

# CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体与 Al(111) 表面相容性及其分解特性模拟

陈兴发<sup>1</sup>, 郑宇<sup>2</sup>, 任书波<sup>2</sup>, 肖亚鹏<sup>2</sup>, 郝东昕<sup>2</sup>

(1. 国网内蒙古东部电力有限公司建设分公司, 内蒙古 呼和浩特 010020;

2. 武汉大学 电气与自动化学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 基于密度泛函理论研究 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体分子在 Al(111) 表面的吸附作用及其分解机理。通过计算 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体分子在 Al(111) 表面的吸附能、电荷转移、差分电荷密度、电子定域化函数(ELF)和态密度等数据, 对二者之间的相容性进行理论分析。进一步建立 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体的分解路径理论计算模型, 计算 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体在不同分解路径下的自由能, 通过过渡态分析得到 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体主要的分解产物。结果表明: CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体在正常工况下与 Al(111) 表面具有良好的相容性, 相互作用表现为物理吸附, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体的典型分解气体产物主要包括 CF<sub>4</sub> 和 SO<sub>2</sub>。研究结果可为评估新型环保绝缘气体 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的气-固相容性及稳定性提供理论参考。

**关键词:** CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体; Al(111) 表面; 密度泛函理论; 气固相容性; 分解特性

## Study on compatibility between CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas and Al(111) surface and its decomposition characteristics

CHEN Xingfa<sup>1</sup>, ZHENG Yu<sup>2</sup>, REN Shubo<sup>2</sup>, XIAO Yapeng<sup>2</sup>, HAO Dongxin<sup>2</sup>

(1. Construction Branch of Inner Mongolia Power Co., Ltd., Hohhot 010020, China;

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

**Abstract:** The adsorption of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas on the surface of Al(111) and its decomposition mechanism were studied based on density functional theory. The adsorption energy, charge transfer, differential charge density, electron localization function (ELF), and state density of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas on the surface of Al(111) were calculated, and the compatibility between CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas and Al(111) surface was analyzed theoretically. Further, a theoretical calculation model of the decomposition path of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas was established to calculate the free energy of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas under different decomposition paths, and the main decomposition products of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas were obtained through transition state analysis. The results show that CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas has good compatibility with Al(111) surface under normal operating conditions, and their interaction is physical adsorption. The typical decomposition gas products of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas mainly include CF<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub>. The research results can provide theoretical reference for evaluating the gas-solid compatibility and stability of the new environmentally friendly insulating gas CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F.

**Key words:** CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F gas; Al(111) surface; density functional theory; gas-solid compatibility; decomposition characteristics

## 0 引言

SF<sub>6</sub> 气体具有稳定的物理化学性质、优异的绝缘性能和较强的灭弧能力, 是一种优良的气体绝缘介质, 广泛应用于气体绝缘电气设备中。然而 SF<sub>6</sub> 的全球升温潜势(GWP)为 24 300, 具有极强的温室效应<sup>[1-2]</sup>。因此, 国内外学者致力于探索可替代 SF<sub>6</sub> 的新型环保绝缘气体, 目前替代潜力较大的气体主要包括氟化腈、氟化酮以及氢氟烯烃类气体等<sup>[3]</sup>。三氟甲基磺酰氟(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F)是其中一种新型环保绝缘

气体, 其基本性质如表 1 所示。现有研究表明, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的绝缘强度是 SF<sub>6</sub> 的 1.41~1.49 倍<sup>[4]</sup>, 40%CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F/60%N<sub>2</sub> 混合气体和 45%CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F/55%CO<sub>2</sub> 混合气体的绝缘强度与 SF<sub>6</sub> 气体相当, 在电气设备中具有良好的应用前景<sup>[5]</sup>。CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 气体的沸点为 -22℃<sup>[6]</sup>, 相比其他新型环保绝缘气体(如

表 1 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 基本性质

Table 1 Basic properties of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F

气体	GWP	液化温度/℃	相对 SF <sub>6</sub> 绝缘强度
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F	<1000	-22	1.41~1.49
SF <sub>6</sub>	24 300	-64	1.00

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52107161)。

$\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  等)更易于满足在寒冷地区的使用条件。万旭昊等<sup>[7]</sup>基于第一性原理计算评估了  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体与常见金属、环氧树脂的相容性,并通过热加速试验验证了  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  与金属具有优良的相容性。吕浣尘等<sup>[8]</sup>通过试验证明了  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  与 5 种常见吸附剂的相容性良好,整体相容性优于  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  与 5 种常见吸附剂的相容性。目前关于  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体与电力设备金属材料的相容性及其分解特性方面的相关研究成果还较为缺乏,特别是理论分析方面的内容较少。

国内学者近年来针对  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  气体研究了其气-固相容性和分解特性,可为  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体的气-固相容性和分解特性研究提供参考。ZHANG Xiaoxing 等<sup>[9]</sup>通过计算  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  与  $\text{Cu}(111)$  和  $\text{Al}(111)$  表面相互作用中的电荷转移、吸附能、差分电荷密度和态密度等参数,揭示了  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  在  $\text{Cu}(111)$  和  $\text{Al}(111)$  表面上的解离吸附机理,发现  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  在  $\text{Cu}(111)$  和  $\text{Al}(111)$  表面上的吸附能均低于 0.8 eV,即它们之间的相互作用较弱,  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  与铜和铝的相容性良好,且  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  与铝的相容性优于其与铜的相容性。此外,通过实验证明  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{N}_2$  与加热的铜之间的相容性较差,而与铝之间的相容性较好<sup>[10]</sup>。CHEN Li 等<sup>[11]</sup>基于密度泛函理论(DFT)对  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  的可能分解途径和产物进行了模拟,并开展了过渡态分析,比较了几种可能的分解反应的难易程度,揭示了  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  最易分解的途径。由此可见,基于密度泛函理论对环保绝缘气体的气-固相容性和分解特性进行研究具有可行性。

本文基于密度泛函理论研究  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子在  $\text{Al}(111)$  表面的吸附作用及其分解机理。通过计算  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子在  $\text{Al}(111)$  表面的吸附能、电荷转移、差分电荷密度、电子定域化函数(ELF)和态密度等数据,对二者之间的相容性进行理论分析。进一步建立  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体的分解路径理论计算模型,计算  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体在不同分解路径下的自由能,通过过渡态分析得到  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体最有可能的分解产物类型。研究结果可为  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体在电气设备中的应用提供理论参考。

## 1 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气-固相容理论计算及分析

为分析  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子与  $\text{Al}(111)$  表面的相互作用,基于密度泛函理论使用 DMol3 模块进行吸附特性计算。DMol3 模块中实现的数值基组比传统的高斯函数更加完整,可以最小化甚至消除基组

叠加误差(BSSE)。计算过程中交换关联能的处理选择广义梯度近似泛函(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法,该方法在对固体材料及其表面的交换关联能进行计算时能够保证极高的精确度。为了进一步优化计算的精确度,通过引入 Grimme 方案来描述弱相互作用,如范德华力等。采用密度泛函半核赝势(DSPP)来作近似处理,展开价电子波函数的基组选择为双数值加极化(DNP)4.4。全局原子轨道截断半径设置为 4.5 Å,布里渊区积分点采用 Monkhorst-Pack 方法并基于  $4 \times 4 \times 1$  的 K 点网格进行计算,在计算中考虑自旋极化。计算时 Hartree 最大能量变化的收敛阈值设置为  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha,最大力的收敛阈值设置为 0.002 Ha/Å,最大位移的收敛阈值设置为 0.005 Å。

### 1.1 吸附模型

首先从晶体库中导入 Al 晶胞的初始结构,其初始晶格常数为 4.05 Å。经过密度泛函理论计算,得到优化后 Al 晶胞的晶格参数为 4.045 Å。在 Al 晶胞中  $\text{Al}(111)$  的表面能为 0.76 eV<sup>[12]</sup>,相比于  $\text{Al}(001)$  和  $\text{Al}(110)$  其表面能较低,说明  $\text{Al}(111)$  表面更易发生反应。因此,本文主要研究  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子在  $\text{Al}(111)$  表面的吸附。创建的  $\text{Al}(111)$  表面模型如图 1 所示。

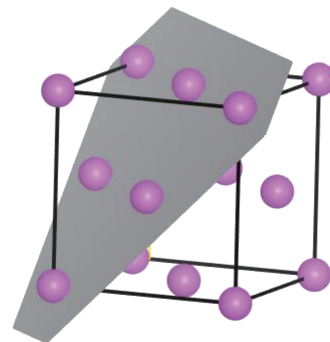


图1  $\text{Al}(111)$  表面模型  
Fig.1 Surface model of  $\text{Al}(111)$

基于  $\text{Al}(111)$  表面创建一个具有 4 层原子的  $4 \times 4$  超晶胞模型,并在  $\text{Al}(111)$  的吸附表面设置 20 Å 的真空层,用于消除上层结构原子对吸附在  $\text{Al}(111)$  表面的  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子的影响。为得到更加稳定的结构,对模型以  $4 \times 4 \times 1$  的 K 点网格进行结构优化,得到能量最低的构型,如图 2 所示。基于优化后的  $\text{Al}(111)$  模型,计算气-固界相互作用中的态密度、差分电荷密度等参数并进行布局分析。

在 MS 软件中搭建  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子模型并进

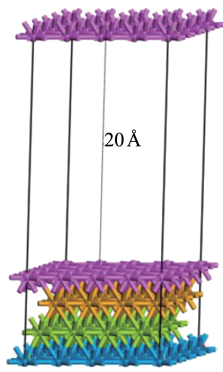
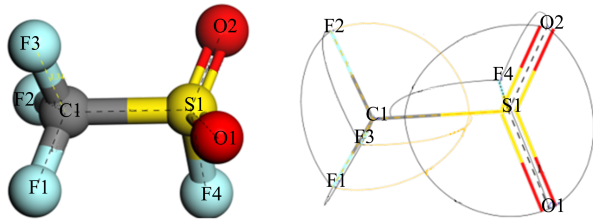


图2 优化后4层4×4 Al(111)吸附表面模型

Fig.2 Optimized 4-layer 4×4 Al(111) adsorption surface model

行结构优化,得到如图3所示构型。结构优化后 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子的键长、键角等分子结构参数如表2所示。

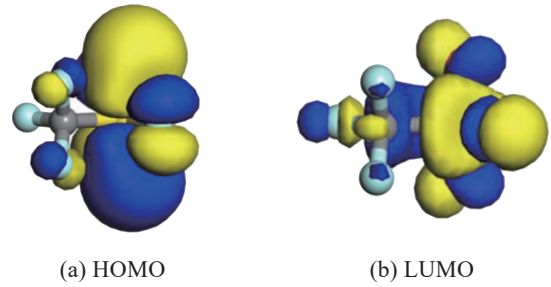
图3  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子模型Fig.3  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecular model表2  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子结构参数Table 2 Structure parameters of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule

化学键	键长/Å	化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
C1-S1	1.884	F1-C1-F2	110.062	O1-S1-F4	107.626
C1-F1	1.342	F1-C1-F3	109.941	O2-S1-F4	107.626
C1-F2	1.342	F2-C1-F3	109.941	O1-S1-C1	108.568
C1-F3	1.346	F1-C1-S1	109.773	O2-S1-C1	108.568
S1-O1	1.439	F2-C1-S1	109.773	F4-S1-C1	95.704
S1-O2	1.439	F3-C1-S1	107.308		
S1-F4	1.617	O1-S1-O2	124.838		

由表2可知, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子中最长化学键C1-S1的键长为1.884 Å。基于结构优化后的 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子计算其态密度、差分电荷密度等参数并进行轨道分析和布局分析。

由分子轨道理论可知,若最低未占分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)上的电荷密度越大,则该位置活性越强,越容易与其他物质发生反应<sup>[13]</sup>。因此对 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子进行轨道分析,得到其HOMO和LUMO波函数分布如图4所示。

分析图4可知, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子的HOMO和LU-



(a) HOMO

(b) LUMO

图4  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子HOMO、LUMO波函数分布Fig.4 HOMO、LUMO wave function distribution of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule

MO上电荷密度主要集中于S原子及与其成键的两个O原子和F原子附近。因此, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子中上述4个原子附近具有较强的反应活性,更有可能与Al(111)表面发生化学吸附。

基于优化后的Al(111)表面模型和 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子模型,考虑 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子的反应活性,建立如图5所示的3种初始吸附构型。图5(a)所示F-TOP吸附构型为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子以F原子吸附于Al(111)表面顶位,图5(b)所示O-TOP吸附构型为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子以O原子吸附于Al(111)表面顶位,图5(c)所示 $\text{SO}_2\text{F}$ -TOP吸附构型为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子以两个O原子和F原子共同构成的面吸附于Al(111)表面。将吸附体系的初始吸附距离均设置为2.5 Å。

图6为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子在Al(111)表面吸附后的构型,3种吸附构型中 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体分子的结构参数如表3所示。

从图6和表3可以看出,在吸附作用后 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体分子将远离Al(111)表面,且 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子结构参数变化小于0.4%,并未发生明显形变,故 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子不会被Al(111)表面吸附或者被分解,二者具有良好的相容性。为了进一步探究 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 与Al(111)表面之间的相容性,需要计算吸附反应后的吸附能、电荷转移量、电子定域化函数、差分电荷密度、态密度等参数。

## 1.2 计算结果及分析

### 1.2.1 吸附能

吸附能( $E_{\text{ad}}$ )表示物质吸附到表面时所释放的能量,计算公式如(1)所示。

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{gasmolecule/metal}} - E_{\text{metal}} - E_{\text{gasmolecule}} \quad (1)$$

式(1)中: $E_{\text{ad}}$ 为吸附能; $E_{\text{gasmolecule/metal}}$ 为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子在Al(111)表面吸附构型的总能量; $E_{\text{metal}}$ 为未吸附时Al(111)表面的总能量; $E_{\text{gasmolecule}}$ 为未吸附时 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$

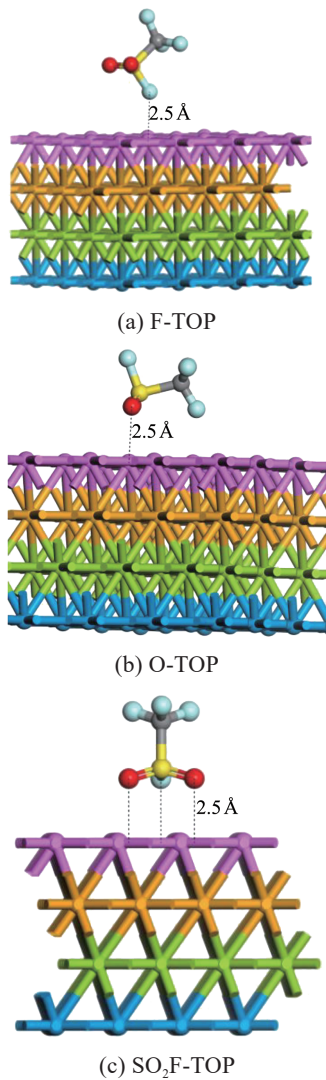


图5  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子在  $\text{Al}(111)$  表面的初始吸附构型  
Fig.5 Initial adsorption configurations of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule on  $\text{Al}(111)$  surface

分子的总能量。

$E_{\text{ad}} > 0$  表示吸附过程中需要外界提供能量, 反应难以发生;  $E_{\text{ad}} < 0$  则表示吸附过程中向外界释放能量, 反应容易发生。  $E_{\text{ad}}$  的绝对值越小表示反应越容易发生。研究表明, 当  $E_{\text{ad}}$  的绝对值小于  $0.8 \text{ eV}$  时, 气-固表面的吸附作用为物理吸附, 作用力以范德华力为主; 当吸附能绝对值大于  $0.8 \text{ eV}$  时, 吸附作用属于化学吸附<sup>[9]</sup>。

为了探究  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子与  $\text{Al}(111)$  表面之间吸附作用的性质, 计算了3种吸附构型下的吸附能, 结果如表4所示。其中 N-TOP 吸附构型为参考项, 即  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  气体 N 原子吸附于  $\text{Al}(111)$  表面顶位时的吸附能<sup>[13]</sup>。由表4可知, 在 F-TOP、O-TOP 两种构型的吸附作用下, 吸附能绝对值均小于  $0.8 \text{ eV}$ , 说明这两种

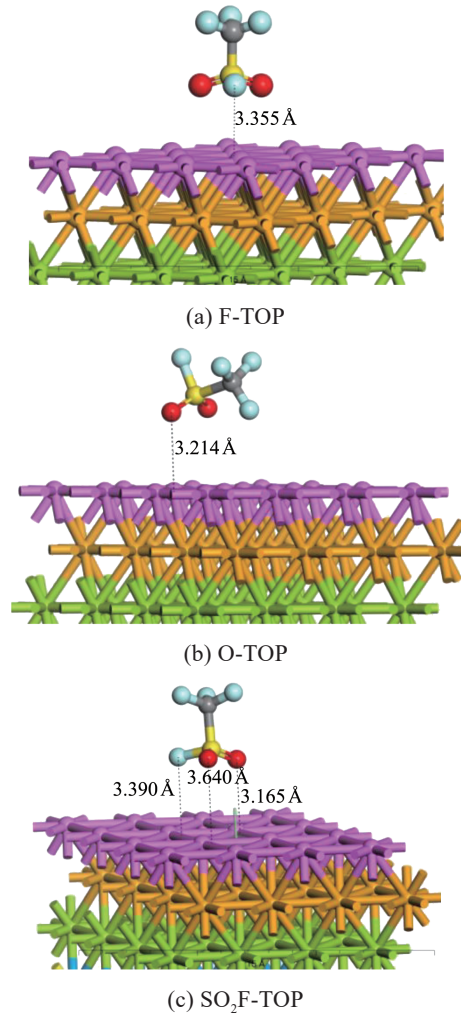


图6  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子在  $\text{Al}(111)$  表面的吸附后构型  
Fig.6 Configurations of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule adsorbed on  $\text{Al}(111)$  surface

表3 3种吸附构型中  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子的形变情况  
Table 3 Deformation of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule in three adsorption configurations

吸附构型	化学键	键长/Å	键角/(°)
F-TOP	S-F	1.617	—
	C-S-F	—	95.458
O-TOP	S-O	1.441	—
	C-S-O	—	108.860
SO <sub>2</sub> F-TOP	S-O1	1.439	—
	S-O2	1.442	—
	S-F	1.617	—
	C-S-O1	—	108.968
	C-S-O2	—	108.124
	C-S-F	—	95.460

吸附作用为物理吸附, 作用力以范德华力为主, 且相互作用弱于  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  气体与  $\text{Al}(111)$  表面的相互作用

用。而  $\text{SO}_2\text{F-TOP}$  构型下吸附能为 2.01 eV, 表示该反应难以自然发生。

表4  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  在 Al(111) 表面吸附的吸附能

Table 4 Adsorption energy of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  on Al(111) surface

吸附构型	吸附能/eV	吸附构型	吸附能/eV
F-TOP	-0.383	$\text{SO}_2\text{F-TOP}$	2.013
O-TOP	-0.354	N-TOP	-0.630

### 1.2.2 电荷转移量

为了探究  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子与 Al(111) 表面之间的电荷转移情况, 对 3 种吸附构型进行 Mulliken 电荷分析。电荷转移量 ( $Q_t$ ) 计算公式如式 (2) 所示。

$$Q_t = Q_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}} - Q_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{Al}(111)} \quad (2)$$

式 (2) 中:  $Q_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}}$  为吸附前  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子的总电荷;  $Q_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{Al}(111)}$  为吸附后  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子的总电荷。

$Q_t > 0$  表示电子从  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子转移至 Al(111) 表面;  $Q_t < 0$  表示电子从 Al(111) 表面转移至  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子。 $Q_t$  的绝对值越小表示气-固表面之间的相互作用越弱。计算得到 3 种吸附构型下电荷转移量如表 5 所示, 其中 N-TOP 吸附构型为参考项, 即  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  以 N 原子吸附于 Al(111) 表面顶位时的电荷转移量<sup>[11]</sup>。

表5  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子在 Al(111) 表面吸附时的电荷转移量

Table 5 Charge transfer quantity of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule adsorbed on Al(111) surface

吸附构型	电荷转移量/e	吸附构型	电荷转移量/e
F-TOP	-0.077	$\text{SO}_2\text{F-TOP}$	-0.103
O-TOP	-0.072	N-TOP	-0.093

由表 5 数据可知, 在 3 种吸附构型中  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子与 Al(111) 表面之间的电荷转移均为电子从 Al(111) 表面转移至  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子, 且在 F-TOP、O-TOP 两种吸附构型的吸附作用下, 电荷转移量的绝对值均小于 0.093 e, 表明  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子与 Al(111) 表面之间的相互作用弱于  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  气体, 即  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子与 Al(111) 表面之间的相容性理论上优于  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  气体。尽管  $\text{SO}_2\text{F-TOP}$  吸附构型下的电荷转移量较大, 但其转移电荷为 3 个原子共同作用于 Al(111) 表面的结果, 且该吸附反应难以自然发生, 因此并不影响前述分析。

### 1.2.3 电子定域化函数

电子定域化函数可以在三维实空间中呈现不同位置的电子定域情况, 是量子化学领域探索电子

结构特征时广泛使用的方法。通过电子定域化函数可以图形化显示  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子与 Al(111) 表面之间的电子结构特征, 进而判断吸附过程中是否有化学键的形成, 判断过程可使用 CASTEP 模块进行相关计算。泛函选择为广义梯度近似 (GGA-PBE) 方法, 引入 Grimme 方案来描述弱相互作用, 并在计算中考虑自旋极化。截断能选取为 600.00 eV, 布里渊区积分点采用 Monkhorst-Pack 方法基于  $4 \times 4 \times 1$  的 K 点网格进行计算, 赝势选择为超软赝势 (OTFG ultrasoft)。计算得到 3 种吸附构型的电子定域化函数图形化结果, 如图 7 所示, 图 7 中显示范围为  $(0 \sim 1) e/\text{\AA}^3$ 。由图 7 可以看出, 在 3 种吸附构型中  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  气体分子和 Al(111) 表面之间均存在明显的电子离域区, 表明  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子与 Al(111) 表面之间并没有新的化学键形成, 进一步证明了  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  与 Al(111) 之间具有较好的相容性。

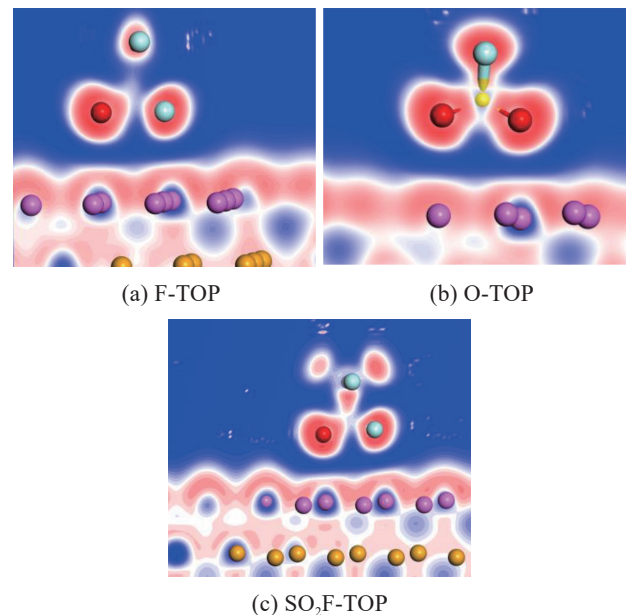


图7  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子在 Al(111) 表面的吸附构型电子定域化函数

Fig.7 Electron localization functions of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule adsorption models on Al(111) surface

### 1.2.4 差分电荷密度

通过差分电荷密度 ( $\Delta\rho$ ) 可以揭示  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子吸附于 Al(111) 表面时电荷密度的变化情况, 其计算公式如式 (3) 所示。

$$\Delta\rho = \rho_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{Al}(111)} - \rho_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}} - \rho_{\text{Al}(111)} \quad (3)$$

式 (3) 中:  $\rho_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{Al}(111)}$  为吸附后体系总电荷密度;  $\rho_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}}$  和  $\rho_{\text{Al}(111)}$  分别为未吸附时  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  分子和

Al(111) 表面的电荷密度。

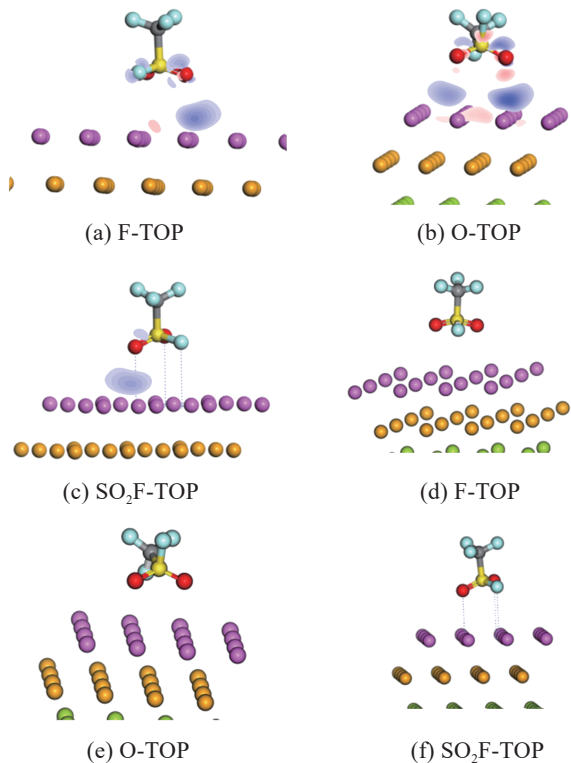


图8 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 分子在 Al(111) 表面吸附后的差分电荷密度  
Fig.8 Charge density difference of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F adsorbed on Al(111) surface

对计算后的结果建立等位面,显示差分电荷密度的二维切片。通过调整电荷密度显示范围,得到3种吸附构型在-0.01~0.01 e/Å<sup>3</sup>和-0.05~0.05 e/Å<sup>3</sup>两种不同显示范围内的电荷密度变化情况分别如图8(a)~(c)和图8(d)~(f)所示。其中电荷密度的减少用蓝色区域表示,电荷密度的增加用红色区域表示。

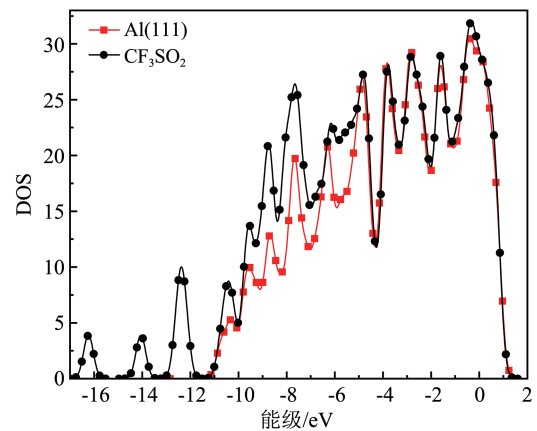
由图8可以看出,当差分电荷密度图显示范围为-0.01~0.01 e/Å<sup>3</sup>时,在CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F分子与Al(111)表面之间电荷密度有变化,但变化并不大。当显示范围调整至-0.05~0.05 e/Å<sup>3</sup>时,在3种吸附构型中均未显示出电荷密度变化的情况,证明CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F分子与Al(111)之间的电荷转移并不明显,其相互作用较弱,难以形成化学吸附。

### 1.2.5 态密度

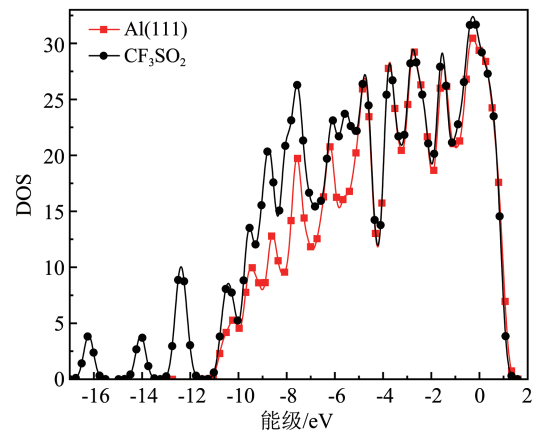
对3种吸附构型的吸附气体分子和Al(111)表面进行总态密度(DOS)和分波态密度(PDOS)分析,揭示吸附体系的电子结构性质,计算结果如图9所示。

由图9(a)~(c)可知,吸附后体系的总态密度在

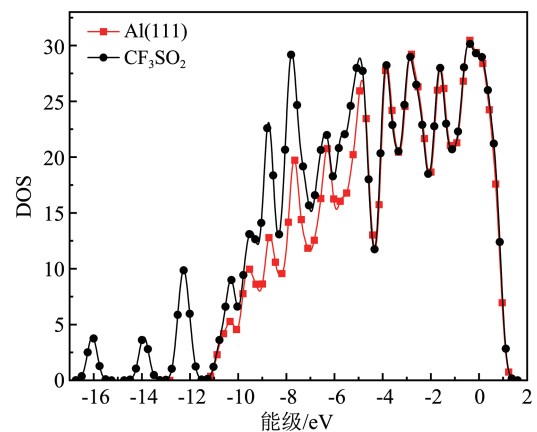
-11~-5 eV 区间明显增大,而在其他能级区间并无较大变化。分析图9(d)~(f)中PDOS图可知,F-TOP吸附构型中增加的态密度主要由F原子的2p轨道与Al原子的3s和3p轨道电子共同决定,O-TOP和SO<sub>2</sub>F-TOP吸附构型中增加的态密度主要由O原子的2p轨道与Al原子的3s和3p轨道电子共同决定。在F-TOP吸附构型下,F原子电子轨道和Al原子电子轨道并没有明显的重叠,表明F原子和Al原子之间相互作用较弱。在O-TOP和SO<sub>2</sub>F-TOP构型下,



(a) F-TOP(DOS)



(b) O-TOP(DOS)



(c) SO<sub>2</sub>F-TOP(DOS)

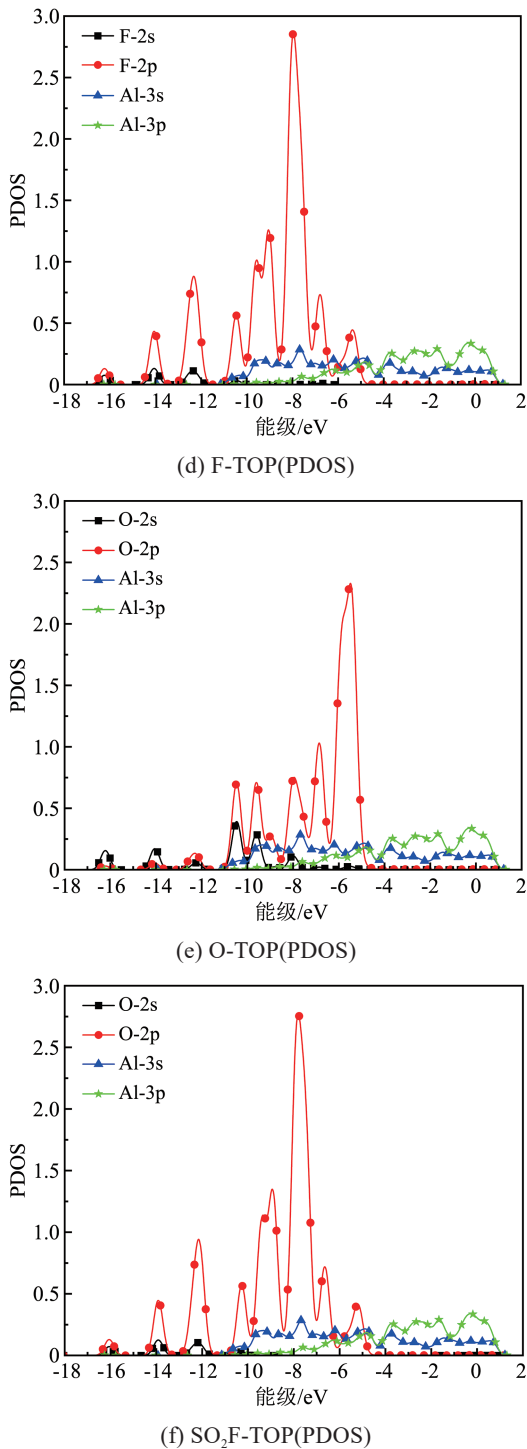


图9  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 在Al(111)表面吸附的DOS和PDOS分析  
Fig.9 The DOS and PDOS analysis of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  adsorbed on Al(111) surface

距离吸附表面最近的O原子2s和2p轨道与Al原子的3s和3p轨道略有重叠,表明O原子和Al原子的电子轨道有可能会相互作用产生轨道杂化。

综合上述计算结果,可以得出 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体与Al(111)表面的相互作用为较弱的物理吸附,相互作

用最强的吸附构型为F-TOP,仍弱于 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体与Al(111)表面的相互作用,表明 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体与Al(111)表面的相容性优于 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体。万旭昊等<sup>[7]</sup>通过热加速试验验证了 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体与Al(111)金属之间存在着良好的相容性,验证了本文计算结果的可靠性。

## 2 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分解特性理论计算及分析

基于密度泛函理论研究了 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 的7种分解路径,并计算各路径的反应自由能。对于存在过渡态的反应路径进行过渡态搜索,求解出化学反应中的能量势垒。最终判断各路径反应的难易程度,预测最有可能产生的分解产物,为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体的稳定性评估提供参考。

### 2.1 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体分解路径

为了得到 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子的分解路径,首先通过分析 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子的键级来判断 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 各部位的反应活性。键级表示原子间化学键的相对强度,可以用来描述两个原子之间成键的强度<sup>[14-15]</sup>。键级大意味着键能大,化学键难以断裂,相应地键级小的化学键则更容易断裂。图10为计算得到的 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子的键级。从图10可知,化学键C1-S1的键级最小为0.919,因而分解时最先断裂。而两个S-O化学键的键级最大,最难断裂,因此可假设 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子在分解反应中主要断裂的化学键有C-S、C-F、和S-F。

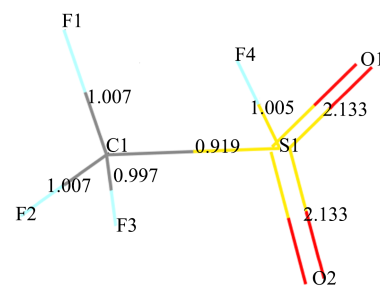


图10  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子键级

Fig.10  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  molecule bond order

基于 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 的分子轨道和键级分析结果假设了 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子的7种分解路径,包括 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子初步解离为自由基的路径和部分自由基复合的反应路径,如表6所示。

为计算上述反应过程中的自由能,首先通过DMol3模块应用DFT理论中的B3LYP方法对所有的反应物和生成物进行结构优化,获得主要分子的

表6 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 分解反应路径及自由能  
Table 6 Decomposition reaction path and free energy of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F

分解路径	反应式	自由能/(kcal/mol)
P1	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F→CF <sub>3</sub> ·+SO <sub>2</sub> F·	68.58
P2	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F→CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ·+F·	81.37
P3	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F→CF <sub>3</sub> SOF·+O·	92.77
P4	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F→CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> F·+F·	126.65
P5	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F→CF <sub>4</sub> +SO <sub>2</sub>	-26.11
P6	SO <sub>2</sub> F·→SO <sub>2</sub> +F·	-0.15
P7	CF <sub>3</sub> ·+F·→CF <sub>4</sub>	-0.05

结构、振动频率和能量信息。基于结构优化后的反应物和生成物进行振动分析计算,得到主要分子的热力学参数,如表7所示。

表7 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 分解反应中主要分子的热力学参数  
Table 7 Thermodynamic parameters of major molecules in the decomposition reaction of CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F

主要分子	$E_T$ /(kcal/mol)	$G_T(298.15\text{ K})$ /(kcal/mol)	$E_{Tcorr}(298.15\text{ K})$ /(kcal/mol)
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F	-648 168.954	-3.763	-648 172.717
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ·+F·	-648 084.157	-7.189	-648 091.346
CF <sub>3</sub> ·+SO <sub>2</sub> F·	-648 094.204	-9.928	-648 104.132
CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> F·+F·	-648 035.705	-10.365	-648 046.070
CF <sub>3</sub> SOF·+O·	-648 070.363	-9.587	-648 079.950
CF <sub>4</sub> +SO <sub>2</sub>	-648 191.445	-7.377	-648 198.822
2CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ·	-1 164 088.758	-6.528	-1 164 095.286
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1 164 126.892	3.012	-1 164 123.880
SO <sub>2</sub> F·	-424 387.597	-10.503	-424 398.100
SO <sub>2</sub> +F·	-424 387.735	-10.519	-424 398.254
CF <sub>3</sub> ·+F·	-289 874.855	-6.706	-289 881.561
CF <sub>4</sub>	-289 874.894	-6.716	-289 881.610

表7中 $E_T$ 为反应物(生成物)体系的总能量; $G_T$ 为298.15 K时标准热力学的有限温度校正值; $E_{Tcorr}$ 为298.15 K时体系总能量的限定温度修正值,其计算公式如式(4)所示。

$$E_{Tcorr} = E_T + G_T \quad (4)$$

反应自由能的计算公式如式(5)所示。

$\Delta G_{\text{reaction}} = E_{Tcorr}(\text{product}) - E_{Tcorr}(\text{reactant})$  (5)  
式(5)中: $\Delta G_{\text{reaction}}$ 为反应自由能; $E_{Tcorr}(\text{product})$ 为生成物分子总能量; $E_{Tcorr}(\text{reactant})$ 为反应物分子总能量。

将表7中的数据代入式(5)即可得出CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F每种反应路径的自由能,如表6所示。自由能为正值表示该反应在标准温度下难以自发进行。

表6中P1~P4路径为CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F分子初步解离为自由基的反应,其中P1路径分解反应的自由能最低,而P4路径分解反应的自由能最高,表明P1路径的C-S键断裂时所需能量最低,为68.58 kcal/mol。而P4路径中C-F键断裂时所需能量最高,为126.65 kcal/mol,因而该路径分解反应最难发生。

P5路径为CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F分解为CF<sub>4</sub>和SO<sub>2</sub>两种产物的过程,自由能为-26.11 kcal/mol,证明该反应较容易发生。但是该反应过程存在过渡态,所以还应当考虑反应过程所存在的能量势垒。

P6、P7路径为初步解离形成的自由基再次进行复合或分解反应的过程,而且自由能均为负值,证明反应比较容易进行。以上表明由CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F初步解离产生的SO<sub>2</sub>F、CF<sub>3</sub>·、F·等自由基可进一步发生反应,形成SO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>等成分。

## 2.2 结果及分析

对列出的7种反应路径使用DMol3模块基于线性同步变换(LST)/二次同步变换(QST)的方法搜索过渡态并寻找反应过程中的能量势垒。完整的LST/QST是在单个LST极大值化计算的基础上重复应用共轭梯度法与QST极大值法进行优化,来确定过渡态结构<sup>[16-18]</sup>。

结果表明,只有P5反应路径(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F→CF<sub>4</sub>+SO<sub>2</sub>)有过渡态的存在,因此对P5路径反应进行过渡态分析,获得过渡态(TS)的结构如图11所示。

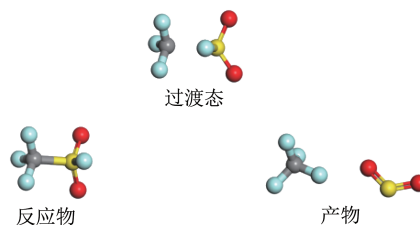


图11 P5路径的过渡态分析

Fig.11 Transition state analysis of P5 path

对过渡态结构进行振动分析,得到生成物CF<sub>4</sub>和SO<sub>2</sub>所有稳定点的振动频率如下:-475.01、59.07、94.29、158.85、246.10、266.44、284.59、344.14、456.08、533.62、548.39、559.88、669.08、921.64、1 160.63、1 291.04、1 353.14、1 384.32 cm<sup>-1</sup>。从数据中可以看出,TS结构振动频率中只有1个虚频(-475.01 cm<sup>-1</sup>),证明有真正的过渡态存在。

对应虚频的振动模型如图12的TS1构型所示,TS1构型中F4-S1键在伸缩振动时有断裂的趋势,

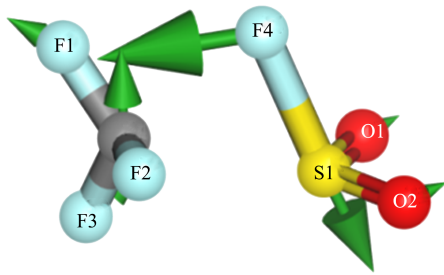


图12 TS1 振动构型

Fig.12 TS1 vibration configuration

并且F4原子趋向C1原子,这种构型是 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F} \rightarrow \text{CF}_4 + \text{SO}_2$ 反应中能量较高的过渡态形式。

基于反应物、生成物和搜索到的过渡态分析了P5路径的能量变化,结果如图13所示。由图13可知,在 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分解为 $\text{CF}_4$ 和 $\text{SO}_2$ 的过程中,由于存在能量较高的过渡态,反应过程中需要突破61.55 kcal/mol的能量势垒,由此可以结合阿伦尼乌斯定理,从理论上估算出该过程 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 的分解温度约为 $350^\circ\text{C}$ ,这与实验室开展的热分解试验结果相符。文献[19]通过 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体在电晕放电条件下的分解特性试验表明,其主要分解产物包含 $\text{CF}_4$ 和 $\text{SO}_2$ 等气体,间接证明了本文计算方法及结果的可靠性。

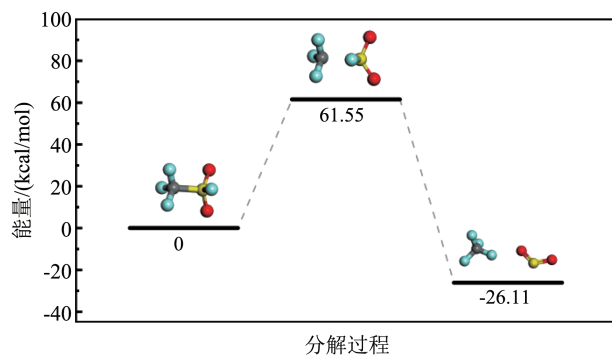


图13 P5分解路径的能量变化

Fig.13 Energy change of P5 decomposition path

### 3 结论

(1) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分子吸附于Al(111)表面时,吸附能和电荷转移均不满足形成化学键的条件,在 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体分子与Al(111)表面之间存在明显的电荷离域区,且 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体分子与Al(111)表面之间的电荷密度变化较小,不足以形成化学键。以上结果证明二者之间的相互作用力较弱, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体与Al(111)表面之间具有良好的相容性,相互作用为物理吸附,相互作用力以范德华力为主。

(2)在 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体的7种分解反应路径中,

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F} \rightarrow \text{CF}_4 + \text{SO}_2$ 反应最容易进行,但是由于存在过渡态,需要突破61.55 kcal/mol的能量势垒才能发生;其次 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}\cdot + \text{CF}_3\cdot$ 反应也较容易发生,反应自由能为68.58 kcal/mol,并且生成的 $\text{CF}_3\cdot$ 、 $\text{SO}_2\text{F}\cdot$ 自由基后续可自发进行分解或复合反应,生成 $\text{CF}_4$ 和 $\text{SO}_2$ 气体,因此 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 分解产物中 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SO}_2$ 含量较高。

### 参考文献 References

- [1] 唐晓杰,张荣伟,李龙,等. 新型环保绝缘气体 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ 的制备及检测研究[J]. 绝缘材料,2024,57(6):102-107.  
TANG Xiaojie, ZHANG Rongwei, LI Long, et al. Research on preparation and detection of new environmentally friendly insulating gas  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ [J]. Insulating Materials,2024,57(6):102-107.
- [2] 刘伟,宋玉梅,张晓星,等. 环保绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 的急性吸入安全性研究[J]. 绝缘材料,2022,55(12):92-97.  
LIU Wei, SONG Yumei, ZHANG Xiaoxing, et al. Study on acute inhalation safety of eco-friendly insulating gas  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ [J]. Insulating Materials,2022,55(12):92-97.
- [3] LI X W, ZHAO H, MURPHY A B.  $\text{SF}_6$ -alternative gases for application in gas-insulated switchgear[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2018,51(15):153001.
- [4] HU S, WANG Y, ZHOU W, et al. Dielectric properties of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{N}_2$  and  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{CO}_2$  mixtures as a substitute to  $\text{SF}_6$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2020,59(35):15796-15804.
- [5] 向志辉,郑宇,任书波,等.  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{N}_2$ 混合气体的电离特性试验研究[J]. 高电压技术,2024,50(3):1331-1339.  
XIANG Zhihui, ZHENG Yu, REN Shubo, et al. Experimental study on the ionization characteristics of  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}/\text{N}_2$  gas mixtures[J]. High Voltage Engineering,2024,50(3):1331-1339.
- [6] WANG Y, GAO Z, WANG B, et al. Synthesis and dielectric properties of trifluoromethanesulfonyl fluoride: an alternative gas to  $\text{SF}_6$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58 (48):21913-21920.
- [7] 万旭昊,郭宇铮,高克利,等. 基于第一性原理的新型环保绝缘介质 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 相容性评估[J]. 高电压技术,2023,49(7):2848-2857.  
WAN Xuhao, GUO Yuzheng, GAO Keli, et al. Compatibility evaluation of new eco-friendly insulation medium  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  based on the first-principles[J]. High Voltage Engineering,2023,49 (7):2848-2857
- [8] 吕滢尘,郑宇,朱太云,等. 五种吸附剂与 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 气体及 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ 气体的相容性试验研究[J]. 电工技术学报,2023,38(增刊1): 196-203.  
LÜ Yichen, ZHENG Yu, ZHU Taiyun, et al. Experimental study on compatibility between  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  and  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  gases and five adsorbents[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023,38(S1):196-203.
- [9] ZHANG Xiaoxing, LI Yi, CHEN Dachang, et al. Dissociative adsorption of environment-friendly insulating medium  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$  on

- Cu(111) and Al(111) surface: a theoretical evaluation[J]. *Applied Surface Science*,2018(434):549-560.
- [10] LI Yi, ZHANG Xiaoxing, XIAO Song, et al. Insight into the compatibility between  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  and silver: experiment and theory [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 126: 105-111.
- [11] CHEN Li, ZHANG Boya, YANG Tao, et al. Thermal decomposition characteristics and kinetic analysis of  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$  gas mixture[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 53(5): 055502.
- [12] 张芳英,滕英元,张美霞,等. Al(001)、Al(110)、Al(111)面表面能的密度泛函理论计算[J]. *腐蚀科学与防护技术*,2005(1): 47-49.  
ZHANG Fangying, TENG Yingyuan, ZHANG Meixia, et al. Density functional theory study of surface energies of Al(001), (110)and(111)[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005(1):47-49.
- [13] 林莘,钟建英,王强,等. 气体绝缘介质  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  在 Al(110) 表面吸附特性的研究[J]. *高压电器*,2021,57(3):83-88.  
LIN Shen, ZHONG Jianying, WANG Qiang, et al. Study on adsorption characteristics of gas insulation medium  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  on Al(110) surface[J]. *High Voltage Apparatus*,2021,57(3):83-88.
- [14] LI Y, ZHANG X X, XIAO S, et al. Insight into the compatibility between  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$  and silver: experiment and theory[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,2019,126:105-111.
- [15] 张晓星,李祎,肖淞,等. 环保型绝缘介质  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  放电分解特性[J]. *中国电机工程学报*,2018,38(14):4298-4306.  
ZHANG Xiaoxing, LI Yi, XIAO Song, et al. Study on the discharge decomposition characteristics of an environmental-friendly insulating medium  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ [J]. *Proceedings of the CSEE*,2018, 38(14):4298-4306.
- [16] 鲁玉莹,李永祥,龙军,等.  $\text{C}_4$  烷基化反应机理的分子模拟[J]. *石油学报(石油加工)*,2016,32(1):14-20.  
LU Yuying, LI Yongxiang, LONG Jun, et al. Molecular simulation of mechanism for  $\text{C}_4$  alkylation[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*,2016,32(1):14-20.
- [17] 柯锬,田双双,张晓星,等. 环保型介质 HFO-1234ze(E) 的分解路径及其化学反应速率分析[J]. *电工技术学报*,2021,36(17): 3553-3563.  
KE Kun, TIAN Shuangshuang, ZHANG Xiaoxing, et al. Analysis of decomposition path and chemical reaction rate of environmentally friendly medium HFO-1234ze(E) [J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*,2021,36(17):3553-3563.
- [18] LI Y, ZHANG X X, CHEN Q, et al. Study on the thermal interaction mechanism between  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}-\text{N}_2$  and copper, aluminum[J]. *Corrosion Science*,2019,153:32-46.
- [19] 逯思敏,汤贝贝,高克利,等. 电晕放电下三氟甲基磺酰氟的分解特性与成因分析[J]. *高电压技术*,2023,49(11):4556-4562.  
LU Simin, TANG Beibei, GAO Keli, et al. Decomposition characteristics and by-product formation of trifluoromethyl sulfonyl fluoride under corona discharge[J]. *High Voltage Engineering*, 2023,49(11):4556-4562.

收稿日期:2024-08-26;修回日期:2024-09-06。

作者简介:

陈兴发(2000-),男(蒙古族),内蒙古兴安盟人,助理工程师,主要从事高压绝缘气体的研究;

通信作者:郑宇(1992-),男(汉族),湖北天门人,副教授,博士,主要从事环保绝缘气体、电气设备数字孪生与智能运维的研究。