

C₅F₁₀O 分解气体在 Cu 修饰 NiS₂ 表面的吸附机理研究

陈学云¹, 金广杰¹, 许正举¹, 崔 豪²

(1. 大唐青海能源开发有限公司, 青海 西宁 810001; 2. 西南大学人工智能学院, 重庆 710055)

摘要:文中利用第一性原理研究了 Cu 修饰单层 NiS₂(Cu-NiS₂) 对 5 种 C₅F₁₀O 分解组分的吸附和传感性能, 以探索其在 C₅F₁₀O 绝缘装置运行状态评估领域的应用潜力。通过对各吸附体系的吸附参数研究发现: Cu-NiS₂ 对 C₂F₆O₃ 分子表现为化学吸附, 吸附能为 -1.05 eV, 而对 C₃F₆、CF₂O、C₂F₆ 和 CF₄ 分子表现为物理吸附。通过对各吸附体系的电子性能以及气敏恢复特性分析发现: Cu-NiS₂ 对 C₃F₆ 或 CF₂O 气体的传感性能较好, 且在室温下恢复性能更佳, 因此具备开发为 C₃F₆ 或 CF₂O 气体传感器的巨大潜力; 相反的, 由于 Cu-NiS₂ 对 C₂F₆ 和 CF₄ 的传感性能较差, 因此无法实现这两种气体的高灵敏检测。此外, 尽管 Cu-NiS₂ 对 C₂F₆O₃ 的传感性能极佳, 但其较长的恢复特性决定了只能实现对该气体的单次检测, 无法实现长期稳定使用。依据仿真研究结果提出了一种用于电力系统故障诊断的新型气敏传感材料, 即 Cu-NiS₂, 该传感材料对于评估 C₅F₁₀O 绝缘装置的运行状态具有重要意义。

关键词: C₅F₁₀O; 气体传感器; 第一性原理; Cu 修饰单层 NiS₂

中图分类号: O 647 文献标志码: A 文章编号: 1003-6954(2023)04-0017-08

DOI: 10.16527/j.issn.1003-6954.20230404

Research on Adsorption Mechanism of C₅F₁₀O Decomposition Gas on Cu-modified Monolayer NiS₂

CHEN Xueyun¹, JIN Guangjie¹, XU Zhengju¹, CUI Hao²

(1. Datang Qinghai Energy Development Co., Ltd., Xining 810001, Qinghai, China;

2. College of Artificial Intelligence, Southwest University, Chongqing 710055, China)

Abstract: The adsorption and sensing properties of Cu-modified monolayer NiS₂(Cu-NiS₂) for five C₅F₁₀O decomposition components are studied by first-principles to explore its application potential in the field of evaluation of operating status of C₅F₁₀O insulation devices. Through the study of adsorption parameters of each adsorption system, it is found that Cu-NiS₂ exhibits chemical adsorption on C₂F₆O₃ molecules with an adsorption energy of -1.05 eV, while it exhibits physical adsorption on C₃F₆, CF₂O, C₂F₆ and CF₄ molecules. Through the analysis of electronic properties and gas sensitivity recovery characteristics of each adsorption system, it is found that Cu-NiS₂ has better sensing performance for C₃F₆ or CF₂O gas, and has better recovery performance at room temperature, so it has a great potential to be developed as a C₃F₆ or CF₂O gas sensor. On the contrary, due to the poor sensing performance of Cu-NiS₂ for C₂F₆ and CF₄, high-sensitivity detection of these two gases cannot be achieved. In addition, although Cu-NiS₂ has excellent sensing performance for C₂F₆O₃, its long recovery characteristics determines that it can only achieve a single detection of the gas, and cannot achieve the long-term stable use. According to theoretical simulation research, Cu-NiS₂ as a new type of gas-sensing material for power system fault diagnosis is proposed, which is of great significance for evaluating the operating status of C₅F₁₀O insulation devices.

Key words: C₅F₁₀O; gas sensor; first-principles; Cu-NiS₂ monolayer

0 引言

过去几十年里, SF_6 由于出色的绝缘和灭弧性能被广泛应用于气体绝缘开关设备 (gas insulated switchgear, GIS)、气体断路器 (gas circuit breaker, GCB)、气体绝缘变压器 (gas insulated transformer, GIT) 和气体绝缘传输线 (gas insulated line, GIL) 等高压绝缘设备中, 约占总用量的 80%^[1]。然而, SF_6 具有严重的温室效应, 在大气中的滞留时间超过 3200 年, 全球变暖潜能值是 CO_2 的 23 500 倍^[2]。数据显示, 过去 5 年里全球大气中的 SF_6 含量增加了约 20%, 这意味着它的排放会对人类生活环境构成的威胁将持续增加^[3]。为此, 世界各国学者均不遗余力地探索新型气体绝缘介质, 以减少甚至替代 SF_6 在电力设备中的使用^[4-5]。

经过数年的探索, 研究人员发现了几种潜在的 SF_6 替代气体, 其中包括以全氟酮 ($\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$) 为核心组分的混合替代气体^[6]。由于 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 在 0.1 MPa 下的液化温度为 26.5 °C, 因此还需混合一定的缓冲气体, 如干燥空气或 CO_2 , 以满足绝缘装置最低工作温度的要求^[7]。例如, ABB 公司开发了一些使用 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 混合物的绝缘装置, 包括 36 kV/2000 A 柜式 GIS ($\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}/\text{air}$)、145 kV/3150 A GCB ($\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}/\text{CO}_2$) 和 170 kV/1250 A GIS ($\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}/\text{CO}_2/\text{O}_2$)^[8]。此外, 国内张晓星教授团队也针对 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 的分解特性和绝缘特性开展了深入研究, 旨在研发基于 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 混合绝缘气体的高压设备^[9-10]。随着 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 在电气设备中的工程应用, 这些设备的安全运行成为电力系统关注的焦点。据报道, $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 在局部放电和过热等绝缘缺陷下, 会分解成几种气体, 包括 C_3F_6 、 $\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_3$ 、 C_2F_6 、 CF_2O 和 CF_4 ^[11]。因此, 可以通过检测这些分解气体来反映 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 绝缘设备内部的绝缘老化程度, 实现 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 绝缘设备运行状态的有效评估。

由于纳米材料较大的比表面积和与气体分子间较强的化学反应性, 基于纳米材料的传感技术被认为是一种方便有效的气体检测技术, 而纳米材料气敏传感器一直以来都是气体传感领域的研究热点^[12]。近年来, 过渡金属二硫化物 (transition metal disulfide, TMD) 作为新型气敏材料得到广泛研究, 并展现出灵敏度高、选择性好和响应迅速等优异的传

感性能^[13]。同时, 贵金属 (如 Ni、Pd 和 Pt) 原子层夹在两个硫族元素原子层之间而形成的贵金属 TMDs 也得到了长足的发展^[14]。目前, 有关贵金属 TMDs 气敏传感技术的研究主要集中在 PtX_2 和 PdX_2 (X 为硫族原子)^[15], 而有关 NiX_2 在气敏传感领域的研究还十分有限。研究表明, NiS_2 的带隙比 NiSe_2 和 NiTe_2 的带隙小很多, 并已成功在实验室合成^[16], 这对于开发 NiS_2 为新型的气敏传感材料奠定了基础。

此外, 过渡金属表面修饰是提高纳米气敏传感材料吸附和传感性能常用的有效技术, 选择廉价且具有相当气相催化能力的金属掺杂更有利于推进其在工程应用中的研究进展^[17]。鉴于 Cu 元素在气相吸附和传感反应中表现出的突出性能^[18], 下面采用 Cu 原子作为过渡金属掺杂元素来修饰单层 NiS_2 表面^[19], 并使用第一性原理理论模拟了 Cu 修饰的单层 NiS_2 (Cu-NiS_2) 对 5 种 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 分解气体吸附和传感特性, 研究了 Cu-NiS_2 开发为气体传感器检测的 4 个重要特性指标, 即对气体的吸附构型、电子特性、传感响应以及气体解吸附特性。研究结论阐述了单层 NiS_2 开发为新型气体传感器应用于电力设备故障诊断的巨大潜力, 这对于促进 NiS_2 在气敏传感领域的扩展研究具有较大的科学意义。

1 计算细节

所做仿真计算研究是在 DMol³ 模块中实现的, 它采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数中的广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 来描述反应过程的电子交换能^[20], 布里渊区的 k 点网格定位 $10 \times 1 \times 1$ ^[21]。此外, 选择由 Tkatchenko 和 Scheffler 提出的色散校正 DFT-D2 方法来处理吸附过程的范德华力和长程相互作用力^[22], 选择 10^{-5} Ha 的能量收敛容差精度、 10^{-6} Ha 的收敛阈值和 5.0 Å 的轨道截止半径进行几何优化, 以确保获得的各研究体系能量具有良好的精度^[23]。

构建 9 个 Ni 原子和 18 个 S 原子的 $4 \times 4 \times 1$ NiS_2 超晶胞作为纳米材料来进行仿真研究, 并建立了 15 Å 的真空区以消除可能的界面反应^[24]。此外, 应用 Hirshfeld 方法来分析从 Cu-NiS_2 到气体分子的电荷转移量 Q_T , 其中正值表示气体分子的失电子能力, 而负值表示气体分子的得电子能力^[25]。

2 结论与分析

2.1 分解气体和 $Cu-NiS_2$ 的基本属性

图 1 为 $C_5F_{10}O$ 典型分解气体 ($C_2F_6O_3$ 、 CF_4 、 C_3F_6 、 C_2F_6 和 CF_2O) 的几何优化结构, 它们的结构参数及键参数与之前的报道是一致的^[26]。图 2 为本征 NiS_2 表面掺杂 Cu 原子的过程。在本征 NiS_2 结构中, 测得 Ni-S 键长为 2.27 \AA , 晶格常数为 3.35 \AA , 这之前关于 NiS_2 的报道一致(分别为 2.258 \AA 和 3.348 \AA)^[27]。构建 $Cu-NiS_2$ 的过程为, 将一个 Cu 原子放置在 NiS_2 表面的不同位置, 如中空位点 1 (H1)、中空位点 2 (H2) 和 S 原子的顶部位点 (T_s), 如图 2(a) 所示, 并分别进行几何优化, 最后确定能量最低、掺杂结合能最负的体系为最优化 $Cu-NiS_2$ 结构。基于该定义, 单个 Cu 原子在不同掺杂位点上的结合能 E_b 可通过式(1)进行计算。

$$E_b = E_{Cu-NiS_2} - E_{NiS_2} - E_{Cu \text{ single atom}} \quad (1)$$

式中, E_{Cu-NiS_2} 、 E_{NiS_2} 、 $E_{Cu \text{ single atom}}$ 分别为 $Cu-NiS_2$ 体系、本征 NiS_2 体系和 Cu 原子的能量。

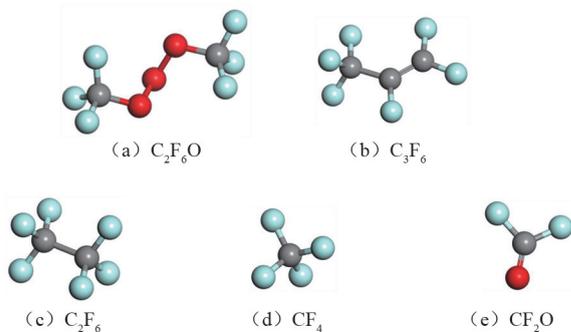


图 1 $C_5F_{10}O$ 分解气体的结构模型

完成几何优化后, 计算可得 Cu 在 NiS_2 表面 H1、 T_s 和 H2 位点的结合能分别为 -3.09 eV 、 -1.17 eV 和 -2.83 eV 。换言之, 与 T_s 或 H2 位点相比, Cu 金属更有可能被捕获在 NiS_2 的 H1 位点上。因此, 下面重点分析该种 $Cu-NiS_2$ 几何结构和电子特性, 如图 2(b) 所示。从图中可以看出, Cu 金属锚在 H1 位, 与 3 个 S 原子形成的 3 个 Cu-S 键为等长度的 2.27 \AA 。除此之外, $Cu-NiS_2$ 的形貌相比于本征 NiS_2 没有发生太大的变化, 这表明了 NiS_2 结构有良好的化学稳定性。同时, 经过震荡分析所得的 $Cu-NiS_2$ 频率范围为 $130.74 \sim 1093.41 \text{ cm}^{-1}$, 该频段中没有虚频的出现也表明了该材料具有良好的化学稳定性。图 2(c)

显示了 $Cu-NiS_2$ 的电荷差分密度 (charge density difference, CDD), 其中 Cu 原子围绕的玫瑰色区域表示其在掺杂过程中表现为失电子特性, 这与 Hirshfeld 分析所得到的结论是一致的, 其在 $Cu-NiS_2$ 中携带 0.257 e 的电荷量。Cu 原子的失电子特性也可能归因于相比于 S 原子更小的电负性 (S 为 2.58, Cu 为 1.90), 导致电荷从 Cu 原子转移到 S 原子。从 CDD 分布可以看出, 电子积累主要分布在 Cu-S 键上, 这些分布证实了 Cu-S 键上的电子杂化和轨道相互作用, 该作用表明了 Cu 和 S 原子之间的强结合力。

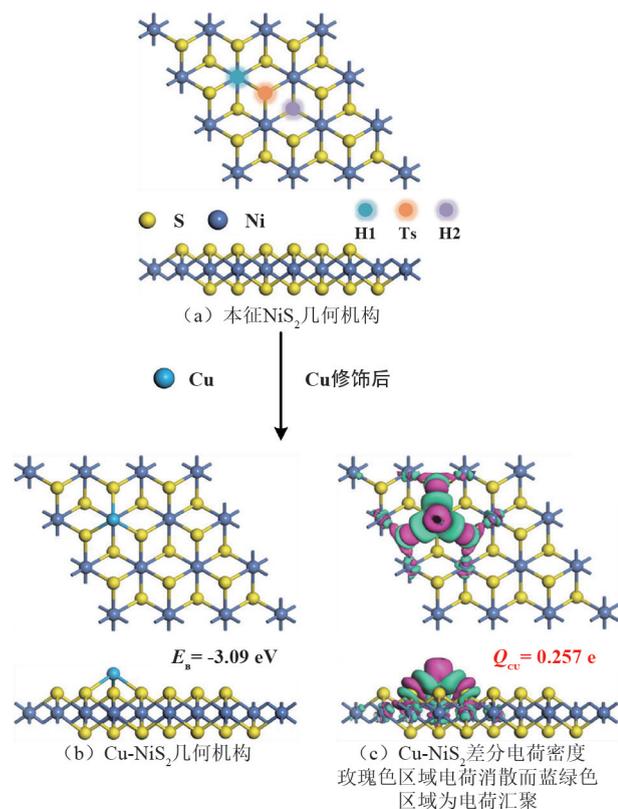


图 2 Cu 修饰 NiS_2 的过程

为研究 Cu 原子修饰 NiS_2 前后的电子性能变化, 图 3 展示了两个体系的能带结构 (band structure, BS) 和态密度 (density of states, DOS)。从本征 NiS_2 的 BS 分布中可以发现它表现出间接半导体特性, 其最小导带 (conduction band minimum, CBM) 和最大价带 (valance band maximum, VBM) 分别位于 K 点和 Γ 点, 带隙为 0.609 eV 。这些发现与文献^[27]非常一致, 其中使用 PBE 函数计算出的本征 NiS_2 带隙为 0.61 eV , 且表现为间接半导体特性。对于 $Cu-NiS_2$ 体系, 可以看到带隙为 0.398 eV , CBM 和 VBM 仍然位于不同的点。这表明 Cu 原子修饰只会缩小 NiS_2 的带隙而不会改变其间接半导体性质。其带隙的改变

可能是由于电荷从 Cu 原子转移到 NiS₂ 表面, 增强了其电子密度和迁移率, 使得 Cu-NiS₂ 系统中电子态的提升和带隙的缩小^[28]。从 DOS 分布中可以看出, Cu 3d 轨道与 S 2p 轨道在 -6.4~ -0.3 eV 和 0.2~1.1 eV 区间内有较为显著的重合现象。这表明两个原子在该部分能态位置是高度杂化的, 即 Cu 原子与 S 之间的强轨道相互作用和电子杂化, 印证了 Cu-S 键在形成过程中的强结合力。

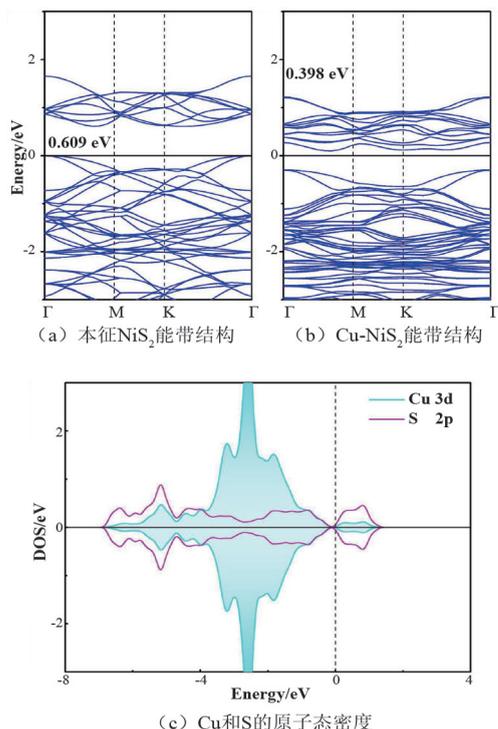


图 3 本征和 Cu 修饰 NiS₂ 的电子结构

2.2 Cu-NiS₂ 的气体吸附特性

C₅F₁₀O 分解气体的吸附过程是在最优化的 Cu-NiS₂ 结构上进行的, 其中气体分子被置于 Cu 原子上方约 2.5 Å 处开始吸附过程, 该过程的吸附能 E_{ad} 可由式(2)获得。

$$E_{ad} = E_{Cu-NiS_2/gas} - E_{Cu-NiS_2} - E_{gas} \quad (2)$$

式中, $E_{Cu-NiS_2/gas}$ 、 E_{Cu-NiS_2} 和 E_{gas} 分别为气体吸附体系、Cu-NiS₂ 体系和单个气体分子的能量。

图 4 展示了 C₅F₁₀O 分解气体在 Cu-NiS₂ 表面吸附的最稳定构型。从图中可以看出, 与 C₂F₆ 和 CF₄ 相比, Cu-NiS₂ 似乎对 C₂F₆O、C₃F₆ 和 CF₂O 具有更强的吸附性能并形成了新键。Cu 原子与 C₂F₆O 和 CF₂O 分子的 O 原子结合形成的 Cu-O 键分别长 1.89 Å 和 2.12 Å, 而与 C₃F₆ 分子的两个 C 原子形成的 Cu-C 长为 2.07 Å。另一方面, Cu 原子与 C₂F₆ 和 CF₄ 分子的原子距离相对较长, 分别为 2.90 Å 和 3.23 Å, 且在

吸附过程中没有新键形成。就 5 个体系的 E_{ad} 而言, C₂F₆O₃ 体系为 -1.05 eV, C₃F₆ 体系为 -0.70 eV, C₂F₆ 体系为 -0.22 eV, CF₄ 体系为 -0.14 eV, CF₂O 体系为 -0.49 eV。基于这些结果, 可以得出 Cu-NiS₂ 对 5 个分子的吸附性能顺序为: C₂F₆O₃ > C₃F₆ > CF₂O > C₂F₆ > CF₄。考虑化学吸附的临界值 -0.8 eV^[29], 可以确定 Cu-NiS₂ 对 C₂F₆O₃ 分子的吸附行为是化学吸附, 而对其他气体的吸附行为是物理吸附。值得注意的是, 由于 C₂F₆O₃ 体系中的的吸附性能比较强, 吸附反应后 C₂F₆O₃ 分子内部发生了显著的几何形变, 其中 O-O 键也发生了断裂。

基于 Hirshfeld 分析, 可分析吸附体系中的电荷转移行为, 即 Cu-NiS₂ 与气体分子之间的 Q_T 。同时, 图 5 展示了各吸附体系的 CDD, 以便更为深入地地了解气体吸附体系的电子重分配情况。可以发现, Cu 原子在 5 个气体吸附体系中均带正电, 即 C₂F₆O₃ 体系中 0.290 e, C₃F₆ 体系中 0.215 e, C₂F₆ 体系中 0.235 e, CF₄ 体系中 0.239 e, CF₂O 体系中 0.240 e。相应地, 吸附后的气体分子除 C₂F₆O₃ 带 0.498 e 负电外, 其他气体分子均带正电, 即 C₃F₆ 分子带电 0.206 e, C₂F₆ 分子带电 0.045 e, CF₄ 分子带电 0.024 e, CF₂O 分子带电 0.147 e。相比于 Cu-NiS₂ 体系中 Cu 原子的 0.257 e 正电荷相比, 可以推算出: 在 C₂F₆O₃ 体系中 Cu 原子失去电子, C₂F₆O₃ 分子接收电子; 在其他体系中, Cu 原子接收电子而被吸附的分子失去电子。这些发现揭示了 Cu 原子与气体分子之间的电荷重新分布现象, 特别是在 C₂F₆O₃、C₃F₆ 和 C₃F₆ 吸附系统中, 其中 Q_T 非常显著从而导致 Cu-NiS₂ 的电子分布变化更为明显。从这些吸附体系的 CDD 可以看出, C₂F₆O₃、C₃F₆ 和 C₃F₆ 体系中电荷聚集主要集中在新形成的键上, 而 C₂F₆ 和 CF₄ 体系中却没有明显的电荷汇聚。这些结论印证了前 3 个体系中较强的吸附特性和新键的生成。值得一提的是, 电荷聚集表明电子杂化发生的键合原子之间存在强烈的轨道相互作用, 这将通过电子特性进行详细分析。

2.3 气体吸附体系的电子性能分析

这里重点介绍气体吸附系统的 BS 和 DOS 分布, 以揭示 Cu-NiS₂ 在吸附体系中的电子性能变化, 如图 6 所示。从图 6(a)~(e) 所示的 5 个吸附体系的 BS 中, 可以看到 Cu-NiS₂ 的带隙在吸附不同气体分子后发生了不同程度的变化。具体而言, 在 C₂F₆O₃ 吸附体系中, 体系中出现了一条穿越费米能级的新电

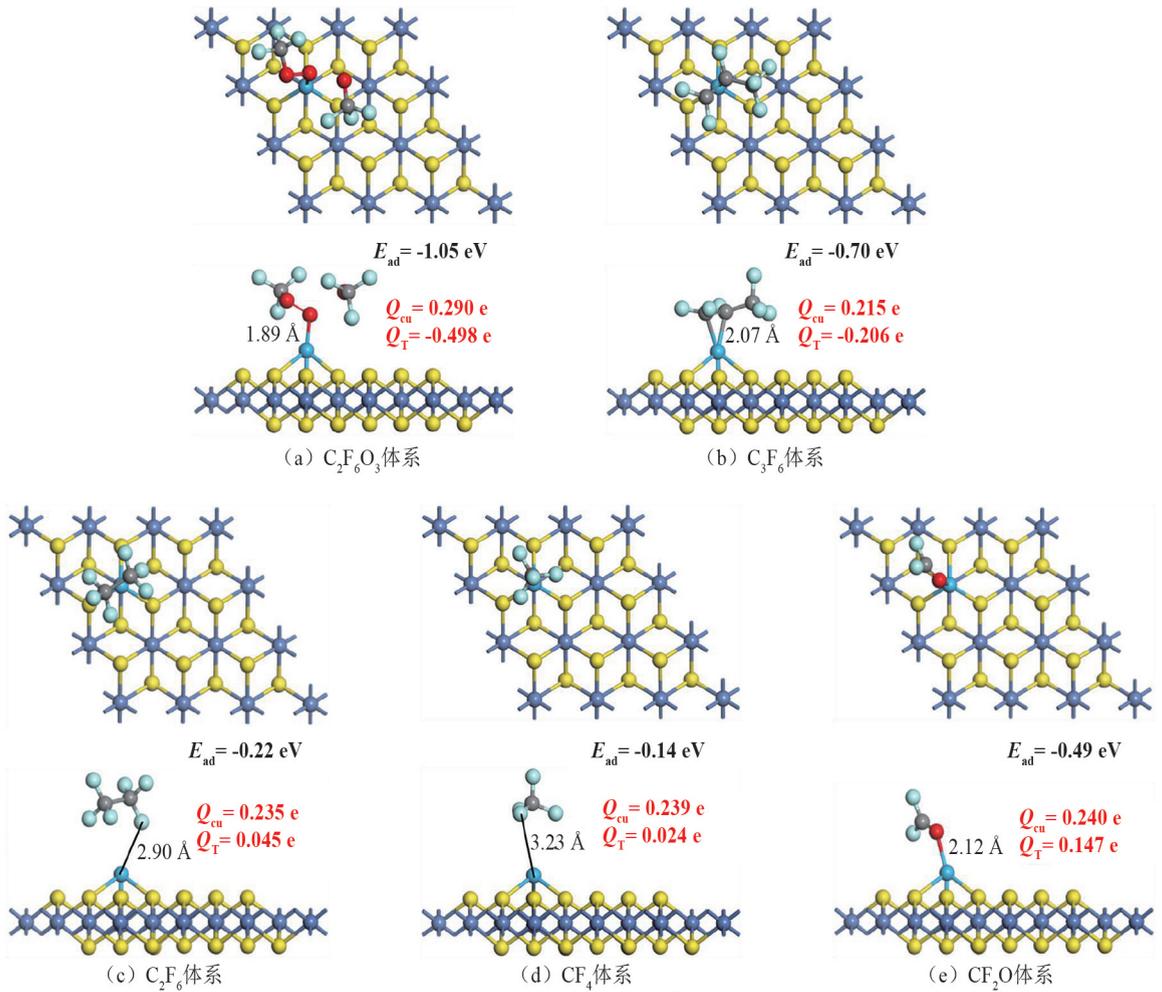


图 4 Cu-NiS₂对 5 种分解气体的最优化吸附结构

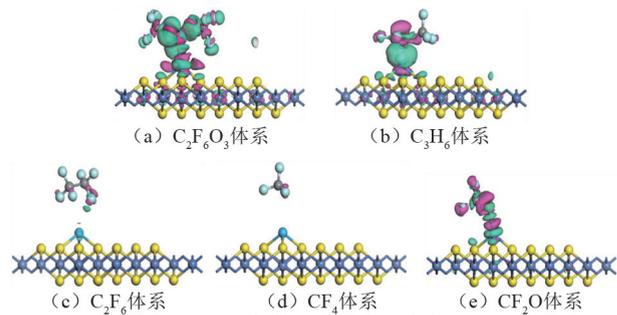


图 5 各体系的 CDD 分布

子态,使得整个体系表现出金属特性,带隙为 0 eV。另一方面,相比于 Cu-NiS₂ 体系, C₃F₆、C₂F₆、CF₄ 和 CF₂O 体系中的带隙从 0.398 eV 稍微增加到 0.422 eV、0.404 eV、0.399 eV 和 0.425 eV。基于这些结果,Cu-NiS₂在各气体系统中带隙的变化值依次为:C₂F₆O₃(0.398 eV) > C₃F₆(0.027 eV) > CF₂O (0.022 eV) > C₂F₆(0.006 eV) > CF₄(0.001 eV)。该排序结果与 E_{ad} 和 Q_T 的量级相同。考虑到 C₂F₆O₃ 体系的金属特性,可以预判吸附 C₂F₆O₃ 可以大幅提高 Cu-NiS₂ 的导电性^[30]。相反,其他 4 个气体吸附

体系中带隙的增加会导致 Cu-NiS₂ 电导率的降低。这些导电性的变化为 Cu-NiS₂ 应用于气体检测提供了基本的传感机制,该部分传感特性分析将在下一节详细介绍。结合 C₂F₆O₃ 分子的电子接收特性,可以推断 C₂F₆O₃ 的吸附等价于对 Cu-NiS₂ 的 p 型掺杂,并且由于 Cu-NiS₂ 系统的电导率显著增加,可以推导出 Cu-NiS₂ 传感材料的 p 型半导体特性。鉴于 Cu-NiS₂ 的 p 型半导体特性及其在吸附 C₃F₆、C₂F₆、CF₄ 以及 CF₂O 分子时的电子接收特性,可以推导出这些气体的吸附等价于给 Cu-NiS₂ 带来的 n 型掺杂,因此其电导率会降低、带隙会增加^[31]。此外,由于这些系统中的 Q_T 不同,因此气体吸附后改变的带隙也不同。

图 6(f) — (h) 展示了 C₂F₆O₃、C₃F₆ 和 CF₂O 体系的轨道 DOS 分布图。从 C₂F₆O₃ 体系的轨道 DOS 中可以发现 Cu 3d 轨道与 O 2p 轨道在 -6.8 ~ -0.6 eV 和 0 ~ 0.9 eV 高度重叠。这揭示了 Cu 和 O 原子之间存在显著的轨道杂化现象,证实 CDD 分布中密集

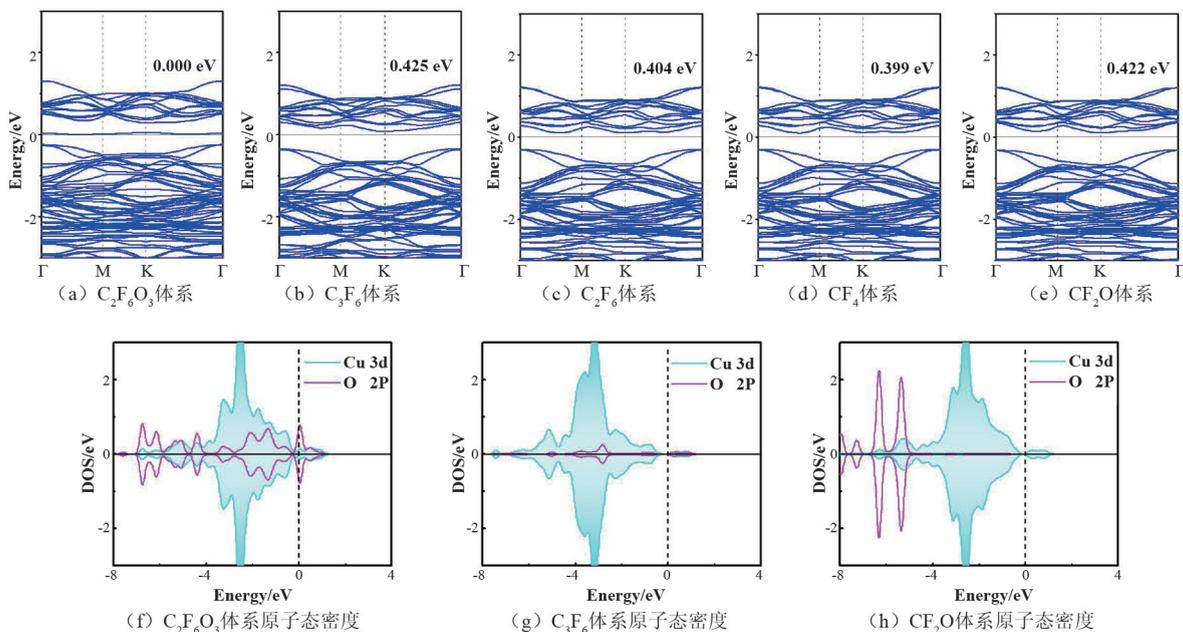


图 6 各吸附体系的 BS 及 DOS 分布

的电子聚集现象和 Cu-O 键上的强结合力。此外,在费米能级处产生的新电子峰表明了该吸附体系的金属特性,这与 $C_2F_6O_3$ 体系的 BS 分析结果是一致的。此外, Cu 3d 轨道在 C_3F_6 系统中与 C 2p 轨道在 -4.9 e、 -3.7 e、 -2.8 e 和 0.3 e 处发生了显著的杂化现象,并在 -6.3 eV、 -5.3 eV 和 -3.1 eV 与 O 2p 轨道发生了轨道杂化;在 CF_2O 体系中 Cu-C 和 Cu-O 键的形成过程中也表现出良好的轨道杂化作用。这些轨道杂化现象的电子分布与上述 CDD 中的电荷聚集分布非常吻合。

2.4 气体传感器开发

基于上述研究结论及分析,可以发现 Cu-NiS₂ 的带隙在吸附了 5 种气体后发生不同程度的变化,这将导致 Cu-NiS₂ 体系电导率发生不同程度的改变。该结论为开发其为电阻型气体传感器提供了理论基础。因此,需进一步分析了材料带隙 B_g 和电导率 σ 之间的关系,可以通过式(3)进行计算^[32]。

$$\sigma = \lambda \cdot e^{(-B_g/2kT)} \quad (3)$$

式中: λ 为常数; T 为温度; k 为玻尔兹曼常数, 8.318×10^{-3} kJ/(mol · K)。

从式(3)可以看出,与半导体 Cu-NiS₂ 单层相比, $C_2F_6O_3$ 体系的带隙为 0 eV 并表现为金属特性,因此在吸附 $C_2F_6O_3$ 分子后 Cu-NiS₂ 的导电性能(电导率)将大幅提升。除此之外, Cu-NiS₂ 的电导率在其他 4 种气体吸附体系中均有所降低,降低程度依次为 $C_3F_6 > CF_2O > C_2F_6 > CF_4$ 。更进一步,电阻型传

感器的传感响应 S 可以通过式(4)计算^[33]。

$$S = (\sigma_{\text{gas}}^{-1} - \sigma_{\text{pure}}^{-1})_{\text{pure}} / \sigma_{\text{pure}}^{-1} \quad (4)$$

式中, σ_{gas}^{-1} 和 $\sigma_{\text{pure}}^{-1}$ 分别为气体系统和隔离的 Cu-NiS₂ 单层的电导率。

通过式(4)可以计算出 Cu-NiS₂ 检测 C_3F_6 、 CF_2O 、 C_2F_6 和 CF_4 气体的传感响应值分别为 69.2%、59.6%、12.4% 和 2.0%。因此,可以说明 Cu-NiS₂ 对 C_3F_6 和 CF_2O 有着较为理想的传感性能,而对 C_2F_6 和 CF_4 的传感性能相对较弱。换言之, Cu-NiS₂ 更适宜开发为检测 $C_2F_6O_3$ 、 C_3F_6 和 CF_2O 气体的电阻式气敏传感器,但不适宜 C_2F_6 或 CF_4 气体的传感材料。

另一方面,气体从传感材料表面解吸附的行为,即传感器的气敏恢复时间同样是考察传感器性能指标的重要参数^[34]。研究表明,气体从传感器表面解吸附的恢复时间遵循 van't-Hoff-Arrhenius 理论,可使用式(5)进行计算^[35]。

$$\tau = A^{-1} e^{(-E_{\text{ad}}/kT)} \quad (5)$$

式中, A 为频率常数。

根据式(5)可以计算得: $C_2F_6O_3$ 、 C_3F_6 和 CF_2O 在室温下从 Cu-NiS₂ 表面解吸附的恢复时间 τ 分别为 5.6×10^5 s、0.56 s 和 2.4×10^{-4} s。因此,可以看出 Cu-NiS₂ 单分子层在室温下解吸附 $C_2F_6O_3$ 所需的时间非常漫长。换言之,在室温下解吸附 $C_2F_6O_3$ 是几乎不可能实现的。而 C_3F_6 和 CF_2O 解吸附所需的时间一方面能够满足传感材料完成气敏响应的检测时间,另一方面能够在检测过后快速解吸附而离开

Cu-NiS₂。该种特性使得 Cu-NiS₂ 能够作为常温下反复使用的气敏传感材料^[36]。综上,可以总结 Cu-NiS₂ 在室温下只能作为 C₂F₆O₃ 气体的单次检测传感器进行使用,而可以开发为可重复使用的 C₃F₆ 或 CF₂O 气体传感器加以应用。

3 结 论

上面通过第一性原理模拟,研究了 Cu-NiS₂ 对 5 种 C₅F₁₀O 分解气体的吸附和传感特性,以探索该种新型传感材料用以评估 C₅F₁₀O 绝缘设备运行状态的应用潜力。主要结论如下:

1) Cu 原子更易于掺杂在 NiS₂ 的 H1 位置,结合能为 -3.09 eV,且掺杂后的结构具有较好的化学稳定性。

2) Cu-NiS₂ 对 C₂F₆O₃ 分子表现为化学吸附, E_{ad} 为 -1.05 eV;而对于 C₃F₆ 和 CF₂O 分子表现为物理吸附, E_{ad} 分别为 -0.70 eV 和 -0.49 eV;与 C₂F₆ 和 CF₄ 分子之间的相互作用弱, E_{ad} 分别为 -0.22 eV 和 -0.14 eV。

3) BS 和恢复特性的分析表明, Cu-NiS₂ 在室温下仅能作为 C₂F₆O₃ 气体的单次检测传感器,但可以开发为可重复使用的 C₃F₆ 或 CF₂O 气体传感器。然而,鉴于较低的气敏响应特性, Cu-NiS₂ 不适宜开发为检测 C₂F₆ 和 CF₄ 气体的传感器。

该工作系统地研究了 Cu-NiS₂ 作为电阻型气体传感器检测 C₅F₁₀O 分解气体的应用潜力,提出了新型气敏传感材料用以评估 C₅F₁₀O 绝缘设备运行状态的可行性探究,研究成果可有效推动纳米传感器在输变电设备故障诊断和绝缘评估的应用进程。

参考文献

- [1] CUI Hao, ZHANG Xiaoxing, ZHANG Jun, et al. Nano-materials-based gas sensors of SF₆ decomposed species for evaluating the operation status of high-voltage insulation devices[J]. High Voltage, 2019, 4(4):242-258.
- [2] 唐炬,唐博文,李祎,等. 环保绝缘气体 C₅F₁₀O 分解及复原性能研究现状及展望[J]. 中国电机工程学报, 2022,42(3):1210-1222.
- [3] LI Xingwen, ZHAO Hu, MURPHY Anthony B. SF₆-alternative gases for application in gas-insulated switchgear [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(15):153001.
- [4] LONG Yunxiang, GUO Liping, Shen Zhenyu, et al. Ionization and attachment coefficients in C₄F₇N/N₂ gas mixtures for use as a replacement to SF₆ [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(4):1358-1362.
- [5] 林启明,邓云坤,赵谡,等. SF₆ 替代气体与空气混合的绝缘性能研究[J]. 高压电器, 2018,54(5):56-62.
- [6] GUO Ze, LI Xingwen, LI Bingxu, et al. Dielectric properties of C5-PFK mixtures as a possible SF₆ substitute for MV power equipment [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019,26(1):129-136.
- [7] LEI Zhicheng, ZENG Fuping, TANG Ju, et al. Conformation Analysis of Environmentally Friendly Insulating Gas C5-PFK[J]. IEEE Access, 2019,7:92724-92731.
- [8] LUCIANO Chenet, HYRENBACH Maik, ATTAR Echam, et al. An Enel-ABB partnership to develop an eco-sustainable alternative to SF₆ for MV switchgears, dimensionally compatible with existent apparatus using SF₆, June 3-6,2019[C].Spain: Madrid, 2019.
- [9] 李祎,张晓星,肖淞,等. 环保型绝缘介质 C₅F₁₀O 放电分解特性[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(14):4298-4306.
- [10] LI Y, ZHANG X, XIAO S, et al. Decomposition characteristics of C₅F₁₀O/air mixture as substitutes for SF₆ to reduce global warming[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2018, 208: 65-72.
- [11] ZHANG Boya, ZHANG Ziyue, XIONG Jiayu, et al. Thermal and electrical decomposition products of C₅F₁₀O and their compatibility with Cu (1 1 1) and Al (1 1 1) surfaces [J]. Applied Surface Science, 2020, 513: 145882-145892.
- [12] ZHANG Xiaoxing, WANG Jincong, CHEN Dachang, et al. The adsorption performance of harmful gas on Cu doped WS₂: A first-principle study [J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102488.
- [13] GUI Yingang, CAO Wenhai, SUN Zhilin, et al. First-principle study on the structural and electronic properties of H₂S and SO₂ adsorption on Pd-doped MoS₂ monolayer[J]. Molecular Physics, 2019, 118(3): 1606462.
- [14] SAJJAD Muhammad, MONTES Enrique, SINGH Nirpendra, et al. Superior Gas Sensing Properties of Monolayer PtSe₂ [J]. Advanced Materials Interfaces, 2017,4(5): 1600911.
- [15] TAO Wang-Li, LAN Jun-Qing, HU Cui-E, et al. Thermoelectric properties of Janus MXY (M=Pd, Pt; X, Y=S, Se, Te) transition-metal dichalcogenide monolayers from first principles [J]. Journal of Applied Physics, 2020,127(3):035101.
- [16] WANG Chang-Tian, DU Shixuan. A unique pentagonal

- network structure of the NiS₂ monolayer with high stability and a tunable bandgap[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020,22 (14) :7483–7488.
- [17] FAN Yuehua, ZHANG Jinyan, QIU Yuzhi, et al. A DFT study of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Rh, Pd, Pt and Ir)-embedded monolayer MoS₂ for gas adsorption [J]. *Computational Materials Science*, 2017,138:255–266.
- [18] ARCHANA Sharma, ANU, SHAHID KHAN Mohd, et al. Sensing of CO and NO on Cu-doped MoS₂ monolayer based single electron transistor: A first principles study [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018,7(18) :2853–2860.
- [19] ZHAO B, LI C Y, LIU L L, et al. Adsorption of gas molecules on Cu impurities embedded monolayer MoS₂: A first-principles study [J]. *Applied Surface Science*, 2016,382:280–287.
- [20] ZHAI Shichao, JIANG Xiaoping, WU Dan, et al. Single Rh atom decorated pristine and S-defected PdS₂ monolayer for sensing thermal runaway gases in a lithium-ion battery: A first-principles study [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023,37:102735–102743.
- [21] WEI Huangli, GUI Yingang, KANG Jian, et al. A DFT Study on the Adsorption of H₂S and SO₂ on Ni Doped MoS₂ Monolayer[J]. *Nanomaterials*, 2018,8 (9) : 646–657.
- [22] WANG Yao, GUI Yingang, JI Chang, et al. Adsorption of SF₆ decomposition components on Pt₃-TiO₂ (101) surface: A DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2018,459:242–248.
- [23] GUI Y G, SHI J Z, XU L N, et al. Au_n(n=1–4) cluster doped MoSe₂ nanosheet as a promising gas-sensing material for C₂H₄ gas in oil-immersed transformer[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541; 148356–148367.
- [24] ZHOU Qingxiao, JU Weiwei, SU Xiangying, et al. Adsorption behavior of SO₂ on vacancy-defected graphene: A DFT study [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017,109:40–45
- [25] ZHANG Xiaoxing, DAI Ziqiang, WEI Li, et al. Theoretical calculation of the gas-sensing properties of Pt-decorated carbon nanotubes [J]. *Sensors*, 2013, 13 (11) : 15159–15171.
- [26] LI Yi, ZHANG Xiaoxing, CHEN Dachang, et al. Theoretical study on the interaction between C5-PFK and Al (111), Ag (111): A comparative study [J]. *Applied Surface Science*, 2019,464:586–596.
- [27] KHALATBARI H, VISHKAYI S Izadi, OSKOUIAN M, et al. Band structure engineering of NiS₂ monolayer by transition metal doping [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11 (1) :1–10.
- [28] ZHANG Yuefeng, YANG Ruijie, LI Hao, et al. Boosting Electrocatalytic Reduction of CO₂ to HCOOH on Ni Single Atom Anchored WTe₂ Monolayer [J]. *Small*, 2022,18(44) :2203759–2203768.
- [29] HUANG Jialiang, CHU Jifeng, WANG Zhenyu, et al. Chemisorption of NO₂ to MoS₂ Nanostructures and its Effects for MoS₂ Sensors [J]. *ChemNanoMat*, 2019, 5(9) :1123–1130.
- [30] MA Dongwei, JU Weiwei, LI Tingxian, et al. The adsorption of CO and NO on the MoS₂ monolayer doped with Au, Pt, Pd, or Ni: A first-principles study [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383: 98–105.
- [31] LI Yi, ZHANG Xiaoxing, SONG Xiao, et al. Theoretical evaluation of the interaction between C5-PFK molecule and Cu (1 1 1) [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2018,208:48–54.
- [32] CHEN Dachang, ZHANG Xiaoxing, TANG Ju, et al. Theoretical study of monolayer PtSe₂ as outstanding gas sensor to detect SF₆ decompositions [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2018,39(9) :1405–1408.
- [33] CUI Hao, GUO Yixin, ZHAO Qi, et al. Pd-doped PtSe₂ monolayer with strain-modulated effect for sensing SF₆ decomposed species: a first-principles study [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 629–636.
- [34] 唐媛尧,李明斌,程洁,等. 基于自组装金纳米颗粒的化学电阻传感器 [J]. *微纳电子技术*, 2021, 58(7) : 604–611.
- [35] CUI H, FENG Z, WANG W, et al. Adsorption behavior of Pd-doped PtS₂ Monolayer upon SF₆ decomposed species and the effect of applied electric field [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022,22(7) :6764–6771.
- [36] ZHOU Qian, ZHANG Guozhi, TIAN Shuangshuang, et al. First-principles insight into Pd-doped ZnO monolayers as a promising scavenger for dissolved gas analysis in transformer Oil [J]. *ACS Omega*, 2020, 5 (28) : 17801–17807.

作者简介:

陈学云(1996),男,助理工程师,研究方向为电气设备运行维护;

金广杰(1997),男,助理工程师,研究方向为电气设备运行维护;

许正举(1994),男,助理工程师,研究方向为电气设备运行维护;

崔豪(1991),男,博士,讲师,研究方向为电力设备故障诊断及绝缘评估。
(收稿日期:2023-03-28)