

DOI:10.12158/j.2096-3203.2021.01.022

## 基于密度泛函理论的油中溶解气体吸附分析

周倩<sup>1,2</sup>, 陈振伟<sup>3</sup>, 张施令<sup>2</sup>, 张正东<sup>4</sup>, 王飞<sup>4</sup>, 张晓星<sup>1,3</sup>

(1. 湖北工业大学电气与电子工程学院, 湖北 武汉 430068; 2. 国网重庆市电力公司, 重庆 400015; 3. 武汉大学电气与自动化学院, 湖北 武汉 430072; 4. 国网江苏省电力有限公司检修分公司, 江苏 南京 211102)

**摘要:**变压器油中溶解气体分析是监测变压器设备状态的重要手段。CO、CH<sub>4</sub>和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>是变压器油中溶解的代表性气体成分,基于密度泛函理论,首先确定过渡金属原子 Pt 在典型的层状过渡金属硫族化合物 WSe<sub>2</sub> 表面的最佳吸附位置,获得 3 种气体在 Pt-WSe<sub>2</sub> 表面的吸附行为,分析了气体吸附、电荷转移、吸附能、电子态密度、电荷密度形变和前沿轨道结构。作为一个电子受体,Pt-WSe<sub>2</sub> 从 3 种气体分子中吸引电子,CO 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子的吸附类型为化学吸附,吸附效果较强,CH<sub>4</sub> 吸附是物理吸附,吸附效果较弱。气体分子的吸附导致 Pt-WSe<sub>2</sub> 带隙增大,即电阻率增大。文中探索了将 Pt 掺杂的 WSe<sub>2</sub> 改性材料应用于检测典型变压器油中溶解气体的潜力,提供了气敏吸附的理论依据。

**关键词:** 吸附; 变压器油; Pt-WSe<sub>2</sub> 单层二维材料; 油中溶解气体分析(DGA); 密度泛函理论

**中图分类号:** TM930.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2096-3203(2021)01-0155-07

### 0 引言

层状过渡金属硫族化合物(layered transition metal disulfides, LTMDs)是目前最受关注的二维材料之一,其克服了另一种二维碳基纳米材料石墨烯的零带隙<sup>[1-2]</sup>的缺点,极大扩展了新型材料的传感应用。在力学、电学、热力学等方面表现出强烈的各向异性,如 WSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>;表现出明显的特征,如间接直接带隙交叉、层间可调谐带隙、选择性光激发、和拓扑超导性<sup>[3-5]</sup>。层状二维材料具有大的表面/体积比,高电子活性和敏感性<sup>[6-10]</sup>,因此具有化学传感器应用潜力。此外,已有研究证实过渡金属(transition metal, TM)掺杂的 LTMDs 可以在很大程度上增强其对气体分子的敏感响应,原因是气体分子与掺杂的 TM 原子之间存在强轨道相互作用。

油浸式电力变压器是电力系统中最重要和最宝贵的设备<sup>[11-12]</sup>。长期运行的变压器中不可避免地存在如油或绝缘纸过热、局部放电、电弧放电、火花放电等现象,油浸式电力变压器发生上述现象时,变压器油受电和热的作用会产生低分子烃类(甲烷 CH<sub>4</sub>、乙烷 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、乙烯 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、乙炔 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)和 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 等气体<sup>[13-14]</sup>。混合气体的组分和含量与变压器故障的类型以及严重程度有着紧密联系,油中溶解气体分析(dissolved gas analysis, DGA)是监测变压器设备的重要方式<sup>[15]</sup>,可估算充油电力变

压器的运行状态。对气体的检测主要有电学、光学两大类方法<sup>[16-18]</sup>,其中气敏传感器属于电学检测方法。目前不断有研究提出运用不同材料及其通过修饰、掺杂后的材料制作气敏传感器,以期对气体浓度、种类进行更加完善的在线监测。也不乏有研究提出将气敏传感器应用于在线监测油中溶解气体<sup>[19-21]</sup>,因为其具有结构简单,反应灵敏度高,成本低,功耗低等优点。

文中提出 Pt 掺杂的单层 WSe<sub>2</sub>(Pt-WSe<sub>2</sub>)作为传感材料,检测变压器油中的溶解气体。首先探究了单层 Pt-WSe<sub>2</sub> 的最稳定掺杂结构,选择能量最低的结构对 3 种典型油中溶解气体进行吸附,包括 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 气体;然后分析了 3 种吸附体系的几何和电子结构,获知了气体分子在单层 Pt-WSe<sub>2</sub> 上的吸附情况;最后预测了油中溶解气体在材料表面的传感行为,为其可作为潜在的优异气敏材料应用在 DGA 中提供证明。

### 1 计算方法

利用 materials studio 软件的 Dmol<sup>3</sup> package 在密度泛函(density functional theory, DFT)框架下进行第一性原理计算<sup>[22-23]</sup>,文中采用无约束 DFT 理论加色散校正计算<sup>[24-25]</sup>。交换相的计算采用广义梯度近似方法中的 PBE 泛函进行近似<sup>[26-28]</sup>。该方法广泛应用于材料及其表面的 DFT 计算。采用 TS 法对范德华力进行校正,得到更准确的结果<sup>[29-30]</sup>。采用模守恒赝势处理和 P 极化双数值轨道基组作为原子轨道线性组合方法。几何优化的能量收敛容

收稿日期:2020-07-05;修回日期:2020-08-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51777144)

限,最大力和最大位移分别设置为  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha,  $0.002$  Ha/Å 和  $0.005$  Å<sup>[31]</sup>。全局轨道截止半径设定为  $5.0$  Å。采用  $8 \times 8 \times 1$  Monkhorst-Pack  $k$  点网格对布里渊区进行采样,仿真获得电子态密度(densities of states, DOS)。模拟后,可得到优化后的晶格参数为  $3.282$  Å,与文献[4]一致,证明了仿真参数设置的准确性。 $A(4 \times 4)$  超单体包括  $16W$  和  $32Se$ ,真空区的高度设置为  $15$  Å,以避免与相邻层相互作用。气体吸附过程的吸附能  $E_{ad}$  计算如下:

$$E_{ad} = E_{molecular/Pt-WSe_2} - E_{molecular} - E_{Pt-WSe_2} \quad (1)$$

式中: $E_{molecular/Pt-WSe_2}$ ,  $E_{molecular}$ ,  $E_{Pt-WSe_2}$  分别为吸附后系统的总能量、气体分子的能量和  $Pt-WSe_2$  具有的能量。此外,使用马利肯布局数表示气体分子与表面之间的电荷转移  $Q_1$ ,体现吸附后气体分子的电子转移量。若  $Q_1 > 0$ ,表示电子从  $Pt-WSe_2$  转移到气体分子;若  $Q_1 < 0$ ,则电子从气体分子转移到  $Pt-WSe_2$ 。根据式(2)可以得到电荷密度形变(deformation charge density, DCD)的值  $\Delta\rho$ 。

$$\Delta\rho = \rho_{Pt-WSe_2/molecular} - \rho_{Pt-WSe_2} - \rho_{molecular} \quad (2)$$

式中: $\rho_{Pt-WSe_2/molecular}$  为  $Pt-WSe_2$  表面吸附单个气体分子后体系的电荷密度; $\rho_{Pt-WSe_2}$  为吸附气体分子前  $Pt-WSe_2$  表面的电荷密度; $\rho_{molecular}$  为吸附前单个气体分子的电荷密度。

## 2 气体分子和 $Pt-WSe_2$ 结构

在研究吸附行为前,对气体( $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ )的分子结构进行几何优化,得到最稳定的结构,最优气体结构如图 1 所示,与文献[11]一致。

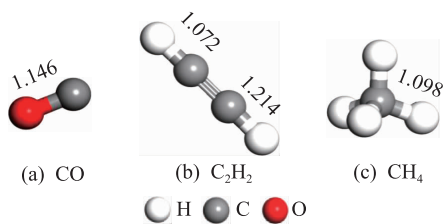


图 1 气体结构

Fig.1 Structures of gases

$CO$  分子的  $C-O$  键键长为  $1.146$  Å,  $C_2H_2$  的分子结构为线性结构,其中  $C-C$  键键长为  $1.214$  Å,  $C-H$  键为  $1.072$  Å;  $CH_4$  为正四面体结构, $C-H$  键键长为  $1.098$  Å。 $sp$  杂化轨道的碳原子的电负性比  $sp^3$  杂化的  $CH_4$  强,所以  $C_2H_2$  分子的  $C-H$  键比  $CH_4$  短。模拟  $Pt$  原子掺杂到本征  $WSe_2$  单层材料上,4 种可能的掺杂位点见图 2(a),分别记作  $T_H$  ( $WSe_2$  六角环的中心顶部),  $T_W$  ( $W$  原子的顶部),  $T_{Se}$  ( $Se$  原子的顶部) 和  $T_B$  (2 个原子连接键的中心上方)。通过几

何优化可得到不同掺杂点的结构能量。能量越低,结构越稳定。通过比较,选择能量最低的  $T_W$  掺杂方法进行气体吸附研究。掺杂后的几何结构如图 2(b) 所示, DOS 如图 3 所示,其中 TDOS 为总电子态密度(total density of state, TDOS)。

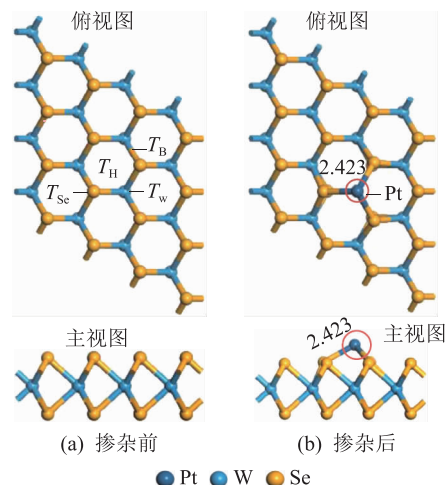
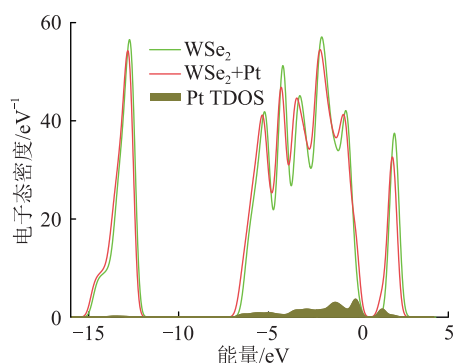
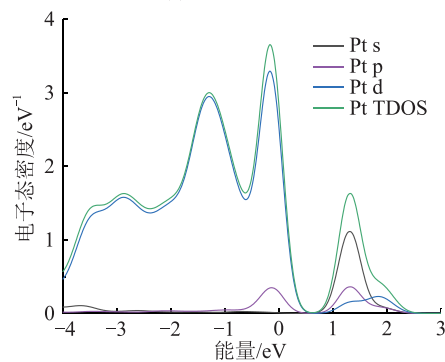


图 2 掺杂 Pt 前后  $WSe_2$  的几何结构

Fig.2 Geometric structure of  $WSe_2$  with doping Pt or not



(a) 掺杂后的 DOS



(b) 掺杂后 Pt 的局部 DOS

图 3 掺杂 Pt 对  $WSe_2$  电子行为的影响

Fig.3 Electronic behavior of  $WSe_2$  with doping Pt or not

$W$  原子和  $Se$  原子之间的距离是  $2.423$  Å。掺杂后,由于  $WSe_2$  的电子被  $Pt$  原子吸引,使得费米能级向右移动, DOS 向左移动。从图 3(a) 中还可以看出,掺杂后禁带宽度减小。由于费米能级附近的能

带结构决定了电导率的物理性质,图 3(b)中只给出费米能级附近 $-4 \sim 3$  eV 之间的局部 DOS。费米能级的能量通常设置为 0 eV,其他能量为费米能级的相对值。结合 DOS 可以看出, Pt 原子的 p 和 d 轨道电子对  $\text{WSe}_2$  导带和价带都作出贡献,而 s 轨道电子只对  $\text{WSe}_2$  导带有贡献,在约 1.3 eV 的位置,由于 Pt 原子轨道电子(s、p、d)的作用,材料导带与价带间的间隙减小。为了研究 Pt 原子在二维  $\text{WSe}_2$  表面是否会发生团聚现象,通过仿真得到 Pt 的反应能量势垒,结果如图 4 所示。金属原子从  $T_w$  转移到另一个最近的  $T_w$  计算的势垒能量值为 0.42 eV。由于该值小于 Pt 原子的临界能垒(0.81 eV),因此建议在实验中采用冷冻干燥等方法来防止 Pt 原子在  $\text{WSe}_2$  表面团聚<sup>[32]</sup>。

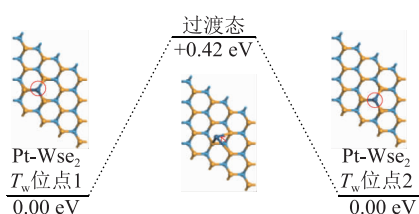


图 4 Pt 原子在  $\text{WSe}_2$  上的移动分析  
Fig.4 Movement of Pt atom on  $\text{WSe}_2$

### 3 典型油中溶解气体在 $\text{Pt-WSe}_2$ 单分子层上的吸附分析

将气体分子以不同位置置于  $\text{Pt-WSe}_2$  的表面,计算并获得最低能量的最优吸附结构。图 5 为不同气体( $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ ) 在  $\text{Pt-WSe}_2$  上的最稳定吸附结构和相应的 DCD 情况。图中从左至右依次为气体吸附的俯视图、侧视图和 DCD,其中红色和蓝色区域分别表示电子集聚和电子消耗。表 1 为气体吸附仿真结果,包括吸附间距离、吸附能量和电荷转移量。

$\text{C}_2\text{H}_2$  最稳定的吸附结构体系及其 DCD 如图 5 (a) 所示。 $\text{C}_2\text{H}_2$  分子的 C 原子被 Pt 原子强烈吸引。Pt—C 之间的距离只有 1.084 Å,小于 1.280 Å,即气体分子中 C—C 键的距离。气体分子与  $\text{Pt-WSe}_2$  反应强烈。由于  $\text{Pt-WSe}_2$  的吸附作用, $\text{C}_2\text{H}_2$  的分子结构发生了严重的变形。分子结构不再呈线性弯曲,C—C 键从 1.214 Å 拉伸到 1.280 Å,增加了 0.076 Å。C—H 键也有拉伸现象,说明  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子被激活。从吸附能计算可知,吸附能高达 $-2.040$  eV (负号表示吸附过程为放热过程),证明吸附非常强,属于化学吸附。通过 mulliken 电荷分析和 DCD 分析,发现  $\text{C}_2\text{H}_2$  向二维材料表面转移了 0.153 e 电子。气体分

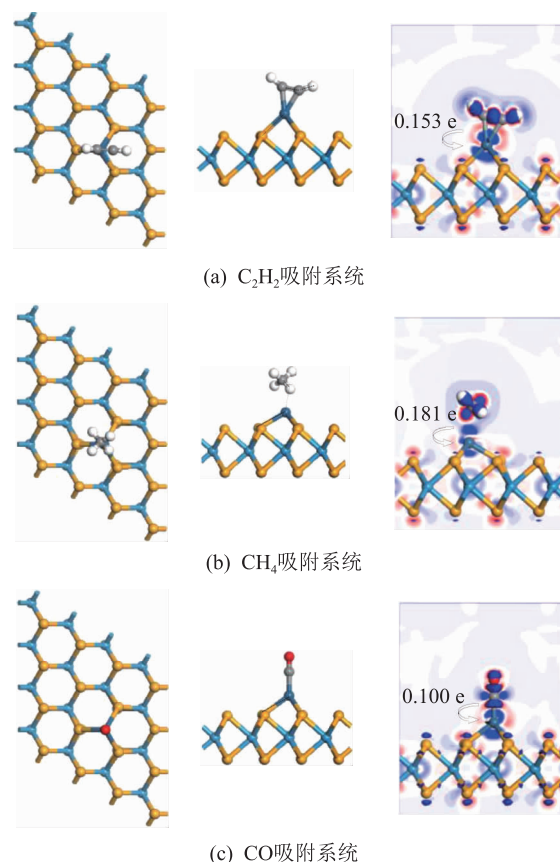


图 5 不同气体吸附几何吸附构型及其 DCD  
Fig.5 Adsorption configurations and DCD for different gas systems

表 1 气体吸附仿真结果

Table 1 Parameters for gases adsorption system

气体	吸附能/eV	转移电荷/e	距离/Å
$\text{C}_2\text{H}_2$	-2.040	-0.153	C—Pt: 1.084
$\text{CH}_4$	-0.474	-0.181	H—Pt: 1.923
$\text{CO}$	-2.649	-0.100	C—Pt: 1.967

子作为电子供体,转移的电子主要围绕在 Pt 原子周围,反映了过渡金属的共同特征,即强电子受体特性。上述现象表明, $\text{C}_2\text{H}_2$  气体分子在表面发生较强的吸附。

$\text{CH}_4$  吸附体系的最优吸附结构及 DCD 如图 5 (b) 所示, $\text{CH}_4$  气体分子通过 H 原子接近  $\text{Pt-WSe}_2$ , 其最短的吸附距离为 1.923 Å,对应的吸附能为 $-0.474$  eV。气体分子中的碳氢键略有拉伸,从 1.098 Å 延伸到 1.144 Å。 $\text{CH}_4$  体系的吸附弱于  $\text{C}_2\text{H}_2$  体系,属于物理吸附范围。根据 mulliken 分析, $\text{CH}_4$  失去了 0.181 e 电子,气体作为电子供体,这与  $\text{C}_2\text{H}_2$  吸附情况相同。同样,图 5 (c) 为  $\text{CO}$  吸附体系的最优吸附结构及 DCD。 $\text{CO}$  通过 C 原子被金属原子 Pt 捕获,C—Pt 的距离为 1.967 Å。吸附体系中 C—O 分子被拉伸,C—O 键从 1.146 Å 延伸到 1.177 Å,吸

附能高达-2.649 eV。CO 与 Pt-WSe<sub>2</sub>发生强烈的化学反应,同时 CO 将 0.1 e 电子转移到 Pt-WSe<sub>2</sub>。

为进一步探讨气体分子与表面的相互作用机理,文中给出包括每个原子的电子轨道在内的 DOS,如图 6 所示。

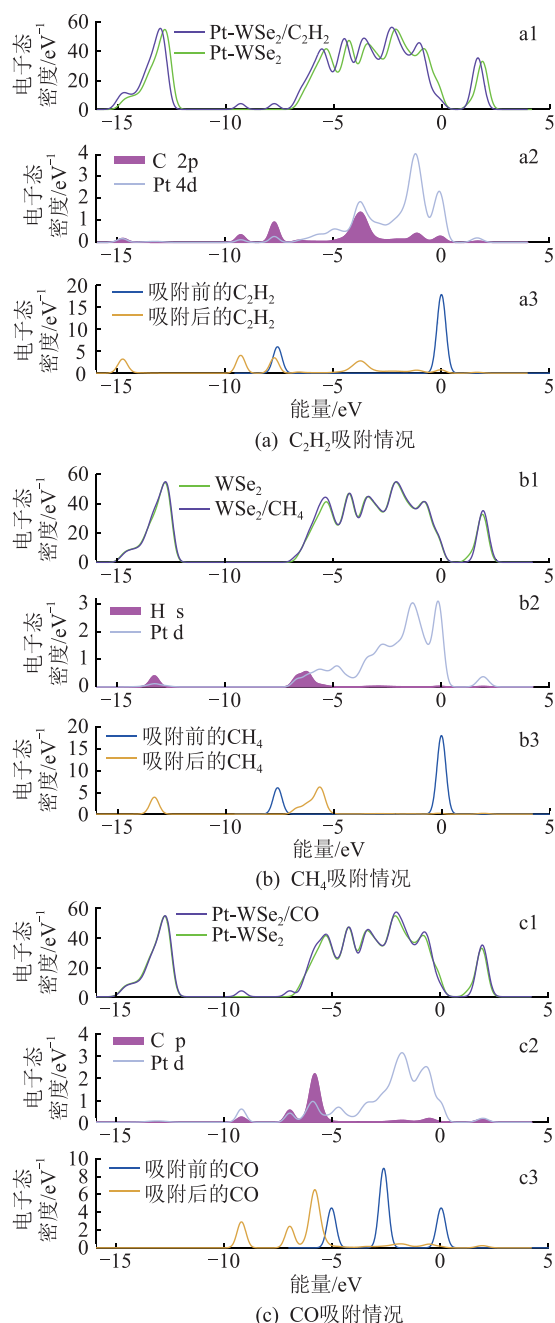


图 6 不同气体吸附体系的 DOS 分布  
Fig.6 DOS distribution of different gas adsorption systems

图 6(a) 为 Pt-WSe<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>体系的 DOS,通过与 Pt-WSe<sub>2</sub>吸附前后的 DOS 比较,可以得到吸附反应中的电子行为。如图 6 (a1) 所示,吸附后的 TDOS 分别在-15 eV, -4 eV 处增大,与吸附前的 Pt-WSe<sub>2</sub>相比,在-9 eV, -8 eV 附近出现一个新的峰值,这是

由于 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的吸附。从图 6(a3)可以清楚看到乙炔分子吸附前后的 DOS,吸附后的气体分子 DOS 向左移动,且图 6(a3)乙炔分子在-15 eV, -9 eV, -8 eV 和-4 eV 出现的新峰值与图 5(a1)出现增加部分完全对应,表明乙炔在材料表面有很强的吸附效应。吸附后 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的 DOS 降低,这是由于气体分子中电子的丢失,与前面 Mulliken 分析结果一致。在图 6(a1)中,吸附后 DOS 向右微移,结合电子转移方向,确定这是由于吸附的气体分子将电子转移到材料中,从而费米能级向左移动导致的。从图 6(a2)可以观察到,Pt 4d 电子轨道和 C 2p 电子轨道的 DOS 峰值在约-15 eV, -9 eV, -8 eV, -1 eV, 0 eV 和 2 eV 处表现出明显的重叠,存在严重的轨道杂化,表明 Pt 和乙炔中的电子轨道相互作用很强,也正是 C 原子和 Pt 原子的轨道杂化导致的图 6(a2)中 DOS 峰值位置的移动,即吸附后 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的 DOS 左移。图 6(b)为 Pt-WSe<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>体系的 DOS,图 6(b1)为吸附与否的 Pt-WSe<sub>2</sub>的总电子态密度(TDOS),其没有明显的变化,只在-13 eV, -6 eV 处有一定程度的重叠。被 Pt-WSe<sub>2</sub>捕获的 H 原子的 1s 轨道电子只在-16 eV左右能级处与 Pt 原子 4d 轨道电子杂化较为明显。这些现象说明吸附强度较弱。图 6(c)为 Pt-WSe<sub>2</sub>/CO 系统的 DOS,由图 6(c1)可知,虽然整体上 DOS 的变化并不大,但这并不能得出吸附不强烈的结论,结合图 6(c3)可知,吸附之后的 CO 气体分子的 DOS 分布在-10~-6 eV,而在图 6(c1)中该段区间内可以观察到 TDOS 出现了 2 个新峰,C 2p 和 Pt 4d 原子-9 eV, -7 eV, -6 eV 出现明显轨道杂化,表明气体与 Pt-WSe<sub>2</sub>出现了较为强烈的吸附现象。

#### 4 用于 DGA 的 Pt-WSe<sub>2</sub>单分子层传感行为预测

在电子机制中,Pt 作为掺杂剂由于不同的电子亲和性改变了材料表面的静电势,从而导致表面势垒高度变化,即产生相应的半导体电阻值的变化。气体分子通过 Pt 原子被表面捕获,同时,Pt 原子作为一种催化剂,能增强气体分子的吸附,加速传感器与测试气体之间的电子交换<sup>[33]</sup>。电阻型气敏传感器通过检测不同气体分子吸附前后材料的电阻变化实现气体的检测。基于分子轨道理论,可以直接反应影响电导率变化的原因。如图 7 所示,图中给出 Pt-WSe<sub>2</sub>吸附气体分子前后的最高已占轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低空余轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。

在 Pt-WSe<sub>2</sub>吸附气体分子之前,HOMO 和 LUMO

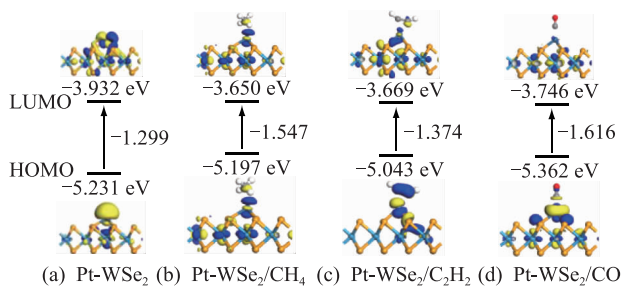


图7 气体吸收前后的HOMO、LUMO分布及相关能量  
Fig.7 HOMO & LUMO distribution and related  $E_g$  for system before and after gas absorption

轨道主要分布于Pt掺杂位置一侧,对应的HOMO和LUMO之间的能隙宽度为1.299 eV。如图7(b)~(d)所示,当吸附气体分子与Pt-WSe<sub>2</sub>表面产生相互作用,HOMO和LUMO轨道分布明显扩展到气体分子上,分子吸附使体系分子轨道能隙宽度发生不同程度的变化,且都为能隙宽度增加。3种气体对吸附后Pt-WSe<sub>2</sub>能带间隙改变量的影响程度关系为:CO>CH<sub>4</sub>>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。

电阻率与带隙 $E_g$ 的关系为<sup>[34-35]</sup>:

$$\sigma \propto e^{-E_g/2k_B T} \quad (3)$$

式中: $\sigma$ , $T$ 分别为传感材料的电导率和测试温度; $k_B$ 为玻尔兹曼常数。

按照分子轨道理论,能隙值增加意味着体系中电荷转移更加困难,即温度一定,电导率与禁带宽度成反比,禁带越宽,电子越难以从价带激发至导带,不利于电子转移,对外表现为电导率越小,宏观表现为电阻出现增加,即3种气体吸附都将导致体系电阻率的升高。气体分子与材料表面发生吸附反应,二者之间存在电子转移从而改变了材料的禁带宽度。Pt掺杂的WSe<sub>2</sub>半导体空穴浓度远大于自由电子浓度,为P型半导体,随着还原性气体(CO、CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)吸附在P型半导体上,气体将电子转移至半导体内,半导体中空穴数目减少,即载流子减少,导致电阻增大。

为了更好地理解Pt-WSe<sub>2</sub>的传感性能,在材料表面不同位置( $T_w$ , $T_{Se}$ , $T_H$ )放置不同气体进行DFT计算,但结果表明,当气体分子被放置在靠近Pt原子的位置( $T_w$ , $T_{Se}$ , $T_H$ )时,分子会移动到Pt的顶部,在模拟中出现被Pt原子捕获的现象。这是因为Pt的活性较强。在此基础上,认为气体在表面的扩散行为可以忽略不计。为进一步验证上述结论,计算3个气体分子通过不同位点吸附在未掺杂的WSe<sub>2</sub>上的吸附能,如表2所示。气体吸附在本征硒化钨表面的吸附能的远低于其在Pt-WSe<sub>2</sub>上的吸附能,故认为气体分子不会在Pt-WSe<sub>2</sub>表面传播,会牢牢

地吸附在Pt原子上。此外,吸附能是解吸所需要的能量,气体在Pt-WSe<sub>2</sub>上吸附能量大,也保证了气体不易扩散。

表2 气体吸附在不同位置的WSe<sub>2</sub>上所用吸附能  
Table 2 Adsorption energy for gases adsorbing on WSe<sub>2</sub> under different site eV

气体	$T_{Se}$	$T_w$	$T_H$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0.235	-0.238	-0.228
CH <sub>4</sub>	-0.185	-0.187	-0.151
CO	-0.149	-0.137	-0.124

## 5 结论

文中基于第一性原理,通过material studio软件在Dmol<sup>3</sup>框架中理论研究变压器油分解气体(CO、CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)在Pt-WSe<sub>2</sub>上的吸附性能,预测了Pt掺杂的典型二维层状过渡金属硫化物WSe<sub>2</sub>在电力领域内充当绝缘设备内部气敏材料的潜力。通过DOS分析和Mulliken分析确定了吸附前后Pt-WSe<sub>2</sub>电子行为,通过前沿轨道分析得到了吸附前后电导率的变化。分析3种气体吸附行为和响应机理后得出的主要结论如下:对WSe<sub>2</sub>进行Pt金属原子掺杂,仿真结果表明Pt更倾向于掺杂在W原子顶位,实际实验中需要采用相应方法来防止Pt在WSe<sub>2</sub>表面形成团簇;CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体和Pt-WSe<sub>2</sub>存在不同程度的吸附,掺杂后的WSe<sub>2</sub>对CO、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>吸附强烈,而对CH<sub>4</sub>则吸附较弱,前两者属于化学吸附,而后者则是物理吸附;在吸附过程中,3种气体都向Pt-WSe<sub>2</sub>转移电子,且三者吸附都将导致掺杂材料禁带宽度的增加,即电阻率的升高,3种吸附系统对应的电阻率大小关系为:CO>CH<sub>4</sub>>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。文中从理论上分析了Pt-WSe<sub>2</sub>表面对3种油中溶解气体的吸附及气敏性能,为后续实验研究提供理论基础及指导意见。

本文得到国网江苏省电力有限公司科技项目(J2018043)资助,谨此致谢!

## 参考文献:

- [1] ALI Muhammad, TIT Nacir. Adsorption of NO and NO<sub>2</sub> molecules on defected-graphene and ozone-treated graphene; first-principles analysis[J]. Surface Science, 2019(684): 28-36.
- [2] GUO Yanhua, CHEN Zhanfen, WU Wangxi, et al. Adsorption of NO<sub>x</sub> (x=1, 2) gas molecule on pristine and B atom embedded  $\gamma$ -graphyne based on first-principles study[J]. Applied Surface Science, 2018(455): 484-491.
- [3] MAK Kinjai, LEE Changgu, HONE James, et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor[J]. Physical review letters, 2010, 105(13): 136805.

- [4] MA Dawei, MA Benyuan, LU Zhiwen, et al. Interaction between  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  and  $N_2O$  molecules and a defective  $WSe_2$  monolayer [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(38):26022-26033.
- [5] ROSS Janson, KLEMENT Philip, AMRON Jones, et al. Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer  $WSe_2$  p-n junctions [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(4):268-272.
- [6] KUMAR Vipin, ROY Debesh. Single-layer stanane as potential gas sensor for  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  and  $NH_3$  under DFT investigation [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019(110):100-106.
- [7] YANG Danxi, FAN Xiaoli, ZHAO Dongxiang, et al.  $Sc_2CO_2$  and Mn-doped  $Sc_2CO_2$  as gas sensor materials to  $NO$  and  $CO$ : a first-principles study [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019(111):84-90.
- [8] ZHANG Dongzhi, JIANG Chuanxing, LI Peng, et al. Layer-by-layer self-assembly of  $CO_3O_4$  nanorod-decorated  $MoS_2$  nanosheet-based nanocomposite toward high-performance ammonia detection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7):6462-6471.
- [9] CHHOWALLA Manish, SHIN Hyeon, EDA Goki, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4):263-275.
- [10] ABBASI Amirali, SARDROODI Jaber. The adsorption of sulfur trioxide and ozone molecules on stanene nanosheets investigated by DFT: applications to gas sensor devices [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019(108):382-390.
- [11] CUI Hao, ZHANG Xiaoxing, ZHANG Guozhi, et al. Pd-doped  $MoS_2$  monolayer: a promising candidate for DGA in transformer oil based on DFT method [J]. *Applied Surface Science*, 2019(470):1035-1042.
- [12] 李伯男, 李熙, 黄磊峰, 等. 金属颗粒对绝缘油流注发展特性的影响研究 [J]. *电力工程技术*, 2019, 38(2):123-128.
- LI Bonan, LI Xi, HUANG Leifeng, et al. Influence of metal particles on the development characteristics of insulating oil [J]. *Electric Power Engineering Technology*, 2019, 38(2):123-128.
- [13] DING Jiafeng, LI Xinmei, CAO Jian, et al. New sensor for gases dissolved in transformer oil based on solid oxide fuel cell [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014(202):232-239.
- [14] 陆云才, 张将, 蔚超, 等. 腐蚀性硫化物对绝缘绕组局部放电特性的影响 [J]. *电力工程技术*, 2018, 37(5):75-80.
- LU Yuncai, ZHANG Jiang, WEI Chao, et al. Influence of corrosive sulfide on partial discharge characteristics of insulation winding [J]. *Electric Power Engineering Technology*, 2018, 37(5):75-80.
- [15] 郑一鸣, 何文林, 孙翔, 等. 基于油色谱超立方映射的电力变压器缺陷援例诊断模型 [J]. *电力工程技术*, 2017, 36(4):48-53.
- ZHENG Yiming, HE Wenlin, SUN Xiang, et al. Case based power transformer defects diagnose model using hypercube mapping of oil chromatography [J]. *Electric Power Engineering Technology*, 2017, 36(4):48-53.
- [16] CHEN Ke, ZHANG Bo, LIU Shuai, et al. Parts-per-billion-level detection of hydrogen sulfide based on near-infrared all-optical photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019(283):1-5.
- [17] YIN Xukun, WU Hongpeng, Dong Lei, et al. Ppb-level photoacoustic sensor system for saturation-free  $CO$  detection of  $SF_6$  decomposition by use of a 10 W fiber-amplified near-infrared diode laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015(282):567-573.
- [18] 赵科, 王静君, 刘通, 等. 直流 GIL 绝缘设计及局部放电检测研究进展 [J]. *电力工程技术*, 2017, 36(5):105-110.
- ZHAO Ke, WANG Jingjun, LIU Tong, et al. A review of insulation design and partial discharge detection of DC gas insulated line [J]. *Electric Power Engineering Technology*, 2017, 36(5):105-110.
- [19] UDDIN Iftekhar, YAQOOB Usman, CHUNG Gwi Sang. Dissolved hydrogen gas analysis in transformer oil using Pd catalyst decorated on ZnO nanorod array [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226:90-95.
- [20] SAMSUDIN Modh Raffi, SHEE Yugang, MAHAMD Adikan, et al. Fiber bragg gratings hydrogen sensor for monitoring the degradation of transformer oil [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2016, 16(9):2993-2999.
- [21] BODZENTA Jerzy, BURAK Burak, GACEK Zbigniew, et al. Thin palladium film as a sensor of hydrogen gas dissolved in transformer oil [J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2002, 87(1):82-87.
- [22] WAN Qian, XU Yancheng, XIAO Hanyan. Exhaled gas detection by Ir-doped CNT for primary diagnosis of lung cancer [J]. *AIP Advances*, 2018, 8(10):105128.
- [23] ZHAO Dongxiang, FAN Xiaoli, LUO Zhiluo, et al. Enhanced gas-sensing performance of graphene by doping transition metal atoms: a first-principles study [J]. *Physics Letters A*, 2018, 382(40):2965-2973.
- [24] ZHANG Xiaoxing, CHEN Zhenwei, CHEN Dachang, et al. Adsorption behaviour of  $SO_2$  and  $SOF_2$  gas on Rh-doped BNNT: a DFT study [J]. *Molecular Physics*, 2020, 118(1):e1580394.
- [25] WAN Qian, XU Yancheng, CHEN Xiaoqi, et al. Exhaled gas detection by a novel Rh-doped CNT biosensor for prediagnosis of lung cancer: a DFT study [J]. *Molecular Physics*, 2018, 116(17):2205-2212.
- [26] LIU Daikun, GUI Yingang, JI Chang, et al. Adsorption of  $SF_6$  decomposition components over Pd (111): a density functional theory study [J]. *Applied Surface Science*, 2019(465):172-179.
- [27] YANG Aijun, WANG Dawei, WANG Xiaohua, et al. Phosphorene: a promising candidate for  $SF_6$  decomposition gas sensors with high sensitivity and selectivity [J]. *IEEE Electron*

- Device Letters, 2018, 39(2):292-295.
- [28] WANG Xiaohua, WANG Dawei, YANG Aijun, et al. Effects of adatom and gas molecule adsorption on the physical properties of tellurene; a first principles investigation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(6):4058-4066.
- [29] CHEN Dachang, ZHANG Xiaoxing, TANG Ju, et al. Noble metal (Pt or Au)-doped monolayer MoS<sub>2</sub> as a promising adsorbent and gas-sensing material to SO<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: a DFT study[J]. Applied Physics A, 2018, 124(2):194.
- [30] LI Yi, ZHANG Xiaoxing, CHEN Dachang, et al. Adsorption behavior of COF<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> gas on the MoS<sub>2</sub> monolayer doped with Ni; a first-principles study[J]. Applied Surface Science, 2018 (443):274-279.
- [31] ZHANG Dongzhi, WU Junfeng, LI Peng, et al. Room-temperature SO<sub>2</sub> gas-sensing properties based on a metal-doped MoS<sub>2</sub> nanoflower; an experimental and density functional theory investigation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017(5):20666-20677.
- [32] WU Ping, YIN Niang, LI Peng. The adsorption and diffusion behavior of noble metal adatoms (Pd, Pt, Cu, Ag and Au) on a MoS<sub>2</sub> monolayer; a first-principles study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017(19):20713-20722.
- [33] WANG Yan, KONG Fanhong, ZHU Baolin, et al. Synthesis and characterization of Pd-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> H<sub>2</sub>S sensor with low power consumption[J]. Materials Science and Engineering B: 2007, 140(1-2):98-102.
- [34] PENG Shu, CHO Kyeongjae, QI Pengfei, et al. Ab initio study of CNT NO<sub>2</sub> gas sensor[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 387(4-6):271-276.
- [35] ZHANG Yonghui, CHEN Yabin, ZHOU Kaige, et al. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects; a first-principles study[J]. Nanotechnology, 2009, 20(18):185504.

---

作者简介:



周倩

周倩(1981),女,博士,高级工程师,从事电气绝缘、在线监测、电网规划、能源管理、公司规划等相关工作(E-mail:1042309194@qq.com);

陈振伟(1996),男,硕士在读,研究方向为光电测量、纳米材料掺杂改性;

张施令(1986),男,博士,高级工程师,从事超/特高压绝缘结构的优化设计及SF<sub>6</sub>气体绝缘设备运行状态检测和寿命评估工作。

## Dissolved gas in transformer oil absorption analysis based on density functional theory

ZHOU Qian<sup>1,2</sup>, CHEN Zhenwei<sup>3</sup>, ZHANG Shiling<sup>2</sup>, ZHANG Zhengdong<sup>4</sup>, WANG Fei<sup>4</sup>, ZHANG Xiaoxing<sup>1,3</sup>

(1. School of Electrical and Electronic Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. State Grid Chongqing Electric Power Company, Chongqing 400015, China;

3. School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

4. Maintenance Branch of State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd., Nanjing 211102, China)

**Abstract:** Dissolved gas analysis (DGA) in transformer oil is an important way to monitor the state of transformer equipment. CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> are the representative dissolved gases in transformer oil. Based on the density functional theory, the optimal adsorption site of the transition metal atom Pt on the surface of WSe<sub>2</sub>, one of the typical layered transition metal disulfides (LTMDs), is determined in the beginning. The adsorption behavior of these three gases on the surface of Pt-WSe<sub>2</sub> is attained. The optimal structure of gas adsorption, charge transfer, adsorption energy, electronic density of states (DOS), deformation charge density (DCD), and frontier orbital are analyzed. As an electron acceptor, Pt-WSe<sub>2</sub> attracts electrons from all three gas molecules. The adsorption type of CO and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> molecules is chemisorption, which means that the adsorption effect is strong. CH<sub>4</sub> adsorption is physical adsorption and the adsorption effect is weak. The adsorption of all the three gas molecules leads to an increase in the band gap of the Pt-WSe<sub>2</sub>, resulting in the increase in the resistivity. The potential of applying Pt doped WSe<sub>2</sub> modified material to the detection of typical dissolved gas in transformer oil is explored and a theoretical basis is provided.

**Keywords:** absorption; transformer oil; Pt-WSe<sub>2</sub> monolayer; dissolved gas analysis (DGA); density functional theory

(编辑 方晶)