

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2026.07.018

环保介质HFO-1336mzz(E)放电分解机理研究

丁敏轩, 林 莘, 崔兆轩, 徐建源

(沈阳工业大学电气工程学院, 沈阳 110870)

摘要: HFO-1336mzz(E)作为一种新型环保绝缘介质,具有一定的绝缘能力,是目前具有应用潜力的SF₆替代气体之一,但对其分解特性的研究尚少。文中基于DFT密度泛函理论,计算其解离前后的反应能量变化,获得其分解、复合路径、放电分解产物;采用变分过渡态理论,获得300~1 500 K温度下其分解反应的反应速率常数;计算放电分解产物的电离能、分子轨道能隙值等参数,并与HFO-1336mzz(E)气体进行对比。研究表明HFO-1336mzz(E)气体的分子轨道能隙值及电负性略低于SF₆;分子中C-H键断裂反应所需的能量注入最低,且其在300~1 500 K温度下的初步解离反应中反应速率最高,在初步解离过程中占主导地位,是放电故障工况下导致绝缘气体分子消耗的主要因素。生成的多种氟碳类产物的电离能较高,具有较好的耐电强度,其耐电强度和结构稳定性接近于HFO-1336mzz(E),故推测气体分解后的产物仍具有较好的绝缘性能。文中的研究结果可进一步地为替代气体的分解特性的研究奠定理论基础。

关键词: 绝缘气体; 密度泛函理论; HFO-1336mzz(E)

Study on the Discharge Decomposition Mechanism of Environmentally-friendly Medium HFO-1336mzz(E)

DING Minxuan, LIN Xin, CUI Zhaoxuan, XU Jianyuan

(School of Electrical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: HFO-1336mzz(E), as a new type of environmentally friendly insulation medium, has a certain insulation ability, and is presently one of the potential alternative gases to SF₆ gas. However, the study of its decomposition characteristics is less. Based on density functional theory (DFT), in this paper the reaction energy changes before and after dissociation is calculated, the decomposition, recombination pathways and discharge decomposition product are obtained. Using the variational transition state theory, the reaction rate constants for the decomposition reaction at temperatures ranging from 300 K to 1 500 K are derived. Such parameters as ionization energy and molecular orbital energy gap of the decomposition products were calculated and compared with those of HFO-1336mzz(E) gas. The study shows that the molecular orbital energy gap and electronegativity of HFO-1336mzz(E) gas are slightly lower than those of SF₆. The energy injection required for the C-H bond fracture reaction is the lowest among the molecules, and its reaction rate is the highest in the initial dissociation reaction at the temperature of 300~1 500 K, which dominates the early decomposition process and is the primary factor responsible for the consumption of the insulating gas molecules under discharge fault conditions. The generated fluorohydrocarbon products have high ionization energy, good electrical resistance, and their electrical resistance strength as well as structural stability are close to HFO-1336mzz(E). It is therefore speculated that the products after gas decomposition still have good insulation performance. The study results in this paper can further lay a theoretical foundation for the evaluation and research of the decomposition character of HFO-1336mzz(E) gas.

Key words: insulating gas; decomposition mechanism of discharge; HFO-1336mzz(E)

收稿日期:2026-01-14; 修回日期:2026-03-18

基金项目:辽宁省博士科研启动基金计划项目(2025-BS-0298)。

Project Supported by Liaoning Provincial Doctoral Research Start-up Fund Project(2025-BS-0298).

0 引言

SF₆气体具有优良的绝缘和灭弧性能,在各种高压电气设备中被广泛应用,但其所带来的温室效应严重,GWP值约为CO₂的23 500倍^[1-2]。在2020年举办的第七十五届联合国大会上,“双碳”的绿色工业化目标被首次提出;2021年召开的全球领导人气候峰会上,各与会国提出大幅降低温室气体排放的目标。为此,寻找一种绝缘性能优良、对环境友好的SF₆替代气体是一个急待解决的问题。

近年来,国内外学者对SF₆替代气体进行研究,其中氢氟烯烃类(hydrofluoroolefins, HFO)气体表现出了优异的性能,这类气体绝缘强度较高的同时GWP值也远低于SF₆^[3-6]。HFO-1336mzz(E)作为一种新型环保气体,GWP值仅为18;沸点为7.58℃。其分子的结构由C-C键、C-F键、C-H键及C=C双键组成,其分子结构、主要的键长及键角见图1(键长单位:Å)。

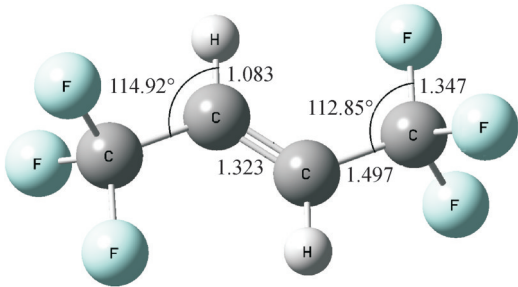


图1 HFO-1336mzz(E)的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of HFO-1336mzz(E)

文[7]中M.Rabie等人对HFO-1336mzz(E)分子进行量子化学理论预测计算,结果表明其绝缘强度约可达到SF₆的1.8倍;文[8]中D.C.Kothe等人对HFO-1336mzz(E)与CO₂和N₂的混合气体进行雷电冲击实验,得出其绝缘性能与C4-PFN/CO₂、C5-PFK/CO₂等混合气体相近。文[9]中唐念等通过实验研究发现混合比例为60%的HFO-1336mzz(E)/CO₂气体可达到接近SF₆的绝缘强度。现有研究表明HFO-1336mzz(E)作为新型环保绝缘气体具有一定的工程应用潜力,可用作中高压电力设备的绝缘介质。但其相关研究较少,对其放电分解机理的研究存在诸多不足。

气体绝缘设备在安装和运行过程中,其内部存在的缺陷,如自由导电微粒、电极表面毛刺、悬浮电位等会导致过热或局部放电的工况,使故障中心的气体温度高于环境温度,最高可达超过1 000℃的高温^[10]。文中基于DFT密度泛函理论^[11],在B3LYP杂化泛函和6-311G(d,p)的基组水平上,通过理论模拟,探究该气体的放电分解路径及产物;采用VTST

变分过渡态理论^[12],计算在300~1 500 K的宽温度范围下HFO-1336mzz(E)分解反应的反应速率常数,找到使其分解最快、影响绝缘性能最大的主导路径;同时计算放电分解产物的绝缘性能并与其进行对比,得到气体在放电分解前后整体绝缘性能的变化情况,以评价其耐受放电工况的能力。文中的研究为HFO-1336mzz(E)的分解特性及评价其工程应用潜力提供了基础数据,所采用的研究方法也可适用于其他新型环保绝缘气体。

1 HFO-1336mzz(E)的分解路径及其复合反应

本节研究HFO-1336mzz(E)在放电作用下的主要解离反应及其能量变化情况,其解离过程可分为初步解离过程及后续解离过程,初步解离过程无需前置反应物,往往首先发生;后续解离过程需初步解离的产物来进行后续反应,往往在较长时间或较高能量注入的持续放电情况下生成。

HFO-1336mzz(E)的初步解离过程及其能量变化见表1及图2。

表1 HFO-1336mzz(E)的初步解离反应及其能量变化

Table 1 Preliminary dissociation reaction and energy change of HFO-1336mzz(E)

路径	反应方程	能量变化/(kJ·mol ⁻¹)
P ₁	C ₄ H ₂ F ₆ →CF ₃ CH=CH+CF ₃	526.77
P ₂	C ₄ H ₂ F ₆ →CF ₃ CH=CCF ₃ +H	470.70
P ₃	C ₄ H ₂ F ₆ →CF ₃ CH=CHCF ₂ +F	502.31
P ₄	C ₄ H ₂ F ₆ →CF ₃ CH+CF ₃ CH	807.53

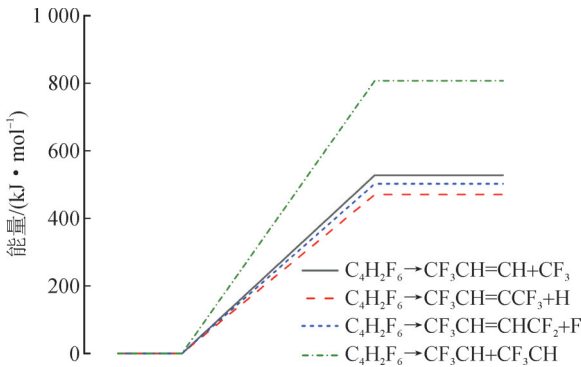


图2 HFO-1336mzz(E)的初步解离反应的能量变化

Fig. 2 Energy changes in the initial dissociation reaction of HFO-1336mzz(E)

表1及图2展示了HFO-1336mzz(E)分子发生初步解离反应断开各化学键的能量变化情况,由图2可得,P₁-P₄反应路径断开各键所需的能量中C-H键最低,仅为470.70 kJ/mol,其次为C-F键和C-C单键,而断开C=C双键所需的能量最高,需807.53 kJ/mol,因低温等离子体中大部分电子的能量处在416.3~1 056.2 kJ/mol范围间^[13],故表1所示的初步解离反

应在放电体系中均可发生, 其中 P_2 路径以所需 470.70 kJ/mol 的最低能量将主导反应过程, 而 P_1 与 P_3 反应所需的能量也仅比 P_2 反应高出 56.07 kJ/mol 和 31.61 kJ/mol, 也较易发生。HFO-1336mzz(E) 初步解离后将会生成 CF_3 、 F 、 H 、 CF_3CH 等自由基。发生这些反应所需的能量注入越高, 在热力学角度上能表征该反应的发生相对更加困难。

初步解离反应发生后, 其生成物还会进一步参与后续解离的过程, HFO-1336mzz(E) 的后续解离过程及能量变化见图 3 和表 2。

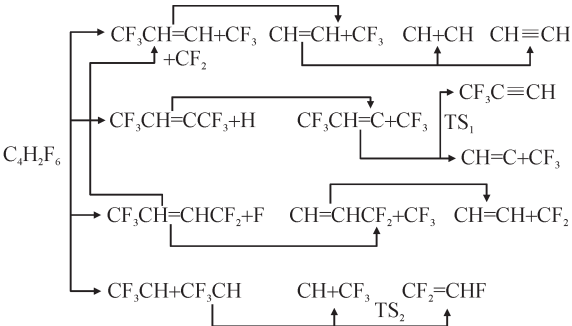


图3 HFO-1336mzz(E)的分解路径图

Fig. 3 Decomposition path reaction of HFO-1336mzz(E)

表2 HFO-1336mzz(E)的后续解离反应及其能量变化

Table 2 Subsequent dissociation reaction and energy change of HFO-1336mzz(E)

路径	反应方程	能量变化/(kJ·mol ⁻¹)
P_5	$CF_3CH=CHCF_2 \rightarrow CF_3CH=CH+CF_2$	274.31
P_6	$CF_3CH=CHCF_2 \rightarrow CH=CHCF_2+CF_3$	583.44
P_7	$CF_3CH=CH \rightarrow CHCH+CF_3$	376.84
P_8	$CF_3CH=CH \rightarrow CF_3C \equiv CH+H$	180.74
P_9	$CF_3CH=CCF_3 \rightarrow CF_3CH=C+CF_3$	423.71
P_{10}	$CF_2CHCH \rightarrow CHCH+CF_2$	67.72
P_{11}	$CF_3CH=C \rightarrow TS_1 \rightarrow CF_3C \equiv CH$	12.29
P_{12}	$CF_3CH \rightarrow TS_2 \rightarrow CF_2=CHF$	70.03
P_{13}	$CF_3 \rightarrow CF_2+F$	249.86
P_{14}	$CF_2 \rightarrow CF+F$	492.62
P_{15}	$CH=CH \rightarrow CH+CH$	787.77
P_{16}	$CF_3CH \rightarrow CF_3+CH$	441.93

由图 3 可得, HFO-1336mzz(E) 的后续解离过程, 会产生多种自由基, 包括 CF_3 、 CF_2 、 $CF_3CH=C$ 、 $CF_3CH=CH$ 、 H 、 F 等。

P_5 - P_{16} 反应是初步解离后发生的后续反应, 揭示了各种不同的自由基可能的产生路径。对于 P_{11} 和 P_{12} 路径还存在过渡态 TS_1 和 TS_2 , 过渡态(TS)结构是反应势能面(potential energy surface, PES)上连接反应物和生成物的能量鞍点, 使用内禀反应坐标分析(intrinsic response coordinate, IRC)可对过渡态的合理性进行计算验证, 并使用同样的方法对势能面鞍

点进行几何结构优化, 得到过渡态分子结构的合理几何构型及能量频率特征。 P_{11} 和 P_{12} 反应沿此路径进行时需先分别克服 12.29 kJ/mol 和 70.03 kJ/mol 的活化能垒才可进行。相关反应的势能面及过渡态的分子结构见图 4(键长单位: Å)。

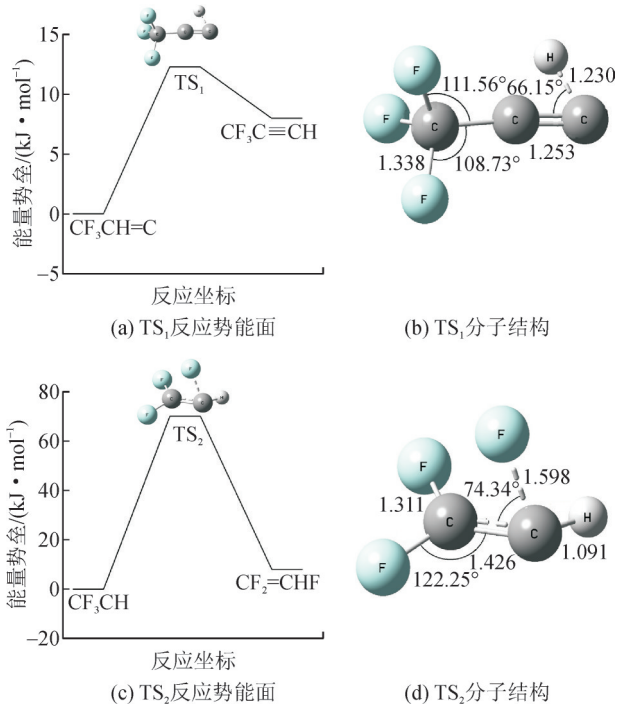


图4 P_{11} 和 P_{12} 反应的势能面及对应过渡态分子结构

Fig. 4 PES of P_{11} and P_{12} and corresponding transition state molecular structure

由表 2 列出的反应方程可得出在不同的解离阶段, F 、 H 、 CF_3 自由基均会生成, 这三者对放电分解后的复合反应过程将产生主导作用。

前文针对 HFO-1336mzz(E) 分解反应的研究得到了多种自由基分解产物, 体系中这些自由基相互之间会发生复合反应, 生成一系列的复合产物。对自由基的复合反应总结见表 3。

R_1 、 R_2 、 R_4 反应展示了全氟碳烃的形成过程, 而 R_2 反应放出的能量高于 R_4 反应放出的能量, 说明不饱和氟烃 C_2F_4 的形成比全氟乙烷 C_2F_6 的形成更困难。 CF_3 自由基的来源路径广泛, 既可来源于初始解离反应 P_1 , 也可源于后续分解的 P_6 、 P_7 等分解路径, 而 CF_2 自由基主要来源于后续分解路径 P_3 和 P_{10} 。 CF_3CH 自由基可与 F 、 H 、 CF_2 等自由基结合生成 CF_3CHF_2 或 CF_3CH_3 等多种氟碳类产物。无论是初始分解还是后续分解, 其产生的 H 和 F 自由基均会结合生成有毒的 HF 产物。

在表 3 展示的上述复合路径中, R_5 、 R_6 、 R_9 这 3 个路径分别存在过渡态 TS_3 - TS_5 , 其需克服的活化能垒分别为: 9.91、52.92、74.43 kJ/mol。 R_5 及 R_6 对应的反

表3 HFO-1336mzz(E)的主要复合反应及其能量变化
Table 3 Major complex reactions and energy changes of HFO-1336mzz(E)

路径	反应方程	能量变化/(kJ·mol ⁻¹)
R ₁	CF ₃ +F→CF ₄	-591.14
R ₂	CF ₃ +CF ₃ →C ₂ F ₆	-518.49
R ₃	CF ₃ +H→CHF ₃	-506.68
R ₄	CF ₂ +CF ₂ →CF ₂ =CF ₂	-273.58
R ₅	CF ₃ CH=CH+H→TS ₃ →CF ₃ CH=CH ₂	-361.10
R ₆	CF ₃ CH=CH+F→TS ₄ →CF ₃ CH=CHF	-398.69
R ₇	CF ₃ CH=CH+CF ₃ →CF ₃ CH=CHCF ₃	-397.14
R ₈	CF ₃ CH=CHCF ₂ +F→CF ₃ CH=CHCF ₃	-502.31
R ₉	CF ₃ CH=CCF ₃ +F→TS ₅ →CF ₃ CH=CFCF ₃	-485.80
R ₁₀	CF ₃ CH=CCF ₃ +H→CF ₃ CH=CHCF ₃	-470.70
R ₁₁	CF ₃ CH+CF ₂ →CF ₃ CH=CF ₂	-567.15
R ₁₂	CF ₃ CH+2F→CF ₃ CHF ₂	-1 001.06
R ₁₃	CF ₃ CH+2H→CF ₃ CH ₃	-948.30
R ₁₄	CF ₃ CH+F+H→CF ₃ CH ₂ F	-949.61
R ₁₅	H+F→HF	-542.77

应为CF₃CH=CH自由基分别与H和F自由基发生的竞争复合反应,二者均存在反应势垒,其中R₅的反应势垒远小于R₆的势垒,说明产物CF₃CH=CHF比CF₃CH=CH₂难生成。初始解裂后生成的CF₃CH=CCF₃自由基与F自由基的复合反应存在过渡态TS₅。有反应势垒的复合反应的反应路径图见图5。

同时,R₈、R₁₀反应路径的产物为HFO-1336mzz(E)分子,此反应路径不存在过渡态,反应可不需能量注入自发进行,说明HFO-1336mzz(E)分子的C-F键及C-C键断裂后可自发复原,为气体在放电分解故障后能保持良好的绝缘性能创造了条件。

2 HFO-1336mzz(E)分解反应的化学反应速率常数计算

当电气设备发生放电故障时,会造成局部发热和化学反应等现象,从微观角度看,即为绝缘介质的化学键断裂、分子结构被破坏。为研究放电故障工况下HFO-1336mzz(E)分子各分解反应过程的反应程度,本节计算温度范围在300~1 500 K内HFO-1336mzz(E)分子分解反应的化学反应速率常数。目前基于变分过渡态理论(VTST)计算反应速率常数的方法得到了广泛应用^[14],其公式为

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{Q_A} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$
 (1)

式(1)中:k_B为玻尔兹曼常数;T为温度;h为普朗克常数;R为理想气体常数;Q_{TS}及Q_A分别为过渡态与反应物的配分函数;E₀为标准态活化自由能。在计算过程中还需考虑谐振频率校正因子,B3LYP/6-

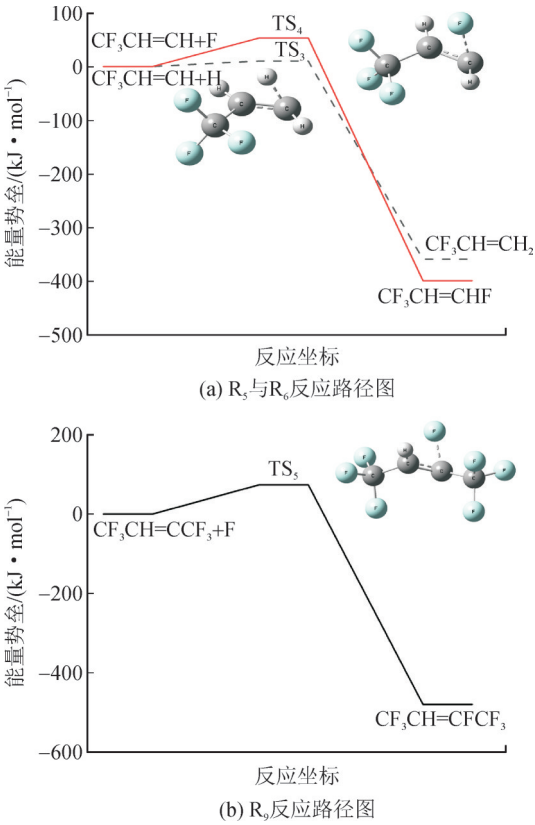


图5 有反应势垒的复合反应路径图
Fig. 5 Complex reaction path with a reaction barrier

311G(d,p)基组的谐振频率校正因子为0.967^[15]。得出不同温度下的反应速率后,使用三参数的阿伦尼乌斯公式进行拟合,可得到反应速率常数随温度变化的函数关系为

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
 (2)

式(2)中:A为前置因子;n为温度指数;E_a为反应的等效活化能。经拟合后的HFO-1336mzz(E)分子分解反应的阿伦尼乌斯的3个参数见表4。

文中计算出的P₁₃及P₁₄路径的反应速率常数与文[16]的对比结果见图6,从图6可见二者计算结果基本一致。

HFO-1336mzz(E)分子的初步解离反应P₁-P₄的反应速率常数随温度的变化曲线见图7。由图7可得,随着温度的增大,P₁-P₄路径的化学反应速率均随之增大,且在300 K温度时P₂路径的反应速率大于P₁、P₃路径,远大于P₄路径;在此温度下的初始解离反应中C-H键解离的反应速率最大,C-H键最易解离,与前文中反应能量变化的结论一致。

对比不同温度下的反应速率,在600 K温度以下时P₂路径的反应速率略大于P₁和P₃路径,则在此温度等级下H自由基的产生速率大于F和CF₃自由基,此时导致HFO-1336mzz(E)分子消耗的主要因素

表 4 HFO-1336mzz(E)分解反应的阿伦尼乌斯参数
Table 4 Arrhenius parameters for the decomposition reaction of HFO-1336mzz(E)

路径	A/s^{-1}	n	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$
P ₁	4.82×10^{22}	0.075 2	532.62
P ₂	1.39×10^{11}	3.087 0	473.26
P ₃	1.11×10^{18}	0.725 1	506.26
P ₄	2.04×10^{18}	1.625 0	810.49
P ₅	1.10×10^{18}	1.675 0	278.37
P ₆	6.18×10^{23}	-0.674 7	590.49
P ₇	4.14×10^{19}	0.700 1	384.46
P ₈	1.30×10^{10}	2.762 0	182.83
P ₉	1.00×10^{22}	-0.212 2	429.27
P ₁₀	7.44×10^{13}	3.050 0	72.32
P ₁₁	4.46×10^{10}	1.050 0	13.36
P ₁₂	9.20×10^{12}	-0.030 0	71.15
P ₁₃	1.37×10^{15}	1.637 0	343.97
P ₁₄	2.45×10^{13}	2.062 0	494.96
P ₁₅	4.41×10^{14}	1.850 0	792.28
P ₁₆	2.08×10^{19}	0.500 1	449.39

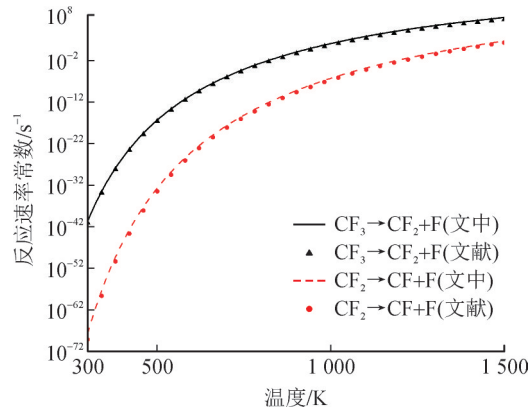


图 6 反应速率与文献的计算结果对比图
Fig. 6 Comparison of reaction rates with calculated results from the literature

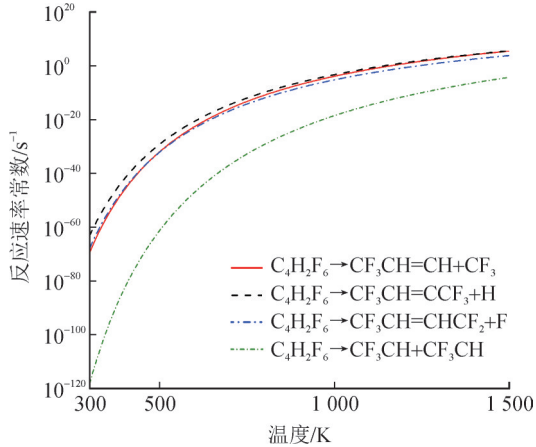


图 7 HFO-1336mzz(E)初步解离反应速率随温度变化趋势图
Fig. 7 Diagram of HFO-1336mzz(E) initial dissociation reaction rate with temperature

即为 C-H 键的解离;而高于 600 K 温度时, P₁ 与 P₃ 路径的反应速率逐渐增大至与 P₂ 路径十分接近的值,说明此温度等级下 CF₃、F、H 自由基的产生速率均较高。对于 P₄ 路径而言,由于 C=C 双键的相对解离能最高,最难断裂,同时反应速率也远低于其他 3 条路径,导致 CF₃CH 自由基的产生速率最低。对于分解反应,随着温度的升高,各分解反应速率会逐渐达到饱和。

反应能量的计算是从热力学的角度上对比各反应进行的相对难易程度,反应吸收的能量越大,反应越难进行,但仅从热力学的角度无法获知粒子产生的速率;而反应速率从动力学的角度计算粒子产生或消耗的速率,同时考虑了时间和温度的因素,可以描述速率受温度的影响情况。由前文的分析可得,C-H 键解离的反应不仅为热力学上的最优路径,反应最易发生,同时为各温度下动力学上的最优路径,为放电分解时消耗 HFO-1336mzz(E) 分子最快的路径。

3 HFO-1336mzz(E)放电分解产物的性质计算

电负性量化了原子或官能团向自身吸引电子的能力,根据 Mulliken 方法^[17],定义 χ 为电负性

$$\chi = \frac{IE + EA}{2}$$

(3)

式(3)中:EA 为电子亲和势;IE 为电离能。

$$EA = E(N) - E(N + 1)$$

(4)

$$IE = E(N - 1) - E(N)$$

(5)

式(4)、(5)中,E(N)、E(N+1)、E(N-1)分别为分子处于中性状态、得到一个电子的阴离子状态、失去一个电子的阳离子状态的能量,IE 数值越大,失电子越困难,EA 数值越大,得电子倾向越大。分子的电负性越大,其吸引电子、削弱气体中碰撞电离过程的能力就越强,绝缘能力也就越强。

前线分子轨道理论^[18]指出:分子轨道中,最高占据分子轨道 HUMO 与最低未占分子轨道 LUMO 之间的能量差值即为分子轨道能隙值 E_{gap} ,其值反映了电子从占据轨道吸收能量跃迁到空轨道的能力,值越大表明电子跃迁越难发生,分子越稳定。通过对 HFO-1336mzz(E) 分子的轨道分布计算可得到其 HOMO 轨道和 LUMO 轨道分布。见图 8。

HFO-1336mzz(E) 分子与 SF₆ 分子的电离能、电子亲和势、电负性以及分子轨道能隙值的对比结果见表 5。

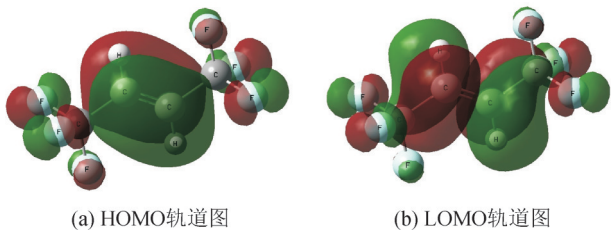


图8 HFO-1336mzz(E)分子的前线分子轨道理论图
Fig. 8 The frontier molecular orbital of HFO-1336mzz(E) molecule

表5 HFO-1336mzz(E)与SF₆绝缘参数的对比表

Table 5 Comparison of insulation parameters between HFO-1336mzz(E) and SF₆

参数	HFO-1336mzz(E)	SF ₆
电离能 <i>I</i> E	11.799	15.153
电子亲和势 <i>E</i> A	0.645	0.438
电负性 χ	6.222	7.796
HOMO 能量	-9.226	-12.322
LOMO 能量	-1.842	-3.317
分子轨道能隙值 <i>E</i> _{gap}	7.384	9.005

得到的SF₆相关参数与文[19]基本一致。目前国内学者主要关注的SF₆替代气体有C₄F₇N、C₅F₁₀O、HFO-1234ze(E)等,为比较HFO-1336mzz(E)与其他环保绝缘气体的化学稳定性,对这几种气体的前线分子轨道理论进行计算,得到各气体分子的*E*_{gap}值,见表6;对表6数据分析可得:HFO-1336mzz(E)的稳定性略小于C₄F₇N,大于C₅F₁₀O^[20],与HFO-1234ze(E)十分接近。

表6 HFO-1336mzz(E)与其他环保绝缘气体的*E*_{gap}值对比表

Table 6 Comparison of *E*_{gap} values between HFO-1336mzz(E) and other environmentally friendly insulating gases

气体	HOMO 能量/eV	LOMO 能量/eV	<i>E</i> _{gap} /eV
HFO-1336mzz(E)	-9.23	-1.84	7.38
HFO-1234ze(E)	-8.30	-0.89	7.41
C ₄ F ₇ N	-10.50	-1.64	8.86
C ₅ F ₁₀ O	-9.09	-3.12	5.96

通过前文反应速率的计算,由于不同温度下的初步解离反应中断裂C-F键、C-H键及C-C单键的反应速率相对较高,故在放电后的气体体系中F自由基、H自由基、CF₃自由基的数量也相对较多,这3种自由基参与产生的复合产物对放电后气体的绝缘性能影响也要大于其他产物。

复合反应所形成氟代烃或全氟烃等分解产物的电离能、电子亲和势与分子轨道能隙值的相关数据见表7。由表7可见,各分解产物的电离能均高于11 eV,低温等离子的大部分电子能量处在1~10 eV范围之间^[13],分解产物均不易电离。

表7 HFO-1336mzz(E)部分分解产物的绝缘参数值

Table 7 Insulation parameter values of partial decomposition products of HFO-1336mzz(E)

产物	电离能/eV	亲和势/eV	分子轨道能隙/eV
CF ₄	15.95	-3.32	12.58
C ₂ F ₆	14.80	-3.21	11.55
CHF ₃	14.30	-3.53	12.33
CF ₃ CH=CHCHF ₂	11.44	-0.89	7.35
CF ₃ CH=CFCHF ₃	11.59	-0.69	7.21
CF ₃ CHF ₂	13.07	-3.21	11.33
CF ₃ CH ₃	13.45	-3.13	11.83
CF ₃ CH ₂ F	13.03	-3.07	11.22

文[21-22]总结了多种氟碳类物质的实验绝缘性能与理论计算值之间的关系,验证了气体的电离能与绝缘强度之间较强的相关性,考虑到HFO-1336mzz(E)的电离能为11.80 eV,放电后气体整体的电离能无明显降低,可预测其放电后的气体仍能保持较高的绝缘性能。而多种分解产物的分子轨道能隙值处于7~12 eV之间,大于或接近HFO-1336mzz(E),其分子稳定性也不会降低,放电后的气体组分仍具有较强的分子稳定性。

4 结论

文中采用B3LYP/6-311G(d,p)方法对环保替代介质HFO-1336mzz(E)及其分解产物进行分子模拟,得出的主要结论有:

1)通过分解反应能量的计算,HFO-1336mzz(E)分子中使C-H键断裂的反应所需能量注入最低,最易发生,为放电分解下的热力学最优路径。后续解离过程中生成F、H、CF₃自由基的来源路径广泛,此3种自由基的复合反应将主导放电后的气体复合过程。

2)通过对反应速率的计算,随着温度的升高,各键断裂反应的速率均明显增大,但单键断裂的反应速率远大于双键断裂的反应速率,C₄H₂F₆→CF₃CH=CCF₃+H为放电时绝缘气体分子分解的动力学最优路径,该路径导致HFO-1336mzz(E)消耗最快,同时体系中H、CF₃及F自由基的产生速率远大于CF₃CH自由基。

3)HFO-1336mzz(E)气体的化学稳定性略小于C₄F₇N,大于C₅F₁₀O;其分解形成的CF₄、C₂F₆、CHF₃等多种氟碳类产物的电离能及分子轨道能隙值较高,均具备较强的耐电性能和分子稳定性,可推测出该气体分解后的产物仍具有较好的绝缘性能。综上所述,该气体具有一定的应用潜力。

参考文献:

- [1] 林莘. 现代高压电器技术[M]. 北京:机械工业出版社, 2002.
Lin Xin. Techniques of modern high voltage apparatus[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
- [2] 周联蕊, 韩冬, 赵明月, 等. SF₆替代气体分解特性的研究综述[J]. 电工技术学报, 2020, 35(23): 4998-5014.
Zhou Zhenrui, Han Dong, Zhao Mingyue, et al. Review on decomposition characteristics of SF₆ alternative gases[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(23): 4998-5014.
- [3] Preve C, Maladen R, Piccoz D. Method for validation of new eco-friendly insulating gases for medium voltage equipment[C]//2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD), 2016: 235-240.
- [4] Maik H, Sache Z. Alternative insulation gas for medium-voltage switchgear[C]//2016 Petroleum and Chemical Industry Conference Europe(PCIC Europe), 2016: 1-9.
- [5] Beroual A, Haddad A. Recent advances in the quest for a new insulation gas with a low impact on the environment to replace sulfur hexafluoride(SF₆) gas in high-voltage power network applications[J]. Energies, 2017, 10(8): 1216.
- [6] Chachereau A, Rabie M, Franck C M. Electron swarm parameters of the hydrofluoroolefine HFO-1234ze[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2016, 25(4): 045005.
- [7] Rabie M, Franck C M. Computational screening of new high voltage insulation gases with low global warming potential[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(1): 296-302.
- [8] Kothe D C, Hinrichsen V, Ermeler K, et al. Experimental investigation of dielectric properties of alternative insulation gases for medium voltage switchgear[C]//VDE High Voltage Technology 2020, ETG-Symposium, 2020: 1-6.
- [9] 唐念, 熊嘉宇, 周永言, 等. 环保气体 HFO-1336mzz(E) 及其混合气体的绝缘性能研究[J]. 电工技术学报, 2021, 36(13): 2871-2879.
Tang Nian, Xiong Jiayu, Zhou Yongyan, et al. Insulation performance of environmental-friendly gas HFO-1336mzz(E) and its mixtures[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(13): 2871-2879.
- [10] Zhang Xiaoxing, Xiao Song, Zhang Jian, et al. Influence of humidity on the decomposition products and insulating characteristics of CF₃I[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(2): 819-828.
- [11] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1964(136): 864-871.
- [12] Garrett B C, Truhla D G. Generalized transition state theory. Classical mechanical theory and applications to collinear reactions of hydrogen molecules[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1979, 83(8): 1052-1079.
- [13] 马宁生, 葛自良. 低温等离子体放电管中的电子能量的测估[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2007, 35(10): 1416-1419.
Ma Ningsheng, Ge Ziliang. Evaluation of electron energy in low-temperature plasma discharge reactor[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2007, 35(10): 1416-1419.
- [14] Georgievskii Y, Klippenstein S J, Miller J A. Variable reaction coordinate transition state theory: analytic results and application to the C₂H₃ + H → C₂H₄ reaction[J]. Chemical Physics, 2007(118): 5442-5455.
- [15] Irikura K K, Johnson R D, Kacker R N. Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational frequencies[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(37): 8430-8437.
- [16] Chen L, Zhang B, Li X. Decomposition pathway and kinetic analysis of perfluoroketone C₃F₁₀O[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(41): 415502.
- [17] Mulliken R S. A new electro affinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities[J]. Journal of Chemical Physics, 1934(2): 782.
- [18] 汤定华, 杨频. 前线分子轨道与化学反应性[J]. 山西大学学报(自然科学版), 1978(1): 26-46.
Tang Dinghua, Yang Pin. Front line molecular orbital and chemical reactivity[J]. Journal of Shanxi University(Natural Science), 1978(1): 26-46.
- [19] 吴学科, 唐延林, 方世诚, 等. 外电场作用下 SF₆ 分子结构与红外光谱[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33(3): 385-391.
Wu Xueke, Tang Yanlin, Fang Shicheng, et al. Molecular structure and infrared spectrum for SF₆ under external electric fields[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2016, 33(3): 385-391.
- [20] 李祎, 张晓星, 肖淞, 等. 环保型绝缘介质 C₃F₁₀O 放电分解特性[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(14): 4298-4306.
Li Yi, Zhang Xiaoxing, Xiao Song, et al. Study on the discharge decomposition characteristics of an environmental-friendly insulating medium C₃F₁₀O[J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(14): 4298-4306.
- [21] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1992, 45(23): 13244-13249.
- [22] 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.
- 丁敏轩(1997—), 男, 硕士, 研究方向为高电压与绝缘技术(通信作者)(E-mail: dingminxuan@yeah.net)。
- 林莘(1961—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高电压与绝缘技术、高压电器、智能化电器(E-mail: sylinxin@163.com)。
- 崔兆轩(1996—), 男, 博士, 研究方向为 SF₆ 替代技术、高电压与绝缘技术(E-mail: sygyzc@163.com)。
- 徐建源(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事电力系统分析与控制、高电压与绝缘技术等研究(E-mail: intxjy@163.com)。