第 52 卷 第 2 期：595-604 高电压技术 Vol.52, No.2: 595-604
2026 年 2 月 28 日 High Voltage Engineering February 28, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20250131

检测油中特征气体的铜掺杂氧化铈传感器气敏特性及吸附性能

卢德滔[1]，黄　龙[1]，张皓鸣[1]，陈伟根[2]，周　渠[1]
（1. 西南大学工程技术学院，重庆 400715;
2. 重庆大学输变电装备技术全国重点实验室(重庆大学电气工程学院)，重庆 400044）

摘　要：油中溶解气体分析是油浸式变压器故障诊断最有效的方法之一。因此，检测油中特征气体对维护电力变压器正常运行至关重要。该文使用一步水热法制备了 CeO_2 基气敏材料，并通过 XRD、SEM 和 XPS 表征技术，验证了材料的成功制备。基于搭建的气敏平台，测试了 Cu-CeO_2 传感器对 C_2H_4 的温度-响应特性、摩尔分数-响应特性、重复性、响应-恢复特性和选择性。研究发现，Cu-CeO_2 对 C_2H_4 的最佳工作温度为 180 ℃，对 100×10^{-6} 摩尔分数的 C_2H_4 响应值为 66%，响应时间和恢复时间分别为 18 s 和 15 s，而对 C_2H_2、C_2H_6、H_2、CH_4、CO_2 和 CO 气体表现出良好的抗干扰效果。此外，基于第一性计算原理，通过计算吸附体系的吸附参数、态密度及电子密度，分析了 Cu-CeO_2 传感器对油中特征气体的气敏机理。结果表明，Cu-CeO_2 晶面仅对 C_2H_4 表现出强烈的化学吸附，其吸附能为–1.488 eV，计算结果与宏观气敏实验结果一致。该文气敏性能分析和理论计算为开发检测油中特征气体 C_2H_4 的低功耗、高灵敏度、快速响应的传感器提供了理论依据和实验支持。

关键词：油浸式变压器；C_2H_4；Cu-CeO_2 传感器；第一性原理；气敏机理

Gas-sensitive Properties and Adsorption Performance of Copper-doped Cerium Oxide Sensors to Detect Oil-immersed Characteristic Gases

LU Detao[1], HUANG Long[1], ZHANG Haoming[1], CHEN Weigen[2], ZHOU Qu[1]
(1. College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment Technology (School of Electrical Engineering, Chongqing University), Chongqing 400044, China)

Abstract: Dissolved gas analysis in oil is one of the most effective methods for fault diagnosis oil-immersed transformers. Therefore, detection of characteristic gases in oil is essential to maintain the power transformer normal operation. In this paper, CeO_2-based gas-sensitive materials were prepared using a one-step hydrothermal synthesis, and the successful preparation of the materials was verified by XRD, SEM and XPS characterization techniques. Based on the established gas-sensitive platform, the temperature-response characteristics, mole fraction-response characteristics, repeatability, response-recovery characteristics and selectivity of the Cu-CeO_2 sensor for C_2H_4 were tested. It is found that the optimal operating temperature of Cu-CeO_2 for C_2H_4 is 180 ℃, and the response value of 100×10^{-6} mole fraction C_2H_4 is 66%. The response time and recovery time are 18 s and 15 s, respectively. The sensor exhibits excellent interference resistance against C_2H_2, C_2H_6, H_2, CH_4, CO_2, and CO gases. Furthermore, based on the first-principal calculation, the gas-sensing mechanism of the Cu-CeO_2 sensor for the oil-immersed characteristic gases was analyzed by calculating the adsorption parameters, density of states, and electron density of the adsorption system. The results indicate that the Cu-CeO_2 crystal surface exhibits strong chemical adsorption only for C_2H_4, with an adsorption energy of –1.488 eV, and the calculated results are consistent with the findings from macroscopic gas-sensing experiments. Thus, the gas-sensing performance analysis and theoretical calculations in this paper provide a theoretical basis and experimental support for the development of low-power, high-sensitivity, and fast-response C_2H_4 sensor for the characteristic gas in oil detection.

Key words: oil-immersed transformer; C_2H_4; Cu-CeO_2 sensor; first-principles; gas-sensitive mechanism

基金资助项目：国家自然科学基金(52077177)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52077177).

0 引言

电力系统构成了国家经济稳定的基石，确保其安全稳定运行对于电力设备的可靠性提出了新的挑战和要求[1-3]。油浸式变压器作为高压绝缘设备中的重要组成部分，其设计寿命可长达 30 年。然而，随着使用时间的增长，变压器的绝缘系统不可避免地面临老化和故障问题[4-5]。过热、电弧放电及局部放电等现象都可能导致变压器绝缘故障，严重时甚至可能引发整个电力系统的瘫痪[6]。因此，对高压绝缘电气设备进行状态监测，是保障电力供应安全的关键策略。当高压绝缘设备发生故障时，高温高压的环境条件会削弱变压器的绝缘性能，影响其长期稳定运行，并可能引起高压绝缘材料分解，产生小分子气体，如乙烯(C_2H_4)、甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)、乙炔(C_2H_2)、氢气(H_2)和一氧化碳(CO)[7-8]。目前，油中溶解气体在线检测方法主要包括红外光谱法、气相色谱法、拉曼光谱法和半导体气敏感器法[9]。鉴于半导体气敏传感器具有响应迅速、成本低廉、制备方便等优点，已成为在线监测绝缘失效方法中的研究热点[10-11]。通过对变压器油中溶解气体的种类和摩尔分数进行监测，可以对变压器的运行状况进行诊断，并及时发现油浸式变压器中的潜在缺陷[12]。

金属氧化物半导体(metal oxide semiconductor，MOS)传感器因其高灵敏度、快速响应和良好的选择性而受到广泛关注，并在众多领域得到应用。二氧化铈(cerium dioxide，CeO_2)作为一种稀土氧化物，已被广泛用作抛光材料、催化剂、紫外线吸收剂、燃料电池的电解质及汽车尾气处理剂等[13]。作为一种 n 型半导体金属氧化物，CeO_2 具有良好的热稳定性和结构稳定性，其晶体表面富含氧空位，这使得 CeO_2 在气体传感器领域展现出巨大的应用潜力[14]。然而，CeO_2 在实际应用中存在一些限制，主要体现在两个方面：1）CeO_2 的电导率相对较低，限制了其在气敏检测中的应用[15]；2）CeO_2 对 C_2H_4 的吸附能力不足。然而，引入 Ni 原子后，Ni-CeO_2 显著提高了对该气体的吸附性能，这意味着金属掺杂成为了一种有效的改性策略方法[16-17]。

Liao 等通过制备 Pt-CeO_2 纳米线，显著提升了 CeO_2 的导电性和对 CO 的灵敏度[18]。Deblina Majuder 等开发的 Au-CeO_2 传感器相较于纯 CeO_2，对 CO 的灵敏度有显著提高，能够检测 1×10^{-6}~3×10^{-6} 摩尔分数范围内的 CO[19]。这些研究表明，金属掺杂能有效改善 CeO_2 的气体吸附性能。尽管已有许多研究探讨了不同金属掺杂对 CeO_2 性能的影响，但关于 Cu-CeO_2 对油中溶解气体的研究尚未见报道。因此，本研究为开发油中溶解气体 C_2H_4 检测技术提供了重要的理论依据，对保障油浸式变压器等电力设备的安全稳定运行具有重要工程应用价值。

本文通过水热法制备了 Cu-CeO_2 气敏材料，并利用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction，XRD)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope，SEM)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy，XPS)等表征技术，证实了 Cu-CeO_2 材料的成功制备。最后，基于搭建的气敏测试平台，测试了 Cu-CeO_2 传感器的温度-响应特性、摩尔分数-响应特性、响应-恢复特性、可重复性及选择性。然后，基于第一性原理计算方法，分析了 Cu 掺杂 CeO_2(Cu-CeO_2)晶面对 C_2H_4 的吸附性能与气敏机理。从吸附能、形变电荷密度(deformation charge density，DCD)、态密度(density of states，DOS)和分态密度(partial density of states，PDOS)等方面研究了这些 C_2H_4 分子是否稳定吸附在 Cu-CeO_2 晶面。本文研究结果为开发检测油中特征气体的低功耗、高灵敏度、快速响应的传感器提供了理论依据和实验支持。

1 传感器研制与材料表征

1.1 气敏材料的制备

实验药品：硝酸铈六水合物($Ce(NO_3)_3\cdot6H_2O$)、氨水(NH_3)、硝酸铜三水合物($Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$)、尿素(CH_4N_2O)、无水柠檬酸($C_6H_8O_7$)、α-松油醇($C_{10}H_{18}O$)、无水乙醇(C_2H_5OH)和去离子水(H_2O)，均来自重庆跃翔化工有限公司(中国重庆)。

本文使用水热法合成本征 CeO_2 气敏材料：先称取 2.45 g 硝酸铈、0.2 g 尿素和 2.25 g 无水柠檬酸，溶解于 30 mL 去离子水中。在持续搅拌下，滴加氨水至混合溶液中，维持 pH 值约 10。然后，在室温条件下继续搅拌混合溶液 2 h。接着，将反应混合溶液转移到 175 ℃特氟龙衬里的高压反应釜中，保持 36 h。反应结束后，取出并收集黄色沉淀，用乙醇和去离子水各洗涤 3 次，以去除杂质。洗涤后的沉淀在 80 ℃下干燥过夜，随后在 600 ℃的空气中退火 6 h，得到 CeO_2 淡黄色粉末。

同理，采用一步水热法合成 Cu 掺杂 CeO_2，在

起始步骤中加入 0.04 g $Cu(NO_3)_2·3H_2O$ 粉末，接着维持样液 pH 值约为 10，然后进行水热反应、离心洗涤、干燥和高温退火，最终得到淡黄色的 3% 质量分数的 Cu-CeO_2 材料。

1.2　传感器制造及气敏平台搭建

首先，取适量 Cu-CeO_2 样品粉末，放入玛瑙研钵中充分研磨，以细化粉末。然后，逐步加入适量松油醇，继续研磨直至形成均匀浆料。其次，使用尖嘴镊子夹住带有金电极(Au)的 Al_2O_3 陶瓷管两端，将陶瓷管浸入浆料中，随后取出。待管上浆料中的松油醇挥发后，再次浸入浆料并重复此操作。最后，去除传感器表面的松油醇，将陶瓷管放入马弗炉中，在 400 ℃下退火 2 h。将退火后的陶瓷管与加热丝焊接在传感器底座上，即得到旁热式气体传感器。如图 1 所示，基于实验室搭建的 CGS-8 气敏测试平台由气源模块、气体传送模块、气敏测试模块和数据处理模块组成。室温下，通过 DGD-III 动态配气系统配制目标摩尔分数气体，以供后续测试使用。自制气敏传感器通过延长线连接到 CGS-8 气敏测试装置的测试通道，并放置传感器探头于 50 mL 圆底玻璃烧瓶中。CGS-8 气敏测试系统通过 RS232 总线与 PC 端相连，利用配套软件实时记录传感器的输出电信号。

响应值(S)是衡量气体传感器性能的重要指标，本文采用电阻变化率来表示传感器的 S。电阻变化率定义为传感器在接触目标气体后电阻的变化量与初始电阻的比值，计算式为：

$$S=\frac{\left|R_{\text{before}}-R_{\text{after}}\right|}{R_{\text{before}}}\times 100\% \tag{1}$$

式中：R_{after} 为传感器在目标气体中的电阻值；R_{before} 为传感器在空气中的起始电阻值。

1.3　气敏材料的表征

表征仪器：X 射线衍射(XRD，来自日本理学公司生产的 Smartlab SE 型号)、扫描电子显微镜(SEM，来自德国蔡司公司生产的 Gemini Sigma 300 型号)、X 光电子能谱分析(XPS，美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 K-Alpha 型号)。

如图 2 所示，Cu-CeO_2 及前驱体本征 CeO_2 样品的特征峰与立方结构的 CeO_2 标准 XRD 图谱(JCPDS No.43-1002)中的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)和(331)晶面的数据相匹配，证实了 CeO_2 基纳米材料的成功合成。此外，本征 CeO_2 的衍射峰形尖锐、无杂峰且衍射图谱线条平滑，这些特征表明

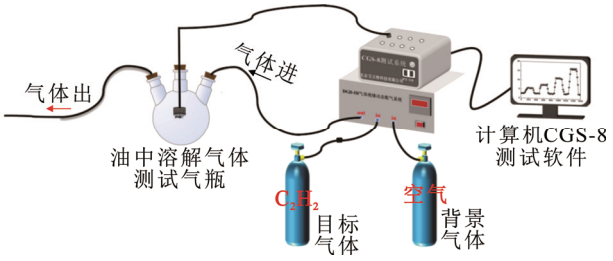


图 1　气敏传感器测试平台

Fig.1　Gas sensor test platform

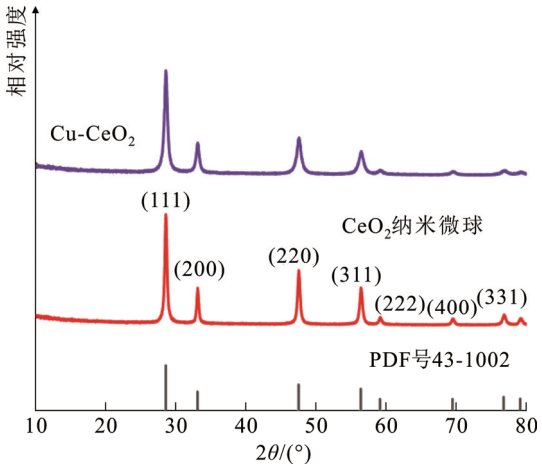
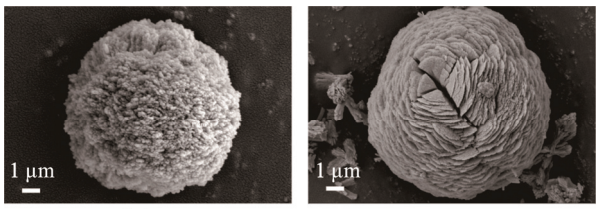


图 2　本征及 Cu-CeO_2 材料 XRD 谱图

Fig.2　Intrinsic and Cu-doped CeO_2 materials XRD spectra

所制备的 CeO_2 晶体纯度较高。在 Cu-CeO_2 的 XRD 图谱中未观察到明显的 CuO 和 Cu_2O 衍射峰，这表明 Cu 原子并未以独立的 CuO 或 Cu_2O 晶体形式存在。一个显著的变化是，随着 Cu 掺杂剂的引入，CeO_2 的(111)衍射峰变宽，其角度增大。这意味着 Ce^{3+}离子被 Cu^{2+}离子取代，Cu 原子以离子形式进入 CeO_2 晶格中，从而证实了 Cu 原子成功掺杂到 CeO_2 晶格。

如图 3(a)所示，本征 CeO_2 呈现典型的纳米颗粒组成球体结构，球体表面由尺寸相对均匀的颗粒堆叠组成，没有其他大尺寸颗粒附着物，这表明所制备的 CeO_2 具有较高的纯度和良好的结晶性。观察图 3(b)可发现，掺杂 Cu 元素使得纳米微球表面发生了翻天覆地的变化，由颗粒堆叠组成的球体结构变成了层状结构组成的球体结构，这不仅显著增大了原始 CeO_2 晶面的比表面积，而且层间形成的多孔结构，为气体吸附提高更多的活性位点，有利于气体分子的解吸附。此外，在 Cu-CeO_2 纳米微球表面未能观察到掺杂的 Cu 纳米颗粒，这可能是由于



(a) 本征CeO_2 (b) Cu-CeO_2

图 3 本征及 Cu-CeO_2 的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of intrinsic and Cu-CeO_2

Cu 原子进入 CeO_2 内部晶格之中。因此，Cu-CeO_2 相比于未掺杂的 CeO_2，可能展现出更好的气敏响应性能。

如图 4(a)所示，Cu-CeO_2 样品由 O、Ce 和 Cu 元素组成，没有检测到其他杂质元素的存在。如图 4(b)所示，展示了 Cu-CeO_2 中 O-1s 轨道的 XPS 精细扫描拟合结果。其中，529.3 eV 的峰对应于晶格氧(O_{latt})，而 531.4 eV 和 532.8 eV 处的特征峰分别归属于吸附氧(O_{ads})和空位氧(O_{OH})，揭示了氧分子在样品表面的不同化学状态。如图 4(c)所示，对 Ce-3d 轨道进行 XPS 精细谱图拟合，从中可以识别出 Ce-$3d_{3/2}$ 和 Ce-$3d_{5/2}$ 轨道，并对扫描的两个轨道通过高斯拟合得到 8 个特征衍射峰。具体来说，Ce-$3d_{3/2}$ 轨道分别位于 916.5 eV(U_3)、907.3 eV(U_2)、903.7 eV(U_1)、898.3 eV(U)，而 Ce-$3d_{5/2}$ 轨道的 V、V_1、V_2、V_3 峰的结合能分别为 882.3、885.5、888.8、898.5 eV。图 4(d)显示了 Cu-$2p_{3/2}$ 和 Cu-$2p_{1/2}$ 轨道的特征峰结合能分别为 943.2 eV 和 930.7 eV，这证实了 Cu 元素已成功掺杂至 CeO_2 晶格中。此外，结合能为 930.7 eV 处的拟合峰与 XPS 标准数据库中 Cu^{2+}的特征峰一致，这表明掺杂体系中 Cu 元素部分以 Cu^{2+}离子的形式存在。

2 气敏特性研究

2.1 气敏性能测试

如图 5 所示，测试了 Cu-CeO_2 在不同工作温度下，对 1×10^{-4} 摩尔分数的 C_2H_4 响应值。在 140~180 ℃温度范围内，Cu-CeO_2 对 C_2H_4 响应值呈现增大趋势。而在 180~260 ℃范围下，测试的响应值则明显下降，最终在高温环境下，Cu-CeO_2 对 C_2H_4 气体响应值趋于平衡状态。因此，可以确定 Cu-CeO_2 对 C_2H_4 气体的最佳工作温度为 180 ℃，且 Cu-CeO_2 气敏材料具有良好的耐高温特性。

本文对 Cu-CeO_2 传感器，在最佳工作温度 180 ℃

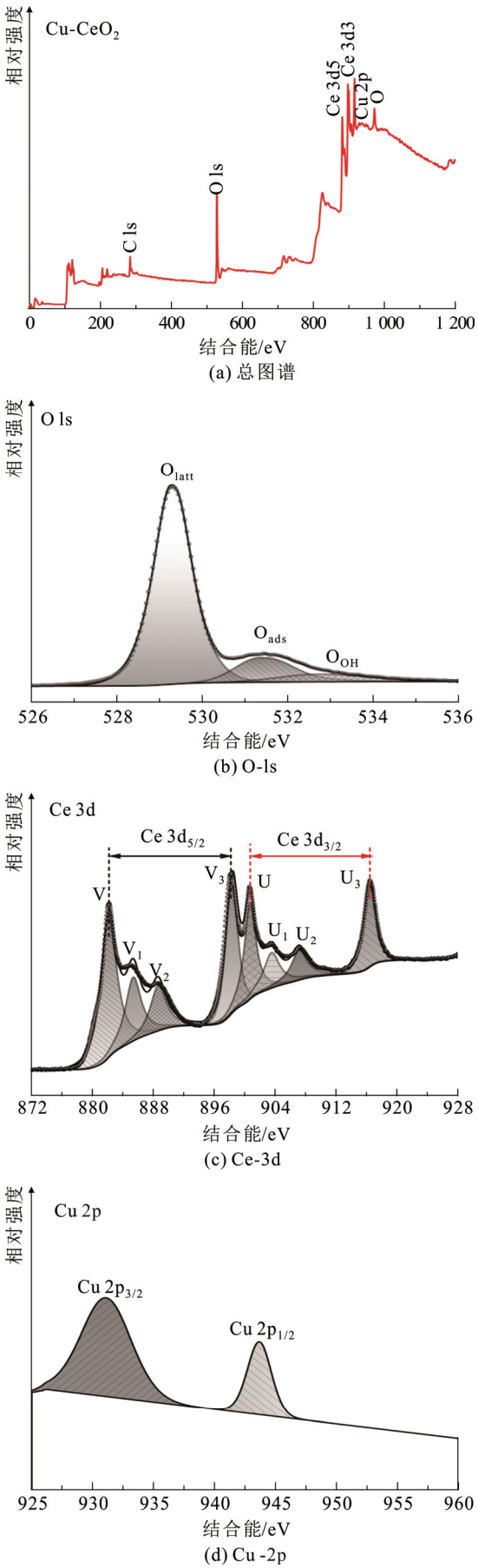


图 4 Cu-CeO_2 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS patterns of Cu-CeO_2

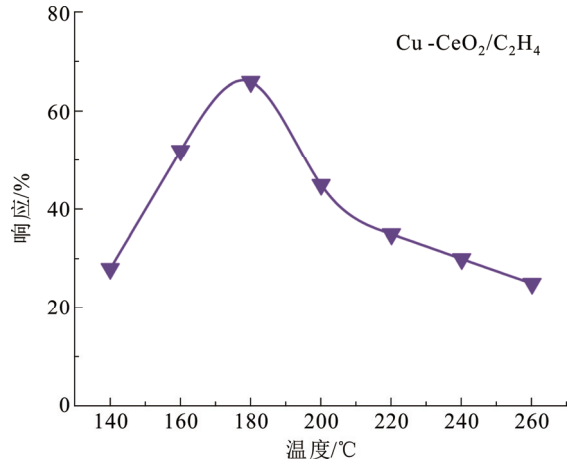


图 5　Cu-CeO_2 对 1×10^{-4} 摩尔分数 C_2H_4 最佳工作温度曲线

Fig.5　Cu-CeO_2 optimum working temperature curve for 1×10^{-4} mole fraction C_2H_4

下进行了 C_2H_4 气体的气敏性能分析，测试 C_2H_4 的摩尔分数范围为 2×10^{-6}~100×10^{-6}。如图 6(a)所示，Cu-CeO_2 对 C_2H_4 气体的摩尔分数-响应特性显示出明显的正相关性，即随着 C_2H_4 气体摩尔分数的增加，传感器的响应值也随之增大。其中，在 25×10^{-6}、100×10^{-6} 的 C_2H_4 气体摩尔分数下，Cu-CeO_2 传感器的响应值分别为 39.2%和 66%，对低摩尔分数 C_2H_4 气体表现出较高的气敏响应。如图 6(b)所示，Cu-CeO_2 传感器对 C_2H_4 气体摩尔分数从 2×10^{-6}~100×10^{-6} 摩尔分数的拟合方程为 $y=21.93+0.8x-0.004x^2$，R^2 为 0.976。从传感器对 C_2H_4 气体摩尔分数的拟合关系来看，Cu-CeO_2 传感器表现出较好的二次拟合效果。在 Cu-CeO_2 传感器不失真情况下，定义传感器对 C_2H_4 响应值为 25%时，反推最低检测极限摩尔分数为 3.91×10^{-7}，能够满足油中溶解气体检测最低极限要求。

此外，为评估 Cu-CeO_2 传感器的检测稳定性，如图 6(c)展示了 Cu-CeO_2 材料对 5×10^{-6} 的 C_2H_4 摩尔分数连续 5 次响应。研究发现，Cu-CeO_2 对 5×10^{-6} 的 C_2H_4 响应波动误差(∇Z)约为 2.26%，这表明所制备的 Cu-CeO_2 传感器具有良好的可重复性。如图 6(d)所示，Cu-CeO_2 传感器对 100×10^{-6} 的 C_2H_4 响应恢复时间分别为 18 s 和 15 s，能实现在 50 s 内完成 C_2H_4 气体响应恢复过程。因此，本文研制的 Cu-CeO_2 传感器为进一步开发低功耗的油中溶解气体 C_2H_4 检测提供了坚实的保障。

2.2　选择性测试

如图 7 所示，测试了 Cu-CeO_2 传感器对不同摩

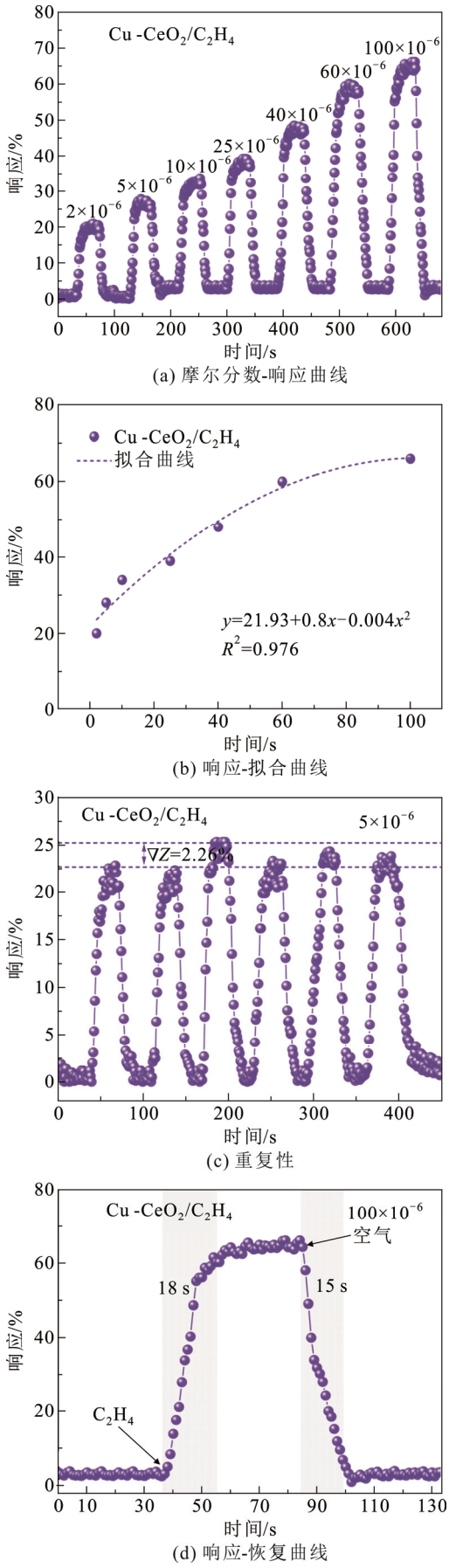


图 6　Cu-CeO_2 对 C_2H_4 的气敏测试结果

Fig.6　The gas sensitivity test results of Cu-CeO_2 on C_2H_4

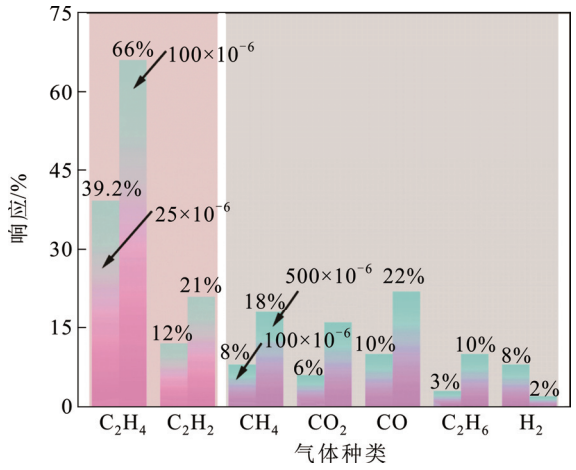


图 7 Cu-CeO_2 传感器对油中特征气体选择性测试

Fig.7 Cu-CeO_2 sensor selectivity test for oil-immersed characteristic gases

尔分数的 CO、C_2H_4、CH_4、CO_2、C_2H_2、C_2H_6 和 H_2 气体响应对比结果。测试结果表明，Cu-CeO_2 传感器对高摩尔分数 C_2H_4 的气敏响应最显著，明显高于 CO、CH_4、CO_2、C_2H_2、C_2H_6 和 H_2 气体响应值，该传感器表现出对这 6 种气体具有强干扰检测能力。此外，在低摩尔分数测试下，Cu-CeO_2 对 2.5×10^{-5} C_2H_4 的响应值为 39.2%，而对 25×10^{6} C_2H_2 和 100×10^{6} 的 CO、CH_4、CO_2、CO、C_2H_6 和 H_2 的响应值均小于 15%，这表明 Cu-CeO_2 传感器对 C_2H_4 具有较好的选择性，适合作为检测油中特征气体 C_2H_4 的气体传感器。

此外，Cu-CeO_2 传感器对 C_2H_4 的气敏性能参数与其他文献报道的传感器进行了对比，具体参数详见表 1。Cu-CeO_2 传感器在保持优异响应值(66%)的同时，在响应/恢复时间(18/15 s)和最佳工作温度(180 ℃)等关键性能指标上较以往报道的传感器均有显著提升。其中，响应/恢复时间较最近文献报道的 223/195 s 缩短至 18/15 s，工作温度降低略微上升。相比于以往报道的文献，Cu-CeO_2 传感器工作温度明显更低，响应恢复时间也明显缩短。因此，本文研制的 Cu-CeO_2 传感器为实现检测变压器油中特征气体 C_2H_4 的高灵敏度、低功耗及快速响应提供了新的解决方案，对电力设备故障诊断具有重要意义。

表 1 Cu-CeO_2 传感器对 C_2H_4 的响应值、响应和恢复时间、工作温度与其他传感器对比[20-23]

Table 1 Response values, response and recovery times, and operating temperatures of Cu-CeO_2 sensors for C_2H_4 compared with other sensors [20-23]

气敏材料	响应值 (R_{after}/R_{before})	响应/恢复时间	工作温度/℃	文献来源
Pd-SnO_2	11.1(1×10^{-4})	1/103s	250	[20]
ZnO	<2 (1×10^{-4})	8/20s	500	[21]
SnO_2	5 (2×10^{-4})	83/50s	350	[22]
Pt-SnO_2	5.5 (5×10^{-6})	223/195s	140	[23]
Cu-CeO_2	66% (1×10^{-4})	18/15s	180	本研究

3 气敏机理分析

3.1 仿真参数设置

Cu-CeO_2 晶体的建模、吸附计算与分析工作是利用 Material Studio(MS2020)软件中的 DMOL³ 计算模块实施的，该模块依托数值局域原子轨道基组执行第一性原理计算[24-26]。选用了广义梯度近似(generalized gradient approximation，GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函来描述电子交换-相关作用[27-28]。同时，为处理核电子，采用 DFT 半核赝势方法(DFT semi-core pseudopts，DSPP)，并结合双数值轨道基组加上轨道极化函数(double-numeric basis with polarization function，DNP)进行了电子赝势的计算。针对范德华力引起的计算误差，使用 DFT-D2 方法进行了校正[29-30]。在进行最优结构计算时，设定能量、最大力、步长和位移的收敛标准分别为 1.0×10^{-5} Ha、2.0×10^{-4} Ha/Å(1 Å=10^{-10} m)、0.3 Å 和 5.0×10^{-3} Å。为构建高精度的 Cu-CeO_2 晶面模型，建立了 3×4×1 的超晶胞模型，并在几何优化和电子结构计算中使用了 Monkhorst-Pack 网格，设置参数为 7×7×1。

本文专注于 CeO_2 晶面上的 Ce 和 O 原子可能的掺杂位点，并通过计算两种掺杂结构的结合能(E_p)，筛选出最稳定的 Cu-CeO_2 掺杂结构[31-32]，其定义式如下：

$$E_p = E_A - E_B - E_C \tag{2}$$

式中：E_A 为 Cu-CeO_2 晶面模型的能量；E_B 为原始 CeO_2 晶面的能量；E_C 为单独金属原子 Cu 原子的能量。

此外，为筛选出能量最低的 Cu-CeO_2 吸附体系，在研究掺杂体系对目标气体吸附性能时，采用多种不同的初始距离和接近方式，将几何优化后的气体分子靠近 Cu-CeO_2 晶面。然后，根据式(3)计算各吸附体系的吸附能(E_{ads})，以确定最稳定的吸附构型。

$$E_{ads} = E_{A+gas} - E_A - E_{gas} \tag{3}$$

式中：E_{gas} 代表单独气体分子能量；E_{A+gas} 代表吸附气体分子后体系总能量。电荷转移 $Q_t=Q_M-Q_N$ 表示

从气体分子转移到 CeO_2 材料上的电荷量。其中，Q_M 和 Q_N 分别表示 Cu-CeO_2 晶面所带电荷量和 Cu-CeO_2 晶面吸附目标气体分子所带电荷量。当 Q_t 为正值时，这表明基底材料作为电子受体，从气体分子中获得了电子[33]。

3.2　晶面模型建立与分析

如图 8(b)所示，Cu 原子与 CeO_2 晶面模型的两个 O 原子形成了化学键，最短 Cu-O 键长为 1.816 Å，结合能为–2.794 eV。如图 8(a)所示，Cu-CeO_2 晶面为不对称的结构，且发生了明显形变，初步推断 Cu 原子成功掺杂到 O 原子上方。另外，Cu-CeO_2 晶面的吸附能为负值，这说明 Cu 原子与 CeO_2 晶面的结合向外界释放能量。此外，在 Cu-CeO_2 的体系中，Cu 原子向 CeO_2 基底材料贡献了 0.258 e，这表明 Cu 原子充当电子给体，向 CeO_2 晶面转移电子，从而提升了 CeO_2 晶面的导电性能。

为了深入研究 Cu-CeO_2 晶面电导率提升的作用，本文计算了掺杂前后的能带结构。在布里渊区路径设置中，选取了高对称点 $K(0, 0, 0)$，$P(0, 0.5, 0)$，和 $Q(0.5, 0, 0)$进行计算。如图 9(a)所示，本征 CeO_2 带隙值为 1.984 eV。掺杂 Cu 原子后，Cu-CeO_2 体系的导带发生了显著下移。如图 9(b)所示，Cu 原子掺杂到 CeO_2 体系后，费米能级附近的价带发生明显下移，同时导带也出现明显下降，最终导致 Cu-CeO_2 体系带隙宽度减小至 1.524 eV。因此，掺杂贵金属 Cu 原子显著降低了本征 CeO_2 的带隙宽度，促进了电子向导带跃迁，提高了电子导电的可能性。

如图 10(a)所示，Cu 原子掺杂导致 CeO_2 晶面的态密度向低能量区域移动，并显著减小了费米能级附近横轴 x 截距，这一现象与带隙结构变化一致，再次证实了掺杂 Cu 有效减小了 CeO_2 晶面带隙。如图 10(b)所示，在分态密度中，Cu-CeO_2 体系表现出明显轨道杂化特征。例如，在–5~1 eV 的能量范围内，Cu-3d、O-2p 轨道之间观察到显著的杂化现象。另外，在–20~–15 eV 的范围内，局部放大图揭示了 Cu-3d 轨道与 O-2s、O-2p 轨道之间的大面积重叠。再次证实了 Cu 原子与 CeO_2 晶面中的 O 原子形成了稳定的化学键，表明 Cu 原子成功掺杂到 CeO_2 晶面。因此，本文成功构建了 Cu-CeO_2 晶面模型，为后续针对油中特征气体吸附建模及计算分析奠定了基础。

3.3　气体吸附分析

如图 11(a)所示，吸附 C_2H_4 分子体系结构中显示出掺杂 Cu 原子直接与 C_2H_4 气体发生作用。其中，

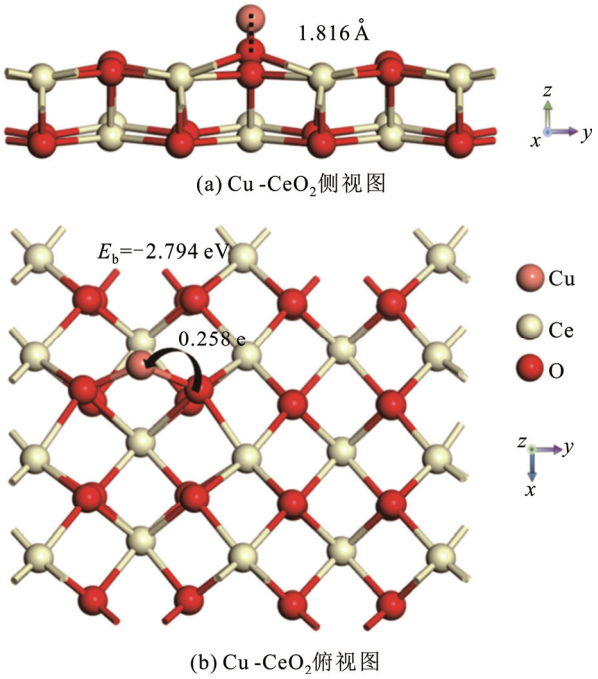


图 8　Cu-CeO_2 晶面最优结构

Fig.8　Optimal structure of Cu-CeO_2 crystal surface

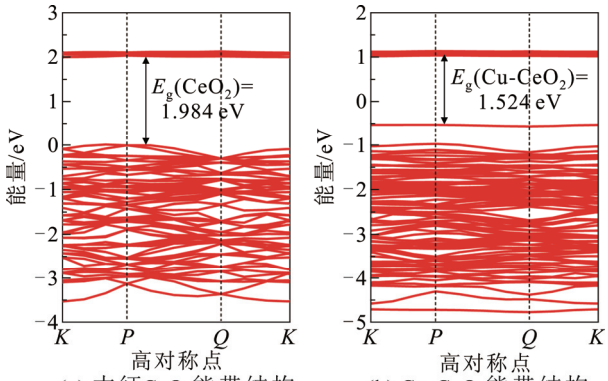


图 9　优化后的本征及 Cu-CeO_2 能带结构

Fig.9　The optimized intrinsic and Cu-CeO_2 band structures

C_2H_4 气体分子的 C 原子被 Cu 原子捕获，同时 O 原子与 Cu 原子形成了化学键。这种吸附行为揭示了 Cu-CeO_2 材料与 C_2H_4 分子间强烈的结合力，促进了化学吸附过程，引起了气体分子结构的形变。气体吸附前后 Cu-CeO_2 晶面发生明显的变化，表明 C_2H_4 气体被 Cu-CeO_2 晶面捕获后，气体分子与晶面之间发生了剧烈化学反应。

如图 11(b)所示，Cu-CeO_2 吸附 C_2H_4 分子后，体系发生了显著电荷转移。吸附体系中深红色和深蓝色区域的面积较大且颜色较深，这表明该体系中的电子活动较明显，再次证实晶面与气体分子间的强化学吸附作用力。如图 11(c)所示，吸附 C_2H_4 分

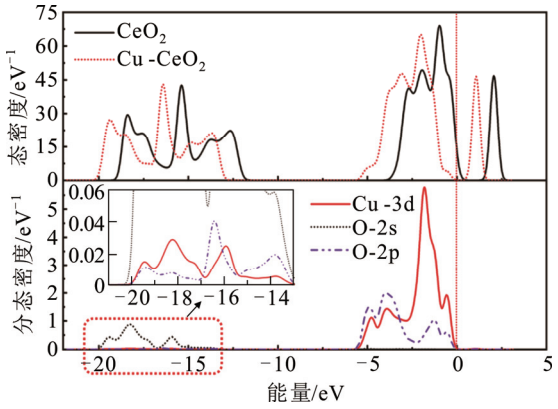


图 10 优化后的 Cu-CeO_2 晶面 DOS 和 PDOS 图谱

Fig.10 The optimized DOS and PDOS patterns of Cu-CeO_2 crystal surface

子后，总态密度曲线略微向高能量移动，这说明吸附 C_2H_4 气体后，体系带隙宽度增大，电导率有所降低，对应电阻型传感器的阻值增大。在–13~–5 eV 范围内，有 3 个新的峰生成分别主要归因于 C_2H_4 分子的 C 原子 2s、2p 和 2p 轨道贡献，这可能是由于 C_2H_4 分子与 Cu-CeO_2 晶面之间发生了剧烈的化学反应。在分态密度中，Cu-3d 轨道与 C-2s、2p 存在相对微弱的杂化现象，说明形成 Cu-C 键不稳定，更有利于 C_2H_4 气体的脱吸附。

表 2 中的吸附参数直观地展示了 Cu-CeO_2 对 7 种油中特征气体的吸附能、电荷转移和吸附距离(adsorptive distance，D)。Cu-CeO_2 对 C_2H_4 气体的吸附能为–1.488 eV，对应较短 Cu-N 键长及强烈电荷转移，表明 Cu-CeO_2 对 C_2H_4 具有较强的吸附能力。然而，对于 CH_4、CO_2、CO、H_2、C_2H_6 和 C_2H_2 气体分子，Cu-CeO_2 则表现出较低的吸附能力。Cu-CeO_2 对这些气体的吸附能绝对值均小于 0.5 eV，且最短吸附距离超过了 Cu 原子与相应原子的共价键半径之和。Cu-CeO_2 对这些气体均表现为物理吸附，未能形成稳定的化学键，与上文的选择性测试结果一致。由此可见，Cu-CeO_2 晶面与 C_2H_4 气体分子之间发生了强化学吸附反应。相比之下，CH_4、CO_2、CO、H_2、C_2H_6 和 C_2H_2 气体与 Cu-CeO_2 晶面之间的相互作用较弱，表现为物理吸附，缺乏显著的电子交互，这表明它们之间的结合主要是由较弱的范德华力主导，不适合这 6 种油中特征气体的检测。通过分析电荷转移(Q_t)数据可以发现，在吸附过程中，还原性气体 C_2H_4 则向基底材料释放电子。Cu 原子与气体分子之间强烈的电子交换行为影响

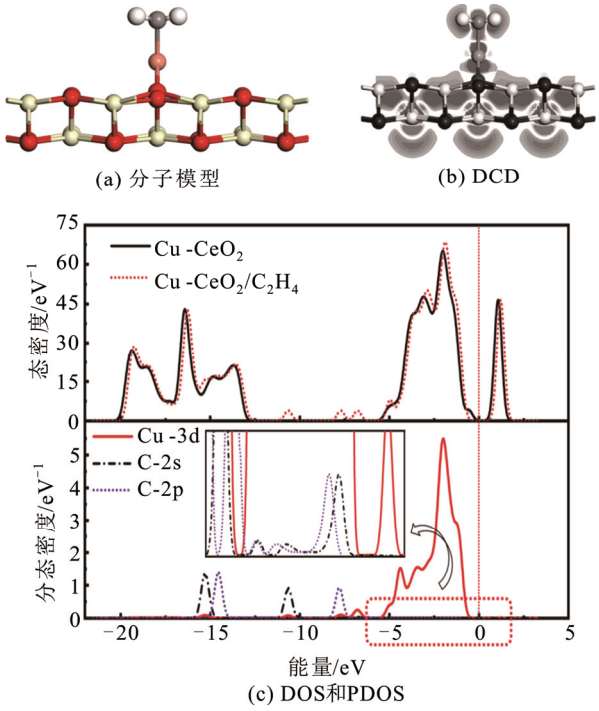


图 11 Cu-CeO_2 晶面吸附 C_2H_4 气体的分子模型、形变电荷密度和态密度图

Fig.11 Molecular modeling, deformation charge density and density of states patterns of C_2H_4 gas adsorbed on Cu-CeO_2 crystal surface

表 2 油中溶解气体吸附在 Cu-CeO_2 晶面上的吸附参数

Table 2 Adsorption parameters of oil dissolved gases adsorbed on the Cu-CeO_2 crystal surface

吸附体系	E_{ads}/eV	Q_t/e	D/Å
C_2H_4	–1.488	0.211	1.991
CH_4	–0.126	0.203	1.816
CO_2	–0.210	–0.002	2.859
CO	–0.114	0.027	1.993
H_2	–0.228	0.002	2.732
C_2H_6	–0.101	0.005	3.012
C_2H_2	–0.435	0.128	2.225

了材料中的载流子浓度，导致材料的电导率发生变化，这说明 Cu-CeO_2 是一种有效的改性策略。

4 结论

基于搭建的气敏平台，本文测试了 Cu-CeO_2 传感器对 C_2H_4 的气敏性能。另外，基于第一性计算原理，构建了 Cu-CeO_2 晶面模型，从几何结构、吸附参数、态密度和形变电荷密度系统研究了 Cu-CeO_2 对油中特征气体的吸附性能，得到以下结论：

1）基于气敏测试结果：Cu-CeO_2 对 C_2H_4 的最

佳工作温度为 180 ℃；对 100×10^{-6} 的 C_2H_4 响应值为 66%，响应-恢复时间为 18/15 s，可重复性误差为 2.26%，且对 10^{-4} 以下的 C_2H_4 具有良好的二次拟合效果，理论检测限为 3.91×10^{-7}，适用于对微量 C_2H_4 气体的检测。此外，Cu-CeO_2 对 10^{-4} C_2H_2 和 5×10^{-4} 摩尔分数的 H_2、CH_4、CO_2 和 CO 气体响应值不超过 25%，能够实现高选择性 C_2H_4 检测。

2）仿真结果表明，Cu-CeO_2 能够有效捕获 C_2H_4 分子，该气体分子与晶面之间存在显著的轨道杂化现象和电子云重叠。Cu-CeO_2 晶面仅对 C_2H_4 分子表现出良好的化学吸附性能，其吸附能为–1.488 eV，而对 CH_4、CO_2、CO、H_2、C_2H_6 和 C_2H_2 分子表现为较弱的物理吸附，这说明 Cu-CeO_2 是一种极具前景的检测油中特征气体 C_2H_4 的气敏候选材料。

3）下一步计划，研制高性能检测 CH_4、CO_2、CO、H_2、C_2H_6 和 C_2H_2 气体传感器，开发用于油中特征气体的高灵敏度、低功耗以及快速响应恢复的传感器阵列。

参考文献　References

[1] 张立静，盛戈皞，倪子瞻，等. 油浸式电力变压器匝间故障早期的电热特性研究[J]. 中国电机工程学报，2023，43(15)：6124-6135.
ZHANG Lijing, SHENG Gehao, NI Zizhan, et al. Study on electro-thermal characteristics of oil-immersed power transformers in early stage of interturn faults[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(15): 6124-6135.

[2] 张冬至，姜传星，殷乃良，等. 纳米修饰石墨烯薄膜传感器的变压器油中乙炔气体敏感特性[J]. 高电压技术，2017，43(11)：3712-3717.
ZHANG Dongzhi, JIANG Chuanxing, YIN Nailiang, et al. Sensing characteristics of acetylene gas in transformer oil of nano-modified graphene-based film sensor[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3712-3717.

[3] 廖瑞金，冯　运，杨丽君，等. 油纸绝缘老化特征产物生成速率研究[J]. 中国电机工程学报，2008，28(10)：142-147.
LIAO Ruijin, FENG Yun, YANG Lijun, et al. Study on generation rate of characteristic products of oil-paper insulation aging[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(10): 142-147.

[4] 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 SnP_3 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, HON Wenjun, ZHOU Qu, et al. Investigation on adsorption and sensing performance of characteristic gas in oil on palladium-doped SnP_3 monolayer based on density functional theory[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(5): 2040-2049.

[5] LUNDGAARD L E, HANSEN W, LINHJELL D, et al. Aging of oil-impregnated paper in power transformers[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2004, 19(1): 230-239.

[6] 周　秀，刘宁波，田　天，等. 油浸式绝缘系统放电故障下气-液两相特征气体变化规律研究[J]. 绝缘材料，2024，57(4)：115-121.
ZHOU Xiu, LIU Ningbo, TIAN Tian, et al. Research on characteristic gas changes law of gas-liquid two-phase in oil-immersed insulation system under discharge faults[J]. Insulating Materials, 2024, 57(4): 115-121.

[7] ZHANG Z, ZHANG C, JIA C, et al. Noble metal (Pd, Pt) doped ZnO: a promising complementary array for DGA in transformer oil based on DFT method[J]. Materials Today Communications, 2004, 38: 107908.

[8] 王海飞，祁　炯，苏镇西，等. 变压器油中溶解气体检测装置检验系统的研究及应用[J]. 智能电网，2015，3(10)：915-921.
WANG Haifei, QI Jiong, SU Zhenxi, et al. Research and application of calibration system for detection devices of dissolved gases in transformer oil[J]. Smart Grid, 2015, 3(10): 915-921.

[9] 任双赞，吴　昊，刘晓立，等. 变压器油中溶解气体在线监测技术研究现状[J]. 电工技术，2020(19)：86-90.
REN Shuangzan, WU Hao, LIN Xiaoli, et al. Research status of on-line monitoring technology for dissolved gas in transformer oil[J]. Journal of Electrotechnology, 2020(19): 86-90.

[10] 汤思蕊，陈伟根，徐苓娜，等. 银掺杂氧化锌基乙炔气体传感器的检测特性研究[J]. 仪器仪表学报，2016，37(1)：15-23.
TANG Sirui, CHEN Weigen, XU Lingna, et al. Study on C_2H_2 detection characteristics of Ag-doped ZnO nanoparticle gas sensor[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2016, 37(1): 15-23.

[11] 王婧璇，周　渠，桂银刚，等. 掺杂硫化钼对油中特征气体 C_2H_2 的吸附性能[J]. 高电压技术，2020，46(6)：1962-1969.
WANG Jingxuan, ZHOU Qu, GUI Yingang, et al. Adsorption properties of the C_2H_2 characteristic gas in oil by doped MoS_2[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(6): 1962-1969.

[12] 唐勇波，桂卫华，彭　涛，等. 基于互信息变量选择的变压器油中溶解气体浓度预测[J]. 仪器仪表学报，2013，34(7)：1492-1498.
TANG Yongbo, GUI Weihua, PENG Tao, et al. Prediction method for dissolved gas concentration in transformer oil based on variable selection of mutual information[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2013, 34(7): 1492-1498.

[13] WANG Z Y, WANG T Q, ZHANG L F, et al. Synthesis of CeO_2 nanoparticles derived by urea condensation for chemical mechanical polishing[J]. Electronic Materials Letters, 2023, 19(6): 580-587.

[14] WANG J Q, LI Z J, ZHANG S, et al. Enhanced NH_3 gas-sensing performance of silica modified CeO_2 nanostructure based sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 255: 862-870.

[15] YANG J J, TAN X Y, QIAN Y, et al. Methanol oxidation on Pt/CeO_2@C-N electrocatalysts prepared by the in-situ carbonization of polyvinylpyrrolidone[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2016, 46(7): 779-789.

[16] AMORESI R A C, DE OLIVEIRA R C, CICHETTO L Jr, et al. Pure and Ni_2O_3-decorated CeO_2 nanoparticles applied as CO gas sensor: experimental and theoretical insights[J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 14014-14025.

[17] LU D T, HUANG L, ZHANG J Q, et al. Density functional theory investigation of pristine and Ni-doped CeO_2 (110) for C_2H_4 detection based on optimized work functions[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(4): 4239-4251.

[18] LIAO L, MAI H X, YUAN Q, et al. Single CeO_2 nanowire gas sensor supported with Pt nanocrystals: gas sensitivity, surface bond states, and chemical mechanism[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(24): 9061-9065.

[19] MAJUMDER D, DATTA A, MITRA M K, et al. Kinetic analysis of low concentration CO detection by Au-loaded cerium oxide sensors[J]. RSC Advances, 2016, 6(95): 92989-92995.

[20] ZHAO Q N, DUAN Z H, YUAN Z, et al. High performance ethylene sensor based on palladium-loaded tin oxide: application in fruit quality detection[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(8): 2045-2049.

[21] WANG L P, JIN Z, LUO T, et al. The detection of ethylene using porous ZnO nanosheets: utility in the determination of fruit ripeness[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(8): 3619-3624.

[22] AHN H, NOH J H, KIM S B, et al. Effect of annealing and argon-to-oxygen ratio on sputtered SnO_2 thin film sensor for ethylene gas detection[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 124(1): 563-568.

[23] WU Qirui, DU Zhenming, ZHAO Chun, et al. Synthesize and characterization of highly sensitive Pt-SnO_2 nanofibers for detecting C_2H_4[J]. Ceramics International, 2025, 51(12): 15781-15791.

[24] 高 新，李志慧，刘宇鹏，等. 改性石墨烯基传感器对 SF_6 分解组分 H_2S 的吸附机理及检测特性研究[J]. 电工技术学报，2023，38(13)：3606-3618.
GAO Xin, LI Zhihui, LIU Yupeng, et al. Study on adsorption mechanism and detection characteristics of modified graphene sensors for SF_6 decomposed component H_2S[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(13): 3606-3618.

[25] ZENG F Q, WU S Y, LEI Z C, et al. SF_6 fault decomposition feature component extraction and triangle fault diagnosis method[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(2): 581-589.

[26] ZHOU Q X, JU W W, SU X Y, et al. Adsorption behavior of SO_2 on vacancy-defected graphene: a DFT study[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 109: 40-45.

[27] LU D T, HUANG L, ZHANG J Q, et al. Pt decorated Janus WSSe monolayer: a gas-sensitive material candidate for SF_6 decomposition gases based on the first-principles[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112388.

[28] CID B J, SANTANA J E, ARELLANO L G, et al. Metal-decorated siligene as work function type sensor for NH_3 detection: a DFT approach[J]. Applied Surface Science, 2023, 610: 155541.

[29] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. The Journal Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104.

[30] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. Journal of Computational Chemistry, 2006, 27(15): 1787-1799.

[31] 陈达畅，唐 炬，张晓星，等. 检测 SF_6 分解特征组分的 MoS_2 纳米片气敏特性与机理研究[J]. 中国电机工程学报，2022，42(22)：8390-8405.
CHEN Dachang, TANG Ju, ZHANG Xiaoxing, et al. Detection of SF_6 decomposition products using MoS_2 nanoflakes: gas sensing properties combined with mechanism study[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(22): 8390-8405.

[32] ZHANG Y Z, SUN X, TAN S, et al. Adsorption characteristic of Rh-doped $MoSe_2$ monolayer towards H_2 and C_2H_2 for DGA in transformer oil based on DFT method[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 930-937.

[33] JIANG T Y, ZHANG W T, ZHANG T, et al. Theoretical study of dissolved gas molecules in transformer oil adsorbed on Ag_n (n=1~3) cluster doped PtO_2 monolayer[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 806: 139977.



卢德滔
2000—，男，硕士生
主要从事电气设备绝缘在线智能监测及故障诊断的研究
E-mail: dtaolu@163.com
LU Detao



周 渠(通信作者)
1983—，男，博士，教授，博导
主要从事电气设备绝缘在线智能监测及故障诊断的研究
E-mail: zhouqu@swu.edu.cn
ZHOU Qu
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期 2025-02-02 在线出版日期 2025-05-12 编辑 卫李静