第 49 卷 第 3 期：895-906　　高电压技术　　Vol.49, No.3: 895-906
2023 年 3 月 31 日　　High Voltage Engineering　　March 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20220869

环保气体绝缘强度预测模型研究现状

周文俊[1]，邱　睿[1]，高克利[2]，郑　宇[1]，侯　华[3]，王宝山[3]，
罗运柏[3]，喻剑辉[1]
（1. 武汉大学电气与自动化学院，武汉 430072；2. 中国电力科学研究院有限公司，北京 100192；
3. 武汉大学化学与分子科学学院，武汉 430072）

摘　要：为推进新型环保绝缘气体开发工作，对单一气体、混合气体的绝缘强度经验和半经验预测模型进行了分析。对于经验模型，分子微观参数的优选是关键。相互作用性质函数(general interaction properties function，GIPF)和基团贡献法的引入可提高模型准确性。在使用上述参数时需要从气体放电的角度出发，对参数适用性进行判断，并尝试寻找或定义出气体绝缘领域的特殊分子微观参数。此外，所用气体放电数据需要标准化处理，并在统一的测试条件下对各类气体的绝缘强度进行评估，进而减少样本质量对模型误差的影响。在气体放电理论研究尚不完备的前提下，经验、半经验模型仍需要配合使用。而对于混合气体预测模型，其主要难点在于协同效应的量化定义和预测，这可能与分子间相互作用等微观过程有关。而在完备气体放电理论指导下建立的预测模型可具有更高的准确性和通用性，并可进一步提高环保绝缘气体的开发效率。

关键词：环保绝缘气体；气体放电；预测模型；分子设计；协同效应；基团贡献法

Research Status of the Insulation Strength Prediction Models for the Eco-friendly Gases

ZHOU Wenjun[1], QIU Rui[1], GAO Keli[2], ZHENG Yu [1], HOU Hua[3], WANG Baoshan[3], LUO Yunbai[1], YU Jianhui[1]
(1. School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China; 3. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In order to promote the development of new eco-friendly insulation gases, the development of empirical and semi-empirical models for dielectric strength prediction of single and mixed gases were analyzed. The selection of molecular parameters is the basis of the empirical models. The introduction of the general interaction property function (GIPF) and the group contribution method can improve the accuracy of model. It is necessary to judge the applicability of the above-mentioned molecular parameters from the perspective of gas discharge so as to try to find or define particular parameters in the field of gas insulation. In addition, the gas discharge data should be standardized. The insulation strength of various gases should be evaluated under uniform test conditions, thereby the effect of sample quality on model error can be reduced. Due to the insufficient theoretical investigations on discharge, the empirical models should be used in conjunction with semi-empirical models. As for the mixed gas prediction model, the main difficulty lies in the prediction of synergistic effects, which may be related to the process of molecular interactions. The prediction model guided by the complete gas discharge theory may have higher accuracy and generality, which can further improve the efficiency of developing eco-friendly insulation gases.

Key words: eco-friendly insulation gas; gas discharge; prediction model; molecular design; synergistic effect; group contribution method

0　引言

由于 SF_6 气体的高温室效应潜能(约为 CO_2 气体的 22 800 倍)，为实现“碳达峰”、“碳中和”目标，其应用逐渐受到限制[1]。因此，“寻找 SF_6 的环保替代品”也成为气体绝缘研究领域的热门课题[2-3]。新型环保绝缘气体至少应满足 3 个指标：高绝缘强度(一般不低于 SF_6)，低沸点和低温室效应潜能(global warming potential，GWP)[4]。相关学者已通过大量实验筛选出了一些具有替代潜力的新型环保绝缘气体，如 CF_3I，c-C_4F_8，C_4F_7N，$C_5F_{10}O$ 和 $C_6F_{12}O$ 等[5]。上述气体受限于沸点过高或绝缘分解等因素仍无法实现 SF_6 的全面替代[6-10]。因此，新型环保

基金资助项目：国家重点研发计划(2021YFB2401400)；智能电网联合基金项目 (U1966211)。
Project supported by National Key R&D Program of China (2021YFB2401400), Smart Grid Joint Fund (U1966211).

绝缘气体的筛选和设计工作仍在继续。仅依靠实验数据很难快速推进新型环保绝缘气体的开发，其对新型气体分子设计的指导也相对有限[11-12]。建立替代气体指标的预测模型被视为解决上述问题的主要途径之一[13-16]。而电气绝缘强度作为重要的工程应用指标，其理论和实践跨度较大，放电过程复杂，很难建立直观的物理函数关系。因此，建立气体绝缘强度预测模型成为攻克新型环保气体开发难题的重要途径。

从气体绝缘强度预测模型的发展来看，模型性质逐渐从定性过渡到定量[2,4]。早期的定性模型可帮助科研人员找出与气体绝缘强度相关性较强的参数，为定量模型的建立提供基础。对于气体筛选尤其是分子设计，定性模型的说服力不足，因此定量预测模型的发展是必然的，其准确度和通用性也关系到新型环保绝缘气体的筛选或开发工作进度。从构建模型方法方面，现有的定量预测模型可分为经验模型和半经验模型[17]。其中，经验模型仅使用与电气绝缘强度有关的分子微观参数，通过相应的统计回归方法，直接建立分子微观参数与宏观绝缘强度间的关系；而半经验模型则是在简化气体放电过程的前提下，利用简单的理论模型确定关系函数的主要形式，但模型中的参数仍需要通过其他经验手段获得。

此外，模型的预测对象也可分为单一气体和混合气体[18-19]。在早期的 SF_6 替代技术研究中仍是以单一气体替代为主，因此现有的预测模型也多是针对单一气体的[20-23]。鉴于 SF_6 优异的性能及 3 个替代评价指标的相互制约，目前很难有单一气体在各项指标上全面超越 SF_6[3]。即使是现有的新型环保绝缘气体分子，也仍存在沸点较高等问题。因此，相关研究人员便考虑利用不同气体之间的特性差异，找出合理的匹配方案[24-28]，实现取长补短，甚至是“1+1>2”的作用，即气体的协同效应。因此，混合气体也是现有环保绝缘气体的主要应用形式之一。相较于单一气体，混合气体绝缘强度的预测难度更大，放电过程更为复杂，未知机理也较多，很难直接从单一气体预测模型过渡到混合气体。混合气体绝缘强度预测模型也是新型环保绝缘气体开发的重要突破口之一[29]。

为明确现有预测模型的优势和不足，并为今后新型环保气体的开发工作提供参考，本文首先从单一气体绝缘强度预测模型出发，分别介绍其经验模型和半经验模型的发展过程及研究现状。进而，对混合气体的预测模型研究进行梳理。综合上述内容，本文对各类预测模型的优势和不足进行总结，并对未来的预测模型发展方向进行了讨论分析。

1 单一气体绝缘强度经验模型

1.1 分子微观参数的扩展和优选

经验模型的核心在于分子微观参数的优选，这关系到经验模型的维度和适用性。对于寻找气体绝缘强度相关分子微观参数的研究，最早可追溯到 1942 年。Hochberg、Wilson 以及 Narbut 等人分别发现了气体的绝缘强度与分子折射率和相对分子质量有关[30-32]。从而拉开了搭建微观分子与宏观绝缘强度间“介观桥梁”的序幕。而随着原子物理和量子化学等相关学科的发展，人们对分子的认知逐渐丰富，表征分子细节特征的参数也越来越多。1974 年，Paul 等人找出了分子极化率、电离能和键解离能 3 个与气体绝缘强度相关的微观参数，并建立了首个定量预测模型[33]。虽然该模型仅适用于常压气体，对于电负性气体的预测准确度也不理想，但该模型将拟合参数从分子本身深入到了分子内部，并将电子与分子之间的相互作用过程(分子极化和电离能)引入预测模型中。

之后的经验模型研究也多是在 Paul 基础上进行改进而来。例如 Brand 等人利用极化率和电离能建立了非线性预测模型[18]；Meurice 等人发现了光学吸收谱积分(IOA)与绝缘强度间的关系函数[19]；Rabie 等人加入了偶极矩、电子亲和能等参数并分别对极性和非极性分子的绝缘强度进行了预测[20]。肖登明等人[34]、陈庆国等人[22-23]、张潮海等人[35]以及汪沨等人[36]也结合分子电离参数、分子最高占据轨道(highest occupied molecular orbital，HOMO)、分子最低未占轨道(lowest unoccupied molecular orbital，LUMO)和分子几何尺寸参数建立了绝缘强度预测模型。现有典型气体绝缘强度经验预测模型如表 1 所示，所用分子参数如表 2 所示。随着分子参数的丰富，模型预测的准确度逐渐提高。

但上述模型参数由于缺少电子−分子以及分子−分子间的相互作用等参数，预测准确性仍有待提高[12-14]，而相互作用性质函数(general interaction properties function，GIPF)与上述相互作用过程的相关性较高。常用的 GIPF 参数如表 3 所示[4]。

GIPF 参数主要应用于定量构效关系(quantitative

表 1　现有典型气体绝缘强度经验预测模型

Table 1　Present typical empirical models for predictions of gas insulation strength

时间	研究人员	预测模型
1982	P. Brand[18]	E_r=0.00542$\varepsilon_i[v]\cdot\alpha^{1.5}$
2004	N. Meurice[19]	E_r=0.0272·IOA
		$E_r[n]$=0.0038$\mu^{0.3}N_e^{1.3}$+0.000 56$\alpha^{0.6}\varepsilon_i[a]^{2.8}$–0.15
2013	M. Rabie[20]	$E_r[p]$=0.0012$\alpha^{1.5}\varepsilon_i[a]^{1.7}$–6.61×10$^{-8}\alpha^{6.5}\lvert\varepsilon_a[v]-\varepsilon_a\cdot$[a]$\rvert^{2.4}$+0.0173
2016	肖登明[34]	E_r = –2.7lg($\varepsilon_a[v]$+0.03)+0.012S–1.6
2016	张潮海[35]	E_r = 0.008α+0.08$\varepsilon_a[a]$+0.306
2018	汪　泓[36]	E_r= –1.846+0.028M–0.062N_e+0.218χ+0.193μ+0.258α
2019	陈庆国[22]	E_r=0.014D^2–0.143D+0.012$\varepsilon_i[v]$+3.479χ–0.459

表 2　现有经验预测模型所用分子参数

Table 2　Molecule parameters used in empirical prediction models

参数	意义及单位
$\varepsilon_i[v]$	垂直电离能，eV
$\varepsilon_i[a]$	绝热电离能，eV
$\varepsilon_a[v]$	垂直电子亲和能，eV
$\varepsilon_a[a]$	绝热电子亲和能，eV
μ	偶极矩，Deby
α	极化率(相对值)
N_e	电子数
χ	电负性指数，0.5(ε_i+ε_a)，eV
D	分子直径，Bhor
S	分子表面积，Bhor^2

表 3　常用的 GIPF 参数[4]

Table 3　GIPF parameters[4]

参数	意义
A_S^+	分子正电势表面积
A_S^-	分子负电势表面积
A_S	分子总表面积
$\bar{V}_S^+$	分子正电势均值
$\bar{V}_S^-$	分子负电势均值
$\bar{V}_S$	分子电势均值
σ_+^2	表面静电势正方差
σ_-^2	表面静电势负方差
σ_{tot}^2	表面静电势总方差
ν	正、负电势平衡度
Π	静电势平均偏差

structure-activity relationship，QSAR)研究中，并被成功应用于物质物化性质的预测工作(例如材料毒性、沸点、表面张力等研究中)。王宝山等人利用 GIPF 参数建立了气体绝缘强度预测模型 [13]，如式(1)所示。

$$E_r = 0.299(A_S + 0.783)^2 + 0.992\nu\cdot\sigma_{tot}^2 - 1.97\Pi + 0.0391(\rho\cdot A_S^+)^2 \quad (1)$$

其中，ρ 为分子密度。该模型通过了实验验证[36-37]，说明 GIPF 对气体绝缘强度具有较强的表征能力。基于此类模型，该团队通过分子杂化技术组合得到 SF_3N、CF_3SO_2 和 $C_2F_4O_2$ 等具有高绝缘强度的单一气体分子[13]。其中，SF_3N 和 CF_3SO_2 已在 19 世纪 70~80 年代被美国西屋电气、通用电气和橡树岭国家实验室等机构进行研究，并发现其绝缘强度约为 SF_6 的 1.4 倍[14]。这也从一定角度说明了此分子杂化技术的可行性和参考价值。GIPF 的引入不仅丰富了拟合参数，提高了预测模型的准确性，也为预测模型的改进提供了空间。例如杨帅等人分析了电子域及电子概率密度对 GIPF 与气体绝缘强度相关性的影响，优化了 GIPF 参数计算方法，实现了气体绝缘领域对分子参数及 GIPF 的自定义[15-16]。

对于经验模型而言，分子微观参数与气体宏观绝缘强度之间的关系是模糊的，参数选择正确与否主要依赖拟合结果，这也是经验模型的弊端。单纯地增加拟合参数固然可以提高拟合度，但这仅仅是在数学层面增加模型准确性，对于预测模型稳健性而言可能无意义。若预测模型中包含有多数线性相关量(例如分子质量与分子体积之间、分子电离能与 HOMO 和 LUMO 之间)，则在对样本外的气体进行预测时，结果可能会更差[22]。因此增加模型的分子参数时，模型的降维也十分重要。这需要通过其他手段对分子微观参数进行筛选，例如 Pierson 相关性分析、灰色理论及神经网络等技术对拟合参量进行筛选[17,29,38-40]，可在保证拟合度的前提下使用更少的变量建立预测模型。而且，分子参数的选择仍处于“拿来即用”阶段，参数的应用方面必然存在问题。这需要研究者从众多已知或未知的分子特性中合理分析和筛选。未来随着电气工程与分子科学的融合发展，会发掘或定义出更多适用于气体绝缘预测的分子参数。

1.2　基团贡献法的发展应用

从现有的环保绝缘气体应用案例来看，新型绝缘气体分子的构象不再是与 SF_6 相似的对称结构。为了均衡各项性能，气体分子将向非对称的杂化方向发展，这就意味着分子的各个部分将会在不同物理化学过程中展现出不同的作用。为此，武汉大学王宝山等人将气体分子拆分为多个官能团，并分析了各个官能团对气体绝缘强度的贡献值，如表 4 所示[11]。最终，利用基团贡献法建立了新的气体绝缘强度预测模型。通过对官能团的区分，可以更清楚

地表征分子各部分对放电过程的贡献。这其中也暗含了 GIPF 中分子的结构特征以及相互作用对气体绝缘性能的影响。该模型准确度较高，计算方法简便，适用于大批量气体的初步筛选，对新型环保绝缘气体分子的设计工作也有较大帮助。不仅如此，基团贡献法也曾被用于新型环保气体 GWP 及沸点的预测工作[41-43]。因此相较于表 1 所述的经验模型而言，基团贡献法的功能性也更强，可以实现绝缘气体多参数的同步预测和评价。这有益于科研人员从多个评价指标联合筛选、设计新的国产环保绝缘气体，这也是未来预测模型的重要发展方向之一。

1.3 建立气体放电数据库

拟合样本的质量同样决定了预测模型的准确性和通用性。为便于统筹分析，现有研究通常将各气体的击穿实验数据进行归一化处理，从而避免预测模型的量纲问题。但气体绝缘强度会随着实验条件(电压形式、电极尺寸、气隙长度、气体压力等)的改变发生非线性变化[24-26]，如图 1 所示。因此，仅凭单一的相对绝缘强度值很难准确描述不同气体在不同条件下的绝缘表现，可能需要将相对绝缘强度泛函化，并进行特定的量化分析。虽然国内外学者尝试使用巴申曲线来解决这一问题，但巴申定律的适用范围相对有限，仍无法做到全局预测。因此，对于经验模型而言，气体相对绝缘强度的量化表征仍需要进一步改进。

此外，当使用经验模型时，若预测气体的分子结构未出现在拟合样本中，则预测结果可能会存在巨大偏差。因此在选择气体样本时应尽量涵盖各种潜在的替代气体分子特征，而且在预测气体绝缘强度时也应选择样本分子与目标分子相似的经验模型。

此外，现有预测模型使用的样本多是从不同文献中总结而来的，各文献的实验条件存在差异，缺乏统一性，甚至存在争议[12](如 NIST 测得的 SO_2 相对绝缘强度为 SF_6 的 0.52 倍[44]，而在 Vijh 等人的研究中 SO_2 的相对绝缘强度为 1.3[21])，这也是导致预测模型准确度低的客观因素之一。为避免此类问题的出现，应制定统一的击穿实验标准，并建立相应的数据库。武汉大学周文俊团队目前已开展相关工作，并在此基础上进行了相关预测模型的研究[29,45]。通过对比可以看出，在统一实验标准下得到的相对绝缘强度，其预测模型拟合结果更好，对同类型分子的预测准确性也更高。这说明拟合样本的统一性和普适性对提高预测模型准确性和通用性也十分重要。

表 4 部分典型官能团对气体绝缘强度贡献[11]

Table 4 Contribution of typical functional group on the gas insulation strength[11]

官能团	贡献值	官能团	贡献值
CF	0.0245	CCl	0.2568
CBr	0.3772	SF	0.1622
CF_2	0.3259	c-CF_2	0.3200
CF_3	0.3861	C≡C	1.4178
C≡N	1.2680	S≡N	0.8833
C=O	0.9172	S=O	1.0956
O=S=O	0.4529	S=N—	1.9863
SCF_3	0.7500	NCF_3	0.0992
CH	−0.3296	=CH_2	0.4039
>CH_2	0.0200	CH_3	0.0722

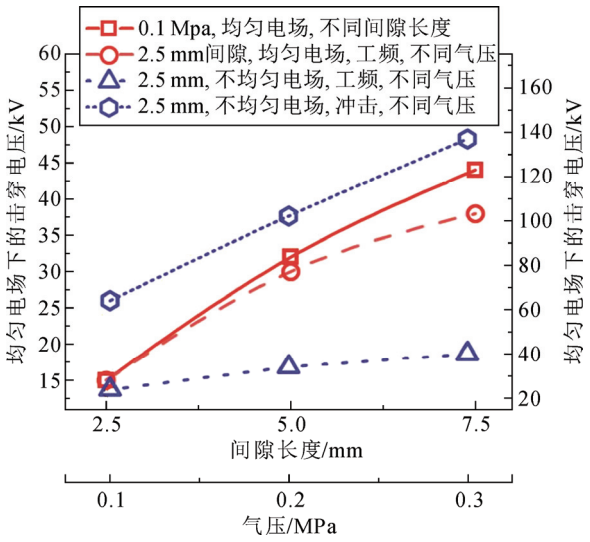


图 1 不同条件下 SF_6 绝缘强度的非线性变化情况[24-26]

Fig.1 Nonlinear variation of SF_6 insulation performance under different conditions[24-26]

经验模型的发展离不开拟合参数的发掘和优化。如图 2 所示，分子微观参数的使用是从穷举到优选，从分子整体向分子内、外延伸(向内关系到分子键能、极化特征及分子官能团等；向外则关系到分子间相互作用、分子的电离能和亲合能等)。参数表征的对象也不仅是单一分子，还包括不断拆分和细化的分子。在丰富拟合数据的同时，分子参数的优选也更为重要。未来，分子微观参数可能会进一步向电子−离子相互作用发展，参数维度也将从 1 维(单一特性和各向同性)向多维(多重特性和各向异性)发展[17,22,46]。此外，还需要针对电气绝缘领域的需求，优化并定义出新的分子参数。

2　单一气体绝缘强度半经验模型

经验模型的主要问题在于其默认所用分子参数和气体绝缘强度的关系整体上是线性的，而无论是在巴申定律、汤逊理论还是实验结果中，分子特性与气体放电之间的关系均并非线性。半经验模型则是尝试利用放电理论将简化的非线性关系插入到分子参数和绝缘强度之间，帮助模型确定分子参数的形式、位置，从而实现预测模型的非线性化，如图 3 所示。但模型中的部分待定系数和关键参数还需要拟合或从其他经验模型获得。其实早在 Brand 等人建立预测模型时，就已尝试使用电子在碰撞过程中的能量衰减特性来确定模型的非线性形式[18]，如式(2)所示。

$$E_r \propto \sqrt{\vartheta_c}(\sigma / e)\varepsilon_i \sqrt[8]{\varepsilon_a / m_e} \tag{2}$$

式中：ϑ_c 为电子与分子发生碰撞时损失的动能，eV；σ 为动量传递截面面积，m^2；e 单位电荷，C；m_e 为电子质量，kg；ε_i 和 ε_a 分别的分子电离能和电子亲和能，eV。但模型中仍有较多的参数无法通过理论计算直接获取(如损失动能 ϑ_c 及动量传递截面 σ 等)，因此该模型仍处于气体绝缘强度的定性分析阶段。而陈庆国等人则利用汤逊理论中的临界场强作为量化气体绝缘性能的依据，结合汤逊系数随电场变化的指数函数形式，建立了半经验的气体绝缘强度预测模型[17]，如式(3)所示。

$$E_r = \frac{A\delta(\varepsilon_i + \varepsilon_a)}{1+\sqrt{1+\dfrac{2(\varepsilon_i+\varepsilon_a)K}{A\delta S(\varepsilon_i-\varepsilon_a)}}} \tag{3}$$

式中：A、K、S 分别为待定系数；δ 为分子截面面积，m^2。如图 4 所示，与线性模型相比，理论模型引入的非线性函数能够有效提高预测模型的准确性。该模型也有效地将电负性和非电负性气体的预测函数统一化，这也为非线性模型的发展提供了参考[17,22]；但是该模型并未充分考虑 GIPF 对气体绝缘强度的影响，导致该模型的准确度较低，拟合优度 R^2 仅为 0.89。此外，武汉大学的董旭柱和周文俊等人也基于 GIPF 参数尝试用巴申定律中的指数关系将预测模型非线性化[47]，如式(4)所示。

$$U_b = AA_S + B\nu\sigma_{tot}^2 + C\Pi + DE_v e^{apd} \tag{4}$$

式中：U_b 为气体击穿电压，kV；A、B、C、D 和 a 为待定系数；p 为气压，Pa；d 为气隙间距，m；E_v 为分子能量。由于巴申定律适用条件的约束(低气压，均匀电场，pd<1.5 mm·Mpa)，该模型对实际工程(高气压，稍不均匀电场，pd>100 mm·Mpa)的适用性未知。

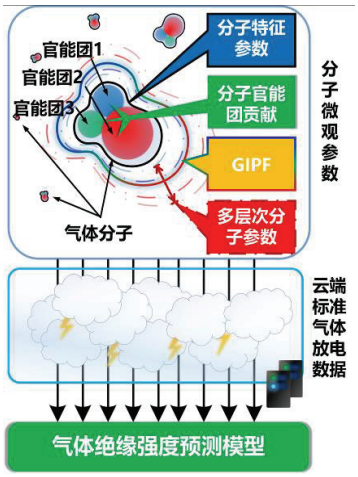


图 2　气体绝缘强度经验预测模型发展路线

Fig.2　Development of empirical prediction models of gases insulation strength

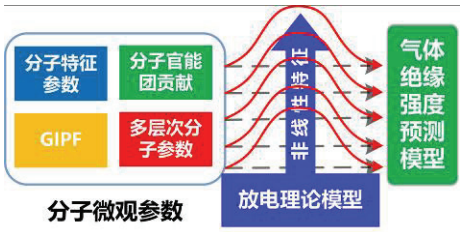


图 3　放电理论对半经验模型的非线性化

Fig.3　Nonlinearization of the semi-empirical model with discharge theory

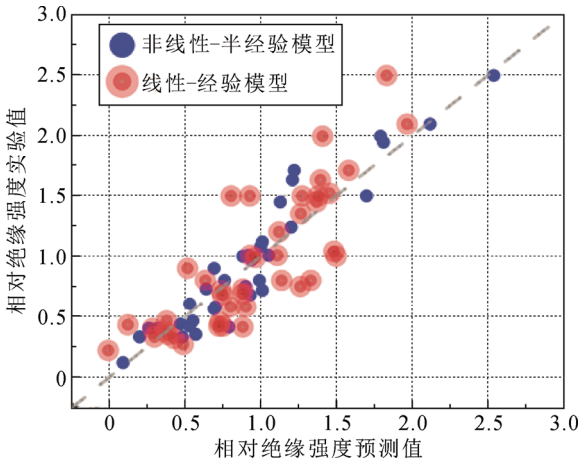


图 4　半经验模型与经验模型对比[17,22]

Fig.4　Construction between the semi-empirical model and empirical model[17,22]

半经验模型的核心在于如何通过放电理论定

义击穿行为并以此量化绝缘强度的大小，而上述研究基本上都选择了临界击穿场强这一概念。临界击穿场强是指在汤逊放电理论中，当气体的净电离系数(电离系数 α 与吸附系数 η 之差)为零时的电场强度，如图 5 所示(其中 Td 为约化电场强度单位，1 Td=10^{-17} V·cm^2)。而电离系数 α 和吸附系数 η 可通过求解玻尔兹曼方程[47-48]获得或建立电子碰撞过程的蒙托卡罗模型[49-50]来获取，但二者都需要电子碰撞横截面作为输入。

碰撞截面决定了电子碰撞的类型和概率。电子碰撞的种类有很多，整体可分为弹性碰撞和非弹性碰撞，其中非弹性碰撞截面包括电离碰撞、吸附碰撞、激发碰撞等。若碰撞截面数据不完整，则计算结果准确性会很低，甚至无法求解。因此，此类半经验模型的重点从获取 α 和 η 转变为计算电子碰撞截面。碰撞截面最早被应用于化学反应及核反应计算中，相关碰撞截面的计算方法也多出于此类研究。例如，弹性、吸附碰撞截面可以通过 R−矩阵理论计算得到[51]。由于电子−分子碰撞与核反应的相似性，R−矩阵理论也被扩展到气体放电中电子−分子碰撞的计算[52-56]。此外，linear algebraic 方法[57-58]、SMC(Schwinger multichannel)方法[59]和 Kohn 方法[60]也可用于计算电子−分子碰撞(例如弹性碰撞、激发碰撞[61-62])。电离碰撞截面可以通过 BEB(binary-encounter-bethe)方法[63]、Deutsch-Märk (DM)模型[64]等计算。其中 BEB 和 DM 方法已得到改进并成功用于计算新型环保绝缘气体[65-66]，例如 C_4F_8、C_4F_7N、$C_5F_{10}O$、$C_6F_{12}O$ 电离碰撞截面的预测[67-70]。由于此类方法中仍保留有经验系数或经验模型，因此仍可归类于半经验模型。相较于前者，此类半经验模型的理论成分更高，也更适用于气体放电机理和分子微观参数与气体绝缘强度的相关性分析。若今后能够越过碰撞截面计算，直接建立预测汤逊系数的模型，则会进一步简化模型计算过程并提高计算效率。需要注意的是，该方法主要适用于电负性气体，在使用该方法时需要明确预测气体电负性的强弱。

如图 6 所示，相较于经验模型而言，半经验模型具有较高的理论成分和较为明确的先验指导，这有助于提高对分子微观参数与气体绝缘强度间相关性的理解以及预测模型的准确性和合理性，模型对样本数量的依赖性也会相对降低。但这并不意味着在预测方法上半经验模型就拥有绝对优势。由于各

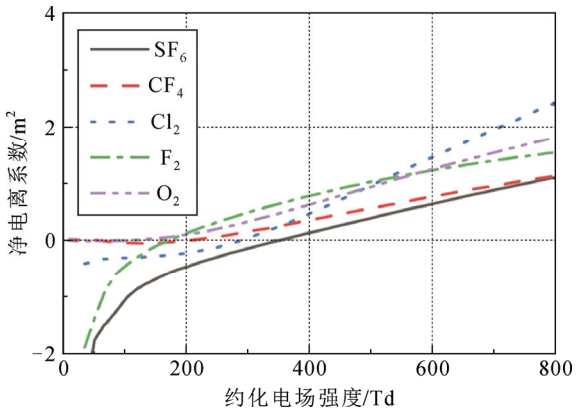


图 5 不同电负性气体的净电离系数

Fig.5 Effective ionization coefficients of different electronegative gases

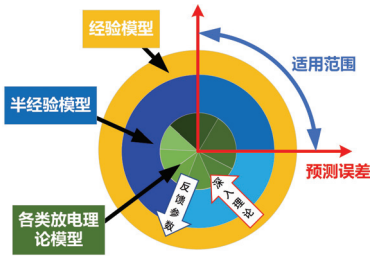


图 6 各类预测模型的适用范围和准确性关系

Fig.6 Scope of application and accuracy of each type of prediction models

个放电理论都有自己的假设、应用条件，这使得基于此建立的预测模型也有着一定的适用范围。若此类半经验模型应用于其他场合(例如将汤逊模型应用于长间隙放电的计算工作中)，则预测结果的误差将会很高。而经验模型受到的理论引导较少，只要样本容量足够，分子参数丰富，经验模型的适用性就可能会更好。而目前的主要工作仍是对大批量气体分子的预测筛选，其对模型适用范围和计算效率的需求更为迫切，因此经验模型仍是现有研究中主流的气体绝缘强度预测工具。若气体放电理论能够得到突破，则各个放电阶段的空白能够被填补，半经验模型的应用价值也将会超过经验模型。而对于目前在进行的预测筛选工作，可考虑结合 2 类模型的优势，互相配合使用：首先采用经验模型对大批量分子进行初筛；然后根据模型适用范围，选择合适的半经验模型对初筛结果进行再分析。从而，在保证筛选结果效率的同时确保预测结果的准确性。

3　混合气体绝缘强度预测模型

3.1　混合气体协同效应机理及定性分析

虽然现已开发出 $C_2F_4O_2$ 等具有高绝缘强度的新型环保气体[13]，但考虑到电力设备对低沸点的严苛要求，上述新型气体仍需要和缓冲气体混合使用[37]。因此，混合气体仍是目前实现 SF_6 替代及气体绝缘设备环保化的主要手段之一。对于混合气体而言，如图 7 所示，其绝缘强度会随各气体的混合比例而发生非线性变化，这被称为绝缘气体的协同效应。这一概念最早由 Chantry 等人在 1980 年提出[71]。1985 年，Hunter 等人根据 2 种气体混合后对击穿电压的增强或削弱差异，将协同效应分为了 4 个等级：正协同、(弱)协同、线性和负协同[72]。由于协同效应的存在，单一气体的预测模型不能直接线性迁移到混合气体上。

混合气体预测模型的难点在于如何量化气体的协同效应，这需要明确协同效应的产生机理[40]。然而，目前的研究成果对协同效应的产生原因并无定论。邱毓昌认为协同效应与气体碰撞截面峰值区间有关[73]。以 SF_6 为例，如图 8 所示，其电子吸附碰撞截面的峰值出现在 0.4 eV 之前，而与 N_2 相比，CO 的碰撞截面峰值出现得更早，更接近 0.4 eV，其截面保持宽度也要长于 N_2。因此，电子在混合气体内碰撞传播时，CO 分子更容易让电子能量控制在 0.4 eV 以内，便于 SF_6 对自由电子的吸附，从而使 SF_6/CO 的绝缘强度高于 SF_6/N_2。实验结果也证明了这一推论，说明碰撞截面的配合与协同效应之间具有较强的相关性。此外，周文俊团队发现分子间的相互作用结构和作用能与 $C4F_7N/CO_2$ 和 C_4F_7N/N_2 气体的协同效应强度有关[74]。其中 C_4F_7N 与 CO_2 分子的相互作用能大于 C_4F_7N/N_2，这使得 C_4F_7N/CO_2 的绝缘表现和协同效应强度大于 C_4F_7N/N_2。该方法也在 CF_3SO_2F 混合气体上得到了验证，如图 9 所示[75]。这也说明了分子间相互作用力可作为初步判断同一主绝缘气体与不同缓存气体混合的绝缘强度。上述研究虽不能完全描述气体协同效应的机理，但为协同效应的定性研究提供了一定的基础和参考。

3.2　混合气体绝缘强度经验模型的建立

对于协同效应的定量评价，早在 1972 年(协同效应概念提出之前)就已经开展。与经验模型类似，相关学者尝试规避协同机理，采用数值拟合工具和

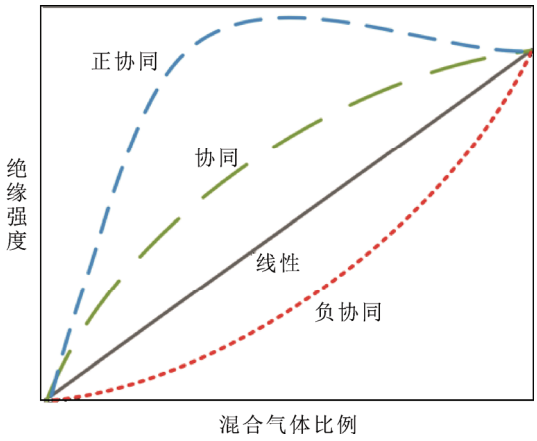


图 7　混合气体协同效应分类

Fig.7　Classification of gas mixture synergies

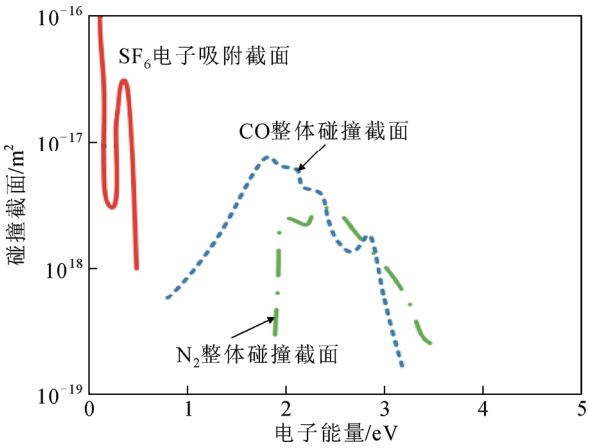


图 8　SF_6、N_2 和 CO 的碰撞截面配合差异[75]

Fig.8　Difference in cooperation amaong the collision sections of SF_6, N_2 and CO[75]

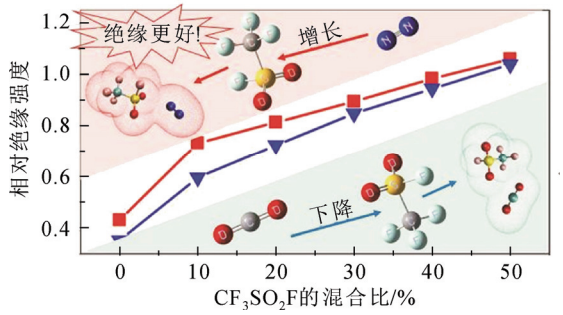


图 9　分子间作用力对 CF_3SO_2F 混合气体绝缘强度影响[77]

Fig.9　Influence of intermolecular interaction force on insulation Strength of CF_3SO_2F mixed gases[77]

实验数据建立协同效应的数学表达式。日本电力公司的 Takuma 等人发现在稍不均匀电场下，SF_6/N_2 和 CCl_2F_2/N_2 击穿强度会分别随 SF_6 和 CCl_2F_2 比例的增加而呈非线性增长趋势[76]。为描述这一非线性关系，他们对实验数据进行了式(5)所示的拟合。

$$U_{\mathrm{M}}=U_{\mathrm{B}}+\frac{k\left(U_{\mathrm{A}}-U_{\mathrm{B}}\right)}{k+C(1-k)} \tag{5}$$

式中：U_{M} 为混合气体击穿电压，kV；U_{A} 和 U_{B} 分别为单一气体 A 和 B 在同条件下的击穿电压，kV；k 为气体 A 的混合比；C 为协同效应系数，其大小决定了协同效应的强弱。而 U_{A} 和 U_{B} 可由第 1、2 章中的模型进行评估。于是，混合气体绝缘强度的预测便转换为协同效应系数 C 的预测。武汉大学周文俊等人在此技术路线基础上使用 GIPF 参数和自建气体击穿数据库，分别构建了单一气体绝缘强度预测模型和混合气体协同效应系数 C 预测模型[29]，该模型已在 CF_3SO_2F 混合气体上得到了验证。需要注意的是，在预测协同效应系数 C 时所用的 GIPF 参数应在两气体分子相互作用构型下计算。虽然该模型成功实现了部分混合气体在协同效应下的绝缘强度预测，但其在实际应用上仍存在问题。首先，预测 C 时需要使用混合气体分子相互作用构型下的结构参数，这对大批量的筛选工作而言是困难的。双分子结构的优化过程更复杂，对方法和基组的要求较高，时间成本巨大；其次，分子相互作用结构的方式和种类较多，需要充分考虑其对 GIPF 的影响；而且，2 种气体混合时，各自分子可能不仅以一对一的方式产生相互作用，而是取决于混合比例和分子结构，需要人为干预、判断。这一系列问题都会给混合气体的设计工作造成困难。

3.3 混合气体绝缘强度半经验模型

混合气体的半经验模型也是基于汤逊系数和临界击穿场强建立的。相关学者基于玻尔兹曼方程、蒙托卡罗模型计算出混合气体的临界击穿场强。相关计算结果已经在 SF_6 及 CF_3I 的混合气体绝缘强度计算上得到了验证[77-78]。该方法也同样规避了对气体协同效应机理的具体描述，尝试用电子碰撞的随机过程来表征不同气体分子对电子碰撞过程的非线性作用。在此基础上，基于单一气体半经验模型中用到的碰撞截面计算方法，可以实现混合气体绝缘强度的预测。但是，从 C_4F_7N 混合气体汤逊实验结果和工程击穿实验结果对比来看，该方法的可行性仍有待商榷。以武汉大学和西安交通大学相关课题组进行的汤逊实验结果为例，其所测的 C_4F_7N/N_2 临界击穿场强高于 C_4F_7N/CO_2，如图 10 所示[79-80]。但击穿实验结果显示 C_4F_7N/CO_2 的绝缘表现要好于 C_4F_7N/N_2[6,26,28]，这说明汤逊理论应用的前提是气体放电过程必须满足其临界击穿条件。而在高气压下，

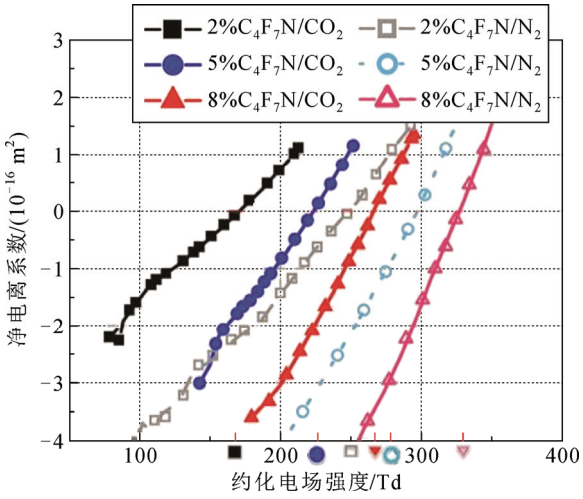


图 10 不同比例下 C_4F_7N/N_2 及 C_4F_7N/CO_2 净电离系数[79-80]

Fig.10 Effective ionization coefficients of C_4F_7N/N_2 and C_4F_7N/CO_2 at different ratios[79-80]

混合气体的放电过程比较复杂，其可能不再适合直接用汤逊试验得到的结果进行解释和预测[79]。因此，在建立混合气体绝缘强度半经验模型，尤其是针对新型环保气体时，模型理论框架的选择尤为重要。而现有理论还无法全面准确描述混合气体的放电过程，这也限制了混合气体半经验模型的发展。

混合气体绝缘强度的预测难度要大于单一气体。由于协同效应机理研究的欠缺，单一气体模型很难直接应用于混合气体。混合气体预测模型对新气体放电理论的需求更为迫切。

4 讨论

通过上述分析可以看出，预测模型的理论成分在不断增加。但由于放电过程的复杂性，目前尚无完备的放电理论用于气体绝缘强度预测。因此，完备的理论模型仍是气体绝缘强度预测模型的最终目标，而经验模型和半经验模型则是过渡产物。就目前的预测模型发展现状而言，距离完备理论模型仍有一段距离，现有的经验模型和半经验模型仍都具有较大的发展空间。因此二者并不具有绝对优势而足以替代彼此，相反其发展还存在一定的纽带关系。如图 11 所示，经验模型的特点在于其数学特征较强，能够突出各类分子参数与气体绝缘强度的相关性，但其理论基础较差。当经验模型的分子参数描述能力不足时，便会催使放电理论发展，以寻找新的放电过程及相应的分子特性。新放电理论的加入还会改进半经验模型的形式，并提高其适用性和准

确性。同时，也有助于在经验和半经验模型中加入新的分子微观参数，并对新理论的适用性进行考察。以此循环，直至放电理论的完备性满足应用需求。而目前电力行业对新型环保气体的需求较为迫切，这可能需要在开发新预测模型的同时，同步进行环保绝缘气体的开发筛选。因此，现阶段经验模型和半经验模型仍需共同发展，配合使用，直至建立完备的理论预测模型。

而单一、混合气体预测模型的选择取决于新型环保绝缘气体的应用方案。该课题的最初目标是寻找性能全面优于 SF_6 的单一气体。然而新型环保气体的 3 大指标，即高绝缘强度、低沸点和低 GWP 之间存在相互制约。研究人员需要在设计单一气体分子时不断均衡各类参数，这可能会使新型环保绝缘气体的开发效率无法满足电力行业的迫切需求。因此，现有的环保绝缘气体(CF_3I、C_4F_7N、$C_5F_{10}O$、$C_6F_{12}O$ 等)多是在沸点上做出让步，并与低沸点的缓冲气混合以弥补其不足，这也可以作为现阶段可行的新型环保绝缘气体的过渡应用方案。为此，本文参考各类预测模型的优势和特点，总结出了一种现阶段新型环保绝缘气体开发应用的技术方案以供参考。如图 12 所示，单一气体模型可用于大批量的气体分子筛选和构建，而混合气体模型可在考虑低沸点和低 GWP 的条件下给出气体最佳混合比。

5　结论

本文对现有的单一、混合气体的经验、半经验模型研究情况进行了综述，厘清了各类模型的发展路线，分析了不同方法的优势和不足，总结了环保绝缘气体绝缘强度预测模型的发展趋势，得到以下主要结论：

1）对于经验模型而言，分子微观参数的优选是建立模型的基础，GIPF 是一类较好的通用工具，但需要对分子参数进行优选和拓展。此外，在使用此类分子参数时，需要从气体放电和电气绝缘角度出发对其适用性进行判断，并对分子参数做出针对性的改良，最好是提出绝缘预测专用的分子参数。

2）用于数据拟合的气体击穿数据应在相同标准下测定，并建立统一化、标准化、共享化的气体放电数据库，这需要多单位配合，共同推进气体绝缘领域基础实验数据的积累，进而提高各类气体绝缘性能预测模型的准确性和通用性，也可为气体放电机理研究提供基础数据。

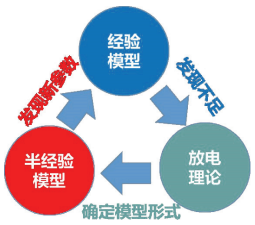


图 11　各类预测模型的逻辑关系

Fig.11　Relationship among different prediction models

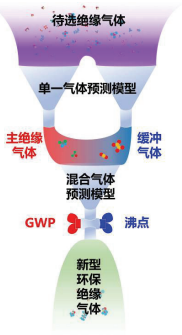


图 12　单一气体预测和混合气体预测应用关系

Fig.12　Relationship between single gas prediction models and mixed gas prediction models

3）现有的经验、半经验模型仍具有较大的改进空间，两者都有各自的优势。其中，经验模型应用范围更广，通用性更强，在气体放电理论研究尚不完备的前提下，经验模型更适用于大批量的气体筛选工作；而半经验模型则可以在所用理论适用范围内，对经验模型的初筛结果进行再分析。因此在现阶段新型环保绝缘气体开发工作中，经验和半经验模型仍可能需要配合使用。

4）考虑到各要求指标间存在制约和限制，现阶段新型环保绝缘气体的开发应用很难通过单一气体实现。因此，混合气体可能是现阶段新型环保气体的主要应用形式。由于协同效应机理尚不明确，混合气体模型的发展慢于单一气体模型，因此未来需要在协同效应机理和定量分析表征上进行深入研究。随着各类气体放电理论的不断完备，气体绝缘强度预测模型会向全理论模型发展，从而为设计开发出性能全面超越 SF_6 的单一环保绝缘气体提供理论和技术基础。

参考文献　References

[1] 肖　淞，石生尧，林婧桐，等. “碳达峰、碳中和”目标下高压电气设备中强温室绝缘气体 SF_6 控制策略分析[J/OL]. 中国电机工程学报，2022：1-23[2023-01-14]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/

11.2107. TM. 20220413.0835.002. html.
XIAO Song, SHI Shengyao, LIN Jingtong, et al. Analysis on the control strategy of the strong greenhouse insulating gas SF_6 in high-voltage electrical equipment under the goal of “emission peak and carbon neutrality”[J/OL]. Proceedings of the CSEE, 2022: 1-23 [2023-01-14]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.TM. 20220413. 0835.002. html.

[2] 李兴文，陈 力，傅明利，等. 基于密度泛函理论的 SF_6 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.

[3] 周文俊，郑 宇，高克利，等. 环保型绝缘气体电气特性研究进展[J]. 高电压技术，2018，44(10)：3114-3124.
ZHOU Wenjun, ZHENG Yu, GAO Keli, et al. Progress in researching electrical characteristics of environment-friendly insulating gases[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(10): 3114-3124.

[4] 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 SF_6[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(1): 21-33.

[5] 杨 韬，张博雅，李兴文，等. 不同故障工况下 C_4F_7N/CO_2 混合气体分解产物的实验研究[J]. 高电压技术，2021，47(12)：4216-4228.
YANG Tao, ZHANG Boya, LI Xingwen, et al. Experimental study of decomposition products of C_4F_7N/CO_2 mixture under different fault conditions[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(12): 4216-4228.

[6] 胡世卓，周文俊，郑 宇，等. C_4F_7N/CO_2 和 C_4F_7N/N_2 混合气体工频击穿实验与协同效应分析[J]. 高电压技术，2019，45(11)：3562-3570.
HU Shizhuo, ZHOU Wenjun, ZHENG Yu, et al. Power frequency breakdown experiments and synergistic effect analysis of C_4F_7N/CO_2 and C_4F_7N/N_2 mixtures[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(11): 3562-3570.

[7] 满林坤，张明理，潘 霄，等. c-C_4F_8/N_2 混合气体的绝缘子沿面闪络性能[J]. 高电压技术，2019，45(4)：1234-1240.
MAN Linkun, ZHANG Mingli, PAN Xiao, et al. Surface flashover properties of c-C_4F_8/N_2 insulator[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1234-1240.

[8] 谭东现，周柏杰，蔡凡一，等. 高气压 CF_3I-N_2 混合气体雷电冲击耐受特性及其在 GIL 中的应用[J]. 高电压技术，2018，44(10)：3150-3157.
TAN Dongxian, ZHOU Baijie, CAI Fanyi, et al. Lighting impulse withstand performances of high-pressure CF_3I-N_2 gas mixture and its application in GIL[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(10): 3150-3157.

[9] 唐 炬，邹几欢，唐博文，等. 电极表面粗糙程度对环保型绝缘气体 $C_6F_{12}O/CO_2$ 工频击穿电压的影响[J]. 高电压技术，2019，45(12)：3769-3776.
TANG Ju, ZOU Jihuan, TANG Bowen, et al. Effect of surface roughness of electrode on power frequency breakdown voltage of environmental protection insulation gas $C_6F_{12}O/CO_2$[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(12): 3769-3776.

[10] 程 林，李亚龙，张晓星，等. 三元乙丙橡胶与 $C_5F_{10}O/CO_2$ 混合气体的相容性研究[J]. 高电压技术，2021，47(5)：1771-1779.
CHENG Lin, LI Yalong, ZHANG Xiaoxing, et al. Study on the compatibility of EPDM and $C_5F_{10}O/CO_2$ Gas mixture[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(5): 1771-1779.

[11] 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 SF_6[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(12): 3709-3715.

[12] YU X J, HOU H, WANG B S. Prediction on dielectric strength and boiling point of gaseous molecules for replacement of SF_6[J]. Journal of Computational Chemistry, 2017, 38(10): 721-729.

[13] 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.

[14] 张博雅，李兴文，唐 念，等. 新型环保绝缘气体研发回顾与展望[J]. 高压电器，2022，58(4)：1-7.
ZHANG Boya, LI Xingwen, TANG Nian, et al. Review and outlooks on development of new environmentally-friendly insulating gas[J]. High Voltage Apparatus, 2022, 58(4): 1-7.

[15] 刘关平，杨 帅，张闹闹，等. 基于电子定域化函数表面分析的气体介质绝缘强度预测[J]. 高电压技术，2022，48(6)：2208-2214.
LIU Guanping, YANG Shuai, ZHANG Naonao, et al. Prediction on electrical strength of gaseous medium based on electron location function surface analysis[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(6): 2208-2214.

[16] 张闹闹，杨 帅，刘关平，等. 电子概率密度对气体绝缘强度预测的影响[J]. 高电压技术，2022，48(11)：4323-4331.
ZHANG Naonao, YANG Shuai, LIU Guanping, et al. Influence of electron probability density on prediction for insulation strength[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4323-4331.

[17] 邱 睿. 气体电介质物化参数的预测及 SF_6 潜在替代气体的筛选[D]. 哈尔滨：哈尔滨理工大学，2018.
QIU Rui. Prediction of physicochemical parameters for gaseous dielectrics and computational screening of potential SF_6 substitutes[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2018.

[18] 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, 17(5): 451-456.

[19] 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.

[20] 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.

[21] VIJH A K. Relative electric strengths and polarizabilities of gaseous dielectrics[J]. Materials Chemistry and Physics, 1985, 12(3): 287-296.

[22] 陈庆国，邱 睿，林 林，等. 基于密度泛函理论的 SF_6 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 SF_6 based on density functional theory[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1026-1033.

[23] 林 林，陈庆国，程 嵩，等. 基于密度泛函理论的 SF_6 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 SF_6 potential alternative gas dielectric strength based on density functional theory[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(18): 4382-4388.

[24] ZHANG T R, ZHOU W J, YU J H, et al. Insulation properties of C_4F_7N/CO_2 mixtures under lightning impulse[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(1): 181-188.

[25] ZHANG T R, ZHOU W J, ZHENG Y, et al. Insulation properties of C_4F_7N/CO_2 mixtures under non-uniform electric field[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(6): 1747-1754.

[26] 王凌志，周文俊，张天然，等. C_4F_7N/CO_2 混合气体在均匀和极不均匀电场下的工频绝缘性能[J]. 高电压技术，2019，45(4)：1101-1107.
WANG Lingzhi, ZHOU Wenjun, ZHANG Tianran, et al. Power frequency insulation performance of C_4F_7N/CO_2 mixture under

uniform and extremely non-uniform electric field[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1101-1107.

[27] 杨　圆，高克利，毕建刚，等. 悬浮放电下微氧及气压对 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 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 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ gas mixtures under suspended discharge[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3566-3580.

[28] 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)：1018-1026.
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): 1018-1026.

[29] 胡世卓. 基于分子特征参数的二元混合气体介电强度预测模型研究[D]. 武汉：武汉大学，2021.
HU Shizhuo. Dielectric strength predicion model of binary gas mixture based on molecular characteristic parameters[D]. Wuhan, China: Wuhan University, 2021.

[30] HOCHBERG B M, SANDBERG E Y. Investigation of the disruptive strength of gases[J]. Journal of Technology Physics (USSR), 1942, 12(2/3): 65-75.

[31] NARBUT P, BERG D, WORKS C N, et al. Factors controlling electric strength of gaseous insulation[J]. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers. Part III: Power Apparatus and Systems, 1959, 78(3): 545-550.

[32] WILSON W A, SIMONS J H, BRICE T J. The dielectric strength of gaseous fluorocarbons[J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(3): 203-205.

[33] PAUL J C, SAHA T N. On the gaseous breakdown[J]. Indian Journal of Physics, 1974, 48: 138-142.

[34] JIAO J T, XIAO D M, ZHAO X L, et al. Analysis of the molecules structure and vertical electron affinity of organic gas impact on electric strength[J]. Plasma Science and Technology, 2016, 18(5): 554-559.

[35] ZHANG C H, SHI H X, CHENG L, et al. First principles based computational scheme for designing new SF_6 replacements[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2572-2578.

[36] LIANG Y D, WANG F, SUN Q Q, et al. Molecular structural and electrical properties of trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene and 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene under external electric fields[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1120: 79-83.

[37] DENG J Y, PENG M, GAO Z Y, et al. Synthesis and dielectric properties of the eco-friendly insulating gas thiazyl trifluoride[J]. RSC Advances, 2020, 10(5): 2740-2746.

[38] DINCER S, TEZCAN S S, DUZKAYA H, et al. Insulation and molecular properties of alternative gases to SF_6[C]//2018 2nd International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT). Ankara, Turkey: IEEE, 2018: 1-4.

[39] TEZCAN S S, DINCER M S, HIZIROGLU H R. Prediction of breakdown voltages in N_2+SF_6 gas mixtures[C] // 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Kansas City, USA: IEEE, 2006: 222-225.

[40] 赵　谡. 环保型 CF_3I 混合绝缘气体协同效应的研究[D]. 上海：上海交通大学，2019.
ZHAO Su. Investigation on the synergistic effect of environmental friendly CF_3I gas mixtures[D]. Shanghai, China: Shanghai Jiao Tong University, 2019.

[41] 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.

[42] BLOWERS P, TETRAULT K F, TRUJILLO-MOREHEAD Y. Global warming potential predictions for hydrofluoroethers with two carbon atoms[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2008, 119(4): 369-381.

[43] 张　聪，陈庆国，林　林，等. 一种基于基团贡献法的气体 GWP 计算方法[J]. 绝缘材料，2018，51(10)：78-82.
ZHANG Cong, CHEN Qingguo, LIN Lin, et al. Gas GWP calculation method based on group contribution method[J]. Insulating Materials, 2018, 51(10): 78-82.

[44] CHRISTOPHOROU L G, OLTHOFF J K, GREEN D S. Gases for electrical insulation and arc interruption: possible present and future alternatives to pure SF_6[R]. Gaithersburg, USA: NIST, 1997.

[45] 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.

[46] 林　林. SF_6 可替代气体筛选及 HFO/N_2 混合气体放电特性研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨理工大学，2021.
LIN Lin. Screening of SF_6 alternative gases and study on discharge characteristics of HFO/N_2 gas mixture[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2021.

[47] YOSHIZAWA T, SAKAI Y, TAGASHIRA H, et al. Boltzmann equation analysis of the electron swarm development in SF_6[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1979, 12(11): 1839-1852.

[48] ITOH H, MIURA Y, IKUTA N, et al. Electron swarm development in SF6. I. Boltzmann equation analysis[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1988, 21(6): 922-930.

[49] HEIFETZ D, POST D, PETRAVIC M, et al. A monte-carlo model of neutral-particle transport in diverted plasmas[J]. Journal of Computational Physics, 1982, 46(2): 309-327.

[50] NANBU K. Probability theory of electron-molecule, ion-molecule, molecule-molecule, and Coulomb collisions for particle modeling of materials processing plasmas and cases[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2000, 28(3): 971-990.

[51] WIGNER E P, EISENBUD L. Higher angular momenta and long range interaction in resonance reactions[J]. Physical Review, 1947, 72(1): 29-41.

[52] LANE A M, THOMAS R G. R-matrix theory of nuclear reactions[J]. Reviews of Modern Physics, 1958, 30(2): 257-353.

[53] BEYER T, NESTMANN B M, PEYERIMHOFF S D. Study of electron polarization and correlation effects in resonant and background electron scattering off CF_3Cl[J]. Chemical Physics, 2000, 255(1): 1-14.

[54] BRIGG W J, TENNYSON J, PLUMMER M. R-matrix calculations of low-energy electron collisions with methane[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2014, 47(18): 185203.

[55] COOPER B, TUDOROVSKAYA M, MOHR S, et al. Quantemol electron collisions (QEC): an enhanced expert system for performing electron molecule collision calculations using the R-matrix method[J]. Atoms, 2019, 7(4): 97.

[56] WANG C L, COOPER B, WU Y, et al. Why SF_6 eats electrons: identifying high electrical strength molecules from their electron collision properties[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2021, 54(2): 025202.

[57] SCHNEIDER B I, COLLINS L A. Electronic excitation of the b $^3\Sigma_u$ state of H_2 by electron impact in the linear algebraic approach[J]. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1986, 19(11): 1699.

[58] SCHNEIDER B I, COLLINS L A. Electronic excitation of atoms and molecules using the linear-algebraic method[J]. Physical Review A, 1986, 33(5): 2982-2988.

[59] LIMA M A P, MCKOY V. Aspects of the Schwinger multichannel variational formulation[J]. Physical Review A, 1988, 38(1): 501-503.

[60] SCHNEIDER B I, RESCIGNO T N. Complex Kohn variational method: application to low-energy electron-molecule collisions[J]. Physical Review A, 1988, 37(10): 3749-3754.

[61] LIMA M A P, BRESCANSIN L M, DA SILVA A J R, et al. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions[J]. Physical Review A, 1990, 41(1): 327-332.

[62] DE OLIVEIRA E M, LIMA M A P, DO N. VARELLA M T. Comparative study of electron and positron scattering by H_2: The role of the $^2\Sigma_g^+$ Feshbach resonance[J]. Physical Review A, 2008, 78(4):

042704.
[63] KIM Y K, RUDD M E. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization[J]. Physical Review A, 1994, 50(5): 3954-3967.
[64] MARGREITER D, DEUTSCH H, MÄRK T D. A semiclassical approach to the calculation of electron impact ionization cross-sections of atoms: from hydrogen to uranium[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1994, 139: 127-139.
[65] XIONG J Y, LI X W, WU J, et al. Calculations of total electron-impact ionization cross sections for Fluoroketone $C_5F_{10}O$ and Fluoronitrile C_4F_7N using modified Deutsch–Märk formula[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(44): 445206.
[66] GUPTA D, CHOI H, KWON D C, et al. Electron induced ionization of plasma processing gases: C_4F_x(x=1-8) and the isomers of C_4F_6 and C_4F_8[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(15): 155203.
[67] ZHONG L L, WANG J Y, WANG X H, et al. Calculation of electron-impact ionization cross sections of perfluoroketone (PFK) molecules $C_xF_{2x}O$ (x= 1-5) based on binary-encounter-bethe (BEB) and deutsch-märk (DM) methods[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2018, 27(9): 095005.
[68] WANG F, DUN Q, CHEN S, et al. Calculations of total electron impact ionization cross sections for fluoroketone and fluoronitrile[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(5): 1693-1700.
[69] ZHONG L L, XU J, WANG X H, et al. Electron-impact ionization cross sections of new SF_6 replacements: a method of combining Binary-Encounter-Bethe (BEB) and Deutsch-Märk (DM) formalism[J]. Journal of Applied physics, 2019, 126(19): 193302.
[70] WANG Y, TIAN S S, ZHANG X X, et al. Theoretical calculation of total electron-impact ionization cross section of $C_6F_{12}O$[J]. AIP Advances, 2020, 10(3): 035217.
[71] CHANTRY P J, WOOTTON R E. A critique of methods for calculating the dielectric strength of gas mixtures[J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(4): 2731-2739.
[72] HUNTER S R, CHRISTOPHOROU L G. Pressure - dependent electron attachment and breakdown strengths of unary gases and synergism of binary gas mixtures: a relationship[J]. Journal of Applied Physics, 1985, 57(9): 4377-4385.
[73] 邱毓昌. 高耐电强度混合气体的设计方法[J]. 西安交通大学学报，1983(4)：26-35.
QIU Yuchang. An approach to designing high dielectric strength gas mixtures[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1983(4): 26-35.
[74] HU S Z, ZHOU W J, YU J H, et al. Synergistic effect of i-C_3F_7CN/CO_2 and i-C_3F_7CN/N_2 mixtures[J]. IEEE Access, 2019, 7: 50159-50167.
[75] HU S Z, WANG Y, ZHOU W J, et al. Dielectric properties of CF_3SO_2F/N_2 and CF_3SO_2F/CO_2 mixtures as a substitute to SF_6[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(35): 15796-15804.
[76] TAKUMA T, WATANABE T, KITA K. Breakdown characteristics of compressed-gas mixtures in nearly uniform fields[J]. Proceedings of the Institution of Electrical Engineers, 1972, 119(7): 927-928.
[77] 刘雪丽. SF_6替代气体的蒙特卡罗模拟与实验研究[D]. 上海：上海交通大学，2008.
LIU Xueli. Monte Carlo simulation and experiment study on the alternative gases of SF_6[D]. Shanghai, China: Shanghai Jiao Tong University, 2008.
[78] 邓云坤. 环保型绝缘气体 CF_3I 在电气设备中的应用基础研究[D]. 上海：上海交通大学，2016.
DENG Yunkun. Basic research of the environmentally friendly insulating gas CF_3I for its application in electric power apparatus[D]. Shanghai, China: Shanghai Jiao Tong University, 2016.
[79] 龙云翔，郭立平，沈震宇，等. SF_6替代气体 C_4F_7N-N_2 电离特性的稳态汤逊法研究[J]. 高电压技术，2019，45(4)：1064-1070.
LONG Yunxiang, GUO Liping, SHEN Zhenyu, et al. Investigation of ionization characteristics of C_4F_7N-N_2 gas mixtures as alternative gas to SF_6 by steady-state townsend method[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1064-1070.
[80] ZHANG B Y, XIONG J Y, HAO M, et al. Pulsed Townsend measurement of electron swarm parameters in C_4F_7N-CO_2 and C_4F_7N-N_2 mixtures as eco-friendly insulation gas[J]. Journal of Applied Physics, 2022, 131(3): 033304.



周文俊
1959—，男，博士，教授(二级)，博导，IEEE 高级会员，中国电机工程学会高电压专委会委员，中国电工技术学会电工测试专委会副主任委员
研究方向为高电压绝缘与测试技术、防雷与接地技术、环保绝缘气体等
E-mail: wjzhou@whu.edu.cn

ZHOU Wenjun
Ph.D., Professor



邱　睿(通信作者)
1992—，男，博士生
主要从事环保绝缘气体开发及分解产物扩散特性研究
E-mail: rui_qiu@whu.edu.cn

QIU Rui
Ph.D. candidate
Corresponding author



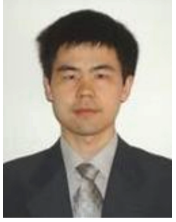
高克利
1966—，男，硕士，教授级高工，博导
主要从事特高压输电、输变电设备绝缘及运行技术研究
E-mail: gaokl@epri.sgcc.com.cn

GAO Keli
Professor



郑　宇
1992—，男，博士，副研究员
主要研究方向为 SF_6 气体及其替代气体在特殊环境下的放电机理，GIS/GIL 绝缘状态评估
E-mail: zywhuee@whu.edu.cn

ZHENG Yu
Ph.D.
Associate professor



王宝山
1972—，男，博士，教授，博导
研究方向为量子化学计算与分子设计等
E-mail: baoshan@whu.edu.cn

WANG Baoshan
Ph.D., Professor

收稿日期　2022-05-31　修回日期　2023-01-25　　编辑　何秋萍