

微水对 C₄F₇N 气体分解产物生成速率的影响

崔光凯, 徐焱, 王璁, 屠幼萍, 陈庚, 樊若岑, 郑重

(华北电力大学 高电压与电磁兼容北京市重点实验室, 北京 102206)

摘要: 为了探索微水存在条件下全氟异丁腈(C₄F₇N)气体分解产物的生成机制, 本文对微水参与反应时 C₄F₇N 气体的分解过程以及分解后重组的过程进行研究, 基于密度泛函理论和过渡态理论计算得到 C₄F₇N 气体在微水参与反应条件下的热力学参数以及部分特征产物的生成路径和生成速率。结果表明: 在微水参与反应时, C₄F₇N 气体分解所需的活化能低于干燥 C₄F₇N 气体分解所需的能量, 微水的存在使 C₄F₇N 气体更容易分解。C₄F₇N 气体分解产物中 CHF₃ 气体的反应速率常数较大, 化学性质稳定且具有可检性, 可以作为微水存在条件下 C₄F₇N 气体分解的特征产物。

关键词: 全氟异丁腈(C₄F₇N); 微水; 热力学参数; 反应速率常数

Effect of micro-water on generation rate of C₄F₇N gas decomposition products

CUI Guangkai, XU Yan, WANG Cong, TU Youping, CHEN Geng, FAN Ruocen, ZHENG Zhong

(Beijing Key Laboratory of High Voltage & EMC, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: In order to explore the generation mechanism of perfluoroisobutyronitrile (C₄F₇N) gas decomposition products under the presence of micro-water, the decomposition process of C₄F₇N gas and the recombination process after decomposition were investigated when micro-water participated in the reaction. On the basis of density functional theory and transition state theory, the thermodynamic parameters of C₄F₇N gas under micro-water participation reaction conditions, as well as the generation paths and generation rates of some characteristic products, were calculated. The results show that when micro-water participates in the reaction, the activation energy required for the decomposition of C₄F₇N gas is lower than that required for the decomposition of dry C₄F₇N gas. The presence of micro-water makes the C₄F₇N decompose easier. The reaction rate constant of CHF₃ gas is relatively high in the decomposition products of C₄F₇N gas, and its chemical properties are stable and detectable, which can be used as a characteristic product of C₄F₇N gas decomposition under the presence of micro-water.

Key words: perfluoroisobutyronitrile (C₄F₇N); micro-water; thermodynamic parameters; reaction rate constant

0 引言

全氟异丁腈(C₄F₇N)气体是一种具有高绝缘强度的环保气体绝缘介质, 在 0.1 MPa 气压下, 纯 C₄F₇N 气体的绝缘强度为 SF₆ 气体的两倍, 且温室效应潜能值(global warming potential, GWP)仅为 SF₆ 的 1/11, 是目前最具潜力的 SF₆ 替代气体之一^[1-4]。

近年来, 以 C₄F₇N 及其他缓冲气体的混合气体作为绝缘介质的电气设备正在大力研发推广。气体绝缘设备在生产制造过程中因难以做到完全密封, 其内部难免会存在微量水分^[5]。目前, 有关微水对绝缘气体分解特性的影响研究主要集中在 SF₆ 气

体及其设备上^[6-10], 微水的存在会促进 SF₆ 气体的分解, 高含量的水分会导致硫化固体析出, 进而导致设备内部的绝缘强度降低; 微水的存在还会影响基于 SF₆ 气体分解组分的设备内部故障诊断方法的诊断效果, 对气体绝缘设备的运行维护产生影响; 当气体绝缘设备发生局部放电导致绝缘气体分解时, 微水还会与绝缘气体的分解产物发生反应, 生成具有毒性和腐蚀性的物质, 进一步加速绝缘劣化。上述研究为 SF₆ 气体绝缘设备的应用提供了重要理论指导。

针对微水对环保绝缘气体分解特性影响的研究对于环保气体绝缘设备的应用同样具有工程价值。目前, 研究人员主要从模拟试验和仿真计算两

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目(3192038)。

个角度开展微水对环保绝缘气体分解特性的影响研究。模拟试验方面,杨圆等^[11]在不同微水含量条件下对C₄F₇N/CO₂混合气体开展工频击穿和悬浮放电分解试验,研究发现随着微水含量的增大,C₄F₇N/CO₂混合气体的工频击穿电压降低且部分放电分解产物的含量增加。仿真计算方面,张晓星等^[12]利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)以及过渡态理论(transition state theory, TST)仿真模拟了微水存在下三氟碘甲烷(CF₃I)的放电分解过程,研究指出微水的存在会导致CF₃I的放电分解过程更为复杂,且分解产物种类增加,从而影响CF₃I分子本身的动态平衡,导致其绝缘性能降低。然而,有关微水对C₄F₇N环保气体分解特性影响的研究较少,微水对C₄F₇N气体分解的作用机制以及特征产物的生成机制尚不明确。

本研究基于密度泛函理论和过渡态理论探究微水的存在对C₄F₇N气体放电分解过程的影响规律,分析在微水存在条件下C₄F₇N气体的分解路径以及C₄F₇N气体放电分解过程中可能生成的特征产物,研究微水对C₄F₇N气体放电分解产物的影响规律,为进一步研究气体绝缘设备中C₄F₇N及其混合气体的分解过程及分解产物提供数据参考。

1 计算方法

C₄F₇N气体在放电或过热条件下发生分解的过程是一种化学反应。为了探究微水对C₄F₇N气体分解特性的影响机制,可以利用量子化学理论从微观角度对微水存在条件下C₄F₇N气体分子分解过程中的热力学参数进行仿真计算。量子化学是利用量子力学基本原理解决化学问题的方法理论,其主要求解工具为薛定谔(Schrodinger)方程^[13],如式(1)所示。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

式(1)中: \hat{H} 为Hamilton算符,对应于体系的波函数总能量; ψ 为定态波函数; E 为体系总能量。

Schrodinger方程的求解过程极其复杂,目前主流的求解方法为1964年P HOHENBERG和W KOHN以Thomas-Fermi模型为基础提出的密度泛函理论(DFT)方法^[14]。DFT方法具有计算简便以及精度较高等优势,其中决定密度泛函计算精度的是泛函和基组的选择^[15]。相较于普通泛函,B3LYP杂化泛函具有更高的计算精度以及较低的计算成本;

DGDZVP基组适用的元素种类丰富且计算精度满足C₄F₇N气体的计算要求^[16],因此本研究选用B3LYP杂化泛函和DGDZVP基组进行量子化学仿真计算。

量子化学仿真计算使用美国GAUSSIAN公司推出的Gaussian 09W专业量子化学仿真软件。Gaussian 09W软件内涵盖了现阶段可能使用到的所有量子化学计算理论及计算方法,可以为本研究提供所需的计算工具。由于针对C₄F₇N气体分解的研究已较为全面,本研究仅针对有、无微水两种情况下C₄F₇N气体的分解反应过程进行分析。首先采用B3LYP杂化泛函和DGDZVP基组对分子结构进行优化,并对每条反应路径的吉布斯自由能进行计算,再使用过渡态理论(TST)方法进行过渡态结构的搜索,其中TST方法是通过计算搜索化学反应过程中存在的过渡态结构,来解释反应物和生成物之间化学反应的机理^[13]。然后对搜索结果进行频率分析,测试是否只含有1个虚频,并结合内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)法分析获得的过渡态结构,最终求得反应过程中的自由能变化以及活化能。量子化学计算流程如图1所示,计算方法如式(2)所示。

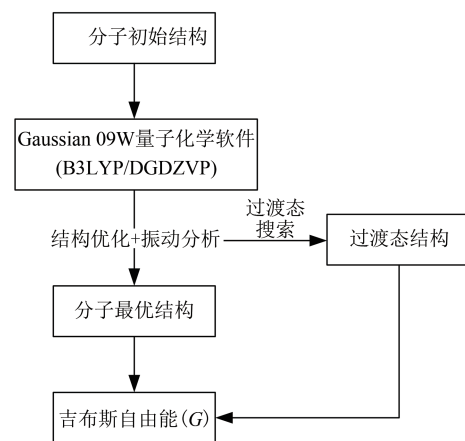


图1 量子化学计算流程

Fig.1 Calculation process of quantum chemistry

$$\Delta G = \sum G_1 - \sum G_0 \quad (2)$$

式(2)中: G_0 为反应物自由能;若 G_1 为生成物自由能时, ΔG 则为反应过程中的自由能变化值,若 G_1 为过渡态自由能时, ΔG 则为反应过程的活化能。

反应速率常数是化学反应快慢的量化表征参数,使用TST方法可以计算各反应的反应速率^[17]。反应速率常数($k_{\text{TST}}(T)$)的计算公式如式(3)所示。

$$k_{\text{TST}}(T) = \sigma \frac{k_{\text{B}}T}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{\Delta n} \exp \left[-\frac{\Delta G^{0,*}(T)}{k_{\text{B}}T} \right] \quad (3)$$

式(3)中： σ 是反应路径简并度； k_{B} 是玻尔兹曼常数； T 是反应体系温度； h 是普朗克常量； R 是理想气体常数； P_0 是标准大气压； $\Delta n=n-1$ ， n 是分子数量； $\Delta G^{0,*}(T)$ 是标准态吉布斯自由能。反应路径简并度(σ)的计算公式如式(4)所示。

$$\sigma = \frac{\sigma(\text{R})n(\text{R})}{\sigma(\text{TS})n(\text{TS})} \quad (4)$$

式(4)中： $\sigma(\text{R})$ 、 $\sigma(\text{TS})$ 分别是反应物和过渡态的转动对称数，可根据优化后的分子结构得到； $n(\text{R})$ 、 $n(\text{TS})$ 分别是反应物和过渡态手性异构体的数量。

2 微水对 C₄F₇N 气体分解的影响

C₄F₇N 气体在放电故障以及高温过热情况下会发生分解生成各种分解产物，根据文献[18]中 C₄F₇N 气体的分解产物生成路径可知，C₂F₄、CF₄、C₃F₈、CF₃CN、CNCN 等分解产物的最终生成数量主要取决于混合气体中 CF₂·、CF₃·、F·、(CF₃)₂CF·、CN· 自由基的含量。而这 5 种自由基均由 C₄F₇N 分子分解产生，因此 C₄F₇N 气体分子的分解过程以及分解率将会影响自由基含量，即影响产物的最终生成量。在 C₄F₇N 气体分解过程中，气体中存在的微水会与 C₄F₇N 气体分子发生反应，生成一系列产物，从而对 C₄F₇N 气体分子的分解过程及分解率产生影响。

在故障条件作用下，C₄F₇N 分子和 H₂O 分子中共价键可能的断裂情况如图 2 所示。考虑到 CN 共价三键的键能较高且不易断裂，本研究不考虑其断裂的情况。

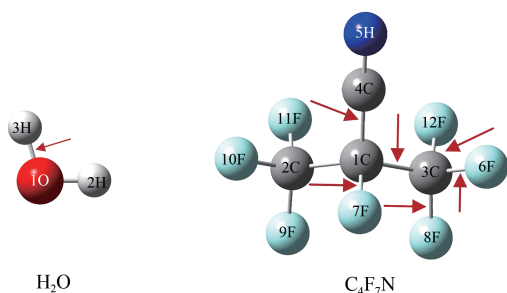


图 2 分子键断裂位置示意图

Fig.2 Schematic diagram of molecular bond breaking positions

从图 2 可以看出，C₄F₇N 分子在初步裂解反应中可以生成 CF₃·、F·、CN·、(CF₃)₂CF· 等自由基，H₂O 分子的共价键断裂后可以得到 H· 和 HO· 自由基。

有、无微水情况下，C₄F₇N 气体的分解过程及反

应过程中的能量变化(298.15 K)如表 1 和图 3 所示，在图 3 中给出了反应物、产物以及过渡态的物质结构，由于 D 和 F 系列的反应过程及计算能量大致相同，图中只给出了 D 系列的反应过程及计算能量。

表 1 反应过程及能量变化(298.15 K)

Table 1 Reaction process and energy changes(298.15 K)

编号	反应路径	自由能/(kJ/mol)	活化能/(kJ/mol)
A1	C ₄ F ₇ N→(CF ₃) ₂ CCN+F·	328.19	—
A2	C ₄ F ₇ N+H·→(CF ₃) ₂ CCN+HF	-183.79	97.93
A3	C ₄ F ₇ N+H·→(CF ₃) ₂ CHCN+F·	-21.00	126.04
B1	C ₄ F ₇ N→CF ₃ CFCN+CF ₃ ·	228.42	—
B2	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CFCN+CF ₃ H	-178.53	149.65
B3	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CFHCN+CF ₃ ·	-112.90	139.15
B4	C ₄ F ₇ N+HO·→CF ₃ CFCN+CF ₃ OH	-173.28	131.28
C1	C ₄ F ₇ N→(CF ₃) ₂ CF·+CN·	383.32	—
C2	C ₄ F ₇ N+H·→C ₃ HF ₇ +CN·	-5.25	133.90
C3	C ₄ F ₇ N+H·→C ₃ F ₇ +HCN	-196.91	217.92
C4	C ₄ F ₇ N+HO·→C ₃ F ₇ OH+CN·	28.88	238.92
D1	C ₄ F ₇ N→CF ₃ CF ₂ CFCN·+F·	438.72	—
D2	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CF ₂ HCFCN+F·	53.30	244.17
D3	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CF ₂ CFCN+HF	-73.25	123.40
E1	C ₄ F ₇ N→CF ₃ CF ₂ CFCN·+F·	441.08	—
E2	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CF ₂ HCFCN+F·	54.09	249.42
E3	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CF ₂ CFCN+HF	-71.15	127.34
F1	C ₄ F ₇ N→CF ₃ CF ₂ CFCN·+F·	438.98	—
F2	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CF ₂ HCFCN+F·	49.62	240.32
F3	C ₄ F ₇ N+H·→CF ₃ CF ₂ CFCN+HF	-72.99	126.02

由计算结果可知，C₄F₇N 分子的初步分解路径 A1、B1、C1、D1 没有过渡态的反应。A1 和 B1 分解路径的自由能相对较小，C1 分解路径的自由能相对较大，因此在外部故障条件下 CN· 自由基相对 CF₃· 和 F· 自由基不易产生。相应地由 CN·、CF₃· 生成的 CF₃CN 气体相对由 CF₃· 和 F· 生成的 CF₄ 气体含量更低，而由两个 CN· 结合生成的 CNCN 产物更不易产生，即相同故障条件下，干燥的 C₄F₇N 气体分解产物的含量从高到低应为 CF₄、CF₃CN、CNCN，与文献[11]的试验结果相符。

在 H· 和 HO· 自由基参与下，C₄F₇N 气体分解过程中虽存在过渡态，但所需的活化能均低于干燥 C₄F₇N 分解所需的能量，且吉布斯自由能由正变负，反应过程由吸热反应转变为放热反应，分解过程的热力学方向和自发性发生了变化，从而使得分解反应更容易进行。因此，微水促进了 C₄F₇N 气体的分

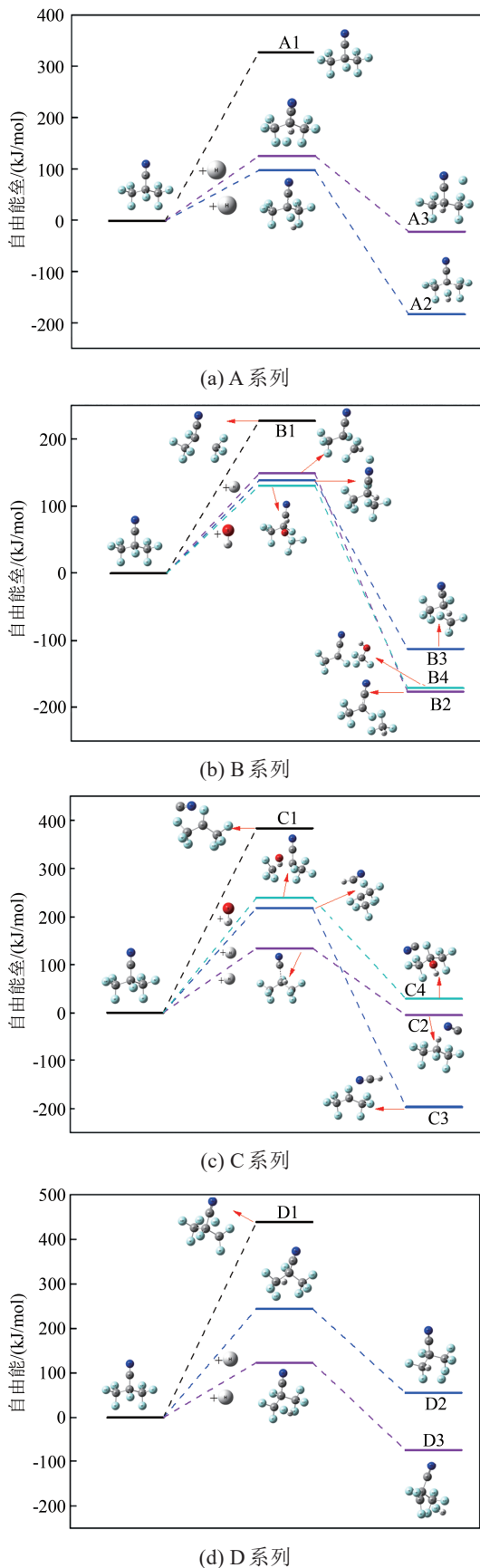


图3 反应过程及能量变化(298.15 K)

Fig.3 Reaction process and energy changes (298.15K)

解过程。随着微水含量的增加,混合气体中H·和HO·自由基的数量增多,C₄F₇N气体的分解率相应升高,从而使得分解产物的生成量与微水含量呈正相关关系。

微水存在条件下,A1、B1、C1、D1、E1、F1反应路径中生成F·、CF₃·、CN·、F·、F·、CF₃CF₂CFCN·自由基所需要的最小能量,分别是无微水条件下的0.38、0.61、0.35、0.56、0.57和0.55倍。可以看出,混合气体中存在微水时,C1路径的反应能量降低最显著,从而促进了含CN基团的分解产物生成。

3 微水存在下 C₄F₇N 气体的特征产物生成分析

C₄F₇N气体在外界故障条件下可以分解生成多种自由基且分解反应过程复杂,C₄F₇N气体分解后主要产生CF₃·、CF₃CNCF·、F·、CN·、(CF₃)₂CF·以及(CF₃)₂CNC·等自由基^[18],为了进一步研究微水存在条件下C₄F₇N气体的分解特性,对C₄F₇N气体分解产生的自由基进行结构分析并给出自由基进行复合反应生成含H元素特征产物的路径。C₄F₇N气体在故障条件下分解产生的自由基与水分子分解产生的H·和HO·自由基互相组合,可以生成HF、HCN、CHF₃以及C₃HF₇等物质,图4为主要含H元素特征产物的生成路径及结构图(298.15 K),表2给出了含H元素特征产物的生成路径及能量变化(298.15 K)。

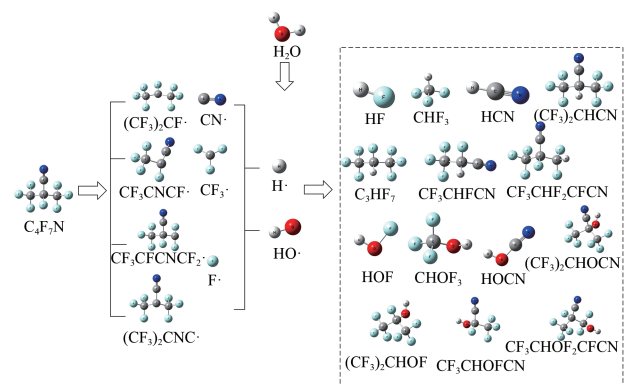


图4 主要含H元素特征产物的生成路径及结构图

Fig.4 Generation pathways and structural diagrams of main characteristic products containing H element

由表2可以看出,在外部故障条件下,C₄F₇N气体分解产生的自由基与微水分解产生的H·和HO·自由基进行复合反应,生成含H元素特征产物的过程均释放热量,这表明H·和HO·自由基的存在可以

表2 含H元素特征产物的反应过程及能量变化(298.15 K)

Tab. 2 Reaction process and energy change of characteristic products containing H element (298.15 K)

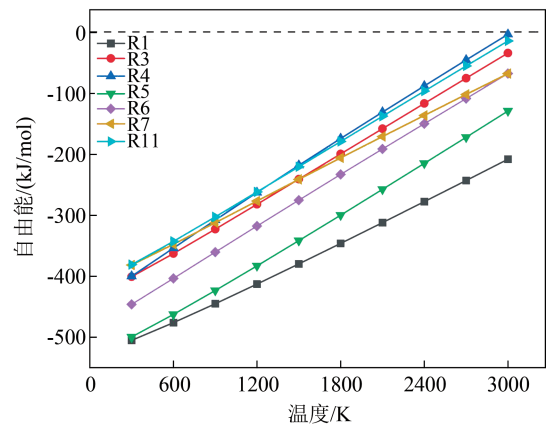
编号	反应路径	自由能/(kJ/mol)
R1	F·+H·→HF	-505.39
R2	HO·+F·→HOF	-161.31
R3	CF ₃ ·+H·→CHF ₃	-403.68
R4	CF ₃ ·+HO·→CHOFCF ₃	-400.23
R5	CN·+H·→HCN	-488.00
R6	CN·+HO·→HOCN	-446.32
R7	(CF ₃) ₂ CF·+H·→C ₃ HF ₇	-383.28
R8	(CF ₃) ₂ CF·+HO·→(CF ₃) ₂ CHOFCF ₃	-346.19
R9	(CF ₃) ₂ CNC·+H·→(CF ₃) ₂ CHCN	-342.25
R10	(CF ₃) ₂ CNC·+HO·→(CF ₃) ₂ CHOFCN	-262.00
R11	CF ₃ CFCNCF ₂ ·+H·→CF ₃ CHF ₂ CFCN	-508.51
R12	CF ₃ CFCNCF ₂ ·+HO·→CF ₃ CHOFC ₂ CFCN	-505.31
R13	CF ₃ CNCF·+H·→CF ₃ CHFCN	-336.24
R14	(CF ₃) ₂ CNC·+HO·→(CF ₃) ₂ CHOFCN	-261.99

阻碍C₄F₇N气体分解后再复原。微水存在条件下C₄F₇N气体分解产物中,氟化氢(HF)、次氟酸(HOF)以及氰化氢(HCN)等都具有腐蚀性和毒性,会降低C₄F₇N设备的绝缘性能。

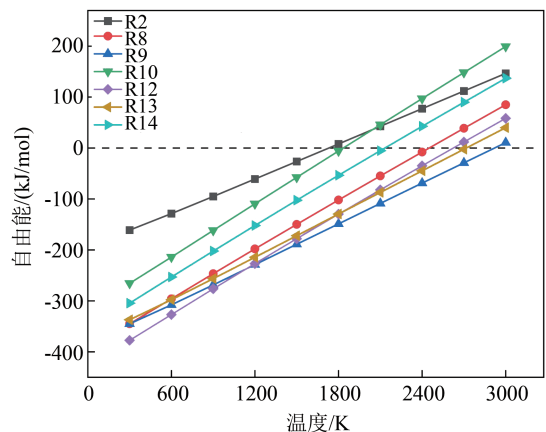
为了进一步研究故障条件下C₄F₇N气体分解并生成含H元素特征产物的特性,计算了300~3 000 K温度范围内R1~R14反应路径复合过程的自由能,并根据式(3)计算出各个反应路径的反应速率常数*k*。图5为各反应路径自由能随温度变化曲线图,表3为各产物生成路径在300、1 500、3 000 K温度下的反应速率常数*k*。

由于各反应路径的反应速率常数在不同温度下的差值较大,为方便比较各反应路径反应的快慢,计算了反应速率常数的ln*k*值^[17],图6为反应速率常数的ln*k*值随温度的变化曲线。

由于微水存在条件下H·和HO·自由基的数量较少,H·和HO·自由基与C₄F₇N气体一次分解产生的自由基复合反应在理论上不会存在竞争关系,但是H·和HO·自由基会与更易发生反应的碳氟自由基进行复合。由表3和图6可知,生成HF、HCN、CHF₃以及C₃HF₇等产物的复合反应速率较大,且在高温下仍为放热反应,这些产物理论上更易形成。但是HF和HCN的化学性质极不稳定^[19],不易被检测,而CF₃CHF₂CFCN和CF₃CHOFC₂CFCN物质的检测手段较为困难,以上物质不能作为判别C₄F₇N气体分解是否涉及微水的特征产物。三氟甲烷



(a) R1、R3、R4、R5、R6、R7和R11反应路径



(b) R2、R8、R9、R10、R12、R13和R14反应路径

图5 含氢元素特征产物的自由能随温度变化图

Fig.5 The variation of free energy of characteristic products containing H element with temperature

表3 不同温度下各反应路径的反应速率常数*k*

Table 3 Reaction rate constants *k* of each reaction pathway under different temperature

编号	L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹		
	300 K	1 500 K	3 000 K
R1	1.439×10 ¹⁰²	6.543×10 ²⁸	6.504×10 ⁸³
R2	1.753×10 ⁴²	3.260×10 ¹⁶	4.388×10 ¹³
R3	9.310×10 ⁸³	9.307×10 ²³	6.008×10 ¹⁶
R4	6.799×10 ⁸³	1.518×10 ²³	1.757×10 ¹⁶
R5	1.460×10 ¹⁰¹	3.051×10 ²⁷	2.722×10 ¹⁸
R6	7.213×10 ⁹¹	1.475×10 ²⁵	2.323×10 ¹⁷
R7	4.177×10 ⁸⁰	9.619×10 ²³	2.330×10 ¹⁷
R8	1.846×10 ⁷⁴	6.415×10 ²⁰	5.167×10 ¹⁴
R9	1.835×10 ⁷⁴	1.476×10 ²²	1.017×10 ¹⁶
R10	2.654×10 ⁶⁰	3.972×10 ¹⁷	5.300×10 ¹²
R11	3.250×10 ⁸⁰	1.817×10 ²³	2.718×10 ¹⁶
R12	8.311×10 ⁷⁹	6.143×10 ²¹	1.507×10 ¹⁵
R13	8.028×10 ⁷²	3.816×10 ²¹	3.149×10 ¹⁵
R14	1.608×10 ⁶⁷	1.448×10 ¹⁹	6.422×10 ¹³

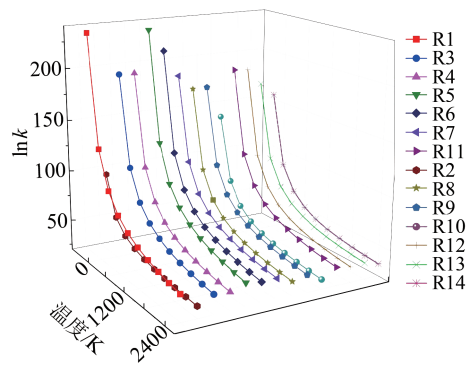


图6 反应速率 $\ln k$ 随温度变化曲线

Fig.6 Reaction rate $\ln k$ varies with temperature

(CHF_3)的熔点为 -160°C ,沸点为 84°C ,常温常压下是无色、无味气体,不易燃且化学性质稳定,具有良好的介电特性以及较高的热稳定性,可以通过氦离子化脉冲放电检测器气相色谱仪(gas chromatography-pulsed discharge helium ionization detector, GC-PDHID)进行定量检测^[11,20]。路径R3给出298.15 K温度下 $\text{CF}_3\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 自由基复合反应生成 CHF_3 气体的自由能为 -403.68 kJ/mol ,且在不同温度下该复合反应的反应速率常数 k 大于大多数含H元素特征产物的复合反应。文献[12]通过试验研究了微水存在条件下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ 混合气体的悬浮放电分解特性,指出低微水含量(小于 $321\ \mu\text{L/L}$)下 CHF_3 气体基本不产生,随着微水含量的增加, CHF_3 气体的生成量呈线性增长趋势,表明 CHF_3 可以作为微水存在条件下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体分解的特征产物。

4 结论

本文研究了微水存在条件下环保型 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体的分解过程,基于密度泛函理论和过渡态理论计算得到了 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 分子在水分子参与分解反应时的热力学参数以及部分特征产物的生成路径、能量变化、反应速率常数,主要得到以下结论:

(1)微水会加速 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体分解,在外部故障条件下,微水分解产生的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 自由基参与 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体的分解,使 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体分解所需的活化能降低,部分反应路径的自由能由正变负,反应过程由吸热反应转变为放热反应,分解过程的热力学方向和自发性发生了变化,从而使得 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体的分解反应更容易进行。

(2)微水含量越高, $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体的分解率越高,微水存在条件下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体分解生成 $\text{CF}_3\cdot$ 、 $\text{F}\cdot$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}\cdot$ 、 $\text{CN}\cdot$ 等自由基所需要的能量变少,是无

微水条件下的0.3~0.6倍。

(3)微水条件下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体一次分解产生的自由基与 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 自由基的复合反应为放热反应,复合生成的部分产物具有腐蚀性和毒性,会降低设备绝缘性能,破坏 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体的动态平衡。生成 CHF_3 气体的复合反应速率常数 k 高于大多数含H元素特征产物的复合反应,且 CHF_3 化学性质稳定,具有可检性,可以作为微水存在条件下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体分解的特征产物。

参考文献 References

- [1] 高克利,颜湘莲,刘焱,等.环保气体绝缘管道技术研究进展[J].电工技术学报,2020,35(1):3-20.
GAO Keli, YAN Xianglian, LIU Yan, et al. Progress of technology for environment-friendly gas insulated transmission line[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(1): 3-20.
- [2] 曾炼,黄青丹,王勇,等. $\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}/\text{CO}_2$ 混合气体在极不均匀场下的局部放电特性[J].绝缘材料,2020,53(7):62-67.
ZENG Lian, HUANG Qingdan, WANG Yong, et al. Partial discharge characteristics of $\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}/\text{CO}_2$ gas mixture in extremely uneven field[J]. Insulating Materials, 2020, 53(7): 62-67.
- [3] YANG Yuan, GAO Keli, DING Lijian, et al. Review of the decomposition characteristics of eco-friendly insulation gas[J]. High Voltage, 2021, 6(5): 733-749.
- [4] 肖登明.环保型绝缘气体的发展前景[J].高电压技术,2016,42(4):1035-1046.
XIAO Dengming. Development prospect of gas insulation based on environmental protection[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(4): 1035-1046.
- [5] 王晋根,黄弘. SF_6 电器中微水过量的危害及采标建议[J].高电压技术,2002,28(5):49-54.
WANG Jingen, HUANG Hong. The harmfulness of micro-content of water in SF_6 equipment[J]. High Voltage Engineering, 2002, 28(5): 49-54.
- [6] 张晓星,姚尧,唐炬,等. SF_6 放电分解气体组分分析的现状和发展[J].高电压技术,2008,34(4):664-669,747.
ZHANG Xiaoxing, YAO Yao, TANG Ju, et al. Actuality and perspective of proximate analysis of SF_6 decomposed products under partial discharge[J]. High Voltage Engineering, 2008, 34(4): 664-669, 747.
- [7] 蒋庆明,张艳妹,王明祥,等. SF_6 分解组分的气体传感器检测方法综述[J].绝缘材料,2024,57(3):1-14.
JIANG Qingming, ZHANG Yanmei, WANG Mingxiang, et al. Review of gas sensor detection methods for SF_6 decomposition components[J]. Insulating Materials, 2024, 57(3): 1-14.
- [8] 李子全,吴司颖,董曼玲,等. SF_6 气体绝缘设备局部放电分解特征组分三角形诊断法[J].绝缘材料,2022,55(11):86-92.
LI Yuquan, WU Siying, DONG Manling, et al. Research on insulation fault diagnosis method of SF_6 equipment based on decomposed components analysis[J]. Insulating Materials, 2022, 55(11):

- 86-92.
- [9] 唐炬,梁鑫,姚强,等.微水微氧对PD下SF₆分解特征组分比值的影响规律[J].中国电机工程学报,2012,32(31):78-84,221.
TANG Ju, LIANG Xin, YAO Qiang, et al. Influence of oxygen and moisture on feature concentration ratios of SF₆ decomposition products under partial discharge[J]. Proceedings of the CSEE, 2012,32(31):78-84,221.
- [10] 钟建英,王强,林萃,等.SF₆在微水微氧下放电分解机理的研究[J].高压电器,2020,56(5):1-7.
ZHONG Jianying, WANG Qiang, LIN Shen, et al. Study on discharge decomposition mechanism of SF₆ under micro-water and micro-oxygen[J]. High Voltage Apparatus,2020,56(5):1-7.
- [11] 杨圆,高克利,丁立健,等.微水对环保型C₄F₇N/CO₂混合气体绝缘和分解特性的影响规律[J].电网技术,2022,46(6):2402-2410.
YANG Yuan, GAO Keli, DING Lijian, et al. Influence law of micro-water on insulation and decomposition characteristics of eco-friendly C₄F₇N/CO₂ gas mixture[J]. Power System Technology,2022,46(6):2402-2410.
- [12] 张晓星,戴琦伟,韩晔飞,等.CF₃I在微水条件下的放电分解组分研究[J].高电压技术,2016,42(1):172-178.
ZHANG Xiaoxing, DAI Qiwei, HAN Yefei, et al. Investigation towards the influence of trace water on CF₃I decomposition components under discharge[J]. High Voltage Engineering,2016, 42(1):172-178.
- [13] 徐昕,王南钦,吕鑫,等.量子化学的研究现状、发展趋势与展望[J].化学进展,1996,8(1):30-42.
XU Xin, WANG Nanqin, LÜ Xin, et al. Present situation, progress and prospects of quantum chemistry[J]. Progress in Chemistry,1996,8(1):30-42.
- [14] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review,1964,136(3):B864.
- [15] 李亚莎,陈凯,孙林翔,等.基于密度泛函理论的变压器绝缘油电老化机理研究[J].绝缘材料,2020,53(8):68-74.
LI Yasha, CHEN Kai, SUN Linxiang, et al. Electrical ageing mechanism of transformer insulating oil based on density functional theory[J]. Insulating Materials,2020,53(8):68-74.
- [16] LI Y, ZHANG X X, XIAO S, et al. Decomposition properties of the C₄F₇N/N₂ gas mixture: an environmentally friendly gas to replace SF₆[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018,57(14):5173-5182.
- [17] FU Y, YANG A, WANG X, et al. Theoretical study of the decomposition mechanism of C₄F₇N[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2019,52(24):245203.
- [18] 赵明月,韩冬,荣文奇,等.电晕放电下全氟异丁腈(C₄F₇N)与空气混合气体的分解产物规律及其形成原因分析[J].高电压技术,2018,44(10):76-84.
ZHAO Mingyue, HAN Dong, RONG Wenqi, et al. Analysis of decomposition by-products and its formation mechanism of C₄F₇N/Air mixed gases under AC corona discharge[J]. High Voltage Engineering,2018,44(10):76-84.
- [19] 李梦龙.化学数据速查手册[M].北京:化学工业出版社,2003:195-334.
LI Menglong. Quick reference manual for chemical data[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003:195-334.
- [20] 黄建彬.工业气体手册[M].北京:化学工业出版社,2002:195-334
HUANG Jianbin. Industrial gas handbook[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2002:195-334.

收稿日期:2024-05-13;修回日期:2024-06-18。

作者简介:

崔光凯(2000—),男(汉族),山东济宁人,硕士生,主要从事高电压试验技术和气体放电方面的研究工作;

通信作者:王璉(1980—),男(汉族),江西赣州人,高级工程师,博士,主要从事电气设备外绝缘、气体放电以及电气设备故障诊断的研究工作。