

# 基于DFT的氮参杂TiO<sub>2</sub>(101)检测CS<sub>2</sub>的气敏特性研究

严雯<sup>1,2</sup>, 廖泽伟<sup>2</sup>, 李庆生<sup>3</sup>

<sup>1</sup>贵州电网公司贵阳供电局, 贵州 贵阳

<sup>2</sup>贵州大学电气工程学院, 贵州 贵阳

<sup>3</sup>贵州电网公司电网规划研究中心, 贵州 贵阳

收稿日期: 2023年4月24日; 录用日期: 2023年5月14日; 发布日期: 2023年5月25日

## 摘要

SF<sub>6</sub>具有非常优良的灭弧和绝缘性能, 因此在电气设备中被广泛应用。通过检测SF<sub>6</sub>分解组分和浓度可以预防气体绝缘组合电器的内部绝缘缺陷, 然后再对整个设备的运行情况和绝缘状态进行一个总体的评估, 避免因内部的绝缘缺陷导致气体绝缘组合电器发生突发性故障。本文基于第一性原理, 利用Material Studios, 探究SF<sub>6</sub>局部放电特征分解气体组分之一CS<sub>2</sub>分子, 在N-TiO<sub>2</sub>上的吸附特性(吸附距离、电荷转移量、态密度、前沿分子轨道等)。初步确立了N-TiO<sub>2</sub>晶体吸附CS<sub>2</sub>分子能力的强弱与被吸附的分子数量关系不大, 并且CS<sub>2</sub>吸附N-TiO<sub>2</sub>的整个过程都是吸收能量, 对研制相应的智能电网SF<sub>6</sub>局部放电特征分解组分气敏传感器具有重要的工程和科学意义。

## 关键词

N-TiO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, 吸附, 第一性

# Study on Gas Sensing Characteristics of Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub>(101) Detection of CS<sub>2</sub> Based on DFT

Wen Yan<sup>1,2</sup>, Zewei Liao<sup>2</sup>, Qingsheng Li<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Guiyang Power Supply Bureau of Guizhou Power Grid Co., Ltd., Guiyang Guizhou

<sup>2</sup>School of Electrical Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou

<sup>3</sup>Power Grid Planning Research Center of Guizhou Power Grid Corporation, Guiyang Guizhou

Received: Apr. 24<sup>th</sup>, 2023; accepted: May 14<sup>th</sup>, 2023; published: May 25<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

SF<sub>6</sub> has very good arc extinguishing and insulating properties, so it is widely used in electrical equipment. By detecting the SF<sub>6</sub> decomposition components and concentration, the internal insulation defects of the gas-insulated combined electrical appliance can be prevented, and then a comprehensive assessment of the operation and insulation status of the entire equipment can be performed to avoid sudden occurrence of gas-insulated composite appliances due to internal insulation defects. Sexual failure. Based on the first principle, this paper uses Material Studios to explore the adsorption characteristics (absorption distance, charge transfer amount, state density, frontier molecular orbital, etc.) of CS<sub>2</sub> molecules, one of the gas components of SF<sub>6</sub> partial discharge, to decompose one of gas components. It is preliminarily established that the strength of the ability of N-TiO<sub>2</sub> crystals to adsorb CS<sub>2</sub> molecules has little to do with the number of molecules adsorbed, and the entire process of CS<sub>2</sub> adsorption of N-TiO<sub>2</sub> is to absorb energy. The gas sensor has important engineering and scientific significance.

## Keywords

N-TiO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, Adsorption, First-Principles

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 绪论

### 检测 SF<sub>6</sub> 分解组分的意义及原理

SF<sub>6</sub> 因为其灭弧和绝缘性能相较于其他气体更加出色, 所以被大量的运用在一些电气设备当中。气体绝缘组合电器(Gas Insulated Switchgear, GIS)就是将各种电气设备封装到一个带有接地装置的金属容器中, 其外壳主要是由铝合金制造, 用铝合金制造的外壳不仅可以增强其抗腐蚀的能力, 而且可以降低电气设备本身的重量。GIS 设备使用 SF<sub>6</sub> 作为其绝缘和灭弧介质, 充入 SF<sub>6</sub> 的量约为 0.4~0.6 MPa, GIS 设备具有许多其他电气设备所没有的优点, 如体积和重量都比较小, 这使得其占地面积更小, GIS 设备的占地面积仅仅达到户外变电站的 30%, 这可以非常有效的解决我国建筑用地紧张的问题。不仅如此, 其安全可靠系数高。GIS 设备密封性很强, 绝缘性能几乎不随外界环境条件的变化而变化, 以 SF<sub>6</sub> 作为绝缘介质其灭弧性能也很优异, 当 GIS 设备内部发生开合闸时, 电弧可以再非常短的时间内被熄灭, 防止 GIS 设备内部的电弧重新燃烧, 增强电力系统在输变电环节的安全可靠性[1]。

GIS 设备具有稳定可靠、体积小、重量轻等优点, 这也使得其日渐成为了电力系统输变电的重要组成部分, 无论在国内还是国外都被广泛应用于电力传输, 伴随着电力系统输变电环节技术的革新进步, 投入运行的 GIS 设备的数量也是越来越多, GIS 在电力传输环节的地位也是水涨船高。伴随着越来越多的 GIS 设备的使用, 同时也凸显了以 SF<sub>6</sub> 为绝缘介质的 GIS 设备的绝缘缺陷, 其在早期投入使用的过程中很难发现, 但是 GIS 设备在长时间工作中也加快了其内部绝缘介质 SF<sub>6</sub> 老化的速度, 伴随着使用时间的不断增加, 并可能导致新的绝缘缺陷的产生, 引起 GIS 设备内部发生局部放电(Partial Discharge, PD) 或局部发热[2]。

如图 1 所示, GIS 设备由于制造工艺的问题, 在其内部难免出现一些金属凸起和毛刺等, 这些由于现代制作工艺所带来的缺陷将会导致 GIS 设备随着使用时间的增加从而产生一些绝缘故障。这些缺陷导致了 GIS 设备内部的部分区域的局部电场强度变大进而引发局部放电, 直接导致  $\text{SF}_6$  受热分解产生性质不稳定的  $\text{SF}_4$  等多种硫的低氟化物, 等到温度降低时, 以上分解产物发生可逆反应生成  $\text{SF}_6$  气体[3]。但是实际工程所用的  $\text{SF}_6$  气体并非是纯净的, 通常含有极少量的氧气和水等副产物, 其在高温环境中通常会分解生成性质非常不稳定的低氯化物, 并且低氯化物在之后又会与  $\text{SF}_6$  气体中存在的少量的氧气和水发生化学反应, 从而生成化学性质更为稳定的  $\text{CS}_2$ 、 $\text{SOF}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{F}_2$  等产物[4]。由于反应不可逆, 所以这些产物无法还原生成  $\text{SF}_6$  气体, 从而导致 GIS 设备内部绝缘性能随着工作时间的增长变得越来越差, 长时间过后必然会对设备的安全可靠稳定运行产生不好的影响。此外, 由于产物多为含硫、含氟化合物, 这些产物对 GIS 设备的金属材料 and 固体绝缘具有较强的腐蚀作用, 不仅增加了设备的维护成本的负担, 还给电力系统输送电环节的安全可靠带来了威胁[5]。

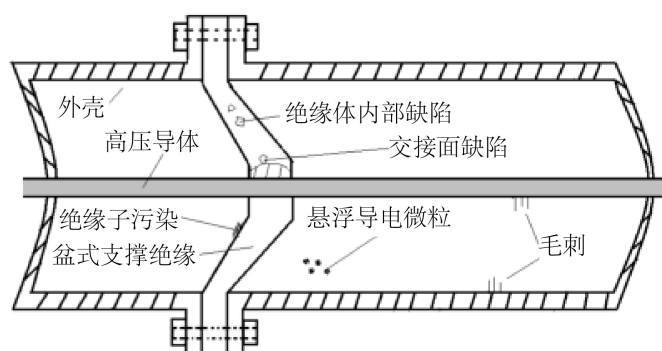


Figure 1. Internal flaws in GIS

图 1. GIS 存在的内部缺陷

因此, 利用 Material Studios 软件, 探究  $\text{SF}_6$  局部放电特征分解气体组分之一  $\text{CS}_2$  分子, 在  $\text{N-TiO}_2$  上的吸附特性(吸附距离、电荷转移量、态密度、前沿分子轨道等), 对 GIS 内部  $\text{SF}_6$  分解气体组分在局部放电情况下进行测定, 测出的分解组分可以用来作为气体绝缘开关设备内部存在缺陷的重要依据, 对研制相应的智能电网  $\text{SF}_6$  局部放电特征分解组分气敏传感器具有重要的工程和科学意义[6]。

## 2. 仿真实验原理及方法

### 密度泛函理论

密度泛函理论(Density functional theory, DFT)主要研究的是多个电子体系结构的一种量子力学计算方法。由于波函数的变量实在是太多, 在实际的应用当中不方便处理, 所以要用电子密度去取代波函数作为研究的基础变量, 电子密度仅仅只是相当于三个变量的函数, 其不管是在概念上还是实际应用中都要比波函数更加简单。

当 Thomas-Fermi 模型被建立的时候, 密度泛函理论正式被世人所发现, 但是那时的密度泛函理论在论据上还不够充分, 所以在实际应用中也是颇受限制, 后来由于 Hohenberg-Kohn 定理被提了出来, 密度泛函理论才有了充分的理论依据作为支撑。密度泛函理论证明了当变量是基态密度的时候, 便可以将整个体系的能量最小化, 于是便得到了基态变量。密度泛函理论虽然有 Hohenberg-Kohn 定理作为其理论依据的支撑, 但是其也只能计算体系的基态性能。

Hohenberg-Kohn 定理:

$$E[\psi(r_1, \dots, r_N)] = E[n(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

Kohn-Sham 方程:

$$[\nabla^2 + v_{eff}[n(\mathbf{r})]]\varphi_{i,k}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,k}\varphi_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

基于 DFT 的自洽计算过程:

① 生成 KS 势:

$$v_{eff}[n(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

② 求解 KS 方程:

$$[\nabla^2 + v_{eff}[n(\mathbf{r})]]\varphi_{i,k}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,k}\varphi_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

③ 得到新的  $n_{out}(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

④ 与之前的  $n_{start}(\mathbf{r})$  比较收敛与否, 最后再输出结果。

虽然固态物理学的计算方法有很多, 但是密度泛函理论作为量子力学的一种计算方法, 其在计算精度相较于其它方法也有其优势。由于固体物理学计算的精度要求非常高, 而密度泛函理论的精度则是正好满足固体物理学的计算精度的要求。密度泛函理论主要是采用了与局域密度近似的计算方法, 并且在固态计算中的花费要比实验更少, 也为科研工作节省了不少的开支。虽然密度泛函理论的精度相比其它的物理学计算方法要好不少, 但是随着时间的推移, 人们对于物理学计算精度的要求也是越来越高, 没有经过改进的密度泛函理论已经逐渐不能满足近乎苛刻的精度要求。

密度泛函理论子在物理学计算当中的应用越来越广泛, 其也在不断的被科研工作者逐渐完善改进, 但是它也有着一些局限性, 如分子间相互作用和范德瓦尔斯力的计算与分析。

### 3. 仿真内容

#### 3.1. 仿真计算方法

这一次的主要是在 Materials Studio 的 Visualizer 模块中分别建立  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CS}_2$  分子的球棍模型(图 2、图 3), 之后再用 Dmol<sup>3</sup> 模块对两者的模型进行结构优化, 优化后的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CS}_2$  的球棍模型与实际的分子模型在结构误差上就可以忽略不计, 并且可以让 N- $\text{TiO}_2$  对  $\text{CS}_2$  进行吸附实验得出数据与理论值的差值在实验所允许的误差以内。

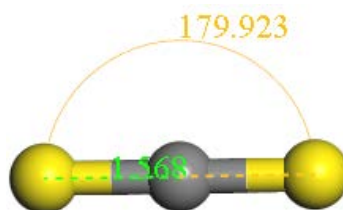
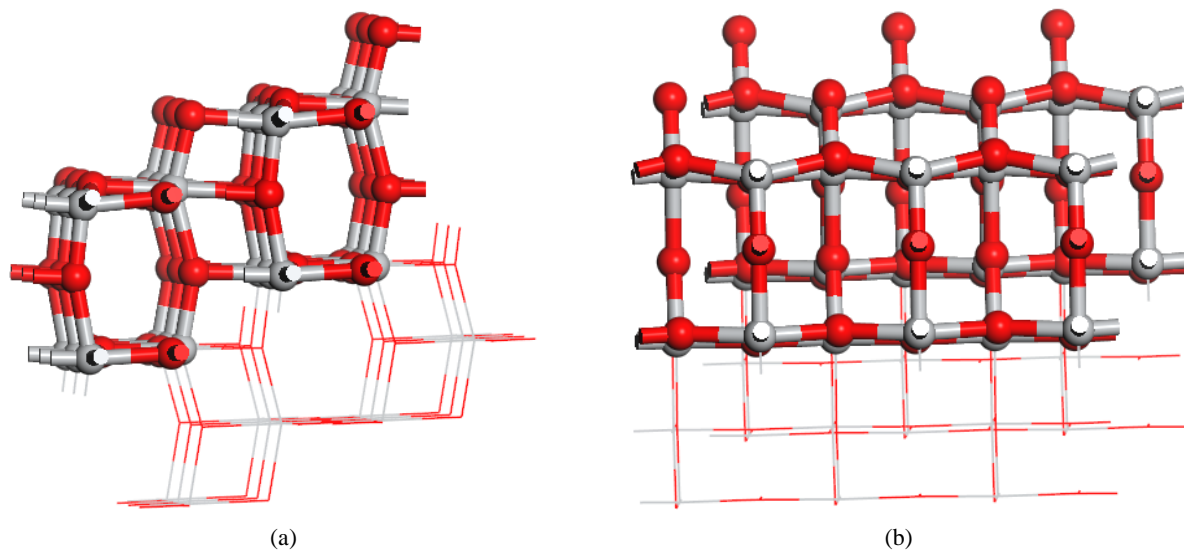


Figure 2. Ball-and-stick model of the  $\text{CS}_2$  molecule

图 2.  $\text{CS}_2$  分子的球棍模型



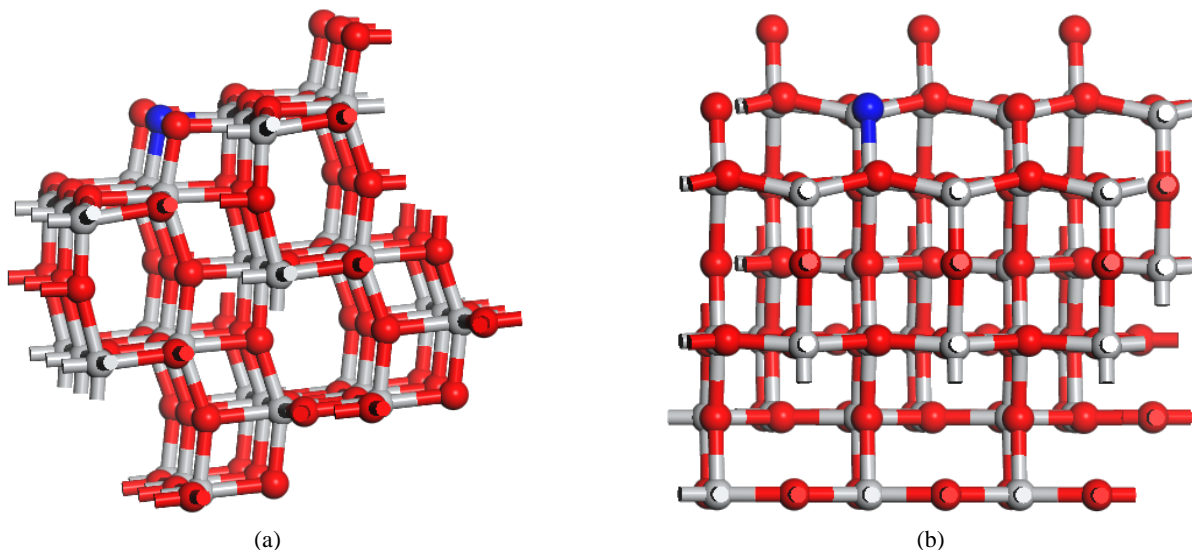
**Figure 3.** Different viewing angles of undoped  $\text{TiO}_2$  crystal planes  
**图 3.** 未掺杂的  $\text{TiO}_2$  晶面的不同视角图

$\text{TiO}_2$  和  $\text{CS}_2$  球棍模型建立及其吸附:

首先在 Materials Studio 软件中将  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CS}_2$  的球棍模型建立起来, 利用 Dmol<sup>3</sup> 模块对  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CS}_2$  分子的球棍模型进行结构上的优化。再对  $\text{TiO}_2$  进行氮原子掺杂, 将  $\text{TiO}_2$  微观模型中处于二配位的氧原子替换为氮原子, 利用 Materials Studio 软件的 Dmol<sup>3</sup> 模块优化计算单个及两个  $\text{CS}_2$  分子球棍模型靠近  $\text{TiO}_2$  中的氮原子距离为 2 左右并且达到稳定后的结构。

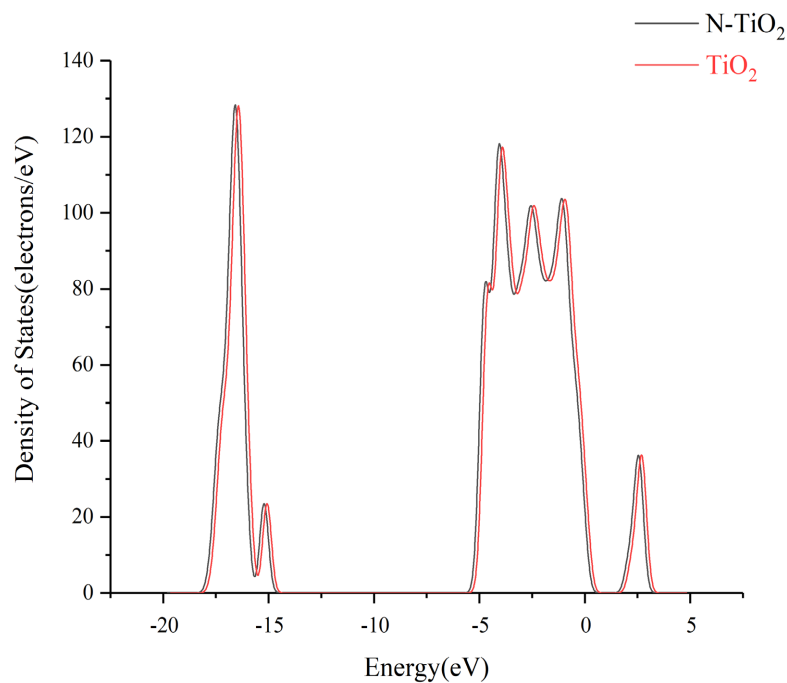
### 3.2. 氮掺杂的 $\text{TiO}_2$ 模型构建

$\text{N-TiO}_2$  模型的构建主要是将通过 MS 软件的 Dmol<sup>3</sup> 模块结构优化好的  $\text{TiO}_2$  上的氧原子由氮原子取代构成 N-Ti 键(图 4)。

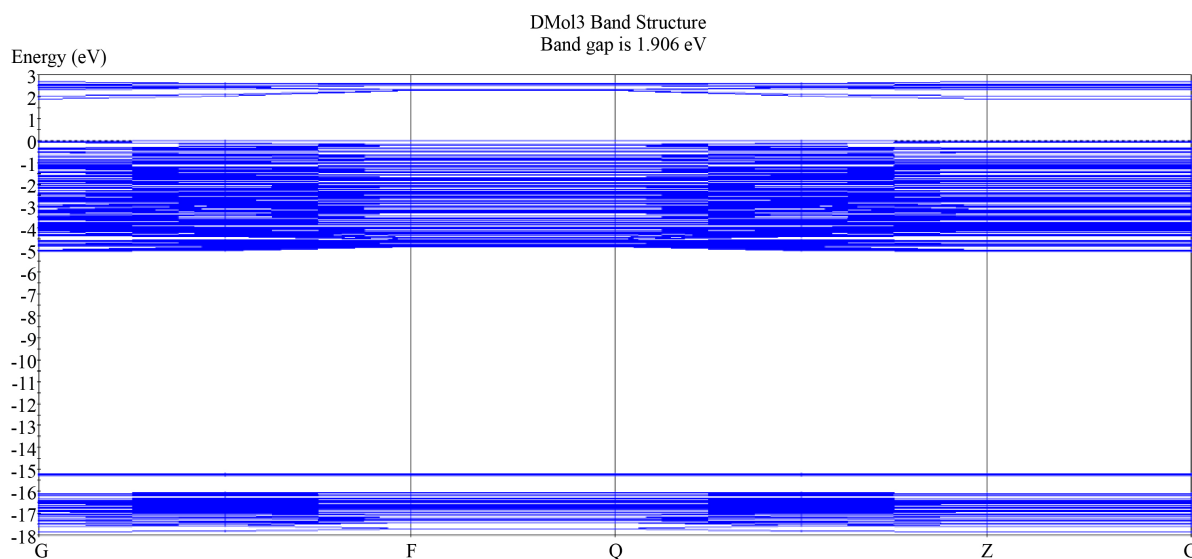


**Figure 4.** Different viewing angles of N-doped  $\text{TiO}_2$  crystal planes  
**图 4.** N 掺杂的  $\text{TiO}_2$  晶面的不同视角图

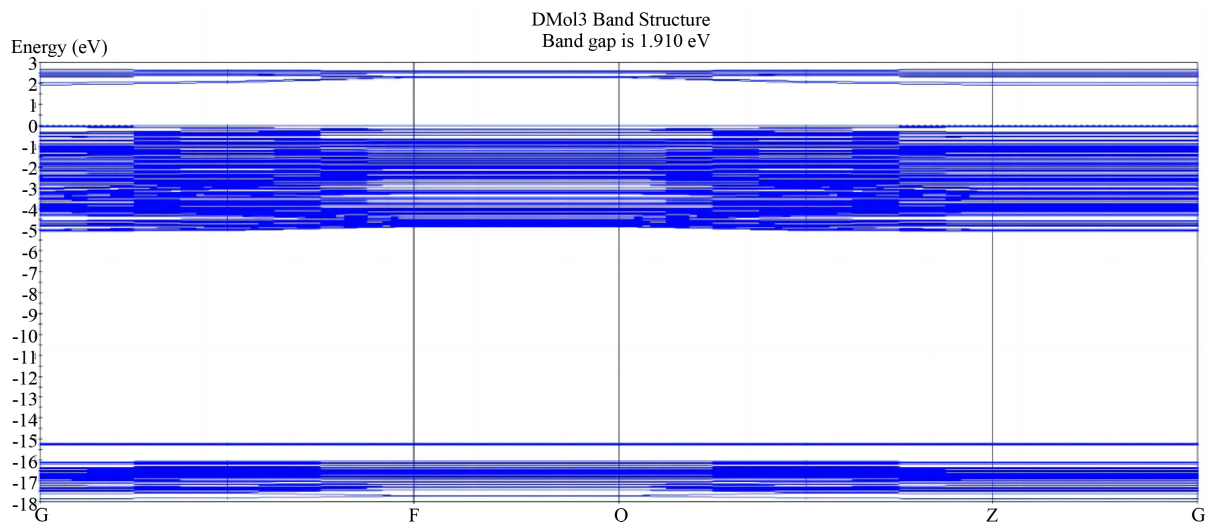
在图 5 中对比了未掺杂氮原子的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{N-TiO}_2$  的态密度, 我们可以发现在两者的态密度对比图中  $\text{N-TiO}_2$  的峰值要比  $\text{TiO}_2$  的峰值高一些, 在图 6 和图 7 能带结构图中可以得知未掺杂的  $\text{TiO}_2$  的能隙为 1.910 eV, 而掺杂氮原子后的  $\text{TiO}_2$  的能隙为 1.906 eV, 这表示  $\text{TiO}_2$  在掺杂氮原子后的能隙宽度降低了, 能隙宽度的降低也直接影响到了价带电子跃迁到导带的能力, 其可以使得价带电子更容易跃迁到导带, 并且之后吸附基底的导电性也会有所增强。



**Figure 5.** Comparison of the density of states of undoped  $\text{TiO}_2$  and  $\text{N-TiO}_2$   
**图 5.** 未掺杂的  $\text{TiO}_2$  及  $\text{N-TiO}_2$  的态密度对比图



**Figure 6.** The energy band structure of  $\text{N-TiO}_2$   
**图 6.**  $\text{N-TiO}_2$  的能带结构



**Figure 7.** Band structure of undoped  $\text{TiO}_2$   
**图 7.** 未掺杂的  $\text{TiO}_2$  的能带结构

### 3.3. Dmol<sup>3</sup> 参数设置

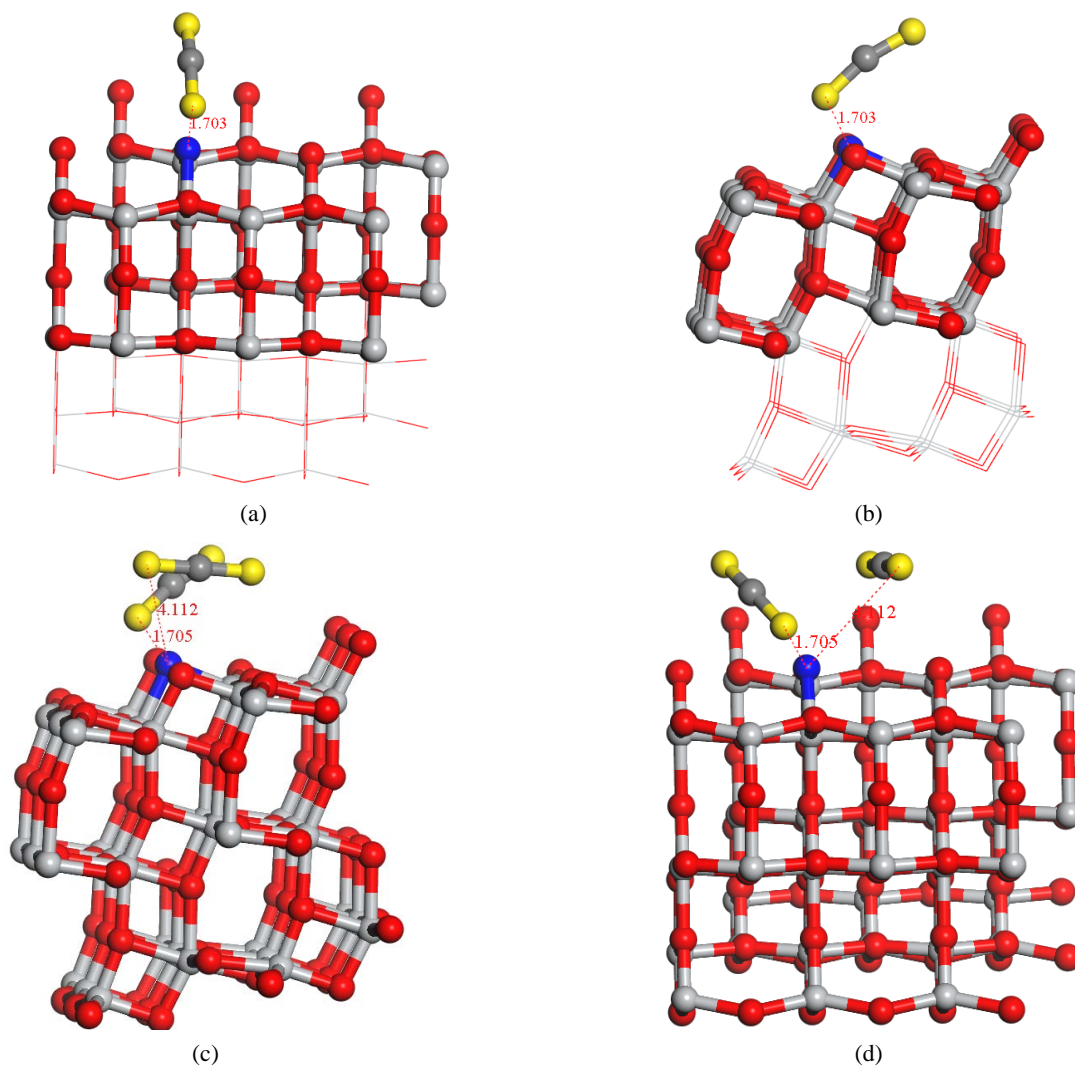
Dmol<sup>3</sup> 模块中的 Setup 选项卡中, task 选择 Geometry, Optimization, Energy (能量收敛精度) 设置为  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha, Max.force (能量梯度) 设置为  $0.002$  Ha/Å, Max.displacement (原子偏移) 设置为  $0.005$  Å, Max.iterations 数值为 500, Max.step size 数值为  $0.3$  Å, Quality 选择 Fine。选择泛函时选择 GGA, 主要是因为 GGA (General Gradient Approximation, GGA) 在广义密度上的精确度要比局域密度近似 LDA (Local Density Approximation, LDA) 高, 之后再选择 PBE 泛函处理电子间的交换互连作用。之后再勾选 Use 并选择 Grimme, 还需要勾选的有 Spin unrestricted 和 Use formal spin as initial。

Dmol<sup>3</sup> 模块中的 Electronic 选项卡中, Integration accuracy、k-point set 选择 Medium, SCF tolerance 选择 fine, core treatment 选择 All Electron, 为了使得到的数据尽可能误差更小则选择 Basis set 时选择 DNP, 且在 More 选项中勾选 Use DIIS 和 Use smearing; 在 K-points (布里渊 k 点网格) 中选择 Custom grid parameters 后, Quality 和 Separation 的数值将设为默认, Grid parameters 设为  $1 \times 1 \times 1$ 。

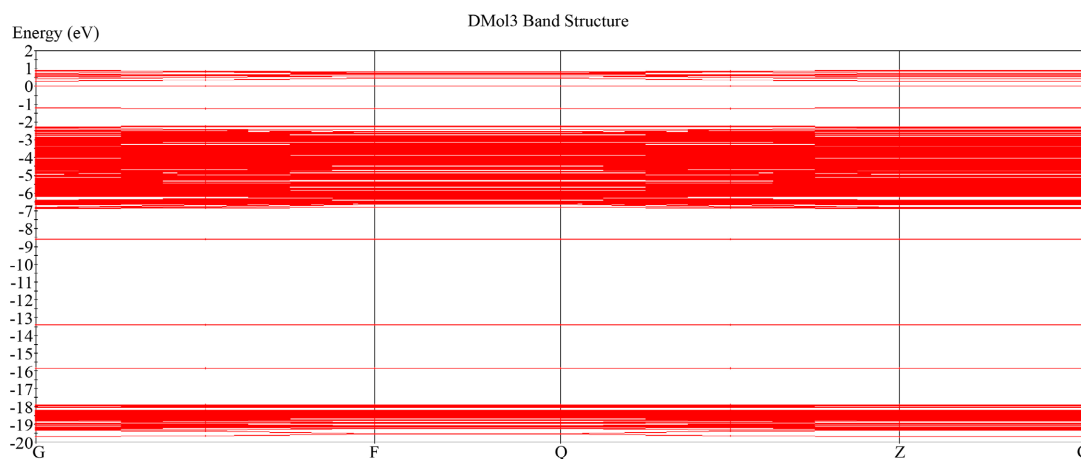
Dmol<sup>3</sup> 模块中的 Properties 选项卡中, 勾选 Band Structure (能带结构) 的同时设置 Empty bands 的数值为 12, k-point set 的精度设为 Medium, Separation 设为  $0.025$ ; 勾选 Density of states (态密度) 同时设置 Empty bands 的数值为 12, Quality 的精度设为 Medium, 并且勾选 Calculate PDOS (局部态密度); 勾选 Electron density (电子密度) 的同时将 total density 和 Deformation density 两个勾选; 勾选 Electrostatics (静电势) 的同时对 Electrostatic potential 勾选; 勾选 population analysis (布居分析) 的同时将 Mulliken analysis、Hirshfeld analysis 分别设置为 Atomic Charge 和 Charge。

### 3.4. 单个及两个 $\text{CS}_2$ 分子在 N-TiO<sub>2</sub> 表面的吸附

为了分析不同个数的  $\text{CS}_2$  分子在氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  晶体表面进行吸附时对其的气敏特性的影响, 所以必须做两次吸附实验, 即分别进行单个  $\text{CS}_2$  分子和两个  $\text{CS}_2$  分子吸附氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  的仿真实验(图 8), 单个  $\text{CS}_2$  和两个  $\text{CS}_2$  分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 的吸附距离在 2 和 3 之间即可, 并且在 Dmol<sup>3</sup> 模块中将需要的参数全部设置好即可开始吸附仿真实验。当吸附仿真实验成功时, 就可以进行数据的分析和相应的图表的绘制, 其中主要的的数据有吸附距离、吸附能、电荷转移量、能带结构、态密度(图 9)。



**Figure 8.** Different viewing angles of single and double  $\text{CS}_2$  adsorbed N- $\text{TiO}_2$  crystal faces stabilized  
**图 8.** 单个及两个  $\text{CS}_2$  吸附 N- $\text{TiO}_2$  晶面稳定后的不同视角图



**Figure 9.** The energy band structure of single  $\text{CS}_2$  adsorbed N- $\text{TiO}_2$   
**图 9.** 单个  $\text{CS}_2$  吸附 N- $\text{TiO}_2$  的能带结构



吸附能  $E_a$  表示的是  $\text{CS}_2$  分子在氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  表面进行吸附前后其总能量的改变量, 因此我们可以根据  $E_a$  绝对值的大小来判断  $\text{CS}_2$  分子在氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  晶体表面进行吸附的能力强弱, 其公式:

$$E_a = E_{sur+gas} - E_{sur} - E_{gas} \quad (3.1)$$

吸附能  $E_{gas}$  表示的是一个  $\text{CS}_2$  分子的能量值,  $E_{sur}$  表示的是氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  的能量值,  $E_{sur+gas}$  表示的就是硫化物分子在氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  表面进行吸附仿真实验结构稳定后的能量值。  $E_a < 0$  即表示  $\text{CS}_2$  在吸附氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  并且结构达到稳定后整个过程中是在释放能量, 反之  $E_a > 0$  即表示  $\text{CS}_2$  在吸附氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  并且结构达到稳定后整个过程中是在吸收能量的,  $E_a$  的绝对值越大就表示  $\text{CS}_2$  在吸附氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  的过程中释放或者吸收的能量就越多, 那么  $\text{CS}_2$  与氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  的吸附作用反应就越强烈, 最后形成的结构就越稳定。

表 1 中主要包含了吸附能、电荷转移量和稳定距离这三个关键变量, 为了弄清楚  $\text{CS}_2$  在吸附氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  晶体表面结构达到稳定的过程中的电荷转移量, 因此在整个吸附仿真的实验过程中通过计算得到了电荷转移量。计算电荷转移量的主要目的是为了了解在整个仿真吸附实验的过程中  $\text{CS}_2$  分子的电子的走向, 如果电荷转移量  $Q < 0$ , 那么便表示  $\text{CS}_2$  在吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体表面且结构达到稳定过程中的电荷转移是从 N-TiO<sub>2</sub> 到  $\text{CS}_2$ , 反之电荷转移量  $Q > 0$  则表示电荷转移是从  $\text{CS}_2$  到 N-TiO<sub>2</sub>。电荷转移量  $Q$  的含义便是  $\text{CS}_2$  分子在 N-TiO<sub>2</sub> 晶体表面吸附结构达到稳定后的与  $\text{CS}_2$  分子进行吸附仿真实验之前的电荷分布的变化值, 表 1 中单个  $\text{CS}_2$  分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体且结构稳定后的电荷转移量  $Q$  为  $-0.001e$ , 即表示在整个吸附过程中电荷转移是从 N-TiO<sub>2</sub> 到  $\text{CS}_2$  分子, N-TiO<sub>2</sub> 失去电子; 两个  $\text{CS}_2$  分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体且结构稳定后的电荷转移量  $Q$  为  $0.005e$ , 即表示在整个吸附过程中的电荷转移是从  $\text{CS}_2$  分子到 N-TiO<sub>2</sub>,  $\text{CS}_2$  分子失去电子。

**Table 1.** The data variables after the crystal structure of N-TiO<sub>2</sub> is stabilized by adsorption of single and two  $\text{CS}_2$  molecules  
**表 1.** 单个及两  $\text{CS}_2$  分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体结构稳定后的数据变量

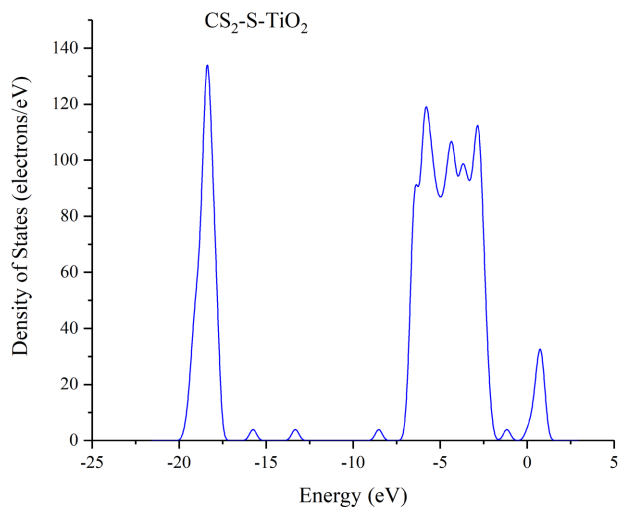
计算体系	靠近方式	吸附能( $E_a/\text{Ha}$ )	电荷转移量( $Q/e$ )	稳定距离 $d/\text{\AA}$
$\text{CS}_2$	-S	20.355	-0.001	1.703
$2\text{CS}_2$	-S	20.333	0.005	1.705、4.112

单个  $\text{CS}_2$  分子和两个  $\text{CS}_2$  分子在 N-TiO<sub>2</sub> 晶体表面进行吸附仿真实验过程中的吸附能分别为 20.355 Ha 和 20.333 Ha, 两者在吸附 N-TiO<sub>2</sub> 的整个过程中都是吸收能量, 并且数值上差别可以忽略不计。电荷转移量分别为  $-0.001e$  和  $0.005e$ , 两者在进行吸附仿真实验最后结构达到稳定后其 S 原子与 N-TiO<sub>2</sub> 晶体中的氮原子的距离分别为  $1.703\text{\AA}$  和  $1.705\text{\AA}$ 、 $4.112\text{\AA}$ 。由上述数据可以得知无论是一个还是两个  $\text{CS}_2$  分子进行吸附仿真实验过程中都是吸收能量。

图 10 所示单个  $\text{CS}_2$  分子在吸附氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  且结构稳定后的吸附体系的总态密度(Total Density of State, PDOS), 其中  $\text{CS}_2\text{-S-TiO}_2$  表示的是用一个  $\text{CS}_2$  分子中的硫原子靠近氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  晶面中的氮原子; 图 11 所示两个  $\text{CS}_2$  分子吸附氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  且结构稳定后的吸附体系的总态密度,  $2\text{CS}_2\text{-S-TiO}_2$  表示的是用两个  $\text{CS}_2$  分子中的 S 原子靠近氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  晶面中的氮原子。图 10 和图 11 可以看出不论是单个还是两个  $\text{CS}_2$  分子在吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体且结构稳定的过程中,  $\text{CS}_2$  分子的态密度在整个吸附体系的费米能级附近均有分布, 并且相较于单个  $\text{CS}_2$  分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体结构稳定后的 s 或 p 轨道的导带态密度, 两个  $\text{CS}_2$  分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体结构稳定后的导带态密度明显要比前者多, 这说明两个  $\text{CS}_2$  在吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体且结构达到稳定后对整个吸附体系的导带态密度贡献更大; 而且我们从图 12 和图 13 也可以发现不论是单

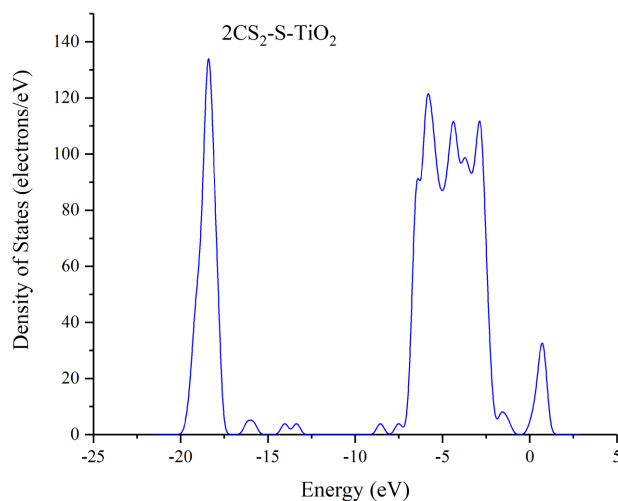
个或两个  $\text{CS}_2$  分子，两者在吸附  $\text{N-TiO}_2$  且结构稳定后的  $s$  和  $p$  轨道的态密度的峰值都要比吸附前的  $\text{CS}_2$  分子的  $s$  和  $p$  轨道的态密度峰值小，不仅如此，单个和两个  $\text{CS}_2$  分子在吸附  $\text{N-TiO}_2$  晶体且结构达到稳定后的  $X$  轴正半轴  $s$  和  $p$  轨道的态密度已经没有了波形。

图 14 可以发现两个  $\text{CS}_2$  分子吸附  $\text{N-TiO}_2$  晶体且结构达到稳定后的态密度峰值相较于单个  $\text{CS}_2$  分子吸附  $\text{N-TiO}_2$  晶体结构稳定后的态密度要大，两个  $\text{CS}_2$  分子结构稳定后整个吸附体系在  $X$  轴的  $-16$ 、 $-14$ 、 $-8$ 、 $-7.5$  eV 等坐标位置的态密度峰值都要比单个  $\text{CS}_2$  分子结构稳定后的态密度峰值大，并且单个  $\text{CS}_2$  分子吸附结构稳定后的吸附体系的态密度波形在  $X$  轴正半轴就已经没有了。



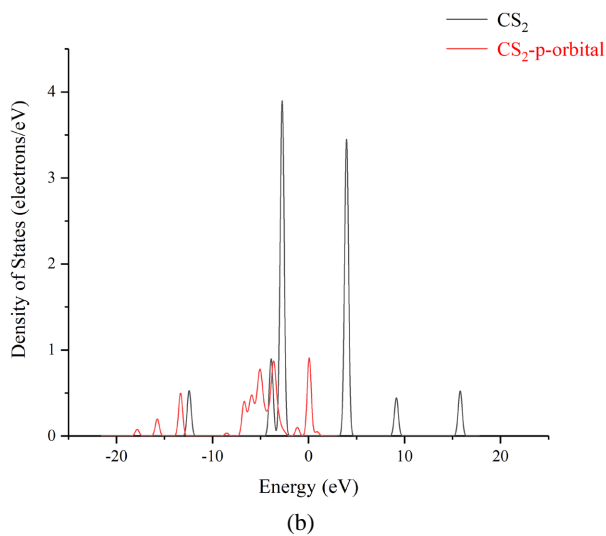
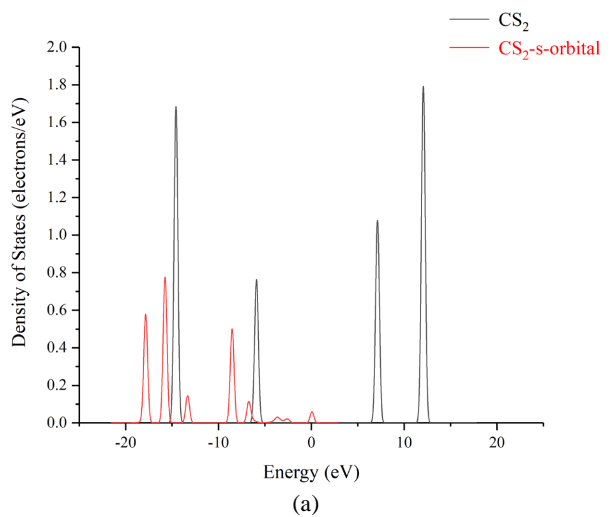
**Figure 10.** The total density of states of the adsorption system after the adsorption of a single  $\text{CS}_2$  molecule to stabilize the structure of  $\text{N-TiO}_2$

**图 10.** 单个  $\text{CS}_2$  分子吸附  $\text{N-TiO}_2$  结构稳定后吸附体系总态密度



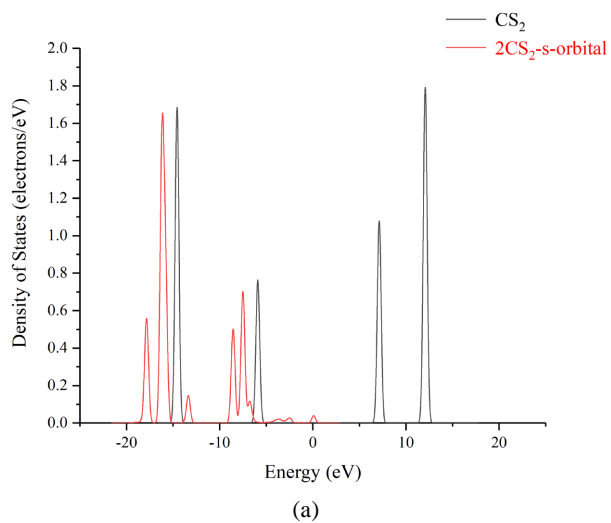
**Figure 11.** The total density of states of the adsorption system after the adsorption of two  $\text{CS}_2$  molecules to stabilize the structure of  $\text{N-TiO}_2$

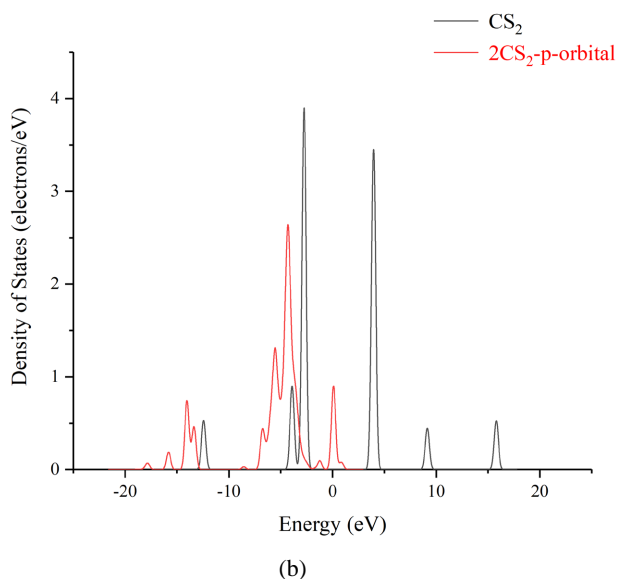
**图 11.** 两个  $\text{CS}_2$  分子吸附  $\text{N-TiO}_2$  结构稳定后吸附体系总态密度



**Figure 12.** The comparison of the density of states of the s and p orbitals of CS<sub>2</sub> after the structure of N-TiO<sub>2</sub> is stabilized by the adsorption of single CS<sub>2</sub> and before the adsorption

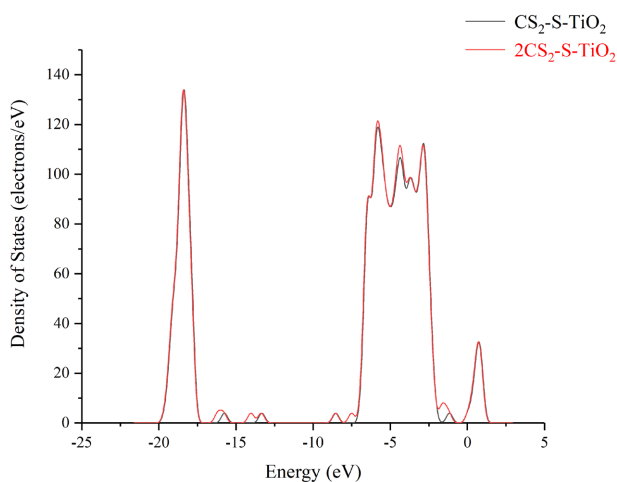
**图 12.** 单个 CS<sub>2</sub> 吸附 N-TiO<sub>2</sub> 结构稳定后与未吸附前 CS<sub>2</sub> 的 s 和 p 轨道的态密度对比图





**Figure 13.** The comparison of the density of states of the s and p orbitals of CS<sub>2</sub> after two CS<sub>2</sub> adsorbed N-TiO<sub>2</sub> structures stabilized and before the adsorption

**图 13.** 两个 CS<sub>2</sub> 吸附 N-TiO<sub>2</sub> 结构稳定后与未吸附前 CS<sub>2</sub> 的 s 和 p 轨道的态密度对比图



**Figure 14.** The total density of states of the adsorption system after the adsorption of single and two CS<sub>2</sub> molecules to stabilize the structure of N-TiO<sub>2</sub>

**图 14.** 单个及两个 CS<sub>2</sub> 分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 结构稳定后吸附体系总态密度

#### 4. 结论与展望

本文基于密度泛函理论,对 SF<sub>6</sub> 分解气体在 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 上的吸附进行了理论计算。为了全面了解这些吸附过程,考虑了 Mulliken 布居分析、DOS 和前沿分子轨道理论。具体结论如下:

1) 单个 CS<sub>2</sub> 分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体且结构稳定后的电荷转移量 Q 为 -0.001e, N-TiO<sub>2</sub> 晶面的导电性有所降低;两个 CS<sub>2</sub> 分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体且结构稳定后的电荷转移量 Q 为 0.005e, N-TiO<sub>2</sub> 晶面的导电性有所上升。不论是单个 CS<sub>2</sub> 分子还是两个 CS<sub>2</sub> 分子在吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体且结构稳定后的电荷转移量都可以忽略不计。

2) 单个 CS<sub>2</sub> 分子和两个 CS<sub>2</sub> 分子在 N-TiO<sub>2</sub> 晶体表面进行吸附仿真实验过程中的吸附能分别为 20.355

Ha 和 20.333 Ha, 这说明两者在吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体的过程中都是吸收能量; 并且两者数值差别几乎可以忽略, 这说明 N-TiO<sub>2</sub> 晶体吸附 CS<sub>2</sub> 分子能力的强弱与被吸附的分子数量关系不大。

3) 两个 CS<sub>2</sub> 分子吸附在 N-TiO<sub>2</sub> 晶体上的能隙相较于单个 CS<sub>2</sub> 分子吸附后稳定的体系的能隙要小, 这表明两个 CS<sub>2</sub> 分子的吸附体系比单个分子的吸附体系的价带电子更容易跃迁到导带, 并且之后吸附基底的导电性能也有所增强。

## 参考文献

- [1] 李健. 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米管传感器检测 SF<sub>6</sub> 分解组分气敏特性及仿真研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [2] 张锦斌. 检测 SF<sub>6</sub> 放电分解组分的 TiO<sub>2</sub> 纳米管传感器气敏特性研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [3] 张明轩, 唐炬, 曾福平, 雷志城, 姚强, 苗玉龙. SF<sub>6</sub> 局部过热分解的 Reax FF 力场构建及优化[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(13): 3989-3998.
- [4] Cui, Z.L., Zhang, X.X., Li, Y., *et al.* (2019) Adsorption and Decomposition of SF<sub>6</sub> Molecule on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 0 1) Surface: A DFT Study. *Adsorption*, **4**, 1625-1632. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00146-x>
- [5] 朱宁, 吴司颖, 曾福平, 唐炬, 雷志城, 徐肖庆. 基于 SF<sub>6</sub> 分解特性的局部放电故障程度评估[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(3): 933-942+972.
- [6] Zhang, X.X., Zhang, J., Dong, X.C., *et al.* (2017) A DFT Calculation of Fluoride-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Detecting SF<sub>6</sub> Decomposition Components. *Sensors*, **17**, 1907-1921. <https://doi.org/10.3390/s17081907>