

# 电场和温度协同作用对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性绝缘油中水分子扩散行为的影响

邱秦攀<sup>1</sup>, 张静文<sup>1</sup>, 王 谦<sup>2</sup>, 刘 熊<sup>2</sup>, 田汶鑫<sup>1</sup>, 唐 超<sup>1</sup>

(1. 西南大学 工程技术学院, 重庆 400715; 2. 国网重庆市电力公司电力科学研究院, 重庆 401123)

**摘要:** 利用分子模拟技术研究了电场和温度对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性绝缘油中水分子扩散行为的影响。结果表明: 电场会使水分子发生极化, 使得水分子由原本的无序排列变为沿着电场方向的有序排列。因此, 电场的加入减弱了水分子的布朗运动, 降低了水分子在油中的扩散能力; 而且电场的加入增强了水分子与油介质之间的静电作用力, 其数值是无电场作用下的 2~3 倍, 这也是电场作用下两者间相互作用能增大的主要原因。此外, 在电场的作用下, 模型的自由体积分数减小, 温度对模型中 O 原子和 H 原子之间氢键的影响减弱。

**关键词:** 绝缘油; 纳米粒子; 分子模拟; 相互作用能; 自由体积

中图分类号: TM214 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)03-0036-06

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.03.006

## Effects of Electric Field and Temperature Synergism on Diffusion Behavior of Water Molecules in Nano-SiO<sub>2</sub> Modified Insulating Oil

QIU Qinpan<sup>1</sup>, ZHANG Jingwen<sup>1</sup>, WANG Qian<sup>2</sup>, LIU Xiong<sup>2</sup>, TIAN Wenxin<sup>1</sup>, TANG Chao<sup>1</sup>

(1. College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Electric Power Research Institute of State Grid Chongqing Electric Power Company, Chongqing 401123, China)

**Abstract:** The effects of electric field and temperature on the diffusion behavior of water molecules in nano-SiO<sub>2</sub> modified insulating oil were studied by molecular simulation technology. The results show that the water molecules are polarized under electric field, and the water molecules would change from an original disordered arrangement to an ordered arrangement along the direction of electric field. Therefore, under the action of electric field, the Brownian motion of water molecules weakens, and the diffusion ability of water molecules in oil decreases. The electrostatic force between water molecules and oil medium was enhanced by electric field, which is 2–3 times bigger than that without electric field. This is also the main reason for the increase of interaction energy between water molecules and oil medium under electric field. In addition, under the action of electric field, the free volume fraction of the model decreases, and the effect of temperature on the hydrogen bond between O and H atoms in the model weakens.

**Key words:** insulating oil; nanoparticles; molecular simulation; interaction energy; free volume

## 0 引言

油纸绝缘是变压器的主要绝缘系统, 一旦其发

生故障, 会影响变压器的运行安全。在变压器运行中, 油纸在电场、温度、机械振动等应力的综合作用下会逐渐老化, 使得变压器中的水分含量随着运行时间的延长而逐渐增加<sup>[1-2]</sup>。水分会降低油纸绝缘系统的电气和力学性能<sup>[3-7]</sup>, 且水分的积累会加速油纸绝缘系统的老化<sup>[8-10]</sup>。

水分子在绝缘油中的扩散行为除了受温度影响外, 也会受到变压器中电场的影响<sup>[11-13]</sup>。其中电场作为一个重要的外界因素, 对于油纸绝缘系统的

收稿日期: 2020-04-26 修回日期: 2020-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51977179); 中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2020D018); 国家电网公司总部科技项目(SGKJHHJYY2018001)

作者简介: 邱秦攀(1996-), 男(汉族), 重庆人, 硕士生, 研究方向为绝缘电介质材料老化与改性; 唐超(1981-), 男(汉族), 四川自贡人, 教授, 主要从事高电压绝缘技术的研究。

老化起着至关重要的作用。在实际的变压器运行过程中,水分受电场的影响会发生迁移,从而降低绝缘油的局部放电起始电压,增加油纸界面的导电粒子,使绝缘系统遭到破坏。因此掌握电场下水分子的迁移特性对电气设备的在线监测与危险评估有着重要意义。研究表明,在绝缘油中添加纳米粒子可以提升绝缘油的绝缘性能<sup>[13-19]</sup>,而且纳米粒子的添加可以抑制水分在绝缘油中的扩散<sup>[20]</sup>,减弱水分对绝缘纸的影响。

分子模拟技术作为一种新的研究方法,已经广泛应用于变压器油纸绝缘领域。YANG L J等<sup>[21]</sup>用分子模拟技术研究了小分子气体在矿物油和纤维素中的扩散行为。YE W Y等<sup>[22]</sup>用分子模拟技术研究了气体分子在植物油和矿物油中扩散行为的差异。LI Y Q等<sup>[23]</sup>应用分子模拟技术研究了纳米粒子和纤维素分子之间的相互作用。廖瑞金等<sup>[24]</sup>应用分子模拟技术研究了矿物油和纤维素之间的相互作用能。近年来,随着计算机科学理论和计算算法的快速发展,变压器油纸绝缘领域的分子动力学仿真技术研究也日趋成熟。

目前关于油纸绝缘中水分扩散行为的研究大多基于宏观实验,无法揭示其微观扩散行为,更无法阐述电场对水分扩散行为的影响。部分学者利用分子模拟技术研究了电场作用下水分子的扩散行为,但只是针对纯油纸系统,未考虑电场对纳米绝缘油中水分子扩散行为的影响。并且,温度和电场的协同作用会综合影响绝缘油的电气性能,更具有研究价值。因此本研究通过分子动力学方法研究在电场和温度的协同作用下纳米油中水分子的扩散行为,为纳米改性绝缘油的理论分析提供支撑。

## 1 模型的构建及模拟细节

### 1.1 模型的构建

本研究构建了油、水和纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的共混模型,使用的仿真软件为 Material Simulation 分子模拟软件,油中所加的纳米粒子的质量比和半径以及水分子含量与文献<sup>[20]</sup>基本相同,而且采用相同的模拟方法。此外,本研究构建的模型以环烷基矿物绝缘油为基础<sup>[25]</sup>,各种烷烃分子所占质量分数如表 1 所示,矿物油模型如图 1 所示;纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子为团簇模型,模型中未饱和的键用 H 原子补足,质量分数为 1%,纳米粒子半径为 5 Å,如图 2 所示;水分子质

量分数为 1%,模型尺寸为 64 Å×64 Å×64 Å。油、水和纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的共混模型如图 3 所示。

表 1 环烷基矿物油的成分组成  
Tab.1 Composition of naphthenic mineral oil

成分	链烃	环烷烃				合计
		一环	二环	三环	四环	
质量分数/%	11.6	15.5	28.5	23.3	9.7	88.6

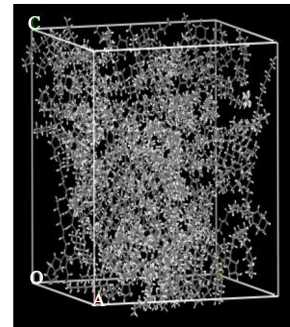


图 1 矿物油模型

Fig.1 Mineral oil model

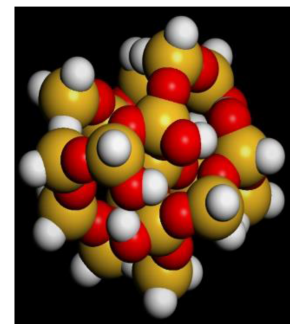


图 2 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子团簇模型

Fig.2 The cluster model of SiO<sub>2</sub> nanoparticles

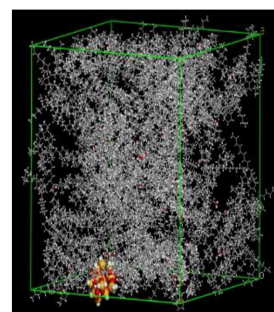


图 3 油、水和纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子共混模型

Fig.3 Blending model of oil, water, and nano-SiO<sub>2</sub> particles

### 1.2 模拟细节

首先用 Geometry Optimizaiton 对构建的共混模型进行 10 000 步的结构优化;当结构达到平衡后,

在 300~900 K 下,以 50 K 为间隔,进行 5 个循环退火处理;退火后,再用 Geometry Optimizaiton 进行 10 000 步结构优化。然后,在 NPT 系综(即等温等压系综,系统的粒子数  $N$ 、压强  $P$  和温度  $T$  保持恒定)下进行动力学计算,模拟时间为 200 ps;再在电场作用下进行 300 ps 的 NVT 系综(即正则系综,系统的粒子数  $N$ 、体积  $V$  和温度  $T$  保持恒定)动力学计算。电场强度设置为  $10^{10}$  V/m,模拟施加的电场强度远大于宏观实际值,这是因为相关研究表明在此电场强度下,电场对水分扩散行为的影响最明显<sup>[26]</sup>,并且克服了真空条件下分子的热运动,可以缩短模拟时间<sup>[27]</sup>。对动力学计算后的模型进行结构稳定判定,确定结构稳定后,进行相关计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 均方位移

水分子的运动状态可以用均方位移(MSD)来表示,它描述了粒子在  $t$  时刻距初始点的平均距离。MSD 由式(1)计算得到。

$$\text{MSD} = \left\langle \left| \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (1)$$

式(1)中; $\vec{r}_i(t)$ 和 $\vec{r}_i(0)$ 分别表示粒子在  $t$  时刻和初始时刻的位置向量; $\langle \rangle$ 表示对计算结果求平均值。

首先,在 343 K 下对构建的共混模型施加 X、Y、Z 3 个方向的电场,并对 X、Y、Z 3 个方向的均方位移进行分析,结果如图 4 所示。通过图 4 可以看出,当分别在 X、Y、Z 方向施加电场时,水分子的运动规律是相似的,因此,下文将以 Y 方向为代表。在外加电场作用下,水分子的均方位移小于文献[20]中无电场作用时水分子的均方位移。这是因为当场强达到  $10^{10}$  V/m 时,水分子可以在极短的时间内被极化,使水分子从原本的无序排列变为有序排列。由于外加电场对水分子的束缚作用很强,因此水分子原本的布朗运动减弱。由此可见,电场作用使得

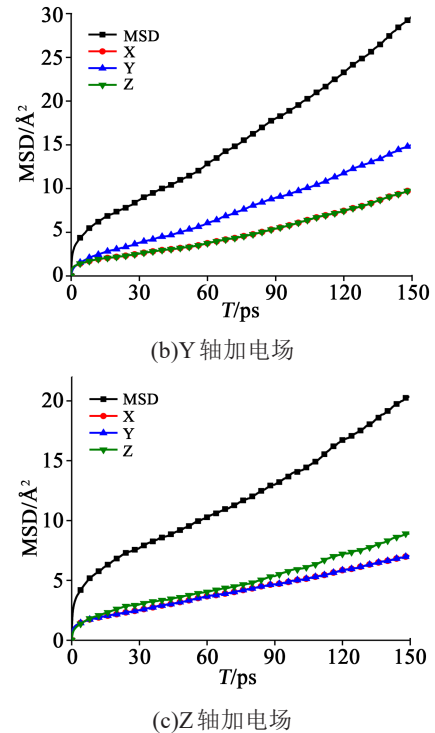
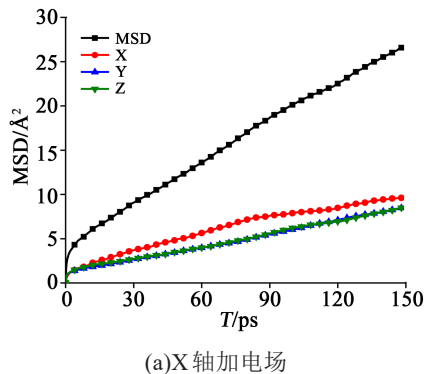


图4 343 K 时水分子的 MSD 曲线

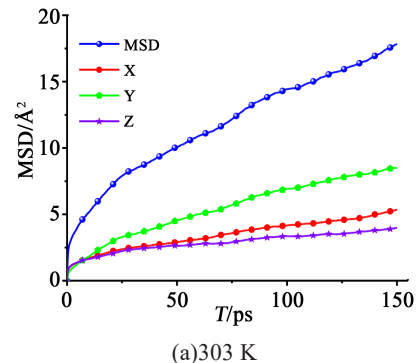
Fig.4 MSD curve of water molecule at 343K

水分子在绝缘油中的扩散能力减弱。

为了探究温度和电场协同作用下温度对共混模型中水分子扩散行为的影响,对 Y 方向上施加电场,模拟温度在 303~383 K 时水分子的均方位移,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,在 303 K 下,水分子呈各向异性扩散,Y 轴方向水分子的 MSD 明显大于 X 轴和 Z 轴方向水分子的 MSD,这是因为强电场对水分子有较强的库仑推动作用力造成的。而随着温度的升高,不仅水分子总的均方位移在增加,而且 X 轴和 Z 轴与 Y 轴之间的差距越来越小。尤其当温度达到 383 K 时,在电场作用下,X、Y、Z 轴之间已经没有明显差距。但是,其均方位移的数值还是远小于无电场作用时水分子在纳米油中的均



(a)X 轴加电场



(a)303 K

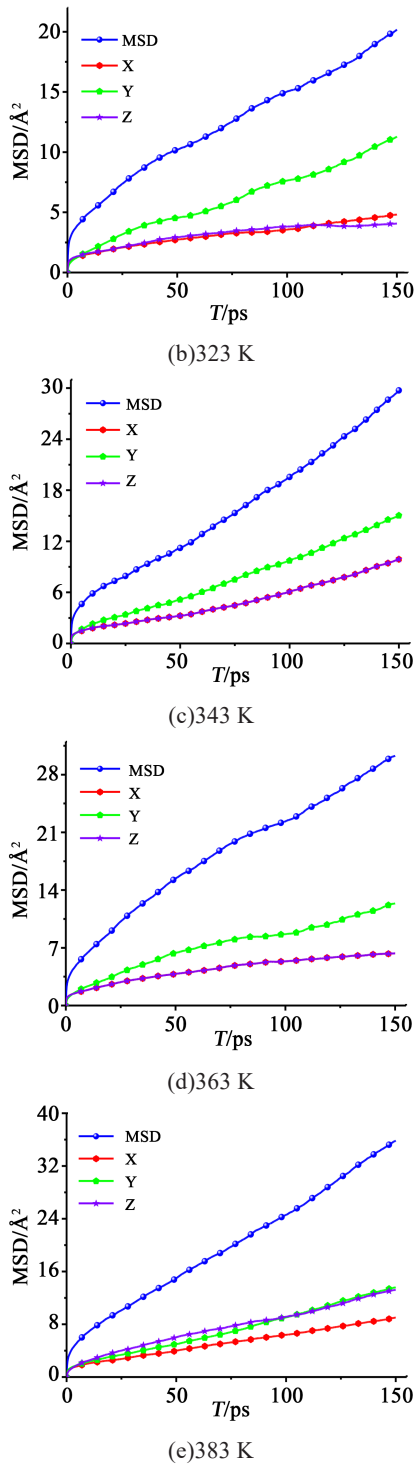


图5 水分子的MSD曲线

Fig.5 MSD curves of water molecule

方位移,这说明相较于温度,电场对水分子扩散行为的影响更大。

### 2.2 自由体积

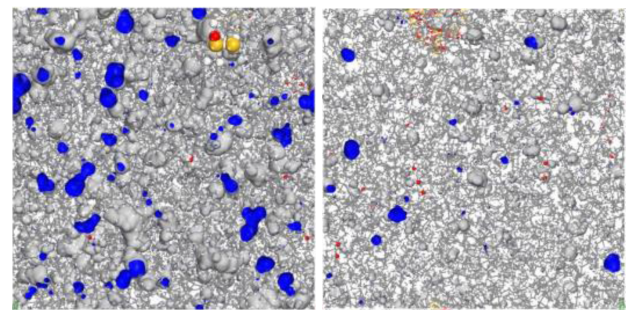
介质的自由体积是影响小粒子扩散的重要因素。根据Fox和Flory的自由体积理论<sup>[28]</sup>,自由体积

计算公式如式(2)所示。

$$FFV = \frac{V_F}{V_F + V_0} \quad (2)$$

式(2)中:  $V_0$ 为分子占据的体积;  $V_F$ 为未被分子占据的自由体积。

图6为温度在343 K时模型的自由体积,其中,蓝色部分表示自由体积,灰色部分表示占有体积。通过对比可知,施加电场前后,混合模型自由体积的大小与位置都发生了明显的变化。在无电场的情况下,模型中的自由体积是连续的,并且自由体积的截面积较大。而加入电场后,模型中蓝色部分明显减少,并且多数为小的不连续的区域。



(a)未加电场 (b)加电场

图6 343 K时模型的自由体积

Fig.6 The free volume of model at 343 K

表2给出了电场作用时,不同温度下模型的自由体积分数。与文献[20]未加电场时的情况(表3)相比,电场作用下模型的自由体积分数明显减小。即使随着温度的提高,模型中自由体积分数有所增加,但还是远小于无电场作用下的自由体积分数,这表明电场对自由体积的影响要比温度对自由体积的影响更大,电场起着主要作用。究其原因,当对模型施加电场时,分子会受到强电场的作用,在某个区域沿着电场方向有序排列,水分子的运动被极大地束缚,自由体积减少。

表2 加电场时模型的自由体积分数

Tab.2 Free volume fractions of model under electric field

项目	303 K	323 K	343 K	363 K	383 K
FFV/%	0.009 7	0.009 9	0.010 1	0.010 3	0.010 5

### 2.3 相互作用能

水分子与油分子之间的相互作用能是影响水分子扩散行为的重要因素。相互作用能可由式(3)计算。

表3 未加电场时模型的自由体积分数

项目	303 K	323 K	343 K	363 K	383 K
FFV/%	0.068 28	0.068 3	0.069 36	0.070 43	0.072 54

$$E_{\text{int}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{oil}} + E_{\text{water}}) \quad (3)$$

式(3)中: $E_{\text{int}}$ 是油和水的相互作用能; $E_{\text{total}}$ 是整个模型的总势能; $E_{\text{oil}}$ 是矿物油的势能; $E_{\text{water}}$ 是水的势能。相互作用能为正值,说明物质间相互排斥;相互作用能为负值,则说明物质间相互吸引,且负值的绝对值越大,物质间结合作用越强。

模型中水分子和油分子间的能量变化是探究电场对绝缘油影响的重要因素,因此本研究对模型中水和油之间的相互作用能进行计算,并对其能量组成结构进行分析,其中两者之间的相互作用主要为范德华力和静电作用力。

表4给出了不同温度下,在施加电场时水分子与油分子间的相互作用能,表5给出了不施加电场时水分子与油分子间的相互作用能,其中 $E_{\text{vdw}}$ 代表范德华相互作用能, $E_{\text{elec}}$ 代表静电相互作用能。因为矿物油属于非极性物质,而水分子属于极性物质,所以两者之间的作用力主要为范德华力。对比表4和表5可以看出,在未施加电场的情况下,两者之间的相互作用能小于施加电场后的情况。这主要是因为电场引起了两者之间静电作用力的变化。施加电场后,水分子和油分子间的静电作用力是未施加电场时的2~3倍,由此说明,电场对两者间的静电作用力影响较大。

表4 电场作用下水分子和油分子间的相互作用能

项目	303 K	323 K	343 K	363 K	383 K
$E_{\text{total}}$	-48.57	-47.89	-44.33	-42.95	-41.675
$E_{\text{vdw}}$	-42.56	-40.484	-37.863	-37.21	-35.759
$E_{\text{elec}}$	-4.86	-5.273	-5.3165	-4.588	-4.7655

#### 2.4 径向分布函数

分子间的作用力包括范德华作用力和氢键。图7给出了303 K和383 K下,有无电场时O原子和H原子分子间的径向分布函数(radial distribution function, RDF)。由图7可知,在1.7 Å处出现了一

表5 无电场作用下水分子和油分子间的相互作用能

项目	303 K	323 K	343 K	363 K	383 K
$E_{\text{total}}$	-43.907	-42.845	-41.922	-40.895	-39.714
$E_{\text{vdw}}$	-41.66	-40.685	-39.12	-38.05	-36.94
$E_{\text{elec}}$	-1.79	-1.79	-1.81	-1.742	-1.73

个明显的峰值,这是分子间氢键的作用范围,在电场作用下的峰值明显低于无电场作用时的峰值,这说明电场减弱了分子间的氢键作用。这可能是因为电场作用下水分子会沿着电场方向有序排列,从而挣脱了原有的氢键束缚。由图7还可知,随着温度的升高,RDF的峰值逐渐降低。但和无电场时RDF的峰值变化对比可知,电场作用下RDF峰值随温度的变化更小,这说明施加电场后,温度对模型中O原子和H原子之间的氢键影响减弱。

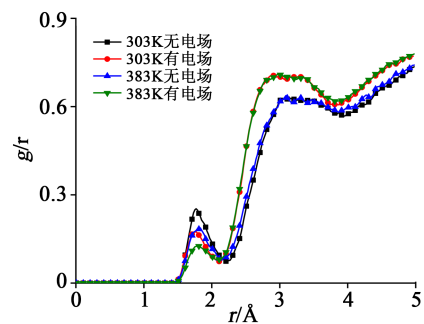


图7 不同温度下的RDF曲线

Fig.7 RDF curves at different temperatures

### 3 结论

利用分子模拟技术研究了水分子在含有SiO<sub>2</sub>纳米粒子绝缘油中的扩散行为,通过对比有无电场时水分子在油中的扩散行为,得到如下结论:

(1)电场会束缚水分子在油中的扩散。在电场作用下,水分子沿着电场方向有序排列,减弱了水分子的布朗运动。而且在电场作用下模型中的自由体积分数、均方位移减小,导致水分子的扩散能力减弱。

(2)电场会增加水分子和油分子之间的相互作用能。外加电场时两者间的静电作用力是无电场情况下的2~3倍,范德华力无明显差别。通过径向分布函数可知,电场会减弱模型中分子间的氢键作用力。电场作用下水分子和油分子间静电作用力

的增加是相互作用能增加的主要原因。

(3) 电场是影响水分子在绝缘油中扩散行为的主要因素, 温度对其的影响小于电场。电场作用减小了水分子的均方位移、自由体积等, 增大了水分子与油介质间的静电作用力。温度升高使得径向分布函数峰值减小, 但和无电场时对比, 电场作用下峰值随温度的变化更小, 这说明施加电场后温度对模型中 O 原子和 H 原子之间氢键的影响减弱。

### 参考文献:

- [1] 李长云, 孙孟玉, 张迎春. 基于油中水分含量的变压器绝缘纸寿命评估[J]. 高电压技术, 2018, 44(8): 2541-2547.
- [2] 林元棣, 廖瑞金, 夏桓桓, 等. 油纸绝缘微水二次扩散过渡过程的分析[J]. 电工技术学报, 2016, 31(10): 16-25.
- [3] 胡小博, 陈荣, 郭明邦, 等. 天然酯绝缘油与矿物绝缘油混油后变压器温升特性的仿真分析[J]. 绝缘材料, 2019, 52(11): 89-94.
- [4] 李加才, 陈继明, 朱明晓, 等. 基于反应分子动力学模拟的变压器油纸绝缘热解机制研究[J]. 绝缘材料, 2019, 52(6): 79-85, 91.
- [5] 伍衡, 梁晨, 李原龙, 等. 水分对换流变压器油纸绝缘电气强度与机械强度的影响[J]. 绝缘材料, 2017, 50(12): 22-27.
- [6] 杨丽君, 廖瑞金, 孙会刚, 等. 油纸绝缘热老化特性及生成物的对比分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(22): 53-58.
- [7] FOFANA I, WASSERBERG V, BORSI H, et al. Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers, Part 2: Investigations of mixed liquid impregnated paper insulation[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2002, 18(4): 5-16.
- [8] 廖瑞金, 孙会刚, 尹建国, 等. 水分对油纸绝缘热老化速率及热老化特征参量的影响[J]. 电工技术学报, 2012, 27(5): 34-42.
- [9] HAO J, LIAO R J, YANG L J. Space charge dynamics in oil-paper insulation under the combination influence of moisture and temperature[C]//2012 International Conference on High Voltage Engineering and Application. Shanghai, China: IEEE, 2012.
- [10] 吴广宁, 夏国强, 粟茂, 等. 基于频域介电谱和补偿因子的油纸绝缘水分含量和老化程度评估方法[J]. 高电压技术, 2019, 45(3): 691-700.
- [11] KIERCZYNSKI K, ZUKOWSKI P. The influence of strong electric fields on the DC conductivity of the composite cellulose, oilinsulating, and water nanoparticles[C]//Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VIII. Constanta, Romania: SPIE, 2016.
- [12] 王伟, 董文妍, 李芳义, 等. 升温过程中水在矿物油和纤维素界面扩散和聚集行为的分子模拟[J]. 电工技术学报, 2019, 34(17): 3696-3704.
- [13] 池明赫, 陈庆国, 王新宇, 等. 温度对复合电压下油纸绝缘电场分布的影响[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(6): 1524-1532.
- [14] LÜ Y Z, GE Y, SUN Z, et al. Effect of nanoparticle morphology on pre-breakdown and breakdown properties of insulating oil-based nanofluids[J]. Nanomaterials, 2018, 8(7): 476.
- [15] CAVALLINI A, KARTHIK R, NEGRI F. The effect of magnetite, graphene oxide and silicone oxide nanoparticles on dielectric withstand characteristics of mineral oil[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(5): 2592-2600.
- [16] RAFIQ M, LI C R, LÜ Y Z, et al. Breakdown characteristics of transformer oil based silica nanofluids[C]//2016 19th International Multi-Topic Conference. Islamabad, Pakistan: IEEE, 2017.
- [17] CHEN J Q, SUN P T, SIMA W X, et al. A promising nano-insulating-oil for industrial application: Electrical properties and modification mechanism[J]. Nanomaterials, 2019, 9(5): 788.
- [18] RAFIQ M, LÜ Y Z, LI C R. Effect of shape, surface modification and concentration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on breakdown performance of transformer oil[J]. Journal of Electrical Engineering and Technology, 2020, 15(1): 457-468.
- [19] YANG Q, LIU M N, SIMA W X, et al. Effect of electrode materials on the space charge distribution of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-modified transformer oil under impulse voltage conditions[J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2017, 50(46): 114375.
- [20] QIU Q P, TIAN W X, YANG L, et al. Simulation effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the water molecules diffusion inside insulating oil at different temperatures[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 60: 125738.
- [21] YANG L J, QI C L, WU G L, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion behavior of gas molecules within oil - paper insulation system[J]. Molecular Simulation, 2013, 39(12): 988-999.
- [22] YE W Y, HAO J, CHEN Y F, et al. Difference analysis of gas molecules diffusion behavior in natural ester and mineral oil based on molecular dynamic simulation[J]. Molecules, 2019, 24(24): 4463.
- [23] LI Y Q, HAO J, ZHANG J F, et al. Improvement of the space charge suppression and hydrophobicity property of cellulose insulation pressboard by surface sputtering a ZnO/PTFE functional film[J]. Polymers, 2019, 11(10): 1-16.
- [24] 廖瑞金, 朱孟兆, 杨丽君, 等. 采用分子模拟法分析变压器油纸绝缘材料的相互作用[J]. 高电压技术, 2011, 37(2): 268-275.
- [25] 朱孟兆, 廖瑞金, 周欣, 等. 油介质中水合氢离子扩散的分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2011, 37(8): 1930-1936.
- [26] 杨涛. 温度及电场对油浸绝缘纸微观特性影响的分子动力学研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [27] 王伟, 董文妍, 李芳义, 等. 升温过程中水分子在油纸界面处的迁移和聚集行为的分子模拟[J]. 高电压技术, 2019, 45(11): 3539-3546.
- [28] FOX T G, FLORY P J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight[J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(6): 581-591.