DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20220891

SF6 替代绝缘气体的虚拟筛选与分子设计综述

张 咪¹, 高克利², 侯 华¹, 王宝山¹

(1. 武汉大学化学与分子科学学院,武汉 430072; 2. 中国电力科学研究院有限公司,北京 100192)

摘 要:采用新型环保绝缘气体替代 SF6 是电力行业发展的必然趋势,也是助力碳达峰、碳中和的关键举措。该 文综述了筛选与设计环保替代气体所面临的挑战及最新进展,从理论计算角度详细阐述了绝缘强度、液化温度、 温室效应、安全性能(毒性、可燃性)、灭弧特性等构效关系模型,对比分析了各种理论模型的优缺点,指出现有 理论模型所面临的主要问题,模型严重依赖于训练集实验数据且描述符的物理图像不明确,并提出了相应的改进 方向,即开展多类型气体的系统性实验研究以及针对气体放电、液化、温室效应、致毒、燃烧、灭弧等过程的微 观化学机理研究。同时探讨了多维度构效关系模型在 SF6 替代气体的高通量虚拟筛选以及合理化分子设计方面所 发挥的重要作用及其局限性。指出了各维度之间的相关性及相互制约关系仍不明确,这是导致至今仍未发现综合 性能全面超越 SF6 新气体的重要原因,提出了化学键杂化与官能团取代两种新型环保绝缘气体分子结构设计方法, 获得了包含分子结构设计与性能评估、实验室合成与测试、工业制备与电气应用等关键步骤的新型环保绝缘气体 创新技术路线,为加快电气设备中 SF6 的完全替代提供理论依据。

关键词: SF6 替代气体; 多维度构效关系模型; 虚拟筛选; 分子设计; 量子化学

Review on Computational Screening and Molecular Design of Replacement Gases for SF6

ZHANG Mi¹, GAO Keli², HOU Hua¹, WANG Baoshan¹

(1. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

Abstract: The use of eco-friendly insulation gases to replace SF_6 in various high-voltage electric apparatus is urgently desired in order to reach the emission peak and carbon neutrality. This review covers the challenges and state-of-the-art progresses on the studies of the green replacement gases. From the theoretical point of view, various structure-activity relationship models for dielectric strength, liquefaction temperature, global warming potential, safety measures (toxicity and flammability), and arc interruption have been clarified in detail. The relevant merits and defects are pointed out to make progress accordingly. The major defects of the theoretical models available to date include their strong dependence on the experimental training sets and the elusive physical picture for the descriptors. It is suggested to carry out systematic investigations on the multi-type dielectric gases and the mechanistic studies of the microscopic chemistry relevant to discharge, liquefaction, green-house effect, toxicity, flammability, and arc interruptions. It is demonstrated that the multi-dimensional structure-activity relationship models play an important role in high-through virtual screening and rational molecular design even though with many restrictions. The correlation between different dimensions is unclear yet and thus no new gases superior to SF_6 at all required aspects have been found up to date. On the basis of the chemical bond hybrid and group-substitution molecular design, two technical protocols are proposed for the development and innovation of the environmentally sustainable insulation gases for the sake of complete transition to SF₆-free technologies as fast as possible. Key words: replacement gas for SF₆; multi-dimensional structure-activity relationship models; virtual screening; molecular design; quantum chemistry

0 引言

在 2021 年全球领导人气候峰会上,我国提出 将力争 2030 年前实现"碳达峰",2060 年前实现"碳 中和",这是为推动共同构建人与自然生命共同体所做的大国担当。"双碳"目标是一项系统工程,电力行业将担负主力军作用。除了众所周知的 CO2 减排之外,电网系统中 SF6 气体减排亦引起了人们的广泛关注。SF6 的绝缘强度高(约为空气的 3 倍)、液化温度低(-64 ℃)、灭弧能力强且具有自恢复特性。自

基金资助项目: 国家重点研发计划(2021YFB2401400)。 Project supported by National Key R&D Program of China (2021YFB2401400).

19世纪70年代起,SF6气体就被用作各种高压电气 设备的绝缘介质,包括气体绝缘开关(GIS)、断路器 (GCB)、输电管道(GIL)等。遗憾的是, SF₆ 是已知 的最强温室气体,其全球变暖潜势(global warming potential, GWP)高达 24 300, 即 1 吨 SF6 相当于 24 300 吨 CO2 排放。虽然目前 SF6 的大气浓度只有 CO2的0.2%左右,但SF6难以降解,极易在大气中 积累。因降解机理差异,SF6的大气寿命仍存争议[1], 从最初的 3200 年到(1937±432)年、1120~1475 年、 580~1400 年不断变更, 但 GWP 降低仅 5%左右。 根据实验观测,大气中 SF6体积分数已从 1995 年的 3×10-6达到2020年的10×10-6,年增长率也从0.22 ×10-6提高了 50%。IPCC 预计 2100 年大气中 SF6 体积分数将达到 65×10-6, 导致全球温升约 0.03 ℃。因此,采用环境友好型绝缘气体替代 SF₆, 对抑制全球变暖具有重要意义。

自2012年起我国陆续发布了针对SF6气体的相 关标准,包括使用和回收管制措施。随着我国电气 行业的迅猛发展,我国电网装机容量已超过2000 GW,从1980年仅3%世界占比增加到现今30%以 上,导致SF6排放迅速增加。仅就中压开关柜而言, 因生产、运维、替换、泄漏等因素,我国一年就排 放约1800吨SF6,对应CO2排放当量约4200万吨。 Simmonds等人综述了全球SF6排放分布特征^[2],发 现在1978—2018的40年内,全球SF6年排放量已 增长到9000吨,其中我国所占比重迅速增加,远高 于西欧国家,且一直占据东亚地区SF6总排放的 70%左右,主要分布在华北、四川、长三角、珠三 角等地区。鉴于SF6在电气应用上产生的巨大温室 效应,SF6减排对我国能否兑现"双碳"承诺至关 重要,寻找环保型SF6替代绝缘气体已迫在眉睫。

本文综述了迄今寻找 SF6 替代气体的相关实验 与理论研究进展,特别是围绕绝缘强度、液化温度、 温室效应、安全性能(毒性、燃烧)、灭弧特性等关 键指标所开展的多维度构效关系、气体虚拟筛选以 及分子设计研究,总结了关于各维度理论模型的代 表性进展,并分析了相应的优缺点,最终提出了一套 切实可行的发现新型环保绝缘气体的技术方案,为加 快实现电气设备中 SF6 的完全替代提供理论依据。

1 寻找 SF6 替代气体的挑战

事实上,寻找绝缘与开断性能优于 SF₆ 的气体 一直是电气领域基础研究的热点^[3-8]。早在 20 世纪 80 年代, 西屋研究发展中心联合杜邦公司系统考察 了近 400 种气体, 就绝缘强度、开断特性、蒸气压、 碳化、扩散、热老化、毒性等方面与 SF6进行比较, 筛选出约 50 种气体,但最终发现任何单质气体的性 能均无法全面优于 SF6。当某些方面性能超越 SF6 时,必定在另一些方面不及 SF6。经过近半个世纪 的实验与理论研究,人们陆续提出了一些可能替代 SF6 的候选绝缘气体,分子结构如图 1 所示,相应 的绝缘强度、沸点、毒性等参数列于附表 A1。

目前在研或已有部分电气应用的替代气体,大 多从环保制冷剂(R-134a, R-227ea, R-134, R-152a, R-410A, HFO-1234ze 等)和灭火剂(C6)中通过试错 试验获得。替代气体的绝缘强度普遍高于或接近 SF6,但是所有气体的沸点均远高于 SF6,其中某些 在室温下甚至呈液态(例如 C5、C6),极大限制了气 体的应用范围。另外,在电气设备中普遍采用较高 气压(≥0.5 MPa),即使 SF6气体也在-30 ℃时出现 液化。因此,通常需采用添加低沸点缓冲气体(例如





CO₂、N₂、CF₄、N₂O 等)的办法以降低液化温度。 另一方面,只有含不饱和化学键(例如 C=C、C=O、 C=N、S=N)或含氢原子的分子,GWP 才远低于 SF₆,但同时会导致化学稳定性变差,譬如 HFO-1234ze 气体放电极易碳化,且在潮湿空气中易 燃。较早期研究的 c-C4F₈ 的 GWP 仅为 SF₆ 的 1/3, 环保性能较差;另一种 CF₃I 气体,绝缘强度和液化 温度尚可,但其被列为致癌物,且因包含 I 原子易 导致碘沉积,且具有一定破坏臭氧层的可能。

Khan 等人对一系列环保制冷剂的绝缘特性开展了系统研究^[9],发现 R-134a 和 R-410A 是两种较为优秀的环保绝缘气体,建议可作为 SF₆ 替代气体使用。另外,近年来 HFO-1234ze 也受到较多关注。特别值得一提的是,HFO-1234ze 与 SF₆ 气体之间存在"正协同"效应^[10]:当 SF₆ 体积分数超过 10%时,HFO-1234ze/SF₆ 混合气体的绝缘强度高于 SF₆ 和 HFO-1234ze, SSD 实验表明可能因 HFO-1234ze 能够有效降低自由电子能量所致。

目前最为成功的 SF₆ 替代气体应为 3M 公司研 发的七氟异丁腈(C4)。虽然有机腈化物的液化温度、 GWP、毒性较高,但得益于 C4 与缓冲气体 CO₂ 的 良好协同效应,仅需将 4%~10%体积的 C4 与 CO₂ 混合,绝缘强度即可与 SF₆相当,同时毒性和 GWP 能降低约一个数量级、液化温度可低至-30 ℃。另 外,C4 的热分解温度虽然较低,仅为 650 ℃,但借 助于大量 CO₂缓冲气体,C4/CO₂混合气体的稳定性 较好,亦能保持一定的灭弧能力。2016 年 GE 和 Alstom 公司将 C4/CO₂混合气体(g³)成功用于各种高 压电气绝缘设备(GIL、GIS、GCB 等)^[11]。我国相继 开展了针对 C4 气体合成、放电、分解、材料相容 性等系统研究,并于 2020 年成功研制世界首台使用 C4 气体的环保型 1000 kV 特高压 GIL 样机^[12]。

虽然寻找 SF₆ 替代气体的研究工作已经持续了 数十年,但迄今仍未发现性能全面优于 SF₆ 或相当 的环保绝缘气体,这是因为若将替代气体应用于高 压电气设备,不仅需满足 SF₆ 气体所具备的三大基 本功能(绝缘、灭弧、传热),而且必须同时满足表 1 所列举的6个维度的性能指标或近乎苛刻的约束条件。

就已知的上亿种化合物而言,能够满足6大指 标其中之一的可选气体分子,实际上数目众多,例 如找到绝缘强度高于 SF₆的单质气体非常容易。但 是,能够同时满足2个维度指标要求的可选气体分 子数目则迅速呈指数减少,每增加1个维度,可选

表1 SF6 替代气体需满足的性能指标参数

 Table 1
 List of the demanding requirements for the alternative

gases	to	SF_6
-------	----	--------

维度	指标名称	指标需求	补充说明	举例
1	绝缘强度E	单质气体的 <i>E</i> r 不 「小于 SF ₆ 的	如使用混合气体,一般需 <i>E</i> r 远大于 SF6的	C4、C5、C6
2	灭弧性能	跟 SF6类似	可自恢复、导热快、不碳 化	尚未发现
3	液化温度 <i>T</i> b	Tb 为-30~-20 °C (0.5 MPa)	正常沸点 <i>T</i> ь ≤−60 °C (0.1 MPa)	CO ₂ , N ₂ , CF ₄ , C ₂ F ₆ O
4	温室效应	GWP < 1000; ODP = 0	不超过 SF ₆ 的 5%,不破坏 臭氧层,无次生环境污染	HFCs、 Ketones
5	安全性能	无毒、不燃、 不爆	电热稳定、不易老化(使用 周期与 SF ₆ 相当)	R-134、 R-410A
6	设备应用	与材料(壳体、电 极、密封、绝缘子 等)相容,成本 不 大于 SF ₆	- 原位直接替换(不改动或 - 微调现有设备即可)	尚未发现

分子数目常表现为数量级削减,完全满足所有指标 要求的单质气体至今尚未发现。例如,全卤代烷烃 (PFCs)化合物的绝缘强度普遍高于 SF6,但其 GWP 一般在 5000~12 000 之间,不足够环保,且分子尺 寸增大毒性亦逐渐增强。全氟己酮(C6)的绝缘强度 高约为 SF6 的 3 倍,比空气高近 1 个数量级,GWP=1 且无毒,但其沸点高达 49 ℃,室温下呈液态。虽 然减小分子尺寸可降低沸点,例如 C4F8O 的沸点下 降至 0 ℃,但其毒性亦增强至半致死浓度 LC50 = 200×10⁻⁶,同时绝缘强度也显著降低。环保型 HFOs 制冷剂的 GWP 普遍较低(<10),同等压力下绝缘强 度可达到 SF6 的 80%~90%,但液化温度仍较高,且 不饱和键导致化学稳定性降低,在特定条件(例如微 水、微氧等)下易分解、易燃、易爆,放电或电弧条 件下则出现严重积碳现象。

由此可见,替代气体所需满足的各维度指标之间相互关联并相互制约。绝缘强度较高的气体,其液化温度普遍较高,二者存在一定的线性相关。其它指标参数之间也存在类似的相关性,譬如分子的稳定性与 GWP,越稳定的分子越不易在大气中降解,必然导致大气寿命越长、GWP 越高。因此,只有合理调控分子结构,使得气体各指标参数之间可以相互妥协(trade-off),从而获得最优解,才有可能发现综合性能最优的 SF6 替代气体。单纯依靠试错试验实现结构--性能调控,效率低且不现实。建立多维度性能指标的构效关系模型,从理论上准确预测与评估气体的宏观性能,成为筛选与设计 SF6 替代

2 SF6 替代气体的多维度构效关系模型

关于 SF₆ 替代气体实验与理论研究进展的综述 己有较多文献报道^[3-6],其中 Wang 等人综述了替代 气体的构效关系与分子设计的现状,但仅限于绝缘 强度单一维度模型^[6]。显然,新型绝缘气体分子筛 选与设计亟需绝缘、液化、环保、安全性等多维度 构效关系模型的支撑。与己有综述不同,本文重点 讨论了气体绝缘强度、沸点、GWP、毒性、可燃性、 灭弧特性共 6 个维度构效关系模型的思想与进展。针 对绝缘强度构效关系模型,则从描述符和训练数据库 入手,侧重讨论各经验模型的适用范围与优缺点。

2.1 绝缘强度(Er(SF6)=1)构效关系模型

气体的绝缘强度存在多种实验数据表征方式, 一般常采用击穿电压(U_B)和临界击穿场强(E/N)lim 两种物理量表示,其中 U_B包括交流和直流击穿电 压。因 U_B数据受电场均匀度、气体压力 P、电极间 距 d、电极材料等测量条件的影响,衡量 SF6 替代 气体的绝缘强度常采用该气体的击穿电压U_{B,gas}与 相同实验条件下 SF6的击穿电压U_{B,SF6}的比值,即

$$E_{\rm r} = U_{\rm B,gas} / U_{\rm B,SF_6} \tag{1}$$

气体分子结构与绝缘强度的关联特征一直是 电气领域基础研究的热点。早在 19 世纪 40 年代, 人们就开始思考气体绝缘强度与分子结构或性质的 内在关系,折射率、分子量、密度、紫外吸收光谱、 原子化焓、沸点、电负性、电离能、电子亲合能等 分子性质均被用来定性描述或解释气体的绝缘性 能。虽然这些分子的物理性质与绝缘强度有关,但 研究表明二者并不一定存在显著相关,定量预测气 体的绝缘强度需要严格的构效关系模型。附表 A2 列举了近年来具有代表性的气体绝缘强度的若干构 效关系模型。

首个真正意义上能够预测任意气体绝缘强度的构效关系模型出现在 1982 年^[13]。Brand 系统研究 了 41 种气体的绝缘强度随电离能和极化率的变化 关系, 2 种描述符参数均取自标准数据表的实验值。 值得指出的是, Brand 提出了构效关系模型所用绝 缘强度实验值(训练集)的 3 条筛选标准,即:均匀 场(特定形状的放电电极);统一的 *pd*;不同来源的 测量数据具备一致性。虽然只采用了 2 个描述符, 但该模型的相关系数已经达到 *R*=0.91,表明气体绝 缘强度的确与电离能和极化率存在较为密切的依赖 关系。然而,该模型的精度并不高,例如 c-C₆F₁₂ 的预测值 3.08 比实测值 2.35 偏高 31%。更重要的 是,某些气体与 SF₆的相对绝缘强弱预测有误,包 括 CF₃Br、CF₂=CFCl、C₃F₈、C₃F₆等分子,理论绝 缘强度均高于 SF₆,与实测值恰恰相反。特别是 C₃F₈ 气体,实验绝缘强度仅为 SF₆的 94%,但模型预测 值高达 SF₆的 2 倍。显然,采用 Brand 模型筛选 SF₆ 替代气体或将导致不合理结果。后来 Lin 等人^[14]和 Zhang 等人^[15]相继改进了 Brand 的模型,采用理论 计算的电离能和极化率参数,并使用了不同的训练 数据库,但效果并没有显著改善。

2004 年 Meurice 建立了 43 种气体的绝缘强度 构效关系模型^[16],采用分子积分吸收强度作为唯一 描述符,相关系数为 *R*=0.85。首次采用密度泛函理 论(DFT)方法,在 BLYP/DNP 理论水平优化气体分 子结构并计算吸收光谱,从而开启了应用量子化学 方法直接计算绝缘强度的先河。然而,该模型的相 关系数偏低,部分气体的预测值比实测值偏低将近 40%,且绝缘强度的相对次序亦难以保证。

2013 年 Rabie 等人采用 DFT-BP86 理论方法, 系统研究了绝缘强度与各种分子结构描述符的定量 关系^[17],包括极化率α、偶极矩μ、垂直电离能εi^v、 绝热电离能εi^a、垂直电子亲合能εa^v、绝热电子亲 合能εa^a、HOMO-LUMO 能隙ΔEgap等,联合分子量 *M*_o、电子数*N*e参数,分别为极性(48 种)和非极性(19 种)分子建立了最优构效关系模型,相关系数分别为 0.84 和 0.96,对非极性分子的预测稍优于极性分子。 需要指出的是,该模型虽然采用了较为复杂的描述 符和拟合函数(表 3),但其参数组合方式明显缺乏物 理意义,仅仅采用最小二乘法得到了数学最优解。

2016 年 Zhang 等人采用 DFT-M06-2X 理论方 法计算气体分子的极化率和电子亲合能,通过线性 回归,得到 24 种气体绝缘强度(数据未明确)的构效 关系表达式^[18],此 2 参数模型的相关系数仅为 0.78, 稍逊于 Brand 的 2 参数模型。

2019 年 Chen 等人采用 B3LYP 方法计算了 37 种气体的电离能 ε_i、电负性 χ、分子直径 D_w参数,通过多元非线性拟合得到绝缘强度预测模型^[19],相关系数为 0.95,但对于非极性或弱极性分子的预测结果较差,甚至无法正确定性预测不同气体的相对强弱。

2017 年 Yu 等人发现电子-分子、分子-分子相 互作用是决定气体绝缘强度的物理本质,首次提出 采用静电势描述符构建气体绝缘强度的构效关系模 型^[20]。基于电子数密度和静电势的相互作用性质函数(GIPF)方法能够用于预测化合物的各种宏观理化特性,且各描述符均可采用量子化学计算方法优化分子结构直接获得,模型质量受计算方法的影响也较小。首先采用 DFT 或 HF 或 MP2 方法优化分子结构,取电子密度为 0.001 au 的等值面构建分子表面,计算表面上每一点的静电势 U(r),即:

$$U(r) = \sum_{A} \frac{Z_{A}}{|R_{A} - r|} - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r - r'|}$$
(2)

式中: Z_A为核电荷; R_A为原子坐标; ρ(r)为电子密 度。然后计算各种能够反映分子结构、形貌、静电 相互作用的描述符,包括:分子正、负静电势的分 表面积 As+、As-和总表面积 As; 正、负静电势的平 均值 Vs+、Vs-和总平均值 Vs; 表面静电势的正、负 方差 σ_{+}^2 、 σ_{-}^2 和总方差 σ_{tot}^2 ; 正、负静电势的平衡度 $v = \sigma_{+}^{2} \sigma_{-}^{2} / (\sigma_{tot}^{2})^{2}$; 表示电荷分离程度或局域极性的 静电势平均偏差 Π ; 分子结构拓扑参数椭圆度 O_{val} 、 分子体系 V、分子量 Mw等。经多次改进^[21],最终 建立了 5 参数构效关系模型,相关系数 R=0.993、 平均绝对偏差 D_{MA}=0.061、标准偏差 σ=0.080、最大 绝对偏差 $\delta_{max}=0.28$,结果明显优于其它构效关系模 型。值得一提的是,该模型不仅能够较为准确地预 测任意气体的绝缘强度,而且所采用的描述符均具 有明确的物理意义,可以揭示绝缘强度随分子结构 的演变规律:绝缘强度主要取决于分子总表面积、 电荷分离程度、约化正电势密度3个正贡献量和局 域极性1个负贡献量,从而为合理化设计高绝缘性 能的分子结构奠定了理论基础。

随后,一些研究组开始使用静电势参数描述绝 缘强度。例如,Sun等人以静电势描述符(特别是As⁺) 为基础,并结合分子电性质参数、分子轨道等,建 立了绝缘强度的人工神经网络(ANN)和随机森林 (RF)模型^[22]。从相关系数和均方根误差来看,RF 模型优于 ANN 模型。You 等人采用静电势参数, 结合电子总能量,建立了不同 pd 范围的气体 AC 击 穿电压与分子结构参数的构效关系模型,并获得了 较好的预测结果^[23]。

构效关系模型具有诸多优点:所有输入参数均可由 DFT 直接计算获得,根据模型表达式可快速判断绝缘强度,定量比较任意气体与 SF6 的绝缘性能,适合高通量筛选等。然而,任何经验性的构效关系模型都或多或少存在缺点或短板,主要包括以下两点:

1)理论模型均强烈依赖于所选择的训练集, 即绝缘强度的实验数据库,包括气体分子类型、数 量、测量方法等,原则上只有完全统一测量条件下 的实验数据才能用作建立构效关系模型的训练集。 然而,实际上绝缘强度实验数据相当分散,这是因 为气体的击穿电压、临界击穿场强等实验数据均受 测量条件的严重影响,即使微小的实验条件差异, 气体的绝缘强度也会出现截然不同甚至相反的测量 结果。因此,建立合理的构效关系模型,绝不能简 单地将实验数据罗列,亦非越多越好,而必须将已 有实验数据进行细致甄别,只能使用那些可以用于 模型训练的实验数据。因此,训练集不是实验数据 的简单集合,并非所有的实验数据都能用于训练替 代气体的构效关系模型。例如,即使最简单的 SO2 分子, 文献所报道的绝缘强度分散在 0.5~1.5 范围, 换言之, SO2 与 SF6 的绝缘强度孰高孰低迄今仍未 明确。显然,诸如此类的气体分子不应包含在训练 数据库中,贸然使用必将导致错误结论。

事实上,目前仅有 Brand 和 Yu 等人在优化构 效关系模型时对已有实验数据进行了细致筛选。根 据 SF6 替代气体的特点,绝缘强度的实验数据必须 至少满足 4 点要求才能用于模型训练研究:(1)实验 气体必须包括 SF6,并以其为内标衡量其它气体的 绝缘强度;(2)所有测量需基于同一实验条件,至少 应使用相同的气体压力 p 与电极间距 d,即 pd 值一 致,并尽可能使 pd 较大;(3)采用均匀场或近似均 匀场,避免非均匀场中气体放电的非线性现象;(4) 在误差范围内,不同来源的实验测量需自洽或一致。

2) 描述符的选择具有一定的经验性。原则上同一实验数据库可以使用完全不同的描述符优化构效关系模型,导致理论模型的非唯一性,不仅极大限制了模型的使用范围,任何构效关系模型只能在有限范围(比如某些特定类型的化合物)内适用,难以普适;同时极大弱化了理论模型所应有的物理意义。此外,采用具体函数表达式的构效关系模型尚能揭示一定的物理规律,机器学习与人工智能类的理论模型(如人工神经网络)虽然自动化程度高,但往往仅限于数据挖掘,甚至无法明确描述符在构效关系模型中所反映的物理本质。

为了克服以上构效关系模型的固有缺陷,最近 Hou 等人提出了预测气体绝缘强度的官能团加和 (GA)方法^[24],将绝缘强度按比例分配到分子的各种 原子或官能团上,优化分配系数,从而实现绝缘强 度的快速预测。已设计的官能团类型包括: C-X, S-X, N-X, CX₂和 CX₃(X = F, Cl, Br, I)、C(芳香 族 sp²杂化、非芳香族 sp、sp²和 sp³杂化、环状 sp³ 杂化)、C=N、SCN、C=O、S=O、S(=O)₂、N(=O)₂、 N=S、C=N等。经检验,优化 GA 模型给出的 65 种气体的绝缘强度与实测值的相关系数达到 0.99, 平均绝对偏差仅为 0.066,平均相对偏差为 6.3%, 整体优于前期构效关系模型。除了能够快速、准确 预测未知气体的绝缘强度之外,GA 方法的更大价 值在于能够揭示绝缘强度随分子结构的变化规律, 特别是官能团成键特征与加和效率的关系,为设计 具备更优绝缘性能的气体分子结构指明了方向。

基于分子结构参数预测绝缘强度,除了采用构 效关系模型之外,还可以根据等离子体动力学理论, 求解 Boltzmann 方程获得任意气体(包括混合气体) 的临界击穿场强。电子在 6 维相空间的分布函数 *f* 满足方程:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla f - E \cdot \nabla_v f = C(f) \tag{3}$$

式中: v 为电子速度; E 为电场强度; C(f)为各种碰 撞截面函数(包括激发、吸附、电离等)。精确求解 Boltzmann 方程非常困难,通常采用两项或多项近 似方法。放电气体各组分的碰撞截面是确定反应系 数的关键输入参数,但目前只有少数气体分子的完 整实验数据,例如 SF₆、 C_xF_y 等常见分子。Zhao 等 人通过两项近似 Boltzmann 方程^[25],计算了 SF6气 体在 0.4 MPa 和 0.8 MPa 压力下、300~3000 K 温度 范围内的临界击穿场强(E/N)im,理论计算与实验测 量结果相符。随后采用同样方法计算了 SF6/CF4、 SF₆/CO₂、SF₆/O₂、SF₆/CH₄、SF₆/C₂H₆和SF₆/CHF₃ 等一系列混合绝缘气体在 300 K 下的(E/N)lim, 获得 了混合比、压力等设计参数对气体绝缘性能的影响 规律。Zhao 等人采用同样方法分析了 CF₃I/CO₂、 CF₃I/N₂混合气体的协同效应,计算结果与工频电压 下的绝缘特性实验值基本相符[26]。

当缺乏气体关键组分的截面数据时,则需开展 SSD 实验测量或由经验参数近似,亦可采用 Deutsch-Mark 理论,结合量子化学计算的分子轨道 信息,模拟气体组分的截面参数。Wang 等人计算 了 H₂O、C₃H₆O、C₅F₁₀O、C₆F₁₂O等分子的总碰撞 电离截面,与实验结果相符,并发现自然原子轨道 最适于 Deutsch-Mark 理论模拟^[27]。

2.2 液化温度构效关系模型

气体的液化温度 T 与饱和蒸气压 p 有关,一般 采用 Clausius-Claperyron 方程描述气体的蒸气压-液 化温度曲线,即:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \tag{4}$$

$$T_{\rm b} = a \ln(\sum n_{\rm i} T_{\rm b\,i}) + b\alpha \tag{5}$$

基于全氟酮与线性/支化、环状等各类全氟烃化 合物共 27 种,采用一CF₃、>CF₂、>CF一、c-CF、 c-CF₂、>C=O 共 6 种官能团并优化其沸点贡献比例 $T_{b,i}$,得到参数 a=103.3, b=0.678。模型相关系数 R^2 =0.997,理论与实验沸点的均方根误差为 3.9 ℃, 最大偏差为 6.8 ℃。

化合物的沸点主要取决于分子间相互作用,中 性分子之间一般以短程范德华力和长程静电作用力 为主。因此,基于分子静电势的描述符常被用于建 立沸点、蒸发焓、临界温度等构效关系模型。Murray 等人采用量子化学方法计算了 3 个静电势统计参 数:总表面积 *A*s、表面静电势总方差 σ_{tot}^2 、正/负静 电势平衡度 v,获得了 99 种有机化合物沸点的构效 关系模型^[29],即:

$$T_{\rm b} = aA_{\rm s} + b\sqrt{v\sigma_{\rm tot}^2 + c} \tag{6}$$

相关系数 R=0.949。2017 年,Yu 等人试图将此 模型推广应用到 SF₆ 替代气体的沸点预测^[20]。以 54 种替代气体的沸点实验数据为基础,采用与 Murray 同样的函数关系式重新拟合,发现所得模型的相关 系数降为 0.84,沸点温度平均偏差高达 36.5 °C。例 如,计算的 SF₆ 沸点高达 13 °C,远远偏离实验值 -64 °C。由此可见,Murray 等人的模型中所用描述 符并不能正确反映绝缘气体液化温度随分子结构的 演变规律。Yu 等人采用静电势平均偏差(II)替换方 差 σ_{tot}^2 参数,并引入分子硬度参数 η ,构建了针对绝 缘气体沸点的全新构效关系模型^[20],即: $T_{\rm b} = 125.3\Pi^2 - 143.2A_{\rm s}^{-1} + 194.7\eta^{-\frac{1}{3}} + 27.0$ (7) 其中 η 定义为最高占有分子轨道(HOMO)和最低空 轨道(LUMO)能量差的一半。因此,该模型的所有 描述符均可由量子化学计算直接得到,相关系数 R^2 = 0.985,标准偏差为 8 ℃。此 3 参数模型的成功主 要源于同时兼顾分子静电势参数与电子性质参数,其 中由分子轨道所决定的硬度参数贡献占 50%以上。

最近, Sun 等人基于 66 种 SF₆ 替代气体的沸点 实验数据^[22],使用 7 个描述符建立了沸点的 ANN 和 RF 模型,相关系数分别为 0.951 和 0.966,标准 偏差 16.6 ℃和 12.4 ℃, RF 模型的预测精度比 ANN 稍高。

与绝缘强度不同,气体沸点的实验数据一般较为准确可靠,目前基于构效关系模型得到的理论与实验的相关性普遍较好,但预测的 7。绝对偏差仍然较大。鉴于液化温度在替代气体分子筛选中的重要性,为了避免漏选、错选,沸点预测精度需达到 ±1~2 ℃范围。因此,目前关于沸点的构效关系模型仍有较大的改进空间,同时需要发展精准预测 SF6 替代气体沸点的新理论方法。

分子动力学模拟(MD)方法或巨正则系综 Monte-Carlo(GEMC)方法可以模拟单质化合物或混 合物的气-液相平衡,获得饱和蒸气压随温度的变 化曲线,从而直接得到沸点和蒸发焓。与仅依赖单 分子结构的构效关系模型不同, MD 或 GEMC 模拟 计算强烈依赖于分子间相互作用势,即力场(force field)。文献中报道了大量模拟有机和无机化合物的 力场模型,诸如 COMPASS、UFF、NERD 等,通 用性较好、应用广泛。但是,现有力场并不适用于 SF6 及其替代绝缘气体。例如,因力场参数缺失, 在分子模拟领域最受欢迎的 COMPASS 力场甚至无 法正确描述 SF₆ 的分子结构,即使改进后的 COMPASS-II/III 力场也难以正确描述 SF6 的理化性 质。因此,开展替代气体的 MD 或 GEMC 模拟计 算之前,必须首先考察力场的可靠性,结合量子化 学计算验证力场描述分子间相互作用的准确性,确 保模拟结果的合理性。

通过拟合密度、粘度、表面张力等若干实验数 据,2007 年 Olivet 等人建立了 SF6 气体的力场模 型^[30],理论计算的蒸气压-温度曲线、沸点、临界 性质、输运特性等均与实验一致。最近,Hou 等人 基于各种高精度量子化学理论方法计算的 C4 分子 间相互作用势能,建立了适用于全氟腈化合物的全 原子力场^[31]。该力场模型预测的两 C4 分子间相互 作用随 N—N 间距的能量变化曲线与各种量子化学 计算方法得到的数据相符。随后,采用 GEMC 方法 模拟了 C4 的气-液相平衡,获得了饱和蒸气压 P 随 温度 t 的变化关系,如图 2 所示,理论计算结果与 已有实验数据相当一致。根据 Claussius-Clapeyron 方程计算 C4 的沸点为-5.3 ℃,与实验值-4.7 ℃相 比,仅偏低 0.6 ℃,完全满足分子设计与筛选的需 求。同时,采用 MD 方法模拟了 C4 的临界性质和 扩散系数、粘度、介电常数、热导系数等输运特性, 为 C4 的电气应用仿真提供理论依据。此理论方法 可以推广应用到其它 SF₆ 替代气体液化温度的精确 模拟研究。

2.3 GWP 构效关系模型

GWP 是 IPCC(intergovermental panel on climate change)出版的首次报告中所定义的物理量,旨在用于表征不同温室气体对全球气候变化影响程度的差异。GWP 概念在学术界一直饱受争议,但工业界常用于环境问题相关的决策。

*I*_{GWP} 指一次性排放(pulse emission)单位质量气体在设定时间窗口期 th 内辐射力(radiative forcing, RF)*F*_R的积分,即

$$I_{\rm GWP} = \int_0^{t_{\rm h}} F_{\rm R} dt \tag{8}$$

 I_{GWP} 绝对值的单位为 W·m⁻²·kg⁻¹·a。在实际应 用中, I_{GWP} 常表示为无量纲的相对值,一般以 CO₂ 气体(F_{R,CO_2})为参考标准,即:

$$I_{\rm GWP} = \int_0^{t_{\rm h}} F_{\rm R} dt \Big/ \int_0^{t_{\rm h}} F_{\rm R,CO_2} dt \tag{9}$$

IPCC 报道 th 分别为 20、100、500 a 的 I_{GWP} 数据。国际上较为流行的 I_{GWP} 数据(例如在 Kyoto Protocol 中)均取 th=100 a 时间窗口期。如果以辐射



2823

效率(radiative efficiency, RE,即单位大气浓度的 RF)ŋ_{RE}表示,GWP可由下式计算:

$$I_{\rm GWP} = \frac{\eta_{\rm RE} \tau (1 - e^{-\frac{m}{\tau}})}{W} / I_{\rm GWP, CO_2}$$
(10)

文献中常将 CO2 的 IGWP 归一化, 即定义 CO2 的 $I_{GWP,CO}$,=1。式中W为分子量, τ 为大气寿命, 其数据来源有3种:一是直接气象观测气体浓度随 时间的变化;二是采用温室实验装置模拟气体降解 速率,测量气体在典型大气条件下的存活时间;三 采用量子化学方法模拟化合物的大气传输、辐射、 降解机理,根据过渡态理论计算降解速率及大气寿 命。值得指出的是,将气体的大气降解近似为指数 衰减函数仅适用于长寿命气体。对于化学活性较高 的气体分子, 其降解速率与输运速率相当, 在大气 层内还来不及形成均相分布即被完全降解。因此, 短寿命气体分子的 GWP 依赖于具体区域、时间等 因素,严格意义上不再适用 GWP 概念。IPCC 和 WMO(World Meteorological Organization)对此类短 寿命气体的 GWP 一般不予报道,但是学术界经常 延用 GWP 代表温室效应的上限值。

化合物的辐射效率取决于其红外吸收截面,实 验较易测量,理论计算也相对较为简单。2008 年 Young 等人提出了一种快速估算氟代醚化合物辐射 效率的构效关系模型[32]。依据 11 种气体的实验值 和154种气体的量子化学计算值,采用官能团加和 方法, 仅根据分子结构即可迅速预测气体的 RE 数 据,相对偏差小于25%。但是,该模型仅限用于氟 代醚化合物,无法外推到其它类型的 SF6 替代气体。 更为普适的方法为1995年 Pinnock 提出的振动频率 (波数)依赖的 RE 计算模型^[33], 仅需将气体的红外 吸收截面与"Pinnock 曲线"相乘,即可直接得到 RE 数据。目前几乎所有的量子化学方法(包括 DFT) 均可预测任意气体分子的红外吸收光谱,且精度较 高。2012年 Kazakov 等人采用半经验量子化学方法 PM6 计算了 100 多种潜在制冷剂气体分子的红外吸 收光谱[34],振动频率采用 0.9069 标定因子,理论计 算的 RE 与实验结果相符,对数均方根偏差仅为 1.84, 能够满足分子结构虚拟筛选的要求。2016年 Betowski 等人考察了量子化学方法与基组对估计 RE 的影响,使用各种 DFT(B3LYP、PBE、MN12-L 等)和 MP2 方法计算了 235 种气体的 RE, 理论值与 实测值的平均绝对偏差在 0.013~0.208 范围内[35]。

与辐射效率截然不同,关于气体大气寿命的实

验测量或理论计算颇具挑战性。如前所述,即使最成熟的 SF6 气体的大气寿命,实验数据分散在580~3200 年范围,至今仍无法取得一致结果。这是因为化合物的大气降解过程非常复杂,包含化学降解(与OH、O3、Cl、NO3等自由基反应)、光降解、水解(沉积、雨水冲刷、海洋降解等)、电子碰撞解离等众多机理。

在大气化学中,OH 自由基常被称为大气"洗 涤剂",大多数气体的降解过程以与OH 反应为主。 文献中积累了大量气体与OH 反应的实验以及相关 反应机理的理论研究,并发展了各种简便预测反应 速率常数(koH)的理论方法,其中应用较为广泛的是 Atkinson 等人提出的官能团加和模型^[36],即:

 $k_{\rm OH} = k_{\rm abs} + k_{\rm add} + k_{\rm arom} + k_{\rm NSP}$ (11)式中: kabs为抽提 C一H 和 O一H 基团上 H 原子的 速率常数; kadd 为 OH 加成到 C=C 双键和 C=C 三 键上的速率常数; karom为 OH 加成到芳环上的速率 常数, k_{NSP}为OH与含N、S、P等官能团的反应速 率常数。每一种气体的每一个 k 值分解为组成该分 子的官能团贡献因子 ki 和取代因子 Fi, 其数值通过 拟合 298 K 温度下 485 种气体与 OH 自由基的反应 速率常数确定。例如, CH3 基团的 k=1.36×10⁻¹² cm³·s⁻¹, CF₃ 官能团的取代因子为 0.071。采用该模 型预测速率常数,超过90%反应的理论速率常数与 实验值的偏差均在2倍以内。遗憾的是,对于卤代 有机化合物(特别是卤代烷、烯、醚等),误差较大。 鉴于多数此类卤代分子具有成为 SF₆ 替代气体的潜 力,显然该模型必须改进后才能发挥作用。

2015 年 Allison 等人采用人工神经网络(ANN) 方法,考察了 791 个气体分子与 OH 自由基的反 应^[37]。基于分子的 2D 结构确定所包含的原子类型 与化学键类型,并以键长、键角的类型与个数共 109 个描述符(例如 CH4 分子包含 4 个 C—H 键和 6 个 H —C—H 键角),优化 ANN 模型预测的理论速率常 数与实验值的平均相对误差约为 12%。

根据反应速率系数 k_{OH} 以及 OH 自由基的年平 均粒子数密度(n(OH)=10⁶ cm⁻³),即可获估算大气寿 命 τ = 1/k_{OH}·n(OH),结合 RE 即可预测 GWP 数据。 2012 年 Kazakov 等人计算了 100 余种潜在制冷剂的 GWP^[34],如图 3 所示。虽然 GWP 分布范围很宽, 跨越 4 个数量级,但理论预测值与实验值的相关性 较好,对数均方根误差为 3.0,已被用于新型环保制 冷剂的虚拟筛选研究。 然而,由于采用 GWP 对数形式拟合,图 3 所 展示的相关性事实上并非可靠,表面上的高相关容 易造成误解。采用正常坐标的 GWP 对比如图 3 中 插图所示,很明显 GWP 的计算值与实测值存在显 著差异,很多分子的 GWP 远远偏离了实验值。例 如 CF₃I 的 GWP 理论预测值高达 6200,成为非环保 气体,这与实验值 GWP=5 截然相反,表明该构效 关系模型并不足够准确,用于筛选环保气体将可能 导致定性错误。究其原因,主要问题应归于大气寿 命的高度不确定性,除了与 OH 自由基反应之外, 还应考虑更多的大气降解过程,建立能够准确预测 化合物大气寿命的构效关系模型至关重要。

2.4 安全性能构效关系模型

鉴于高压电气设备的特殊的工作条件与运行 环境,绝缘气体的安全性能至关重要,特别是毒性 和可燃性2个指标。不仅需评估绝缘气体本身的毒 性与可燃性之外,还需考虑气体因放电或热分解产 生的各种产物碎片的安全特性。因此,与绝缘强度、 液化温度等指标相比,SF6 替代气体的安全特性评 价显然更为复杂。

毒性是一个相对较为模糊的概念, 文献中存在 各种各样的定义或标准,而不同定义和测量方法给 出截然不同的毒性表征参数。ACGIH(American Conference of Govermental Industrial Hygienists)建 议采用 TLV(threshold limit values)和 BEI(biological exposure indices)衡量化合物的毒性,其中 TLV 包括 4 类数据,即:工作暴露限值(time-weighted average, TWA,每天8h、每周40h的工作暴露限值)、15 min 工作暴露限值(short-term exposure limit, STEL)、设 备表面浓度限值(surface limit, SL)、任何场合工作 暴露不能超过的限值(ceiling, C)。例如, SF6 气体 的TWA为1000×10-6,而SO₂F₂气体的TWA和STEL 分别为 5×10-6 和 10×10-6, SF4 气体的 C 为 0.1×10-6。 遗憾的是,不同来源的各种毒性数据通常相差较大。 Oberg 等人指出现有发布的化合物毒性参考标准中 的数据严重不一致^[38],如 AEGL(acute exposure guidance levels)和 ERPG(emergency response planning guideline),揭示了气体毒性的高度复杂性,给 SF6 替代气体的毒性构效关系模型研究带来了巨大 挑战。

Brand 尝试采用气体的最大允许浓度(MAC)毒 性数据^[13],以极化率和电离能为描述符建立毒性与 分子结构的构效关系模型。由于实验数据匮乏且过 于分散,并没有得到有实用价值的定量关系式。最近 Yu 等人以 15 种 SF₆ 替代气体的 MAC 毒性数据 为基础,定义各气体与 SF₆的相对毒性(*C*_r),发现可 以采用与绝缘强度、液化温度构效关系模型相类似 的静电势描述符建立毒性构效关系模型^[39],初步研 究结果如图 4 所示,即:

 $\ln C_{\rm r} = 37.03 (v\sigma_{\rm tot}^2)^{-\frac{1}{2}} - 0.056\Pi^{-3} - 23.24\rho_{\rm e}A_{\rm s,r}^+ \quad (12)$

该模型的相关系数为0.89,标准偏差为0.86。 可以看出,气体毒性、绝缘强度、液化温度3个维 度之间存在某种内在关联,通过调整分子结构,改 变三者共有的静电势描述符,则有望设计或筛选出 毒性低、绝缘强度高、液化温度低的新型替代气体。

实践证明,新型环保绝缘气体与制冷剂、灭火 剂常有交集,目前试验筛选出的绝缘气体多为含碳 有机分子,诸如氢氟碳 HFCs、氢氟醚 HFEs、氢氟



图 3 若干潜在制冷剂的 GWP 值对比(插图为正常坐标)

Fig.3 Comparison of estimated and reported logarithmic GWP for refrigerants. The insert is in normal scale



烯烃 HFOs 等。这些有机化合物的燃烧特性是决定 其是否适用于高压电气设备的关键因素。一般认为 分子中含氟越多,可燃性越低。定义化合物中 F 原 子与 H 原子的相对占比 $F_{R}=n_{F}/(n_{H}+n_{F})$,若 F_{R} 超过 一定限值,则该物质不可燃。Kondo 等人系统研究 了 120 种饱和含氟化合物的可燃性,发现绝大多数 不可燃气体的 $F_{R}> 0.625$,可作为判断气体是否可燃 的简单标准。例如: CH₃F($F_{R}=0.25$)、CH₂F₂($F_{R}=0.5$) 属于可燃气体,而 CHF₃($F_{R}=0.75$)、CF₄($F_{R}=1$)则不 可燃,事实亦如此。进一步研究发现,除了 F_{R} 值, 可燃性与分子中 F 原子的分布状态也有关系^[40]。针 对 74 种 HFCs、HFEs、HFOs 气体,Kondo 等人研究 了燃烧上限值(U)和下限值(L)与分子结构的关联。定义 表征 U和L 限值平均值的物理量 F和 G,即:

$$F = 1 - \sqrt{L/U} \tag{13}$$

$$G = \sqrt{LU} \tag{14}$$

采用官能团加和方法,通过线性回归分析,获得了计算 *F* 和 *G* 值的构效关系模型:

$$F = p_1(1 + p_2C_1 + \sum_{i=3}^{12} p_iR_i)$$
(15)

$$G = C_1 \left(1 + q_1 (M - 32) + q_2 C_1 + \sum_{i=3}^{8} q_i R_i \right)$$
(16)

其中 p1~p12、q1~q8 为拟合参数; M 为分子量,其余 为与分子结构有关的描述符,包括: C1(=0 或 1,是 否含 C 原子)、R_i代表总不饱和度、官能团(醚氧、C 一CF3、CHF=C、C一CF=C、CF2=C等)的特征贡 献值。该模型对燃烧上限和下限的预测结果均表现 较好,平均相对偏差分别为 10.3%和 12.9%。

Kazakov 等人考察了 468 种化合物的燃烧下限 L(单位 kg/m³)与燃烧焓 ΔH_c(单位 MJ/kg)的定量关系 ^[34]。采用半经验量子化学方法 PM6 计算化合物的 燃烧焓,最小二乘法拟合的结果为:

$$L = 2.38 \Delta H_{\circ}^{-1.19}$$
 (17)

这表明燃烧下限与燃烧热为反比关系。该模型的对数均方根误差为 1.24,显然仅数量级可靠,且 只适用于正燃烧焓化合物,虽然通常认为 ΔH_c<3 MJ/kg 的物质基本不可燃。

除了采用燃烧上限或下限值定量表征化合物 的可燃性之外,工业上普遍采用对可燃性进行分级 的方式定性描述。例如 ISO 和 ASHRAE 标准将冰 箱制冷剂的可燃特性划分为4个等级:A1(不可燃: 0.1 MPa、60 ℃在空气中无火焰),A2L(低可燃: 0.1 MPa、23 ℃燃烧下限>3.5%(体积分数)或 0.1 kg/m³,空气中燃烧速率<0.1 m/s,燃烧热<19 MJ/kg),A2(可燃:燃烧速率>0.1 m/s,其余同A2L), A3(易燃:燃烧下限<3.5%(体积分数)或0.1 kg/m³, 燃烧热>19 MJ/kg)。Devotta等人考察了179种制冷 剂(包括47种纯物质和132种混合物)的燃烧特性, 采用C、H、N、O、F、Cl、Br、I原子个数、双键 个数、H原子质量占比、分子量共11种描述符,建 立了化合物可燃性级别的人工神经网络和随机森林 模型^[41]。除个别分子(如R-426A、R-472A、R-455A 等)预测错误之外,基本上可正确预测化合物所属的 可燃等级,与实测值相比,理论精度达到0.96 以上。 其中,C和H原子个数在ANN模型中占比最大, 而氢原子质量比例在RF模型中的贡献更为显著。

2.5 灭弧特性

如前所述, 灭弧是 SF₆ 替代气体除绝缘、散热 之外应必备的关键特性。气体电弧是一种典型的热 等离子体, 涉及电磁场、气流场、温度场、辐射场 等多场耦合的物理化学过程。气体的灭弧性能与绝 缘强度有关, 但并非直接相关。例如 CO₂ 气体的绝 缘强度只有 SF₆ 的 1/3, 而 CO₂ 的电弧形态与电弧 电压均与 SF₆ 较为接近。这与 CO₂ 气体的热分解特 性有关:分解不仅能够吸收部分电弧热量,而且释 放出大量自由带电粒子提高导热性能,从而在高温 下体现出较好的灭弧性能。研究表明 CO₂ 气体是一 种理想的灭弧辅助组分,将其与其他绝缘强、但灭 弧差的气体按一定比例混合,可以有效提高混合气 体的灭弧能力。

目前对于环保绝缘气体灭弧特性的实验与理 论研究均非常匮乏。Xiao 等人对环保绝缘气体的灭 弧能力进行了系统分析^[42],发现常规气体难以满足 大电流开断的灭弧需求,仅 CF₃I 具有较好的应用前 景,并建议针对气体的灭弧过程及分解特性开展研 究,并提出采用添加剂抑制分解、调整灭弧特性的 气体混合方案。Li 等人对气体开关电弧物性参数计 算及特性仿真的研究和应用进行了综述^[43],包括热 动属性、输运系数、碰撞截面、热态临界击穿场强 等与灭弧特性直接相关的影响因素。提出电弧磁流 体动力学(magneto-hydro-dynamics, MHD)是研究电 弧理论和特性控制、促进开关产品研发和优化设计 的有效工具,但受限于电弧物性参数的相对匮乏, 亟需开展针对新型 SF₆ 替代气体灭弧的实验测量和 理论模拟方法。

文献中关于 SF6 替代绝缘气体灭弧性能的定量

研究仅有少量报道。Lee 等人采用临界恢复电压上 升率(rate of rise of recovery voltage, RRRV)*I*_{RRRV}衡 量气体灭弧性能判据^[44],由此定义灭弧强度为:

 $I_{RRRV} = dU_r/dt = Z_0 dI/dt$ (18) 式中: U_r 为临界恢复电压; Z_0 为阻抗。设置气体总 压力 0.6 MPa、开断电流 I 为 10~20 kA、燃弧时间 7~8 ms、 Z_0 =450 Ω 或 225 Ω ,系统考察了 16 种 SF6 替代气体单质与混合气体的灭弧性能,结果表明没 有任何一种气体的灭弧性能超过 SF6,表现最佳的 为 SF6/N₂(75/25%)和 CH₄/CClF₂CF₃(50/50%)混合气 体,灭弧强度约为纯 SF6 的 85%。由此可见,与混合 气体的绝缘协同效应相似,灭弧性能也存在协同效应。

对 CF₃SO₂F/SF₆ 混合气体的灭弧性能数据进行 分析,采用协同效应表达式为:

$$A_{\rm m} = A_2 + \frac{k(A_1 - A_2)}{k + (1 - k)C_{\rm arc}}$$
(19)

式中: A1、A2分别为两种气体单质的临界恢复电压 上升率; k为 SF6 混合比; C_{arc} 为灭弧协同效应常数。 拟合结果如图 5 所示。当 Z₀=450 Ω 时,协同效应曲 线拟合 CF₃SO₂F 气体的灭弧强度出现不合理结果 -14; 当 Z₀=225 Ω 时拟合其灭弧强度为 31。表明气 体灭弧强度与绝缘强度虽然均存在协同效应,但协 同机理应存在显著差异,若采用线性拟合则 CF₃SO₂F的灭弧强度分别为44和37。总之,初步 推测 CF₃SO₂F 气体的灭弧强度应不及 SF₆ 的 50%, 这可能与其复杂的分子结构以及分解途径有关,导 致 CF₃SO₂F 的自恢复能力明显不如 SF₆。但是, CF₃SO₂F 的绝缘强度约为 SF₆ 的 1.4 倍,表明绝缘 强度高的气体其灭弧能力不一定强, 灭弧与绝缘之 间不一定存在必然联系。图 6 将 5 种气体的灭弧性 能与绝缘强度进行对比,很明显二者并不存在显著 相关。遗憾的是,由于气体灭弧强度的实验数匮乏, 尚不足以支撑建立可靠的灭弧性能构效关系模型。 从图 6 可以看出,已知气体基本出现在 III 区(绝缘 优、灭弧差)和 IV 区(绝缘差、灭弧差), 最理想的 I 区(绝缘优、灭弧优)尚未发现任何分子。

3 SF6 替代气体筛选与分子设计方法

筛选潜在的环保绝缘气体,目前仍以从制冷 剂、灭火剂、发泡剂中通过"试错"试验为主,因 为此类新型工业制剂种类繁多,且对环保、液化温 度、安全等性能也有同样需求,只需补充绝缘和灭 弧测试试验,即可从中甄别出潜在的 SF6 替代气体。







但是, 电气试验昂贵且非常耗时, 开展试验前的理 论初筛研究将有助于提高创新效率与成功率。

发现新型 SF₆ 替代气体主要有 2 种理论方法, 一是从已知分子数据库中进行高通量虚拟筛选,二 是对气体分子结构进行合理化设计。无论是前者的 "被动"式筛选,还是后者的"主动"式设计,都 离不开预测气体性能的多维度构效关系模型。Li等 人综述了基于 DFT 的 SF₆ 替代气体筛选方法,强调 了构效关系模型、电子碰撞截面等参数在建立 SF₆ 替代气体综合性能评价体系方面的重要性^[45]。

3.1 基于已知分子结构数据库的虚拟筛选

最新、最成功的 SF₆ 替代气体虚拟筛选研究由 Kazakov 等人^[34]和 Rabie 等人^[46]联合完成,其技术

表 2 Rabie 等筛选的 7 种潜在 SF₆ 替代绝缘气体^[46] Seven replacement gases for SF₆ from the computa-

路线总结于图 7。Kazakov 等人从 PubChem(小分子 及生物活性数据库)所列举的 56203 个分子出发, 剔 除有毒和不稳定的分子,依次采用 GWP、燃烧下限 (L)、临界温度(T_c)构效关系模型,基于 3 个维度筛 选出 1234 个候选制冷剂分子,满足 GWP<200(环 保)、L>0.1 kg/m3(不燃)、Tc为 300~550 K 指标要求, 主要为卤代烯烃、卤代醚和环状化合物。随后, Rabie 等人引入了绝缘强度(Er)和沸点(Tb)2 个维度的构效 关系模型,试图从 Kazakov 等人筛选的 1234 种环 保制冷剂中发现 SF6 替代绝缘气体。采用经济学中 博弈论方法,由帕累托最优化(Pareto efficient: 在没 有使任何物理量变坏的前提下,使得至少一个物理 量变得更好,直至不可能再有更多改进的余地为止) 方法获得了 141 种潜在的 SF6 替代气体分子。排除 具有安全隐患的化合物,最终从21种已实现商品化 的气体中获得 7 种候选 SF₆ 替代气体, 列于表 2, 包括5种氢氟烯烃、1种氟代烷、1种氟代醇。

分析发现,用于虚拟筛选的 GWP、L、Tc、Er、 Tb的构效关系模型普遍存在较大误差,往往难以准 确定量预测分子的性能,甚至定性比较也无法保证。 例如 Er和 Tb的标准偏差分别高达 0.35 和 28 ℃, 构效关系模型预测 C4 分子的绝缘强度高达 3.2, 远 高于实验值 2.0。同时,毒性、可燃性等维度的筛选 仅依据商用试剂标签,明显具有较高的不确定性。 以上缺陷必然导致大量漏筛或错筛现象。根据 PubChem 数据库的最新记录, Rabie 等人筛选的 7 种候选SF6替代气体中的6种已被重新标记为有毒、 易燃、腐蚀或刺激物质,仅剩唯一(CF3)2C=CHCF3 气体具备潜在替换 SF6 的可能。因此,针对新型环 保绝缘气体的虚拟筛选研究仍需开展更精准、更细 致、更深入的理论探索。

3.2 替代气体分子结构的合理化设计

以新型环保绝缘气体为目标, Yu 等人提出了两 种分子结构设计方法[47]:化学键杂化与官能团取 代。经初步验证,该方法不仅能够从数据库中主动 挑选出合适的已知气体,而且能够创造出未知的全 新分子。

化学键杂化是指以若干母体分子为基础,将一 部分特征结构按照某种设定的方式重新组合,形成 全新化学键。与气体的简单物理混合不同,化学键 杂化的分子可看作若干碎片按比例组合所形成的 "化学混合"产物。结合构效关系模型进行组合设 计,所得分子可自然具备绝缘强度高、液化温度低、

tional screening by Rabie et al.

Table 2

CID 号	CAS 号	分子式	备注
11053485	22692-37-1	(CF ₃) ₂ C=CHCF ₃	
91450 382-10-5 (CF ₃) ₂ C	282 10 5	(CE.)-C-CH-	急性毒性、健康
	$(CF_3)_2C = CH_2$	危害	
2775851	360-89-4	CF ₃ CF=CFCF ₃	刺激
5708514	760-42-9	CF ₃ CF=CHCF ₃	可燃
5708528	66711-86-2	CF3CH=CHCF3	环境危害
164598	431-31-2	CF ₃ CHFCH ₂ F	可燃,刺激
13529	920-66-1	(CF ₃) ₂ CHOH	腐蚀、刺激
	CID 号 11053485 91450 2775851 5708514 5708528 164598 13529	CID 号 CAS 号 11053485 22692-37-1 91450 382-10-5 2775851 360-89-4 5708514 760-42-9 5708528 66711-86-2 164598 431-31-2 13529 920-66-1	CID 号 CAS 号 分子式 11053485 22692-37-1 (CF ₃) ₂ C=CHCF ₃ 91450 382-10-5 (CF ₃) ₂ C=CH ₂ 2775851 360-89-4 CF ₃ CF=CFCF ₃ 5708514 760-42-9 CF ₃ CF=CHCF ₃ 5708528 66711-86-2 CF ₃ CH=CHCF ₃ 164598 431-31-2 CF ₃ CHFCH ₂ F 13529 920-66-1 (CF ₃) ₂ CHOH





GWP低等特点。以SF6和N2为例加以说明。SF6/N2 混合气体的绝缘、液化、灭弧等性能较为优异,已 被用于高压、特高压输电设备的绝缘介质,但其中 仍含有相当比重的 SF6。若将 SF6的 50%碎片(即 SF3) 和 N₂的 50%碎片(即 N 原子)重新组合,则可以形成 新型的 S=N 三键,由此产生的 SF₃N 分子"继承" 了 SF6 和 N2 母体分子的优点:绝缘强度是 SF6 的 1.3 倍、液化温度-27 ℃,S=N 三键不仅使其 GWP 远 低于 SF6, 稳定性亦得到提高, 初步实验研究证明 了 SF₃N 及其主导的混合物均表现优秀的绝缘性能。 Yu 等人设计出 CF3SO2F(CF4+SO2 杂化)、CF3OCFO (CF4+CO2 杂化), CF3N=CF2(C3F6+N2 杂化)等具有 潜力的新型 SF₆ 替代气体,部分气体已开展了实验 合成与绝缘测试研究,充分表明了理论分子设计的 可行性和有效性。

官能团取代是指将母体分子结构中的部分原 子或基团用具有特定功能的官能团取代或重排,从 而形成新分子结构。例如, 氰基 C≡N 官能团的电 负性强、活性高,对提高绝缘强度,降低 GWP 非 常有效。将全氟丙烷(C3F8, CF3-CF2-CF3)中间 C 原子上的1个F原子用CN基团取代,则得到3M 公司开发的七氟异丁腈(C4)分子,显著降低C3F8的 GWP的同时将绝缘强度提高约1倍。基于绝缘强度 和液化温度的官能团加和模型^[46],Hou等人发现 SF5CN、NF2CN等分子亦兼具绝缘强度高、液化温 度低以及环保特性,可作为新型SF6替代气体开展 测试试验研究。

目前针对 SF₆ 替代气体的分子设计大多集中于 E_r和 T_b两个维度。虽然在设计时考虑了降低 GWP 的某些策略(如引入不饱和化学键、活性基团等), 但并没有明确考虑 GWP、毒性、可燃、灭弧等维度 所对应的分子结构特征,亟待在现有构效关系模型 的基础上进行扩维研究。基于多维度构效关系模型, 图8总结了发现新型 SF₆ 替代气体策略的技术路线, 包含分子结构设计与性能评估、实验室合成与测试、 工业制备与电气应用等,为加速 SF₆ 替代气体研发 进程提供理论指导。

4 结论

采用多维度构效关系模型筛选与设计新型环保绝缘气体已取得了显著进展,但受制于 SF₆ 替代气体的苛刻要求,特别是各项必备性能参数之间的相互制约,对应的理论模型仍有较多不足,主要表现为:

1)模型严重依赖用于训练集的实验数据,其中:绝缘强度数据分散,完全统一实验条件下的绝缘数据相对较少;气体的毒性数据标准不一;灭弧性能数据缺少标准且严重匮乏等。

 2)模型中描述符的物理图像不明,参数选择 具有一定随意性;气体的宏观特性与微观分子结构 的关联仍未完全理清。

3)各维度之间的相关性及相互制约关系仍不明, 导致环保绝缘气体分子的创新与发现也难以突破。

鉴于研发新型环保绝缘气体的巨大挑战性,只 有整合分子结构设计与性能评估、实验室合成与测 试、工业制备与电气应用等一系列关键技术,实验 与理论相辅相成、循环迭代,才有可能突破目前 SF6 替代气体的研究瓶颈,挑战与机遇并存。亟需进一 步开展的实验与理论研究包括:

 基于完全统一实验条件,测量各种潜在 SF6 替代气体的击穿电压或临界击穿场强,建立训练绝 缘强度构效关系模型所必需的实验数据库,揭示气 体绝缘强度随分子结构的演变规律。

2) 基于量子化学方法, 计算电子与气体分子





Fig.8 Proposed strategy for discovery of novel replacement

gases for SF6

的相互作用,建立原位模拟电子碰撞电离、电子附 着与解吸等微观机理以及动力学过程的先验性理论 方法,揭示气体放电现象的物理与化学本质。

3)开发通用型、高精度力场模型,采用分子 动力学与 Monte-Carlo 方法模拟电负性气体的气-液 相平衡状态,建立评价替代气体的沸点、蒸发焓、 临界特征以及输运特性的理论方法,提高筛选替代 气体的效率和准确度。

4) 深入挖掘替代气体的大气降解寿命与分子 结构的关联,寻找降低分子 GWP 的关键机制,应 特别关注除 OH 自由基降解机理之外的反应过程, 建立全方位评价气体环境效应的实验与理论方案。

5)亟需建立能够表征潜在 SF₆ 替代气体毒性与 可燃性的实验数据库,并以此训练相应的构效关系 模型,特别是以量子化学可计算物理量为描述符的 模型,结合人工智能、机器学习等新技术,构筑环 保绝缘气体的应用安全屏障。

6)测试已知 SF6 替代气体的灭弧特性,着重探索能够表征气体本征灭弧能力的物理量,建立电弧过程所涉及的化学反应动力学模型,创新评价气体自恢复特性的新理论,同时针对气体及分解产物与电气设备材料的相容性进行理论模拟与仿真,评估原位直接替换 SF6 的可能性或提出设备改造理论依据。

附录见本刊网络版(http://hve.epri.sgcc.com.cn)。

参考文献 References

 RAY E A, MOORE F L, ELKINS J W, et al. Quantification of the SF₆ lifetime based on mesospheric loss measured in the stratospheric polar vortex[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017, 122(8): 4626-4638.

- [2] SIMMONDS P G, RIGBY M, STANLEY K M, et al. The increasing atmospheric burden of the greenhouse gas sulfur hexafluoride (SF₆)[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(12): 7271-7290.
- [3] FRANCK C M, CHACHEREAU A, PACHIN J. SF₆-free gas-insulated switchgear: current status and future trends[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2021, 37(1): 7-16.
- [4] RABIE M, FRANCK C M. Assessment of eco-friendly gases for electrical insulation to replace the most potent industrial greenhouse gas SF₆[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(2): 369-380.
- [5] 杨 圆,高克利,毕建刚,等. 悬浮放电下微氧及气压对 C₄F₇N/CO₂/O₂ 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. Influence of micro-aerobic and air pressure on the decomposition characteristics of C₄F₇N/CO₂/O₂ gas mixtures under suspended discharge[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3566-3580.
- [6] 王宝山,余小娟,侯 华,等. 六氟化硫绝缘替代气体的构效关系 与分子设计技术现状及发展[J]. 电工技术学报,2020,35(1):21-33. WANG Baoshan, YU Xiaojuan, HOU Hua, et al. Review on the developments of structure-activity relationship and molecular design of the replacement dielectric gases for SF₆[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(1): 21-33.
- [7] 盛戈皞,钱 勇,罗林根,等. 面向新型电力系统的电力设备运行 维护关键技术及其应用展望[J]. 高电压技术, 2021, 47(9): 3072-3084.
 SHENG Gehao, QIAN Yong, LUO Lingen, et al. Key technologies and application prospects for operation and maintenance of power equipment in new type power system[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3072-3084.
- [8] 许 航,司马文霞,孙魄韬,等. SF₆ 气氛中表面电荷对环氧树脂
 气固界面电子倍增过程的影响机制[J].高电压技术,2022,48(5):
 1716-1725.
 XU Hang, SIMA Wenxia, SUN Potao, et al. Effect of surface charge

on electron multiplication process of ER/SF₆ interface[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 1716-1725.

- [9] KHAN B, SALEEM J, KHAN F, et al. Analysis of the dielectric properties of R410A gas as an alternative to SF₆ for high-voltage applications[J]. High Voltage, 2019, 4(1): 41-48.
- [10] EGÜZ E A, PACHIN J, FRANCK C M. Discussion on the mechanism leading to positive synergism in SF₆ mixtures with HFO1234ze(E)[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55(31): 315203.
- [11] KIEFFEL Y, IRWIN T, PONCHON P, et al. Green gas to replace SF₆ in electrical grids[J]. IEEE Power and Energy Magazine, 2016, 14(2): 32-39.
- [12] 高克利,颜湘莲,刘 焱,等.环保气体绝缘管道技术研究进展[J]. 电工技术学报,2020,35(1):3-20.
 GAO Keli, YAN Xianglian, LIU Yan, et al. Progress of technology for environment-friendly gas insulated transmission line[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(1): 3-20.
- [13] 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, EI-17(5): 451-456.
- [14] 林 林,陈庆国,程 嵩,等. 基于密度泛函理论的 SF6 潜在可替 代性气体介电性能分析[J]. 电工技术学报,2018,33(18):4382-4388.
 LIN Lin, CHEN Qingguo, CHENG Song, et al. The analysis of SF6 potential alternative gas dielectric strength based on density functional

theory[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(18): 4382-4388.

- [15] ZHANG B Y, CHEN L, LI X W, et al. Evaluating the dielectric strength of promising SF₆ alternatives by DFT calculations and dc breakdown tests[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(4): 1187-1194.
- [16] MEURICE N, SANDRE E, ASLANIDES A, et al. Simple theoretical estimation of the dielectric strength of gases[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(6): 946-948.
- [17] 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.
- [18] ZHANG C H, SHI H X, CHENG L, et al. First principles based computational scheme for designing new SF₆ replacements[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2572-2578.
- [19] 陈庆国,邱 睿,林 林,等. 基于密度泛函理论的 SF₆ 潜在替代 气体筛选[J]. 高电压技术, 2019, 45(4): 1026-1033.
 CHEN Qingguo, QIU Rui, LIN Lin, et al. Selection of potential substitutes for SF₆ based on density functional theory[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1026-1033.
- [20] YU X J, HOU H, WANG B S. Prediction on dielectric strength and boiling point of gaseous molecules for replacement of SF₆[J]. Journal of Computational Chemistry, 2017, 38(10): 721-729.
- [21] 侯 华,余小娟,周文俊,等. 绝缘气体介电强度的构效关系[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(11): 2477-2484.
 HOU Hua, YU Xiaojuan, ZHOU Wenjun, et al. Theoretical investigations on the structure-activity relationship to the dielectric strength of the insulation gases[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(11): 2477-2484.
- [22] SUN H, LIANG L Q, WANG C L, et al. Prediction of the electrical strength and boiling temperature of the substitutes for greenhouse gas SF₆ using neural network and random forest[J]. IEEE Access, 2020, 8: 124204-124216.
- [23] YOU T P, DONG X Z, ZHOU W J, et al. Research and analysis of insulating gas in unified test conditions[J]. ACS Omega, 2022, 7(11): 9221-9228.
- [24] 侯 华,王宝山. 六氟化硫替代气体绝缘强度的官能团加和理论方法[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(12): 3709-3715.
 HOU Hua, WANG Baoshan. Group additivity theoretical model for the prediction of dielectric strengths of the alternative gases to SF₆[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(12): 3709-3715.
- [25] 赵 虎,李兴文,贾申利. SF₆及其混合气体临界击穿场强计算与 特性分析[J]. 西安交通大学学报, 2013, 47(2): 109-115.
 ZHAO Hu, LI Xingwen, JIA Shenli. Calculation and characteristic analysis of critical breakdown field strength of SF₆ and the mixtures[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2013, 47(2): 109-115.
- [26] 赵 谡,邓云坤,钟蕊霜,等. 基于 Boltzmann 方程的 CF₃I 混合 气体协同效应分析[J]. 电工技术学报, 2019, 34(7): 1553-1558. ZHAO Su, DENG Yunkun, ZHONG Ruishuang, et al. Investigation on the synergistic effect of CF₃I Gas mixtures using boltzmann equation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2019, 34(7): 1553-1558.
- [27] WANG Y, TIAN S S, ZHANG X X, et al. Theoretical calculation of total electron-impact ionization cross section of C₆F₁₂O[J]. AIP Advances, 2020, 10(3): 035217.
- [28] LIANG P, ZHOU T N, CHEN W W, et al. Use of polarizability to correct the group-contributed normal boiling points of perfluorinated compounds[J]. Fluid Phase Equilibria, 2021, 533: 112950.

- [29] MURRAY J S, LANE P, BRINCK T, et al. Relationships of critical constants and boiling points to computed molecular surface properties[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(37): 9369-9373.
- [30] OLIVET A, VEGA L F. Optimized molecular force field for sulfur hexafluoride simulations[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(14): 144502.
- [31] HOU H, WANG B S. An optimized force field for vapor-liquid equilibria and molecular dynamics simulations of eco-friendly dielectric fluid perfluoronitriles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2021, 125(17): 4465-4475.
- [32] YOUNG C J, HURLEY M D, WALLINGTON T J, et al. Molecular structure and radiative efficiency of fluorinated ethers: a structure-activity relationship[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, 113(D24): D24301.
- [33] PINNOCK S, HURLEY M D, SHINE K P, et al. Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1995, 100(D11): 23227-23238.
- [34] KAZAKOV A, MCLINDEN M O, FRENKEL M. Computational design of new refrigerant fluids based on environmental, safety, and thermodynamic characteristics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(38): 12537-12548.
- [35] BETOWSKI D, BEVINGTON C, ALLISON T C. Estimation of radiative efficiency of chemicals with potentially significant global warming potential[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(2): 790-797.
- [36] KWOK E S C, ATKINSON R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update[J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(14): 1685-1695.
- [37] ALLISON T C. Application of an artificial neural network to the prediction of OH radical reaction rate constants for evaluating global warming potential[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(8): 1854-1863.
- [38] ÖBERG M, PALMEN N, JOHANSON G. Discrepancy among acute guideline levels for emergency response[J]. Journal of Hazardous Materials. 2010. 184(1/3): 439-447.
- [39] YU X J, HOU H, WANG B S. Structure-activity relationship and molecular design for discovery of environmentally sustainable dielectric gases[C] // 2020 IEEE Electrical Insulation Conference. Knoxville: IEEE, 2020: 124-127.
- [40] KONDO S, TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, et al. Flammability limits of olefinic and saturated fluoro-compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/3): 613-618.
- [41] DEVOTTA S, CHELANI A, VONSILD A. Prediction of flammability classifications of refrigerants by artificial neural network and random forest model[J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 131: 947-955.
- [42] 肖登明, 焦俊韬, YAN J. 环保型绝缘气体的灭弧能力分析[J]. 高 电压技术, 2016, 42(6): 1681-1687. XIAO Dengming, JIAO Juntao, YAN J. Arc quenching characteristics analysis of environmental-friendly insulation gases[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(6): 1681-1687.
- [43] 李兴文, 贾申利, 张博雅. 气体开关电弧物性参数计算及特性仿真 研究与应用[J]. 高电压技术, 2020, 46(3): 757-771. LI Xingwen, JIA Shenli, ZHANG Boya. Research and application on physical farameters calculation and behavior simulation of gas

switching arc[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(3): 757-771.

- [44] LEE A, FROST L S. Interruption capability of gases and gas mixtures in a puffer-type interrupter[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1980, 8(4): 362-367.
- [45] 李兴文,陈 力,傅明利,等. 基于密度泛函理论的 SF₆ 替代气体 筛选方法的研究综述[J]. 高电压技术, 2019, 45(3): 673-680. LI Xingwen, CHEN Li, FU Mingli, et al. Review of screening sulfur hexafluoride alternative gases based on density functional theory[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(3): 673-680.
- [46] 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.
- [47] YU X J, HOU H, WANG B S. A priori theoretical model for discovery of environmentally sustainable perfluorinated compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2018, 122(13): 3462-3469.



张 咪

1995-, 女, 博士生 主要从事量子化学、分子模拟与设计研究 E-mail: zhangmi@whu.edu.cn

ZHANG Mi Ph.D. candidate



高克利 1966--,男,硕士,教授级高工 主要从事特高压输电、输变电设备绝缘及运行技 术研究

E-mail: gaokl@epri.sgcc.com.cn

GAO Keli Professor



侯 华

1973--, 女, 博士, 副教授 主要从事量子化学、分子模拟与设计研究 E-mail: houhua@whu.edu.cn

HOU Hua Ph.D. Associate professor



WANG Baoshan Ph.D., Professor Corresponding author 王宝山(通信作者) 1972-, 男, 博士, 教授, 博导 主要从事量子化学与分子设计研究 E-mail: baoshan@whu.edu.cn

收稿日期 2022-06-06 修回日期 2022-09-13 编辑 曹昭君