-7x 系列的电脉冲调制宽谱光源作为光声效应激励源, 研制了一套电脉冲调制宽谱 LED 光声光谱气体传感器, 其光声响应测试结果如图 3.2(b)和(c)所示。

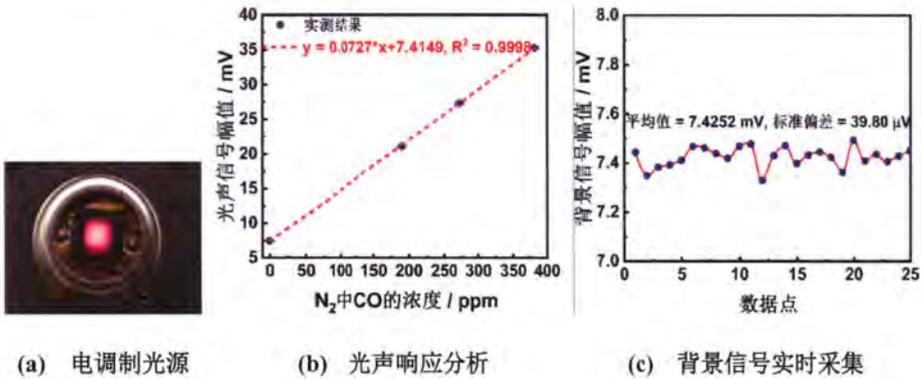


图 3.2 电脉冲调制宽谱 LED 光声光谱气体传感器的光声响应分析

Figure 3.2 Photoacoustic response analysis of photoacoustic spectrometer with electrically modulated broadband infrared emitter.

根据图 3.2 的分析结果, 在一倍信噪比下, 电脉冲调制宽谱 LED 光声光谱气体传感器对 N₂ 中痕量 C₂H₄ 气体的测量所能达到的最低检测限约为 0.55 ppm, 痕量气体检测效果略优于红外热辐射光源光声光谱气体传感器。这是因为电脉冲调制宽谱 LED 功率远低于红外热辐射光源。在额定工作电压下, 电脉冲调制宽谱 LED 功率为 900 mW, 而红外热辐射宽谱光源功率为 18 W。这也是限制电脉冲调制宽谱 LED 在光声光谱气体传感器中广泛应用的一个重要因素。

3.4 光源抖动噪声的分析与控制研究

当光源的供电电压不稳定时, 入射光声池内的红外光束能量随之波动, 光声

池内目标气体吸收了能量不稳定的红外光能量后,产生的光声信号会因为光功率抖动的窜扰而使采集到的光声信号的标准偏差增大,从而降低了传感器的信噪比。为此,我们采用低纹波、低噪声稳压直流电源(MSP-3053, Minipa Electronics Co.,Ltd.)作为光源的供电电源,如图 3.3 所示为本文采用的宽谱红外热辐射光源在透过滤光片后所测得的实时光功率曲线。

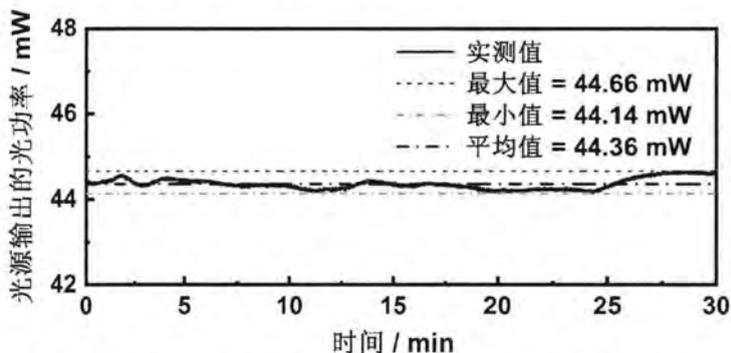


图 3.3 红外热辐射光源输出的透过滤光片的实时红外光功率曲线

Figure 3.3 Profile of the infrared emitter's optical power varies with time.

从图 3.3 可以看出,在持续测量的 30 分钟内,红外热辐射光源输出的透过滤光片的光功率均值为 44.36 mW,最大波动百分比为 $\pm 1.18\%$,这个偏差在传感器误差的可接受范围内。

3.5 悬臂梁加速度噪声的分析与控制研究

悬臂梁加速度主要包括悬臂梁惯性运动产生的加速度和光声池内气体膨胀产生的加速度,其中,只有垂直于悬臂量表面的加速度分量才能使悬臂弯曲并产生噪声^[65]。此时,悬臂梁加速度噪声信号与气体光声信号的比值可表示为

$$SNR_{ac} = \frac{(\gamma - 1) \cdot \alpha \cdot \Delta p \cdot L_c \cdot P_0}{\omega \cdot V_c \cdot \rho_{cmm} \cdot h \cdot \Delta a} \quad (3.3)$$

其中, γ 为光声池内混合气体的比热比, $\gamma = C_{p,g} / C_{v,g}$, $C_{p,g}$ 和 $C_{v,g}$ 分别为气体的定压比热容和定容比热容, α 为光声池内目标气体的吸收系数, Δp 为光声池内声压变化, L_c 和 V_c 分别为光声池的长度和体积, P_0 为进入光声池的光功率, ω 为调制频率, ρ_{cmm} 和 h 分别为悬臂梁的密度和厚度, Δa 为悬臂梁加速度噪声幅值。

从式(3.3)可以看出,为了抑制悬臂梁增强型光声光谱气体传感器的加速度噪声,可以减小光声池的体积。但是光声池体积过小,会导致光声池内气体快速散热而无法保持温度平衡。对此, J.Fonsen^[52]提出了通过设计尺寸适当的平衡池结构来让光声池内目标气体产生一个额外的,且与悬臂梁加速度噪声信号相位相差 180° 的光声信号,以抵消加速度噪声造成的弯曲偏差。

3.6 环境噪声的分析与控制研究

3.6.1 环境噪声对光声光谱气体传感器的影响分析

在工业现场中,环境噪声的频率成分丰富且强度极其不稳定。如图 3.4(a)所示在噪声主频率为 100 Hz 和安静环境中,光声光谱气体传感器采集的光声信号频谱分析结果,图 3.4(b)所示为调制频率为 100 Hz,采样时间设置为 3.8 秒时,光声光谱气体传感器连续采集到的 45 个光声信号数据。

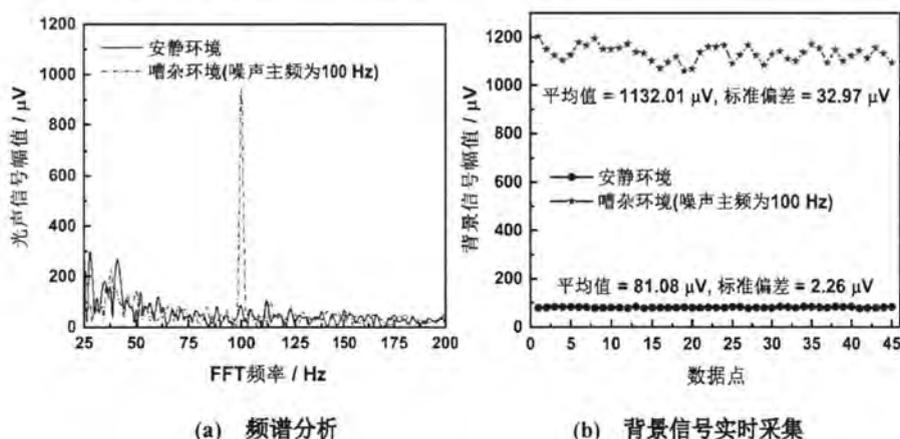


图 3.4 环境噪声分析

Figure 3.4 Environmental noise analysis.

从图 3.4 可以看出,当环境噪声中与光声光谱气体传感器光声调制频率同在的噪声分量,叠加在目标气体激发产生的光声信号上,不仅增大了光声光谱气体传感器的背景信号水平,而且会因为波动的环境噪声的串扰而使采集到的光声信号的噪声增大,极大地降低了传感器的信噪比。为了尽可能地提高嘈杂环境中光声光谱气体传感器的痕量气体检测能力,根据噪声传播的三要素,即声源、传播

介质和声接收,可以通过采用隔音板对环境噪声进行阻隔或者在声接收环节引入主动降噪技术来降低光声池内的环境噪声水平。

3.6.2 基于被动噪声控制增强的光声光谱气体传感技术

1. 平台搭建

采用具有三维丝状结构的蜜胺泡棉作为光声光谱气体传感器的声阻单元,对传感器进行密封。当环境噪声传播至蜜胺泡棉时,噪声声波与声阻单元的空气隙产生摩擦与共振,噪声能量被转换成热能耗散掉,使进入传感器的噪声水平衰减,从而实现噪声的被动控制^[66]。如图 3.5 所示为采用蜜胺泡棉进行被动噪声控制处理的光声光谱气体传感测试平台示意图。在实验过程中,还需要用蜜胺泡棉盖住光声光谱气体传感器使其密封在蜜胺泡棉声阻单元内,同时对传感器与声阻单元间的空隙进行蜜胺泡棉填充。

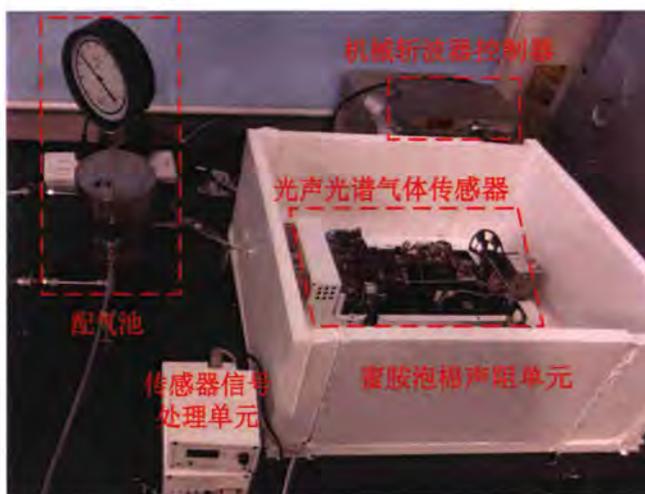


图 3.5 基于被动噪声控制增强的光声光谱气体传感测试平台示意图

Figure 3.5 Schematic diagram of the passive noise cancellation enhanced photoacoustic spectrometer (PNCEPAS).

2. 光声响应分析

如图 3.6、图 3.7 和图 3.8 所示分别为安静环境、噪声主频率为 100 Hz 和 400 Hz 的嘈杂环境下,基于被动噪声控制技术的光声光谱气体传感器对 N_2 中痕量 C_2H_4 气体的光声响应测试结果。测试过程中,光声光谱气体传感器的采样时间设置为 3.8 秒,每次连续采样 40 个点。

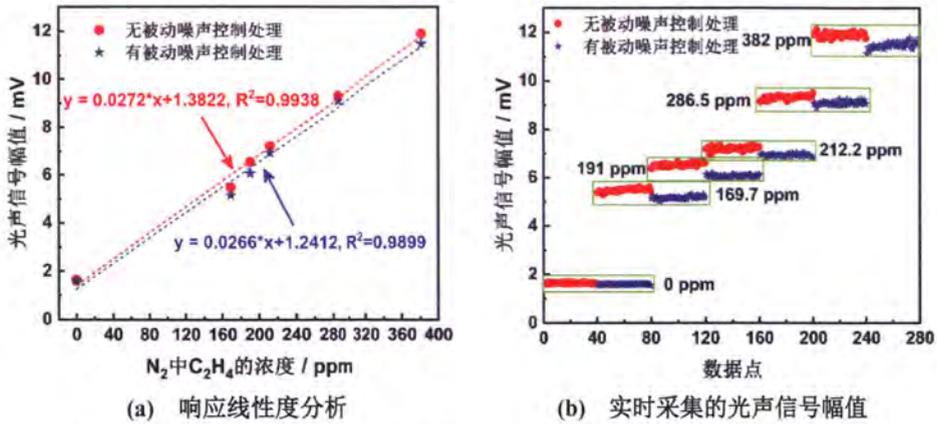


图 3.6 安静环境中，被动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析

Figure 3.6 Photoacoustic response analysis of PNCEPAS in the quiet environment.

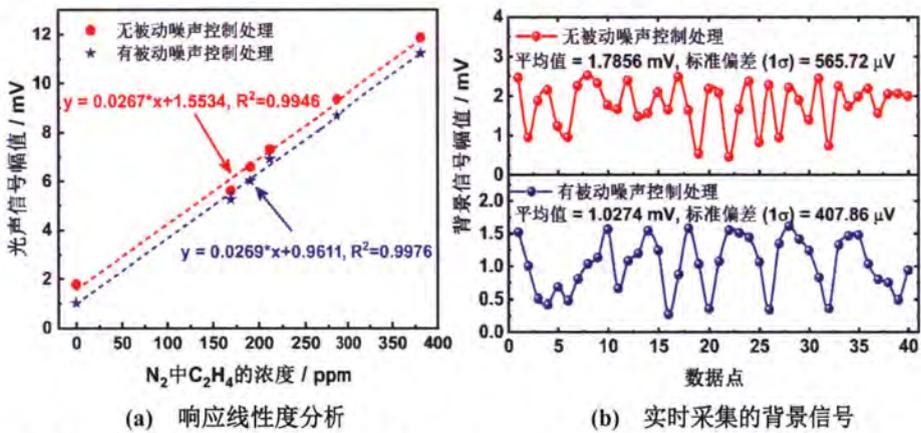


图 3.7 100 Hz 噪声环境中，被动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析

Figure 3.7 Photoacoustic response analysis of PNCEPAS in 100 Hz noisy environment.

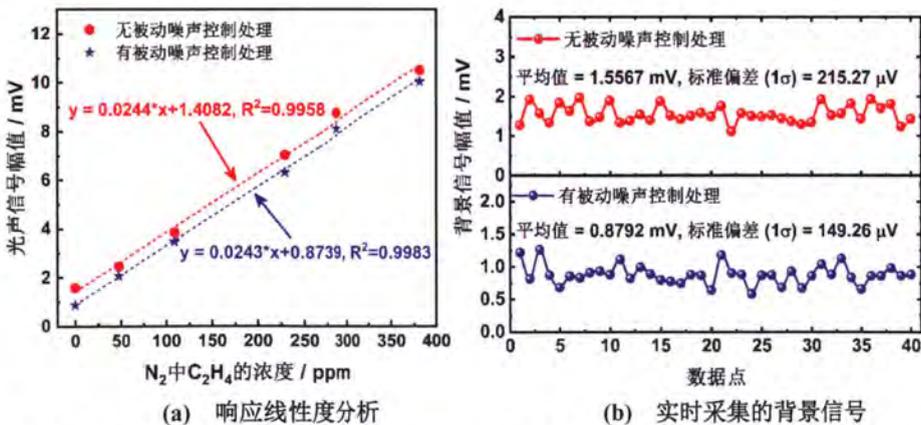


图 3.8 400 Hz 噪声环境中，被动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析

Figure 3.8 Photoacoustic response analysis of PNCEPAS in 400 Hz noisy environment.

利用图 3.6、图 3.7、图 3.8 的光声响应分析结果和式(2.13)，可计算得到不同工况下，基于被动噪声控制技术的光声光谱气体传感器对 N_2 中痕量 C_2H_4 气体的最低检测限。表 3.1 总结了不同工况下，被动噪声控制处理前后，光声光谱气体传感器的背景信号偏差、目标气体检测灵敏度和最低检测限。

表 3.1 被动噪声控制处理前后，光声光谱气体传感器的检测性能比较

Table 3.1 Comparison of the detection performance of photoacoustic spectrometers before and after passive noise cancellation processing.

性能参数	被动噪声控制处理前			被动噪声控制处理后		
	工况			工况		
	安静环境	100 Hz 嘈杂环境	400 Hz 嘈杂环境	安静环境	100 Hz 嘈杂环境	400 Hz 嘈杂环境
灵敏度/ $(\mu V/ppm)$	27.2	26.7	24.4	26.6	26.9	24.3
背景偏差/ μV	18.68	565.7	215.3	17.29	407.9	149.3
最低检测限 (1σ)/ppm	0.69	21.19	8.82	0.65	15.16	6.14
最低检测限(2σ)/ppm	1.37	42.37	17.65	1.30	30.33	12.29
最低检测限(3σ)/ppm	2.06	63.6	26.47	1.95	45.49	18.43

从表 3.1 结果分析可知，在安静环境中，是否采用被动噪声控制处理，均不会影响光声光谱气体传感器的痕量气体检测能力。而在嘈杂环境中，相对传统的光声光谱气体传感器而言，采用被动噪声控制技术可以有效提高光声光谱气体传感器的痕量气体检测能力约 1.4 倍。

3.6.3 基于主动噪声控制增强的光声光谱气体传感技术研究

1. 平台搭建

与被动噪声控制技术阻止噪声传播的方式不同，主动噪声控制技术是利用声波在空间的叠加干涉抵消原理，使噪声在声接收环节与主动噪声控制模块产生的主动声波进行叠加，从而降低甚至消除光声池内环境噪声。与被动噪声控制技术的结构不同，主动噪声控制技术是在现有光声池单元上增加了用于放置的主动声源声道，与被动噪声控制技术相比，具有结构更简单、对装配空间要求更低和噪声消除能力更好等优点^[67]。

如图 3.9 所示为采用 BOSE QC20 有源消噪模块的主动噪声控制增强光声光谱气体传感测试平台示意图。其中，外拾音器用于采集环境噪声，扬声器和用于误差传感的内拾音器放置在扬声器声道内，内、外拾音器和扬声器之间的信号处理由有源消噪模块完成。有源消噪模块对环境噪声的主动控制由三个步骤完成：首先，采用运算放大电路对外拾音器输出的微弱电信号进行预放大处理。然后，通过反相电路改变预放大后的电信号的电压极性，使输出信号相位与初始信号相位相差 180° 。最后，反相后的输出信号通过驱动电路驱使扬声器发出声音与传播至光声池内的环境噪声叠加干涉相消，从而起到降噪作用。

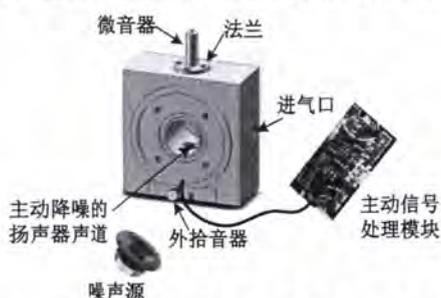


图 3.9 基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感测试平台示意图

Figure 3.9 Schematic diagram of active noise cancellation enhanced photoacoustic spectrometer (ANCEPAS).

2. 主动噪声控制技术理论分析

如图 3.10 所示为光声池内发生的主动噪声控制原理示意图。其工作过程可描述为：外拾音器将采集到的环境噪声转换成电信号，经有源消噪模块反相处理后，通过扬声器转换成声信号。扬声器产生的主动声信号与外拾音器采集的噪声信号幅值相等，但相位刚好相反。扬声器产生的主动声信号与光声池内的环境噪声相互叠加干涉，消耗掉一部分噪声能量，剩下的残余噪声被误差传感器拾取，并交由有源消噪模块进行处理后最终达到光声池内噪声控制的目的^[68,69]。

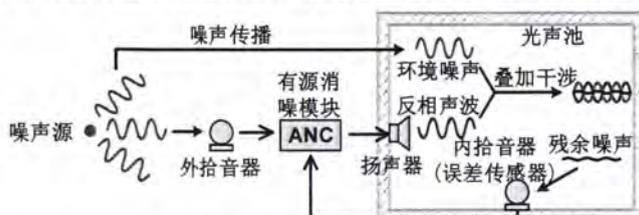


图 3.10 主动噪声控制原理示意图

Figure 3.10 Schematic diagram of the working principle of active noise cancellation.

3. 光声响应分析

将搭建的主动噪声控制增强光声光谱气体传感器放置在密胺泡棉声阻单元内,并同时 对传感器和声阻单元之间的空隙进行密胺泡棉填充,然后,以 C_2H_4/N_2 混合气体作为测试对象,对传感器进行光声响应测试。如图 3.11、图 3.12 和图 3.13 所示分别为安静环境、噪声主频率为 100 Hz 和 400 Hz 的嘈杂环境下,主动噪声控制增强的光声光谱气体传感器对 C_2H_4 的光声响应测试结果。测试过程中,光声光谱气体传感器的采样时间设置为 3.8 秒,每次连续采样 40 个点。

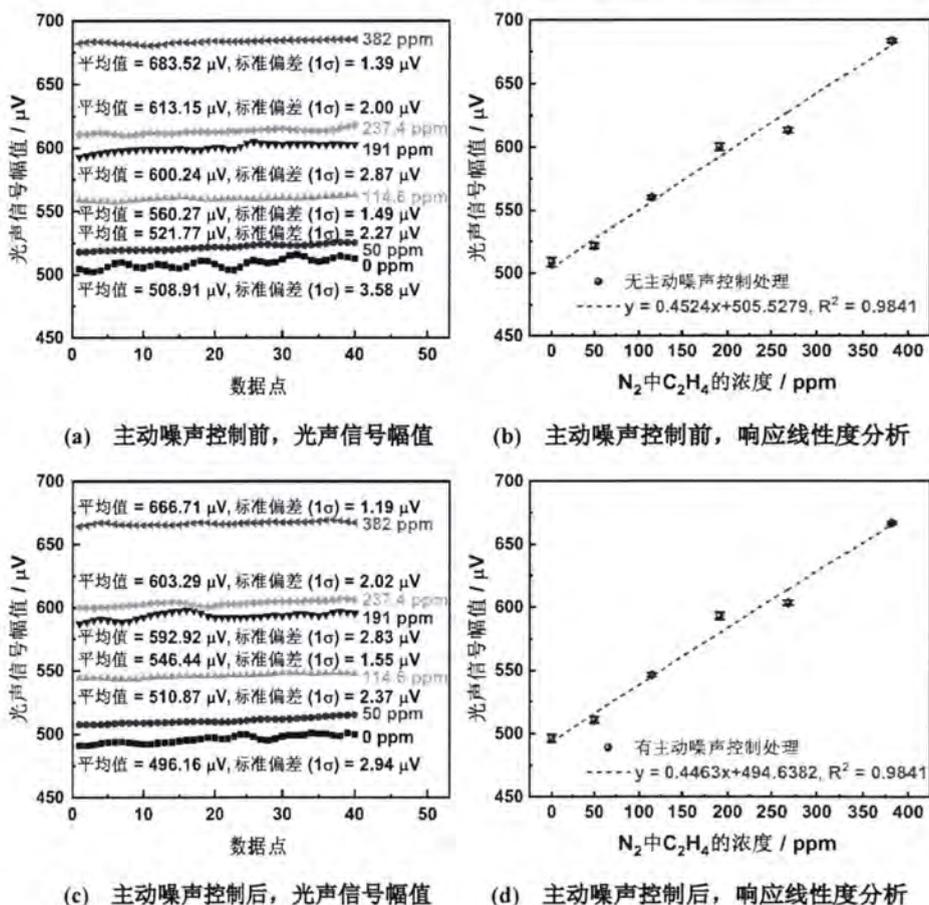


图 3.11 安静环境中, 主动噪声控制增强光声光谱气体传感器光声响应分析

Figure 3.11 Photoacoustic response analysis of ANCEPAS in the quiet environment.

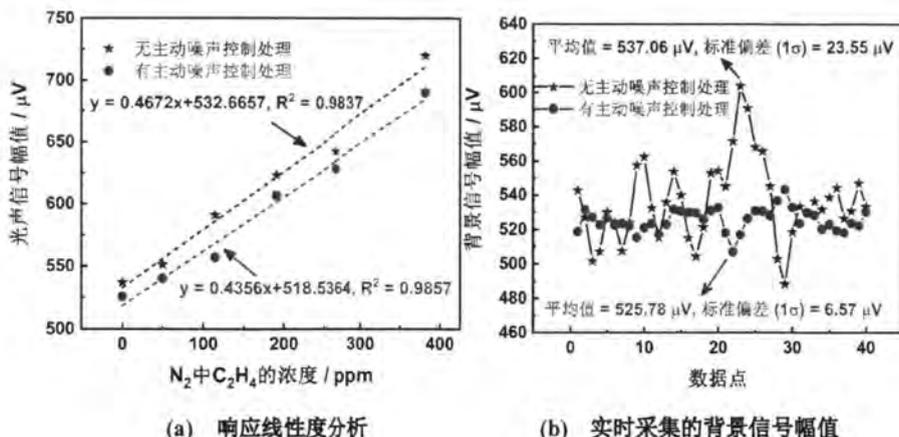


图 3.12 100 Hz 噪声环境中，主动噪声控制增强光声光谱气体传感器光声响应分析

Figure 3.12 Photoacoustic response analysis of ANCEPAS in 100 Hz noisy environment.

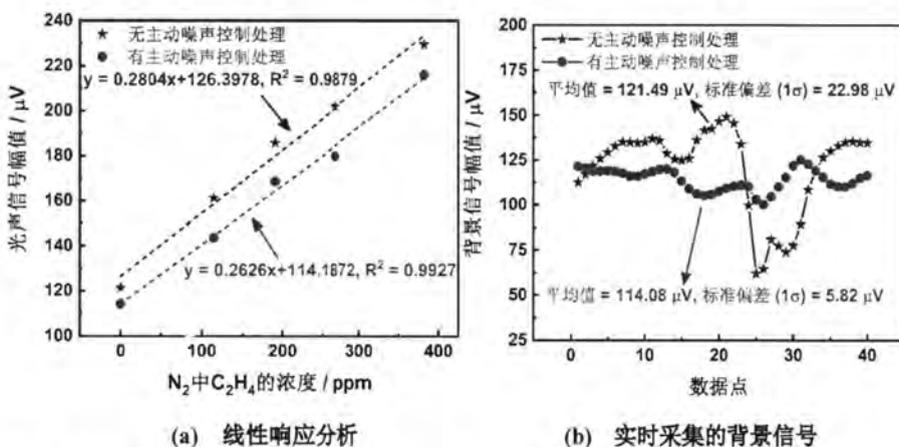


图 3.13 400 Hz 噪声环境中，主动噪声控制增强光声光谱气体传感器的光声响应分析

Figure 3.13 Photoacoustic response analysis of ANCEPAS in 400 Hz noisy environment.

利用图 3.11、图 3.12 和图 3.13 的光声响应分析结果和式(2.13)，可计算得到不同工况下，基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器对 N_2 中痕量 C_2H_4 气体的最低检测限。表 3.2 总结了不同噪声环境工况下，采用主动噪声控制处理前后，光声光谱气体传感器的背景信号偏差、目标气体检测灵敏度和最低检测限。

从表 3.2 可知，无论是嘈杂环境中的主噪声频段是低频还是中高频，采用主动噪声控制技术都能显著增强光声光谱气体传感器的痕量气体浓度检测能力。而且相比于被动噪声控制增强的光声光谱气体传感器，主动噪声控制增强光声光谱

气体传感器的痕量气体检测能力提高了约 3.4 倍。

表 3.2 主动噪声控制处理前后, 光声光谱气体传感器的检测性能比较

Table 3.2 Comparison of the detection performance of photoacoustic spectrometers before and after active noise cancellation processing..

工况 性能参数	主动噪声控制功能开启前 ^a			主动噪声控制功能开启后		
	安静环境	100 Hz 嘈杂环境	400 Hz 嘈杂环境	安静环境	100 Hz 嘈杂环境	400 Hz 嘈杂环境
灵敏度/ $(\mu\text{V}/\text{ppm})$	0.4524	0.4672	0.2804	0.4463	0.4356	0.2400
背景偏差/ μV	3.58	23.55	22.98	2.94	6.57	5.82
最低检测限 (1σ)/ppm	7.91	50.41	81.95	6.59	15.08	24.25
最低检测限 (2σ)/ppm	15.83	100.81	163.91	13.17	30.17	48.5
最低检测限 (3σ)/ppm	23.74	151.22	245.86	19.76	45.25	72.75

^a 实验时基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器放置于蜜胺泡绵声阻单元内。因此,当主动噪声控制功能未开启时,光声光谱气体传感器相当于只采用了被动噪声控制技术,而当主动噪声控制功能开启时,光声光谱气体传感器不仅采用了主动噪声控制技术,还采用了被动噪声控制技术。

3.7 气体交叉干扰噪声的分析与控制研究

根据图 2.3 可知 C_2H_4 和 CH_4 的红外吸收谱线相互存在重叠,在采用光声光谱气体传感器检测时,混合气体中的各个组分气体都将吸收红外光束能量并产生光声信号。此时,微音器测得的声压信号不仅携带了被测目标气体产生的光声信号,还包含了其他气体产生的光声信号。因此,如果将微音器测得的混合气体的声压信号值来反演被测目标气体的浓度,会存在明显的检测误差^[70]。为了解决气体交叉干扰噪声问题,本文提出一种基于小样本数据驱动的多元线性回归方法来对混合气体各组分浓度的反演模型进行校正。

3.7.1 基于小样本数据驱动的多元线性回归模型建立

根据气体光声效应理论,对于多气体组分的混合气样,气体吸收调制的红外

光束后产生的光声信号幅值与各组分气体浓度之间的关系表示为^[64]

$$s = k_0 + k_1 c_1 + k_2 c_2 + \cdots + k_n c_n + \varepsilon \quad (3.4)$$

其中, s 表示光声光谱气体传感器测得的光声信号幅值, $c_n (n=1,2,\dots)$ 表示混合气样中第 n 个气体组分的浓度, k_0 表示光声光谱气体传感器的背景信号幅值, $k_n (n=1,2,\dots)$ 表示传感器对第 n 个气体组分的灵敏度, ε 为回归残差。

当采用不同滤光片对某一个多气体组分的混合气样进行光声检测时, 光声光谱气体传感器产生的光声信号幅值与各组分气体浓度之间的关系表示为

$$\begin{cases} s_1 = k_{1,0} + k_{1,1}c_1 + k_{1,2}c_2 + \cdots + k_{1,n}c_n + \varepsilon_1 \\ s_2 = k_{2,0} + k_{2,1}c_1 + k_{2,2}c_2 + \cdots + k_{2,n}c_n + \varepsilon_2 \\ \vdots \\ s_i = k_{i,0} + k_{i,1}c_1 + k_{i,2}c_2 + \cdots + k_{i,n}c_n + \varepsilon_i \end{cases} \quad (3.5)$$

其中, $s_i (i=1,2,\dots)$ 表示光声光谱气体传感器采用第 i 个滤光片测得的光声信号幅值, $k_{i,n} (i,n=1,2,\dots)$ 表示采用第 i 个滤光片进行光声检测时, 光声光谱气体传感器对第 n 个气体组分的灵敏度, $k_{i,0} (i=1,2,\dots)$ 则表示采用第 i 个滤光片进行光声检测时, 光声光谱气体传感器的背景信号幅值, ε_i 表示回归残差。

在对混合气体进行多元线性回归分析时, 首先, 需要采集一定数量的训练样本数据, 对模型进行训练, 使模型具有良好的鲁棒性和可靠性, 并获得对应的回归系数矩阵和回归残差矩阵。通过配制不同气体组分浓度的混合气样, 并采用不同滤光片对每个混合气样进行光声信号检测, 即可获得输入为被测气体组分的浓度, 输出为光声信号幅值的训练样本数据集。对样本量有限的训练数据集进行多元线性回归的模型可表示为

$$\begin{cases} s_{m,1} = k_{1,m,0} + k_{1,m,1}c_{1,m,1} + k_{1,m,2}c_{1,m,2} + \cdots + k_{1,m,n}c_{1,m,n} + \varepsilon_{m,1} \\ s_{m,2} = k_{2,m,0} + k_{2,m,1}c_{1,2,1} + k_{2,m,2}c_{2,m,2} + \cdots + k_{2,m,n}c_{2,m,n} + \varepsilon_{m,2} \\ \vdots \\ s_{m,i} = k_{i,m,0} + k_{i,m,1}c_{i,m,1} + k_{i,m,2}c_{i,m,2} + \cdots + k_{i,m,n}c_{i,m,n} + \varepsilon_{m,i} \end{cases} \quad (3.6)$$

其中, $s_{m,i} (m,i=1,2,\dots)$ 表示采用第 i 个滤光片对第 m 组混合气样进行光声检

测时输出的光声信号幅值; $k_{i,m,n}(i,m,n=1,2,\dots)$ 表示采用第*i*个滤光片进行光声信号检测时,光声光谱气体传感器对第*m*组混合气样中第*n*个气体组分的检测灵敏度; $k_{i,m,0}(i,m=1,2,\dots)$ 则表示采用第*i*个滤光片对第*m*组混合气样进行光声检测时,光声光谱气体传感器的背景信号幅值; $c_{i,m,n}(i,m,n=1,2,\dots)$ 表示采用第*i*个滤光片进行光声信号检测时,第*m*个被测混合气样中的第*n*个气体组分的浓度; $\varepsilon_{m,i}$ 表示回归残差。

考虑以下约束条件:

- 1、采用不同滤光片对同一个被测气样进行检测时,被测混合气样中各组分气体的浓度不变,即 $c_{1,m,n} = c_{2,m,n} = \dots = c_{i,m,n}$,因此,可用 $c_{m,n}(m,n=1,2,\dots)$ 表示第*m*个被测气样中第*n*种气体组分的浓度。
- 2、对于同一个滤光片,改变混合气样内各组分气体的浓度,既不会影响光声光谱气体传感器对各气体组分的检测灵敏度,即 $k_{i,1,n} = k_{i,2,n} = \dots = k_{i,m,n}$,因此,可用 $k_{i,n}(i,n=1,2,\dots)$ 表示采用第*i*个滤光片对被测混合气样中第*n*个气体组分进行光声检测时的灵敏度。
 $k_{i,0}(i=1,2,\dots)$ 则表示采用第*i*个滤光片进行光声检测时,光声光谱气体传感器的背景信号幅值。
- 3、滤光片数量与气样中气体组分数量相等。

由此,对式(5.3)进行简化,可得

$$\begin{cases} s_{m,1} = k_{1,0} + k_{1,1}c_{m,1} + k_{1,2}c_{m,2} + \dots + k_{1,n}c_{m,n} + \varepsilon_{m,1} \\ s_{m,2} = k_{2,0} + k_{2,1}c_{m,1} + k_{2,2}c_{m,2} + \dots + k_{2,n}c_{m,n} + \varepsilon_{m,2} \\ \vdots \\ s_{m,i} = k_{i,0} + k_{i,1}c_{m,1} + k_{i,2}c_{m,2} + \dots + k_{i,n}c_{m,n} + \varepsilon_{m,i} \end{cases} \quad (3.7)$$

$$\text{令 } S = \begin{bmatrix} s_{1,1} & s_{1,2} & \dots & s_{1,i} \\ s_{2,1} & s_{2,2} & \dots & s_{2,i} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{m,1} & s_{m,2} & \dots & s_{m,i} \end{bmatrix}, \quad C_0 = \text{ones}(m,1), \quad C_1 = \begin{bmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \dots & c_{1,n} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \dots & c_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m,1} & c_{m,2} & \dots & c_{m,n} \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{C} = [\mathbf{C}_0 \quad \mathbf{C}_1], \mathbf{K}_0 = [k_{1,0} \quad k_{2,0} \quad \cdots \quad k_{i,0}], \mathbf{K}_1 = \begin{bmatrix} k_{1,1} & k_{2,1} & \cdots & k_{i,1} \\ k_{1,2} & k_{2,2} & \cdots & k_{i,2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{1,n} & k_{2,n} & \cdots & k_{i,n} \end{bmatrix}, \mathbf{K} = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_0 \\ \mathbf{K}_1 \end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{1,1} & \varepsilon_{1,2} & \cdots & \varepsilon_{1,i} \\ \varepsilon_{2,1} & \varepsilon_{2,2} & \cdots & \varepsilon_{2,i} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_{m,1} & \varepsilon_{m,2} & \cdots & \varepsilon_{m,i} \end{bmatrix}。因此，式(3.7)的矩阵形式可表示为$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{K} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.8)$$

其中， \mathbf{s} 为光声信号矩阵； \mathbf{C}_0 为全1常数列矩阵，行数量与 \mathbf{s} 矩阵的行数量相等； \mathbf{C}_1 为气体浓度矩阵； \mathbf{C} 为常数矩阵和气体浓度矩阵组成的自变量矩阵； \mathbf{K}_0 为背景信号矩阵； \mathbf{K}_1 为灵敏度矩阵，由于实际应用过程中，光声光谱气体传感器使用的滤光片数量与被测混合气样中的气体组分数目相等，因此， \mathbf{K}_1 为方阵； \mathbf{K} 为背景信号矩阵和灵敏度矩阵组成的回归系数矩阵； $\boldsymbol{\varepsilon}$ 为回归残差矩阵。

采用最小二乘回归分析法对式(3.8)进行求解，可得回归系数矩阵 \mathbf{K} 为

$$\mathbf{K} = (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \mathbf{S} \quad (3.9)$$

然后，将不同滤光片条件下，光声光谱气体传感器测量得到的光声信号矩阵 \mathbf{S}_{input} 作为输入量，再用式(3.10)进行求解计算，即可反演得到被测混合气样中各气体组分的浓度矩阵 \mathbf{C}_{inver} 。

$$\mathbf{C}_{inver} = (\mathbf{S}_{input} - \mathbf{C}_{0,input} \mathbf{K}_0) \cdot \mathbf{K}_1^{-1} \quad (3.10)$$

其中， $\mathbf{C}_{0,input}$ 为全1的列矩阵， $\mathbf{C}_{0,input}$ 的行数量与 \mathbf{S}_{input} 的行数量相等。

3.7.2 基于小样本数据驱动多元线性回归模型验证

对于由 C_2H_4 和 CH_4 气体组成的混合气样而言，首先，将 C_2H_4 、 CH_4 和 N_2 进行浓度稀释，配制了20组不同浓度的混合气样。然后，采用具有不同滤光片的光声光谱气体传感器分别对气样进行光声检测。根据式(3.8)和式(3.9)对获得的训练集数据进行模型训练。模型训练结果和训练误差如图3.14所示。

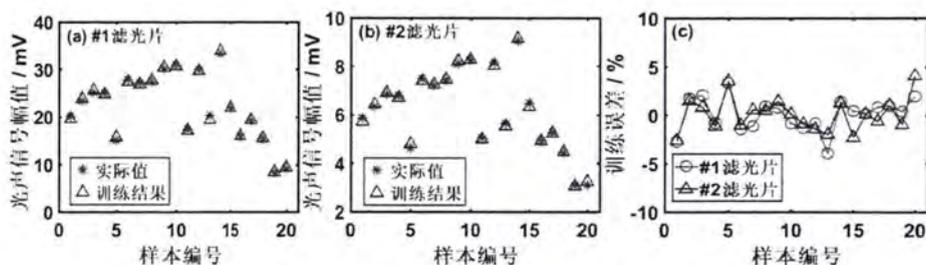


图 3.14 基于小样本数据驱动的多元线性回归模型的训练结果及其误差分析

Figure 3.14 Training results and errors of the small sample data driven multiple linear regression model (s-MLR model).

从图 3.14(c)可以看出，多元线性回归模型对训练集数据进行训练产生的相对误差为±5%，满足模型的误差要求。因此，采用#1 滤光片和#2 滤光片时，混合气样的光声信号幅值与气体组分浓度关系为

$$\begin{cases} PAS_{\#1} = 6.016229 + 0.034845 \cdot C_{C_2H_4} + 0.069837 \cdot C_{CH_4} \\ PAS_{\#2} = 2.571780 + 0.006971 \cdot C_{C_2H_4} + 0.016482 \cdot C_{CH_4} \end{cases} \quad (3.11)$$

其中，气体浓度单位为 ppm，光声信号幅值单位为 mV。

根据式(3.10)和式(3.11)，经多元线性回归模型进行光声信号交叉干扰校正后，混合气样中乙烯浓度和甲烷浓度与光声信号幅值之间的关系可表示为

$$\begin{cases} C_{C_2H_4} = 919.575531 + 188.405069 \cdot PAS_{\#1} - 798.305352 \cdot PAS_{\#2} \\ C_{CH_4} = -544.966685 - 79.685190 \cdot PAS_{\#1} + 398.312499 \cdot PAS_{\#2} \end{cases} \quad (3.12)$$

最后，采用五组测试集数据对多元线性回归模型进行交叉验证。表 3.3 为采用测试集数据对多元线性回归模型进行交叉验证的结果。

表 3.3 基于小样本数据驱动的多元线性回归模型的交叉验证结果

Table 3.3 Cross-validation of the s-MLR model.

光声信号幅值 / mV		气体浓度 / ppm						相对误差 / %	
		实际值		未校正的反演值		校正后的反演值			
$PAS_{\#1}$	$PAS_{\#2}$	C_2H_4	CH_4	C_2H_4	CH_4	C_2H_4	CH_4	C_2H_4	CH_4
13.9779	4.4505	0	114	232.38	110.26	0.28	113.86		0.12
15.5070	4.6763	109.1	81.4	276.54	124.49	108.05	81.98	0.96	0.72

续表

光声信号幅值 / mV		气体浓度 / ppm						相对误差 / %	
		实际值		未校正的反演值		校正后的反演值			
21.2804	6.0206	121.3	158.3	443.27	209.14	122.66	157.37	1.12	0.59
12.5451	3.8736	191	0	191	73.93	190.79	0*	0.11	0
15.5889	4.6784	121.8	76.3	278.90	124.62	121.78	76.31	0	0

*当径向基函数神经网络模型计算得到的气体浓度反演值为负数时，则反演值为0。

从表 3.3 分析可知，采用小样本数据驱动的多元线性回归模型对混合气样的光声信号交叉干扰校正后，有效了提高混合气样中各组分气体浓度的反演准确度。

3.7.3 径向基函数神经网络模型

在目前混合气体浓度反演的研究中，使用较多的是径向基函数神经网络方法^[71-73]。如图 3.15 所示径向基函数神经网络是一种三层结构的神经网络，主要包括输入层、隐含层和输出层。其中，输入层仅起到信号传输的作用，其节点数量等于输入矩阵的维数；隐含层采用径向基函数作为激活函数，将低维非线性不可分的输入映射到高维线性可分的空间，其节点数量根据实际情况确定；输出层则采用线性激活函数，将隐含层的输出矩阵和隐含层与输出层之间的连接权值进行线性加权求和输出，其节点数量等于输出矩阵的维数^[74]。

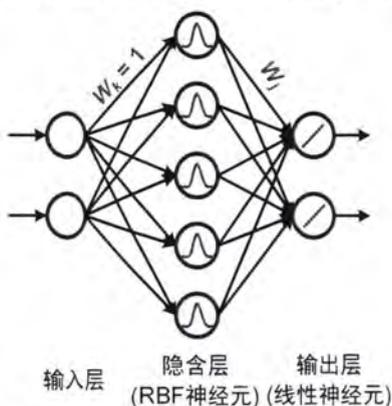


图 3.15 径向基函数神经网络模型结构

Figure 3.15 Schematic diagram of the radial basis function neural network model.

虽然径向基函数神经网络具有非线性映射能力强、学习规则简单、收敛速度

快等优点,但是当训练样本数据量有限时,径向基函数神经网络会过拟合,难以反映出系统真正的输入输出关系。如图 3.16 所示为径向基函数神经网络模型训练结果和训练误差。

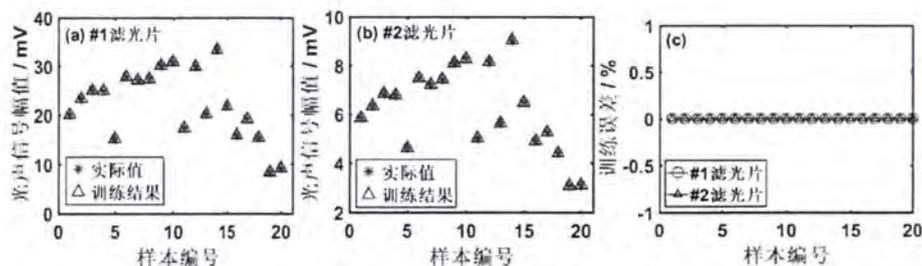


图 3.16 径向基函数神经网络模型训练结果及训练误差

Figure 3.16 Training results and errors of the radial basis function neural network model.

对径向基函数神经网络模型进行反向求解获得混合气样中各组分浓度,并采用测试集对模型进行交叉验证。如表 3.4 所示为采用五组测试集数据对径向基函数神经网络模型进行交叉验证的结果。

表 3.4 径向基函数神经网络模型交叉验证结果

Table 3.4 Cross-validation of the radial basis function neural network (RBFNN) model.

光声信号幅值 / mV		气体浓度 / ppm				相对误差 / %	
$PAS_{\#1}$	$PAS_{\#2}$	实际值		反演值(校正后)		C_2H_4	CH_4
		C_2H_4	CH_4	C_2H_4	CH_4		
13.9779	4.4505	0	114	142.00	114.00		0
15.5070	4.6763	109.1	81.4	120.98	92.84	10.89	14.05
21.2804	6.0206	121.3	158.3	109.20	186.77	9.97	17.99
12.5451	3.8736	191	0	176.11	0*	7.79	0
15.5889	4.6784	121.8	76.3	131.16	84.49	7.69	10.73

*当径向基函数神经网络模型计算得到的气体浓度反演值为负数时,则反演值为 0。

3.7.4 基于小样本数据驱动的多元线性回归模型评价

建立混合气体浓度反演模型后,需要采用一些评价指标对模型的稳定性、准

确性和复杂性进行客观评估^[70]。本节将分别采用均方根误差、决定系数和贝叶斯信息准则这三项常用于拟合模型的评价指标来评估并比较小样本数据驱动的多元线性回归方法和径向基函数神经网络方法的稳定性、浓度反演准确性和模型的复杂性。

1. 均方根误差 (Root Mean Squared Error, RMSE)

如式(3.13)所示, 均方根误差 RMSE 表示为浓度反演值与实际浓度值偏差的平方和与测试集样本数量的比值的平方根。

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{inver,i} - C_{real,i})^2} \quad (3.13)$$

其中, $C_{inver,i}$ 和 $C_{real,i}$ 分别为模型反演计算的浓度值和实际浓度值。

当浓度反演模型对某个混合气样的反演结果很不合理, 均方根误差会比较大。由于均方根误差对异常值非常敏感, 所以, 其能很好地反映出浓度反演的精确度。本文提出的小样本数据驱动的多元线性回归方法和径向基函数神经网络方法在训练集和测试集下, 混合气样中各组分气体浓度的均方根误差如表 3.5 所示。

表 3.5 浓度反演模型的均方根误差比较

Table 3.5 RMSE of s-MLR model and RBFNN model.

	小样本数据驱动的多元线性回归方法		径向基函数神经网络方法	
	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₄
训练集	0.35 ppm	0.09 ppm	1.03×10 ⁻¹³ ppm	3.34×10 ⁻¹³ ppm
测试集	0.78 ppm	0.91 ppm	64.43 ppm	22.03 ppm

从表 3.5 可以看出, 本文提出的小样本数据驱动的多元线性回归方法虽然训练效果差于径向基函数神经网络方法, 但由于模型的鲁棒性好, 所以测试效果远好于径向基函数神经网络方法。这是因为在小样本数据量的情况下, 径向基函数神经网络出现了过拟合现象, 导致虽然模型训练较好, 但未能建立起混合气样中各组分气体浓度与光声信号幅值之间的实际关系。而本文提出的浓度反演方法通过小样本数据量确定了混合气样中各组分气体浓度与光声信号幅值之间的关系, 其产生的训练误差主要来源于模型回归过程产生的回归误差。

2. 决定系数 (Coefficient of Determination, R²)

决定系数 R^2 用来表征浓度反演模型计算得到的浓度值与实际值变化趋势的关系,是衡量浓度反演模型准确性的一个评价指标。在统计学中,决定系数 R^2 等于浓度反演值与实际浓度值的回归平方和 SSR 与总平方和 SST 的比值,如式(3.14)所示。而且当决定系数 R^2 越接近 1,浓度反演模型的光声信号幅值对气体浓度的解释能力越强,模型反演得到的气体浓度也更准确性。

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = \frac{\sum_{j=1}^n (C_{inver,j} - \overline{C_{real,i}})^2}{\sum_{j=1}^n (C_{real,i} - \overline{C_{real,i}})^2} \quad (3.14)$$

其中, $\overline{C_{real}}$ 为实际浓度的平均值。

然而,式(3.14)所示的决定系数计算方式只适合多元线性回归等线性映射模型,而不适用于神经网络等非线性映射模型,这是因为传统的决定系数应用于非线性回归模型时,容易出现过高估计的问题^[75]。为了克服这一问题,文献^[76]提出了如式(3.15)所示的适用于线性映射模型和非线性映射模型的决定系数计算式

$$R_{new}^2 = \frac{\left(\sum_{j=1}^n [(C_{inver,j} - \overline{C_{inver}}) \cdot (C_{real,j} - \overline{C_{real}})] \right)^2}{\sum_{j=1}^n (C_{inver,j} - \overline{C_{inver}})^2 \cdot \sum_{j=1}^n (C_{real,j} - \overline{C_{real}})^2} \quad (3.15)$$

其中, $\overline{C_{inver}}$ 为反演得到的浓度的平均值。

对于本文提出的小样本数据驱动的多元线性回归方法和径向基函数神经网络方法,采用式(3.15)计算的决定系数如表 3.6 所示。

表 3.6 浓度反演模型的决定系数比较

Table 3.6 R^2 of s-MLR model and RBFNN model.

	小样本数据驱动的多元线性回归方法		径向基函数神经网络方法	
	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₄
训练集	1.00	1.00	1.00	1.00
测试集	1.00	1.00	0.10	0.98

从表 3.6 可以看出,与径向基函数神经网络方法相比,本文提出的浓度反演方法在对混合气体进行浓度反演时准确性更高。

3. 贝叶斯信息准则 (Bayesian Information Criterion, BIC)

贝叶斯信息准则 BIC 通过综合考虑模型的拟合程度和复杂程度, 实现不同的浓度反演模型的最优决策。式(3.16)所示为贝叶斯信息准则 BIC 计算公式。贝叶斯信息准则 BIC 主要受模型的残差平方和和输入参量个数影响, 当浓度反演模型的残差平方和越大, 模型拟合程度越差, BIC 值也越大, 模型的回归预测性能越差; 当浓度反演模型的输入参量越多, 模型的复杂程度越高, BIC 值也越大, 模型的回归预测性能也越差。

$$BIC = K \cdot \ln(N) + N \cdot \ln\left(\frac{\sum_{j=1}^n (C_{inver,j} - C_{real,j})^2}{N}\right) \quad (3.16)$$

其中, K 为模型的输入参量个数, 在基于小样本数据驱动的多元线性回归方法中, 输入参量为光声信号幅值, 在径向基函数神经网络方法中, 输入参量则包括光声信号幅值和 `newrb()` 函数的扩展速度两个参量; N 为样本数量。

对于本文提出小样本数据驱动的多元线性回归方法和径向基函数神经网络方法, 采用式(3.16)计算的 BIC 值如表 3.7 所示。

表 3.7 浓度反演模型的 BIC 值比较

Table 3.7 BIC of s-MLR model and RBFNN model.

	小样本数据驱动的多元线性回归方法		径向基函数神经网络方法	
	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₄
训练集	-35.49	-88.95	-1.18×10 ³	-1.14×10 ³
测试集	0.79	2.29	48.09	37.36

从表 3.7 可以看出, 本文提出的浓度反演方法的 BIC 值远远低于径向基函数神经网络方法的 BIC 值, 说明无论是模型的复杂程度还是浓度反演拟合程度本文提出的浓度反演方法都要优于径向基函数神经网络方法。

3.8 本章小结

为了降低光声光谱气体传感器的背景噪声, 提高其痕量气体浓度检测能力, 本章首先详细分析光声光谱气体传感器的主要噪声来源, 并根据各来源噪声的特征提出了相应的控制策略。重点讨论了环境噪声和非目标气体交叉干扰噪声对光声光谱气体传感器的性能影响, 提出了一种基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器背景噪声抑制策略, 用于降低光声池内环境噪声水平, 提高光声光谱气

体传感器在嘈杂的工业环境中的信噪比和痕量气体检测能力。此外,提出了采用一种基于小样本数据驱动的多元线性回归方法,用于消除光声池内被测目标气体与非目标气体间的交叉干扰。

本章主要结论如下:

(1) 光声光谱气体传感器的背景噪声成分主要有相干噪声和非相干噪声。由于相干噪声信号与传感器的调制信号同频,相干噪声的波动会极大地降低光声光谱气体传感器的信噪比,进而降低传感器的痕量气体检测能力,因此,本章重点讨论了如何抑制或消除相干噪声对光声光谱气体传感器痕量气体检测性能的影响。研究结果发现:

a. 为了降低固体光声效应噪声对悬臂梁增强型光声光谱气体传感器的影响,可以在传感器中采用高反射率光声池和高透射率的光学窗片。

b. 为了降低斩波器振动噪声对悬臂梁增强型光声光谱气体传感器的影响,可以采用电脉冲调制光源来替代红外热辐射光源。

c. 为了抑制悬臂梁加速度噪声对悬臂梁增强型光声光谱气体传感器的影响,可以在传感器中增加一个光声池相通的平衡池,使产生的额外的,与悬臂梁加速度噪声相位相差 180° 的光声信号,以抵消加速度噪声造成的悬臂梁弯曲偏差。

d. 为了降低光声池内的环境噪声水平,可以采用隔音板对环境噪声进行阻隔或者在光声池中增加一个主动消噪模块。

e. 为了降低非目标气体吸收调制的红外光束后产生交叉干扰信号,可以采用软件处理算法,比如基于小样本数据驱动的多元线性回归方法和径向基函数神经网络方法,来对采集的光声信号进行处理分析,提高光声光谱气体传感器对目标气体浓度的反演准确度。

(2) 采用具有三维丝状结构的蜜胺泡棉作为光声光谱气体传感器的声阻单元,搭建了一种基于被动噪声控制技术的光声光谱气体传感器。以 N_2 为基底气体, C_2H_4 气体为测试对象,对其痕量气体检测限进行了标定。结果发现,在安静环境中,采用被动噪声控制技术处理前后,一倍信噪比(1σ)下,光声光谱气体传感器的最低检测限分别为 0.69 ppm 和 0.65 ppm ,说明在实验室环境下是否采用被动噪声控制技术,对光声光谱气体传感器的痕量气体检测能力提升作用不明显。

在噪声主频为 400 Hz 的嘈杂环境中, 采用被动噪声控制技术处理前后, 一倍信噪比(1σ)下, 光声光谱气体传感器的最低检测限分别为 8.82 ppm 和 6.14 ppm, 说明在嘈杂环境中, 采用被动噪声控制技术可以提高光声光谱气体传感器的痕量气体检测能力约 1.4 倍。

(3) 采用有源消噪模块和具有主动降噪扬声器声道的光声池, 搭建了一种基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器。以 N_2 为基底气体, C_2H_4 气体为测试对象, 对其痕量气体检测限进行了标定。结果发现, 无论嘈杂环境中的主噪声频段是低频还是中高频, 采用主动噪声控制技术都能显著增强光声光谱气体传感器的痕量气体浓度检测能力。相比于基于被动噪声控制的光声光谱气体传感器, 基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器的痕量气体检测能力提高了约 3.4 倍。

(4) 为了降低混合气样中各气体间的交叉干扰现象, 提高目标气体浓度的反演准确度, 提出了一种基于小样本数据驱动的多元线性回归方法, 来对光声光谱气体传感器采集到的光声信号进行校正, 并与径向基函数神经网络方法进行了比较。结果发现, 对于由 C_2H_4 、 CH_4 和 N_2 组成的混合气体, 本文提出的基于小样本数据驱动的多元线性回归模型反演得到的 C_2H_4 和 CH_4 气体浓度的相对误差均小于 5%, 而采用径向基函数神经网络模型反演得到的 C_2H_4 和 CH_4 气体浓度的相对误差分别为 10.89% 和 17.99%。然后, 采用了均方根误差、决定系数和贝叶斯信息准则这三项常用于拟合模型的评价指标来评估本文提出的基于小样本数据驱动的多元线性回归方法和径向基函数神经网络方法的稳定性、浓度反演准确性和模型的复杂性。结果表明, 无论是模型的复杂程度还是浓度反演拟合程度, 基于小样本数据驱动的多元线性回归方法都要优于径向基函数神经网络方法。

第4章 基于光声光谱检测技术的锂离子电池热失控预警研究

锂离子电池作为电动汽车、分布式能源存储等关键设备的储能和供电单元,以其热失控为特征的安全问题受到了行业内外的广泛关注^[17]。针对基于特征气体检测的锂离子电池热失控早期预警的研究,对于选择哪种气体作为热失控特征气体和采用什么气体检测方法来实现锂离子电池系统的热失控早期预警,在学术界和工业界仍然存在一些争议。本章将以正极为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 负极为石墨,电解液为 $1\text{ M LiPF}_6+\text{EC}/\text{DMC}=1:1\text{ v:v}$ 电解液的三元锂离子电池为研究对象,采用气相色谱-质谱联用技术对其在热失控期间的产气规律进行深入分析,来确定其适用于热失控早期监测的特征气体以及对应浓度响应阈值,从而建立适当的基于痕量气体检测的锂离子电池热失控早期预警判据。然后,从热失控预警平台搭建所需的硬件结构和逻辑框架出发,采用光声光谱痕量气体传感器搭建了一套锂离子电池热失控早期预警平台,并采用不同荷电状态的锂离子电池作为测试对象,对热失控预警平台的有效性和可靠性进行了实验验证分析与探讨。

4.1 热滥用触发的锂离子电池热失控

4.1.1 锂离子电池热失控因素分析

热失控是指锂离子电池受到机械滥用、电滥用和热滥用等故障因素冲击后,用于避免电池内短路的隔膜组件发生破裂、收缩甚至塌陷,导致电池内短路并在极短的时间内发生一系列放热连锁反应,从而引起电池温度和内部气压急剧升高,进而造成冒烟、起火燃烧甚至爆炸的热故障现象^[77,78]。如图 4.1 所示为锂离子电池的热失控发展过程示意图。在触发锂离子电池热失控的主要故障因素中,机械滥用是指在外力作用导致电池单体发生变形、刺穿和破损。电滥用是指未按照电池本身电特性参数要求进行使用导致电池过充电、过放电和外部短路^[79,80]。热滥用则是指因外部因素或副反应产热导致电池发生局部过热。

在热失控过程中,锂离子电池热失控触发因素之间的关系如图 4.2 所示。当锂离子电池发生机械滥用冲击,被挤压或者被尖锐金属刺穿后,电池内部发生短

路,进而导致电滥用被激发。此外,机械滥用、电滥用发生时通常又伴随着焦耳热、化学反应热的生成,从而触发热滥用。而热滥用被触发后,锂离子电池急剧温升,引发热失控链式反应,最终导致锂离子电池发生热失控行为。由于造成锂离子电池热失控的直接诱因是热滥用因素,因此,本文以热滥用触发的锂离子电池热失控为研究对象,对电池热失控期间的温度响应和产气规律进行实验研究。

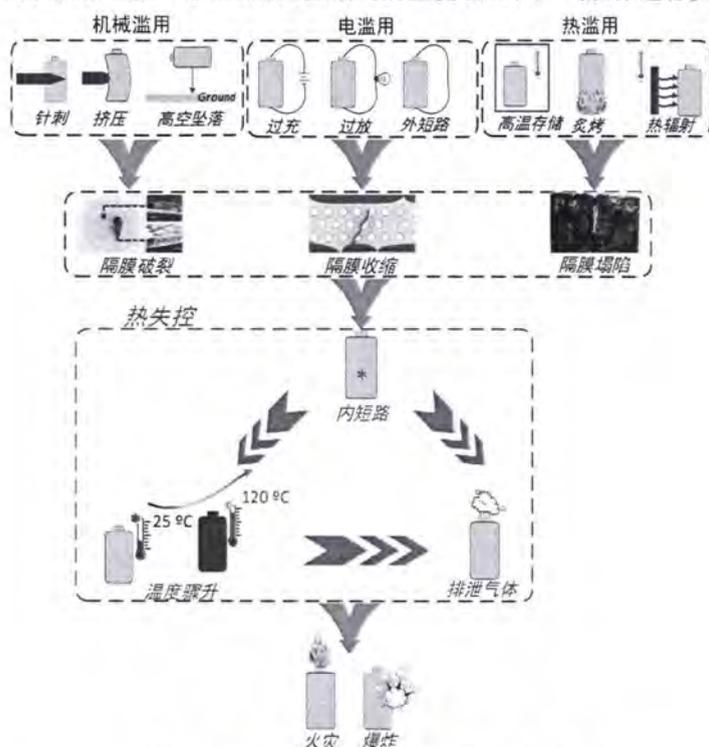


图 4.1 锂离子电池热失控的发展过程示意图

Figure 4.1 Schematic diagram of the thermal runaway process of lithium ion batteries.



图 4.2 锂离子电池热失控触发因素之间的联系

Figure 4.2 The relationship between the triggering factors of thermal runaway of lithium-ion batteries.

4.1.2 热滥用触发的锂离子电池热失控实验设计

1. 热失控实验平台

图 4.3(a)所示为用于锂离子电池热失控温度响应和产气规律研究的耐压实验罐示意图。其中,不锈钢腔体上装有用于观察实验动态的防爆玻璃窗口以及用于收集电池热失控释放气体的气样口;不锈钢盖板上装有导电杆、用于导电杆绝缘的环氧树脂块、用于测量电池表面温度的 K 型热电偶及其解码终端,锂离子电池、加热棒和热电偶放置细节如图 4.3(b)所示;盖板与腔体之间由 12 个螺栓和氟橡胶 O 圈进行密封。罐体设计总容积为 24 L,耐压可达 1 MPa。

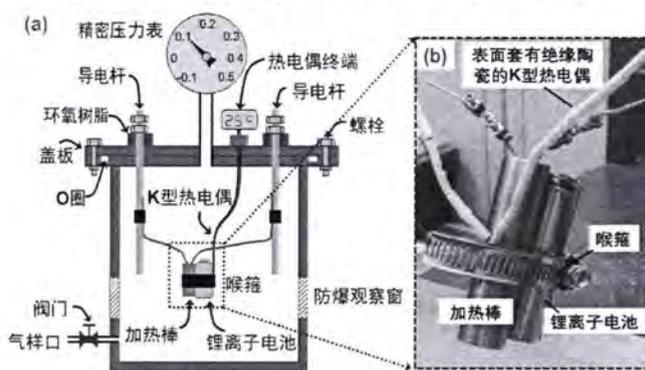


图 4.3 密封耐压实验罐示意图

Figure 4.3 Schematic diagram of the sealed pyrolysis autoclave.

2. 气体分析装置

气相色谱质谱联用 (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy, 简称 GC-MS) 法是用于混合气体组分分离与分析的利器,当多组分的混合样品进入色谱柱后,根据吸附剂对每个气体组分的吸附力不同,来分离气相物质,随后,通过测量气相物质的离子荷质比来快速确定该气相物质的具体成分,从而实现混合未知气体物质的快速分离与鉴定^[81]。基于此,本文采用 Shimadzu 生产的 GCMS-QP2010S 气相色谱质谱联用仪对锂离子电池热失控释放的气体组分进行定性定量分析。为了使 GC-MS 的分辨率达到最佳,采用了六通阀定量环作为进样阀,分离比为 50:1 的 Agilent GS-GasPro 聚苯乙烯-二乙烯基苯毛细管柱(Agilent Technologies Inc., 30 m × 0.32 mm),并以浓度为 99.999%的高纯氦气作为载气。此外,将色谱仪的分析采样时间设置为 40.5 分钟,离子源的温度设置为 200 °C。质谱仪的离子源

采用了由电子碰撞激励的离子源，电离能为 70 eV，并使用全氟三丁胺电离产生的离子对离子源进行调谐。最后，为了使 GC-MS 获得最佳的信噪比，本文采用了总离子色谱法（Total Ion Chromatography，简称 TIC）和离子碎片分析法（Selected Ion Monitoring，简称 SIM）混合的模式对锂离子电池热失控释放的气体进行定性与定量分析。

3. 实验流程

步骤 1、实验准备

首先，选取 50 支正极为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，负极为石墨，额定容量为 2600 mAh、额定电压为 3.6 V 的圆柱形三元锂离子电池。电池的正极顶盖内有三个单向泄压阀，当电池内气压高于 30 kPa 时，泄压阀阀芯结构瞬间弹出，迅速释放压力，避免锂离子电池发生爆炸。此外，为了避免实验的结果结论受非实验因素的干扰，实验过程所采用的锂离子电池的实际重量和容量都尽可能一致。如图 4.4(a)和(b)所示分别为用精密电子天平(JJ200, G&G Brothers (Group), Inc.)和电池容量测试仪(EB Tester, ZKETECH)对锂离子电池进行称重和容量测试结果。从图中可以看出，这些电池平均重量为 44.29 g，最大偏差为 ± 0.28 g，平均容量为 2598.2 mAh，最大偏差为 ± 1.8 mAh，满足实验所需的锂离子电池的一致性需求。

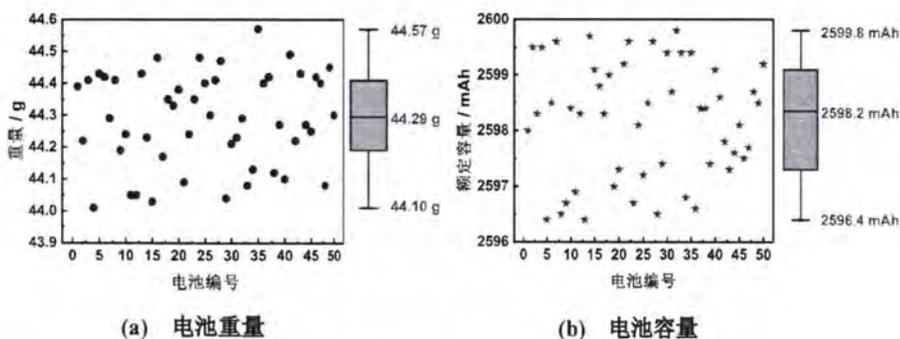


图 4.4 锂离子电池一致性测试

Figure 4.4 Weight and capacity consistency test of lithium ion batteries.

然后，按照供应商提供的标准充放电规格要求，以恒流-恒压（CC-CV，充电电流为 0.3C，截止电流为 0.1C）充电模式，将这 50 支电池分别充电至 5%、50%、90%和 100%荷电状态（State of Charge，简称 SOC），并静置至少 1 小时。

最后,用酒精反复擦拭密封耐压实验罐的内壁,避免残留杂质附着在实验罐内导致结果产生偏差。晾干后,将处理好的锂离子电池、加热棒和热电偶等按如图4.3(b)所示放置并拧紧不锈钢盖板,并通过气样口在罐内充入0.1 MPa干燥的合成空气($O_2:N_2=2.1:7.9$ v/v),使实验罐内的气压为1个大气压,此时压力表读数为0 MPa,以模拟锂离子电池在空气中发生热失控。

步骤2、热滥用触发实验

实验准备一切就绪,通过调压器调节加热棒的输入电压和电流,使加热棒以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温升速率从室温加热至 215°C ,并在该温度下维持30 min。在加热棒升温加热过程期间,用数据记录仪每隔0.5秒记录一次压力表和温度计的读数,并通过观察窗观测实验罐内锂离子电池的状态。

步骤3、热失控产气分析

用气路管件将实验罐的气样口连接至GC-MS的六通进样阀。根据需求设置好GC-MS分析参数。待实验罐内混合气样的温度降低至环境温度后,开启六通进样阀使锂离子电池热失控产生的混合气体进入GC-MS中进行分离、定量分析。

4.2 锂离子电池热失控产气规律分析

4.2.1 锂离子电池热失控产气 GC-MS 分析

如图4.5和图4.6所示分别为5% SOC和100% SOC锂离子电池在完全热失控后产生的混合气体的GC-MS分析谱图。

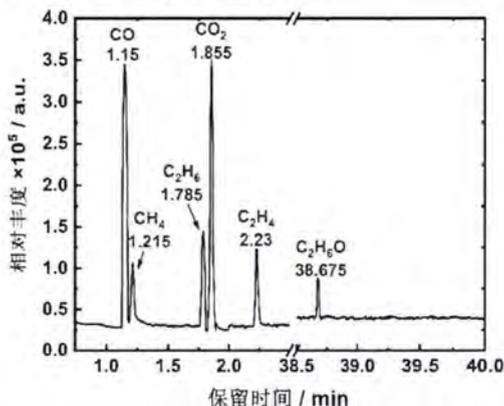


图4.5 5% SOC 锂离子电池完全热失控后产生的气体的 GC-MS 谱图

Figure 4.5 GC-MS chromatogram of gas produced by 5% SOC lithium-ion battery.

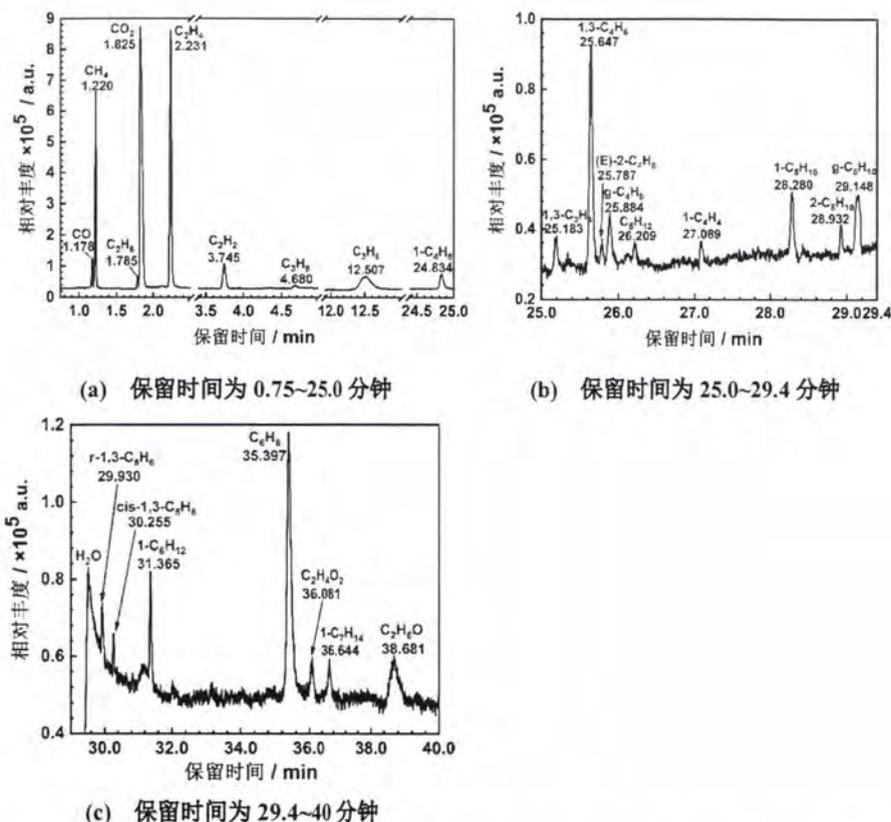


图 4.6 100% SOC 锂离子电池完全热失控后产生的气体的 GC-MS 谱图

Figure 4.6 GC-MS chromatogram of gas produced by 100% SOC lithium-ion battery.

表 4.1 总结了 GC-MS 检测到的四种不同荷电状态锂离子电池在热触发热失控过程中产生的气体种类。表中保留时间指 GC-MS 检测时各种类气体的分离时间，●则表示锂离子电池热失控产生了该种类气体。

表 4.1 不同荷电状态的锂离子电池热失控产生的气体种类

Table 4.1 Gases produced by thermal runaway of lithium batteries in different SOCs.

保留时间 / min	气体分子式	荷电状态 SOC			
		5%	50%	90%	100%
1.178	CO	●	●	●	●
1.220	CH ₄	●	●	●	●
1.785	C ₂ H ₆	●	●	●	●

续表

保留时间 / min	气体分子式	荷电状态 SOC			
		5%	50%	90%	100%
1.825	CO ₂	•	•	•	•
2.231	C ₂ H ₄	•	•	•	•
3.745	C ₂ H ₂			•	•
4.680	C ₃ H ₈				•
12.507	C ₃ H ₆			•	•
24.834	1-C ₄ H ₈		•	•	•
25.183	1,3-C ₃ H ₄				•
25.647	1,3-C ₄ H ₆			•	•
25.787	(E)-2-C ₄ H ₈		•		•
25.884	g-C ₄ H ₈			•	•
26.209	C ₅ H ₁₂				•
27.089	1-C ₄ H ₄				•
28.280	1-C ₅ H ₁₀			•	•
28.932	2-C ₅ H ₁₀				•
29.148	g-C ₅ H ₁₀				•
29.930	r-1,3-C ₅ H ₆				•
30.255	cis-1,3-C ₅ H ₈				•
31.365	1-C ₆ H ₁₂			•	•
35.397	C ₆ H ₆		•	•	•
36.081	C ₂ H ₄ O ₂		•	•	•
36.644	1-C ₇ H ₁₄				•
38.681	C ₂ H ₆ O	•	•	•	•

从表 4.1 中可以看出,随着锂离子电池荷电状态的增加,由于电池内部发生的电化学反应强度增大,因此其热失控时会释放出更多种类的气体。具体来说,荷电状态为 5% SOC, 50% SOC, 90% SOC 和 100% SOC 的电池热失控分别产

生了 6、10、15 和 25 种气体，其中，这四种荷电状态锂离子电池均产生了 CO, CH₄, C₂H₆, CO₂, C₂H₄ 和 C₂H₆O。用 GC-MS 的 SIM 模式对 100% SOC 锂离子电池热失控产生的这 6 种气体进行定量分析，结果 CO, CH₄, C₂H₆, CO₂, C₂H₄ 和 C₂H₆O 的浓度分别为 174.7 ppm, 192.5 ppm, 352.5 ppm, 81598.9 ppm, 2816.6 ppm 和 423 ppm。

从表 4.1 可知，锂离子电池热失控释放的气体成分主要是 CO_x, C_xH_y, C₂H₄O₂ 和 C₂H₆O。这是因为在热失控过程中，锂离子电池的电解液中的碳酸酯溶剂，包括碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, 简称 DMC)和碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, 简称 EC)，与游离的锂离子发生了一系列亲核攻击反应^[82]。如图 4.7 和图 4.8 所示分别为 DMC 和 EC 在高温下与游离的锂离子发生的亲核攻击反应^[81-84]。因此，DMC 还原产生了大量的 CH₃•、CH₃OCO•自由基以及 C₂H₆ 气体，而 EC 则还原产生了大量的 C₂H₄ 气体。此外，高温下 CH₃•发生脱氢反应生成 CH₂•和 CH•，并相互随机结合形成了烷烃、烯烃和炔烃^[81,84]。然而，由于低荷电状态的锂离子电池热失控过程中释放的热量，难以满足高分子烃类化合物自由基间的相互结合所需的键能，因此，产生的烃类物质种类少于高荷电状态的锂离子电池。

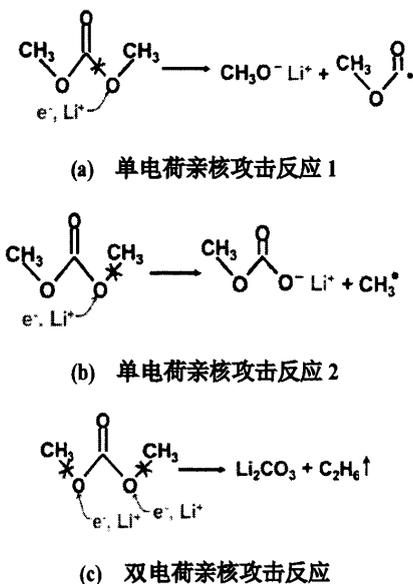
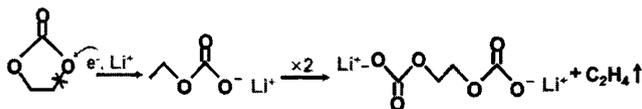
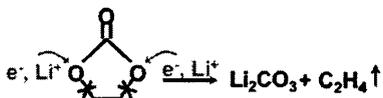


图 4.7 锂离子电池热失控期间，DMC 发生的亲核攻击反应

Figure 4.7 Nucleophilic attack processes of DMC.



(a) 单电荷亲核攻击反应



(b) 双电荷亲核攻击反应

图 4.8 锂离子电池热失控期间，EC 发生的亲核攻击反应

Figure 4.8 Nucleophilic attack processes of EC.

此外，酯类物质 $C_2H_4O_2$ 则是由 DMC 还原过程中产生的 $CH_3OCO\cdot$ 自由基和 $H\cdot$ 发生复合反应形成的，其反应过程如图 4.9 所示。然而，醚类物质 C_2H_6O 则是由 DMC 与 DMC 还原反应产生的带有残余电荷的 $CH_3O\cdot$ 基团发生亲核攻击反应形成^[82]。如图 4.10 所示为生成 C_2H_6O 的反应路径。

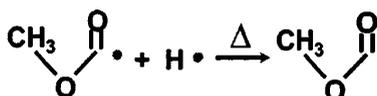


图 4.9 锂离子电池热失控期间， $C_2H_4O_2$ 的生成路径

Figure 4.9 Evolution of $C_2H_4O_2$.

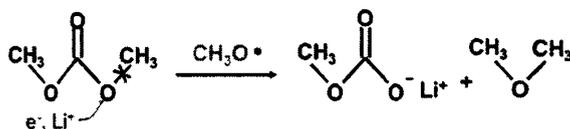


图 4.10 锂离子电池热失控期间， C_2H_6O 的生成路径

Figure 4.10 Evolution of CH_3OCH_3 .

4.2.2 锂离子电池用电解液的热分解产气 GC-MS 分析

当锂离子电池遭受滥用冲击时，电池温度升高，内部电化学副反应程度加剧，释放出大量的可燃性气体，然而，这很大程度上归因于电解液热分解引发的副反应产气行为^[85-88]。本节以与实验所采用的三元锂离子电池相对应的 1M $LiPF_6+EC/DMC=1:l:v$ 电解液为研究对象，其组成物质的化学结构式如图 4.11

所示, 然后, 分别从热分解产气量、热分解产气规律影响因素角度对其进行了实验分析, 并与三元锂离子电池热失控产气行为建立联系, 以便对具有不同正负极材料但具有相同电解液体系的锂离子电池快速进行热失控特征气体分析与选择。

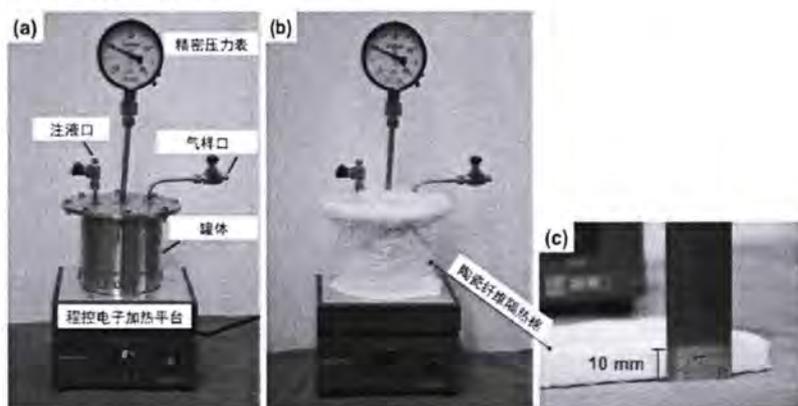


图 4.11 LiPF₆、DMC 和 EC 的化学结构

Figure 4.11 The chemical structure of LiPF₆, DMC, and EC.

1. 实验方案设计

如图 4.12 所示为电解液热分解实验平台示意图。在实验过程中, 程控电子加热平台以恒定温升速率从室温加热到预设温度值。为了避免空气对流造成热解罐热量损失, 保持罐内气体温度分布均匀, 在热解罐外表面覆盖了一层厚约 10 mm 的陶瓷纤维隔热棉。



(a) 密封热解罐和加热平台 (b) 裹上陶瓷纤维隔热棉后的热解罐 (c) 陶瓷纤维隔热棉

图 4.12 电解液热分解实验平台

Figure 4.12 Schematic diagram of the experimental platform for the thermal decomposition of electrolyte.

为了避免杂质气体干扰, 每次实验前用氦气对热解罐进行清洗, 其操作流程如图 4.13 所示。首先, 将热解罐抽真空(Step 1), 然后, 在热解罐中注入 0.2 MPa 的高纯氦气, 同时保持该压力至少 30 分钟(Step 2)。重复 Step 1 和 Step 2 操作三

次之后,分别通过电解液注入口和气体注入/取样口在热解罐中注入电解液(Step 3)和适量氦气作为背景气体(Step 4)使热解罐内气压达到 0.1 MPa 后关闭气体注入/取样口阀门。在完成上述清洗和注入程序后,打开程控电子加热平台开关,对电解液进行热分解产气规律实验。

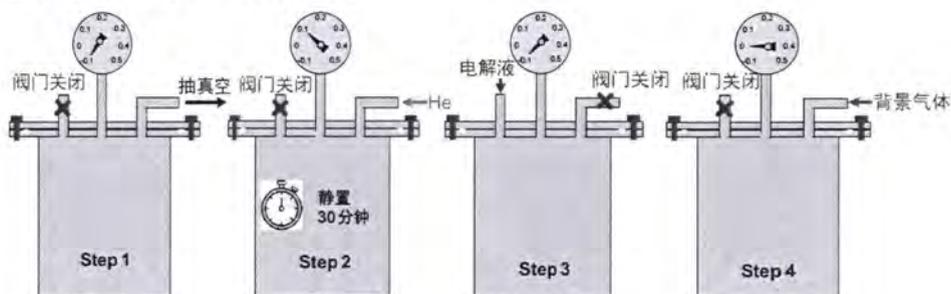


图 4.13 热解罐清洗步骤

Figure 4.13 Cleaning steps of the sealed autoclave.

2. 电解液热分解产气 GC-MS 定性分析

随着电解液热分解释放出的气体的累积,锂离子电池内气压也随之升高。当锂离子电池内气压大于安全阀所能承受的最大压力时,电池可能会存在爆炸风险。因此,电解液热分解释放气体的体积可以作为评估锂离子电池爆炸风险的一个关键参数^[89]。

根据道尔顿分压定律^[90,91],电解液热分解产生气体后,热解罐中总的气压 P_{tot} 等于背景气体分压 P_b 和电解液热分解释放的气体混合物分压 P_{mix} 之和,

$$P_{tot} = P_b + P_{mix} \quad (4.9)$$

此外,热解罐中各气体分压可用理想气体方程进行表示,

$$P_i = (n_i R_m T_i) / V_a \quad (i = tot, b, mix) \quad (4.10)$$

其中, P_i 表示气体压力, n_i 表示物质的量, R_m 为理想气体常数, T_i 表示气体温度, V_a 为热解罐体积,下标 i 可以为 tot 、 b 和 mix 中的任何一项。

由于热解罐内各部分气体温度相等, $T_{tot} = T_b = T_{mix}$,因此,将式(4.10)代入式(4.9)中,可以得出在电解液热分解期间,背景气体和电解液热分解释放的气体混

合物的摩尔分数之和为

$$\frac{n_h}{n_{tot}} + \frac{n_{mix}}{n_{tot}} = 1 \quad (4.11)$$

然后, 根据阿马伽附加体积定律, 可知各个气体组分的体积浓度与气体混合物的总体积之比等于混合物中气体的摩尔分数^[90,92],

$$\frac{V_i}{V_{tot}} = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{P_i}{P_{tot}} \quad (4.12)$$

由于实验所采用的背景气体为氦气, 因此可以假设在电解液热分解过程中背景气体的性质和数量将保持不变, 换言之, 热解罐中背景气体的分体积 V_b 和分压 P_b 在电解质热分解之前和之后保持不变。在本实验中, $V_b = V_a = 1.36(L)$, $P_b = 0.1(MPa)$ 。因此, 电解液热分解实验后热解罐中的气体总量为

$$V_{tot} = \frac{P_{tot}}{P_b} V_b \quad (4.13)$$

因此, 根据热解罐中的总气压计算出电解液热分解过程释放出的气体体积为

$$V_{mix} = V_{tot} - V_b = \left(\frac{P_{tot}}{P_b} - 1 \right) V_b \quad (4.14)$$

如图 4.14 所示在氦气氛中, 当热分解持续时长分别为 20、40 和 60 分钟时, 10 mL 1M LiPF₆+EC/DMC=1:1 v:v 电解液热分解产生的气体总量随热分解温度的变化曲线。

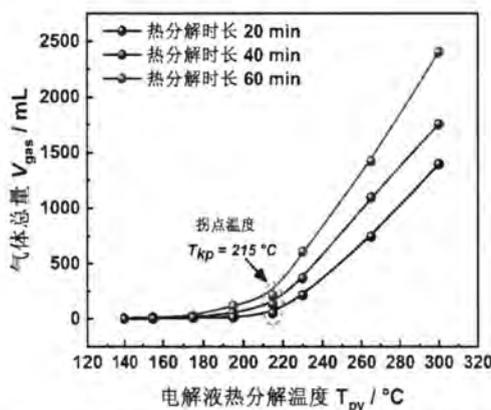


图 4.14 电解液的热分解产气总量随热分解温度的变化曲线

Figure 4.14 The total volume of gas released by the electrolyte solution in different thermal decomposition temperatures.

从图 4.14 可以看出,随着热分解温度的升高,电解液热分解释放的气体总量先缓慢增加,当温度大于 215 °C 时,电解液热分解速率突然加快,释放的气体总量显著增加。当电解液热分解温度为 195 °C、215 °C 和 230 °C 时,电解液热分解持续 60 分钟所释放的气体总量分别为 122.1 mL、176.4 mL 和 610.7 mL。通过对热分解温度高于 215 °C 时电解液热分解释放的气体总量进行线性拟合,发现当热分解温度超过 215 °C 温度之后,电解液热分解产生的气体总量随热分解温度的升高呈线性增加。当热分解持续时长分别为 20、40 和 60 分钟时,电解液热分解产生的气体总量相对于热分解温度的增长率分别为 15.91 mL/°C, 19.35 mL/°C 和 25.45 mL/°C。

为了分析图 4.14 中的“拐点”现象,采用同步热分析仪(STA 449F3, NETZSCH)对电解液进行差示扫描量热分析,同步热分析仪的温升速率设置为 0.2 °C/min,结果如图 4.15 所示。从图中可以看出,电解液的起始放热温度为 183 °C,放热峰值温度为 204 °C,放热量为 227.89 J/g。这也就说明,电解液在温度低于 183 °C 时发生的热分解反应相对温和,释放的气体量会更少,而当热分解温度超过 204 °C 时,电解液的热分解反应更剧烈,释放的气体量会显著增多。

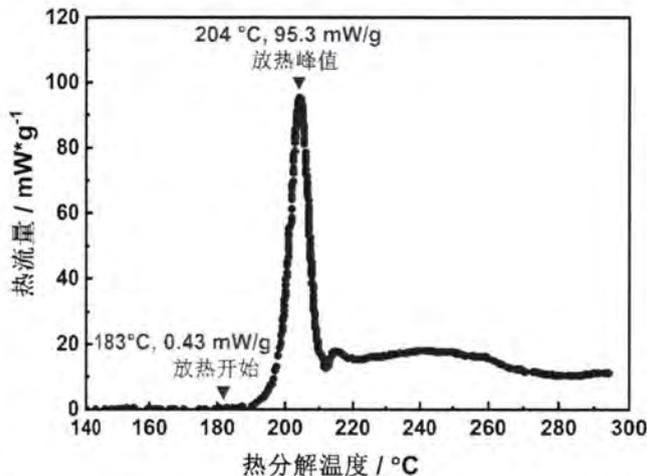


图 4.15 1M LiPF₆+EC/DMC = 1:1 v:v 电解液的差示扫描量热曲线

Figure 4.15 The heat flow profile of 1 M LiPF₆+EC/DMC=1:1 v:v electrolyte.

电解液热分解后产生的气体冷却至环境温度后,将热解罐的气体注入/取样口与 GC-MS 的六通进样阀接口连接,并进行保留时间长达 40 分钟的色谱质谱

联用分析。如图 4.16 所示为在氦气气氛中，电解液在 155 °C 和 230 °C 的分解温度下进行 60 分钟的热分解所释放的气体的 GC-MS 谱图。

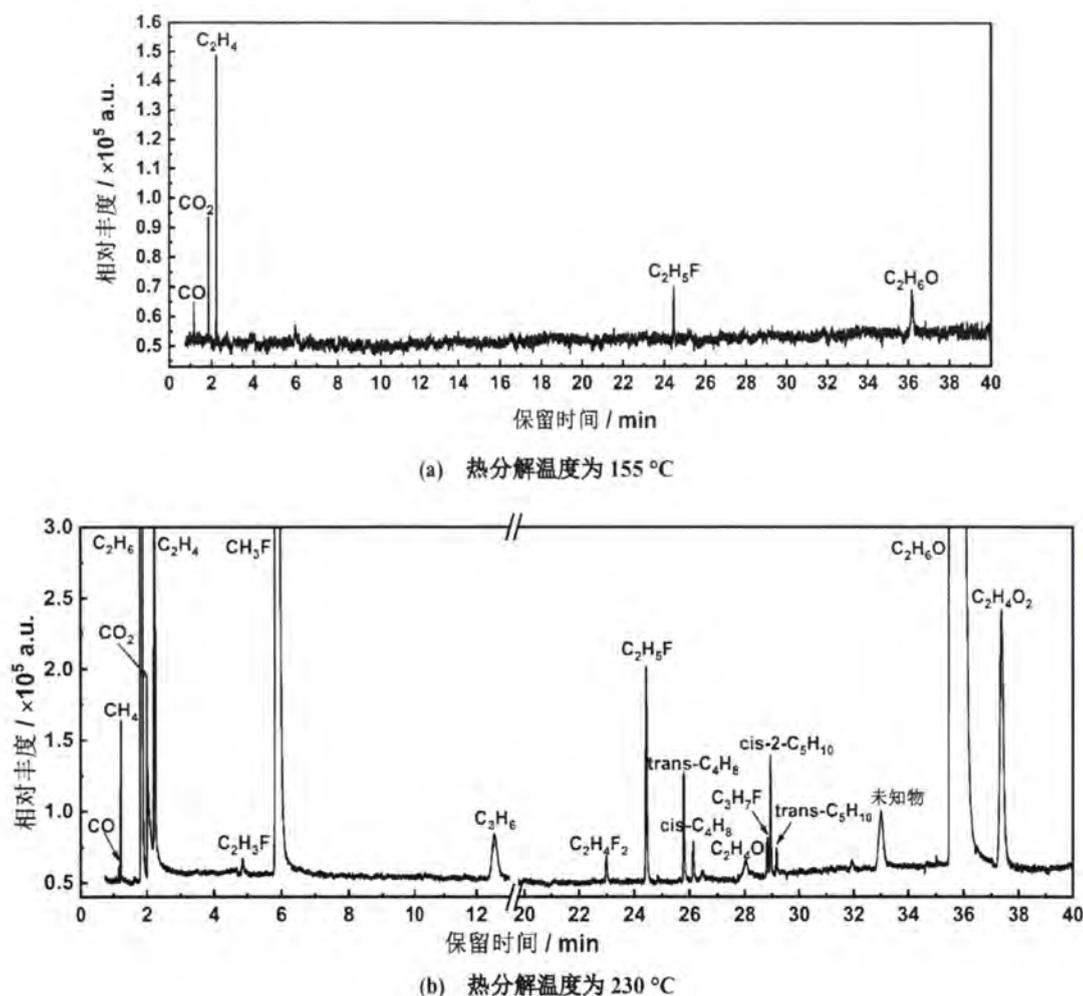


图 4.16 不同热分解温度下，电解液在纯氦气中受热 60 分钟所释放气体的 GC-MS 谱图

Figure 4.16 GC-MS chromatograms of gases released during thermal decomposition of electrolytes in pure helium atmosphere for 60 min.

氦气气氛中，当热分解温度为 155 °C、195 °C 和 230 °C 时，电解液热分解所释放的气体定性分析结果可归纳如表 4.2 所示。表中保留时间指 GC-MS 检测时各种类气体的分离时间，●则表示锂离子电池热失控产生了该种类气体。

表 4.2 不同热分解温度下, 电解液热分解产气定性分析结果

Table 4.2 Qualitative analysis results of gas production from electrolyte thermal decomposition under different thermal decomposition temperatures

保留时间 / min	化学式	热分解温度 / °C		
		155	195	230
1.174	CO	•	•	•
1.214	CH ₄		•	•
1.771	C ₂ H ₆		•	•
1.792	CO ₂	•	•	•
2.229	C ₂ H ₄	•	•	•
4.891	C ₂ H ₃ F			•
5.882	CH ₃ F		•	•
12.611	C ₃ H ₆			•
22.667	C ₂ H ₄ F ₂			•
24.221	C ₂ H ₅ F	•	•	•
25.558	trans-C ₄ H ₈		•	•
26.041	cis-C ₄ H ₈			•
28.031	C ₂ H ₄ O		•	•
28.748	C ₃ H ₇ F			•
28.887	cis-2-C ₅ H ₁₀			•
28.975	trans-2-C ₅ H ₁₀			•
35.627	C ₂ H ₆ O	•	•	•
37.533	C ₂ H ₄ O ₂		•	•

从表 4.2 可以看出, 电解液热分解主要产生了 CO₂、CO、烃类气体、氟代烃、C₂H₄O₂ 和 C₂H₆O。其中, CO₂ 气体的生成反应路径主要有三条, 其一, 由电解液有机溶剂还原反应产生的 ROC(=O)O•Li⁺ 和 ROC(=O)• 自由基 (其中, R=CH₃• 或 C₂H₅•), 进一步分解生成了 CO₂ 和 ROLi^[81,82,93]。其二, LiPF₆ 热分解产生的 PF₅ 与水分子反应生成 OPF₃, 进一步, OPF₃ 在高温下与电解液有机溶剂发生脱

羧反应，生成磷酸盐和 CO_2 ^[81,94]。其三，当热分解温度超过电解液有机溶剂分子自身热分解温度时，比如DMC和EC的自身热分解温度分别为147℃和263℃，也会产生大量 CO_2 ^[93-96]。详细的 CO_2 的生成反应路线如图 4.17 所示。

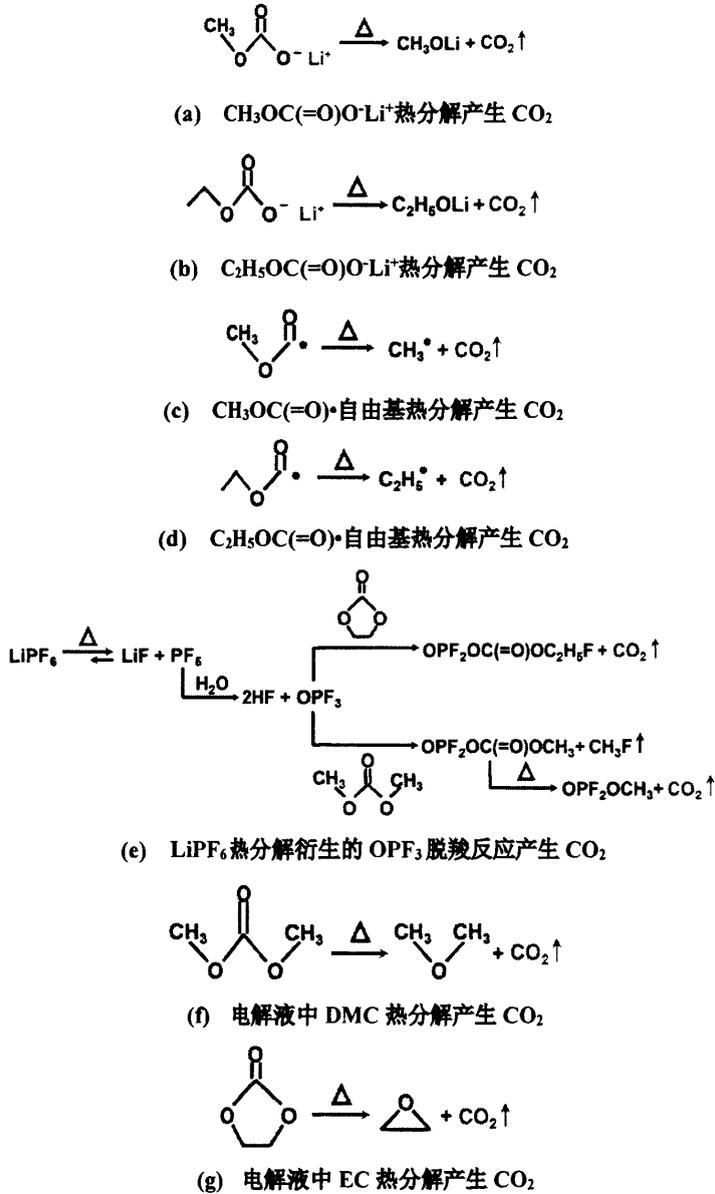
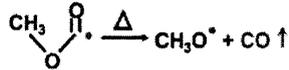


图 4.17 CO_2 气体的生成反应路径

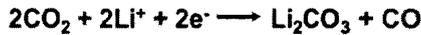
Figure 4.17 Formations of CO_2 .

如图 4.18 所示 CO 主要来源于两条反应路径，分别为 $\text{CH}_3\text{OCO}\cdot$ 自由基热分

解和 CO_2 与游离的锂离子之间的还原反应^[93,96]。然而，在相同温度下，根据 Arrhenius 方程计算，图 4.17(c)反应产生 CO_2 的速率常数远远高于图 4.18 (a)反应产生 CO 的速率常数，当反应温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时，图 4.17(c)的反应速率常数约为 $3.93 \times 10^6\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，而图 4.18 (a)的反应速率常数仅为 $1.36\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[93]。与图 4.18 (a)类似，图 4.18 (b)中 CO_2 和锂离子之间产生 CO 的还原反应速率也很低。因此，在电解液热分解过程中释放的 CO 气体体积要比 CO_2 气体少很多。



(a) $\text{CH}_3\text{OCO}\cdot$ 自由基热分解产生 CO



(b) CO_2 与游离的锂离子还原反应产生 CO

图 4.18 CO 气体的生成反应路径

Figure 4.18 Formation pathways of CO .

电解液热分解产生的烃类气体主要来源于碳酸酯溶剂 DMC 和 EC 在高温下与游离的锂离子发生的还原反应，反应过程与如图 4.7 和图 4.8 所示的锂离子电池热失控期间电解液有机溶剂发生的亲核攻击反应过程一致。高温下，游离的锂离子通过还原反应可以破坏烷基与溶剂分子之间的键，从而产生了大量的 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基，生成速率常数约为 $3 \times 10^{13}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[81,82,97]。而 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基在高温下又容易发生脱氢反应，形成 $\text{CH}_2\cdot$ 和 $\text{CH}\cdot$ 自由基，它们与氢自由基和碳氢自由基随机结合从而形成了烷烃、烯烃和炔烃。另外，碳氢自由基与 LiPF_6 热分解形成的氟自由基结合，形成氟代烃^[81,98]。

此外，对于 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的形成而言， $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 主要通过 LiPF_6 高温催化电解液，使得电解液有机溶剂分子与其还原反应产生的带有残余电荷的 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 基团发生脱羧反应形成^[99]，如图 4.10 所示。而 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 则是由 $\text{CH}_3\text{OCO}\cdot$ 自由基发生加氢反应形成^[78]，如图 4.9 所示。

根据表 4.2 可知，随着热分解温度的升高，电解液热分解过程中会释放出更多类型的气体。具体来说，电解液在热分解温度为 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 时，产生了 CO 、 CO_2 、 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。然而，在热分解温度为 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 时，通过 GC-MS 在电解

液热分解产物中共识别到 18 种气体, 包括 CO、CO₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₃H₆、trans-C₄H₈、cis-C₄H₈、cis-2-C₃H₁₀、trans-2-C₃H₁₀、CH₃F、C₂H₃F、C₂H₃F、C₃H₇F、C₂H₄F₂、C₂H₄O、C₂H₆O 和 C₂H₄O₂。与锂离子电池的热失控产气结果相比, 电解液热分解还产生了氟烃气体, 这是因为电解液中的 LiPF₆ 热分解产生的 PF₅ 与电池固体电解质界面膜的活性成分在高温下发生了化学反应, 生成了 LiF。

4.2.3 锂离子电池热失控与电解液热分解产气规律的关联分析

根据锂离子电池热失控期间发生的电化学反应不同, 可将电池热失控过程划分为六个阶段: 固体电解质界面膜受热分解、负极活性物质反应、隔膜熔化、正极活性物质热分解、电解液热分解、电池内部短路, 如图 4.19 所示^[100,101]。其中, 电解液的热分解主要发生在第 5 阶段, 该阶段电池温度约为 200 ~ 300 °C。该阶段之后, 锂离子电池温度骤升, 进入热失控。由于在第 1~3 阶段, 锂离子电池热失控故障特征不明显, 而当电池进入温度骤升阶段后再启动热失控早期预警也可能为时已晚, 因此, 应该在第 4、5 阶段就应实现锂离子电池的热失控预警。

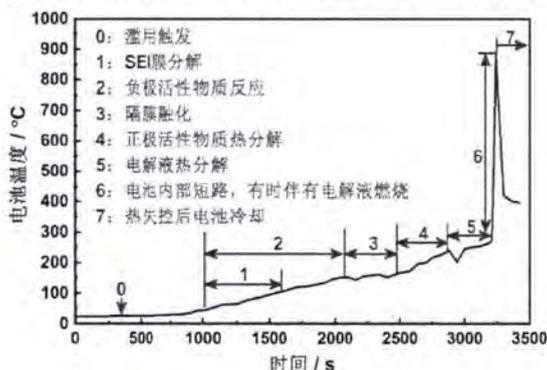


图 4.19 锂离子电池热失控阶段划分及其各阶段发生的主要电化学反应

Figure 4.19 Electrochemical reactions during the thermal runaway of lithium ion batteries.

在锂离子电池热失控过程中, 电池内部温度高于表面温度, 因此, 认为 1M LiPF₆+EC/DMC = 1:1 v:v 电解液热分解温度为 300 °C 可与锂离子电池热失控过程进行横向比较^[102,103]。表 4.3 列出了两种不同正极、相同电解液体系的锂离子电池热失控释放的气体种类和 1M LiPF₆+EC/DMC = 1:1 v/v 电解液的热分解释放的气体种类。表中●表示锂离子电池热失控或者电解液热分解产生了该种类气体。

从表 4.3 可以看出, 即使电池正负极组件所采用的活性成分不同, 但当这些

电池所采用的电解液成分相同时,其热失控释放的主要气体成分非常相似。因此,当采用特征气体监测方法来实现锂离子电池热失控早期预警时,不同正负极但具有相同电解液成分的锂离子电池可以选择同样的气体作为故障特征。

表 4.3 锂离子电池热失控产气与电解液热分解产气之间的比较

Table 4.3 Comparison between the thermal runaway gas production of lithium ion batteries and the gas production of electrolyte thermal decomposition.

气体种类	NCM 电池 ^a [78]	LCO 电池 ^b [104]	电解液 ^c
CO	•	•	•
CH ₄	•	•	•
C ₂ H ₆	•	•	•
CO ₂	•	•	•
C ₂ H ₄	•	•	•
C ₃ H ₆	•	•	•
trans-C ₄ H ₈	•	•	•
cis-C ₄ H ₈	•	•	•
cis-2-C ₅ H ₁₀	•		•
trans-2-C ₅ H ₁₀	•		•
C ₆ H ₆	•	•	
C ₂ H ₆ O	•		•
C ₂ H ₄ O ₂	•		•

^a NCM 电池: 正极为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 负极为石墨, 额定容量为 2400 mAh, 热失控由过热滥用触发, 数据来源于本文的第 4.2 章节;

^b LCO 电池: 正极为 LiCoO_2 , 负极为石墨, 额定容量为 2200 mAh, 热失控由过充滥用触发, 数据来源于文献^[104];

^c 本文实验采用的 1M LiPF_6 +EC/DMC=1:1 v:v 电解液热分解。

4.3 锂离子电池热失控特征气体选择及热失控预警判据建立

如图 4.20 所示为 50% SOC、75% SOC 和 100% SOC 锂离子电池热失控温度

曲线，图中#1~#8表示气体采样分析编号。在实验过程中，可以观测到75% SOC和100% SOC锂离子电池热失控过程中发生了两次排气现象。第一次排气量较少，并且电池表面温度略有下降，这是因为电池内高温气体喷射导致的电池温度降低。第二次产气排气量较大，压力表示数骤升，并观测到明亮的橘红色火焰，电池表面温度达到峰值，这是因为锂离子电池温度骤升，其内部电化学反应程度加剧，产生大量的气体并在电池内部积聚形成高压态，当电池内气压达到泄压阀的压力响应阈值时，泄压阀打开，气体裹挟着电池内部的颗粒物从电池内部高速喷射而出。这些高速喷射的颗粒物与金属外壳摩擦产生火花，瞬间点燃这些可燃性气体。然而，50% SOC锂离子电池只发生了一次产气过程，且相对75% SOC和100% SOC锂离子电池而言，热失控过程比较温和。

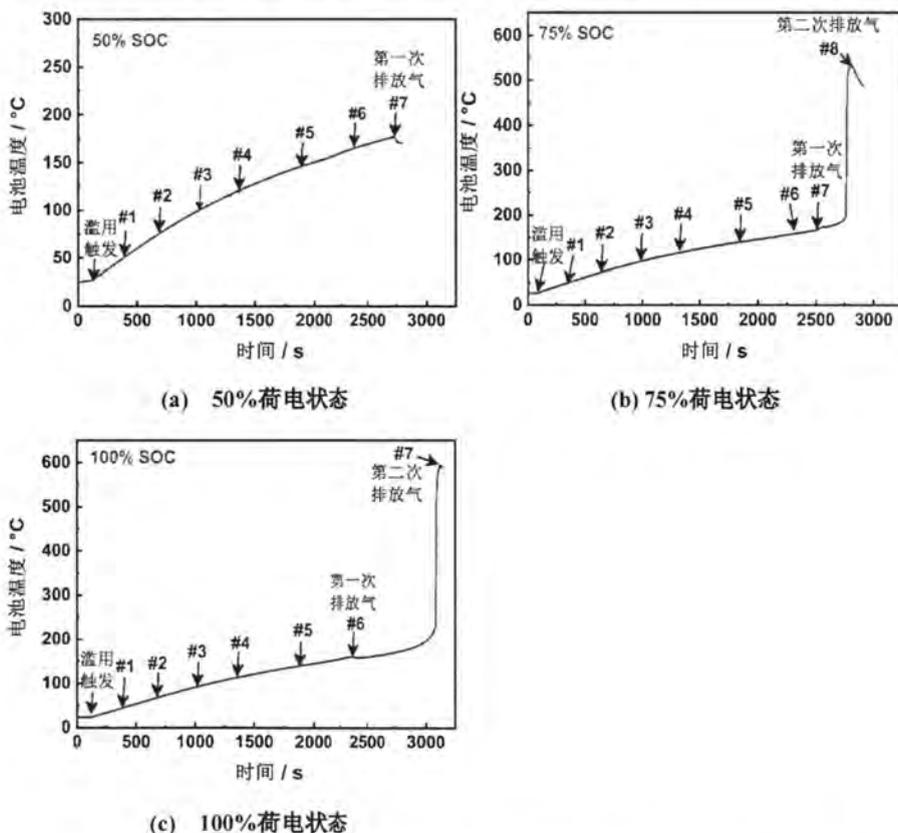


图 4.20 不同荷电状态锂离子电池热失控期间温度响应曲线及气体采样

Figure 4.20 Temperature and gas sampling profiles during thermal runaway of lithium ion batteries.

将 GCMS-QP2010 SE 的分析模式设置成选定离子监测 (SIM) 模式。然后, 采用表 4.4 所示的气体碎片质荷比对锂离子电池热失控期间采集的气样各组分气体浓度进行定量分析。

表 4.4 气体定量分析所采用的碎片质荷比

Table 4.4 Mass-to-charge ratio of fragments used in gas quantitative analysis.

电解液热分解气体产物	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₄ O ₂
质荷比 (<i>m/z</i>)	12	16	16	26	27	41	29	45	32

荷电状态分别为 50% SOC、75% SOC 和 100% SOC 的锂离子电池在热失控期间所释放出的主要气体种类及其浓度值分别总结在表 4.5、表 4.6 和表 4.7 中。表中的时间是指气体采样或检测时刻与加热棒开始升温时刻之间的时间间隔。

表 4.5 50%SOC 锂离子电池在热滥用触发热失控期间的产气分析

Table 4.5 Gas production analysis of 50% SOC lithium ion batteries during thermal runaway triggered by thermal abuse.

时间 / min	气体成分及其浓度 ^a
6 (#1)	CO ₂ [23.6 ppm] ^b
12 (#2)	CO ₂ [39.1 ppm]
18 (#3)	CO ₂ [47.3 ppm]
24 (#4)	CO ₂ [58.6 ppm]、C ₂ H ₄ [2.2 ppm]
32 (#5)	CO ₂ [70.4 ppm]、C ₂ H ₄ [2.5 ppm]、CO [10.8 ppm]、CH ₄ [14.1 ppm]
38 (#6)	CO ₂ [79.7 ppm]、C ₂ H ₄ [3.0 ppm]、CO [33.1 ppm]、CH ₄ [34.3 ppm]、C ₃ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅
41 (#7) {热失控}	CO ₂ [262.2 ppm]、C ₂ H ₄ [4.5 ppm]、CO [101.6 ppm]、CH ₄ [40.8 ppm]、C ₂ H ₆ [3.3 ppm]、C ₃ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅ 、C ₅ H ₁₀ 、C ₅ H ₁₂ 、C ₆ H ₆ 、C ₆ H ₁₂ 、C ₂ H ₆ O、C ₂ H ₄ O

^a 锂离子电池热失控过程中产生的气体种类及其浓度, 比如, 表格中 CO₂ [23.6 ppm] 表示气样中含有 CO₂ 的浓度为 23.6 ppm;

^b 表格中 CO₂ 的浓度均已扣除背景信号值。

表 4.6 75% SOC 锂离子电池在热滥用触发热失控期间的产气分析

Table 4.6 Gas production analysis of 75% SOC lithium ion batteries during thermal runaway triggered by thermal abuse.

时间 / min	气体成分及其浓度
6 (#1)	CO ₂ [36.5 ppm]
12 (#2)	CO ₂ [42.3 ppm]
18 (#3)	CO ₂ [49.8 ppm]
24 (#4)	CO ₂ [67.5 ppm]、C ₂ H ₄ [2.5 ppm]
32 (#5)	CO ₂ [125.6 ppm]、C ₂ H ₄ [3.6 ppm]、CO [13.1 ppm]、CH ₄ [25.3 ppm]、 2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅
38 (#6)	CO ₂ [641.6 ppm]、C ₂ H ₄ [6.0 ppm]、CO [64.6 ppm]、CH ₄ [42.1 ppm]、C ₃ H ₈ 、 2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅
41 (#7) (第一次产气)	CO ₂ [1324.5 ppm]、C ₂ H ₄ [14.5 ppm]、CO [222.5 ppm]、CH ₄ [92.3 ppm]、 C ₂ H ₆ [14.5 ppm]、C ₃ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、C ₄ H ₁₀ 、2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅ 、 C ₅ H ₁₀ 、C ₆ H ₆ 、C ₂ H ₆ O、C ₂ H ₄ O
44 (#8) {热失控}	CO ₂ [3167.4 ppm]、C ₂ H ₄ [2035.8 ppm]、CO [7961.2 ppm]、 CH ₄ [4235.7 ppm]、C ₂ H ₆ [730.7 ppm]、C ₂ H ₂ [279.1 ppm]、C ₃ H ₄ 、C ₃ H ₆ 、 C ₃ H ₈ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、C ₄ H ₁₀ 、2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅ 、C ₅ H ₈ 、2-CH ₃ -1,3-C ₄ H ₅ 、C ₅ H ₁₀ 、 2-CH ₃ -1-C ₄ H ₇ 、C ₃ H ₁₂ 、C ₆ H ₆ 、C ₆ H ₁₂ 、C ₂ H ₆ O、C ₂ H ₄ O

表 4.7 100%SOC 锂离子电池在热滥用触发热失控期间的产气分析

Table 4.7 Gas production analysis of 100% SOC lithium ion batteries during thermal runaway triggered by thermal abuse.

时间 / min	气体成分及其浓度
6 (#1)	CO ₂ [64.9 ppm]
12 (#2)	CO ₂ [70.2 ppm]
18 (#3)	CO ₂ [75.8 ppm]、C ₂ H ₄ [3.0 ppm]
24 (#4)	CO ₂ [89.3 ppm]、C ₂ H ₄ [4.2 ppm]、CO [20.5 ppm]、CH ₄ [11.3 ppm]

续表

时间 / min	气体成分及其浓度 ^a
32 (#5)	CO ₂ [345.3 ppm]、C ₂ H ₄ [5.7 ppm]、CO [36.1 ppm]、CH ₄ [24.3 ppm]、C ₃ H ₄ 、C ₃ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅ 、C ₅ H ₁₀ 、2-CH ₃ -1-C ₄ H ₇ 、C ₆ H ₆ 、C ₆ H ₁₂ 、C ₂ H ₆ O、C ₂ H ₄ O
38 (#6) (第一次产气)	CO ₂ [2667.2 ppm]、C ₂ H ₄ [8.9 ppm]、CO [297.3 ppm]、CH ₄ [39.4 ppm]、C ₂ H ₆ [12.2 ppm]、C ₂ H ₂ [796.8 ppm]、C ₃ H ₄ 、C ₃ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅ 、C ₅ H ₁₀ 、2-CH ₃ -1-C ₄ H ₇ 、C ₅ H ₁₂ 、C ₆ H ₆ 、C ₆ H ₁₂ 、C ₂ H ₆ O、C ₂ H ₄ O
49 (#7) {热失控}	CO ₂ [87827.6 ppm]、C ₂ H ₄ [3114.1 ppm]、CO [23600.7 ppm]、CH ₄ [9143.6 ppm]、C ₂ H ₆ [476.2 ppm]、C ₂ H ₂ [1967.8 ppm]、C ₃ H ₄ 、C ₃ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、C ₄ H ₁₀ 、2-CH ₃ -1-C ₃ H ₅ 、C ₅ H ₈ 、2-CH ₃ -1,3-C ₄ H ₅ 、C ₅ H ₁₀ 、2-CH ₃ -1-C ₄ H ₇ 、C ₅ H ₁₂ 、C ₆ H ₆ 、C ₆ H ₁₂ 、C ₂ H ₆ O、C ₂ H ₄ O

结合图 4.20、表 4.5、表 4.6 和表 4.7 分析可知,随着热失控的发展,锂离子电池热失控产生的气体种类越来越多,在热失控彻底爆发时,产生的气体种类最多。在锂离子电池发生第一次产气现象之前,其受热产生的气体成分主要为 CO₂、C₂H₄、CO、CH₄,其中,最早产生的气体成分为 CO₂ 和 C₂H₄。然而,由于锂离子电池空间中本身就会存在大量的 CO₂ 气体,而且其浓度水平会随环境的变化而产生波动,因此,为了避免因外界 CO₂ 的干扰造成热失控早期预警误报,本文选择了 C₂H₄、CH₄ 和 CO 作为锂离子电池热失控早期预警特征气体。为了避免热失控预警平台误报、漏报,提高其预警效果,根据这些特征气体在锂离子电池热失控过程中出现的时间顺序以及浓度水平,建立一种以 C₂H₄ 为一级预警特征,CH₄ 和 CO 为二级预警特征的锂离子电池热失控早期预警机制。最后,为了确保锂离子电池热失控预警平台能够在电池第一次热失控产气现象之前就实现预警响应,根据特征气体在第一次热失控产气时所处的浓度水平,将 C₂H₄、CH₄ 和 CO 特征气体的响应浓度阈值分别设置为 2 ppm、10 ppm 和 10 ppm。

4.4 基于光声光谱气体检测的锂离子电池热失控预警平台搭建与测试

4.4.1 锂离子电池热失控早期预警平台搭建

如图 4.21 所示为基于光声光谱气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警测试平台示意图。该平台主要是由锂离子电池系统、光声光谱气体传感器和信号处理与控制模块构成。

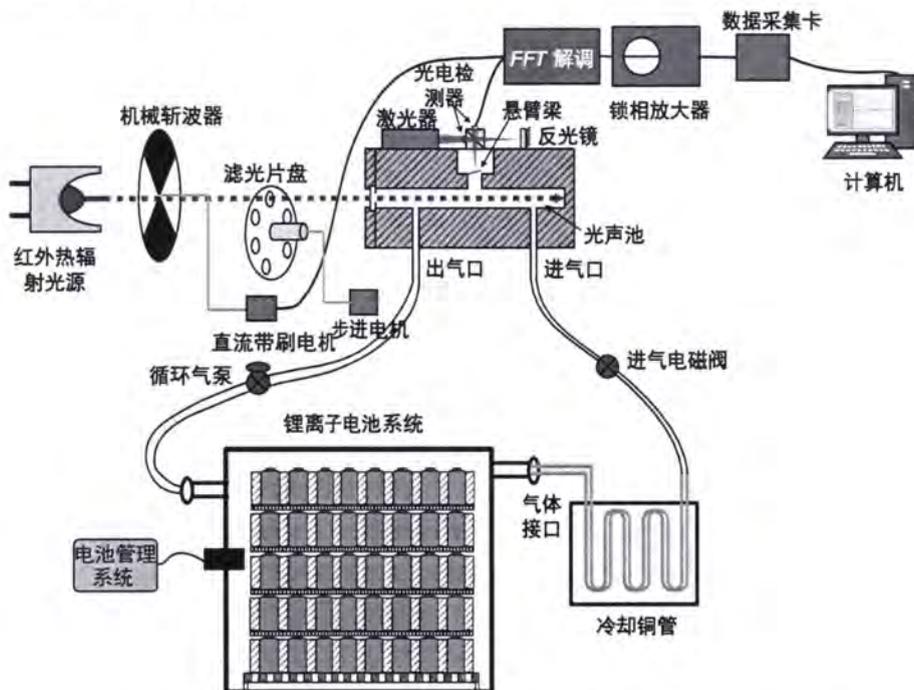


图 4.21 基于光声光谱检测技术的锂离子电池热失控预警测试平台示意图

Figure 4.21 Early warning platform for lithium-ion batteries thermal runaway.

1. 锂离子电池系统

在锂离子电池热失控早期预警平台中，锂离子电池被放置在具有气体检测接口且装有消防模块的密闭容器内，同时，采用电池管理系统对锂离子电池进行温度和电压监测。锂离子电池系统通过气体检测接口与光声光谱气体传感器进行连通。

2. 光声光谱气体传感器电子控制系统设计

光声光谱气体传感器的电子控制系统用来实现传感检测流程控制、电机控制、信号采集、锁相放大、算法运行和人机界面管理。如图 4.22 所示为光声光谱气体传感器电子控制系统的结构框图，该电子控制系统主要由信号采集与锁相放大模块、电机驱动控制模块、人机交互模块和电源模块组成。

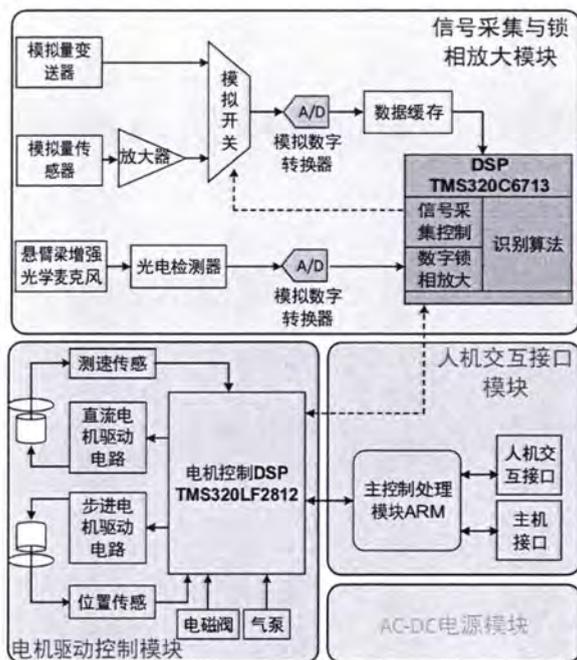


图 4.22 光声光谱气体传感器电子控制系统的结构框图

Figure 4.22 Block diagram of electronic control system for the photoacoustic spectrometer.

1) 信号采集与锁相放大模块

该模块主要完成模拟多路信号的放大、采集、锁相放大器的数字化实现和被测气体成分的识别。

光声光谱气体传感器工作时，主要由 3 路模拟信号输入，分别为用于测量光声池内气体温度的温度传感器、用于测量光声池内气体压力的压力传感器和用于光声信号输出的微音器。其中，从压力传感器和温度传感器输入的模拟信号分为两种，一种是传感器输出的微弱信号，需要附加放大调理电路；另一种是变送器输出的工业标准信号，无需对模拟信号进行太多处理，这些信号统一被传入模拟多路选择器中，并根据需要输入模数转换器，最后在 DSP 中进行运算和处理。从光声光谱气体传感器的微音器输出的光声信号比较微弱，需要设计专门放大电路进行前置放大，然后输入放大识别板进行后级放大、带通滤波处理，然后与其余模拟信号一起进入多路选择器中，不同的是微音器信号经过模数转换后进入数字锁相放大器进行幅值提取。

相较于模拟锁相放大器，数字锁相放大器在输出通道中没有直流放大器，可

以有效避免直流放大器的工作特性随时间变化的不稳定性,还可以降低温度变化引起的温度漂移干扰,使微弱信号提取精度得到提升。

信号采集与锁相放大模块采用的模拟数字转换方案为多路同步采样的方式,采样控制信号由 DSP 的 IO 口输出并接至模数转换器的控制口,转换结果以并行 16 位的方式输入后续缓冲电路,并最终由 DSP 读出。如图 4.23 所示为多路模数同步采样的结构框图。

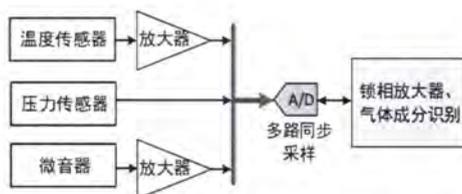


图 4.23 多路模数同步采样的结构框图

Figure 4.23 Block diagram of multi-channel analog-digital synchronous sampling module.

2) 电机驱动控制模块

在光声光谱气体传感器中,采用了两台小型电机,分别是用以控制斩波器旋转的直流带刷电机和用以控制滤光片盘转动的两相步进电机。直流带刷电机的控制目的是为了获得稳定的斩波器频率,提高光声信号的提取分辨率和精度。步进电机的控制目的是为了待测目标气体对应的滤光片上,同时引入较小振动以避免干扰到斩波器的运行。如图 4.24(a)和(b)所示分别为直流带刷电机和步进电机的控制框图。

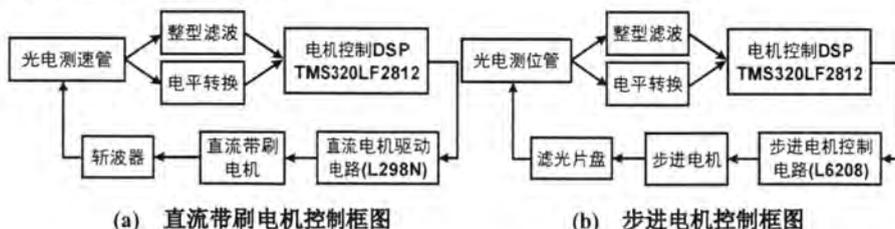


图 4.24 电机驱动控制框图

Figure 4.24 Block diagram of the motor drive control process.

图 4.24(a)中,采用数字控制的方式来控制直流带刷电机,控制算法采用数字增量式 PID 算法,驱动使用集成的 CMOS 电机驱动器。电机转速的精度要求为

0.1%，电机速度的量测通过光电管配合斩波器上的刻度线来实现。

图 4.24(b)中，采用数字方式来实现两相四线制步进电机的控制，控制算法采用数字增量式 PID 算法，驱动使用集成的 CMOS 电机驱动器。驱动器为集成的步进电机驱动桥，可以由 DSP 发出的脉冲序列自动生成两相电机驱动时序，步进电机的光电管配合滤光片盘上的刻度线来确定。

3) 人机交互接口模块

人机交互接口模块采用串口将上位机与光声光谱气体传感器进行连接，实现数据分析与展示功能。

4) 电源模块

电源模块由两部分构成。第一部分由单独的电路板构成整流模块，由于供电端为交流 220V 的市电，所以需要对其进行整流、滤波、稳压处理，将其变换为仪器内部需要的 12V 直流电。此外，由于电路中存在微弱信号处理电路，所以要求纹波很小，并且要求交流电的波动不会影响到整个电子系统，并且单独设计电路板形成直流电源；第二部分为稳压多电源模块，通过开关稳压及线性稳压的方式将 AD-DC 模块输入的电压为 12V 转换成其他幅值的供电电压，如±12V、9V、6V、5V、3.3V，供光声光谱气体传感器中其他电子器件使用。

4.4.2 锂离子电池热失控早期预警平台工作流程

如图 4.25 所示为锂离子电池热失控早期预警平台的工作流程图。开始检测时，电源模块上电，光声光谱气体传感器开机进行逻辑自检，检测内容主要包括线路是否存在开路、短路、直流带刷电机、步进电机、斩波器、滤光片盘、光源、电磁阀以及进气泵是否能够正常启动和关闭，当仪器自检发现异常，热失控预警平台通过人机交互接口模块播送故障及其原因，并保存为工作日志。

开机自检正常，通过人机交互接口模块设置首次需要测量的目标气体。光声光谱气体传感器在锂离子电池热失控早期预警平台中应用时，首先测量一级预警特征气体 C_2H_4 ，然后测量二级预警特征气体 CH_4 和 CO 。

设定好测试目标气体后 C_2H_4 ，电机驱动控制模块驱动步进电机控制滤光片盘旋转至待测目标气体所需滤光片；待滤光片与光声池窗片对准后，电机驱动控制模块驱动直流带刷电机控制斩波器以恒定频率转动，对光源输出光束进行调制；

待斩波器工作稳定后,开启光源;待光源工作稳定后,控制进气泵、进气电磁阀开启,并判断光声池内气压是否达到设定值,通常为 1000 mbar。若光声池内气压低于 1000 mbar,则保持进气泵和电磁阀的开启状态,直至气压达到设定值,再挂关闭进气泵和电磁阀。光声池内气压为 1000 mbar,信号采集与锁相放大模块中的模拟数字转换器相关通道开启,麦克风拾取并将光声池内目标气体产生的光声信号交由数字锁相放大电路进行信号提取与放大。数字锁相放大器处理后的光声信号幅值被上传至人机交互接口模块进行后续处理与数据存储。

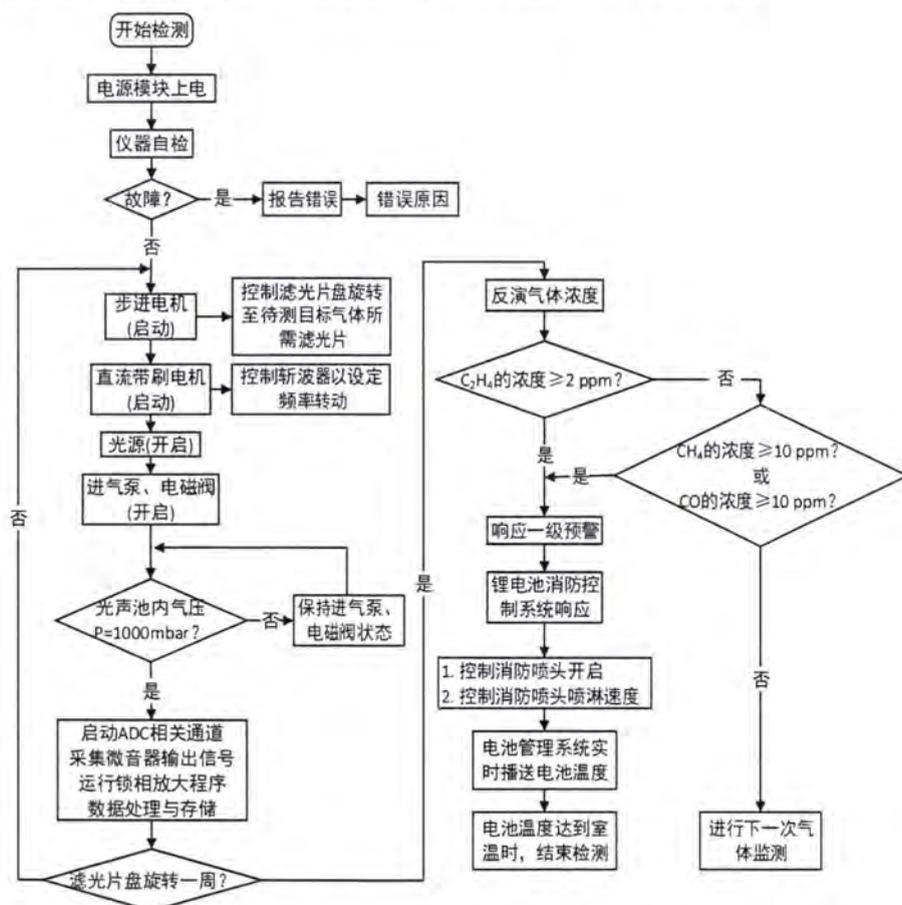


图 4.25 锂离子电池热失控早期预警平台工作流程图

Figure 4.25 Flow chart of the lithium-ion battery thermal runaway early warning system.

光声池内一级预警特征气体 C_2H_4 的光声信号检测完毕。电机驱动控制模块驱动步进电机控制滤光片旋转至下一个待测目标气体 CH_4 所需滤光片,进行

完与 C_2H_4 的光声信号检测相同步骤后, 电机驱动控制模块驱动步进电机控制滤光片盘旋转至下一个待测目标气体 CO 所需滤光片。待 C_2H_4 、 CH_4 和 CO 的光声信号检测都检测完毕, 对目标气样进行浓度反演, 分别得到 C_2H_4 、 CH_4 和 CO 的实际浓度值。

反演得到的气体浓度在预警控制单元中进行判断分析, 当 C_2H_4 的浓度接近或超过 2 ppm 时, 或者, 当 C_2H_4 的浓度低于 2 ppm, CH_4 和 CO 的浓度接近或超过 10 ppm 时, 平台发出警报信号。当锂离子电池热失控特征气体的浓度均小于响应阈值时, 预警平台开始新一轮的气样采集与检测。

4.4.3 锂离子电池热失控早期预警平台测试

为了验证锂离子电池热失控早期预警平台的有效性, 采用荷电状态为 50% SOC 和 100% SOC 的三元锂离子电池作为实验对象, 并采用加热棒诱发热失控方式来触发电池的热失控, 在实验过程中采用搭建的光声光谱气体传感器对密封耐压实验罐内的 C_2H_2 、 CH_4 和 CO 气体浓度进行实时监测。如图 4.26 所示为采用热失控早期预警测试平台对锂离子电池进行热失控早期释放的特征气体实时监测的结果。

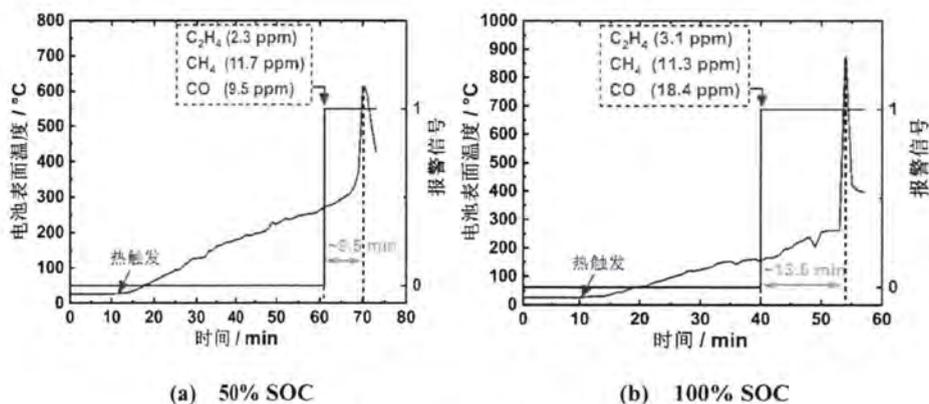


图 4.26 热失控早期预警平台对锂离子电池的热失控预警响应测试结果

Figure 4.26 Response results of the early warning platform for lithium-ion batteries.

从图 4.26 可以看出, 对于荷电状态为 50% SOC 的锂离子电池, 热失控早期预警平台在热失控爆发前约 9.5 分钟检测到了锂离子电池产生的热失控特征气体, 并进行了报警响应, 此时锂离子电池系统中的 C_2H_4 、 CH_4 和 CO 气体的浓度

分别为 2.3 ppm、11.7 ppm 和 9.5 ppm。对于荷电状态为 100% SOC 的锂离子电池，热失控早期预警平台在热失控爆发前约 13.8 分钟实现了热失控预警。

如图 4.27 所示为在热触发热失控情况下，热失控早期预警平台对 50% SOC 和 100% SOC 锂离子电池进行多次平行实验获得的热失控预警时间统计结果，其中热失控预警时间是指预警平台发出报警信号至锂离子电池热失控完全爆发的时间间隔^[23]。

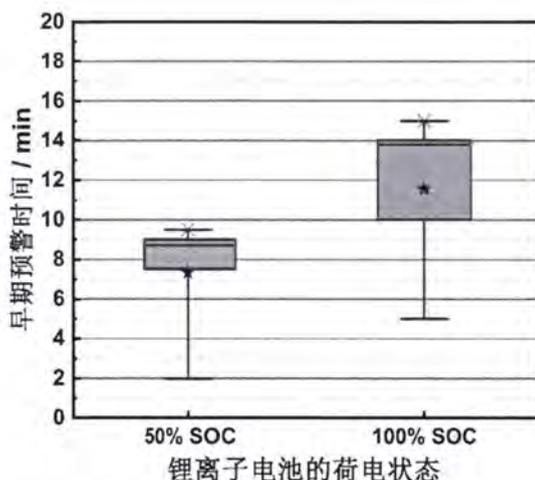


图 4.27 锂离子电池热失控预警时间统计

Figure 4.27 Thermal runaway warning time statistics of lithium ion batteries.

根据图 4.27 所示的统计结果，本文搭建的热失控预警平台对 50% SOC 和 100% SOC 锂离子电池的平均热失控预警时间分别为 7.3 分钟和 11.5 分钟。结果表明，无论是荷电状态为 50% 的锂离子电池还是荷电状态为 100% 的锂离子电池，采用热失控早期预警平台对热失控进行监测的预警时间均大于 7 分钟，与文献^[13]采用的 SnO₂ 基半导体气体传感器相比，提早了 2 分钟左右。同时，比联合国颁布的 ECE/TRANS/180/Add.20 全球技术法规^[23]和国家工业和信息化部公布的强制执行国家标准 GB 38031-2020^[24]中规定的 5 分钟预警时间提早了约 2 分钟，为锂离子电池系统消防设施启动和现场人员撤离赢得了宝贵时间。

4.5 本章小结

为了能够快速选择合适的电池热失控早期预警特征气体，本章以正极为

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，负极为石墨，电解液为 $1\text{ M LiPF}_6+\text{EC}/\text{DMC}=1:1\text{ v}:\text{v}$ 电解液的三元锂离子电池为研究对象，采用气相色谱-质谱联用技术对其热失控产气行为和电解液热分解产气规律进行了详细的实验与理论分析。然后，对电池热失控过程发生的产气现象进行全周期观测，确定了锂离子电池热失控早期预警判据。最后，从热失控预警平台搭建所需的硬件结构和逻辑框架出发，采用光声光谱痕量气体传感器搭建了一种基于光声光谱气体检测的锂离子电池热失控早期预警平台，并采用不同荷电状态的锂离子电池作为测试对象，对热失控预警平台的有效性和可靠性进行了实验验证。

本章主要结论如下：

(1) 当锂离子电池遭受滥用冲击时，电池温度升高，并释放出大量气体，这主要归因于电解液热分解引发的副反应。锂离子电池热失控产气锂离子电池热失控释放的烃类气体主要来源于电解液中碳酸酯溶剂在高温下与游离的锂离子发生的亲核攻击反应； $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 气体主要来源于碳酸酯溶剂与其还原反应产生的带有残余电荷的 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 基团发生脱羧反应； CO 气体主要来源于电解液中碳酸酯溶剂还原反应生成的 $\text{CH}_3\text{OCO}^\bullet$ 自由基的热分解反应；而 CO_2 气体的生成反应路径主要有三条，其一，电解液中碳酸酯溶剂还原反应产生的 $\text{ROC}(=\text{O})\text{O}^\bullet\text{Li}^+$ 和 $\text{ROC}(=\text{O})^\bullet$ 自由基（其中， $\text{R}=\text{CH}_3^\bullet$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ ）的热分解反应，其二， LiPF_6 热分解产生的 PF_5 与水分子反应生成 OPF_3 ，进一步， OPF_3 在高温下与电解液有机溶剂发生脱羧反应，其三，碳酸酯溶剂受热发生分解反应。

(2) 锂离子电池热失控过程中会出现两次排气现象。在第一次排气时，释放的气量较少，电池表面温度略有下降，这是因为电池内高温气体喷射导致的电池温度降低。在第二次产气时，释放气量较大，压力表示数骤升，并观测到橘红色火焰，电池表面温度达到峰值。为了能在锂离子电池发生第一次热失控产气行为时就实现预警响应，根据锂离子电池热失控期间的温度响应和产气规律，建立了以 C_2H_4 、 CH_4 和 CO 为特征气体，响应浓度阈值分别为 2 ppm 、 10 ppm 和 10 ppm 的锂离子电池热失控早期预警判据。

(3) 对于荷电状态为 50% 和 100% 的锂离子电池，采用基于光声光谱气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警平台对其进行实时监测，结果平均热失控

预警时间分别为 7.3 分钟和 11.5 分钟。结果表明,本文提出的基于光声光谱气体检测技术的热失控早期预警方案能保证在热失控爆发前 7 分钟就能实现锂离子电池的热失控预警。与文献^[13]采用的 SnO₂ 基半导体气体传感器相比,提早了 2 分钟左右。同时,比联合国全球技术法规和国家标准规定的锂离子电池热失控预警时间提早了约 2 分钟,为锂离子电池系统消防设施启动和现场人员撤离赢得了宝贵时间,降低了因锂离子电池热失控造成的人员伤害和经济损失。

第5章 基于非分散紫外吸收光谱法的SO₂气体检测技术研究

SO₂气体是SF₆气体绝缘开关设备发生故障时释放的一种分解组分,而且SF₆气体分解组分中SO₂气体的浓度越高,电力设备的绝缘劣化程度越严重^[25,38,105]。在SF₆气体绝缘开关设备中,触发气体绝缘介质分解产生SO₂气体的因素主要包括^[106]: 1. SF₆气体绝缘介质中的金属颗粒杂质发生对地放电故障; 2. 电力设备中的金属连接组件接触不良造成金属组件间发生悬浮电位放电故障; 3. 电力设备金属组件接触不良故障点温度过高造成SF₆气体绝缘介质发生热分解反应; 4. 断路器故障导致电弧未能正常熄灭造成SF₆气体绝缘介质发生热分解反应。因此,为了评估SF₆气体绝缘电力设备的工作状态,针对以SO₂为特征气体的检测指标,国际大电网会议组织(CIGRE, International Conference on Large High Voltage Electric System, Conference International des Grands Reseaux Electriques)和国家电网公司等机构颁发了一系列法规和标准,当SF₆气体绝缘开关设备中SO₂气体浓度超过0.5 ppm时,用于故障特征气体监测的痕量气体传感器就必须实时播送警示^[107,108]。而且SF₆气体绝缘开关设备的检修周期较长,通常为8到10年一个周期,因此,在对其进行故障监测与诊断时,应在确保传感器检测能力满足标准要求的前提下,提高传感器的长期在线监测能力,以避免因更换传感器而增加电气设备的停机和检修次数。为了实现这一目标,本文从紫外吸收光谱气体检测技术的工作原理以及关键模块分析出发,综合考虑气体传感器的痕量气体检测能力、检测灵敏度、使用寿命长和应用成本,以中心波长为285 nm的紫外LED光源、长寿命的微波无极紫外灯和光电二极管搭建两种非分散紫外吸收光谱SO₂气体传感器。然后,采用SO₂/SF₆标准浓度气体对传感器的痕量气体检测能力进行标定。最后,与采用量子级联激光器和驻极体微音器搭建的QCL激光光声光谱气体传感器进行了综合比较分析。

5.1 SO₂气体的紫外吸收光谱特性分析

5.1.1 非分散紫外吸收光谱技术的基本理论

当气体在吸收紫外光波段的能量后，气体分子中的价电子受激，从低能级向高能级跃迁，再从高能级返回到低能级，在价电子的能级跃迁过程中通常还伴随着光子的释放与吸收，向外辐射出不同波长的谱线，从而形成了气体的紫外吸收光谱^[109-111]。气体在吸收紫外光能量后发生的跃迁过程可以用如图 5.1 所示的能级系统来表示。由于气体分子中价电子在进行能级跃迁时，还伴随着分子振动能级跃迁和分子转动能级跃迁，因此，气体的紫外吸收光谱通常为带状光谱。

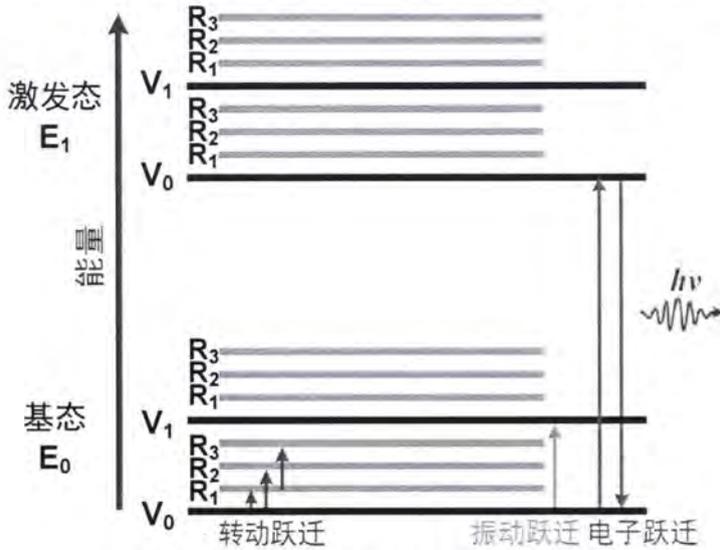


图 5.1 气体分子的能级跃迁示意图

Figure 5.1 Schematic diagram of energy level transition for gas molecules.

此外，由于不同分子结构的气体对光谱波段具有选择吸收特性，不同的气体在吸收同一波段的紫外光束后所产生的吸收光谱不同，同一气体不同浓度在吸收紫外光束后所产生的吸收光谱强度也不同，因此，可以通过测量气体的紫外吸收光谱即可实现对被测气样中各气体组分的定性定量分析。

紫外吸收光谱分析技术的优点包括^[112]：

- ❖ 操作简单方便、检测成本低廉；
- ❖ 分析速度快，适用于现场分析或快速分析；
- ❖ 可以实现无损测量，且重复性好；
- ❖ 稳定性好，抗干扰能力强，可以实现在线分析与监测；
- ❖ 灵敏度高，痕量检测能力强；

❖ 分辨率高，在定量分析上，不仅可以进行单一气体组分的测定，还可以同时对多组分气体进行测定。

5.1.2 非分散紫外吸收光谱测量气体浓度的基本原理

在采用紫外吸收光谱技术对气体浓度进行定量分析时，所依据的理论是朗伯-比尔定律，即在紫外光源辐射的紫外光波长、气体吸收池长度以及被测气体温度均保持恒定的前提下，被测气体对紫外光源辐射能量的吸收强度与其浓度成正比^[113,114]。如图 5.2 所示，设紫外光源辐射并入射气体吸收池的光强为 I_0 ，经过光程长为 L 的被测气体介质后，光电检测器接收到的光强为 I_1 ，因此，朗伯-比尔定律可表示为

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)C_{\text{gas}}L] \quad (5.1)$$

其中， λ 表示紫外光源辐射的光波长，单位为 nm， $\sigma(\lambda)$ 表示波长 λ 下被测气体分子的吸收截面，单位为 $\text{cm}^2/\text{molecules}$ ， C_{gas} 表示被测气体浓度，单位为 ppm。



图 5.2 朗伯-比尔定律模型

Figure 5.2 The model of Lambert-Beer law.

根据式(5.1)，并进行单位统一换算后，可推导出气体浓度与光强度之间的定量关系为

$$C_{\text{gas}} = \frac{24.4 \times 10^9}{\sigma(\lambda)LN_A} \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_1(\lambda)}\right) \quad (5.2)$$

其中， L 表示光程长，单位为 cm。 N_A 表示阿伏伽德罗常数， $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ molecule/mol}$ ， $\ln(I_0(\lambda)/I_1(\lambda))$ 可以表示为气体的吸光度 β 。

在采用光电探测器对透射气体吸收池的光强进行检测时,由于光电探测器及其外围处理电路能够将光强信号等比例地转换成电压幅值信号。因此,在采用紫外吸收光谱技术进行痕量气体检测时,通常将式(5.2)表示为

$$C_{gas} = \frac{24.4 \times 10^9}{\sigma(\lambda) L N_A} \ln \left(\frac{U_0}{U_1} \right) \quad (5.3)$$

其中, U_0 和 U_1 分别表示气体吸收紫外光束前后光电探测器输出的电压幅值,因此,气体的吸光度可表示为 $\beta = \ln(U_0/U_1)$ 。

此外,根据朗伯-比尔定律,在一定浓度范围内,混合气体的吸光度可以采用线性叠加原理进行处理计算。因此,对于由 n 种气体组分组成的混合气体,其吸光度与气体浓度之间的关系可表示为

$$\beta_{mix} = \sum_{i=1}^n \beta_i = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{gas,i} \cdot \sigma_i(\lambda)) \cdot L \cdot N_A}{22.4 \times 10^9} \quad (5.4)$$

其中, β_{mix} 表示混合气体的吸光度, $\beta_i (i=1,2,\dots,n)$ 表示混合气体中第 i 组分气体的吸光度, $C_{gas,i}$ 表示混合气体中第 i 组分气体的浓度, $\sigma_i(\lambda)$ 表示波长 λ 下混合气体中第 i 组分气体的吸收截面。

式(5.3)的矩阵形式可表示为

$$\begin{bmatrix} \beta_1(\lambda) \\ \beta_2(\lambda) \\ \vdots \\ \beta_n(\lambda) \end{bmatrix} = L \begin{bmatrix} C_{gas,1} & C_{gas,2} & \dots & C_{gas,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1(\lambda_1) & \sigma_1(\lambda_2) & \dots & \sigma_1(\lambda_m) \\ \sigma_2(\lambda_1) & \sigma_2(\lambda_2) & \dots & \sigma_2(\lambda_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_n(\lambda_1) & \sigma_n(\lambda_2) & \dots & \sigma_n(\lambda_m) \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

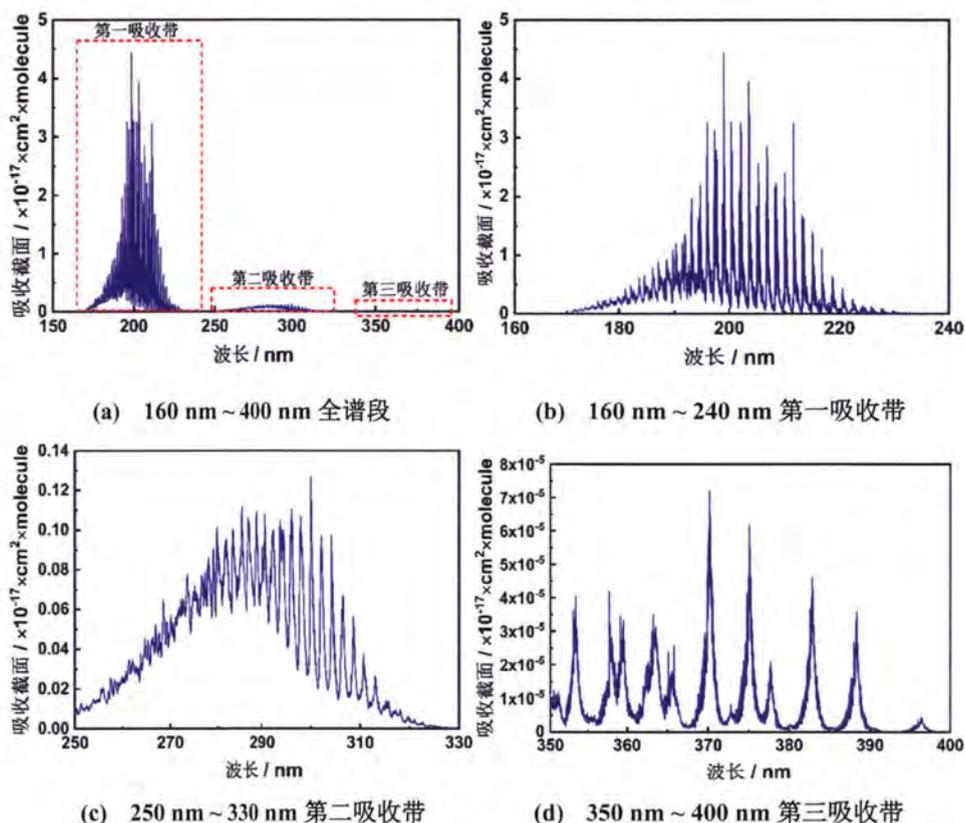
因此,只需要确定混合气体中各组分气体的在光源辐射波长下的吸收截面,即可根据式(5.5)反演得到其具体的浓度值。

5.1.3 SO₂ 气体的紫外吸收光谱分析

1. 标准紫外吸收光谱分析

SO₂ 是一种结构简单的、无色的、有刺激性的极性分子气体, 25 °C 时它在空气中的扩散系数约为 $1.15 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 。如图 5.3 所示为通过 HITRAN 数据库仿真计算得到的 SO₂ 气体的紫外吸收光谱图。从图中可以看出, SO₂ 气体在 160 nm ~ 400 nm 波段主要由三个吸收带, 其中, SO₂ 气体对第一吸收带的光谱吸收强度最

强, 所在波段为 160 nm ~ 240 nm, 在该吸收带内, 气体分子中的价电子跃迁为 \tilde{c}^1B_2 激发态后, 所在能级比基态能级高约 5.279 eV^[115,116]; SO₂ 气体对第二吸收带的光谱吸收强度较强, 所在波段为 250 nm ~ 330 nm, 在该吸收带内, 气体分子的振转结构复杂, 通常认为是从 \tilde{B}^1B_1 — \tilde{X}^1A_1 电子跃迁^[115]。此外, 在该吸收带内 SO₂ 气体分子在 290 nm 波段左右时, 最大吸收截面约为 1.26×10^{-18} cm²/molecule; SO₂ 气体对第三吸收带的光谱吸收强度极弱, 所在波段为 350 nm ~ 400 nm, 在该吸收带内, SO₂ 气体分子吸收该波段紫外光后, 将激发产生三重态二氧化硫 3B_1 。

图 5.3 SO₂ 气体的紫外吸收谱Figure 5.3 Ultraviolet absorption spectrum of SO₂.

由于 SO₂ 气体分子的键能大, 约为 545.1 kJ/mol, 因此, 250 nm ~ 400 nm 波段的紫外光不能使其离解, 只能形成 SO₂^{*} 激发态并产生荧光, 如式(5.5)所示^[117]。



根据 SO₂ 气体的紫外吸收特性, 本文将选取 250 nm ~ 330 nm 波段的紫外光

源作为紫外吸收光谱气体传感器的激励源。此外，由于 SO_2 气体分子在测试过程中，会吸收紫外光能量形成 SO_2^* 激发态，导致气体吸收池内实际 SO_2 浓度降低。为了避免这一现象带来测量偏差，在紫外吸收光谱气体传感器工作过程中，应保持吸收池内的气体流动。

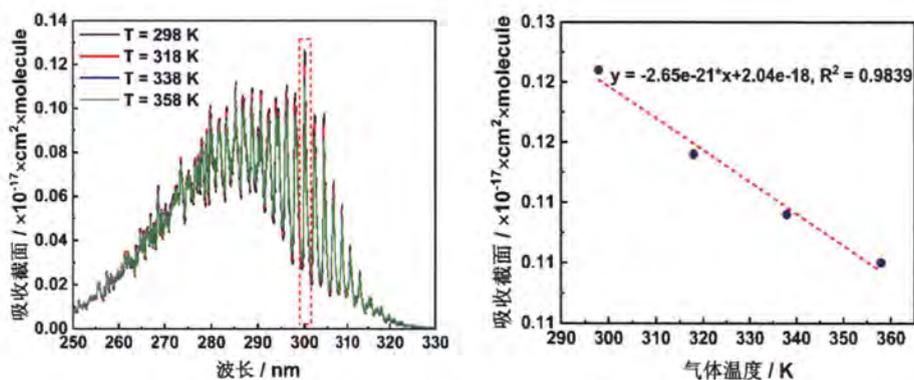
2. 标准紫外吸收截面分析

由式(5.3)和式(5.4)可知，气体吸收截面是采用吸收光谱进行气体浓度反演时的重要参数^[113]。根据文献^[115,118,119]，由于 SO_2 气体的紫外吸收谱线存在温度、压力碰撞展宽现象，导致其在不同环境下的吸收截面偏差较大，因此有必要对其进行补偿计算。通过引入气体状态方程，温度修正后的 SO_2 气体吸收截面可表示为

$$\sigma^*(\lambda) = \frac{22.4 \times 10^9}{C_{\text{gas}} LN_A} \cdot \beta \cdot \frac{T}{273} \quad (5.6)$$

其中， $\sigma^*(\lambda)$ 表示修正后的吸收截面， T 表示被测气体气体温度。

如图 5.4 所示为第二紫外吸收带内， SO_2 气体分子的标准吸收截面受温度的影响计算结果。



(a) 不同温度下， SO_2 气体的紫外吸收截面 (b) 300 nm 附近最大吸收截面 v.s. 气体温度

图 5.4 温度对 SO_2 气体的紫外吸收截面影响

Figure 5.4 Influence of temperature on ultraviolet absorption cross section of SO_2 .

从图 5.4 可以看出，随着 SO_2 气体温度的升高， SO_2 分子的标准吸收截面减小。因此，为了避免环境因素造成测量结果误差增大，在紫外吸收光谱气体传感器工作过程中，必须保持吸收池内的气体温度和压强恒定。

5.2 非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器光源选择分析

非分散紫外吸收光谱痕量气体传感器是一种基于气体紫外吸收理论的检测技术，其工作原理是：紫外光源发出的紫外辐射光经过一定浓度待测的气体吸收之后，与气体浓度成正比的光谱强度会发生变化，因此求出紫外光束的光强变化量就可以反演出待测气体的浓度。

紫外吸收光谱痕量气体传感器主要由紫外光源、光电检测器、吸收池和气路管件组成。其中，传感器的痕量气体检测能力取决于紫外光源的辐射光谱与被测气体的吸收光谱的匹配程度^[120]。

紫外光源是以产生紫外辐射为主要目的的非照明用电光源，主要包括紫外宽谱光源、紫外 LED 光源和紫外激光器。但受限于紫外激光器技术的发展，目前市面上在售的紫外激光器产品种类极少，且价格极高。

紫外宽谱光源的工作原理是封装有氩、氙、氙等惰性发光气体或者汞、镉等金属蒸汽的、两端有电极的透明石英管，在通电加热灯丝后，石英管内发光气体或金属蒸汽受激，从基态跃迁至激发态，再由激发态返回到基态时，从而向外辐射紫外光波。目前，常用的紫外宽谱光源主要有低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯和微波无极紫外灯^[121]。在这些紫外光源种，微波无极紫外灯预期使用寿命可达80000小时且在寿命范围内光衰减可以忽略^[122]，因此，为了研制一种能够对 SF₆ 中痕量 SO₂ 气体进行长期在线高精度检测的气体传感器，本文采用了微波无极紫外灯作为紫外吸收光谱气体传感器的激励源。

如图 5.5 所示为微波无极紫外灯实物图。微波无极紫外灯是基于电磁感应原理，采用高透的紫外石英管作为气体放电体，在放电体内冲入混合的惰性气体、金属卤化物和固态汞齐，混合物在高温下形成蒸气，并发生潘宁效应。当高频电流经功率耦合器后，产生一个交变的磁场，并感应出一个垂直于该交变磁场的电场。在感应电场的作用下，放电空间内的电子加速，使气体发生电离放电，并在等离子体内形成环流，通过加速电子的碰撞作用，一部分电子激发跃迁到高能状态，当受激电子返回基态时，其能量转换为紫外谱线。与低压汞灯、中压汞灯等紫外宽谱光源不同的是，微波无极紫外灯没有电极灯丝，同时将耦合器用密封装置进行密封，有效保护了耦合器不被腐蚀性物质所腐蚀，同时填充导热密封胶，

既能防水又有利于散热,因此微波无极紫外灯能够在各种恶劣环境中长期稳定运行。



图 5.5 微波无极紫外灯实物图

Figure 5.5 Photograph of microwave electrodeless ultraviolet lamp.

紫外 LED 光源是一种采用 GaN、AlN 等发光半导体封装而成的能向外辐射特定窄带波段光谱的光源。随着半导体技术的进步,市面上在售的紫外 LED 光源种类越来越多,开发成本也越来越低。如图 5.6(a)所示为从 Thorlabs Inc.采购的适用于 SO₂ 气体检测的紫外 LED 实物图。该紫外 LED 光源的中心波长为 285 nm,带宽为 13 nm,发射光斑面积为 1 mm×1 mm,最大工作电流 500 mA,最大光功率为 590 μW,预期使用寿命约为 10000 小时。如图 5.6(b)所示为采用 MX2500+光谱仪测得的该紫外 LED 光谱分布曲线。

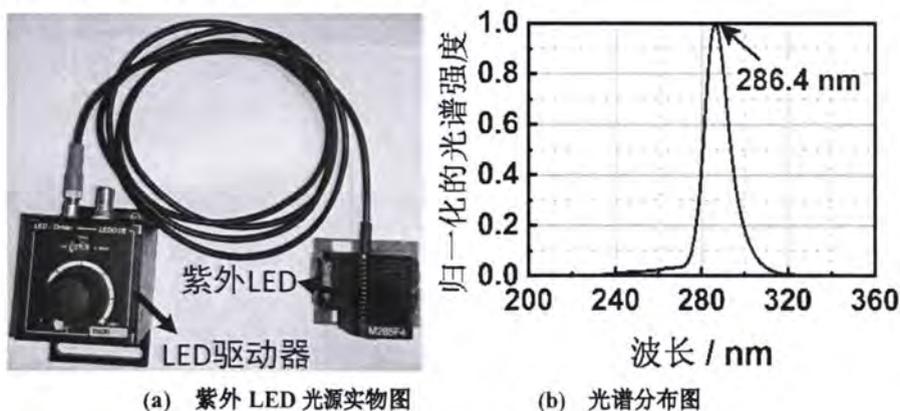


图 5.6 适用于 SO₂ 气体检测的紫外 LED 及其光谱分布

Figure 5.6 Ultraviolet LED and its spectrum for SO₂ gas detection.

表 5.1 对宽谱紫外光源和紫外 LED 光源的主要指标参数进行了比较。

表 5.1 紫外光源性能参数比较

Table 5.1 Comparison of performance parameters of ultraviolet sources.

参数指标		紫外激光器	低压汞灯	中压汞灯	微波无极紫外灯	氙灯	紫外 LED
光特性和寿命参数 ^a	光源寿命	10000 小时	8000 ~ 10000 小时	2000 ~ 5000 小时	≥80000 小时 ^[122]	2000 ~ 5000 小时	10000 小时左右
	光衰减	寿命范围 内光衰减 可忽略	100 小时后 光衰减至 80% ~ 85%	100 小时后 光衰减至 90%	寿命范围 内光衰减 可忽略	100 小时后 光衰减至 90%	寿命范围 内光衰减 可忽略
	光源稳定性	好	一般	一般	好	一般	好
成本		很高	低	低	低	低	高
占用空间		少	适中	少	适中	少	少
与 SO ₂ 气体紫外吸收光谱匹配性		很好	差	差	好	好	很好

^a 光源寿命数据来源于器件的参数手册^[123,124]。

考虑到应用成本、使用寿命以及与 SO₂ 气体的紫外吸收光谱特性, 本文选用掺杂有金属卤化物的微波无极紫外灯作为紫外吸收激励光源, 研制了一种长寿命的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器。

5.3 非分散紫外吸收光谱痕量气体传感器搭建与测试

5.3.1 传感器搭建

如图 5.7 所示为基于紫外吸收光谱技术的痕量 SO₂ 气体传感器示意图。吸收池两侧均装有石英窗片, 以便于紫外光束在入射吸收池和出射吸收池时保证无衰减透射。紫外光源位于吸收池的一侧, 光电检测器位于吸收池的另一侧, 安装时要求紫外光源与光电二极管的光接收区保持平行并对准。由于装置中采用了宽谱紫外光源, 因此, 为了避免杂质气体吸收紫外光后造成交叉干扰, 在光电检测器前放置适用于 SO₂ 气体吸收光谱的滤光片, 或者采用光接收区镀有对应滤光膜的光电检测器。温度传感器和压力传感器用于实时监测吸收池内气体温度和压力,

为了避免温度传感器和压力传感器对吸收池结构的影响，压力传感器布置在进气管路上，温度传感器采用盲孔安装方式镶嵌在吸收池壁内。SO₂ 过滤装置采用了 SDG-II 型吸附剂，该吸附剂对 SF₆ 中的 SO₂ 和 H₂S 的吸附效率可达 98% 以上。排气管路上设置 SO₂ 过滤装置的目的是对实验过程中排放的废气进行吸附处理后，进行无害排放，避免污染环境。

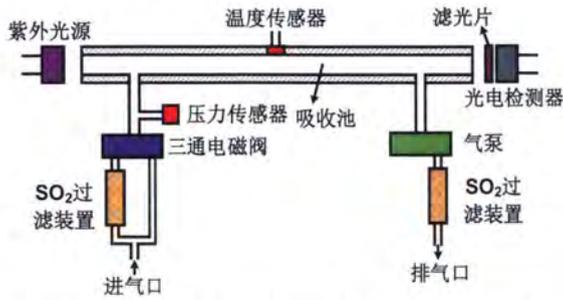


图 5.7 非分散紫外吸收光谱痕量气体传感器示意图

Figure 5.7 Schematic diagram of trace gas detector based on non-dispersive ultraviolet absorption spectroscopy (NDUV gas sensor).

如图 5.8 所示为以微波无极紫外灯为激励光源的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器实物图。在实际工作过程中，传感器需要进行遮光处理，以避免环境光对光电检测器的干扰，造成测量误差。



图 5.8 基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器

Figure 5.8 Non-dispersive ultraviolet absorption spectrum SO₂ gas sensor based on microwave electrodeless ultraviolet lamp.

此外，为了比较基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器与现有技术方案的检测性能，研制了一种基于紫外 LED 光源的 SO₂ 气体传感器，

如图 5.9 所示。在实际工作过程中，该传感器同样需要进行遮光处理，以避免环境光对光电检测器的干扰，造成测量误差。



图 5.9 基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器

Figure 5.9 Non-dispersive ultraviolet absorption spectrum SO₂ gas sensor based on ultraviolet LED.

5.3.2 传感器的灵敏度与最低检测限标定

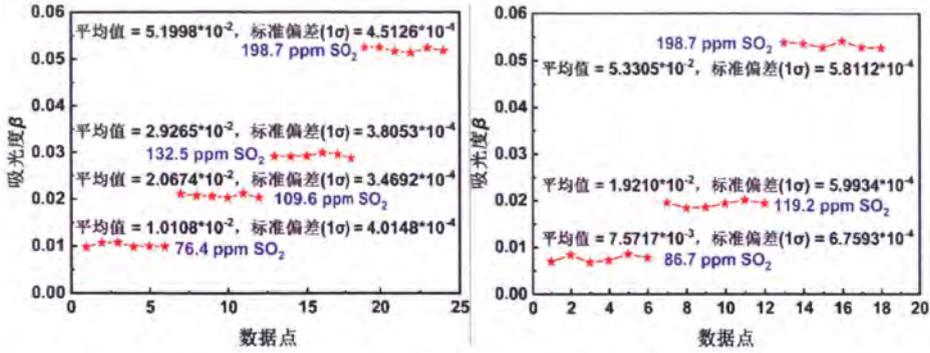
采用纯 SO₂ 和 SF₆ 配制不同浓度的 SO₂/SF₆ 混合气体作为测试对象，对研制的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器的痕量气体检测能力进行标定测试。测试过程如下所示：

1、开启紫外光源，启动气泵，三通电磁阀切换通路，使 SO₂/SF₆ 混合气体通过有 SO₂ 过滤装置的进气管路，以 1 L/min 的流速流进气体吸收池，保持气体吸收池内气压为 0.1 MPa，温度保持恒定 25 °C，并保持气体流动 5 秒。记录这 5 秒内光电检测器输出的电压信号幅值，并对其进行均值计算，记作 U_0 。

2、三通电磁阀迅速切换通路，使 SO₂/SF₆ 混合气体通过未安装 SO₂ 过滤装置的进气管路，气体同样以 1 L/min 的流速流进吸收池，并保持气体流动 5 秒，记录这 5 秒内光电检测器输出的电压信号幅值，并对其进行均值计算，记作 U_1 。

3、采用不同浓度的 SO₂/SF₆ 混合气体按步骤 1 和 2 交替进行测试实验。然后，采用式(5.3)对采集到的光强信号进行计算处理获得不同浓度 SO₂ 气体下的气体吸光度 β 。

如图 5.10(a)和(b)所示分别为基于微波无极紫外灯和基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器，对不同浓度的 SO₂/SF₆ 混合气体进行多次重复测试后，得到的气体吸光度 β 结果。



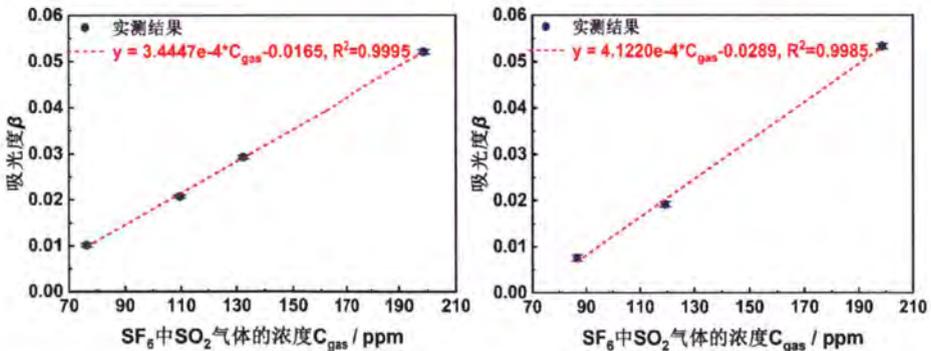
(a) 基于微波无极紫外灯的 SO_2 气体传感器 (b) 基于紫外 LED 光源的 SO_2 气体传感器

图 5.10 非分散紫外吸收光谱气体传感器对 SO_2 气体的检测结果

Figure 5.10 Detection results of the NDUV gas sensors.

从图 5.10 可以看出，基于微波无极紫外灯和基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器都具有良好的测量重复性。对于 SO_2 浓度为 198.7 ppm 的 SO_2/SF_6 混合气体，重复测量 6 次后，基于微波无极紫外灯和基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器获得的气体吸光度结果的相对偏差分别为 4.5126×10^{-4} 和 5.8112×10^{-4} 。

如图 5.11(a)和(b)所示分别为基于微波无极紫外灯和紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱气体传感器对 SO_2 气体的吸光度与其浓度之间的线性响应关系。



(a) 基于微波无极紫外灯的 SO_2 气体传感器 (b) 基于紫外 LED 光源的 SO_2 气体传感器

图 5.11 非分散紫外吸收光谱气体传感器对 SO_2 气体的线性响应分析

Figure 5.11 Linear response analysis of the NDUV gas sensors to SO_2 gas.

从图 5.11 可以看出非分散紫外吸收光谱气体传感器测得的 SO_2 气体吸光度

β 与SO₂气体的浓度具有良好的线性关系。基于微波无极紫外灯和基于紫外LED光源的非分散紫外吸收光谱气体传感器对SO₂气体的检测灵敏度分别为 3.4447×10^{-4} / ppm和 4.1220×10^{-4} / ppm。此外,根据式(2.13)所示的传感器最低检测限计算式,可得,一倍信噪比下,基于微波无极紫外灯和基于紫外LED光源的非分散紫外吸收光谱气体传感器对SF₆中SO₂气体的最低检测限分别为1.31 ppm (1σ)和1.41 ppm (1σ)。

5.3.3 传感器浓度反演测试

对于浓度未知的SO₂/SF₆的混合气体,根据非分散紫外吸收光谱气体传感器实时测得的吸光度值,再利用图5.11所示的传感器线性响应标定结果,即可反演计算得到SO₂/SF₆混合气体中SO₂气体的浓度值。

为了验证非分散紫外吸收光谱SO₂气体传感器的浓度反演准确度,采用不同浓度的SO₂/SF₆混合气体作为测试对象,对本文搭建的两种不同紫外光源的非分散紫外吸收光谱SO₂气体传感器进行吸光度测试,并利用吸光度 β 与SO₂气体浓度之间的线性关系进行浓度反演,结果如表5.2所示。

表 5.2 浓度反演交叉验证结果

Table 5.2 Cross validation results.

SO ₂ 浓度实际值 / ppm	基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱气体传感器			基于紫外LED的非分散紫外吸收光谱气体传感器		
	吸光度 β	反演值 / ppm	相对误差 / %	吸光度 β	反演值 / ppm	相对误差 / %
149.0	0.036259744	153.25	2.85	0.033625938	151.69	1.80
111.8	0.021218357	109.58	1.98	0.015846447	108.56	2.90
75.9	0.009962046	76.90	1.32	0.003260370	78.02	2.79

从表5.2可以看出,本文搭建的两套不同紫外光源的非分散紫外吸收光谱SO₂气体传感器对SO₂/SF₆混合气体中SO₂气体浓度的反演效果均表现良好,相对误差均小于3%。

5.4 与 QCL 激光光源光声光谱 SO₂ 气体传感器比较

如图 5.12 所示为实验室搭建的, 以量子级联激光器(QD8650CM1, Thorlabs Inc.)为气体光声效应激励源和以驻极体微音器为声压信号采集单元的 QCL 激光光声光谱 SO₂ 气体传感器。如图 5.13(a)所示为该气体传感器对 SF₆ 中痕量 SO₂ 气体的线性响应分析结果, 图 5.13(b)所示为纯 SF₆ 气体时传感器测得的背景信号, 采样时间为 1 秒, 连续采样 200 个点。



图 5.12 基于 QCL 激光光源的光声光谱气体传感器

Figure 5.12 Gas sensing system of photoacoustic spectrometer with QCL laser.

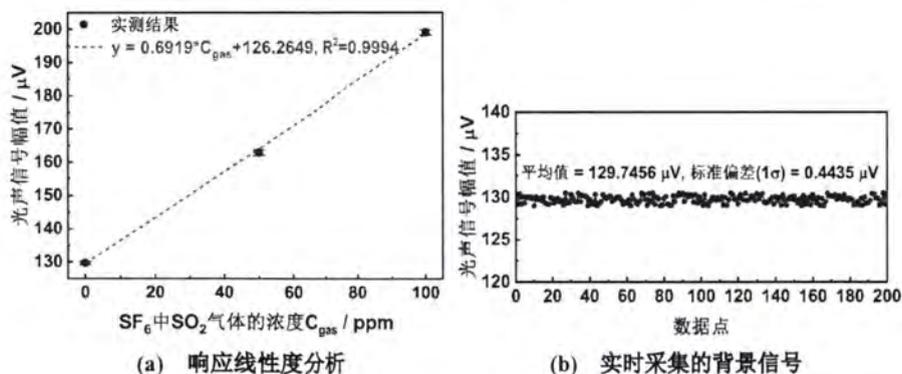


图 5.13 基于 QCL 激光光源的光声光谱气体传感器对 SO₂ 气体的测试结果

Figure 5.13 Measurement results of the photoacoustic spectrometer with QCL laser.

从图 5.13 可以看出, QCL 激光光源光声光谱气体传感器对 SO₂ 气体的检测灵敏度为 0.6919 μV/ppm。根据式(2.13)所示的传感器最低检测限计算式, 在一倍

信噪比下，其最低检测限为 0.64 ppm (1σ)。

5.5 结果讨论

表 5.3 从 SO₂ 气体传感器的工程应用成本、预期使用寿命、前期操作、后期维护的便捷性以及痕量气体检测能力等角度对非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器和 QCL 激光光源光声光谱 SO₂ 气体传感器进行了综合比较分析。

表 5.3 非分散紫外吸收光谱气体传感器与光声光谱气体传感器比较分析

Table 5.3 Comparison of the NDUV gas sensor and the QCL photoacoustic gas sensor.

指标	基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱气体传感器	基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱气体传感器	基于 QCL 激光光源的光声光谱气体传感器
成本 ^a	光源成本：~3000 元 检测器成本：~400 元	光源成本：~9000 元 检测器成本：~400 元	光源成本：~100000 元 检测器成本：~2000 元
检测限	1.31 ppm (1σ)	1.41 ppm (1σ)	0.64 ppm (1σ)
前期操作 ^b	元件模块少、组装方便 运行操作较方便	元件模块少、组装方便 运行操作较方便	元件模块多、组装复杂 运行操作较方便
运行环境	抗环境干扰能力强	抗环境干扰能力强	受湿度、噪音和进出气流速度影响大
后期维护 ^c	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 光源国产，且开发技术成熟度很高，元件容易采购； ➢ 检测器产于日本，但后续可以采用国产代替。 	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 紫外 LED 光源技术和光电二极管技术的成熟度很高，元件采购容易； ➢ 光源与检测器分别产于美国和日本。 	<ul style="list-style-type: none"> ➢ QCL 激光器技术成熟度低，可供选择的产品类少，元件采购困难； ➢ 光源产于美国，检测器国产。由于美国禁运政策，QCL 激光器的后期维修非常困难。

^a 成本是指传感器中的主要元器件价格，该价格由供应商提供。

^b 前期操作的便捷性主要从传感器的组装难易、操作方便程度等角度进行评估。

^c 后期维护的便捷性主要从元器件的产地和设备维修周期（由供应商提供）等进行评估。

综合上述结果分析,与 QCL 激光光源光声光谱 SO_2 气体传感器相比,非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器不仅具有高的性价比、便捷的后期维护以及较长的使用寿命,而且同样能获得较好的痕量气体检测能力。此外,基于微波无极紫外灯和基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱气体传感器在对 SF_6 气体中痕量 SO_2 进行检测时,具有相近的检测灵敏度和痕量气体检测能力,然而,基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器的预期使用寿命可达 80000 小时,是基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器的 8 倍,而成本仅为其三分之一。因此,当工程应用场合要求气体传感器能够长期实时在线检测 SO_2/SF_6 混合气体中的痕量 SO_2 气体时,从检测灵敏度、痕量检测能力、性价比以及运行维护便捷性角度考虑,推荐采用基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱气体传感器。

此外,为了提高基于微波无极紫外灯的紫外吸收光谱气体传感器对 SO_2 气体的痕量气体检测能力,提高其工程应用的可行性和大规模推广。一方面还需通过适当改变微波无极紫外灯的发光介质,使微波无极紫外灯的发射光谱与 SO_2 气体的吸收光谱更匹配。另一方面,可以通过设计新的气体吸收池,使其能在占用空间较少的前提下,延长紫外光在吸收池内的光程长度。

5.6 本章小结

如何实现痕量 SO_2 气体监测是当前 SF_6 气体绝缘电力设备故障诊断的重点研究课题。本文从紫外吸收光谱气体检测技术的工作原理以及关键模块分析出发,综合考虑气体传感器的痕量气体检测能力、检测灵敏度、使用寿命和应用成本,分别以紫外 LED 光源和长寿命的微波无极紫外灯为激励源,以光电二极管为检测器,研制了两种具有不同紫外光源的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器。然后,采用 SO_2/SF_6 混合气体对传感器痕量气体检测能力进行了实验标定。

本章主要研究结论如下:

(1) 在 SO_2 气体分子的第二紫外吸收带内,随着气体温度的升高, SO_2 气体分子的标准吸收截面减小。因此,为了避免环境因素造成测量结果误差增大,在紫外吸收光谱气体传感器工作过程中,必须通过增加温度控制模块来保持吸收

池内的气体温度恒定。

(2) 以 SO₂/SF₆ 混合气体作为测试对象, 对搭建的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器的痕量气体检测能力进行了标定。结果发现, 基于微波无极紫外灯和基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱气体传感器对 SO₂ 气体的检测灵敏度分别为 $3.4447 \times 10^{-4} / \text{ppm}$ 和 $4.1220 \times 10^{-4} / \text{ppm}$ 。一倍信噪比下, 最低检测限分别为 1.31 ppm (1σ) 和 1.41 ppm (1σ)。

(3) 与 QCL 激光光源光声光谱 SO₂ 气体传感器相比, 非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器不仅具有较高的性价比、便捷的后期维护以及较长的使用寿命, 而且同样能获得较好的痕量气体检测能力。此外, 基于微波无极紫外灯和基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱气体传感器在对 SF₆ 气体中痕量 SO₂ 进行检测时, 具有相近的检测灵敏度和痕量气体检测能力, 然而, 基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器的预期使用寿命可达 80000 小时, 是基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO₂ 气体传感器的 8 倍, 而成本仅为其三分之一。因此, 当工程应用场合要求气体传感器能够长期实时在线检测 SO₂/SF₆ 混合气体中的痕量 SO₂ 气体时, 从检测灵敏度、痕量检测能力、性价比以及运行维护便捷性角度考虑, 推荐采用基于微波无极紫外灯的非分散紫外吸收光谱气体传感器。

第 6 章 总结与展望

6.1 本文主要研究结论与创新点

本文围绕光声光谱气体传感器和紫外吸收光谱气体传感器的研制与痕量气体检测性能提升进行了深入研究,并探讨了光声光谱痕量气体传感技术在锂离子电池储能系统热失控早期预警的推广应用的可行性和有效性,取得的创新性成果如下:

(1) 提出了一种基于悬臂梁型光学微音器和红外宽谱光源的光声光谱气体检测技术方案,不仅有效提高了光声光谱气体传感器的检测灵敏度和痕量检测能力,还实现了一套光学硬件对多种气体的高精度检测。

(2) 提出了一种基于主动噪声控制技术的光声光谱气体传感器背景噪声抑制策略,通过有源噪声模块产生与背景环境噪声幅值相等、相位相差 180° 的信号,与光声池背景噪声进行干涉叠加,达到背景噪声消除的目的。该方法能够有效提高光声光谱气体传感器在嘈杂环境中的信噪比和痕量气体检测能力。相比于被动噪声控制增强的光声光谱气体传感器,在嘈杂环境中,主动噪声控制增强光声光谱气体传感器的痕量气体检测能力提高了约 3.4 倍。

(3) 提出了一种适用于锂离子电池热失控早期预警的特征气体遴选原则和故障判据,建立了以 C_2H_4 为一级特征气体, CH_4 和 CO 为二级特征气体的电池热失控早期预警机制。首次提出了一种基于光声光谱气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警方法,并达到了在电池热失控爆发前 7 分钟实现预警响应的效果。比联合国全球技术法规和国家标准规定的 5 分钟预警时间提早了约 2 分钟,为锂离子电池系统消防设施启动和现场人员撤离赢得了宝贵时间,为基于特征气体检测的锂离子电池热失控早期预警提供了一种新的解决方案。

(4) 提出了一种基于微波无极紫外灯且具有 ppm 量级痕量气体检测能力的长寿命非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感技术方案。与基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器相比,该方案的预期使用寿命可达 80000 小时,是基于紫外 LED 光源的非分散紫外吸收光谱 SO_2 气体传感器的 8 倍,而且

成本仅为其三分之一；与 QCL 激光光源光声光谱 SO_2 气体传感器相比，该方案具有基本相当的使用寿命和痕量气体检测能力，而且成本仅为其三十分之一，为基于 SO_2 气体长期在线检测的 SF_6 气体绝缘开关设备故障诊断提供了一种高性价比的解决方案。

6.2 研究展望

通过光声光谱和紫外吸收光谱及其在锂离子电池热失控早期预警和气体绝缘电力设备中的应用探讨研究，作者认为将来还需从以下几个方面开展更进一步的研究工作。

(1) 为了进一步提高光声光谱气体传感器的复杂环境中的适用性。需要对光声光谱气体传感器的有源消噪模块进行优化设计，增强其对低频噪声的控制能力，从而提高其在低频噪声环境中的痕量气体检测能力。

(2) 为了进一步提高基于微波无极紫外灯的紫外吸收光谱气体传感器对 SO_2 气体的痕量气体检测能力。一方面可以通过适当改变微波无极紫外灯的发光介质，使微波无极紫外灯的发射光谱与 SO_2 气体的吸收光谱更匹配。另一方面，可以设计新的气体吸收池，使其能在占用空间较少的前提下，延长紫外光在吸收池内的光程长度。

(3) 以磷酸铁锂等电池为研究对象，来实验验证本文提出的适用于锂离子电池热失控早期预警的特征气体遴选原则和故障判据是否具有普遍适用性。

(4) 为了实现锂电池热失控早期预警与控制，下一步还需要对电池管理系统、热失控早期预警系统和消防灭火系统之间的联动控制进行深入研究。

参考文献

- [1] 管海翔. 基于电化学法的微量有害气体检测技术研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [2] Nikolic M V, Milovanovic V, Vasiljevic Z Z, et al. Semiconductor gas sensors: materials, technology, design, and application[J]. *Sensors*, 2020, 20(22): 6694.
- [3] 洪浩. 基于氧化锆的固态电解质气体传感器的研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2020.
- [4] Zhao Y, Wang X, Dai D, et al. Partial discharge early-warning through ultraviolet spectroscopic detection of SO₂[J]. *Measurement Science and Technology*, 2014, 25(3): 35002.
- [5] 陈昊, 鞠昱, 韩立, 等. TDLAS技术中不同背景气体的混合气体浓度算法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(10): 3015–3020.
- [6] Palzer S. Photoacoustic-based gas sensing: A review[J]. *Sensors*, 2020, 20(9): 2745.
- [7] 陈伟根, 万福, 周渠, 等. 基于光声光谱检测的变压器油中溶解乙炔气体的压强特性[J]. *电工技术学报*, 2015, 30(1): 112–119.
- [8] Wu T, Zhao W, Chen W, et al. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode[J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2009, 94(1): 85–94.
- [9] 刘新, 张婷, 张刚, 等. 基于光声光谱技术的一氧化碳气体探测[J]. *中国激光*, 2020, 47(1): 0111002.
- [10] Koch S, Birke K, Kuhn R. Fast thermal runaway detection for lithium-ion cells in large scale traction batteries[J]. *Batteries*, 2018, 4(2): 16.
- [11] Det Norske Veritas. Gas-based battery monitoring system[EB/OL]. (2012-8-12) [2020-07-10]. <https://arpa-e.energy.gov/?q=slick-sheet-project/gas-based-battery-monitoring-system>.
- [12] Cummings S L, N. Swartz. Power Sources Committee Meeting: Off-gas monitoring for lithium ion battery health and safety[R/OL]. (2017-06-21) [2021-02-25]. <https://maimng.com/pdf/?e=agejFKs2Fo.1Qm>.
- [13] Swartz S, Cummings S, Frank N, et al. 47th Power Sources Conference: Lithium ion battery

- off-gas monitoring for battery health and safety[R/OL]. (2016-06-13) [2021-02-25].
<https://maimg.com/pdf/?e=agJv10cYxC7wYm>.
- [14] Hill D, Gully B, Agarwal A, et al. Detection of off gassing from Li-ion batteries[C]/2013 IEEE Energytech, May 21-23, 2013. Cleveland, Ohio. New York: IEEE, 2013: 142–149.
- [15] Cummings S R, Swartz S L, Frank N B, et al. Systems and methods for monitoring for a gas analyte: US20180003685A1[P]. 2017-06-29.
- [16] Wenger M, Waller R, Lorentz V R H, et al. Investigation of gas sensing in large lithium-ion battery systems for early fault detection and safety improvement[C]/IECON 2014 - 40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, 29 Oct.-1 Nov. 2014. Dallas, Texas. New York: IEEE, 2014: 5654–5659.
- [17] Liao Z, Zhang S, Li K, et al. A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 436: 226879.
- [18] 王春力, 贡丽妙, 亢平, 等. 锂离子电池储能电站早期预警系统研究[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(6): 1152–1158.
- [19] 王志荣, 杨赟, 佟轩, 等. 基于气体监测的锂离子电池组热失控自动报警器及其监测方法: 中国, 201711401706.9[P]. 中国: 中国发明专利.
- [20] Jin Y, Zheng Z, Wei D, et al. Detection of micro-scale Li dendrite via H₂ gas capture for early safety warning[J]. Joule, 2020, 4(8): 1714–1729.
- [21] 王铭民, 孙磊, 郭鹏宇, 等. 基于气体在线监测的磷酸铁锂储能电池模组过充热失控特性[J]. 高电压技术, 2020.
- [22] Cai T, Valecha P, Tran V, et al. Detection of Li-ion battery failure and venting with Carbon Dioxide sensors[J]. eTransportation, 2021, 7: 100100.
- [23] Global Registry (Global Technical Regulations). ECE/TRANS/180/Add.20, Global technical regulation on the electric vehicle safety (EVS)[S]. UNITED NATIONS, 2018.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 电动汽车用动力蓄电池安全要求: GB 38031-2020 [S/OL]. 北京: 中国标准出版社, 2020 [2020-02-15]. <https://maimg.com/pdf/?e=agy0uByDJrCg2m>.
- [25] 林涛. 绝缘故障下六氟化硫分解特性和故障诊断方法的实验研究[D]. 北京: 中国科

- 学院大学, 2014.
- [26] Ma C, Hao X, Yang X, et al. Sub-ppb SO₂ gas sensor based on NASICON and La_xSm_{1-x}FeO₃ sensing electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 256: 648–655.
- [27] Peng S, Wu G, Song W, et al. Application of flower-like ZnO nanorods gas sensor detecting decomposition products[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013: 1–7.
- [28] Liu H, Zhou Q, Zhang Q, et al. Synthesis, characterization and enhanced sensing properties of a NiO/ZnO p-n junctions sensor for the SF₆ decomposition byproducts SO₂, SO₂F₂, and SOF₂[J]. *Sensors*, 2017, 17(4): 913.
- [29] Luo J, Fang Y H, Zhao Y D, et al. Research on the detection of SF₆ decomposition products based on non-resonant photoacoustic spectroscopy[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(3): 1200–1207.
- [30] Yin X, Dong L, Wu H, et al. Highly sensitive SO₂ photoacoustic sensor for SF₆ decomposition detection using a compact mW-level diode-pumped solid-state laser emitting at 303 nm[J]. *Optics Express*, 2017, 25(26): 32581.
- [31] Yin X, Wu H, Dong L, et al. Ppb-level SO₂ photoacoustic sensors with a suppressed absorption-desorption effect by using a 7.41 μm external-cavity quantum cascade Laser[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(2): 549–556.
- [32] Lin T, Zhang G, Qiu Z, et al. Photoacoustic detection of SF₆ decomposition by-products with broadband infrared source[C]//2014 International Conference on Power System Technology, 20-22 Oct. 2014. Chengdu, China. New York: IEEE, 2014: 1541–1546.
- [33] Lou X T, Somesfalean G, Zhang Z G, et al. Sulfur dioxide measurements using an ultraviolet light-emitting diode in combination with gas correlation techniques[J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(4): 699–704.
- [34] Wang L, Zhang Y, Zhou X, et al. Optical sulfur dioxide sensor based on broadband absorption spectroscopy in the wavelength range of 198–222 nm[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 146–150.
- [35] 王先培, 李晨, 赵宇, 等. 基于紫外光谱SF₆电气设备内SO₂组分在线监测法[J]. *高压技术*, 2015, 41(1): 152–158.

- [36] 赵宇, 王先培, 胡红红, 等. 基于紫外光谱检测的GIS内多类故障早期预警[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(2): 4438–4442.
- [37] Zhang Y, Wang Y, Liu Y, et al. Optical H₂S and SO₂ sensor based on chemical conversion and partition differential optical absorption spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 210: 120–125.
- [38] 张晓星, 周红, 崔兆仑, 等. 运用紫外荧光法定量检测SF₆特征分解产物SO₂[J]. 电力自动化设备, 2018, 38(6): 177–182.
- [39] 张越超, 高秀玲, 高金津. 锂离子电池热失控防控技术研究进展[J]. 应用能源技术, 2020, 8: 30–32.
- [40] Chen K, Chen Y, Zhang B, et al. Highly sensitive photoacoustic microcavity gas sensor for leak detection[J]. Sensors, 2020, 20(4): 1164.
- [41] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 变压器油中溶解气体分析和判断导则: GB/T 7252-2001 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [42] 雒静. 基于非共振光声光谱技术的SF₆分解组分检测方法研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [43] 史明坤. 变压器油中溶解气体在线监测的光声光谱法研究[D]. 华中科技大学, 2015.
- [44] 陈珂, 袁帅, 宫振峰, 等. 基于光纤声波传感的超高灵敏度光声光谱微量气体检测[J]. 光学学报, 2018, 38(3): 0328015(1–6).
- [45] 张建锋, 潘孙强, 林晓露, 等. 可在线校准的大气CO₂浓度光声光谱监测系统研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 1–5.
- [46] 程刚, 曹渊, 刘锟, 等. 光声光谱检测装置中光声池的数值计算及优化[J]. 物理学报, 2019, 68(7): 074202(1–11).
- [47] Tomberg T, Vainio M, Hieta T, et al. Sub-parts-per-trillion level sensitivity in trace gas detection by cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1848.
- [48] 史明坤, 胡兵, 应山花, 等. 激光检测乙烯浓度的光声光谱效应研究[J]. 激光技术, 2016, 40(3): 426–431.
- [49] Ma F, Liao Z, Zhao Y, et al. Detection of trace C₂H₂ in N₂ buffer gas with cantilever-

- enhanced photoacoustic spectrometer[J]. *Optik*, 2021, 232: 166525.
- [50] Glauvitz N E. MEMS cantilever sensor for THz photoacoustic chemical sensing and spectroscopy[D]. Alabama: Air Force Institute of Technology, 2013.
- [51] Michaelian K H, Frogley M D, Kelley C S, et al. Micro-photoacoustic infrared spectroscopy[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2018, 93: 240–246.
- [52] Fonsen J, Koskinen V, Roth K, et al. Dual cantilever enhanced photoacoustic detector with pulsed broadband IR-source[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 50(2): 214–217.
- [53] Chen K, Liu S, Zhang B, et al. Highly sensitive photoacoustic multi-gas analyzer combined with mid-infrared broadband source and near-infrared laser[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 124: 105844.
- [54] 张望, 于清旭. 基于红外热辐射光源的光声气体分析仪[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(3): 614–618.
- [55] Glauvitz N E, Coutu R A, Medvedev I R, et al. Terahertz photoacoustic spectroscopy using an MEMS cantilever sensor[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2015, 24(1): 216–223.
- [56] Srinivasulu Raju S, Choi S-B, Umapathy M, et al. An effective energy harvesting in low frequency using a piezo-patch cantilever beam with tapered rectangular cavities[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, 297: 111522.
- [57] Zhang J X J, Hoshino K. Chapter 6 - Mechanical transducers: Cantilevers, acoustic wave sensors, and thermal sensors[M]//Zhang J X J, Hoshino K. *Molecular Sensors and Nanodevices: Principles, Designs and Applications in Biomedical Engineering*. Oxford: William Andrew Publishing, 2014: 321–414.
- [58] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130(9–10): 4–50.
- [59] 田强兵. 分析化学中检出限和测定下限的探讨[J]. *化学分析计量*, 2007, 16(3): 72–73.
- [60] 毛知新, 文劲宇. 变压器油中溶解气体光声光谱检测技术研究[J]. *电工技术学报*, 2015, 30(7): 135–143.

- [61] Kuusela T, Kauppinen J. Photoacoustic gas analysis using interferometric cantilever microphone[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2007, 42(5): 443–474.
- [62] Bozóki Z, Pogány A, Szabó G. Photoacoustic instruments for practical applications: Present, potentials, and future challenges[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(1): 1–37.
- [63] Saarinen M. Cantilever enhanced gas sensing using photoacoustic spectroscopy[D]. Finland: Aalto University, 2010.
- [64] Allan Rosencwaig. 光声学和光声谱学[M]. 王耀俊, 张淑仪, 卢宗桂, 译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [65] Koskinen V, Fonsen J, Roth K, et al. Progress in cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 48(1): 16–21.
- [66] 季运康, 刘丹, 陈自勇, 等. 基于被动降噪技术的自然通风隔声净化窗[J]. *可编程控制器与工厂自动化*, 2015, 8: 31-34+40.
- [67] 邱宗甲, 马凤翔, 朱峰, 等. 一种具有主动降噪功能的光声光谱装置: 202010299006.9[P]. 2020-04-16.
- [68] Kuo S M, Morgan D R. Active noise control: a tutorial review[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1999, 87(6): 943–975.
- [69] Kajikawa Y, Gan W-S, Kuo S M. Recent advances on active noise control: open issues and innovative applications[J]. *APSIPA Transactions on Signal and Information Processing*, 2012, 1: e3.
- [70] 陈图南, 马凤翔, 袁小芳, 等. SF₆气体绝缘电气设备故障分解物检测的多组分交叉干扰及校正算法综述[J]. *电工电能新技术*, 2021, 40(1): 43–54.
- [71] 唐炬, 范敏, 谭志红, 等. SF₆局部放电分解组分光声检测信号交叉响应处理技术[J]. *高电压技术*, 2013, 39(2): 257–264.
- [72] 李奔荣. 基于光声光谱技术的多组分微量气体检测研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [73] 谭志红, 唐炬, 孙才新, 等. 光声光谱技术应用于SF₆局部放电分解组分检测[J]. *重庆大学学报*, 2013, 36(8): 68–75.
- [74] 何同弟. 高光谱图像的分类技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [75] 张世强. 曲线回归的拟合优度指标的探讨[J]. *中国卫生统计*, 2002, 19(1): 9–11.

- [76] Afifi A A, Azen S P. Statistical Analysis: A Computer Oriented Approach[M]. 2nd ed. New York: Academic Press, Inc., 1979.
- [77] Wang Q, Ping P, Zhao X, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 210–224.
- [78] Liao Z, Zhang S, Li K, et al. Hazard analysis of thermally abused lithium-ion batteries at different state of charges[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101065.
- [79] 国家发展和改革委员会, 全国汽车标准化技术委员会. 电动汽车用锂离子蓄电池: QC/T 743-2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [80] 李文涛, 白桦, 肖海清. 国外电池标准解析 (ISO、IEC、EN) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [81] Gachot G, Ribiere P, Mathiron D, et al. Gas chromatography / mass spectrometry as a suitable tool for the Li-ion battery electrolyte degradation mechanisms study[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(2): 478–485.
- [82] Gachot G, Grugeon S, Eshetu G G, et al. Thermal behaviour of the lithiated-graphite/electrolyte interface through GC/MS analysis[J]. Electrochimica Acta, 2012, 83: 402–409.
- [83] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 113(1): 81–100.
- [84] Xu K, Zhuang G V., Allen J L, et al. Syntheses and characterization of lithium alkyl mono- and bicarbonates as components of surface films in Li-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(15): 7708–7719.
- [85] Hess S, Wohlfahrt-Mehrens M, Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(2): A3084–A3097.
- [86] Fernandes Y, Bry A, De Persis S. Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2018, 389: 106–119.
- [87] Fernandes Y, Bry A, De Persis S. Thermal degradation analyses of carbonate solvents used

- in Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 414: 250–261.
- [88] Yuan M, Liu K. Rational design on separators and liquid electrolytes for safer lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 43: 58–70.
- [89] Koch S, Fill A, Birke K P. Comprehensive gas analysis on large scale automotive lithium-ion cells in thermal runaway[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 398: 106–112.
- [90] Wayne P, Cooper S, Simons D, et al. Investigation of Dalton and Amagat's laws for gas mixtures with shock propagation[J]. *International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements*, 2018, 6(1): 1–10.
- [91] ChemistryGod. Dalton's Law of Partial Pressures[EB/OL]. (2019-05-11) [2020-12-30]. <https://chemistrygod.com/dalton-law/>.
- [92] ChemistryGod. Amagat's Law of Additive Volumes[EB/OL]. (2019-05-09) [2020-12-30]. <https://chemistrygod.com/amagat-law/>.
- [93] Sun W, Yang B, Hansen N, et al. An experimental and kinetic modeling study on dimethyl carbonate (DMC) pyrolysis and combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 164: 224–238.
- [94] Campion C L, Li W, Lucht B L. Thermal decomposition of LiPF₆-based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(12): A2327–A2334.
- [95] Galushkin N E, Yazvinskaya N N, Galushkin D N. Mechanism of gases generation during lithium-ion batteries cycling[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(6): A897–A908.
- [96] Golubkov A W, Scheikl S, Planteu R, et al. Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes - Impact of state of charge and overcharge[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(70): 57171–57186.
- [97] Glaude P A, Pitz W J, Thomson M J. Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 1111–1118.
- [98] Agubra V A, Fergus J W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on

- the graphite anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 153–162.
- [99] Campion C L, Li W, Euler W B, et al. Suppression of toxic compounds produced in the decomposition of lithium-ion battery electrolytes[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(7): A194–A197.
- [100] Feng X, Fang M, He X, et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 294–301.
- [101] Feng X, Fang M, He X, et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 294–301.
- [102] Grandjean T, Barai A, Hosseinzadeh E, et al. Large format lithium ion pouch cell full thermal characterisation for improved electric vehicle thermal management[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 215–225.
- [103] Parhizi M, Ahmed M B, Jain A. Determination of the core temperature of a Li-ion cell during thermal runaway[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 370: 27–35.
- [104] Somandepalli V, Marr K, Horn Q. Quantification of combustion hazards of thermal runaway failures in lithium-ion batteries[J]. *SAE International Journal of Alternative Powertrains*, 2014, 3(1): 98–104.
- [105] Li B, Zhou Q, Peng R, et al. Adsorption of SF₆ decomposition gases (H₂S, SO₂, SOF₂ and SO₂F₂) on Sc-doped MoS₂ surface: A DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 549: 149271.
- [106] 王辉, 李晓军, 李舟. SF₆电气设备绝缘故障诊断用SO₂、H₂S气体传感器研究进展[J]. *高压电器*, 2019, 55(8): 0001–0009.
- [107] 国家电网公司. SF₆气体分解产物检测技术现场应用导则: Q/GDW 1896-2013 [S].
- [108] 颜湘莲, 王承玉, 宋杲, 等. 气体绝缘开关设备中SF₆气体分解产物检测与设备故障诊断的研究进展[J]. *高压电器*, 2013, 49(6): 1-9+16.
- [109] 王敏. 基于SO₂的SF₆电气设备故障诊断系统研究及应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2013.
- [110] 王应健. 基于紫外吸收光谱的SO₂和NO混合气体浓度监测[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.

- [111] 王海玲. 基于DOAS和支持向量回归的SO₂浓度检测方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [112] 李晓峰, 陈梁, 董拯, 等. 基于非分散紫外吸收法二氧化硫超低量程烟气分析仪的研制及其应用[J]. 化学分析计量, 2016, 25(3): 101-105.
- [113] 魏合理, 龚知本, 马志军, 等. 污染气体SO₂和NO₂紫外和可见光谱吸收截面测量[J]. 量子电子学报, 2001, 18(1): 16-19.
- [114] Zhang K, Huang S, Lu H, et al. Experimental study of the light source characteristics for the NH₃ concentration detection[J]. Optik, 2020, 209(2): 164608.
- [115] 郑海明, 蔡小舒, 陈军. 压力对SO₂近紫外区吸收特性影响的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(18): 101-105.
- [116] 黄杨钰, 周红, 王进锋, 等. SF₆分解物SO₂的紫外吸收波段分析[J]. 高压电器, 2016, 52(12): 0209-0214.
- [117] 冯永超, 胡勇, 龚玲, 等. 紫外荧光法测定环境空气中的SO₂[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(18): 37-39.
- [118] 周洁, 陈晓虎. 200~240 nm区域下压力对SO₂吸收截面影响研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(6): 9440-950.
- [119] 崔厚欣, 齐汝宾, 张文军, 等. 295~315 nm范围内温度对SO₂吸收截面的定量影响[J]. 光电工程, 2008, 35(10): 7-11.
- [120] 姚从璞. 紫外线光源及其在光化学领域的应用[J]. 中国照明电器, 2007, 4: 8-12.
- [121] 夏兰艳. 新型无极紫外辐射技术降解中低浓度含硫恶臭气体的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [122] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 无极荧光灯-性能要求: GB/T 34841-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [123] 成都市巨源光电科技有限公司. JYM 微波无极紫外灯系统[EB/OL]. [2021-04-01]. <http://www.vigce.com/index.php/product/index/g/c/id/16.html>.
- [124] Thorlabs Inc. Fiber-Coupled LED, 285 nm[EB/OL]. [2021-04-01]. <https://www.thorlabs.com/drawings/d3dac4f561e03ef9-7BB54D3C-A736-B42E-A58180BFF1C5083B/M285F4-SpecSheet.pdf>.

致 谢

感谢恩师张国强研究员对本文工作的悉心指导。自进入课题组后，张老师时刻为我的研究选题着想，鼓励我积极探索，并给我提供了充分的自主研究空间。课题确定后，张老师会经常与我交流讨论，给我提供研究思路，保证我的研究工作顺利开展。张老师有着低调谦逊的处世之道、严谨求实的治学态度和助人成才的无私精神，他的一言一行使我受益匪浅，他的言传身教指引我不断前进。

感谢副导师邱宗甲老师对本文实验工作的倾心指导。在实验前，邱老师会积极敦促我做好实验设计与实验准备；在实验过程中，他会不厌其烦的给我解释实验原理。在他的指导下，我的课题进展迅速。

感谢佐治亚理工学院的张申博士对本文部分工作的认真指导。从研究思路到数据分析，再到期刊论文撰写，即使中美时差有 13 小时，张申博士也会不辞辛苦地提供给我指导和帮助。在张申博士的鼓励和帮助，我顺利发表了多篇高水平期刊论文。

感谢韩冬老师和李康老师多年来对我生活和科研上的关心和帮助。在我学术过程中需要援助时，他们会用扎实且系统的专业知识倾心指导我，帮助我解决困难。在我面临日常生活的难题时，他们也总愿意与我分享他们的过往经验并给我提供很有建设性的建议和意见，让我受益颇多。

感谢硕士导师刘珠明研究员在我硕博连读的两年硕士学习期间给予了我充分的学术指导和有力的科研支持，让我能够有充沛的精力去面对和克服科研学习中遇到的所有困难。感谢刘老师助人成才的高尚精神，在我有意向申请硕博连读时，始终坚定地支持我、勉励我，并将我推荐来张国强研究员课题组攻读博士研究生学位。

感谢韩立研究员在我博士课题开展过程中提供了无私的关怀与指导。感谢纪晶晶老师、赵臣老师、曾庆硕老师、王潇老师等人事教育处的各位老师在我攻读学位期间给予了无私帮助。

感谢赵明月师姐、万留杰师兄、赵义焜同学、陈图南同学、周朕蕊同学、李

彦飞同学和汤贝贝同学在科研上的陪伴。在我实验过程中需要搭把手的时候，他们总能及时地给我帮助。

感谢所有评阅我论文和参加我论文答辩的专家评委们。感谢你们百忙之中给予我关注，并为本文工作提供有建设性的改进建议和意见。

最后，特别感谢我的父母对我的培养、支持和理解，感谢他们一致鼓励我，给予我精神上的鼓励和无微不至的爱与陪伴。

廖正海

2021年4月9日

写于电工所2号楼

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2012年9月—2016年6月,在湘潭大学信息工程学院获得学士学位。

2016年9月—2021年6月,在中国科学院电工研究所攻读博士学位。

获奖情况:

2016-2017学年,中国科学院大学“三好学生”

2018年度,中国科学院电工研究所“优秀共产党员”

2019年度,中国科学院电工研究所“优秀党小组长”

2019-2020学年,中国科学院大学“三好学生标兵”

已发表(或正式接收)的学术论文:

- [1] **Zhenghai Liao**, Shen Zhang, Kang Li, Guoqiang Zhang, Thomas G. Habetler. A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 436: 226879. (SCI检索,影响因子: 8.247,检索号: 000483408400009)
- [2] **Zhenghai Liao**, Shen Zhang, Yikun Zhao, Zongjia Qiu, Kang Li, Dong Han, Guoqiang Zhang, Thomas G. Habetler. Experimental evaluation of thermolysis-driven gas emissions from LiPF₆-carbonate electrolyte used in lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 49: 124-135. (SCI检索,影响因子: 7.216,检索号: 000540732600013)
- [3] **Zhenghai Liao**, Shen Zhang, Kang Li, Mingyue Zhao, Zongjia Qiu, Dong Han, Guoqiang Zhang, Thomas G. Habetler. Hazard analysis of thermally abused lithium-ion batteries at different state of charges[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101065. (SCI检索,影响因子: 3.762,检索号: 000516714200051)
- [4] **廖正海**, 张国强. 锂离子电池热失控早期预警研究进展[J]. 电工电能新技术, 2019, 38(10): 61-66. (中文核心)
- [5] Fengxiang Ma, **Zhenghai Liao**, Yue Zhao, Zongjia Qiu, Liujie Wan, Kang Li,

Guoqiang Zhang. Detection of trace C₂H₂ in N₂ buffer gas with cantilever-enhanced photoacoustic spectrometer[J]. Optik, 2021, 232: 166525. (SCI 检索, 影响因子: 2.187, 检索号: 000636140700006)

- [6] 赵义焜, 李彦飞, **廖正海**, 韩冬, 邱宗甲, 李康, 杨富尧, 张国强. 高频方波电压下气-固绝缘系统局部放电的发射光谱特性[J]. 光谱学与光谱分析. (SCI 检索, 影响因子: 0.452)

申请或已获得的专利:

- [1] **廖正海**, 马凤翔, 朱峰, 王刘芳, 田宇, 邱宗甲, 张国强, 李康, 韩冬. 一种平行入射的红外热辐射光声光谱气体传感装置[P]. CN 202010299000.1.
- [2] 刘珠明, **廖正海**, 霍荣岭, 王治平, 韩立. 一种带有全反馈自动控制与分析装置的热光伏系统[P]. ZL 201810718656.5.
- [3] 李康, **廖正海**, 邱宗甲, 张国强, 陈图南, 韩冬. 一种换流变压器阀侧套管故障检测装置[P]. CN 202011483723.3.
- [4] 李康, **廖正海**, 邱宗甲, 张国强, 陈图南, 韩冬. 换流变压器网侧套管故障检测装置[P]. CN 202011488304.9.
- [5] 邱宗甲, 马凤翔, 袁小芳, **廖正海**, 张国强, 李康, 韩冬. 一种检测变压器油中溶解气体的光声光谱装置[P]. CN 202010059751.6.
- [6] 邱宗甲, 马凤翔, 朱峰, 王刘芳, 田宇, **廖正海**, 张国强, 李康, 韩冬. 一种具有主动降噪功能的光声光谱装置[P]. CN 202010299006.9.

参加的研究项目:

- [1] 国家电网有限公司总部科技项目(521205190014): 高精度光声光谱检测仪研制及应用示范.
- [2] 中国科学院电工研究所所长基金(2021000021): 高压套管故障分解气体光声光谱微型原位监测装置.
- [3] 中国科学院科研仪器设备研制项目(YJKYYQ20200012): 基于发射光谱的电气设备绝缘状态检测系统研制.
- [4] 国家重点研发计划“智能电网技术与装备”专项(2017YFB0903902): 大功率电力电子装备用中高频磁性元件关键技术.