

# 基于DFT的氮掺杂TiO<sub>2</sub> (101)检测SO<sub>2</sub>的气敏特性研究

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

<sup>1</sup>贵州大学电气工程学院, 贵州 贵阳

<sup>2</sup>贵州电网有限责任公司电网规划研究中心, 贵州 贵阳

<sup>3</sup>贵州电网有限责任公司贵阳供电局, 贵州 贵阳

收稿日期: 2023年3月30日; 录用日期: 2023年8月23日; 发布日期: 2023年8月31日

## 摘要

SF<sub>6</sub>气体绝缘设备由于其设备结构连接紧密, 占地面积比较小和运行安全稳定等突出优点, 已被广泛应用于现代电气系统中。然而, 在SF<sub>6</sub>气体绝缘设备制造和安装运行过程中, 难免会在其内部产生缺陷, 导致局部放电。基于气体传感器的在线监测方法可实现提前报警检测局部放电。为了研究氮掺杂二氧化钛检测SO<sub>2</sub>的气敏特性, 构建SO<sub>2</sub>分子的吸附结构和锐钛矿型TiO<sub>2</sub> (101)晶体表面, 然后进行密度泛函计算分析吸附参数。根据实验结果得知SO<sub>2</sub>吸附对氮掺杂二氧化钛气敏特性的影响很小, 宏观上减弱氮掺杂二氧化钛的气体敏感程度。

## 关键词

局部放电, 氮掺杂锐钛矿型TiO<sub>2</sub> (101), 密度泛函理论, 气敏特性

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

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

<sup>1</sup>The Electrical Engineering College, Guizhou University, Guiyang Guizhou

<sup>2</sup>Power Grid Planning & Research Center, Guizhou Power Grid Co., Ltd., Guiyang Guizhou

<sup>3</sup>Guiyang Power Supply Bureau, Guizhou Power Grid Co., Ltd., Guiyang Guizhou

Received: Mar. 30<sup>th</sup>, 2023; accepted: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2023; published: Aug. 31<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

**SF<sub>6</sub> gas insulated equipment has been widely used in modern electrical systems due to its outstanding advantages such as tight structural connections, small footprint, and safe and stable operation. However, during the manufacturing, installation, and operation of SF<sub>6</sub> gas insulated equipment, it is inevitable that defects will occur inside it, leading to partial discharge. The online monitoring method based on gas sensors can achieve early warning and partial discharge detection. In order to study the gas sensitive properties of nitrogen doped titanium dioxide for detecting SOF<sub>2</sub>, the adsorption structure of SOF<sub>2</sub> molecules and the anatase type TiO<sub>2</sub> (101) crystal surface were constructed, and then the adsorption parameters were analyzed by density functional calculation. According to the experimental results, it is known that the adsorption of SOF<sub>2</sub> has a small impact on the gas sensing characteristics of nitrogen doped titanium dioxide, and the gas sensitivity of nitrogen doped titanium dioxide is weakened on the macro level.**

## Keywords

**Partial Discharge, Nitrogen Doped Anatase TiO<sub>2</sub> (101), Density Functional Theory, Gas Sensitive Properties**

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. 实验目的

### 1.1. SF<sub>6</sub>分解组分检测的意义

SF<sub>6</sub>气体具有很高的电负性。SF<sub>6</sub>分子倾向于吸收自由电子，形成质量比较大的负离子，从而削弱了气体碰撞和电离的过程。因此，SF<sub>6</sub>的电气绝缘强度很高，约为均匀电场中空气的2.5倍。而SF<sub>6</sub>的灭弧能力约为空气的100倍，其冷却效果远强于空气[1]。由于SF<sub>6</sub>气体具有优异的灭弧能力，绝缘性能以及化学稳定性良好，被广泛用作高压电气设备的绝缘介质。

以SF<sub>6</sub>气体绝缘设备(Gas Insulated Switchgear, GIS)为代表的SF<sub>6</sub>气体绝缘设备有着检修周期长、抗污染能力强、占地面积小、不受外界电磁干扰等突出优点[2]。GIE变电站的实地运用规模在电力系统中愈发广泛。

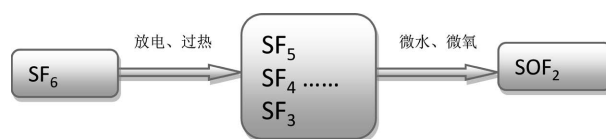
但GIS也有其固有的缺点，GIS的内部空间极为有限，工作场强很高，且绝缘裕度相对较小。GIS内部一旦出现绝缘缺陷，极易造成设备故障，引起的停电时间较长，检修费用也很高。GIS内部出现绝缘缺陷时一般会出现局部放电现象(Partial Discharge, PD) [3]，局部放电点的高温将会加速绝缘热劣化；在放电能量的作用下，SF<sub>6</sub>出现化学断键产生的不稳定产物与气体绝缘开关内部微量水、微量氧结合，进而形成物理化学性质更为稳定的SO<sub>2</sub>、SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、HF、SF<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>S等多种分解气体。此类反应不可逆，这些气体无法恢复成SF<sub>6</sub>，导致绝缘性能下降[4]；

因此，通过监测SF<sub>6</sub>分解气体组分的成分和浓度能及时、有效地发现GIS设备内部潜伏性绝缘缺陷，进而对GIS设备的运行状态和绝缘水平进行评估。通过及时预警，避免发生因潜伏性绝缘缺陷造成的突发性故障，这种方法能进一步完善GIS故障的综合诊断与评估体系，具有重大的研究意义以及广阔的应用前景[5]。

## 1.2. SF<sub>6</sub> 分解机理

在电或者热效应的作用下 SF<sub>6</sub> 分子中 S-F 键会在高能电子的撞击下发生断裂, 分解出 F 原子并生成 SF<sub>4</sub>、SF<sub>3</sub>、SF<sub>2</sub> 等一系列低氟化物。若 SF<sub>6</sub> 气体本身是纯净的, 不存在其他杂质, 则这些低氟化物会迅速与分解出来的 F 原子发生复合, 还原成 SF<sub>6</sub>。但是如果环境中存在微水、微氧、有机物及金属颗粒等杂质时, 这些低氟化物会与杂质发生化学反应, 并生成其他的硫氟化物。在少量水与氧的作用下, SF<sub>6</sub> 的分解产物中会生成 SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>。SOF<sub>4</sub> 不是很稳定, 一般作为过渡产物会进一步分解生成 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 而 SOF<sub>2</sub> 可能会生成 SO<sub>2</sub> [6]。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, 还给电力系统输电环节的安全可靠带来了威胁[7]。

因此, SO<sub>2</sub>、SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 这三种气体是实际 GIS 中 SF<sub>6</sub> 气体故障分解的重要特征组分, 本文将 SOF<sub>2</sub> 作为目标气体, 研究 TiO<sub>2</sub> 纳米管气体传感器检测 SF<sub>6</sub> 分解组分的气敏特性以及气敏机理, 如图 1 所示。



**Figure 1.** SF<sub>6</sub> decomposes and reacts with oxygen and water under discharge or overheating conditions to form SOF<sub>2</sub>  
**图 1.** SF<sub>6</sub> 放电或过热条件下分解与氧、水反应生成 SOF<sub>2</sub>

## 1.3. TiO<sub>2</sub> 研究现状

德国克罗斯塔尔工业大学的 GustusR 等学者通过空气、氧气、氮气等气体分别产生不同种类的等离子体用于处理 TiO<sub>2</sub> 材料, 并利用光电子能谱表征处理效果, 发现在 TiO<sub>2</sub> 表面层生成可再生结构。日本学者 Kenji Yamada 等学者通过等离子体表面修饰技术制备了氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 放电功率为 100~400 W, 处理时间 2~20 min, 相继用氮气和氩气产生的等离子体处理 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 表征结果表明处理后产生了 Ti-N 键, 可见光活性增强。美国肯塔基大学的 Syed Z. Islam 等学者研究了 N<sub>2</sub>/Ar 混合气体产生的等离子体改性后的 TiO<sub>2</sub> 材料在可见光催化方面的性能。在微波等离子体 CVD 系统中实现氮掺杂, 放电功率控制在 300 W, 频率控制在 2.45 GHz, 改性时间控制在 60~120 min。测试显示, 改性时间为 150 min 的 N-TiO<sub>2</sub> 具有最佳的光催化表现。

目前纳米 TiO<sub>2</sub> 在气体成分及浓度检测领域的研究都还局限于 CO、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、乙醇和丙酮等常见单一成分气体, 在检测 SF<sub>6</sub> 故障分解气体方面的研究也还很有局限。

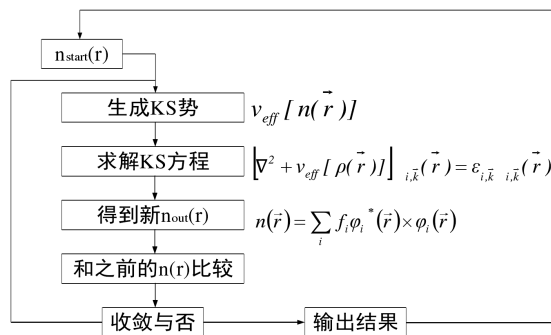
## 2. 实验方法

### 2.1. 密度泛函理论

基于第一性原理的计算结果包括整体的能量和系统的电荷分布特性, 例如吸附体系的电荷密度和态密度等电子分布参数, 并且可以由以上计算得到的物理量计算更多具有工程价值的物理参数[8], 例如弹性常数, 点、面缺陷的形成能等。当考虑的对象仅限于一个电子时, 则可以目标电子为计算中心, 同时将体系的剩余电子对中心电子的影响近似视为某特定形式的势场, 从而通过将多电子的计算归结为单电子的计算问题, 即单电子近似或平均场近似[9]。上世纪下叶的学者 Phohenberg 和 W Kohn 发现能够通过密度泛函表示系统中电子间相关势, 还考虑把多种因素纳入设计的算法之中, 正式提出意义甚为深远的密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT), 从而实现基于自洽场近似的手段计算薛定谔方程的手段。

密度泛函理论中的薛定谔方程被改进为 K-S 方程, 公式里面的动能使用的是相互之间并无关联的自由电子动能[10]; 而公式中的势能包括电子之间的作用能以及电子所处的离子作用下的势能, 其余的为交

换关联能，如图 2 所示。

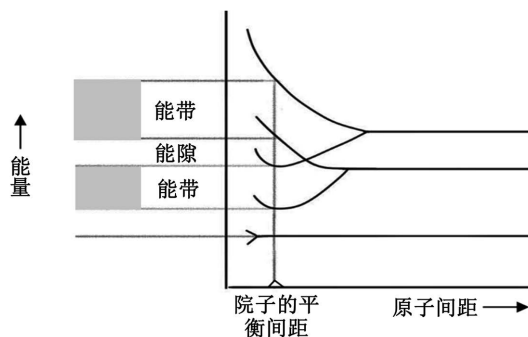


**Figure 2.** Self-consistent calculation process based on DFT  
**图 2.** 基于 DFT 自恰计算过程

## 2.2. 能带理论、前沿分子轨道理论

根据能带理论，两个原子在相互之间的距离相当大时可以不考虑其交互影响。对单一原子而言，能级结构可以看作是无差异的。当原子相互间隔越来越小时，它们的作用会不断变大。两个原子的最外层电子的波函数会出现相互交叠且电子波函数的交叠会随原子间的间距变小而越大，与此同时，原来的两个原子各自的数个处于同样能量的能级会发生分裂并形成处于不同能量值范围的数个能级，此时经过能级分裂得到的能级间的能量间距变大，如图 3 所示。

能带指在允许电子存在的一定能量范围内准连续分布的电子能级；能隙指各能带之间存在的间隔，不允许电子存在，故也称作禁带；满带指一个能带的全部能级都被电子占据；空带与满带相反，整个能带的能级都未填电子；相应价电子填充的能带称作价带；近毗邻价带之上的空带，可以接受从价带跃迁的电子，起到导电作用，故称其为导带。



**Figure 3.** Energy band structure diagram  
**图 3.** 能带结构图

## 2.3. 前沿分子轨道理论

前沿分子轨道理论认为前线轨道是最为活跃的部分。当分子发生电子转移时，首先从被占据轨道中能量最高的那个轨道给出电子，并且一定将俘获的电子优先置于具有最低能量的空轨道上，而最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)是电子的运动和反应最为活跃的地方。前线轨道与一个反应体系能否产生化学反应息息相关，除前线轨道以外的其他能级的分子轨道作用于化学反应的程度不高，可以暂时不考虑在内。分子的种类不同，则它们的 HOMO 和 LUMO 的能级高低也相互有差异。若一种物

质的分子具有能量差很大的 HOMO 和 LUMO，则其性质相较能量差值小的分子具有更稳定的性质，相较而言被激发的难度更大。

### 3. 算例验证

#### 3.1. 计算方法和参数设置

此仿真计算在 Materials Studio 软件的 Visualizer 模块建立模型，在 Dmol<sup>3</sup> 模块中完成计算和分析。首先，建立锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (101)模型和 SOF<sub>2</sub> 分子的模型，如图 4 所示。其次分别优化 TiO<sub>2</sub> (101)和 SOF<sub>2</sub> 分子的模型。然后用氮原子取代 TiO<sub>2</sub> (101)表面氧原子而后再进行优化以使微观模型的结构参数更加接近实际的理化标准。随后对 TiO<sub>2</sub> (101)吸附 SOF<sub>2</sub> 结构进行优化，分别以硫原子、氧原子以及氟原子靠近方式进行三次优化达到稳定吸附结构。最后，计算分析了表面吸附气体分子的稳定吸附体系的物理化学性质。

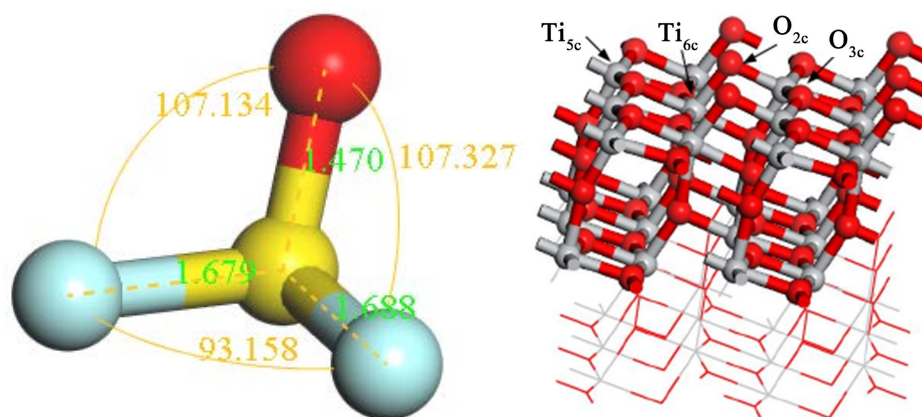


Figure 4. SOF<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> (101) model  
图 4. SOF<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> (101)模型

由于所构建的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (101)表面含有许多原子，并且包含钛原子的 d 轨道和吸附体系的能隙两种计算，因此采用了具有较高计算精度的一般梯度近似(GGA)代替局部密度近似(LDA)。电子的相互作用效应是由 PBE 函数完成的。为了得到更精确的计算结果，还用双偏振数值基(DNP)拟合 d 轨道和 p 轨道偏振函数来计算原子轨道。能量收敛设置为 1.0e<sup>-5</sup> Ha，能量梯度为 0.002 Ha/Å，原子位移为 0.005 Å，自洽场电荷密度收敛精度为 1.0e<sup>-6</sup> Ha，布里渊 k 点网格为 1 × 1 × 1。利用迭代子空间(DIIS)的直接反演加快自洽场的收敛速度，减少计算时间，提高计算效率。该计算还考虑了分散力，或范德华相互作用，通过使用密度泛函理论方法。

#### 3.2. N-TiO<sub>2</sub> 模型建立

氮掺杂二氧化钛是在优化好的二氧化钛模型上进行原子取代，用一个氮原子取代二氧化钛表面的氧原子形成 Ti-N 键。

其中，氮掺杂的 TiO<sub>2</sub>，如图 5 所示，未改性 TiO<sub>2</sub> 及 N-TiO<sub>2</sub> 晶面的态密度图如图 6 所示，未改性 TiO<sub>2</sub> 晶面的能带，如图 7 所示。从图 6 的对比中可以看出，氮掺杂在一定程度上降低了 TiO<sub>2</sub> 的能隙。本文研究了纳米 TiO<sub>2</sub> 的气敏特性，能隙的减小使价带电子更容易跃迁到导带，电子跃迁可以提高氮 TiO<sub>2</sub> 吸附膜的导电性，这意味着对特定气体有更好的敏感性。为了获得更精确的数据，计算了最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)，其中未掺杂 TiO<sub>2</sub> 的能隙为 1.847 eV，氮掺杂二氧化钛的能隙减小到 0.408eV，根据此数据也可表明 N-TiO<sub>2</sub> 降低了 TiO<sub>2</sub> 能隙。

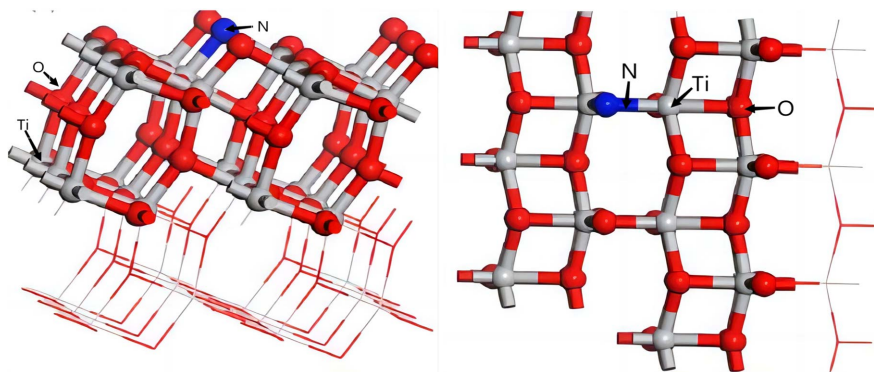


Figure 5. View of nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$   
图 5. 氮掺杂  $\text{TiO}_2$  视图

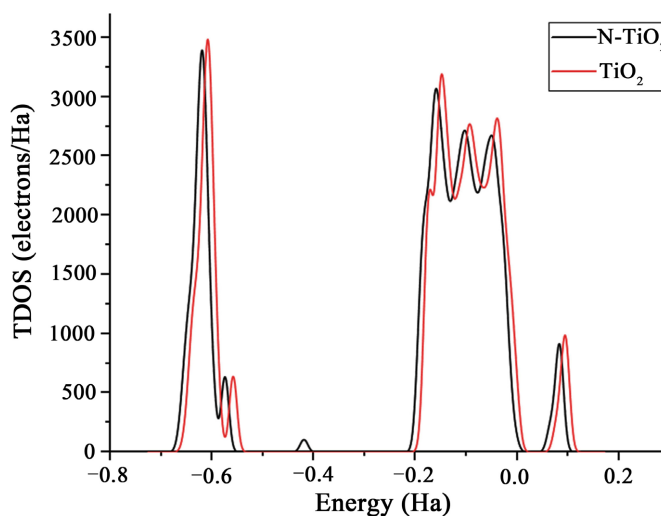


Figure 6. The comparison of the density of states of unmodified  $\text{TiO}_2$  and  $\text{N-TiO}_2$  crystal planes  
图 6. 未改性  $\text{TiO}_2$  及  $\text{N-TiO}_2$  晶面的态密度对比图

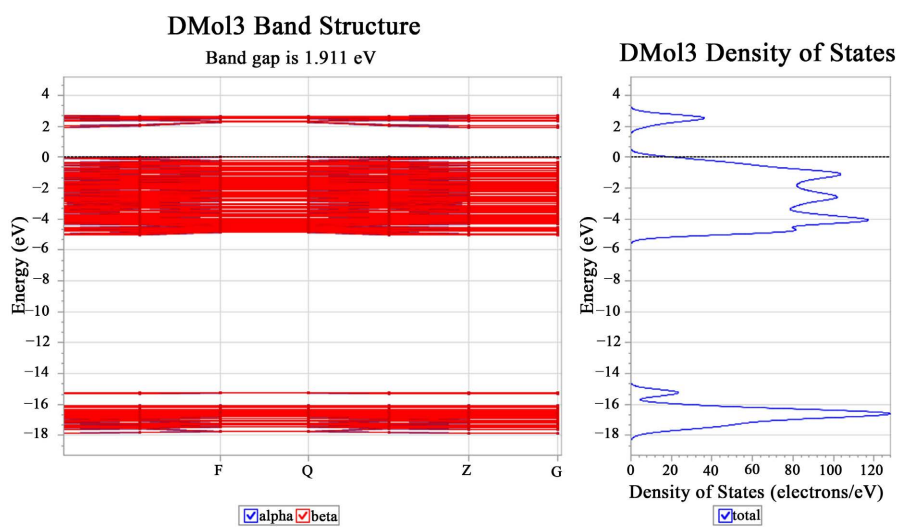


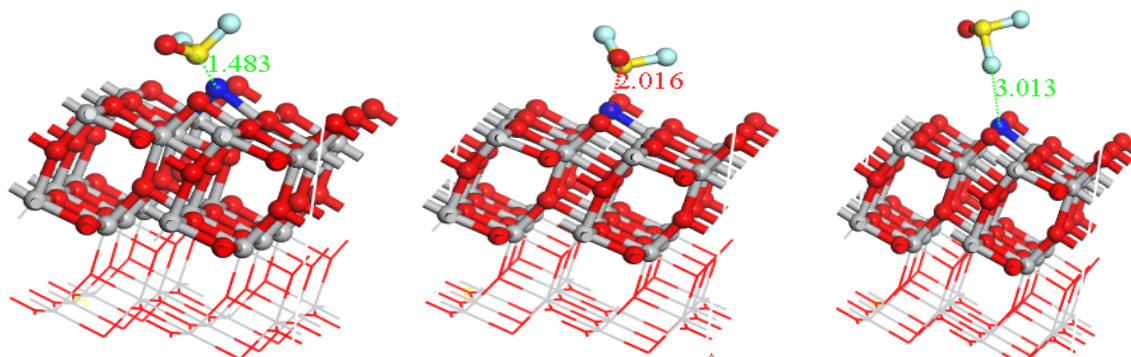
Figure 7. Energy band diagram of unmodified  $\text{TiO}_2$  crystal plane  
图 7. 未改性  $\text{TiO}_2$  晶面的能带图

### 3.3. N-TiO<sub>2</sub> 吸附 SOF<sub>2</sub> 的参数计算

为了找到气体分子在 N-TiO<sub>2</sub> 晶面上的稳定吸附位置, 需要将 SOF<sub>2</sub> 分别以不同角度接近 N-TiO<sub>2</sub>, 即分别以 S 原子、S 原子和 F 原子靠近 N 原子, 并计算每个结构的吸附参数。吸附能反映气体分子吸附于晶体表面的能力, 是指晶体表面与气体分子吸附过程中总体能量的变化, 吸附能用  $E_a$  表示, 计算公式如下:

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

其中  $E_{gas}$ ,  $E_{sur}$  和  $E_{sur + gas}$  分别是单个气体分子的能量、气体分子被吸附前吸附表面的能量和气体分子被吸附后整个吸附系统的能量。 $E_a < 0$  表示过程中释放能量, 吸附可以自发的发生; 绝对值越大, 释放的能量越大, 说明吸附作用越强, 从而形成更稳定的吸附结构。反之亦然。



**Figure 8.** The structure of SOF<sub>2</sub> adsorbed on the N-TiO<sub>2</sub> crystal plane with different atoms approaching each other  
**图 8.** SOF<sub>2</sub> 以不同原子靠近的方式吸附于 N-TiO<sub>2</sub> 晶面的结构

为了更好地了解吸附前后电荷数的变化, 要计算出晶面与气体分子吸附结构的密立根(Mulliken)电荷分布, 气体分子与晶面吸附时与单个分子存在时的电荷变化称为电荷转移量, 用  $Q$  来表示。当电子从分子转移到晶面时  $Q$  为正。气体分子与晶体表面在稳定的吸附结构中最近的距离称为吸附距离。

**Table 1.** SOF<sub>2</sub> adsorption N-TiO<sub>2</sub> surface characteristic parameters  
**表 1.** SOF<sub>2</sub> 吸附 N-TiO<sub>2</sub> 表面特征参数

计算体系	靠近方式	吸附能 $E_a$ /eV	电荷转移量 $Q$ /e	吸附距离 $d$ /Å
SOF <sub>2</sub>	-S	-1.333	-0.001	1.483
	-O	-1.251	-0.004	2.642
	-F	-0.735	-0.01	3.013

SOF<sub>2</sub> 分子吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶面有三种方式, 吸附稳定结构如图 8 所示。吸附参数如表 1 所示, 以 S 原子靠近吸附时, 吸附能为 -1.333 eV, 吸附距离为 1.483 埃。以 O 原子靠近吸附时吸附能为 -1.251 eV, 吸附距离为 2.642 埃。以氟原子靠近时吸附能为 -0.735 eV, 吸附距离为 3.013 埃。各个原子靠近吸附能大小比较为  $S > O > F$ 。各个吸附中气体分子均得电子, 吸附表面失电子, 电子均从 N-TiO<sub>2</sub> 晶体转移到气体分子, 增大了电阻性, 且电荷转移量相当, 几乎为零。吸附距离大小比较为  $S < O < F$ 。以上比较说明 SOF<sub>2</sub> 更易于以 S 原子靠近方式稳定吸附于 N-TiO<sub>2</sub> 晶面。

以分子前线轨道来看, 通过计算 N-TiO<sub>2</sub> 晶体吸附前和吸附气体分子之后的 HOMO 与 LUMO, 可以得出吸附结构的能隙宽度, 以 1Hartree = 27.2114 eV 换算。能隙宽度可以反映吸附后结构中的电子在整个 HOMO 与 LUMO 轨道之间转移的难易程度, 即电子从价带顶跃迁到导带底端的能力。能隙越小, 价

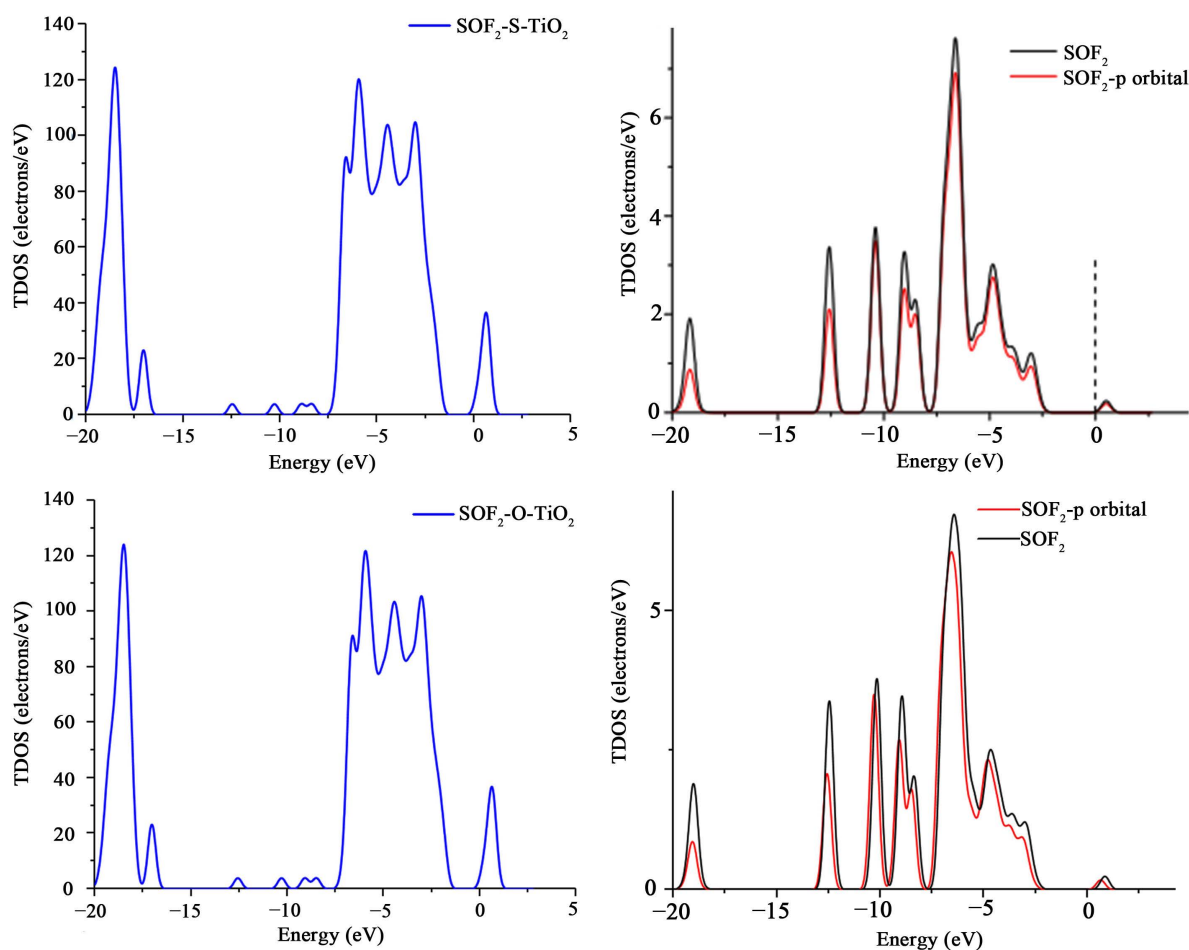
带电子越容易跃迁到导带，让吸附基底的导电性能增强，使得气敏特性更好。

**Table 2.** Orbital parameters of the stable structure on the N-TiO<sub>2</sub> crystal surface adsorbed by SOF<sub>2</sub>  
**表 2.** SOF<sub>2</sub> 吸附 N-TiO<sub>2</sub> 晶体表面稳定结构的轨道参数

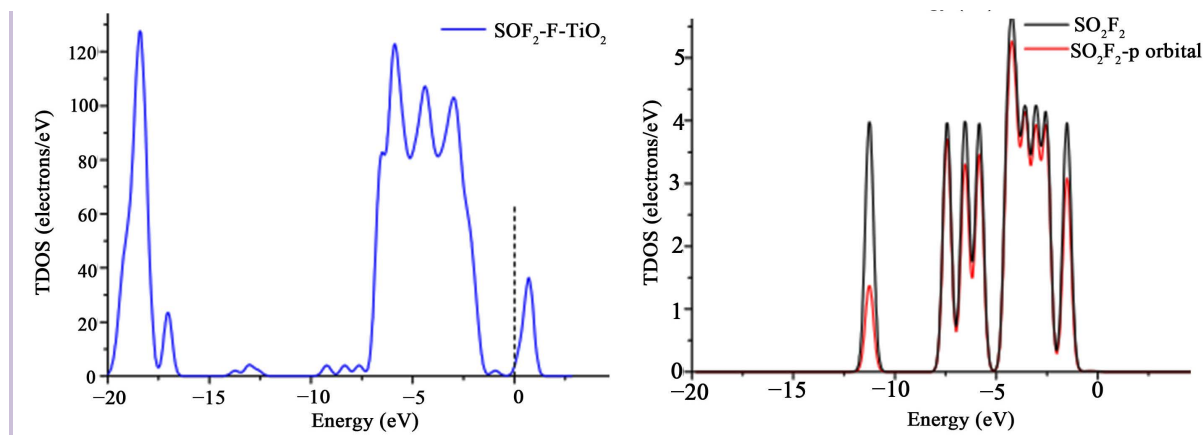
计算体系	吸附结构	HOMO/Ha	LUMO/Ha	HOMO-LUMO /(eV)
TiO <sub>2</sub>	/	-0.2859	-0.2180	1.8476541
N-TiO <sub>2</sub>	/	-0.2831	-0.2816	0.0408171
SOF <sub>2</sub>	-S	-0.2162	-0.2139	0.0625862
	-O	-0.2160	-0.2137	0.0625858
	-F	-0.2730	-0.2095	1.7279239

通过分析表 2 的数据可知，当 SOF<sub>2</sub> 分子通过 S 原子与 O 原子靠近吸附时，吸附结构的能隙值 |HOMO-LUMO| 很小，与 N-TiO<sub>2</sub> 晶体能隙值相似，几乎对晶体表面的能隙宽度没有影响。而当分子通过 F 原子靠近吸附时，吸附结构的能隙值则很大，远远超过 TiO<sub>2</sub> 晶体能隙的值。

如图 9 所示 SOF<sub>2</sub> 以不同原子靠近的方式吸附于 N-TiO<sub>2</sub> 晶面稳定结构的态密度，从气体分子态密度图中可以看出 p 轨道对气体分子的态密度贡献是最大的，因此将气体分子总的与 p 轨道的态密度一起展现在图里。







**Figure 9.** The density of states of the stable structure of  $\text{SOF}_2$  adsorbed on the N-TiO<sub>2</sub> crystal plane in the way of different atoms approaching

**图 9.**  $\text{SOF}_2$  以不同原子靠近的方式吸附于 N-TiO<sub>2</sub> 晶面稳定结构的态密度

#### 4. 结论

本文模拟了  $\text{SF}_6$  分解组分  $\text{SOF}_2$  在 N-TiO<sub>2</sub> (101) 表面的吸附过程。根据计算的吸附参数分析了吸附机理；通过与本征和掺金二氧化钛(101)表面的对比，得出 N-TiO<sub>2</sub> (101) 气敏性能的影响，并得出以下结论。

① 经过仿真计算可以看出 TiO<sub>2</sub> 晶面的费米能级位于带价顶端，表面为缺失电子的状态，在与气体分子  $\text{SOF}_2$  吸附之后使得表面电荷重新分布，禁带宽度改变。

② 从仿真实验计算出的数据表明，O 原子和 S 原子吸附能明显较高，较 F 原子而言，O 和原子 S 原子更容易稳定吸附于 N-TiO<sub>2</sub>。

③  $\text{SOF}_2$  吸附于 N-TiO<sub>2</sub> 晶面达到稳定结构以后，电荷均从晶体表面转移到了气体分子，能隙值均变大。电荷转移量以及能隙值的分析结果是一致的。以吸附能、吸附距离、电荷转移量以及能隙值结合分析来看， $\text{SOF}_2$  吸附 N-TiO<sub>2</sub> 使得晶体阻抗增大，导电率减小，气体感应反映减弱。各个原子吸附后气敏特性大小比较为  $\text{S} > \text{O} > \text{F}$ 。

#### 参考文献

- [1] 饶夏锦. 微水微氧及气压对  $\text{SF}_6$  火花放电分解特性的影响规律[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [2] 张潮海, 韩冬, 李康, 张国强.  $\text{SF}_6$  替代气体技术及其在 GIL 中的应用与发展[J]. 高电压技术, 2017, 43(3): 689-698.
- [3] 陈秦川. 本征及铂掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 检测  $\text{SF}_6$  分解特征气体气敏机理研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [4] 董星辰. 金沉积及氮掺杂二氧化钛纳米管检测  $\text{SF}_6$  分解组分的气敏响应特性研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [5] 唐炬, 杨东, 曾福平, 张晓星. 基于分解组分分析的  $\text{SF}_6$  设备绝缘故障诊断方法与技术的研究现状[J]. 电工技术学报, 2016, 31(20): 41-54.
- [6] 朱宁, 吴司颖, 曾福平, 唐炬, 雷志城, 徐肖庆. 基于  $\text{SF}_6$  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.
- [7] 杨彦博, 董明, 陈晓清, 周海滨, 缪金. GIS 中  $\text{SF}_6$  气体分解机理分析及使用维护方法建议[J]. 高压电器, 2013, 49(1): 18-23.
- [8] 孙博. 金属表面与原子/分子相互作用的第一性原理计算研究[D]: [博士学位论文]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2009.
- [9] 吴昊. 掺杂及极端条件对材料理想强度影响的第一性原理计算研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [10] 龔谦. 二氧化钛的表面结构、化学吸附及其光催化特性的密度泛函理论研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2014.