

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2024.07.020

Mn掺杂SnS二维材料吸附变压器油中特征气体的机理研究

谢醉冰¹, 李欣¹, 曾林平¹, 程程², 宋朝晖¹, 刘敏¹

(1. 国家电网有限公司西北分部, 西安 710048; 2. 国网陕西省电力有限公司, 西安 710046)

摘要: 为了研究适用于变压器油中特征气体监测的气体传感器气敏材料,基于密度泛函理论研究了一种新型过渡金属掺杂的二维材料对变压器油特征气体的吸附机理。首先构建了Mn掺杂的SnS二维材料模型,并计算了6种特征气体(H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6)在该改性二维材料上的吸附模型。通过分析吸附能和吸附距离,发现 CO 、 C_2H_2 、 C_2H_4 3种气体的吸附能更大且吸附距离更近,表现出更强的吸附特性。而 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 3种气体的吸附能较小,且吸附距离较远,表现为典型的物理吸附。进一步通过态密度分析,前线轨道分析了吸附的化学机理,可以发现 CO 、 C_2H_2 、 C_2H_4 3种气体的吸附显著改变了体系的电子结构,在占据轨道能级中表现出正值的重叠布局态密度,同时在前线轨道上形成了轨道耦合,表明这3种特征气体的吸附过程为化学相互作用。而 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 则未表现出显著的轨道耦合和电子结构变化,其主要为范德华力主导的物理吸附作用。最后通过能隙和吸附能分析了Mn掺杂SnS二维材料电导率和脱附时间的变化,发现该材料是一种性能优异的气敏材料,从理论上论证了其应用于变压器油特征气体 CO 、 C_2H_2 、 C_2H_4 检测的可能性。

关键词: 变压器油; 气敏传感器; 油中溶解气体分析; 密度泛函理论; SnS二维材料

Research on Adsorption Mechanism of Mn-doped SnS Two-dimensional Materials Towards Dissolved Gases Analysis in Transformer Oil

XIE Zuibing¹, LI Xin¹, ZENG Linping¹, CHENG Cheng², SONG Zhaohui¹, LIU Min¹

(1. Northwest Branch of State Grid Corporation of China, Xi'an 710048, China; 2. State Grid Shaanxi Electric Power Company Limited, Xi'an 710046, China)

Abstract: For studying gas-sensitive materials of gas sensor which is suitable for motoring the characteristic gas in the transformer oil, the adsorption mechanism of two-dimension material with a kind of transition metal to the gas characteristic of transformer oil is studied on the basis of density universal function. First, a Mn-doped SnS two-dimensional material model is set up, and the adsorption model of six characteristic gases (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) on the modified two-dimensional material are calculated. It is found by analyzing the adsorption energy and adsorption distance that the adsorption energy of the such three gases as CO , C_2H_2 and C_2H_4 is larger and the adsorption distance is closer, showing stronger adsorption characteristics. While the adsorption energy of such three gases as H_2 , CH_4 , and C_2H_6 is small, and the adsorption distance is longer, showing typical physical adsorption. Furthermore, the chemical mechanism of absorption is analyzed by the both density of state and frontier orbital analysis, finding that the the adsorption of such three kinds of gases as CO , C_2H_2 and C_2H_4 significantly changed the electronic structure of the system, showing positive overlap population density of states in the occupied orbital energy levels. At the same time, orbital coupling is formed on the frontier orbital, indicating that the adsorption process of these three characteristic gases is chemical interaction. However, the H_2 , CH_4 and C_2H_6 do not show significant orbital coupling and electronic structure change, and they are mainly physical adsorption dominated by Van Der Waals forces. Finally, the variation in conductivity and desorption time of the Mn-doped SnS two-dimensional material are analyzed through the energy gap and adsorption energy, finding that the material is a kind of gas-sensing material with excellent performance and the possibility of its application in detecting such characteristic gases as CO , C_2H_2

and C₂H₄ of the transformer oil.

Key words: transformer oil; gas sensor; dissolved gas analysis; density functional theory; SnS two-dimensional material

0 引言

变压器随着运行时间的增加,内部的变压器油会逐渐老化分解,产生一系列溶解于变压器油中的特征气体(H₂、CO、CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆等)^[1-4]。这些溶解气体的种类和体积分数可以有效反映变压器内绝缘的老化状态。因此油中溶解气体分析成为了非常重要的变压器运行状态监测方法,有助于在早期发现变压器的潜在故障,便于运维人员采取相应措施,从而保证电力系统的安全稳定运行^[5-11]。

目前油中溶解气体分析最常用的检测方法为气相色谱法^[12-13]。采用气相色谱法时,首先需要将变压器油样进行脱气,再将分离出的混合气体通过色谱柱进行分离,最后采用质谱、电子捕获检测器等检测手段对气体信号进行检测。其步骤繁琐、色谱柱分离时间长且对设备的要求较高。而基于电学原理的气敏传感器法具有高效率、低成本等诸多优点,可大幅度简化油中溶解气体的分析流程,缩短检测时间,有望真正实现对油浸式设备的在线监测^[14-15]。

而在气敏传感器研究中,基底材料的选择一直是最重要的环节。基底材料需要对特征气体具有优良的吸附能力来实现气敏反应,同时还需要有良好的抗交叉干扰能力和快速的响应恢复时间^[16-17]。对此,中国的学者针对气敏基底材料进行了大量的研究工作,并发现二维材料凭借其独特的形貌结构使得其具备优异的电学和机械性能,同时其高比表面积的特征非常利于气体的吸附和传感^[18]。而通过使用过渡金属对材料进行掺杂改性后,可以进一步提升气敏材料对气体分子的吸附能力。结合二维材料的高比表面积和过渡金属掺杂的强吸附能力两大优势可以高效实现基于气敏材料的特征气体检测^[19-21]。天津大学的秦玉香等人就通过在SnS二维材料中掺杂过渡金属Mn原子来提升该气敏材料对丙酮的气敏传感能力^[22]。发现Mn掺杂后基底材料的响应性能、选择性以及灵敏度均得到有效提升,并提出了Mn掺杂SnS二维材料应用于其他特征气体检测的可能性。在此研究基础上,文中基于密度泛函理论探究了Mn掺杂SnS二维材料对变压器油中6种特征气体的吸附机理和传感性能。

文中首先构建了Mn掺杂的SnS二维材料,并以此为基础计算了其针对6种变压器油特征气体的吸

附结构。进一步通过态密度分析、前线轨道分析研究了气体吸附对体系电子结构的变化。最后分析了该材料作为气敏材料的电导率变化和脱附时间特性。从理论上论证了Mn掺杂的SnS二维材料作为气敏材料应用于变压器油特征气体CO、C₂H₂、C₂H₄检测的可能性。

1 计算方法

文中基于密度泛函理论(DFT),采用CP2K程序针对6种变压器油故障特征气体(H₂、CO、CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆)在Mn掺杂SnS二维材料上的吸附机理和传感性能进行了研究^[23]。CP2K程序中计算DFT的模块Quickstep采用极其高效的算法将高斯函数与平面波进行组合^[24],基于GTH(goedecker-teter-hutter)赝势结合匹配的赝势基组进行计算^[25],完全基于均匀分布的格点。文中采用PBE(perdew-burke-ernzerhof)广义梯度近似泛函结合MOLOPT(molecularly optimized)系列基组DZVP-MOLOPT-SR-GTH对变压器油特征气体的吸附结构、电子结构等特性进行研究。同时考虑DFT-D3(BJ)色散校正来充分考虑分子相互作用的影响^[26]。

为了研究周期性Mn掺杂的SnS二维层状材料各类性质,在Materials Project上获取了SnS原胞的晶体结构文件。并通过VESTA软件在SnS原胞的基础上构建了5×5×1超胞,在z方向设置20 Å真空层来屏蔽z方向上周期性边界对相邻层间的相互作用,考虑Gamma点进行计算。CP2K的积分格点采用多套格点策略,格点的映射策略由截断能和参考截断能确定,文中截断能设置为800 Hartree,参考截断能设置为110 Hartree。同时开启smearing使得电子占据方式为Fermi-Dirac分布形式。

2 掺杂模型与吸附模型的构建

2.1 掺杂模型

SnS是一种具有高度对称性的二维材料,仅有两个替位式掺杂位点,分别为Sn和S原子位点,所有Sn原子及S原子所处化学环境相同,见图1(a)、(b)。

计算两种掺杂位点的电子能量,S原子位点被Mn掺杂时为-780.95 Hartree,Sn原子位点被Mn掺

杂时为 -787.80 Hartree, 两者相差 0.15 Hartree, 即 94.13 kcal/mol。对于原子组成相同的结构, 能量越低的构象越稳定, 且构象占比服从 Boltzmann 分布。根据文[27]中公式计算可得两种掺杂位点的占比分别为 56.3% 和 43.7% 。从比例上相差并不显著, 为简化分析, 在构建吸附模型时只考虑能量更低的S原子位点掺杂的SnS, 见图1(c)、(d)。

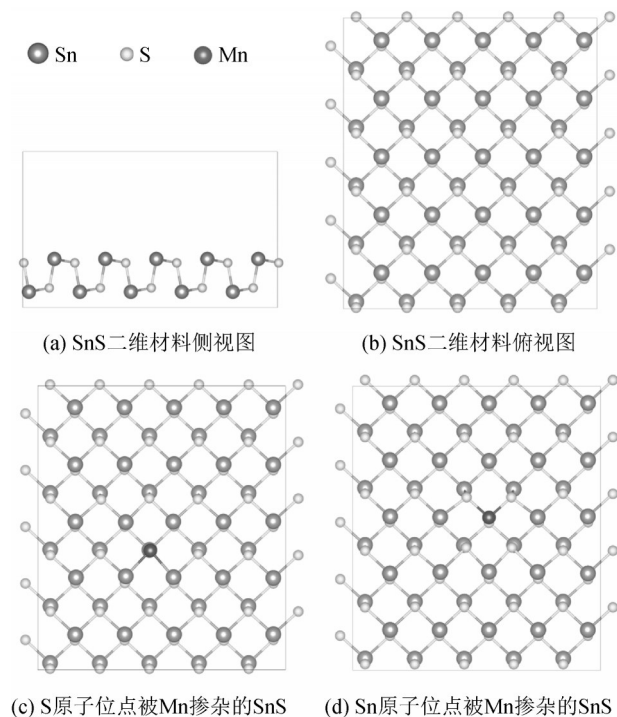


图1 SnS二维材料和Mn掺杂SnS二维材料结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of SnS two-dimensional material and Mn-doped SnS

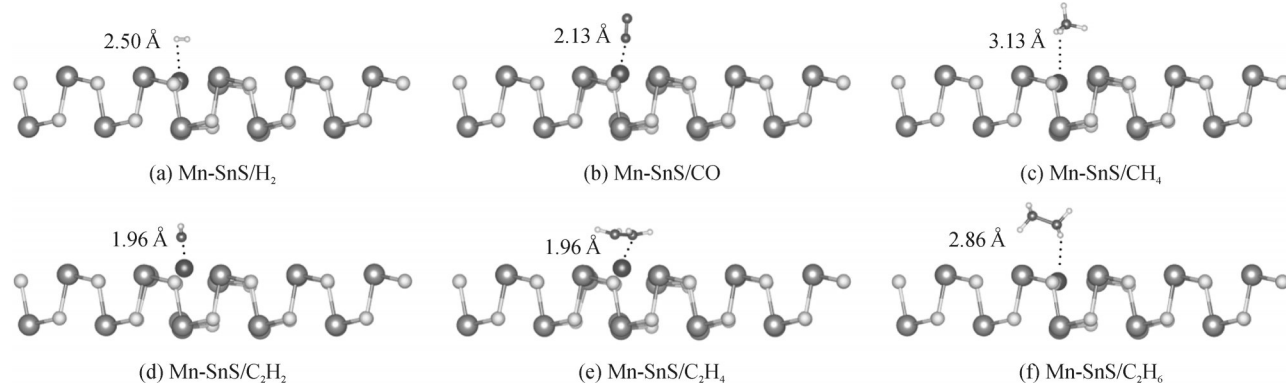


图3 Mn掺杂SnS二维材料吸附不同气体分子的吸附结构

Fig. 3 Adsorption structure of Mn-doped SnS two-dimensional material towards different gas molecules

通常认为化学吸附的吸附能往往在 0.8 eV以上, 吸附能小于 0.8 eV更多的表现出物理吸附的特征。其中CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体的吸附能分别为 -1.13 、 -1.79 、 -1.37 eV, 而吸附距离分别为 2.13 、 1.96 、 1.96 Å, 表明Mn原子和气体分子之间形成了强化学作用。而H₂、CH₄、C₂H₆的吸附能仅为 -0.38 、

2.2 吸附模型

在Mn掺杂的SnS二维结构中, 吸附特征气体的主要位点为过渡金属Mn原子, 而非Sn、S等主族原子。这主要是因为Mn原子等过渡金属原子中具有丰富的 d 轨道, 可以有效地与特征气体分子形成化学吸附。Mn掺杂SnS二维材料吸附不同气体类型的吸附能见图2, 计算中在Mn原子附近设置特征气体分子, 经过几何优化后的气体吸附结构见图3。从图2中的吸附能以及图3中的吸附结构可以初步判断, 6种特征气体分子中的CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体可以有效吸附在Mn掺杂的SnS表面上, 而另外3种气体H₂、CH₄、C₂H₆的吸附强度则相对较弱。6种气体的吸附能都为负值, 意味着吸附反应趋向于自发进行。

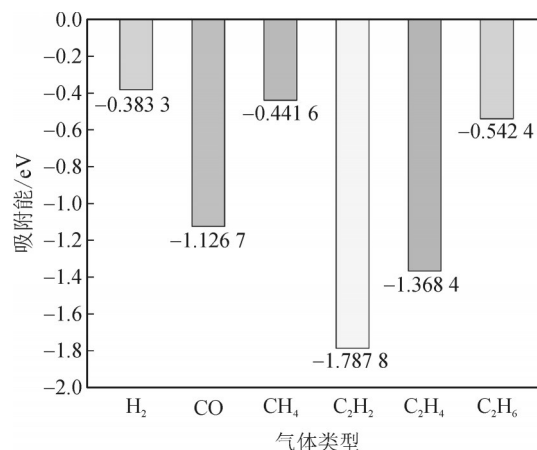


图2 Mn掺杂SnS二维材料吸附不同气体类型的吸附能

Fig. 2 Adsorption energy of Mn-doped SnS two-dimensional materials adsorbing different gases

-0.44 、 -0.54 eV, 吸附距离为 2.50 、 3.13 、 2.86 Å。表明Mn原子对这3种气体分子的吸附形式主要为范德华力主导的物理吸附。其中, CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体分子都具有 π 键和 π 电子, 而另外3种气体分子没有, 因此形成强吸附作用的作用形式可能为Mn的 d 轨道与气体的 π 电子形成了新的化学键。

3 气体吸附的理论分析

3.1 态密度分析

为了进一步研究Mn掺杂SnS二维材料对变压器油特征气体的吸附机理,阐明气体分子与过渡金属Mn原子的相互作用关系,分析体系电子结构的变化。通过Multiwfn程序^[28]计算获得了6个气体分子吸附体系的总态密度分布图(TDOS),未吸附气体的Mn掺杂SnS二维材料TDOS,以及特征气体本身的投影态密度分布图(PDOS)。所有的态密度图都以

最高占据轨道的能级为0 eV能量参考点。

6种特征气体被吸附后的TDOS(黑实线)与未吸附气体体系的TDOS(灰实线)见图4。其中可以发现CO、C₂H₂、C₂H₄吸附体系的TDOS相较于未吸附体系发生显著偏移。表明Mn掺杂SnS二维材料对这3种气体的吸附显著的改变了体系的电子结构,产生了化学相互作用。3种气体被吸附后体系的TDOS均向低能量方向偏移,意味着体系的最高占据轨道能量增加,费米能级增大,进而改变了总体系的电导率,这种气体吸附后电导率的变化为Mn掺杂SnS二维材料用作气敏材料奠定了理论基础。

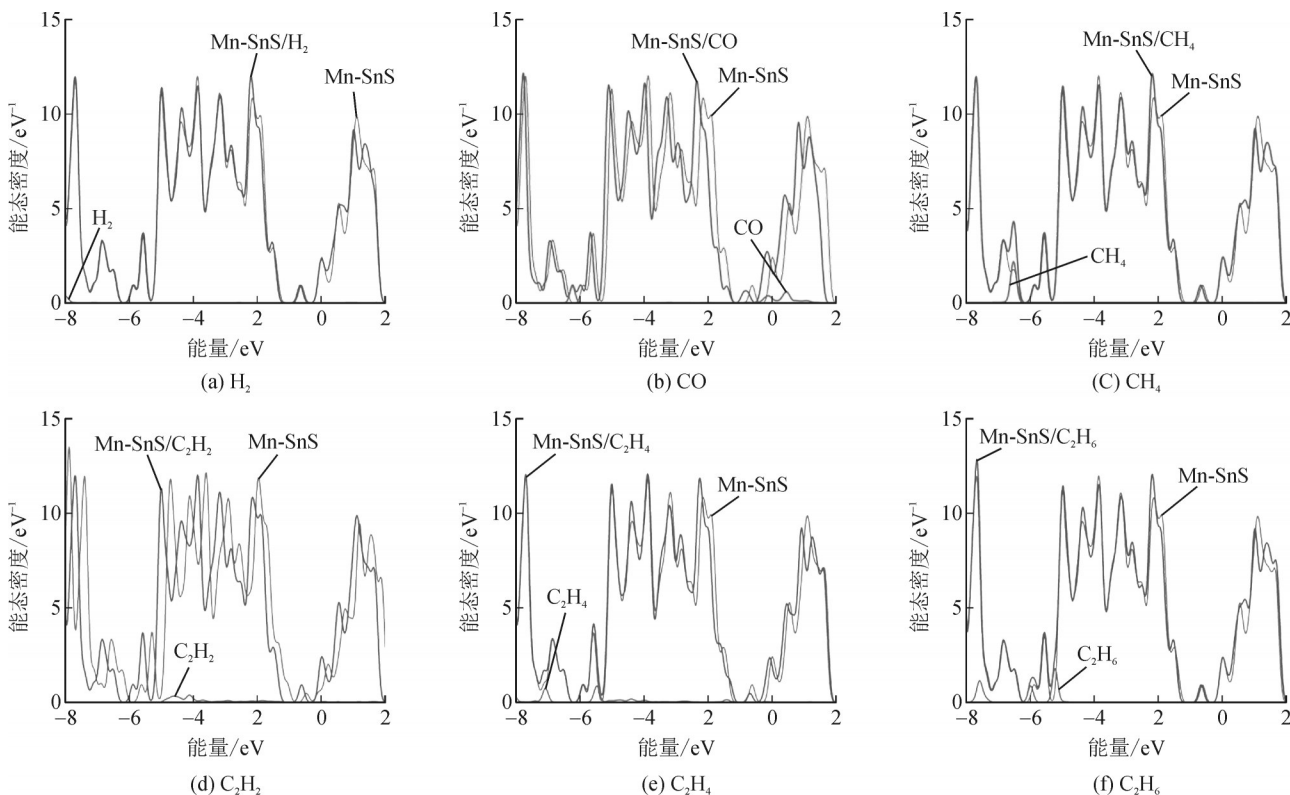


图4 Mn掺杂SnS二维材料吸附不同气体的总态密度分布与特征气体态密度分布

Fig. 4 Total density of states (TDOS) distribution of Mn-doped SnS two-dimensional materials adsorbing different gases

图4(a)、(c)、(f)中的H₂、CH₄、C₂H₆3种气体的吸附过程中TDOS均几乎未发生偏移,在占据轨道一侧(能级小于0一侧)的轨道几乎完全重合。这表明Mn掺杂SnS二维材料对这3种气体的吸附以物理吸附为主,吸附过程对体系本身电子结构的影响非常小。在图4还画出了6种吸附体系的气体DOS峰,这种DOS峰是气体分子本身引入所带来的,其中气体吸附后体系整体的TDOS的贡献不能作为气体分子与基底材料之间相互作用的佐证。

进一步计算了Mn原子与气体分子的投影态密度图,以及两者之间的重叠布居态密度分布(OPDOS),见图5。重叠布局态密度分布又称Mulliken键级,可以有效反映Mn原子轨道和气体分

子轨道之间是成键轨道还是反键轨道。在图5中,数值为正的OPDOS表明轨道间存在成键作用,而负值的OPDOS则说明存在反键作用。在不同的气体吸附体系下,可以发现在Mn原子的PDOS整体一致,而不同气体分子支的PDOS则有较大差异。

Mn掺杂SnS二维材料对H₂、CH₄、C₂H₆3种气体的吸附为物理吸附,Mn原子与气体分子间不存在化学相互作用,因此两者的PDOS几乎没有重叠,图5中几乎看不到OPDOS曲线。而CO、C₂H₂、C₂H₄3种气体的吸附则存在显著的OPDOS。在CO的吸附中,Mn原子和CO有显著的DOS重叠,吸附体系在费米能级附近表现出正值的OPDOS,表明Mn原子和CO的成键作用。而在费米能级以上的非占据轨

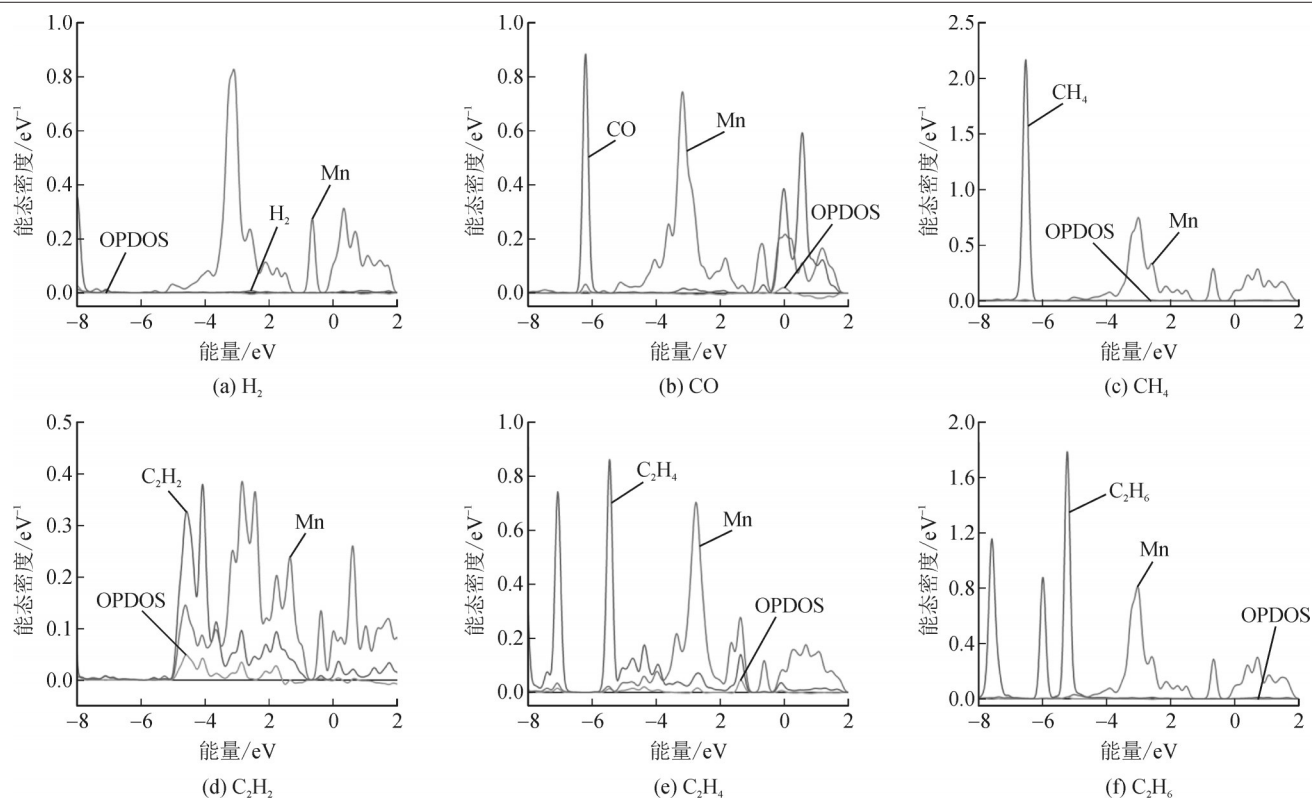


图5 Mn原子与气体分子的投影态密度分布及重叠布居态密度分布

Fig. 5 Partial density of states(PDOS) distribution and overlapping population density of states(OPDOS) distribution between Mn atoms and gas molecules

道, Mn原子与CO成反键作用, 表明体系倾向于稳定成键, 破坏两者的成键作用将需要跨越较大的势垒。

需要说明的是, DOS的重叠是OPDOS存在的必要不充分条件。有OPDOS存在的能级区域一定有DOS的重叠, 但DOS的重叠可能产生正的OPDOS、负的OPDOS, 也可能不产生有显著数值的OPDOS, 这主要取决于OPDOS中两个片段轨道波函数的相位。

在C₂H₂的吸附体系中费米能级以下的占据轨道表现出更显著的正值OPDOS, 证明了Mn原子与C₂H₂的强化学作用, C₂H₄也类似地存在正值OPDOS。C₂H₂与CO在费米能级以上存在负值的OPDOS, 表明Mn原子与C₂H₂反键作用的存在。而C₂H₄的反键轨道作用则不显著, 也和前文中其吸附能相对较小相互映衬。

3.2 前线轨道分析

前线轨道理论基于分子轨道的能量排布, 最高占据的分子轨道则称为HOMO(highest occupied molecular orbital), 而最低的未被占据的分子轨道被称为LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)。HOMO与LUMO是与体系化学性质最直接相关的两个轨道。Mn掺杂SnS二维材料吸附6种变压器油特征气体的HOMO/LUMO分布由Multiwfn程序计算得

到, 见图6。

H₂、CH₄、C₂H₆ 3种气体中, HOMO和LUMO轨道中气体分子与Mn原子均未出现显著的轨道耦合, 而CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体的体系中则出现了显著的轨道耦合。这是由于前者与Mn掺杂SnS二维材料的相互作用为物理吸附, 而后者为化学作用, 这与前文态密度分析中的结果高度一致。

除了显著的轨道耦合之外, CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体分子的HOMO/LUMO还表现出显著的 π 轨道特征, 即平行于双键/三键的轨道分布, 这也进一步证实了Mn原子吸附这3种特征气体的原理主要依靠Mn原子的d轨道与其 π 电子的相互作用。

而Mn掺杂SnS二维材料吸附不同特征气体的具体HOMO、LUMO能级和GAP数值见表1。从表1可以发现与未吸附特征气体的原体系相比, H₂、CH₄、C₂H₆ 3种物理吸附的体系GAP值都略微增加, 而CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种化学吸附的体系GAP值都相较于原体系大幅减小。GAP增加最大的为CH₄吸附体系, 其GAP增大0.035 9 eV。GAP减少最大的体系为C₂H₂吸附体系, GAP减小量高达0.216 7 eV。推测GAP大幅下降的原因为Mn原子上原有的d空轨道

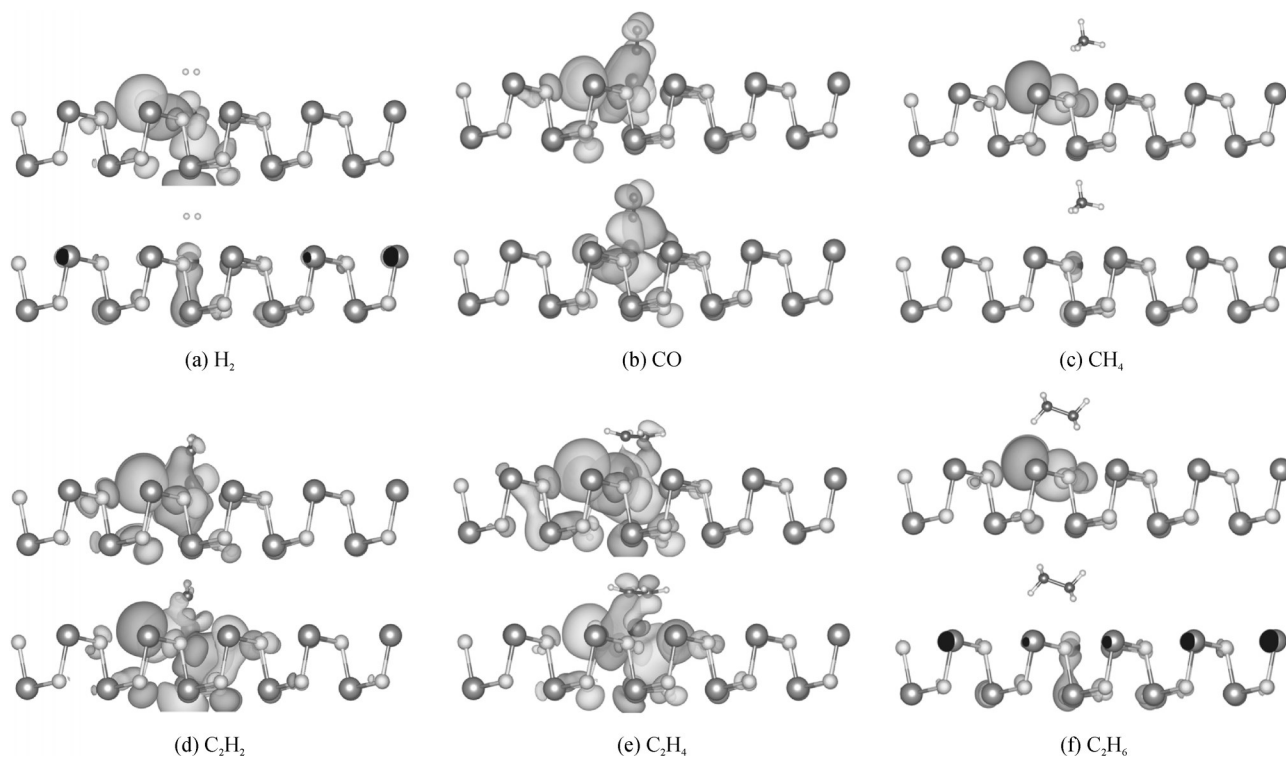


图6 Mn掺杂SnS二维材料吸附不同气体的HOMO/LUMO(上方为HOMO,下方为LUMO)轨道分布

Fig. 6 HOMO/LUMO (HOMO above, LUMO below) orbital of Mn-doped SnS two-dimensional materials adsorbing different gases

与CO、C₂H₂、C₂H₄中的 π 轨道耦合形成了新的分子轨道,从而影响了原有的轨道能级分布。

表1 Mn掺杂SnS二维材料吸附不同特征气体体系的HOMO/LUMO能级与能隙

Table 1 HOMO/LUMO energy levels and energy gaps of Mn-doped SnS two-dimensional materials adsorbing different characteristic gas

气体类型	HOMO 能级/eV	LUMO 能级/eV	GAP/eV
原体系	-3.836 6	-3.240 6	0.595 9
H ₂	-3.882 4	-3.271 9	0.610 5
CO	-3.896 1	-3.401 0	0.495 1
CH ₄	-3.902 3	-3.271 5	0.630 9
C ₂ H ₂	-3.928 7	-3.550 5	0.378 3
C ₂ H ₄	-3.882 3	-3.404 6	0.477 7
C ₂ H ₆	-3.889 3	-3.262 4	0.626 9

一般认为能隙越小的体系,其最高占据轨道上的电子越容易激发为自由电子,从而表现出更高的电导率。电导率和能隙的关系为^[29]

$$\sigma = AT^{3/2} \exp(-E_g/2kT) \quad (1)$$

式(1)中: σ 为电导率; A 为校正因子; T 为温度; E_g 为能隙; k 为玻尔兹曼常数。Mn掺杂SnS二维材料吸附不同特征气体后导致的能隙变化将进一步使得材料的电导率发生变化,从而将气体分子的吸附转化为电信号。结合式(1)和表1可知当Mn掺杂的SnS二维材料吸附变压器油特征气体CO、C₂H₂、

C₂H₄时,其电导率可以发生显著变化。因此Mn掺杂SnS二维材料是一种潜在的可应用于变压器油特征气体监测的气敏材料,具有优异的性能和良好的应用前景。

3.3 响应恢复研究

将气敏材料应用于实际气体传感器中时,除了针对特征气体的响应性之外,气体的响应恢复时间也是一个重要指标。这在微观上表现为高温下气体从气敏基底材料上脱附的能力。为了定量评价气敏材料的恢复性能,还定义了响应恢复时间指标,即传感器恢复到原始电阻80%所需的时间。较短的恢复时间通常意味着更好的恢复性能。根据过渡态理论可得响应恢复时间的表达式为^[30]

$$\tau = v_0^{-1} \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

式(2)中: v_0 为尝试频率; ΔE 为吸附能; k 为玻尔兹曼常数; T 为环境温度。根据式(2),响应恢复时间会随着温度的升高而指数级地下降。这是由于随着温度的上升,分子热运动增加,气体分子将更大程度地从气敏材料上脱附出来。

针对Mn掺杂SnS二维材料吸附性能较好的CO、C₂H₂、C₂H₄3种气体计算了298、348、398 K(25、75、125℃)3个温度下的脱附时间见图7。H₂、CH₄、C₂H₆3种特征气体由于吸附能太小,脱附时间均小于0.01 s,表明其难以有效地吸附在气敏基底上,难

以用于气体传感的实际工程应用中。从图7可以发现,随着温度升高,气体的脱附时间快速下降,当温度上升到398 K(125 ℃)时,CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种特征气体的脱附时间均小于20 s。可以得出Mn掺杂的SnS二维材料在工程中可以有效地通过高温来实现针对CO、C₂H₂、C₂H₄气体的脱附重整。

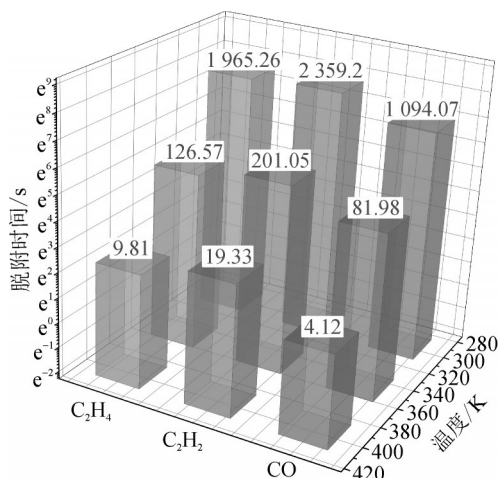


图7 不同温度下CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种特征气体在Mn掺杂SnS二维材料上的脱附时间

Fig. 7 Recovery time of CO, C₂H₂, and C₂H₄ on Mn-doped SnS two-dimensional materials at different temperatures

4 结语

文中基于密度泛函理论和第一性原理,采用CP2K程序计算了Mn掺杂SnS二维材料吸附变压器油特征气体(H₂、CO、CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆)的吸附机理,研究了该改性二维材料应用于不同种类变压器油特征气体检测的可行性。

构建了Mn掺杂的SnS二维材料结构,并针对6种特征气体的吸附结构和吸附能进行计算,发现CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体的吸附能更大且吸附距离更近,表现出更强的吸附特性,而H₂、CH₄、C₂H₆ 3种气体的吸附能较小,且吸附距离较远,表现为典型的物理吸附。进一步通过态密度分析发现CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体的吸附显著改变了体系的电子结构,体系的TDOS均向低能量方向偏移,意味着体系的最高占据轨道能量增加,费米能级增大,进而改变了总体系的电导率,并出现了显著正值的OPDOS。同时前线轨道分析则发现CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种气体和Mn原子在前线轨道上形成了耦合,且HOMO/LUMO还表现出显著的 π 轨道特征。而H₂、CH₄、C₂H₆则未表现出显著电子结构变化和前线轨道耦合,表明其为范德华力主导的物理吸附作用。

这些分析结构均与基于吸附能的预测相一致。后续进一步通过能隙和吸附能分析了Mn掺杂

SnS二维材料电导率和脱附时间的变化。发现吸附CO、C₂H₂、C₂H₄气体后体系的能隙显著下降,将引起材料电导率的明显变化,表现为高灵敏的特征气体的响应。同时当温度上升到398 K(125 ℃)时,CO、C₂H₂、C₂H₄ 3种特征气体的脱附时间均小于20 s。可以得出Mn掺杂的SnS二维材料在工程中可以有效地通过高温来实现针对CO、C₂H₂、C₂H₄气体的脱附重整。文中研究表明Mn掺杂SnS二维材料是一种性能优异的气敏材料,从理论上论证了其应用于变压器油特征气体CO、C₂H₂、C₂H₄检测的可能性。

参考文献:

- [1] 刘洋,胡鹏伟,冉玉琦,等. 变压器运行环境对绝缘油老化及油中特征气体含量影响分析[J]. 云南电力技术, 2021, 49(s2): 58-59.
LIU Yang, HU Pengwei, RAN Yuqi, et al. Analysis of the impact of transformer operating environment on the aging of insulating oil and the content of characteristic gases in the oil[J]. Yunnan Electric Power, 2021, 49(s2): 58-59.
- [2] 李云鹏,王靖瑞,李庆民,等. 不同含水率下电—热耦合应力对油纸绝缘界面小分子气体扩散特性的影响机制[J]. 高压电器, 2023, 59(8): 12-21.
LI Yunpeng, WANG Jingrui, LI Qingmin, et al. Influence mechanism of electro-thermal coupling stress on diffusion characteristics of small molecule gas of oil paper insulating interface under different water content[J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(8): 12-21.
- [3] 王鑫,鲁永,胡润阁,等. 一起500 kV变压器内部故障分析与处理[J]. 变压器, 2023, 60(7): 71-75.
WANG Xin, LU Yong, HU Runge, et al. Analysis and treatment of an internal fault of 500 kV transformer[J]. Transformer, 2023, 60(7): 71-75.
- [4] 李文志,朱娟,唐星昱,等. 一起换流变压器油中溶解气体异常增长的原因分析及处理[J]. 变压器, 2022, 59(10): 66-69.
LI Wenzhi, ZHU Juan, TANG Xingyu, et al. Analysis and treatment of abnormal growth of dissolved gas in oil of converter transformer[J]. Transformer, 2022, 59(10): 66-69.
- [5] 曹旺,万元,唐伟,等. 变压器油中溶解气体在线监测系统的设计[J]. 变压器, 2023, 60(5): 31-37.
CAO Wang, WAN Yuan, TANG Wei, et al. Design of on-line monitoring system for dissolved gas in transformer oil[J]. Transformer, 2023, 60(5): 31-37.
- [6] 杨童亮,胡东,唐超,等. 基于SMA-VMD-GRU模型的变压器油中溶解气体含量预测[J]. 电工技术学报, 2023, 38(1): 117-130.
YANG Tongliang, HU Dong, TANG Chao, et al. Prediction

- of dissolved gas content in transformer oil based on SMA-VMD-GRU model[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(1): 117-130.
- [7] 李雷军, 吴超, 付华, 等. 基于油中溶解气体分析的ISSA优化LSSVM变压器故障诊断研究[J]. 电工电能新技术, 2023, 42(10): 84-94.
- LI Leijun, WU Chao, FU Hua, et al. Research on transformer fault diagnosis based on analysis of dissolved gas in oil of ISSA - LSSVM[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2023, 42(10): 84-94.
- [8] 王艳, 李伟, 赵洪山, 等. 基于油中溶解气体分析的DBN-SSAELM变压器故障诊断方法[J]. 电力系统保护与控制, 2023, 51(4): 32-42.
- WANG Yan, LI Wei, ZHAO Hongshan, et al. Transformer DGA fault diagnosis method based on DBN - SSAELM[J]. Power System Protection and Control, 2023, 51(4): 32-42.
- [9] 李佳, 邓科, 侯玉莲, 等. 基于GRA-CEEMDAN-BiLSTM的变压器油中溶解气体浓度预测[J]. 变压器, 2022, 59(6): 42-47.
- LI Jia, DENG Ke, HOU Yulian, et al. Prediction of dissolved gas concentration in transformer oil based on GRA - CEEMDAN - BiLSTM[J]. Transformer, 2022, 59(6): 42-47.
- [10] 邓佳乐, 孙辰昊, 胡博, 等. 基于改进关联规则挖掘的变压器油中溶解气体分析模型[J]. 电力科学与技术学报, 2022, 37(3): 165-172.
- DENG Jiale, SUN Chenhao, HU Bo, et al. Evaluation model of the power transformer dissolved gas analysis based on the enhanced association rule mining algorithm[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2022, 37(3): 165-172.
- [11] 张向群, 王晓静, 刘婷婷, 等. 基于声速频散谱弛豫特征的油中溶解气体检测方法[J]. 电力系统保护与控制, 2023, 51(3): 173-180.
- ZHANG Xiangqun, WANG Xiaojing, LIU Tingting, et al. Detecting dissolved gas mixtures in electrical equipment oil based on relaxation features of sound speed dispersion[J]. Power System Protection and Control, 2023, 51(3): 173-180.
- [12] 徐珊, 张子涵, 杨帅, 等. 35 kV变压器故障气相色谱分析[J]. 电工技术, 2021(18): 112-113.
- XU Shan, ZHANG Zihan, YANG Shuai, et al. Analysis for 35 kV power transformer fault based on gas chromatography[J]. Electric Engineering, 2021(18): 112-113.
- [13] WANG Z, SONG R, CHEN W, et al. Raman spectroscopy based detection of corrosive sulfur in transformer oil: Method and application[J]. High Voltage, 2022, 7(6): 1175-1184.
- [14] NIKOLIC M V, MILOVANOVIC V, VASILJEVIC Z Z, et al. Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application[J]. Sensors, 2020, 20(22): 6694.
- [15] WANG Haowen, HU Xiongxiang, LIU Bo, et al. Pd-doped SnP3 monolayer: A new 2D buddy for sensing typical dissolved gases in transformer oil[J]. Applied Surface Science, 2021(568): 150893.
- [16] ELELE U, NEKAHI A, ARSHAD A, et al. Towards online ageing detection in transformer oil: A review[J]. Sensors, 2022, 22(20): 7923.
- [17] 宋子豪, 霍政界, 张馨, 等. 纳米氧化锌气敏传感器应用于变压器油中溶解微量氢气检测[J]. 电工技术, 2023(7): 199-202.
- SONG Zihao, HUO Zhengjie, ZHANG Xin, et al. Nano ZnO gas sensitive material used to detect trace hydrogen in transformer oil[J]. Electric Engineering, 2023(7): 199-202.
- [18] ZHANG Jian, LIU Lei, YANG Yan, et al. A review on two-dimensional materials for chemiresistive- and FET-type gas sensors[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(29): 15420-15439.
- [19] CHIA H L, MAYORGA - MARTINEZ C C, PUMERA M. Doping and decorating 2D materials for biosensing: Benefits and drawbacks[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(46): 2102555.
- [20] WANG Ziyang, BU Miaomiao, HU Ning, et al. An overview on room - temperature chemiresistor gas sensors based on 2D materials: Research status and challenge[J]. Composites Part B Engineering, 2023(248): 110378.
- [21] 朱成龙, 周杨, 吴科, 等. 基于二维材料的气体传感器研究进展[J]. 传感器与微系统, 2023, 42(6): 8-12.
- ZHU Chenglong, ZHOU Yang, WU Ke, et al. Research progress of gas sensor based on two-dimensional materials[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2023, 42(6): 8-12.
- [22] BAI Y, QIN Y, QIU P. Boosting the acetone sensing of SnS nanoflakes by spin Mn substitution: A novel adsorption - desorption perspective[J]. Environmental Science: Nano, 2021, 8(4): 1096-1108.
- [23] HUTTER J, IANNUZZI M, SCHIFFMANN F, et al. CP2K: Atomistic simulations of condensed matter systems[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews. Computational Molecular Science, 2014, 4(1): 15-25.
- [24] VANDEVONDELE J, KRACK M, MOHAMED F, et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach[J]. Computer Physics Communications, 2005, 167(2): 103-128.
- [25] GOEDECKER S, TETER M, HUTTER J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials[J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1996, 54(3): 1703-1710.
- [26] MOELLMANN J, GRIMME S. DFT-D3 study of some molecular crystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(14): 7615-7621.

- [27] WANG Ziyi, CHEN Weigen, SANG Tianyi, et al. Fullerenol-based toxic fluoride gas sensing: A promising way to monitoring Li-ion battery status[J]. Surfaces and Interfaces, 2023(39):102893.
- [28] LU Tian, CHEN Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5):580-592.
- [29] 刘宇鹏, 侯文君, 周 渠, 等. 基于密度泛函理论的油中特征气体在钯掺杂 SnP₃单层上吸附及传感性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(5):2040-2049.
- LIU Yupeng, HOU Wenjun, ZHOU Qu, et al. Investigation on adsorption and sensing performance of characteristic gas in oil on palladium-doped SnP₃ monolayer based on density functional theory[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(5):2040-2049.
- [30] SANG T Y, SUN H, HU X, et al. Theoretical exploration of C₄F₇N decompositions on GeSe monolayers for gas sensing based on DFT method[J]. IEEE Sensors Journal, 2022, 22(14):13915-13920.
- 谢醉冰(1988—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为智能设备在电力系统中的应用、新型电力系统“源—网—荷—储”协同互动等(E-mail: jueyuancailliao001@126.com)。

(上接第 172 页)

- language modeling[J]. Computer Speech & Language, 2015, 30(1):61-98.
- [29] BENGIO Y, BOULANGER-LEWANDOWSKI N, PASCANU R. Advances in optimizing recurrent networks[C]// 2013 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing. Canada: IEEE, 2013: 8624-8628.
- [30] GIBSON A, PATTERSON J. Deep learning: A practitioner's approach[M]. Boston: O'Reilly Media, 2017.
- [31] MIRJALILI S, MIRJALILI S M, LEWIS A. Grey wolf optimizer[J]. Advances in Engineering Software, 2014(69):46-61.
- [32] MIRJALILI S, SAREMI S, MIRJALILI S M, et al. Multi-objective grey wolf optimizer: A novel algorithm for multi-criterion optimization[J]. Expert Systems with Applications, 2016(47):106-119.
- 赵 军(1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事变压器类设备的风险隐患管控、健康状态评价、预测性检修、技术监督及重大改造等技术管理(E-mail: 170585815@qq.com)。