

工频击穿放电下 $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ 混合气体分解特性分析

胡宗杰¹, 陈 炯¹, 邓云坤², 叶采萍¹, 陈 曦³

(1. 上海电力大学电气工程学院, 上海 200090; 2. 云南电网有限责任公司电力科学研究院, 云南 昆明 650217;
3. 国网上海市电力公司松江供电公司, 上海 201600)

摘 要: 针对击穿放电下 $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ 混合气体分解产物的定量分析和形成机理尚不完善这一问题, 利用气相色谱质谱联用仪对工频击穿放电后 $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ 混合气体的分解产物进行定量检测, 横向比较分析产物含量的差异性。此外, 基于密度泛函理论从微观层面对 C_4F_7N 的稳定性以及 $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ 混合气体分解及产物形成路径展开分析, 并计算不同温度下各反应的焓变及反应速率常数。研究表明, $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ 混合气体的分解产物主要为 CO 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 $CF_3CF_2CF_2CF_3$ 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 $CF_3C\equiv CCF_3$ 、 $CF_2=CFCF_2CF_3$ 、 CF_3CN 、 C_2F_5CN 、 C_2N_2 和 HF , 且分解产物主要是小分子化合物, 其中饱和氟碳化合物和不饱和氟碳化合物的体积分数都随着碳原子数的增加呈现出下降趋势, 并且饱和氟碳化合物的体积分数总量相对较大; 温度升高 $(CF_3)_2CFCN$ 分解产生 CF_3 自由基变得更加容易, 且温度升高也会加速 $(CF_3)_2CFCN$ 的分解。相关结果揭示了工频击穿放电下 $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ 混合气体的分解特性, 为混合气体的应用和维护提供参考。

关 键 词: 环保绝缘介质; 工频击穿放电; 分解产物; 密度泛函理论; 分解机理

DOI: 10.19781/j.issn.1673-9140.2023.02.017 中图分类号: TM855 文章编号: 1673-9140(2023)02-0150-11

Decomposition characteristics of $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ mixed gases under power frequency breakdown discharge

HU Zongjie¹, CHEN Jiong¹, DENG Yunkun², YE Caiping¹, CHEN Xi³

(1. College of Electric Power Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. Electric Power Research Institute of Yunnan Power Grid Co., Ltd., Kunming 650217, China; 3. Songjiang Power Supply Company, State Grid Shanghai Municipal Electric Power Company, Shanghai 201600, China)

Abstract: The quantitative analysis and formation mechanism of the decomposition products of $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ mixture under breakdown discharge have some defects. Therefore, the decomposition products of $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ gas mixture after multiple AC breakdown discharge are quantitatively detected by gas chromatography-mass spectrometry, and the difference of product contents are analyzed in this paper. In addition, based on density functional theory, the decomposition and product formation path of $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ mixed gas and the stability of $(CF_3)_2CFCN$ are analyzed from microscopic view. The enthalpy change and reaction rate of each reaction at different temperatures are calculated. The research shown that the decomposition products of $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ mixed gas are mainly CO , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 ,

收稿日期: 2019-10-06; 修回日期: 2020-01-06

基金项目: 中国南方电网公司科技项目(YNKJXM20220051); 云南省基础研究项目(202001AT070006); 国家自然科学基金(52177185)

通信作者: 陈 炯(1977—), 男, 博士, 副教授, 主要从事高压试验技术与电气设备绝缘诊断技术研究; E-mail: Chenjiong770516@163.com

CF₃CF₂CF₂CF₃, C₂F₄, C₃F₆, CF₃C≡CCF₃, CF₂=CFCF₂CF₃, CF₃CN, C₂F₅CN, C₂N₂ and HF, and the decomposition products are mainly small molecular compounds. The volume fractions of saturated and unsaturated fluorocarbons trend to decrease with the increasing carbon atoms number, and the total volume fractions of saturated fluorocarbons are relatively larger. The increasing temperature accelerate the decomposition of (CF₃)₂CFCN to generate CF₃ radicals. The relevant results reveal the decomposition characteristics of (CF₃)₂CFCN/CO₂ mixed gas under AC breakdown discharge, which provides a reference for the application and maintenance of mixed gas.

Key words: environmental-friendly insulating medium; power frequency breakdown discharge; decomposition product; density functional theory; decomposition mechanism

SF₆凭借其优异的灭弧和绝缘性能在电气设备中得到广泛应用,然而其全球增温潜势值(global warming potential, GWP)是 CO₂ 的 23 500 倍,是强温室效应气体,且由于 SF₆ 具有极为稳定的化学性质,其大气寿命为 3 200 a,会对大气造成严重危害^[1-2]。因此,1997 年签署的《京都议定书》明确规定其签署国限制 SF₆ 的使用,并且随着《巴黎协定》的推行,寻找环境友好的绝缘介质替代 SF₆ 势在必行^[3-4]。

作为预期 SF₆ 替代气体需要满足以下多维度的综合要求:高介电强度、良好的理化性质、合理的经济性。然而目前针对 SF₆ 替代气体的研究表明,常规替代气体(CO₂、N₂ 和空气)的绝缘强度较低,在应

用时需要增加设备工作气压或尺寸^[5],而 SF₆ 混合气体(SF₆/N₂、SF₆/CO₂ 等)的绝缘和灭弧性能也有所降低且不能根除温室效应问题,因此都难以推广;C₂F₆、C₃F₈、c-C₄F₈、CF₃I 等电负性气体由于环保特性不够优异以及固体析出等问题而未实现工程应用^[6-8]。对于新型环保绝缘气体中的全氟化酮,其液化温度过高,应用环境受限^[9]。

近年来,(CF₃)₂CFCN(简称 C₄F₇N)被认为是替代 SF₆ 的极具前途的绝缘气体之一。表 1 给出了 C₄F₇N 与 SF₆ 的基本性质^[10-13],可以看出 C₄F₇N 的绝缘强度是 SF₆ 的 2.74 倍,GWP 约为 SF₆ 的 1/11,是一种良好的环保型气体绝缘介质,然而 C₄F₇N 的液化温度较高,需要混合 CO₂、N₂ 等缓冲气体使用。

表 1 C₄F₇N 与 SF₆ 的基本性质

Table 1 Basic characteristics of C₄F₇N and SF₆

气体	分子质量	GWP	ODP	LC50/10 ⁻⁶ (大鼠吸入,4 h)	大气寿命/a	沸点/°C	相对绝缘强度	可燃性
C ₄ F ₇ N	195	2 100	0	10 000~15 000	22	-4.7	2.74	不可燃
SF ₆	146	23 500	0	>500 000	3 200	-64.0	1.00	不可燃

目前广泛的研究证实了 C₄F₇N 混合气体具备优良的绝缘性能^[14-18],然而除电气性能外,气体在异常条件下的分解特性也至关重要。研究发现,C₄F₇N/CO₂ 混合气体在 650 °C 开始发生分解,880 °C 时 C₄F₇N 会完全分解,在长期热老化试验中 C₄F₇N 也表现出良好的热稳定性^[13],而在电弧放电下分解产物却有所不同,生成了 CF₂=CFCN 和 (CH₃)₂SiF₂ 等产物^[14],高能电弧作用后产生的固体分解物会在电极上沉积形成烟灰层^[19],且击穿放电下也同样会有固体产物析出^[15]。另外通过 ReaxFF-MD 模拟发现,CO₂ 和 N₂ 能减小 C₄F₇N 的分解程度,具有缓冲作用^[20-21]。在电晕放电下,C₄F₇N 混合气体分解产物中饱和和卤代烃的体积分数与混合比和所施电压呈

正相关,当缓冲气体发生改变后,其分解产物也会发生变化^[22-23]。温度、气压也会对 C₄F₇N/CO₂ 混合气体的热分解特性产生一定的影响^[24],另外 C₃HF₇ 会降低混合物的分解温度,因此提高绝缘介质的纯度非常重要^[25]。

根据初步研究,C₄F₇N 混合气体在不同条件下的分解特性不同,并且随着缓冲气体和混合比的不同而不同。但目前 C₄F₇N/CO₂ 混合气体击穿放电分解产物定量研究仅针对部分产物,在热力学角度分析混合气体分解路径及主要产物生成路径的能量变化时未考虑温度的影响,其速率常数计算也不全面。因此,本文建立了工频击穿放电试验平台,利用气相色谱质谱联用仪(gas chromatography

mass spectrometer, GC-MS)对工频击穿放电后 C_4F_7N/CO_2 混合气体的分解产物进行定量检测,横向比较分析产物含量的差异性。此外,基于密度泛函理论从微观层面对 C_4F_7N 的稳定性、可能发生反应的官能团以及 C_4F_7N/CO_2 混合气体分解及产物形成路径展开分析,计算了不同温度下各反应的焓变;随后,结合过渡态理论对各反应的速率常速进行计算分析。本文研究结果有助于更好地理解击穿放电下 C_4F_7N/CO_2 混合气体的分解机理,为工程运行和维护提供重要参考。

1 研究方法

1.1 试验平台

工频击穿放电试验平台由调压器、试验变压器、阻容分压器、放电试验腔体以及保护电阻和示波器组成,如图1所示。调压器输出电压0~250 V,额定容量5 kVA,试验变压器最大可提供150 kV的工频电压,额定容量15 kVA。无源阻容分压器额定电压300 kV,分压比为15 000:1,外接示波器记录击穿电压。另外,接有保护电阻保护电路不受过电流的影响;试验腔体采用不锈钢和聚四氟乙烯材料;试验使用不锈钢针—板电极,间距为4 mm。

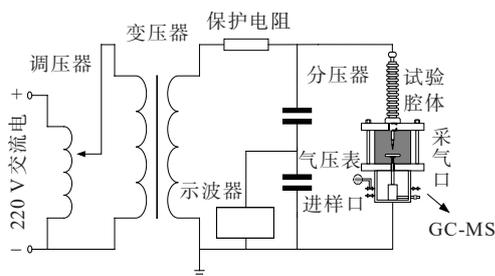


图1 试验平台

Figure 1 Experimental platform

1.2 试验方法

试验前,使用无水酒精对放电试验腔体进行清洁,并进行气密性检测,随后使用 CO_2 进行3次洗气处理,尽量减少水分和杂质气体对实验的影响。基于道尔顿分压定律并为保证精确的混合比例,先将 C_4F_7N 充入所需的分压,然后再充入 CO_2 ,混合气体

总气压达到0.3 MPa,气体混合比例为16% $C_4F_7N/84\%CO_2$,静置12 h,待气体混合完全;由文献[16]可知,0.3 MPa下16% $C_4F_7N/84\%CO_2$ 混合气体相对 SF_6 绝缘强度在均匀和不均匀电场下均能达到0.9,满足一般工程要求。

试验过程中,以恒定速率向电极施加工频电压直至击穿,试验重复2 500次,为了让气体能充分恢复绝缘性能,设置有2 min的相邻击穿间隔。击穿结束后,对室内的混合气体进行采样,并通过GC-MS进行检测。GC-MS型号为Thermo ISQ 7000型,检测时使用SIM模式,SIM模式具有较低的检出限,灵敏度较高,适合目标化合物的定量分析;试验进行3组,取平均值作为结果。

1.3 量子化学计算

密度泛函理论作为从微观层面分析多电子体系电子结构和性质的量子化学计算方法,应用较为广泛。本文对分子结构使用B3LYP泛函和6-311G(*d,p*)基组进行几何结构优化,得到满足最小能量原理的结构,并计算获得 C_4F_7N 的电离能、电子亲和能以及最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)和最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)之间的分子轨道能隙值。随后,搭建可能的放电分解及产物形成路径,并计算300~3 500 K温度范围内反应前后的焓值变化,通过焓值变化分析不同温度下反应发生的难易度。然后通过过渡态搜索来确定过渡态活化络合物的结构和活化自由能,紧接着使用传统的过渡态理论计算含过渡态的反应速率常数,对于无障碍反应,则采用变分过渡态理论计算速率常数,对反应难易程度从动力学角度进行分析和判断。过渡态理论的速率常速基本计算公式如下:

$$k(T) = \kappa \sigma \frac{k_b T}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{\Delta n} \exp \left(-\frac{\Delta G^{0,\ddagger}}{k_b T} \right) \quad (1)$$

式中, T 为温度; P_0 为标准条件下的压力(1 bar); k_b 为玻尔兹曼常数; h 为普朗克常数; R 为理想气体常数; $-\Delta G^{0,\ddagger}$ 为反应的标准吉布斯活化能(对于气相双分子或单分子反应, Δn 分别为1或0);系数 κ 为振动比例因子; σ 为反应路径简并度。

2 结果分析及讨论

2.1 分解产物组成

为探究分解产物之间生成量的差异性,使用 GC-MS 基于外标法对 2 500 次工频击穿放电后混合气体的分解产物进行了定量检测,各分解产物的体积分数见图 2。可以看出,检测到的主要分解产物为 CO、饱和氟碳化合物(CF₄、C₂F₆、C₃F₈ 和 CF₃CF₂CF₂CF₃(简称 C₄F₁₀))、不饱和氟碳化合物(C₂F₄、C₃F₆、CF₃C≡CCF₃(简称 C₄F₆)和 CF₂=CFCF₂CF₃(简称 C₄F₈))以及腈类化合物(C₂F₃N、C₃F₅N 和 C₂N₂),并且还通过科思特氟化氢气体检测管检测到了氟化氢(HF)。

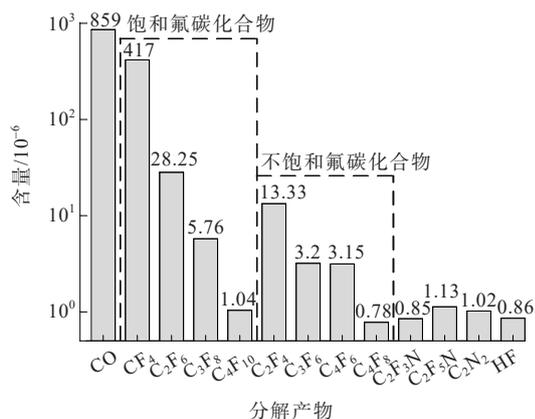


图 2 分解产物的体积分数

Figure 2 Volume fraction of decomposition products

在图 2 中,CO 的体积分数最高,为 859×10^{-6} ,其次是饱和氟碳化合物 CF₄ 和 C₂F₆,体积分数分别为 417×10^{-6} 和 28.25×10^{-6} ,而 C₄F₈、C₄F₁₀、C₂F₃N、C₃F₅N、C₂N₂、HF 的体积分数较小,说明分解产物主要是 CO、CF₄、C₂F₆、C₂F₄ 等小分子化合物。不难发现,饱和氟碳化合物的体积分数随着碳原子数的增加呈现出明显的下降趋势,并且不饱和氟碳化合物也同样有着下降趋势,另外饱和氟碳化合物体积分数的总量相对不饱和氟碳化合物较大。

CO 的生成主要和 CO₂ 的裂解有关,考虑到混合气体放电分解组分中 CO 的生成量较为明显,因此可以将 CO 作为一种典型的故障分解产物来评估电气设备的运行状态。HF 的产生应与室内不可避免的微量水的水解反应有关。研究表明,SF₆ 电气设备中发生放电故障时,主要分解产物也含有 CF₄、

CO、HF^[26];不同的是 SF₆ 放电分解涉及固体绝缘时才能产生 CF₄ 和 CO,而产生 HF 则与 C₄F₇N/CO₂ 混合气体一样,都与微水有关。由于 HF 具有腐蚀性,会危及固体绝缘及金属部件,因此,应与 SF₆ 电气设备一样尽可能控制 C₄F₇N/CO₂ 混合气体在应用时的微水含量。

2.2 分解产物相关性质

表 2 给出了主要分解产物的相对 SF₆ 绝缘强度和毒性^[27-32]。

表 2 C₄F₇N、CO₂、SF₆ 以及分解产物的相关性质

Table 2 Properties of C₄F₇N, CO₂, SF₆ and decomposition products

分解产物	相对 SF ₆ 绝缘强度	LC50/10 ⁻⁶ (大鼠吸入,4 h)
SF ₆	1.00	>500 000
C ₄ F ₇ N	2.74	10 000~15 000
CO ₂	0.35	—
CO	0.40	1 807
CF ₄	0.41	—
C ₂ F ₆	0.78	—
C ₃ F ₈	0.98	—
C ₄ F ₁₀	1.36	—
C ₂ F ₄	—	40 000
C ₃ F ₆	1.08	750
C ₄ F ₆	1.71	82
C ₄ F ₈	1.70	—
CF ₃ CN	1.58	360
C ₂ F ₅ CN	2.18	2 730
C ₂ N ₂	—	350*
HF	—	484

*注:C₂N₂的 LC50 为 350×10^{-6} (大鼠吸入,1 h)

由表 2 可知,分解产物 CF₃CN 和 C₂F₅CN 的绝缘强度低于 C₄F₇N,但仍高于 SF₆,其绝缘强度分别为 SF₆ 的 1.58 和 2.18 倍;而 CF₄、C₂F₆ 和 C₃F₈ 的绝缘强度却低于 SF₆,尽管其余氟碳化合物的绝缘强度高于 SF₆,但也都弱于 C₄F₇N。CO₂ 的分解产物 CO 的绝缘强度略高于 CO₂。在放电故障下,SF₆ 会分解形成低氟化合物,而在纯 SF₆ 中,这些低氟化合物很快还原成 SF₆ 分子,对整个装置的绝缘性能无明显影响^[26],但 C₄F₇N/CO₂ 混合气体在放电分解后产生了绝缘强度较低的氟碳化合物以及腈类化合物。因此,分解后的 C₄F₇N/CO₂ 混合气体绝缘强度应低

于分解前,本次试验后混合气体的击穿电压相对实验前下降了5.33%。然而,如果考虑到每次击穿期间只有放电通道处一小部分气体被分解,那么当试验腔体的体积与放电通道相比足够大时,则绝缘性能的劣化仍然是可以接受的。

纯 C_4F_7N 的毒性要高于 SF_6 ,但其混合气体的毒性显著降低,与纯 SF_6 相当^[14]。 C_4F_7N/CO_2 混合气体部分分解产物也具有一定毒性,如表2所示。 C_2F_5CN 和 CF_3CN 是剧毒物质,摄入会致命^[32];大量短期吸入 C_3F_6 会导致头晕、虚弱、睡眠不良等症状^[31];此外, CO 、 C_2N_2 、 HF 都是常见的有毒气体。但混合气体中 C_4F_7N 占比较低,分解产生的上述气体含量也较低,因此混合气体的毒性将会显著降低,故仍可参考 SF_6 电气设备检修人员安全防护导则。

3 分解产物形成机理

3.1 C_4F_7N 分子的构型和基本性质

从分子角度,优良的绝缘介质应该在电场的作用下很难电离,并且有附着自由电子的倾向,此外,分子本身也应该是稳定的。因此,本文对 C_4F_7N 与 SF_6 的分子轨道能隙值、电离能与电子亲和能进行计算,如表3所示,其中 SF_6 相关参数与文献[33]基本一致。分子轨道能隙值已被用作分子稳定性的常规测量,其值越大,电子越难从占据轨道跃迁到空轨道,表明分子具有更高的稳定性^[34]。

表3 C_4F_7N 和 SF_6 的分子轨道能隙值、电离能与电子亲和能

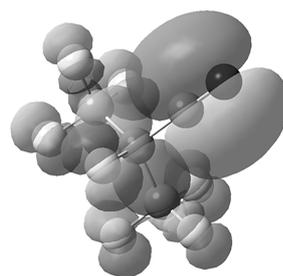
Table 3 Molecular orbital gap value, ionization energy and electron affinity of C_4F_7N and SF_6

气体	HOMO	LUMO	分子轨道能隙值	电离能	亲和能
C_4F_7N	-10.500	-1.637	8.863	12.923	-0.828
SF_6	-12.322	-3.317	9.005	15.211	0.432

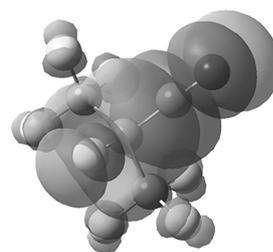
从表3中可以看到 C_4F_7N 和 SF_6 的能隙值相近,因此其分子结构化学稳定性与 SF_6 相似。然而 C_4F_7N 的电离能低于 SF_6 ,说明 C_4F_7N 更容易电离;考虑到低温等离子体中多数电子的能量范围在1~

10 eV^[34],故 C_4F_7N 和 SF_6 均较难电离,具有较强的绝缘性能。但 C_4F_7N 的电子亲和能低于 SF_6 ,即 C_4F_7N 相对较难形成负离子,证实了 C_4F_7N 较 SF_6 的电负性较弱。

通过前线分子轨道理论可知,HOMO、LUMO上电荷密度越大的位置越易发生反应。图3为 C_4F_7N 的最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道分布图,其形状反映了各原子的电荷密度分布,由此能够判断出分子中最易发生化学反应的位置。由图3可知, α 碳原子及其相邻的碳原子和氟原子上具有较大的电荷密度,其化学反应活性较强,较容易发生反应。



(a) HOMO分布



(b) LUMO分布

图3 C_4F_7N 分子轨道分布

Figure 3 Molecular orbital distribution of C_4F_7N

3.2 C_4F_7N/CO_2 混合气体分解路径及主要产物生成机理

在击穿试验中,放电通道可被视为能量注入源。放电不仅会产生高能电子,还会导致局部过热。电子碰撞会导致气体的电离和分解,而局部过热导致的温度变化也会对分解过程产生影响,使得分解机理更加复杂。同时,自由基可以复合形成许多产物,系统中原有的组分将发生改变。为了更好地理解GC-MS检测到的最终产物的形成,各分解产物形成的可能原因及相关反应如表4所示。

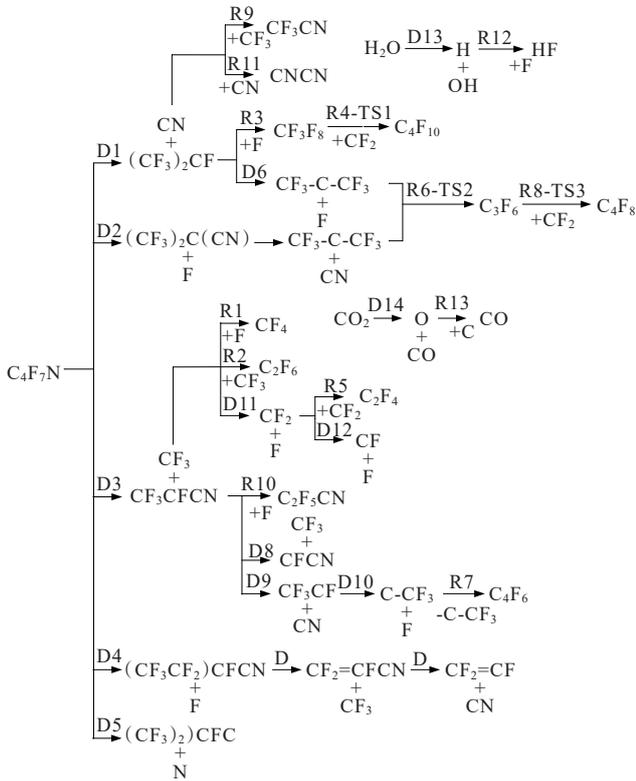


图 4 C₄F₇N/CO₂混合气体主要的分解及产物形成路径

Figure 4 Main decomposition and product formation paths of C₄F₇N/CO₂ gas mixture

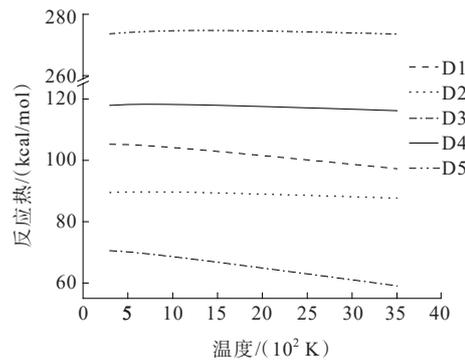
表 4 C₄F₇N/CO₂主要的分解及重组反应

Table 4 Main decomposition and recombination reactions of C₄F₇N/CO₂ gas mixture

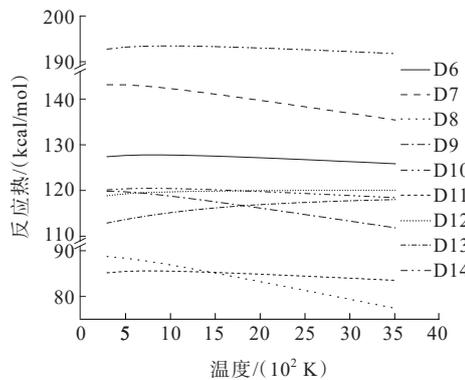
路径	分解反应	路径	重组反应
D1	C ₄ F ₇ N→(CF ₃) ₂ CF+CN	R1	CF ₃ +F→CF ₄
D2	C ₄ F ₇ N→(CF ₃) ₂ C(CN)+F	R2	CF ₃ +CF ₃ →C ₂ F ₆
D3	C ₄ F ₇ N→CF ₃ CFCN+CF ₃	R3	(CF ₃) ₂ CF+F→C ₃ F ₈
D4	C ₄ F ₇ N→(CF ₃ CF ₂)CFCN+F	R4	C ₃ F ₈ +CF ₂ →TS1→C ₄ F ₁₀
D5	C ₄ F ₇ N→(CF ₃) ₂ CFC+N	R5	CF ₂ +CF ₂ →C ₂ F ₄
D6	(CF ₃) ₂ CF→(CF ₃) ₂ C+F	R6	(CF ₃) ₂ C→TS2→C ₃ F ₆
D7	(CF ₃) ₂ C(CN)→(CF ₃) ₂ C+CN	R7	CF ₃ -C+CF ₃ -C→C ₄ F ₆
D8	CF ₃ CFCN→CFCN+CF ₃	R8	C ₃ F ₆ +CF ₂ →TS3→C ₄ F ₈
D9	CF ₃ CFCN→CF ₃ CF+CN	R9	CF ₃ +CN→CF ₃ CN
D10	CF ₃ CF→C-CF ₃ +F	R10	CF ₃ CFCN+F→C ₂ F ₅ CN
D11	CF ₃ →CF ₂ +F	R11	CN+CN→C ₂ N ₂
D12	CF ₂ →CF+F	R12	F+H→HF
D13	H ₂ O→HO+H	R13	C+O→CO
D14	CO ₂ →CO+O		

图 5 和图 6 提供了这些反应在 300~3 500 K 下相应的焓变,对反应的热化学分析有助于理解反应发生的难易度。分解途径 D1—D5 为 C₄F₇N 初步分

解反应,其中 D3 所需能量最低,且随着温度的升高焓变逐渐降低,另外其降低幅度是初步反应中最大的,说明温度的升高使得 D3 的发生变得更加容易,相应的 C-C 单键也比其他键更容易断裂,即 C₄F₇N 在初步分解中更容易生成 CF₃ 和 CF₃CFCN 自由基;其次是 D2,表明相应的 C-F 键也较为容易断裂,故自由基 F 和 (CF₃)₂C(CN) 也较为容易生成,但随着温度的升高, D2 的焓变并没有明显的变化,表明温度的变化对 D2 并没有太大的影响。C₄F₇N 分子中的 C≡N 断裂过程(D5)需要的能量是所有路径中最高的,且随着温度的升高基本保持不变,证明 C≡N 键是最稳定的。另外, D1 的焓变随着温度的升高存在明显的下降,表明随着温度的升高 D1 的发生变得容易。考虑到低温等离子体的大部分电子能量在 99.432~252.269 kcal/mol 范围内,放电期间注入足够多能量时,反应 D1—D4 可以同时发生,而 D3 和 D2 是主要的分解过程,因为其所需能量较低,因此自由基 CF₃ 和 F 更容易生成。



(a) D1—D5



(b) D6—D14

图 5 分解反应的焓变随温度的变化

Figure 5 Variation of enthalpy change with temperature in decomposition reactions

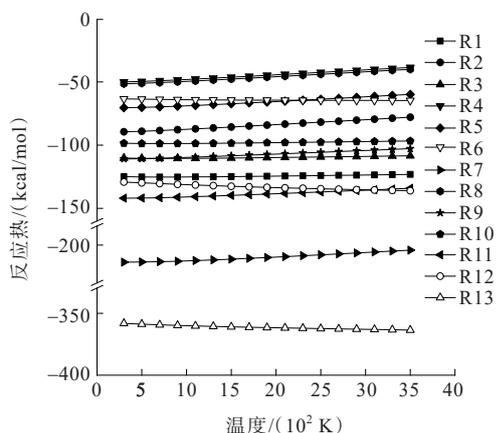


图6 重组反应的焓变随温度的变化

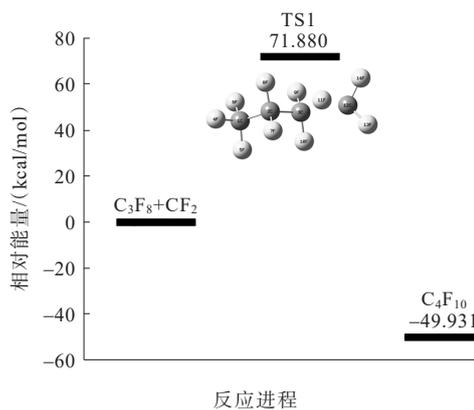
Figure 6 Variation of enthalpy change with temperature in recombination reactions

随后的分解反应如D6—D12所示,这并非一个完整的分解途径,但揭示了各自由基的可能生成途径,焓变可以表征这些反应发生的相对困难度。随着温度的升高,D7、D8和D9的焓变逐渐降低,即温度的升高使这些反应的发生变得容易,而温度对其余反应影响很小。自由基F和CF₃能够在不同的分解阶段产生且焓变相对较低,因此,在放电后,复合过程可能会受这些自由基的主导。此外,微水(D13)的分解与HF的生成有关,且D13的焓变随着温度的增加而呈现出升高的趋势,表明温度升高使H₂O的分解变得困难。D14则与CO₂的形成有关,在相同温度下,所需能量仅比反应D5低,表明CO₂比C₄F₇N更难分解。

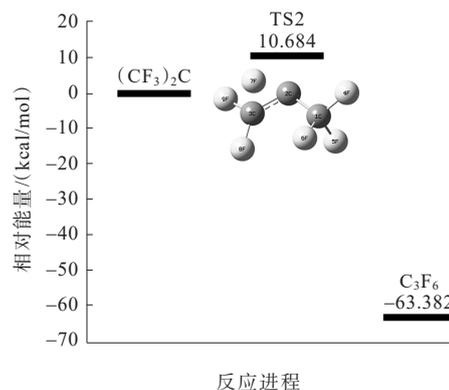
分解产生的自由基会重新结合形成新的产物。表4和图6给出主要的重组反应及不同温度下的焓值变化,其中的产物与试验中检测到的分解产物密切相关。R1—R8显示了氟碳化合物可能的形成过程,其中R1—R3、R5和R7是放热反应和无障碍反应,可以自发发生;而R4、R6和R8则需要吸收一定的能量形成活化络合物,随后释放能量形成最终产物,图7给出了活化络合物TS1、TS2和TS3的结构及能量变化。

R6的焓变随着温度的提升略微下降,表明随着温度的升高R6变得容易发生,即更容易合成C₃F₆。而R2、R4、R5、R7以及R8的焓变随着温度的升高都呈现增大的趋势,其中R4和R8的焓变明显增大,

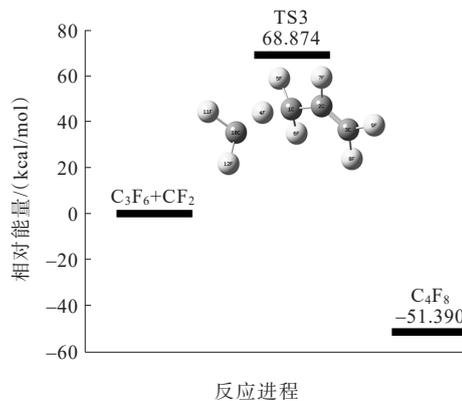
说明温度的升高使相关产物合成变得困难,且温度对C₄F₁₀和C₃F₈的影响较大。另外,温度升高,R1和R3的焓变基本不变。在腈类化合物中,温度升高后,R9和R11的焓变逐渐升高,而R10仅略微提升,说明R9和R11的焓变对温度更加敏感。对于HF和CO,R12和R13的焓变都随着温度的提升出现下降趋势,说明温度的升高使该反应发生变得容易。



(a) R4



(b) R6



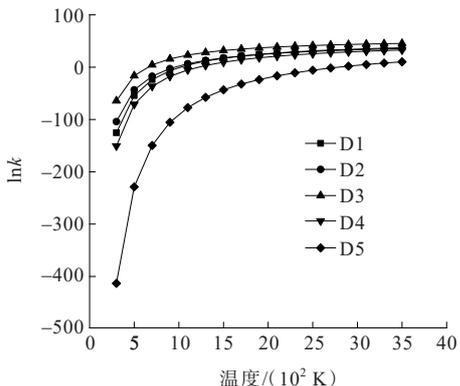
(c) R8

图7 R4、R6和R8的反应进程

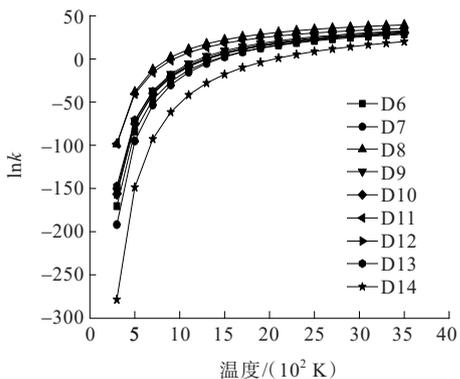
Figure 7 Reaction process of R4, R6 and R8

3.3 速率常数计算

根据反应物、产物以及过渡态的能量和振动频率等数据,使用传统过渡态理论和变分过渡态理论计算了温度范围 300~3 500 K 内各个反应的速率常数,其对数曲线如图 8、9 所示。各反应速率常数在 300~3 500 K 温度范围内显著不同,其中单分子反应的速率常数单位为 s⁻¹,而双分子反应的速率常数单位为 s⁻¹M⁻¹。



(a) D1—D5

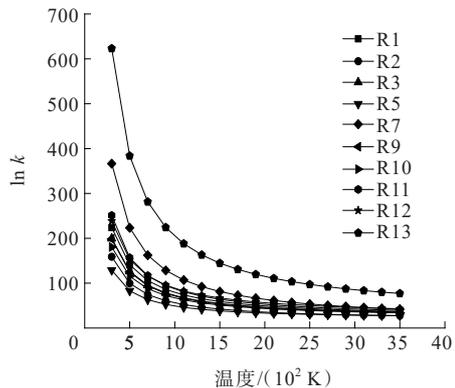


(b) D6—D14

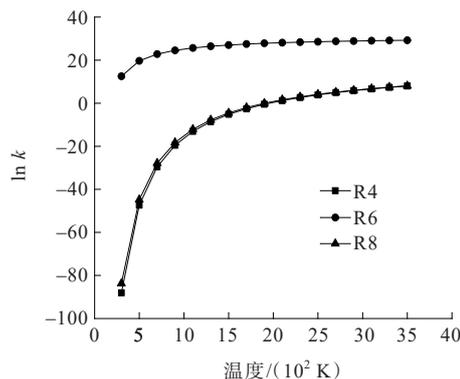
图 8 分解反应的速率常数对数曲线

Figure 8 Logarithmic curve of rate constant for decomposition reaction

速率常数的大小与分解体系的分解机理相关,在 300~1 000 K 的温度范围内,分解反应的速率常数急剧增长,尤其是 D5 和 D14;当温度高于 1 000 K 时,速率常数的对数平稳增长,大部分在 10~10¹⁵ s⁻¹ 范围内,因此,随着温度的升高分解反应速率会增大,C₄F₇N/CO₂混合气体会加速分解。从图 8(a)中可以看出,D3 的速率常数较高,而 D5 的速率常数较低,相对较高的速率常数表明该反应发生的可能性较高,故在 C₄F₇N 的初步离解中,D3 起着更重要的作用。



(a) 不含过渡态重组反应



(b) 含过渡态重组反应

图 9 重组反应的速率常数的对数曲线

Figure 9 Logarithmic curve of the rate constant of the recombination reaction

与分解反应不同的是,不含过渡态重组反应的速率常数随着温度的升高而下降,表明温度升高使上述化学反应速率降低,不利于反应的进行;但含过渡态重组反应的速率常数随温度的变化趋势与分解反应类似,随温度的升高都呈现出增加的趋势,说明温度升高会加速 R4、R6 和 R8 的进行。

3.4 分解产物变化趋势分析

由图 4 可知,C₄F₄、C₂F₆、C₃F₈、CF₃CN、C₂F₅CN 和 CNCN 仅需 C₄F₇N 一次分解生成的自由基就可以复合生成,其生成路径简单,且通过分子轨道理论、焓值变化以及速率常数分析可知,自由基 CF₃ 和 F 的产生较为容易,因此易于合成 CF₄ 和 C₂F₆;考虑到合成 CF₄ 释放的能量高于合成 C₂F₆,故 CF₄ 在分解产物中的含量较高,其次是 C₂F₆;另外合成 C₃F₈ 所需的自由基(CF₃)₂CF 相对 CF₃ 和 F 在产生过程中所需能量较高且路径较少,因此 C₃F₈ 的含量相对减少,而生成 C₄F₁₀ 时所需路径较多,需要更多能量,

生成量较低,因此饱和氟碳化合物的生成量随着碳原子数的增加而减少。

对于不饱和氟碳化合物,仅生成 C_2F_4 所需路径较少(依次经历路径D4、D11,300 K下所需能量为117.90、85.14 kcal/mol),生成过程相对简单,其含量略高;而生成 C_3F_6 和 C_4F_6 分别依次经历路径D1、D6、R6-TS2(300 K下所需能量为105.20、127.36、10.68 kcal/mol)和D8、D9、D10(300 K下所需能量为88.68、119.79、120.10 kcal/mol),所需路径和能量较多,生成量较低;生成 C_4F_8 时需要依次经历路径D1、D6、R6-TS2、R8-TS3(300 K下所需能量为105.20、127.36、10.68、68.87 kcal/mol),所需路径和能量均较多,生成量最低。总体上不饱和氟碳化合物的合成对饱和氟碳化合物来说更加困难,因此生成量较低。对于 CO ,其生成路径简单,且 CO_2 的体积分数较高,在实验腔体中的密度较大,电子与 CO_2 分子发生碰撞的概率较大,因此分解产生的 CO 气体体积分数相应较大。

4 结语

本文利用GC-MS对工频击穿放电后 C_4F_7N/CO_2 混合气体分解产物进行定量检测,并基于密度泛函理论从微观层面对 C_4F_7N 的稳定性、 C_4F_7N/CO_2 混合气体分解及产物形成路径展开分析,主要结论如下。

1) 在工频击穿放电下,分解产物主要是一些小分子化合物,其中 CO 和 CF_4 体积分数较高,因此 C_4F_7N/CO_2 作为气体绝缘介质时,应密切关注 CO 和 CF_4 的体积分数;此外,微水的存在会导致混合气体分解产生具有腐蚀性的 HF ,危及固体绝缘及金属部件。

2) 饱和氟碳化合物和不饱和氟碳化合物的体积分数都随着碳原子数的增加呈现出下降趋势,并且饱和氟碳化合物的体积分数总量相对较大。尽管部分分解产物有剧毒,但考虑到 C_4F_7N 在混合气体中占比较低,其分解产生的上述气体的体积分数也较低,因此混合气体的毒性将会显著降低。

3) 从化学结构以及对 C_4F_7N 的分解过程计算

分析可知, C_4F_7N 理化性能稳定,但 α 碳原子及其相邻的碳原子和氟原子化学反应活性较强,其中三氟甲基碳原子和氟原子与 α 碳原子间的化学键容易断开产生自由基 CF_3 和 F ,且温度升高时 C_4F_7N 分解产生 CF_3 自由基变得更加容易;另外通过化学反应速率常数计算发现,在300~3 500 K的温度范围内,随着温度升高混合气体会加速分解,其中分解产生 CF_3 自由基的反应速率常数较大;除了R4、R6和R8,温度升高不利于重组反应的进行。

参考文献:

- [1] 邓军波,董俊豪,陈俊鸿,等.SF₆替代气体界面绝缘特性的研究进展[J].高电压技术,2022,48(2):661-673.
DENG Junbo, DONG Junhao, CHEN Junhong, et al. Research advances in interface insulation characteristics of SF₆ alternative gases[J].High Voltage Engineering,2022, 48(2):661-673.
- [2] 张佳,林莘,徐建源,等.高压断路器分合闸过程触头间隙 C_4F_7N/CO_2 混合气体动态绝缘特性实验研究[J].中国电机工程学报,2021,41(22):7871-7881.
ZHANG Jia, LIN Xin, XU Jianyuan, et al. Experimental study on dynamic insulation properties of C_4F_7N/CO_2 gas mixtures in contact gap of high voltage circuit breaker during closing and opening process[J].Proceedings of the CSEE,2021,41(22):7871-7881.
- [3] 邓云坤,彭晶,焦琳,等. $C_4F_7N-CO_2$ 混合气体绝缘性能计算分析[J].高压电器,2022,58(3):101-106.
DENG Yunkun, PENG Jing, JIAO Lin, et al. Calculation and analysis of the insulation performance of $C_4F_7N-CO_2$ gas mixtures[J]. High Voltage Apparatus, 2022, 58(3): 101-106.
- [4] 熊嘉宇,张博雅,李兴文,等.SF₆替代气体电子群参数的脉冲汤逊法测量研究[J].中国电机工程学报,2021,41(2):759-770.
XIONG Jiayu, ZHANG Boya, LI Xingwen, et al. Study on measurements of swarm parameters in SF₆ alternative gases by pulsed townsend method[J].Proceedings of the CSEE,2021,41(2):759-770.
- [5] ROMERO A, RÁCZ L, MÁTRAI A, et al. A review of sulfur-hexafluoride reduction by dielectric coatings and alternative gases[C]//2017 6th International Youth Conference on Energy (IYCE), Budapest, Hungary, 2017: 1-5.
- [6] WADA J,UETA G,OKABE S,et al.Dielectric properties of

- gas mixtures with per-fluorocarbon gas and gas with low liquefaction temperature[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2016,23(2):838-847.
- [7] 张然,王珏,严萍.应用于直流GIL中低混合比 $c-C_4F_8/N_2$ 混合气体的绝缘特性[J].高电压技术,2018,44(8):2672-2678.
- ZHANG Ran, WANG Jue, YAN Ping. Insulation characteristics of $c-C_4F_8/N_2$ with less $c-C_4F_8$ applied to HVDC-GIL[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(8): 2672-2678.
- [8] XIAO S, LI Y, ZHANG X X, et al. Formation mechanism of CF_3 discharge components and effect of oxygen on decomposition[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(15):155601.
- [9] MANTILLA J D, GARIBOLDI N, GROB S, et al. Investigation of the insulation performance of a new gas mixture with extremely low GWP[C]//2014 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Philadelphia, PA, USA, 2014.
- [10] RABIE M, FRANCK C M. Assessment of eco-friendly gases for electrical insulation to replace the most potent industrial greenhouse gas SF_6 [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(2):369-380.
- [11] KIEFFEL Y, IRWIN T, PONCHON P, et al. Green gas to replace SF_6 in electrical grids[J]. IEEE Power and Energy Magazine, 2016, 14(2):32-39.
- [12] NECHMI H E, BEROUAL A, GIRODET A, et al. Fluoronitriles/ CO_2 gas mixture as promising substitute to SF_6 for insulation in high voltage applications[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5):2587-2593.
- [13] KIEFFEL Y. Characteristics of g^3 -an alternative to SF_6 [C]//2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD), Montpellier, France, 2016.
- [14] OWENS J G. Greenhouse gas emission reductions through use of a sustainable alternative to SF_6 [C]//2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Montreal, Canada, 2016.
- [15] 胡世卓,周文俊,郑宇,等.3种缓冲气体对 C_4F_7N 混合气体绝缘特性的影响[J].高电压技术,2020,46(1):224-232.
- HU Shizhuo, ZHOU Wenjun, ZHENG Yu, et al. Influence of three buffer gases on dielectric strength of C_4F_7N mixtures [J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(1):224-232.
- [16] 张天然,周文俊,王凌志,等.工频电压下电场不均匀度对 C_4F_7N/CO_2 混合气体绝缘性能的影响[J].高电压技术,2020,46(3):1019-1027.
- ZHANG Tianran, ZHOU Wenjun, WANG Lingzhi, et al. Influences of electric field nonuniformity on breakdown characteristics of fluoronitriles/ CO_2 gas mixtures under power frequency voltage[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(3):1019-1027.
- [17] TOIGO C, VU-CONG T, JACQUIER F, et al. Partial discharge behavior of protrusion on high voltage conductor in GIS/GIL under high voltage direct current: comparison of SF_6 and SF_6 alternative gases[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(1):140-147.
- [18] 姜旭,金海云,张文兵,等.环保型 C_4F_7N/CO_2 混合气体在极不均匀电场下的雷电冲击绝缘特性[J].中国电机工程学报,2020,40(3):1030-1037.
- JIANG Xu, JIN Haiyun, ZHANG Wenbing, et al. Lightning impulse insulation properties of eco-friendly C_4F_7N/CO_2 mixed gas under extremely non-uniform electric field[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(3):1030-1037.
- [19] WIENER J, HINRICHSEN V, GOLL F, et al. Dielectric properties of fluorine containing insulating gases for gas insulated systems[C]//20th International Symposium on High Voltage Engineering, Buenos Aires, Argentina, 2017.
- [20] 傅明利,陈曦,陈柔伊,等. C_4F_7N/N_2 混合气体的分解机理研究[J].高压电器,2020,56(7):1-7.
- FU Mingli, CHEN Xi, CHEN Rouyi, et al. Study on the decomposition mechanism of C_4F_7N/N_2 gas mixture[J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(7):1-7.
- [21] 张晓星,陈琪,李祎,等.环保型绝缘介质 C_3F_7CN/CO_2 的分解机理[J].中国电机工程学报,2018,38(24):7174-7182+7444.
- ZHANG Xiaoxing, CHEN Qi, LI Yi, et al. Decomposition mechanism of environmental-friendly insulating medium C_3F_7CN/CO_2 [J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(24): 7174-7182+7444.
- [22] 赵明月,韩冬,荣文奇,等.电晕放电下二元全氟异丁腈 $(CF_3)_2CFCN$ 混合气体的分解特性分析[J].高电压技术,2019,45(4):1078-1085.
- ZHAO Mingyue, HAN Dong, RONG Wenqi, et al. Decomposition characteristics of binary mixtures of $(CF_3)_2 CFCN$ buffer gases under corona discharge[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4):1078-1085.
- [23] ZHAO M Y, HAN D, ZHOU Z R, et al. Experimental and theoretical analysis on decomposition and by-product formation process of $(CF_3)_2 CFCN$ mixture[J]. AIP Advances, 2019, 9(10):105204.

- [24] 张晓星,张季,李祎,等.温度、气压对 C_4F_7N/CO_2 混合气体局部过热分解特性的影响机制[J].高压电器,2021,57(3):120-128.
ZHANG Xiaoxing, ZHANG Ji, LI Yi, et al. Effect mechanism of temperature and pressure on local overheat decomposition characteristics of C_4F_7N/CO_2 gas mixture[J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(3): 120-128.
- [25] ZHAO M Y, HAN D, ZHAO W K, et al. Experimental and theoretical studies of C_3F_7CN/CO_2 mixture decomposition under overheating fault[J]. CSEE Journal of Power and Energy Systems, 2022, 8(3): 941-951.
- [26] 唐炬,杨东,曾福平,等.基于分解组分分析的 SF_6 设备绝缘故障诊断方法与技术的现状[J].电工技术学报, 2016, 31(20): 41-54.
TANG Ju, YANG Dong, ZENG Fuping et al. Research status of SF_6 insulation equipment fault diagnosis method and technology based on decomposed components analysis [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(20): 41-54.
- [27] BRAND K P. Dielectric strength, boiling point and toxicity of gases-different aspects of the same basic molecular properties[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1982, E1-17(5): 451-456.
- [28] RABIE M, DAHL D A, DONALD S M A, et al. Predictors for gases of high electrical strength[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2013, 20(3): 856-863.
- [29] SEKIYA A, MISAKI S. The potential of hydrofluoroethers to replace CFCs, HCFCs and PFCs[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 101(2): 215-221.
- [30] BJORKLUND J A, THURESSON K, DE WIT C A. Perfluoroalkyl compounds (PFCs) in indoor dust: concentrations, human exposure estimates, and sources[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2276-2281.
- [31] COBOS C J, SÖLTER L, TELLBACH E, et al. Shock wave study of the thermal dissociations of C_3F_6 and $c-C_3F_6$. I. dissociation of hexafluoropropene[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(27): 4880-4888.
- [32] RASSUKANA Y V, YELENICH I P, SYNYTSYA A D, et al. Fluorinated NH-iminophosphonates and iminocarboxylates: novel synthons for the preparation of biorelevant α -aminophosphonates and carboxylates[J]. Tetrahedron, 2014, 70(18): 2928-2937.
- [33] 柯锟,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.
- [34] 李祎,张晓星,肖淞,等.环保型绝缘介质 $C_5F_{10}O$ 放电分解特性[J].中国电机工程学报, 2018, 38(14): 4298-4306+4336.
LI Yi, ZHANG Xiaoxing, XIAO Song, et al. Study on the discharge decomposition characteristics of an environmental-friendly insulating medium $C_5F_{10}O$ [J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(14): 4298-4306+4336.