

# 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒对植物绝缘油微观特性影响的分子模拟研究

孙长海, 郭佳彬, 陈百通, 李天明, 鞠爽  
(大连理工大学 电气工程学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 采用分子模拟的方法研究了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对植物绝缘油微观特性的影响, 并通过试验加以验证。对纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与植物油分子的表面相互作用机理进行了分析, 建立了未改性和改性后的植物油模型, 研究分析其中的氢键、油分子的径向分布函数(RDF)和水分子的扩散系数等参数, 同时对不同改性浓度纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的植物油进行了热老化实验。结果表明: 改性植物油模型中的氢键数量更多, RDF的峰值更大, 水分子的扩散系数更小。热老化过程中改性油的介质损耗小于未改性油, 表明纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性植物绝缘油具有优良的稳定性, 改性植物绝缘油的热稳定性和绝缘性能得到增强。

**关键词:** 植物油; 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 分子模拟

中图分类号: TM214 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)04-0014-07

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.04.003

## Molecular Simulation Study on Effect of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ Particle on Micro Characteristics of Vegetable Insulating Oil

SUN Changhai, GUO Jiabin, CHEN Baitong, LI Tianming, JU Shuang

(School of Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The effect of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the microscopic properties of vegetable insulating oil was studied by molecular simulation, and its result was verified by tests. The mechanism of surface interaction between nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and vegetable insulating oil molecules was analyzed, models of vegetable insulating oil before and after nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  modification were established. The hydrogen bond, radial distribution function (RDF) of oil molecule, and diffusion coefficient of water molecule were studied, and the thermal ageing experiment was conducted on vegetable insulating oils with different concentration of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The results show that compared with the vegetable insulating oil without modification, there are more hydrogen bonds in the modified vegetable insulating model, the peak value of RDF is greater, and the diffusion coefficient of water molecules is smaller. In the process of thermal ageing, the dielectric loss of the modified oil is smaller than that of the unmodified oil, which shows that the nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified vegetable insulating oil has excellent stability, and its thermal stability and insulation performance are enhanced.

**Key words:** vegetable oil; nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; molecular simulation

## 0 引言

变压器是电网运行中的核心设备, 其中变压器油对变压器的安全运行意义重大<sup>[1]</sup>。最常用的变压器油为矿物油, 但是矿石能源日渐枯竭, 而且矿物绝缘油一旦泄漏会对环境造成严重污染, 植物绝缘

油作为一种新型环保材料开始引起人们的关注。相较于矿物油, 植物绝缘油有更高的燃点和闪点, 同时具有低排碳量、无毒、易降解的生物特性, 而且来源广泛, 使得植物油成为矿物油的理想替代品。变压器类设备事故统计分析表明<sup>[2-3]</sup>, 变压器油绝缘强度下降是发生安全事故的主要原因, 因此进一步提高植物油的绝缘性能对变压器的可靠运行, 进而保证电网的长期安全运行具有重要意义。

收稿日期: 2020-06-28 修回日期: 2020-08-06

作者简介: 孙长海(1967-), 男(汉族), 辽宁大连人, 教授级高级工程师, 主要从事智能微电网关键技术及高电压绝缘技术的研究。

随着纳米技术的发展,纳米级无机粒子的制备取得了长足发展,国内外学者运用纳米改性技术来提高绝缘油的绝缘性能,取得了很好的成效。国外学者<sup>[4-5]</sup>发现在矿物绝缘油中加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子和 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子可以提高矿物油的工频击穿电压。陈牧天<sup>[6]</sup>使用纳米 $\text{TiO}_2$ 改性矿物油,发现其工频击穿电压与雷电冲击电压都高于纯油。马智超<sup>[7]</sup>发现纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{AlN}$ 可以提高绝缘油的导热性能。

以上通过纳米颗粒对矿物绝缘油进行改性的研究都取得了较好的效果,但对于纳米改性植物油的研究相对较少。钟宇翔<sup>[8]</sup>发现在植物油中加入 $\text{TiO}_2$ 可以提高植物油的击穿电压,但改性油的介质损耗远大于纯油。杜斌<sup>[9]</sup>研究了不同粒径的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒对植物油绝缘性能的影响,发现在一定粒径范围内 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的加入可以提高植物油及油纸的击穿电压。近年来分子模拟技术被广泛应用于绝缘材料的微观机理分析,廖瑞金等<sup>[10-11]</sup>用分子模拟来分析变压器油纸绝缘材料的微观机理,并取得了较大进展;张松<sup>[12]</sup>使用分子动力学模拟的方法研究了纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒对绝缘纸热稳定性的影响机制。

鉴于此,本研究采用分子模拟的方法,进行纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒对植物绝缘油微观特性的影响规律,探索纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒影响植物绝缘油性能的内在机理,从而为进一步研究纳米改性植物油提供理论支撑。

## 1 植物油与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面相互作用

### 1.1 植物油仿真模型构建

植物油原油中的主要成分为甘油三酯,由1个甘油酸分子与3个脂肪酸分子脱水缩合而成<sup>[13]</sup>。植物油原油中还在水分、磷脂、蛋白质、游离脂肪酸等其他物质,统称为杂质。为了满足绝缘油的各项性能指标要求,植物油原油需要经过复杂的工艺流程去除原油中的杂质<sup>[14]</sup>。植物绝缘油是脂肪酸甘油三酯的混合物,不同类型的脂肪酸经过脱水缩合构成的甘油三酯具有不同的理化性质和绝缘稳定性<sup>[15]</sup>。

根据文献[16]构建植物油分子模型,植物油中各类脂肪酸的质量分数见表1。植物绝缘油中的饱和脂肪酸主要为硬脂酸( $\text{C}_{18,0}$ )和棕榈酸( $\text{C}_{16,0}$ );单不饱和脂肪酸主要为油酸( $\text{C}_{18,1}$ );双不饱和脂肪酸与三不饱和脂肪酸主要为亚油酸( $\text{C}_{18,2}$ )和亚麻酸( $\text{C}_{18,3}$ )。

每个模型由10个甘油三酯分子构成,设置甘油

表1 植物油中脂肪酸质量分数

Tab.1 Fatty acid content in vegetable oil

脂肪酸	饱和脂肪酸	单不饱和脂肪酸	双不饱和脂肪酸	三不饱和脂肪酸
质量分数/%	24.7	50.3	20.0	5.0

三油酸酯分子2个、甘油三硬脂酸酯分子1个、甘油三棕榈酸酯分子1个、甘油三油酸酯分子5个、硬脂酸亚麻酸甘油三酯分子1个。

5种甘油三酯模型经过结构优化和退火处理后如图1所示。

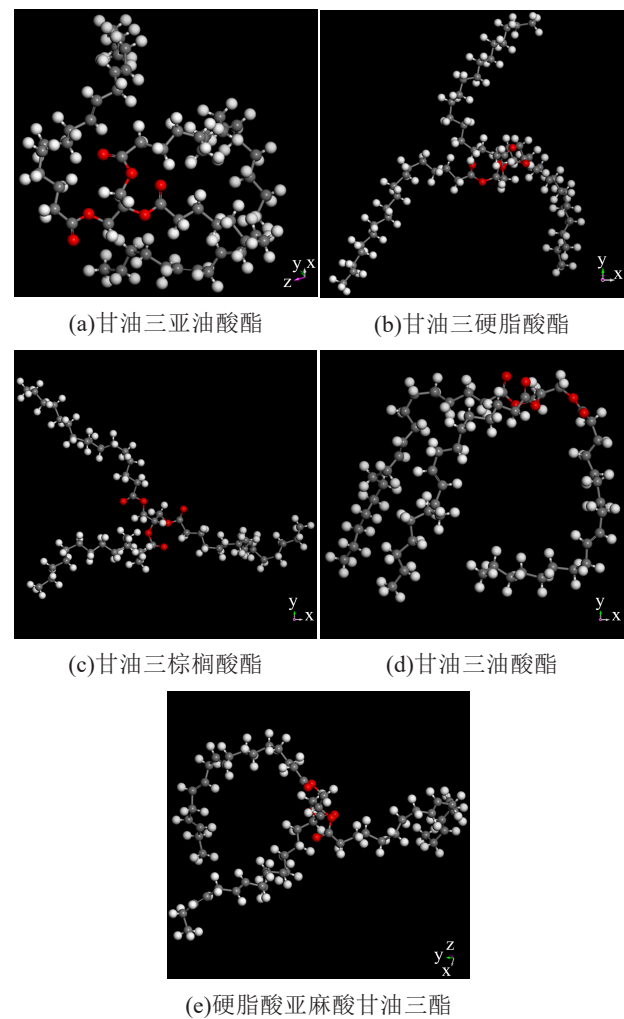


图1 甘油三酯模型

Fig.1 Triglyceride models

### 1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 仿真模型构建

建立 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的(012)晶面,并对其进行表面优化,增大表面积,分别建立(3×3)、(4×4)、(5×5)、(6×6)、(7×7)的超晶格表面模型,增大后的表面(3×3)如图

2所示,之后将其周期性从2D改为3D。

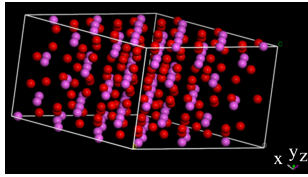


图2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超晶胞模型

Fig.2 Supercell model of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1.3 复合模型的构建

用MS中的Amorphous Cell模块对植物油单胞进行建模,构建5组植物油无定型模型。所有模型密度均为0.9 g/cm<sup>3</sup>。能量最小化后用分层建模工具将植物油无定型单胞加到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面上。在Layer1中选择优化后的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面,在Layer2中选择构造好的植物油无定型单胞。由于周期边界条件,无定型单胞看起来出现在表面的两侧,因此,植物油层上加入比较大的真空层,这样聚合物就好像只出现在表面层的一边。选择Layer Details标签部分,将Layer2的真空层加到30.0。图3为(7×7)超晶格Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与植物油层结构的模型,其他晶格尺寸的模型与图3基本相同。

### 1.4 模拟细节

在分子动力学模拟以及模型优化时,选用COMPASS力场,该力场适用于处理由有机和无机分子构成的体系。为了得到能量较低的模型,首先对5个模型进行结构优化(Geometry optimization)和退火处理(Anneal),结构优化采用Smart方法,退火过程设置5个退火循环,得到能量较低的稳定状态。根据变压器内正常运行温度及可能出现的局部升温,温度范围设定为70~150℃,相邻目标温度

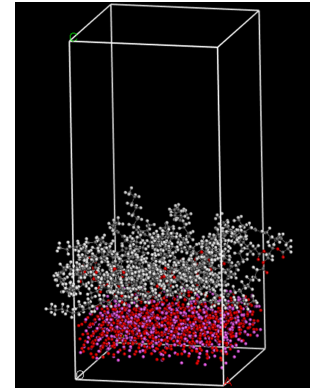


图3 (7×7)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/植物油层结构模型

Fig.3 The layer structure model of (7×7)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vegetable oil

间隔20℃。分子动力学模拟采用NVT正则系综,时间为50 ps,积分步长为1 fs,动力学信息收集间隔为500 fs。

### 1.5 结果分析

#### 1.5.1 体系的能量组成

体系的能量由约束作用能、非键相互作用能和成键相互作用能3部分组成,其中非键相互作用能起主导作用,包括静电能、氢键能以及范德华力作用能<sup>[17]</sup>。可以使用式(1)计算Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与植物油分子之间的相互作用能。

$$E_1 = E_t - (E_s + E_p) \quad (1)$$

式(1)中: $E_t$ 是植物油表面与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面相互作用能; $E_t$ 是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面和植物油表面体系的总能量; $E_s$ 是去掉植物油后Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的能量; $E_p$ 是去掉Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后植物油表面的能量。表2和表3分别为超晶格(3×3)和(7×7)的植物油与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的体系能量组成,其他组的能量变化规律与这两组趋势相同。

表2 (3×3)超晶格的体系能量

Tab.2 System energy of (3×3) superlattice

(单位:kcal/mol)

温度/℃	$E_t$	$E_s$	$E_p$	$E_1$	$E_v$	$E_e$
70	-216 802.612	-215 334.909	338.161	-1 805.864	-195 223.624	-22 226.450
90	-216 655.563	-215 299.080	411.698	-1 768.181	-195 205.359	-22 218.595
110	-216 933.183	-215424.063	716.134	-2 225.254	-195 359.580	-22 607.184
130	-216 736.388	-215242.044	548.324	-2 042.668	-195 130.702	-22 557.138
150	-216 537.213	-215228.487	510.654	-1 819.380	-195 189.628	-22 119.162

表2~3中, $E_v$ 和 $E_e$ 分别为范德华力作用能和静电能,可以看出范德华力和静电斥力是植物油分子与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间主要的相互作用力,其中范德华作用能

( $E_v$ )的占比接近90%,使高分子与纳米粒子能较好地结合在一起。超晶格尺寸不变时,随着温度的升高,体系整体的能量和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的能量比较稳定,

波动较小,而植物油表面的能量波动相对较大,而且随着温度升高呈先上升后下降的趋势,进而导致

植物油表面与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面相互作用能在负方向上随着温度的升高先上升后下降。

表3 (7×7)超晶格的体系能量

Tab.3 System energy of (7×7) superlattice

(单位:kcal/mol)

温度/°C	$E_t$	$E_s$	$E_p$	$E_l$	$E_v$	$E_c$
70	-1 161 992.769	-1 159 531.410	563.210	-3 024.568	-1 020 162.048	-142 714.285
90	-1 161 995.849	-1 159 636.213	700.547	-3 060.183	-1 021 343.002	-142 646.888
110	-1 161 912.337	-1 159 660.312	998.654	-3 250.678	-1 020 326.814	-142 576.708
130	-1 161 731.823	-1 159 545.661	802.315	-2 988.477	-1 020 051.652	-142 669.067
150	-1 161 690.080	-1 159 448.435	734.841	-2 976.486	-1 019 267.195	-142 131.972

1.5.2 体系的结合能

材料的稳定性受金属氧化物表面与聚合物表面结合能的影响很大<sup>[18]</sup>,结合能越大,材料的稳定性越好,而结合能  $E_b$  被定义为相互作用能的负值<sup>[19]</sup>,如式(2)所示。

$$E_b = -E_l \tag{2}$$

不同体系在同一温度下的结合能如图4所示。

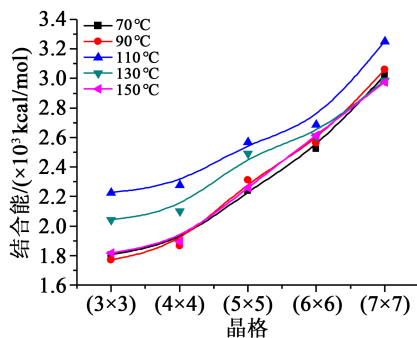


图4 不同超晶格在同一温度下的结合能

Fig.4 The combined energy of different superlattices at the same temperature

用 MATLAB 对同一温度下的结合能与晶格尺寸进行函数关系拟合,结果如式(3)~(7)所示。

$$y_1 = \exp(7.0607 + 0.1320x) \tag{3}$$

$$y_2 = \exp(7.0188 + 0.1414x) \tag{4}$$

$$y_3 = \exp(7.3936 + 0.0923x) \tag{5}$$

$$y_4 = \exp(7.3036 + 0.0978x) \tag{6}$$

$$y_5 = \exp(7.0755 + 0.1307x) \tag{7}$$

为了更准确地分析温度对结合能的影响,对式(3)~(7)进行处理,得到式(8)~(9)。

$$y = \exp(T(t) + 0.1184x) \tag{8}$$

$$T(t) = -0.0002t^2 + 0.0441t + 4.953 \tag{9}$$

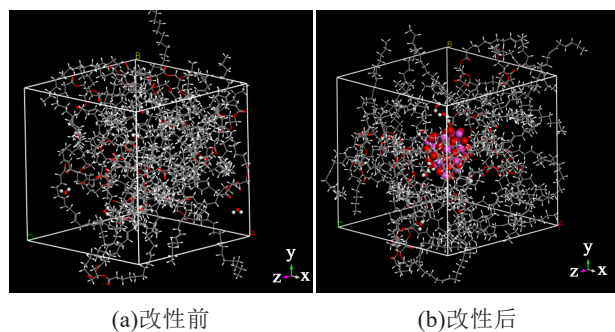
式(8)~(9)中: $x$ 为超晶格的尺寸; $t$ 为温度; $T(t)$ 为温度 $t$ 对结合能的影响。从式(8)~(9)和图4可以看出,温度为110°C时对结合能的贡献最大。随着晶格尺寸的增加,原子数量增多,体系的总能量负向增长,其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的能量对体系的能量贡献最大。同时,随着晶格尺寸的增加,植物油分子与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的接触面积变大,界面间的相互作用能随着晶格面积负增长,结合能正向增长,体系之间的相互作用逐渐增强,说明接触面积越大体系越稳定。由此从微观层面证明了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易于掺杂到植物油中,且选用比表面积较大的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子制得的改性油稳定性更好。同一尺寸的晶格在70~150°C,体系的结合能呈先增大后减小的趋势,其中在110°C时结合能最大。

2 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性植物油的分子模拟

2.1 模型搭建与模拟细节

使用 Material Studio 中的 Packing 任务进行模型搭建,考虑到绝缘油中水分的存在,模型中加入了质量分数为1%的水分子,所有模型密度均设为 0.9 g/cm<sup>3</sup>,所建模型如图5所示。模型中线型模型代表的是植物油分子,水分子和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用球棍模型表示。

模型构建完成后,同样要对模型进行结构优化和退火处理,以确保模型处于能量最低的稳定状态,之后进行动力学模拟。采用 NVT 正则系综,温度设定为 70°C,模拟时间为 250 ps,力场选择 COMPASS,积分步长为 1 fs,每隔 500 fs 收集一次动力学信息。



(a)改性前 (b)改性后

图5 植物油模型

Fig.5 Vegetable oil models

## 2.2 结果分析

### 2.2.1 氢键

聚合物分子间形成氢键时,聚合物的熔点和沸点会显著提升,聚合物的热稳定性会提高。与电负性较大的原子成键的氢原子,与邻近的电负性较大的原子之间产生的一种较强的非键作用称为氢键,其本质是强极性键上的氢核与电负性大、含孤电子对的原子之间的静电吸引<sup>[20]</sup>。一般认为氢键的键能比化学键小得多,与范德华力作用能接近。

目前氢键的定义准则分为能量准则和图形准则<sup>[21]</sup>,能量准则认为分子之间的相互作用能超过某定值时,即认为分子之间存在氢键。而图形准则认为,除了满足能量要求,两个分子之间还要满足一定的几何规律。相对于能量准则,图形准则的定义更为科学,因此本研究使用文献[22]中的图形准则定义氢键。

按照图形准则定义的氢键如图6所示,其中A为氢键受体,H为氢原子,D为氢键给体,连接H与D之间的是共价键。当受体与氢原子之间的距离  $r_{\text{AH}}$  小于  $3\text{\AA}$ ,并且受体、氢原子、给体之间的夹角  $\theta$  大于  $90^\circ$  时,便认为形成了氢键<sup>[22]</sup>。

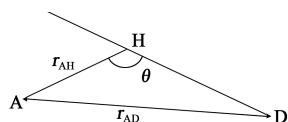


图6 图形准则定义的氢键

Fig.6 Hydrogen bond defined by geometric rules

表4统计了两个模型在模拟温度下氢键的数量与平均键长。从表4可以看出,改性油模型中的氢键数量多于未改性油模型,改性油模型中氢键的平均键长小于未改性模型。

径向分布函数(RDF)可以用来分析植物油分子

表4 未改性和改性模型中氢键数量与键长

Tab.4 Number and length of hydrogen bonds in the unmodified and modified models

模型	氢键数量	平均键长/ $\text{\AA}$
未改性植物油	126	2.356 339 25
改性植物油	205	2.282 402 36

之间氢键的变化情况,其物理意义是距离一个分子  $r$  处出现另一个分子的概率,公式表示为式(10)。

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho^2(r) \quad (10)$$

式(10)中: $r$ 是一个分子距离原点分子的距离; $\rho$ 是局部密度。

根据氢键的平均键长,本研究观察了  $0.20\sim 0.26\text{ nm}$  的径向分布函数,结果如图7所示。从图7可以看出,两个模型油分子的RDF变化趋势基本相同,均在  $0.217\sim 0.253\text{ nm}$  处出现了尖峰,证实了油分子中存在大量氢键。而改性油模型的RDF峰值比未改性油模型的RDF峰值大,也证明了改性油模型中的氢键数量多于未改性油模型。图8展示了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  周围氢键的情况,其中氢键用蓝色虚线表示。可以看到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的O会分别与油分子中的H形成氢键,导致改性油模型中氢键数量增多,而且改性油模型中氢键键长更小,键能更大,所以经过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子改性的植物油模型中的相互作用得以加强,有利于提高热稳定性。

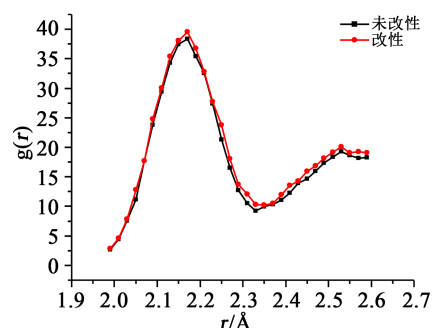
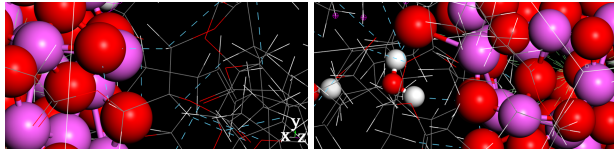


图7 未改性和改性模型中油分子的RDF

Fig.7 RDF of oil molecules in the unmodified and modified models

### 2.2.2 水分子的均方位移

水分的存在会加速绝缘老化、降低介电性能、增大介质损耗,导致绝缘寿命缩短,因此有必要研究纳米粒子改性对植物油中水分子运动的影响规律。水分子的运动状态可以由均方位移(mean



(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与油分子之间的氢键 (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与水分子之间的氢键

图8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 周围氢键的分布情况

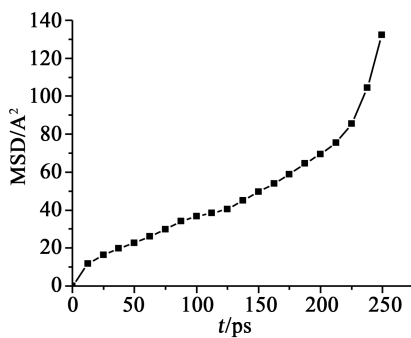
Fig.8 Distribution of hydrogen bonds around Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

square displacement, MSD) 表示, 其描述了  $t$  时刻所有粒子与各自初始点距离的平均值, 公式如式(11)所示。

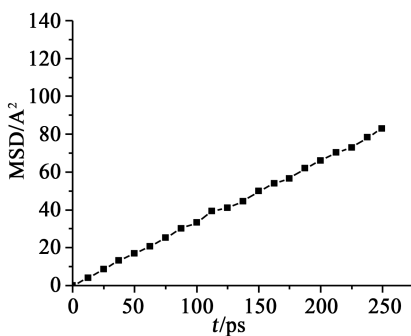
$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (11)$$

式(11)中,  $r(t)$  和  $r(0)$  分别为  $t$  时刻和初始时刻粒子的位移坐标, 其中“ $\langle \rangle$ ”表示对组内所有原子进行平均计算。

两组油模型中水分子的MSD曲线见图9。



(a) 未改性油模型



(b) 改性油模型

图9 水分子的MSD曲线

Fig.9 MSD curves of water molecules

用 Matlab 将 MSD 对时间的曲线线性拟合成  $y = ax + b$  的形式, 记下斜率  $a$ 。水分子的扩散系数 ( $D$ ) 如式(12)所示。

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \quad (12)$$

式(12)中:  $N$  是系统中扩散原子的数目;  $r_i(t)$  和  $r_o(t)$

分别表示第  $i$  个原子在  $t$  时刻与初始时刻的位置向量。式中的微分近似用 MSD 对时间微分的比率来代替, 即曲线的斜率  $a$ 。因为 MSD 的值已经对扩散原子数  $N$  做了平均, 所以式(12)可以简化为式(13)。

$$D = \frac{a}{6} \quad (13)$$

根据式(3)计算得到未改性油模型中水分子的扩散系数  $D_1$  为 0.065, 改性油模型中水分子的扩散系数  $D_2$  为 0.055, 说明加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒可以延缓水分子的扩散速度。这是因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的氧原子会形成羟基, 周围的水分子会通过氢键与表面羟基结合, 从而对水分子有一定的束缚作用, 减弱了水分子的运动。

### 3 试验验证

#### 3.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性植物油的制备与稳定性分析

采用两步法制备纳米改性绝缘油, 选用 FR3 植物油为试验用油, 纳米粒子选用粒径为 20 nm  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 表面采用亲油处理。将纯油与纳米粒子放入超声分散仪中分散 60 min, 得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量浓度分别为 0.02、0.04、0.06 g/L 的样油。制得的改性油静置 10 d 后未出现团聚或沉淀的现象。

为进一步验证改性植物油的稳定性, 测量了改性植物油的透射系数, 透射系数是指透射光通量与入射光通量之比。选择浓度为 0.04 g/L 的改性油放入比色管中, 用一束激光沿着水平方向径直穿过改性油, 利用光功率测量仪分别测量透射光强度和入射光强度, 比值即为透射系数。首先以高度为变量, 测量不同高度下的透射系数变化情况, 从比色管底端开始每隔 5 cm 测量一个值; 之后以时间为变量, 测量改性油的透射系数随着时间的变化情况, 在 72 h 之内, 每 6 h 测量一次 10 cm 处改性油的透射系数。测量发现改性植物油在不同高度下的透射系数基本一致, 同一高度不同时刻的透射系数也基本上不变。透射系数变化越小, 粒子沉降越少, 表明制得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米改性油稳定性良好。

#### 3.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性植物油的热老化试验

将试验样品在 130℃ 下进行 36 d 的加速热老化, 每 6 d 取一组样品测量其在工频下的介质损耗因数, 得到不同浓度改性绝缘油介质损耗因数随老化时间的变化关系如图 10 所示。

从图 10 可以看出, 改性植物油的介质损耗因数相较于纯油更小。在加速热老化初期 (0~12 d), 纯油的介质损耗因数增长速度明显快于纳米改性植

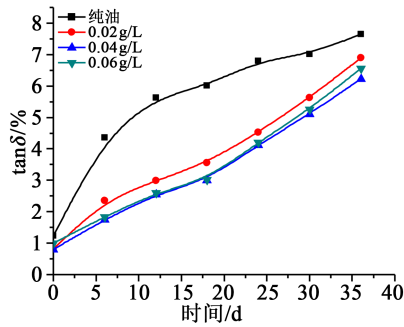


图 10 不同浓度改性油介质损耗因数随热老化时间的变化

Fig.10 Dielectric loss factor of the modified oil with different concentration change with heat ageing time

物油, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子本身并不具有抗老化的能力, 这是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在热老化的过程中对水分子的束缚作用, 降低了脂分子的水解作用, 从而提高了植物油的抗老化作用。后期改性油的介质损耗因数增速相对纯油的介质损耗因数增速较大, 是因为随着时间的推移, 改性油中水分扩散的程度逐渐达到纯油老化前期的程度, 但整体上改性油的介质损耗因数还是小于纯油, 同时发现 3 种浓度的改性油中纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度为 0.04 g/L 时抗老化效果最好。

#### 4 结 论

通过分子模拟的方法进行了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对植物绝缘油的改性研究, 并用试验加以验证, 具体结论如下:

(1) 植物油分子与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面间的相互作用能随着晶格面积的增加负向增长, 而结合能正向增长, 导致体系的稳定性越来越好。同时计算得到了结合能与温度和晶格尺寸之间的关系式, 为计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面与植物油分子之间的结合能提供了一条便捷的途径。

(2) 改性植物油和水分子中的 H 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的 O 形成了氢键, 氢键数量增加, 且氢键的平均键长更小, 键能更大。因此经过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子改性的植物油模型热稳定性得到提高。

(3) 改性植物油模型中水分子的扩散系数小于未改性植物油模型, 热老化过程中改性油的介质损耗因数小于纯油, 表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以延缓水分的扩散速度, 提高植物油的绝缘性能, 延长植物油的使用寿命。

#### 参考文献:

[1] 张福州, 廖瑞金, 袁媛, 等. 低介电常数绝缘纸的制备及其击穿性

能[J]. 高电压技术, 2012, 38(3): 691-696.

- [2] 王梦云, 薛辰东. 1995—1999 年全国变压器类设备事故统计与分析[J]. 电力设备, 2001, 2(1): 11-19.
- [3] 王梦云. 2002—2003 年国家电网公司系统变压器类设备事故统计与分析(一)[J]. 电力设备, 2004, 5(10): 20-26.
- [4] SEGAL V, HJORTSBERG A, RABINOVICH A, et al. AC (60Hz) and impulse breakdown strength of a colloidal fluid based on transformer oil and magnetite nano particles[C]//Conference Record of the 1998 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. Arlington, USA: IEEE, 1998.
- [5] JIN H F, ANDRITSCH T, TSEKMES I A, et al. Properties of mineral oil based silica nanofluids[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(3): 1100-1108.
- [6] 陈牧天. 纳米粒子对劣化变压器油绝缘性能的影响[D]. 北京: 华北电力大学, 2013.
- [7] 马智超. 绝缘油基纳米流体性能的实验研究与热导建模[D]. 武汉: 湖北大学, 2012.
- [8] 钟宇翔. 纳米粒子对植物绝缘油的改性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.
- [9] 杜斌. 单分散四氧化三铁纳米植物绝缘油制备方法及介电与导热性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [10] 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.
- [11] 廖瑞金, 朱孟兆, 周欣, 等. 油纸复合介质中水分扩散行为的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4): 815-824.
- [12] 张松. 纳米  $\text{SiO}_2$  掺杂改性油浸纤维素绝缘纸的微观机制研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [13] 张召涛. 植物绝缘油中特征气体及油纸吸湿特性与纳米粒子分散稳定性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [14] 李晓虎, 李剑, 杜林. 一种转基因菜籽绝缘油的电气性能[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(15): 95-99.
- [15] 李剑, 姚舒瀚, 杜斌, 等. 植物绝缘油及其应用研究关键问题分析与展望[J]. 高电压技术, 2015, 41(2): 353-363.
- [16] 潘振, 朱孟兆, 叶文郁, 等. 植物油中水分对糠醛扩散作用影响的分子动力学模拟[J]. 绝缘材料, 2019, 52(11): 55-62.
- [17] 张松, 唐超, CHEN G, 等. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对变压器绝缘纸纤维素热稳定性的影响及其机理分析[J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(11): 1167-1179.
- [18] TONG H Y, SHI F G, ZHAO B, et al. Interfacial microstructure and reaction at the spin-coated fluorinated polyimide/Al interface: surface-enhanced X-ray diffraction and TEM studies[J]. Applied Physics A, 1997, 65(3): 287-290.
- [19] 石文艳, 王风云, 夏明珠, 等. 羧酸共聚物与方解石晶体相互作用的 MD 模拟[J]. 化学学报, 2006, 64(17): 1817-1823.
- [20] 邹平, 李剑, 孙才新, 等. 植物绝缘油中含水量对其绝缘性能的影响[J]. 高电压技术, 2011, 37(7): 1627-1633.
- [21] 陈聪, 李维仲. 甘油水溶液氢键特性的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 507-512.
- [22] 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.