

# O<sub>2</sub>和温度对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体热分解影响机理研究

叶凡超<sup>1</sup>, 湛 昇<sup>1</sup>, 田双双<sup>1</sup>, 李 祎<sup>2</sup>, 肖 淞<sup>2</sup>, 张晓星<sup>1</sup>

(1. 湖北工业大学 新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心, 湖北 武汉 430068;

2. 武汉大学 电气与自动化学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体是目前具有潜力的可替代 SF<sub>6</sub> 的环保型气体绝缘介质之一。目前针对外加缓冲气体 O<sub>2</sub> 及其含量变化对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 分解特性的影响机理研究较少。本文基于反应分子动力学(ReaxFF-MD)方法,通过构建 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体反应体系模型,开展了不同 O<sub>2</sub> 含量和温度下 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体的热分解过程模拟,分析了其主要反应路径、产物组成及生成速率等。结果表明: C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体热分解主要生成 CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、CF、F、CN 和 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 等粒子,其中 CF<sub>2</sub> 和 CN 的生成量最高,其次是 CF<sub>3</sub> 和 F。尽管 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体中加入 O<sub>2</sub> 会使 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 的初始分解时间缩短,但是可以有效减少 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 的分解量和大部分粒子的生成量,尤其在 O<sub>2</sub> 体积分数为 6% 时 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 分解量最少。当 O<sub>2</sub> 体积分数为 0%~4% 时,反应体系中主要分解反应的反应速率减小,而当 O<sub>2</sub> 体积分数大于 8% 时,反应速率增大。当模拟温度高于 2 600 K 时, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 的初始分解时间显著缩短,分解粒子的生成速率加快。研究结论为 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 的应用配比优化及其设备运维诊断提供了理论基础。

**关键词:** C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体; 反应分子动力学; 热分解机理; 混合气体配比

## Influence mechanism of O<sub>2</sub> and temperature on thermal decomposition of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> gas mixture

YE Fanchao<sup>1</sup>, ZHAN Ao<sup>1</sup>, TIAN Shuangshuang<sup>1</sup>, LI Yi<sup>2</sup>, XIAO Song<sup>2</sup>, ZHANG Xiaoxing<sup>1</sup>

(1. Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture is one of the promising environmentally friendly gas insulation medium to replace SF<sub>6</sub> currently. At present, there is relatively little research on the influence mechanism of the additional buffer gas O<sub>2</sub> and its content variation on the decomposition characteristics of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. In this paper, on the basis of reactive molecular dynamics (ReaxFF-MD) method, a reaction system model of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture was constructed to simulate the thermal decomposition process of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N gas mixture at different O<sub>2</sub> content and temperature, and the main reaction pathways, product composition and generation rate were analyzed. The results show that the C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture mainly generates CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CF, F, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, and CN after thermal decomposition, among them, the generation amount of CF<sub>2</sub> and CF is the highest, followed by CF<sub>3</sub> and F. Although the addition of O<sub>2</sub> to C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> gas mixture will decrease the initial decomposition time of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N, it can effectively reduce the decomposition amount of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N and the generation amount of most particles. Especially when the volume fraction of O<sub>2</sub> is 6%, the decomposition amount of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N is the least. When the volume fraction of O<sub>2</sub> is 0%~4%, the reaction rate of the main decomposition reaction in the reaction system decreases, while the reaction rate increases when the volume fraction of O<sub>2</sub> is greater than 8%. When the simulation temperature is higher than 2 600 K, the initial decomposition time of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N is significantly shortened and the generation rate of decomposed particles is accelerated. The research conclusions provide a theoretical basis for the application ratio optimization of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and the operation maintenance and diagnosis of its equipment.

**Key words:** C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture; reaction molecular dynamics; thermal decomposition mechanism; gas mixture ratios

## 0 引言

近年来, SF<sub>6</sub> 因其优异的性能被广泛应用于各类气体绝缘电气设备中<sup>[1-3]</sup>。然而, SF<sub>6</sub> 的全球增温潜

势(global warming potential, GWP)是 CO<sub>2</sub>的 23 500 倍,大气寿命为 3 200 年,是一种温室效应极强的气体绝缘介质,《京都议定书》将 SF<sub>6</sub>列为全球范围内限制使用的 6 种温室气体之一<sup>[4-5]</sup>。因此,急需寻找一种环保型气体绝缘介质来替代 SF<sub>6</sub>。C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 的绝缘强度是 SF<sub>6</sub>的 2 倍,其 GWP 值为 2 090,臭氧消耗潜势(ODP)为零,由 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 与 CO<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub>组成的三元混合气体因其优异的性能被认为是具有应用潜力的环保绝缘气体之一<sup>[6-9]</sup>。

目前关于 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体绝缘、灭弧和分解特性的试验研究取得了一些成果。文献[8]对填充 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体的 40.5 kV 瓷柱式断路器开展短路电流开断试验,发现提高 O<sub>2</sub>含量可以将混合气体的开断性能提高 10%。文献[10-15]在不同 O<sub>2</sub>含量、气压和电场形式下对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体的绝缘性能开展实验研究,分析了不同因素对混合气体击穿电压和局部放电起始电压(partial discharge inception voltage, PDIV)的影响规律,发现一定含量 O<sub>2</sub>的加入可以有效提升 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的绝缘性能。文献[15]对悬浮放电下 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体的分解特性进行了研究,发现体积分数为 4% 的 O<sub>2</sub>对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 分解的抑制效果最为明显。文献[10]对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体的局部过热分解特性进行试验研究,发现在 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体中加入体积分数为 2% 的 O<sub>2</sub>后,其分解产物中除了 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>外其余产物体积分数均有不同程度的下降。文献[16]也针对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体在局部放电作用下的气体和固体副产物生成特性进行研究,发现加入体积分数为 2%~4% 的 O<sub>2</sub>可显著抑制大部分副产物的生成。

上述宏观试验研究表明,一定含量 O<sub>2</sub>的加入可以有效提升 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的绝缘性能、灭弧性能和化学稳定性。O<sub>2</sub>对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>分解特性的影响本质上是由于 O<sub>2</sub>含量变化及其他影响因素作用下 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>发生分解的微观化学过程存在较大差异,而试验研究无法揭示其微观化学反应过程。文献[17]通过计算不同反应路径的热力学参数,从微观角度揭示了 O 原子对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 分解过程的影响机理,对于由复杂结构分子构成的较大反应体系,适合采用分子动力学方法来计算其化学反应过程。文献[18-19]基于反应分子动力学(reactive force-field molecular dynamics, ReaxFF-MD)和量子

化学相结合的方法研究了 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体分解粒子的分布规律,但是并未考虑 O<sub>2</sub>作为缓冲气体加入后对整个反应体系分解过程的影响。

本研究通过构建 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体热分解模型开展 ReaxFF-MD 模拟,获取不同 O<sub>2</sub>含量和温度下混合气体热分解粒子的组成、分布及生成速率规律;基于密度泛函理论和过渡态理论计算获取 O<sub>2</sub>参与反应条件下 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体分解过程的热力学参数,进一步揭示缓冲气体 O<sub>2</sub>参与反应条件下 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 的分解机理及产物的生成机理。

## 1 模拟方法及体系构建

### 1.1 反应分子动力学方法

通过反应力场可在键级(BO)的基础上将反应体系中原子间的相互作用表示为键级的函数,即将分子内部各部分相互作用能量用键级的形式来表达。体系的能量表达式如(1)所示<sup>[20]</sup>。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdwaals}} + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{specific}} \quad (1)$$

式(1)中: $E_{\text{system}}$ 为系统总能量; $E_{\text{bond}}$ 为原子间的键能项; $E_{\text{angle}}$ 和  $E_{\text{torsion}}$ 分别表示三键修正能量项和四体能量作用项; $E_{\text{over}}$ 为过配位能量校正项; $E_{\text{vdwaals}}$ 和  $E_{\text{coulomb}}$ 分别为范德华作用项和库伦作用项,可以描述相互作用中的静电力作用和色散作用,为非键作用项; $E_{\text{specific}}$ 通常用于描述特定系统的能量项。

### 1.2 反应体系模型的构建

本文构建了 1 个尺寸为 260 Å×260 Å×260 Å 的立方体周期性反应体系,整个反应体系包含 500 个分子,内部含有 75 个 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 分子(体积分数为 15%),通过改变 O<sub>2</sub>含量(体积分数为 0%、2%、4%、6%、8%、10%,对应的粒子数分别为 0、10、20、30、40、50)和模拟温度(2 000、2 200、2 400、2 600、2 800、3 000 K)开展 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体在不同 O<sub>2</sub>含量和温度下的 ReaxFF-MD 模拟。

首先,基于微正则(NVE)系综(原子数目、反应体系大小和能量为定值)在 20 K 温度下对体系进行 10 ps 的几何优化(密闭系统,与外界没有热量交换),建立更为合理的反应初始结构;随后,基于正则(NVT)系综(原子数目、反应体系大小和温度为定值)在 1 000 K 温度下对体系开展 10 ps 的平衡计算;最后,在不同 O<sub>2</sub>含量(体积分数为 0%~10%)和 2 000~3 000 K 温度区间内开展 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体体系的 ReaxFF-MD 模拟,模拟总时长为 500

ps, 采样步长为 0.25 fs。模拟采用 NVT 系综, 控温程序选择 Berendsen 控温。本研究所有的 ReaxFF-MD 模拟都在基于跨尺度计算化学平台 AMS (amsterdam modeling suite) 中的 Reax-FF 模块进行, 力场文件在 J E MUELLER 等开发的 NiCH.ff 基础上结合  $C_4F_7N$  分子的性质使用蒙特卡洛方法进行优化<sup>[21]</sup>。

## 2 仿真结果

### 2.1 $O_2$ 含量对 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 热分解粒子演化特性的影响机理

本文选取的模拟温度为 2 000~3 000 K, 为了使模拟体系内的化学反应充分进行, 选取中间段的温度 2 600 K 开展不同  $O_2$  含量对  $C_4F_7N/CO_2/O_2$  热分解粒子影响的动力学分析。图 1 为 2 600 K 模拟温度下不同  $O_2$  含量的  $C_4F_7N/CO_2/O_2$  反应体系中  $C_4F_7N$  粒子数随模拟时间的变化情况。在反应过程中, 实际的模拟温度与设定温度之间会存在一定波动, 且模拟参数设置中的采样时间间隔较短, 从而导致  $C_4F_7N$  的分解曲线和分解粒子的生成曲线存在波动现象, 但是这种波动现象对粒子分布规律的定性分析不会产生较大影响。

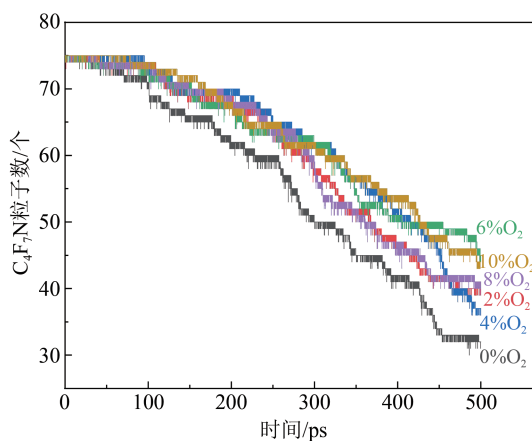


图1 不同  $O_2$  含量下  $C_4F_7N$  粒子数随模拟时间的变化  
Fig.1 Variation of  $C_4F_7N$  particle number with simulation time under different  $O_2$  contents

从图 1 可以看出, 随着模拟时间的增加, 不同  $O_2$  含量下  $C_4F_7N$  的分解量逐渐增加, 反应体系中  $C_4F_7N$  的粒子数减少。当模拟时间大于 250 ps 时,  $C_4F_7N$  的分解速率(粒子数随时间变化的曲线斜率)增大, 特别是在不含  $O_2$  条件下表现得更为明显。

图 2 为反应结束时体系中  $C_4F_7N$  分解量随  $O_2$  含量的变化。从图 2 可以看出,  $O_2$  加入后  $C_4F_7N$  分解

量明显减少, 并随  $O_2$  含量的增加整体上呈下降趋势, 其中 6%  $O_2$  条件下  $C_4F_7N$  的分解量最少, 仅分解 30 个  $C_4F_7N$  分子, 相比于  $O_2$  加入前的分解 43 个  $C_4F_7N$  分子, 其分解量减少了 30.2%, 说明一定含量  $O_2$  的加入可以有效抑制  $C_4F_7N$  的分解。

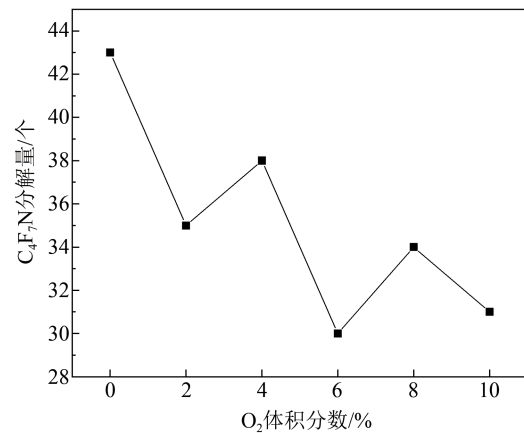
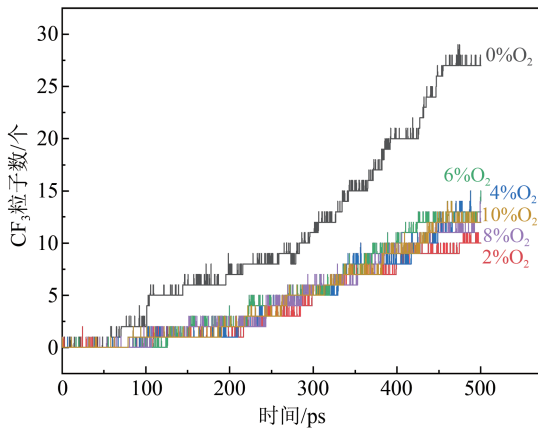


图2 不同  $O_2$  含量下  $C_4F_7N$  的分解量  
Fig.2 The decomposition amount of  $C_4F_7N$  under different  $O_2$  contents

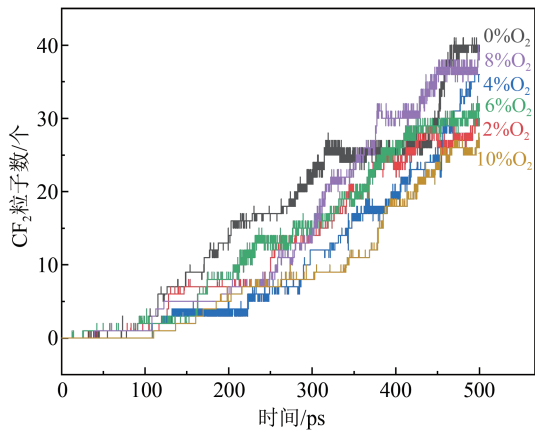
在  $C_4F_7N/CO_2$  体系中加入 2%  $O_2$  时,  $C_4F_7N$  在模拟时间为 0.75 ps 时开始分解生成  $CF_3CF_2$  和  $CF_2CN$ , 在 1.1 ps 时分解生成  $CF_3$  和  $CF_3CFCN$ , 且这两个反应在模拟时间为 1.1 ps 时同时发生。相比于不加  $O_2$  的情况, 两个反应发生的时间均有所提前, 可以看出  $O_2$  的加入会使  $C_4F_7N$  的初始分解时间提前。由于  $C_4F_7N$  分解生成  $CF_3CF_2$  和  $CF_2CN$  的反应涉及到过渡态, 说明  $O_2$  的加入使  $C_4F_7N$  反应初期的分解过程变得较为复杂。在 15%  $C_4F_7N/85\%CO_2$  体系中,  $C_4F_7N$  在模拟时间为 1.4 ps 时开始分解生成  $CF_3$  和  $CF_3CFCN$ , 在 4.7 ps 时分解生成  $C_3F_7$  和  $CN$ , 而在 5.8 ps 时分解生成  $CF_3CF_2$  和  $CF_2CN$ , 这不是简单的一次解离反应, 中间存在一定的过渡态, 相比于在 1.4 ps 和 4.7 ps 时发生的解离反应, 该反应较难发生。随着模拟时间的增加,  $CF_3CFCN$  会进一步分解生成  $CF_3$ 、 $CF$  和  $CN$ , 其中  $CF_3$  会继续分解生成  $CF_2$  和  $F$ , 因此反应结束后  $CF_3CFCN(C_3F_4N)$  的剩余粒子数最大值仅为 3, 且在  $O_2$  加入后有所减少, 说明  $O_2$  的加入可能会加速  $CF_3CFCN$  的分解, 导致粒子数占主导地位的粒子分别为  $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$ 、 $F$ 、 $CN$  和  $C_2F_5$ 。

图 3 给出了  $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$ 、 $F$ 、 $CN$  和  $C_2F_5$  粒子数在不同  $O_2$  含量下随模拟时间的分布规律。从图 3 可以看出, 加入体积分数为 2% 的  $O_2$  后, 模拟反应结束时混合气体中  $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$ 、 $F$  和  $CN$  粒子的生成量

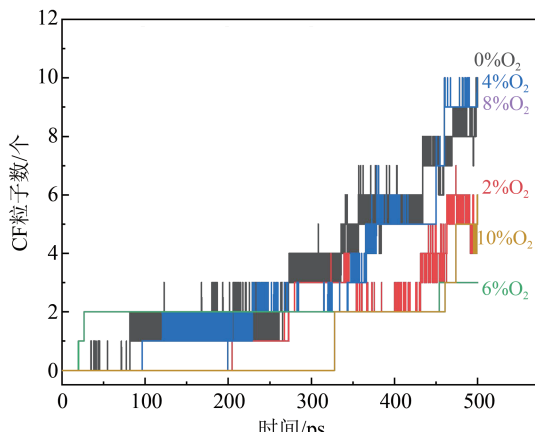
明显减少,且在O<sub>2</sub>体积分数为4%~10%条件下,这几种粒子的生成量均少于不加O<sub>2</sub>的情况,其中CN粒子在6%O<sub>2</sub>条件下生成量最少。因此,在C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体中加入一定含量的O<sub>2</sub>可以抑制大部分粒子的生成,这主要是由于O<sub>2</sub>具有强氧化性,且随着O<sub>2</sub>含量的增加,O粒子的数量也增加,更易与这些反应活性较高的粒子结合,导致其生成数量减少。



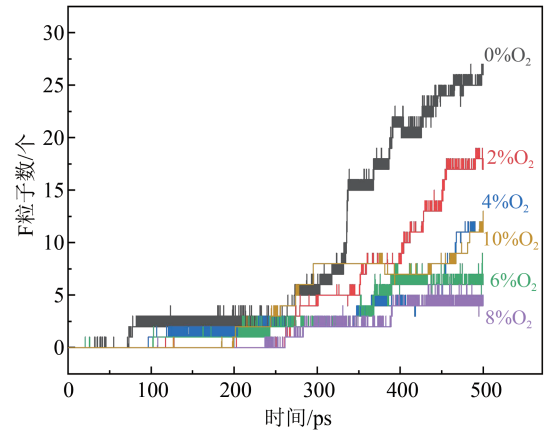
(a) CF<sub>3</sub>



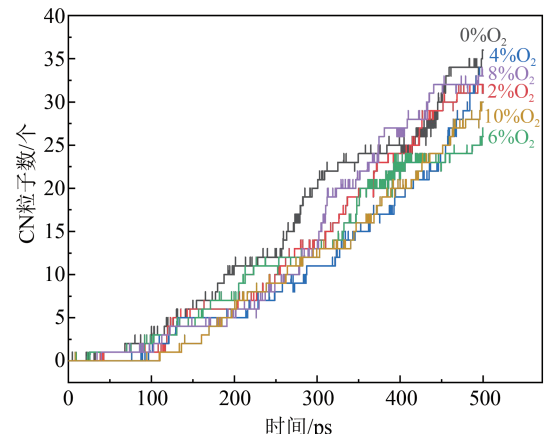
(b) CF<sub>2</sub>



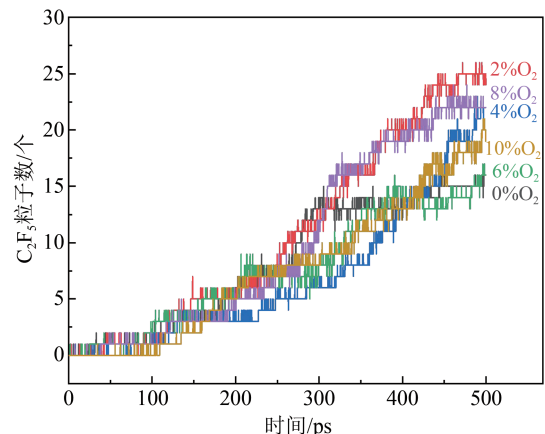
(c) CF



(d) F



(e) CN



(f) C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>

图3 不同O<sub>2</sub>含量下主要分解粒子数随模拟时间的变化  
Fig.3 Variation of the number of major decomposed particles with simulation time under different O<sub>2</sub> contents

在O<sub>2</sub>体积分数为2%~10%时,CF<sub>3</sub>粒子的生成量随O<sub>2</sub>含量的变化增幅不明显;在不加入O<sub>2</sub>的条件下,CF<sub>3</sub>粒子的生成量远大于加入O<sub>2</sub>的情况,且在模拟时间大于300 ps时其生成速率迅速增大,说明混合气体中没有O<sub>2</sub>加入时,模拟时间对CF<sub>3</sub>粒子的生

成速率会产生较大影响。F粒子的生成量也呈现类似于 $\text{CF}_3$ 粒子的变化趋势。对于 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ 和 $\text{CN}$ ， $\text{O}_2$ 含量的变化对其生成量的影响并不规律，但生成量均随模拟时间的增加而稳定增加。当模拟时间大于300 ps时， $\text{C}_2\text{F}_5$ 粒子的生成量在 $\text{O}_2$ 加入后有所增加， $\text{C}_2\text{F}_5$ 主要来自于 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 分解生成，说明 $\text{O}_2$ 的加入

会促成该反应的发生。而且 $\text{C}_2\text{F}_5$ 粒子的稳定性高于其他粒子，不容易与 $\text{O}_2$ 及 $\text{O}$ 结合生成其他产物。根据 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 分子的结构特点，构建了考虑 $\text{O}$ 粒子参与反应条件下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的主要分解路径以及部分产物的生成路径(如图4所示)，用以揭示 $\text{O}_2$ 参与反应条件下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ 混合气体的反应机理。

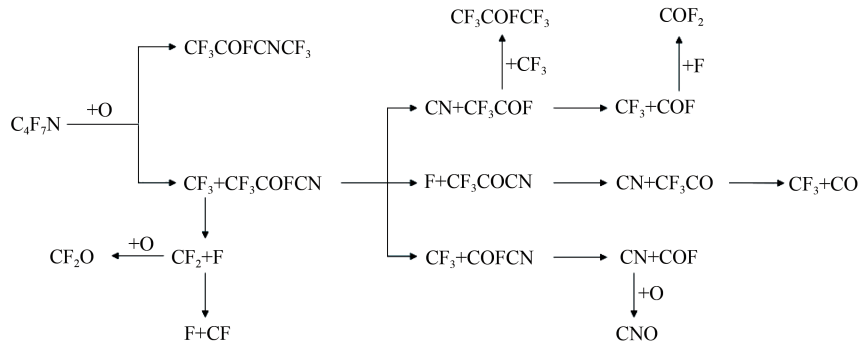


图4 O粒子参与反应时 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的主要分解路径及产物生成路径

Fig.4 Major decomposition pathways and product generation pathways of  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  when O-particles participate in the reaction

作为动力学分析中重要的物理量，速率常数 $k$ 直接反映了反应速率的快慢，是研究反应机理的主要依据。为了进一步探究 $\text{O}_2$ 含量对体系反应速率的影响情况，通过AMS软件中Advanced Work Flow模块的化学反应分析算法ChemTraYzer2对上文中给出的6种主要生成粒子所涉及的部分反应路径的速率常数 $k$ 进行计算，结果如图5所示。从图5可以看出，反应路径(a)、(b)、(c)的反应速率在反应体系中 $\text{O}_2$ 体积分数为0%~4%时呈减小趋势；当 $\text{O}_2$ 体积分数大于6%时，反应速率开始增大；当 $\text{O}_2$ 体积分数为10%时，反应路径(c)的反应速率相比于其他情况下有大幅变化。路径(d)的反应速率在反应体系中 $\text{O}_2$ 体积分数为0%~8%时减小，并在 $\text{O}_2$ 体积分数为10%时增大。总体而言，0%~4%  $\text{O}_2$ 的加入会减小大部分分解反应的反应速率，但是当 $\text{O}_2$ 体积分数大于8%时，这些反应会加速进行。

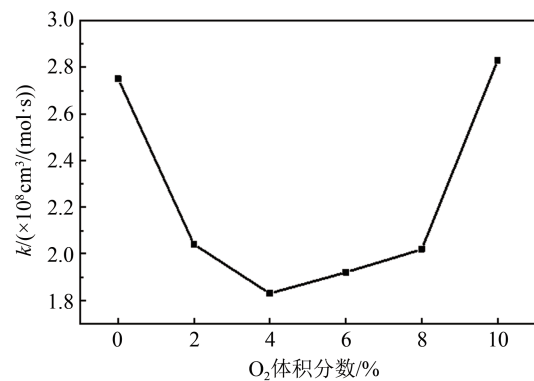
$\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 混合气体热分解过程的ReaxFF-MD模拟结果表明，尽管 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ 混合气体中加入 $\text{O}_2$ 会使 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的初始分解时间缩短，但是可以有效减少 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的分解量和大部分粒子的生成量，尤其在 $\text{O}_2$ 体积分数为6%时， $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的分解量最少。另外，0%~4%  $\text{O}_2$ 的加入会降低反应体系中主要分解反应的反应速率，但是当 $\text{O}_2$ 体积分数大于8%时，这些反应会加速进行。

## 2.2 温度对 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 热分解粒子演化特性的影响机理

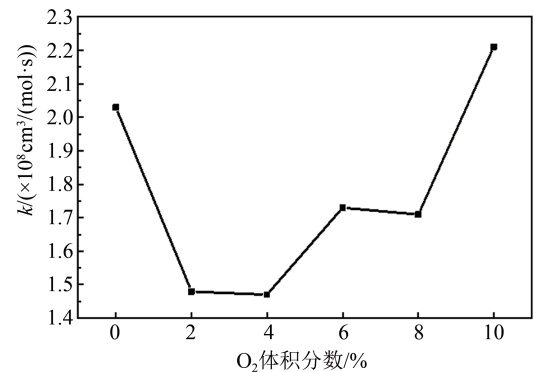
基于 $\text{O}_2$ 对 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 混合气体热分解粒子

影响的动力学分析结果，当 $\text{O}_2$ 体积分数为6%时， $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的分解量最少且主要分解粒子的生成量较少，因此选取含6% $\text{O}_2$ 的 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 混合气体开展不同温度下的热分解过程动力学模拟。

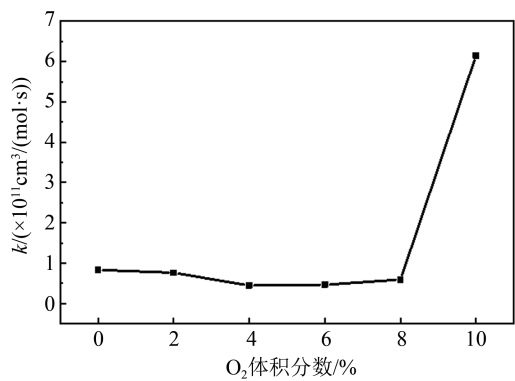
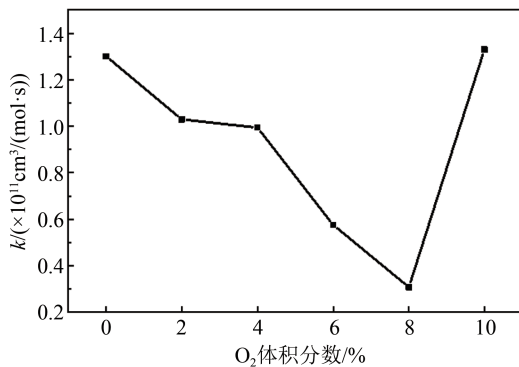
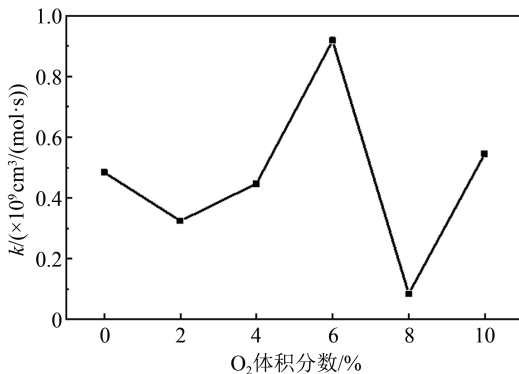
图6为不同温度下反应体系中 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 粒子数随模拟时间的变化。从图6可以看出，随着模拟温度



(a)  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N} \rightarrow \text{CF}_2\text{CN} + \text{CF}_3\text{CF}_2$

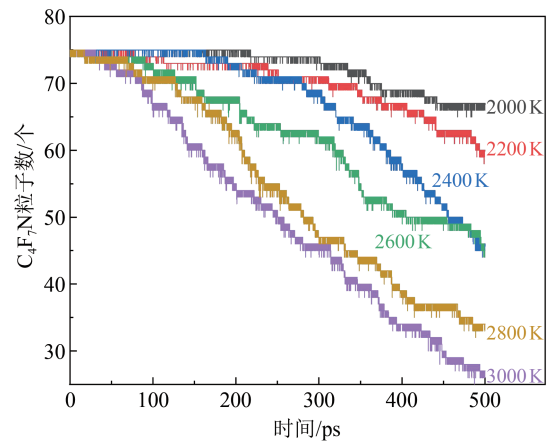
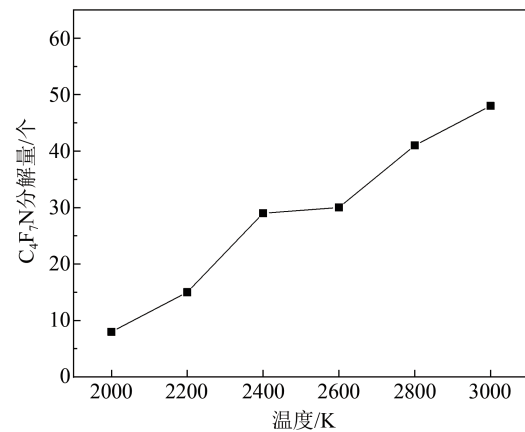


(b)  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{CF}_3\text{CFCN}$

(c) CF<sub>2</sub>CN→CF<sub>2</sub>+CN(d) CF<sub>2</sub>CF→F+CFCF(e) CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>→CF<sub>2</sub>+CF<sub>3</sub>图5 不同O<sub>2</sub>含量下主要分解反应的速率常数(2 600 K)Fig.5 Rate constants for major decomposition reactions under different O<sub>2</sub> contents (2 600 K)

的升高,C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的分解速率明显加快。图7为反应结束时体系中C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N分解量随模拟温度的变化。从图7可以看出,随着模拟温度的升高,C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N分解量逐渐增加,模拟温度在2 200~2 400 K时C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的分解速率较快,在2 400~2 600 K时分解速率变化不大,高于2 600 K时分解速率继续加快,说明当模拟温度升高到一定区间时,C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的分解量会达到饱和,需要继续升高温度才能促进C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的分解。当模拟温度高于2 600 K时,C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的初始分解时间显

著缩短,分解粒子的生成速率加快。

图6 不同温度下C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N粒子数随模拟时间的变化Fig.6 Variation of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N particle number with simulation time under different temperatures图7 不同温度下C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的分解量Fig.7 Decomposition amount of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N under different temperatures

通过对仿真后得到的各种粒子进行统计分析,发现生成的主要粒子有CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、CF、F、CN和C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>等。图8为CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、CF、F、CN和C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>在不同模拟温度下的分布规律。从图8可以看出,在不同模拟温度下,CF<sub>2</sub>和CN两种粒子的生成量最高,其次是CF<sub>3</sub>和F。3 000 K模拟温度下CF<sub>3</sub>粒子的生成量和生成速率远大于其他温度,这是因为CF<sub>3</sub>粒子一方面来自于C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N、CF<sub>3</sub>CFCN和C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>粒子的直接解离反应,另一方面来自于CF<sub>2</sub>和F粒子的重组,模拟温度达到3 000 K时,反应体系能量增加,这些解离和重组反应加剧。CF<sub>2</sub>在2 000 K和2 200 K模拟温度下生成速率较慢,模拟时间大于450 ps时其生成速率才明显增大,温度高于2 200 K时其生成速率明显增大。CF和F粒子生成量随温度的变化趋势相

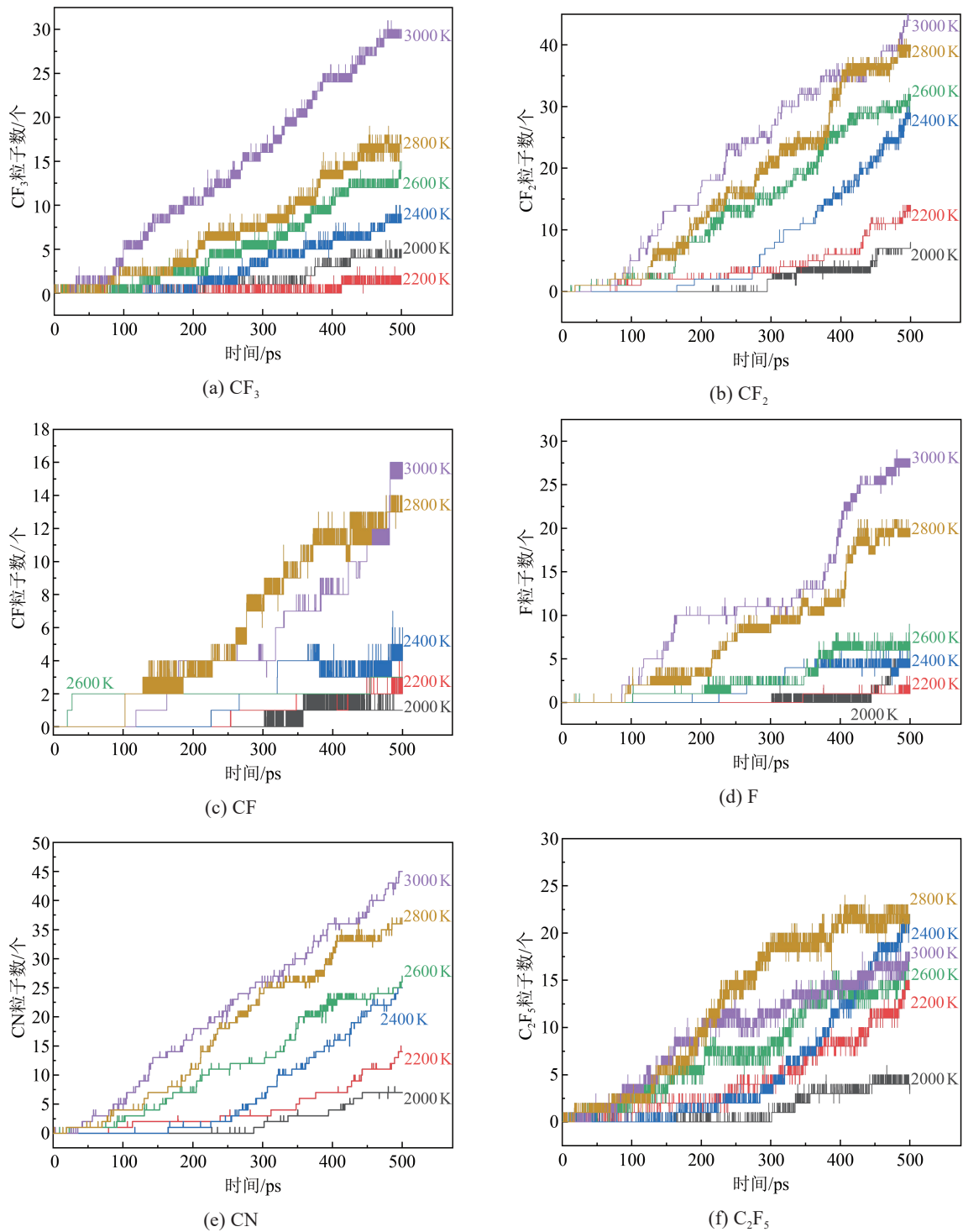


图8 不同温度下主要分解粒子数随模拟时间的变化

Fig.8 Variation of the number of major decomposed particles with simulation time under different temperatures

同,两者均在模拟温度大于2 600 K时开始迅速增加。

### 3 结论

本文对构建的 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体热分解模型开展ReaxFF-MD模拟,获取了不同 $O_2$ 含量和温

度下混合气体热分解粒子的组成、分布及生成速率规律,揭示了 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体的热分解机理和 $O_2$ 、温度对混合气体热分解过程的影响机制,主要得到以下结论:

(1) $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体热分解主要生成 $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$ 、 $F$ 、 $CN$ 和 $C_2F_5$ 等粒子,其中 $CF_2$ 和 $CN$

两种粒子的生成量最高,其次是 CF<sub>3</sub>和 F。

(2) 尽管 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体中加入 O<sub>2</sub>会使 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的初始分解时间缩短,但是可以有效减少 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的分解量和大部分粒子的生成量,尤其在 O<sub>2</sub>体积分数为 6% 时, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的分解量最少。0%~4% O<sub>2</sub>的加入会减小反应体系中主要分解反应的反应速率,但 O<sub>2</sub>含量大于 8% 时反应速率则增大。

(3) 模拟温度大于 2 600 K 时, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N的初始分解时间显著缩短,分解粒子的生成速度加快。

## 参考文献 References

- [1] FU Y, YANG A, WANG X, et al. Theoretical study of the neutral decomposition of SF<sub>6</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> in discharges in power equipment[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016,49(38):385203.
- [2] RABIE M, FRANCK C. Assessment of eco-friendly gases for electrical insulation to replace the most potent industrial greenhouse gas SF<sub>6</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(2):369-380.
- [3] 刘浩军,何彦良,何毅帆,等. 252 kV GIS 盆式绝缘子沿面缺陷下 SF<sub>6</sub>分解产物变化规律研究[J]. *绝缘材料*, 2020,53(6):84-89.  
LIU Haojun, HE Yanliang, HE Yifan, et al. Variation rule of SF<sub>6</sub> decomposition products in 252 kV GIS disc insulators with surface defect[J]. *Insulating Materials*, 2020,53(6):84-89.
- [4] 宋宇,林莘,徐建源,等. 高压断路器中 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的开断性能[J]. *高电压技术*, 2023,49(3):971-981.  
SONG Yu, LIN Xin, XU Jianyuan, et al. Breaking performance of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixture in high voltage circuit breakers[J]. *High Voltage Engineering*, 2019,49(3):971-981.
- [5] 郑宇,周文俊,朱太云,等. 基于汤逊放电的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>摩尔分数检测[J]. *高电压技术*, 2023,49(3):946-954.  
ZHENG Yu, ZHOU Wenjun, ZHU Taiyun, et al. C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mole fraction detection based on Townsend discharge[J]. *High Voltage Engineering*, 2023,49(3):946-954.
- [6] ZHOU R, CHEN J, XIAO S, et al. Compatibility and interaction mechanism between the C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture and FKM and NBR[J]. *ACS Omega*, 2023,8(12):11414-11424.
- [7] CUI G K, WANG C, YANG Y, et al. Discharge fault type identification of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixed insulating gas for engineering based on product components[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2024,57(47):475503.
- [8] 张博雅,周然,郝迈,等. C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N混合气体在 40.5kV 断路器中的应用研究(二):灭弧性能实验与弧后分解特性[J]. *中国电机工程学报*, 2022,42(24):9147-9159.  
ZHANG Boya, ZHOU Ran, HAO Mai, et al. Application study of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N gas mixture in 40.5kV circuit breaker (II): arc extinguishing performance experiment and post-arc decomposition characteristics[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022,42(24):9147-9159.
- [9] LI Y, ZHANG X X, YE F, et al. Influence regularity of O<sub>2</sub> on dielectric and decomposition properties of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixture for medium-voltage equipment[J]. *High Voltage*, 2020, 5(3): 256-263.
- [10] YE F C, ZHANG X X, XIE C, et al. Effect of oxygen and temperature on thermal decomposition characteristics of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixture for MV equipment[J]. *IEEE Access*, 2020,8(12):221004-221012.
- [11] 全殿杰,赵秋琳,曹人杰,等. C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体局部放电起始电压的试验研究[J]. *高电压技术*, 2023,49(3):1007-1014.  
TONG Dianjie, ZHAO Qiulin, CAO Renjie, et al. Experimental study on initial partial discharge voltage of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture[J]. *High Voltage Engineering*, 2023,49(3):1007-1014.
- [12] 杨圆,高克利,袁帅,等. 典型电场下 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体工频击穿特性研究[J]. *电工技术学报*, 2022,37(15):3913-3922.  
YANG Yuan, GAO Keli, YUAN Shuai, et al. Study on power frequency breakdown characteristics of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixture under typical electric field[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2019,37(15):3913-3922.
- [13] LI Y, ZHANG X X, YE F C, et al. Influence regularity of O<sub>2</sub> on dielectric and decomposition properties of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixture for medium-voltage equipment[J]. *High Voltage*, 2020,5(3):256-263.
- [14] YE Fanchao, ZHANG Xiaoxing, LI Yi, et al. Effect of O<sub>2</sub> on AC partial discharge and decomposition behavior of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2021,28(4):1440-1448.
- [15] 杨圆,高克利,毕建刚,等. 悬浮放电下微氧及气压对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体分解特性的影响[J]. *高电压技术*, 2021,47(10): 3566-3580.  
YANG Yuan, GAO Keli, BI Jiangang, et al. Effect of micro-oxygen and atmospheric pressure on decomposition characteristics of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixture under suspension discharge[J]. *High Voltage Engineering*, 2021,47(10):3566-3580.
- [16] 叶凡超,湛慕,田双双,等. C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合气体 PD 作用下气体和固体副产物生成特性[J]. *高电压技术*, 2023,49(11):4507-4516.  
YE Fanchao, ZHAN Ao, TIAN Shuangshuang, et al. Characterization of gas and solid by-product generation under PD of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture[J]. *High Voltage Engineering*, 2023, 49(11):4507-4516.
- [17] FU Y, WANG X, WANG X, et al. Theoretical study on decomposition pathways and reaction rate constants of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N with O atom[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 53(10): 105202.
- [18] ZHANG X X, LI Y, CHEN D, et al. Reactive molecular dynamics study of the decomposition mechanism of the environmentally friendly insulating medium C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CN[J]. *RSC Advances*, 2017,7(80):50663-50671.
- [19] LIU Y, HU J, HOU H, et al. ReaxFF reactive force field develop-

- ment and application for molecular dynamics simulations of heptafluoroisobutyronitrile thermal decomposition[J]. Chemical Physics Letters,2020,751:137554.
- [20] NOMURA K I, KALIA R K, NAKANO A, et al. A scalable parallel algorithm for large-scale reactive force-field molecular dynamics simulations[J]. Computer Physics Communications, 2008,178(2):73-87.
- [21] MUELLER J E, VAN DUIN A C T, GODDARD W A. Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel[J]. The Journal of Physical

Chemistry C,2010,114(11):4939-4949.

收稿日期:2024-05-11;修回日期:2024-06-12。

作者简介:

叶凡超(1993-),男(汉族),湖北洪湖人,讲师,博士,主要从事电气设备在线监测与故障诊断、环保型绝缘气体的研究工作;

通信作者:张晓星(1972-),男(汉族),湖北潜江人,教授,主要从事高压电气绝缘设备的在线监测和故障诊断、环保型气体绝缘介质和新型纳米传感器的研究工作。