

纳米掺杂交联聚乙烯复合材料的空间电荷特性研究

倪艳荣¹, 郭永亮¹, 李承斌¹, 高俊国²

- (1. 河南工学院 电缆工程学院, 河南省线缆结构与材料重点实验室, 河南 新乡 453000;
2. 哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室,
黑龙江省电介质工程重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:空间电荷累积容易引起交联聚乙烯绝缘内部电场畸变,从而导致绝缘老化甚至失效,而纳米掺杂或改性可以抑制空间电荷的累积,因此得到了广泛的关注。本文测量了二氧化硅和氧化镁纳米填料掺杂交联聚乙烯复合材料的空间电荷特性和电导特性,并结合带隙理论模型分析纳米填料的作用机制。结果表明:相比于二氧化硅掺杂的交联聚乙烯复合材料,氧化镁掺杂的交联聚乙烯复合材料具有较高的介电常数、较低的空间电荷积聚程度和较小的电导率。

关键词:交联聚乙烯; 纳米掺杂; 空间电荷; 电导率; 带隙理论

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.03.006

Study on space charge characteristics of nano-doped cross-linked polyethylene composites

NI Yanrong¹, GUO Yongliang¹, LI Chengbin¹, GAO Junguo²

- (1. Henan Key Laboratory of Wire and Cable Structures and Materials, School of Cable Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453000, China; 2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, College of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: The accumulation of space charge is easy to cause the internal electric field distortion of cross-linked polyethylene insulation, resulting in insulation ageing and even failure. Nano-doping or modification can inhibit the accumulation of space charge, so it has received widespread attention. In this paper, the space charge properties and electrical conductivity properties of cross-linked polyethylene composite doped by silica and magnesium oxide nano filler were measured, and the action mechanism of nanofillers was analyzed combined with the theoretical band gap model. The results show that the MgO-doped cross-linked polyethylene composites have higher dielectric constant, lower space charge accumulation, and smaller electrical conductivity compared to silica-doped cross-linked polyethylene composites.

Key words: cross-linked polyethylene; nano doping; space charge; electrical conductivity; band gap theory

0 引言

在直流电压作用下,交联聚乙烯(XLPE)绝缘材料通常因电介质极化和弛豫现象引起空间电荷的积聚。空间电荷通常是由于正、负极性载流子(电子)的注入和抽出过程不平衡形成的,因此,也可以称为绝缘内部的残余电荷。交联反应副产物容易在电场下解离,这也是交联聚乙烯材料内部空间电荷的重要来源^[1]。在同极性或异极性空间电荷的作用下,电场会发生畸变,从而使交联聚乙烯材

料发生老化^[2-4]。此外,外施直流电压的作用会使绝缘介质产生极化电流,当外施电场撤掉后绝缘介质会产生相应的去极化电流,极化电流和去极化电流之差称为电导(或泄漏)电流,它与电导率成正比。电导电流越大,绝缘层劣化的可能性越大^[5]。研究表明,空间电荷和电导电流的存在会导致交联聚乙烯材料发生老化,并会降低其击穿所需时间^[6]。因此,在高压直流电缆绝缘材料的设计和选型中不能忽略空间电荷的积累和电导电流效应。

纳米复合材料由于其电气强度高、介质损耗小、空间电荷积累少等优点,引起了研究者的关注。未改性的交联聚乙烯/二氧化硅纳米复合材料具有较高的电气强度和对空间电荷的抑制作用,因为纳

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11904081);河南省科技攻关项目(222102230062);河南省高等学校青年骨干教师培养项目(2019GGJS267);新乡市科技攻关项目(GG2020013)

米填料引入了深陷阱,能抑制载流子的传输^[11]。最近的研究结果表明,对SiO₂纳米填料进行表面改性能进一步减少空间电荷的积聚^[12-14]。相比于未表面改性的纳米复合材料,表面改性处理可以提高纳米填料的长宽比,增大相互作用区,提高填料分散性,然而如何选择合适的纳米填料,以及如何对填料进行改性以获得最佳性能仍有待进一步研究。目前表面改性交联聚乙烯纳米复合材料的研究较为有限^[12],主要集中在未表面改性的纳米复合材料方面^[15-17],因此有必要开展表面改性后的纳米填料掺杂复合材料的电导和空间电荷特性研究。

本研究以二氧化硅和氧化镁两种纳米填料掺杂的XLPE复合材料为研究对象,采用电声脉冲法测量试样的空间电荷分布特性,并采用极化去极化电流方法研究试样的电导特性,最后根据带隙理论模型解释纳米填料对空间电荷抑制效应的机制,分析介电常数对空间电荷抑制效应的影响。

1 试验

1.1 样品制备

实验采用的低密度聚乙烯(LDPE)颗粒密度为0.922 g/cm³,熔点为120℃。研究表明,二氧化硅、氧化镁等金属氧化物纳米填料能够减少交联聚乙烯中的空间电荷积累,因此本文采用二氧化硅和氧化镁作为改性处理和后续研究的对象。实验采用的经辛基硅烷(OS)表面改性的二氧化硅纳米填料直径为7~14 nm,氧化镁纳米填料(未改性)的直径约为30 nm。

由于选择的氧化镁纳米填料未进行表面改性,需要对其进行表面改性处理,处理步骤如下:首先,将10 g氧化镁纳米填料在373 K下真空干燥24 h;然后通过超声波将其分散在100 mL甲苯中1 h;再将偶联剂APTES/甲苯的混合物(5 mL/50 mL)添加到纳米填料中,在373 K的油浴中加热并搅拌24 h;最后,通过离心处理收集纳米填料,用甲苯清洗以去除多余的偶联剂,并在333 K下真空干燥24 h^[18]。

XLPE纳米复合材料的制备方法如下:将二氧化硅和氧化镁两种纳米填料在60℃的烘箱中干燥24 h,然后将LDPE和纳米填料在双辊铣床中在110℃下混合处理10 min,再添加交联剂过氧化二异丙苯(DCP)继续混合处理10 min,接着在180℃、5~7 MPa的压力下热压30 min,使其均匀流动和充分交联。通过以上步骤获得了175~325 μm厚度的样品。

1.2 空间电荷和电导电流测量

采用电声脉冲法(PEA)测量空间电荷分布^[19]。在PEA系统中,接地电极接收到的电压信号与空间电荷密度成正比。测量所用的内电极和外电极的面积分别为750 cm²和850 cm²,在每个样品上粘贴50 μm厚的薄铝箔作为电极。测量时,施加20 kV/mm电场使样品充分极化1 h,然后关闭电源并短接样品1 h后进行空间电荷测量。

电导电流的测量采用Keithley 6517A静电计来完成,通过三电极装置^[20]测量极化和去极化电流,其电极外径和内径分别为10 cm和6.5 cm,测量时遵循与空间电荷测量相同的电场(20 kV/mm)、程序和时间(极化和去极化时间各为1 h)。

根据J L AUGER等^[21]的建议,使用PEA系统测得XLPE绝缘的空间电荷阈值场强为15 kV/mm。因此,高于该阈值的任何场强都被认为适合空间电荷测量。本文选取的测试场强为20 kV/mm,试验采用的直流电源输出电压最高为7 kV,因此对于325 μm最大厚度的样品而言,外施电压6.5 kV即可满足要求。开展的空间电荷测量和电导电流测试均在室温下进行。

1.3 特征参数选取

从空间电荷和电导电流测量中提取以下参数用于解释空间电荷累积和电导电流的机制:

(1) 平均空间电荷密度

平均空间电荷密度由空间电荷分布计算得出,如式(1)所示。

$$q(t) = \frac{1}{L} \int_0^L |q_p(x,t)| dx \quad (1)$$

式(1)中: $q(t)$ 代表 t 时刻的平均空间电荷密度; 0 、 L 代表电极的位置; $q_p(x,t)$ 代表空间电荷密度函数。

(2) 视在电荷迁移率

视在电荷迁移率根据去极化时间内的平均空间电荷密度计算得出。由于该迁移率是对空间电荷移动速率的近似估计,因此称为视在电荷迁移率,可通过式(2)^[1,22]计算。

$$\mu = \frac{\varepsilon}{q(t)2} \frac{dq}{dt} \quad (2)$$

式(2)中: μ 是视在电荷迁移率; ε 是样品的介电常数。

(3) 电导电流和电导率

电导电流即前文提及的极化电流和去极化电流之差,电导率(σ)可通过式(3)^[23]使用电导电流计算得出。

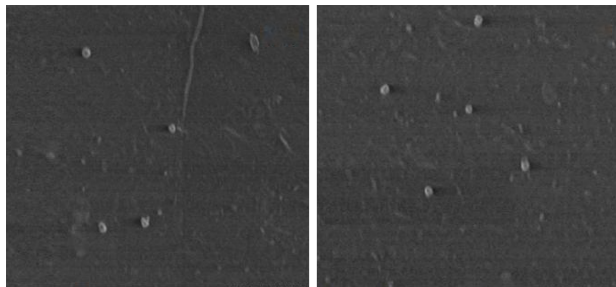
$$\sigma \cong \frac{\varepsilon_0}{C_0 V_0} (|i_p(t) - i_d(t)|) \quad (3)$$

式(3)中: ϵ_0 是真空介电常数; C_0 是测试对象的几何电容; V_0 是施加的电压; $i_p(t)$ 和 $i_d(t)$ 分别是 t 时刻的极化和去极化电流。

2 结果与分析

2.1 试样的初步观测

纳米填料的良好分散是实现纳米复合材料最佳性能的基础,本研究采用 Supera 55 蔡司扫描电子显微镜(SEM)观察纳米填料的分散情况,该扫描电镜与 OXFORD PENTA FEM 系统相连接,可用于图像采集和能量色散X射线(EDX)分析。图1为两种纳米复合材料的SEM特征,其中图1(a)为经过辛基硅烷(OS)表面改性 SiO_2 掺杂的XLPE纳米复合材料(XLPE-OS- SiO_2),掺杂质量分数为2%,图1(b)为经偶联剂APTES表面改性MgO掺杂的XLPE纳米复合材料(XLPE-APES-MgO),掺杂质量分数为3%。从图1中可以清晰地观察到纳米填料的分布,它们均匀地分散在LDPE基体中。进一步可以发现二氧化硅和氧化镁纳米填料主要分布在20~60 nm的尺寸范围内,在纳米尺度上具有较好的分散性,基本上满足了试验要求。



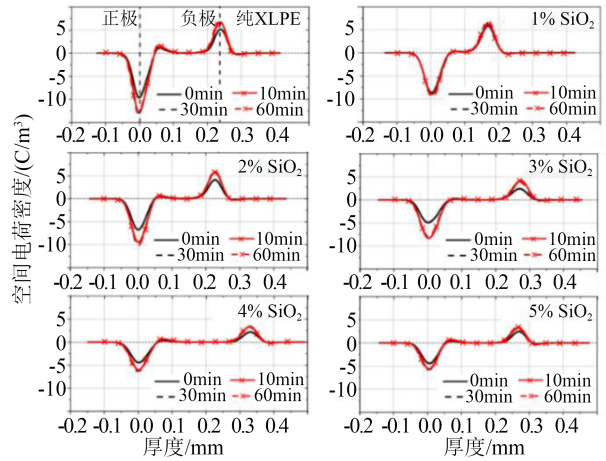
(a)XLPE-OS- SiO_2 2% (b)XLPE-APTES-MgO 3%

图1 纳米复合材料的SEM特征

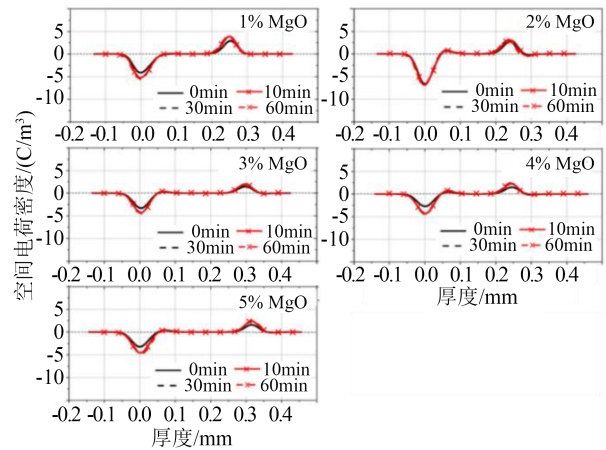
Fig.1 SEM characteristics of the nanocomposites

2.2 空间电荷特征

对PEA测得的电压信号进行校准和去卷积后获得试样的空间电荷分布。同质和异质电荷分别表示与相邻电极的极性相同和相反。本文在极化和去极化过程中,分别进行1 h的空间电荷测量,测量间隔为1 min。图2给出了0、10、30、60 min时试样的空间电荷分布。由图2(a)可知,纯XLPE在正极附近有显著的异质电荷积累。异质电荷的形成会增强绝缘内部的电场。电场的不均匀分布会导致绝缘过早老化,从而缩短绝缘使用寿命,这种情况最终会对整个电力系统的供电可靠性构成威胁。因此,必须减少或消除异质电荷的形成,以保持绝缘内部电场的均匀性。有文献报道称,交联过程中



(a)XLPE-OS- SiO_2 纳米复合材料



(b)XLPE-APTES-MgO 纳米复合材料

图2 纳米复合材料的空间电荷分布特性

Fig.2 Space charge distribution characteristics of the nanocomposites

生成的副产物苯乙酮会形成异质电荷,即交联剂过氧化二异丙苯(DCP)的分解会产生副产物,如苯乙酮、 α -甲基苯乙烯和异丙醇,从而形成空间电荷。其中,苯乙酮主要导致异质电荷的累积^[4]。需要指出的是,本文制备的样品厚度范围为175~325 μm ,由于纳米复合材料之间的厚度变化较小,且试验中施加的电场较小(20 kV/mm),因此可能不会显著影响空间电荷分布。文献[24-26]的研究结果表明, μm 范围的样品厚度可能不会影响LDPE纳米复合材料在室温下的空间电荷分布和击穿时间。

从图2(a)和(b)可以清楚地看出,与纯交联聚乙烯相比,所有纳米复合材料的空间电荷积累(尤其是异质电荷)都较少。纯交联聚乙烯的空间电荷密度在正极处的峰值约为 -12.5 C/m^3 ,在负极处的峰值为 7 C/m^3 。 SiO_2 质量分数为5%的XLPE-OS- SiO_2 纳米复合材料空间电荷密度在正极处的峰值约为 -5 C/m^3 ,在负极处的峰值约为 3.5 C/m^3 。另外,可

以计算出空间电荷积聚程度减少的百分比(相比于纯 XLPE 的空间电荷峰值): SiO_2 质量分数分别为 1%、2%、3%、4% 和 5% 的 XLPE-OS- SiO_2 纳米复合材料在负极和正极附近的平均空间电荷减少比例分别为: 负极(6.67%、20%、46.7%、50.6% 和 66.7%)、正极(28%、18.4%、32%、48% 和 20%)。同样地, MgO 质量分数为 1%、2%、3%、4% 和 5% 的 XLPE-APTES- MgO 纳米复合材料在负极和正极附近的平均空间电荷减少比例分别为: 负极(53.3%、57.3%、46.7%、33.3% 和 30.6%)、正极(56%、40%、44%、62.4% 和 61.6%)。上述百分比使用 60 min 时的空间电荷分布曲线来计算。综上可知, 与 XLPE-OS- SiO_2 纳米复合材料相比, 较低掺杂比例的 XLPE-APTES- MgO 纳米复合材料在抑制空间电荷方面表现出更好的性能。

通常认为, 纳米填料的加入会产生更深的陷阱, 从而限制空间电荷的移动。对于纯 XLPE 材料而言, 较浅的陷阱深度(即较低的结合能)有助于空间电荷在绝缘层内的轻松移动, 因此, 纯 XLPE 材料内部的平均空间电荷高于纳米复合材料。在纳米复合材料中, 纳米填料改变了聚合物基体内部的陷阱分布, 陷阱深度高于纯 XLPE 材料(即更高的结合能)。由于纳米填料具有较高的结合能, 引入的深陷阱限制了空间电荷的运动。此外, 纳米填料的存在还促进了载流子的复合, 有助于减少负极和正极附近的平均空间电荷积累。空间电荷分布也可以用平均空间电荷密度表示, 由公式(1)计算的平均空间电荷密度如图 3 所示。如前所述, 极化和去极化过程各进行 1 h, 因此, 在一个完整的极化和去极化周期内可以得到 60 个数据点。由于极化过程的空间电荷密度包含电极极板上的电荷, 这可能不会揭示载流子复合、入陷等重要现象, 因此以去极化过程的空间电荷密度为主要研究对象^[22]。

由图 3 可知, 除极化过程中 SiO_2 质量分数为 1% 的 XLPE-OS- SiO_2 和去极化过程中 MgO 质量分数为 2% 的 XLPE-APTES- MgO 以外, 其余纳米复合材料在极化和去极化期间的平均空间电荷密度均远低于纯 XLPE 材料。纯 XLPE 材料在极化过程中的平均空间电荷密度为 $3.8 \sim 3.9 \text{ C/m}^3$ 。在极化过程中, SiO_2 质量分数为 5% 的 XLPE-OS- SiO_2 纳米复合材料中平均空间电荷密度最小, 其值为 $1.6 \sim 1.7 \text{ C/m}^3$, 如图 3(a) 所示。类似地, 在极化过程中, MgO 质量分数为 3% 的 XLPE-APTES- MgO 纳米复合材料中平均空间电荷密度最小, 其值为 $0.7 \sim 0.8 \text{ C/m}^3$, 如图 3(c) 所示。在所有纳米复合材料和纯 XLPE 材料的去极化过程中, MgO 质量分数为 3% 的 XLPE-APTES-

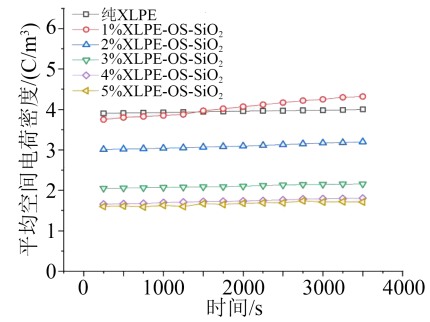
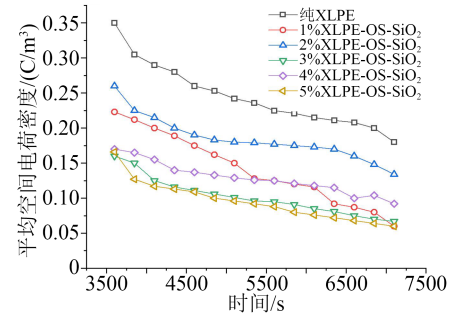
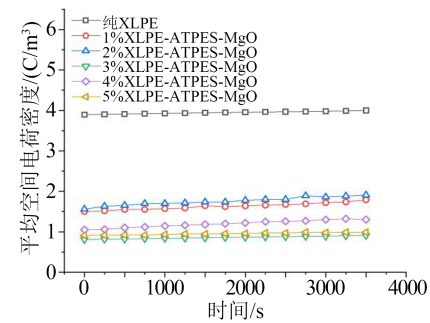
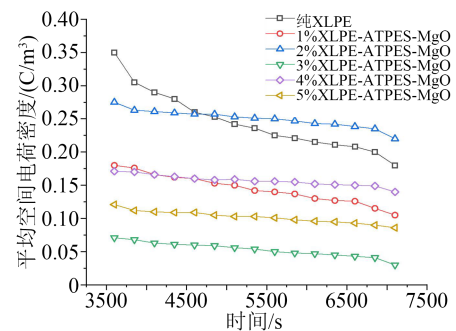
(a) XLPE-OS- SiO_2 极化过程(b) XLPE-OS- SiO_2 去极化过程(c) XLPE-APTES- MgO 极化过程(d) XLPE-APTES- MgO 去极化过程

图 3 纳米复合材料的平均空间电荷密度

Fig.3 The average space charge density of the nanocomposites

MgO 纳米复合材料平均空间电荷密度最小。

总之, 对于 XLPE-OS- SiO_2 纳米复合材料而言, SiO_2 质量分数为 5% 的样品空间电荷积聚程度最小, 相比于纯 XLPE 样品, 其平均空间电荷密度减少了约 57.8%。对于 XLPE-APTES- MgO 纳米复合材料而言, MgO 质量分数为 3% 的样品空间电荷积聚

程度最小,相比于纯XLPE样品,其平均空间电荷密度减少了约81.5%。显然,XLPE-APTES-MgO纳米复合材料比XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料表现出更好的性能。

所以由图3可以判断,纳米填料的加入减少了电极上的空间电荷积累。这是由于SiO₂和MgO纳米填料的加入形成了深陷阱,使得电荷载流子运动受到限制。然而,部分结果中的平均空间电荷密度仍需要进一步讨论分析。例如,如图3(b)所示,SiO₂质量分数为1%的纳米复合材料平均空间电荷密度一开始较高,随着去极化时间的推移,其平均空间电荷密度迅速下降,甚至低于SiO₂质量分数为5%的纳米复合材料的平均空间电荷密度值,这可能是其中的载流子复合速度更快导致的。

图4给出了XLPE-OS-SiO₂和XLPE-APTES-MgO纳米复合材料的视在电荷迁移率。

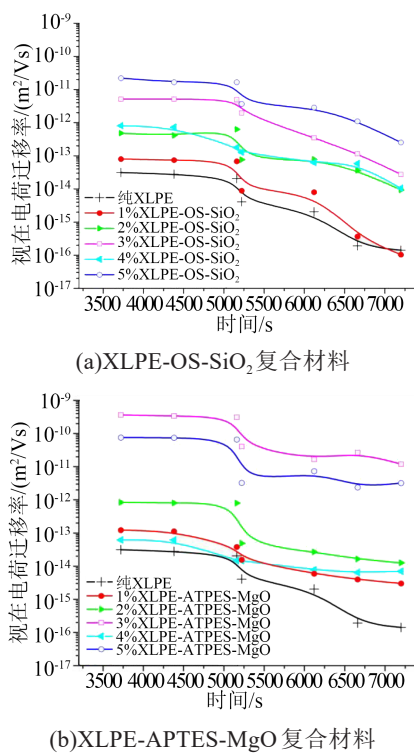


图4 纳米复合材料的视在电荷迁移率
Fig.4 Apparent charge mobility of the nanocomposites

由图4可知,SiO₂质量分数为5%的XLPE-OS-SiO₂和MgO质量分数为3%的XLPE-APTES-MgO纳米复合材料具有最高的视在电荷迁移率,说明它们内部空间电荷累积最少,平均电荷密度最低。在去极化过程中,XLPE-APTES-MgO纳米复合材料相对于XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料而言,其到达稳态平均空间电荷密度所需要的时间更短,也就是说MgO纳米填料比SiO₂纳米填料能提供更深的陷

阱,使得载流子的复合和捕获变得更加容易,限制电荷载流子的进一步运动。据文献[11-14]报道,纳米填料包合物导致样品内部引入更深的陷阱和高迁移率电荷,与本文的研究结果一致。

2.3 电导电流特征分析

对于XLPE等聚合物绝缘材料而言,添加纳米填料会降低复合材料的电导电流,这是因为引入了纳米填料,它比捕获电荷载流子的聚合物基质产生了更深的陷阱,阻碍了电荷的运动,最终减小了外回路中的电导电流。公式(3)表明电导率的数值取决于极化和去极化电流的测量值。图5给出了XLPE-OS-SiO₂和XLPE-APTES-MgO纳米复合材料的电导电流。由图5可知,纯XLPE材料中的电导电流为10⁻⁶~10⁻⁷ A。1%质量分数的纳米掺杂并未使XLPE复合材料的电导电流减小,而填料质量分数为2%~5%的纳米复合材料中电导电流远低于纯XLPE材料,其中SiO₂质量分数为5%的XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料电导电流最小,约为10⁻⁸~10⁻¹¹ A,相比之下,MgO质量分数为3%的XLPE-APTES-MgO纳米复合材料的电导电流更小,约为10⁻¹⁰~10⁻¹³ A。在纳米复合材料的电导率计算结果中也可以观察到相似的规律,如图6所示。由图6可知,在XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料中,质量分数为5%的样品电导率最小,其值为10⁻¹¹~10⁻¹² S/m。在XLPE-

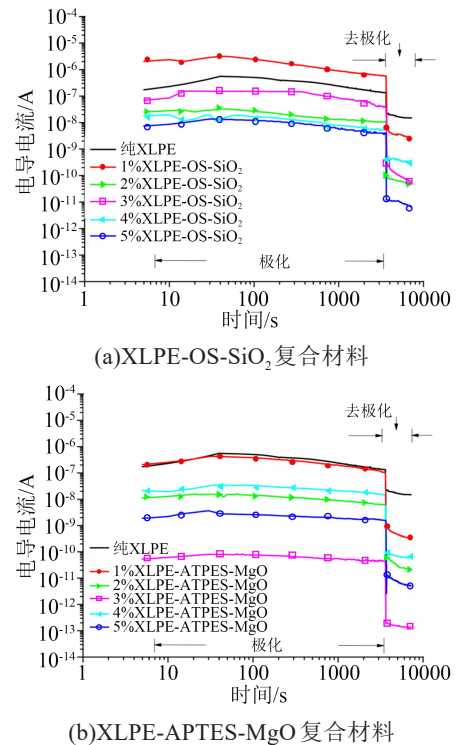
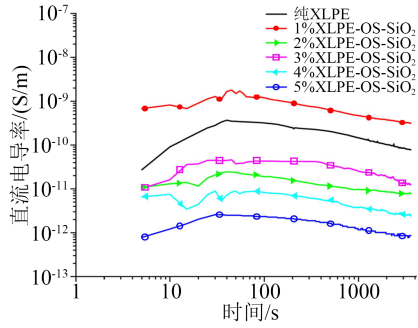
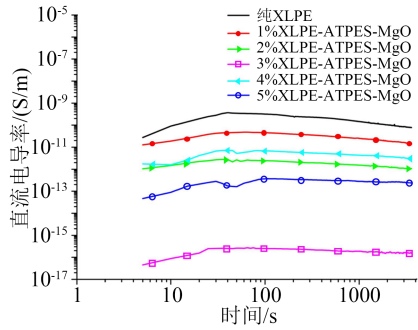


图5 纳米复合材料的电导电流
Fig.5 Conductivity current of the nanocomposites



(a)XLPE-OS-SiO₂ 复合材料



(b)XLPE-APTES-MgO 复合材料

图6 纳米复合材料的电导率测量结果

Fig.6 Conductivity measurement results of the nanocomposites

APTES-MgO 纳米复合材料中,质量分数为3%的样品电导率最小,其值为 $10^{-15} \sim 10^{-17}$ S/m。而纯 XLPE 样品的电导率约为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ S/m。

3 纳米掺杂 XLPE 的改性机制

纳米掺杂 XLPE 的空间电荷及陷阱特性可以用带隙理论模型来解释。带隙能量的大小可以利用紫外吸收光谱法确定,如式(4)所示。

$$E = \frac{hC}{\lambda} \quad (4)$$

式(4)中: E 是带隙能量(eV); h 是普朗克常数(6.626×10^{-34} J·s); C 是光速(3×10^8 m/s); λ 是紫外吸收光谱中的截止波长(nm)。

图7给出了SiO₂质量分数为1%的XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料的紫外光谱,由此可以计算带隙能量。截止波长是观察到吸光度完全截止时的波长,即吸光度开始达到最小恒定值时的阈值。一般来说,它是曲线(吸光度与波长)上吸光度接近零的点。从图7可以发现,SiO₂质量分数为1%的XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料紫外吸收光谱曲线在332.49 nm处观察到明显的吸光度截止现象。采用相同的方法测量了各个质量分数的样品吸光度曲线并计算了带隙能量的大小,结果如表1所示。

由表1可知,与XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料相

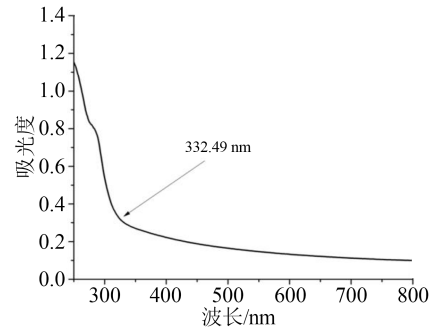


图7 SiO₂质量分数为1%XLPE-OS-SiO₂复合材料的紫外吸收光谱

Fig.7 UV absorption spectrum of XLPE-OS-SiO₂ composite with 1% mass fraction of SiO₂

表1 根据紫外吸收光谱得到的带隙能量

Tab.1 Band gap energies obtained from UV absorption spectra

纳米填料 的质量分数/%	XLPE-OS-SiO ₂ 的 带隙能量/eV	XLPE-APTES-MgO的 带隙能量/eV
1	3.62	2.64
2	3.76	2.70
3	3.85	2.33
4	3.98	2.31
5	3.96	2.45

比, XLPE-APTES-MgO 纳米复合材料的带隙能量更小。

采用 LCR 分析仪测量了经 OS 改性的 SiO₂ 和经 APTES 改性的 MgO 工频下的相对介电常数,其值分别为 4.1 和 10.3。表 2 为纳米复合材料的相对介电常数。由表 2 可知,与 XLPE-OS-SiO₂ 纳米复合材料相比, XLPE-APTES-MgO 纳米复合材料具有更高的相对介电常数。下面借助带隙理论模型讨论纳米填料介电常数的作用,图 8 为纳米复合材料的带隙理论模型。表 1 显示, SiO₂ 纳米复合材料比 MgO 纳米复合材料具有更高的带隙能量。从图 8 可以看出,当纳米填料和 XPLE 电子的局域态相等时,载流子可以通过隧道效应越过势垒运动。如文

表2 纳米复合材料的相对介电常数

Tab.2 Relative permittivity of the nanocomposites

纳米填料 的质量分数/%	XLPE-OS-SiO ₂ 的 相对介电常数	XLPE-APTES-MgO的 相对介电常数
纯 XLPE	2.80	2.80
1	3.00	4.32
2	3.11	4.34
3	3.15	4.47
4	3.27	4.51
5	3.40	4.45

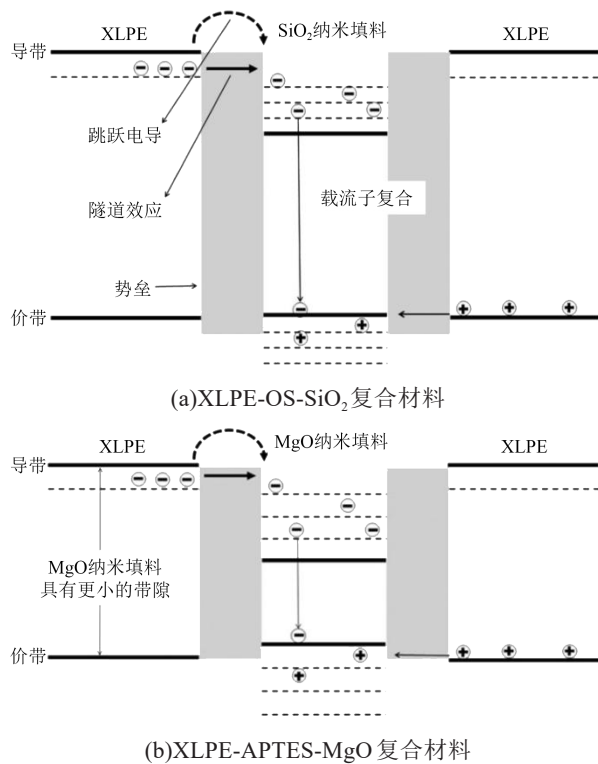


图8 纳米复合材料的带隙理论模型

Fig.8 Theoretical model of band gap of the nanocomposites

献[27]所述,纳米填料在复合材料中充当为电子-空穴的复合中心。图8(a)显示,由于较大的带隙,XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料中的电子-空穴复合比较缓慢,因此空间电荷达到稳定状态可能需要更长的时间,这个假设与图3(b)的试验结果一致。而在XLPE-APTES-MgO纳米复合材料中,如图8(b)所示,其带隙较小,电子-空穴复合过程相对较快,空间电荷能在较短时间内达到稳定状态,即图3(d)的测量结果。此外,XLPE-APTES-MgO纳米复合材料中电子-空穴的快速复合也可能是势垒高度的减小引起的。根据阿伦尼乌斯定律,载流子迁移率和空间电荷势垒高度的关系可以用式(5)表示。

$$\mu = \mu_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (5)$$

式(5)中: μ 是载流子迁移率; E_a 是势垒高度; T 是温度; k 是玻尔兹曼常数; μ_0 是常数。

研究表明,更高的纳米填料介电常数,特别是当纳米填料的介电常数是聚合物的两倍以上时,会在聚合物材料内产生更深的陷阱,带隙因深陷阱的引入会减小,导致载流子从价带进入深陷阱需要越过的势垒高度更低。由于MgO纳米填料的介电常数(约为XLPE的3倍)高于SiO₂纳米填料,XLPE-APTES-MgO纳米复合材料中的势垒高度小于XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料,根据式(5)可知,较小

的势垒高度会增加载流子迁移率,有助于电荷载流子的复合和捕获,从而降低了XLPE-APTES-MgO纳米复合材料中空间电荷的积聚。此外,T TAKADA等^[28]研究表明,纳米填料的直径越大,其产生的陷阱越深。在本文中,MgO纳米填料的直径(30 nm)大于SiO₂纳米填料(7~14 nm),这也可以证明XLPE-APTES-MgO纳米复合材料相对于XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料具有更好的抑制空间电荷性能。但是需要指出的是,纳米填料的直径越大,可用于界面反应的界面区面积越小^[7]。因此,直径大小并不能成为筛选纳米填料的主要参数。另外需要注意的是,对于不同的纳米填料,其空间电荷密度最小时的质量分数并不相同,这可能取决于纳米填料在XLPE中的分散情况。未来的研究中可以进一步考虑对含有高介电常数纳米填料(如BaTiO₃($\epsilon_r=7000$)和TiO₂($\epsilon_r=85.3$))的XLPE纳米复合材料进行试验,以了解纳米填料介电常数对空间电荷和电导率测量的影响。

4 结论

本文通过试验研究了XLPE-OS-SiO₂和XLPE-APTES-MgO纳米复合材料中的空间电荷和电导电流特性,并结合介电常数和带隙理论模型进行了解释分析,得出如下结论:

(1)在直流电场作用下,纳米填料能有效降低XLPE材料中的空间电荷积聚程度,且XLPE-APTES-MgO纳米复合材料比XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料具有较少的空间电荷积聚程度、较小的电导电流和电导率。

(2)对于XLPE-OS-SiO₂纳米复合材料,SiO₂质量分数为5%时具有最低的空间电荷积聚程度和电导率,而对于XLPE-APTES-MgO纳米复合材料,MgO质量分数为3%时具有最低的空间电荷积聚程度和电导率。

(3)纳米填料对空间电荷的抑制作用可以通过带隙理论模型来解释,MgO纳米填料的高介电常数降低了带隙和隧道势垒高度,有助于电荷载流子的复合和捕获,从而降低了纳米复合材料的空间电荷积聚和电导率。

参考文献:

[1] SUH K S, HWANG S J, NOH J S, et al. Effects of constituents of XLPE on the formation of space charge[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,1994,1(6):1077-1083.
 [2] 周远翔,吴优,张灵,等. 预交联对XLPE直流电缆料空间电荷特性的影响[J]. 绝缘材料,2022,55(3):23-31.

- [3] WANG X, TU D, TANAKA Y, et al. Space charge in XLPE power cable under DC electrical stress and heat treatment[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, 2(3): 467-474.
- [4] MONTANARI G C, MAZZANTI G, PALMIERI F, et al. Space-charge trapping and conduction in LDPE, HDPE and XLPE[J]. Journal of Physics D: Applied physics, 2001, 34(18):2902.
- [5] 卜晶, 侯世杰, 刘飞, 等. 表面改性的 MgO 纳米粒子对 LDPE 和 XLPE 力学、热学性能及空间电荷分布的影响[J]. 绝缘材料, 2016, 49(5):28-35.
- [6] VU T TN, TEYSSÉDRE G, ROY S L, et al. Space charge criteria in the assessment of insulation materials for HVDC[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1405-1415.
- [7] TANAKA T. Dielectric nanocomposites with insulating properties [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(5):914-928.
- [8] 鲁泽楷. 高压直流电缆用聚乙烯材料空间电荷暂态行为研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [9] LI H, WANG C, GUO Z, et al. Effects of silane coupling agents on the electrical properties of silica/epoxy nanocomposites[C]// IEEE International Conference on Dielectrics. Montpellier, France: IEEE, 2016.
- [10] LI Z, DU B, HAN C, et al. Trap modulated charge carrier transport in polyethylene/graphene nanocomposites[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):4015-4022.
- [11] 狄东贺. 高压直流纳米复合电介质体系结构与介电性能的研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2017.
- [12] ZHANG L, ZHOU Y, HUANG M, et al. Effect of nanoparticle surface modification on charge transport characteristics in XLPE/SiO₂ nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(2):424-433.
- [13] ZHANG L, ZHOU Y, CUI X, et al. Effect of nanoparticle surface modification on breakdown and space charge behavior of XLPE/SiO₂ nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(4):1554-1564.
- [14] 王亚林. 聚合物空间电荷与陷阱能态密度联合测试技术的研究与应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- [15] ROY M, NELSON J K, MACCRONE R K, et al. Candidate mechanisms controlling the electrical characteristics of silica/XLPE nanodielectrics[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(11):3789-3799.
- [16] 程羽佳, 张晓虹, 郭宁, 等. 纳米 ZnO/低密度聚乙烯复合材料的介电特性[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7):1351-1360.
- [17] 杨佳明. 纳米 MgO/PE 复合介质高场下电荷行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2010.
- [18] SHEN Y, DU J, ZHANG X, et al. Enhanced breakdown strength and suppressed leakage current of polyvinylidene fluoride nanocomposites by two-dimensional ZrO₂ nanosheets[J]. Materials Express, 2016, 6(3):277-282.
- [19] American Society for Testing and Materials International. Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials: ASTM D257-14[S]. West Conshohocken, US: ASTM International, 2014.
- [20] IEEE Dielectric and Electrical Insulation Society. IEEE recommended practice for space charge measurements on high-voltage direct-current extruded cables for rated voltages up to 550 kV: IEEE std 1732-2017[S]. New York: IEEE, 2017.
- [21] AUGÉ J L, LAURENT C, FABIANI D, et al. Investigating DC polyethylene threshold by space charge. Current and electroluminescence measurements[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(6):797-803.
- [22] MAZZANTI G, MONTANARI G C, ALISON J M. A space-charge based method for the estimation of apparent mobility and trap depth as markers for insulation degradation-theoretical basis and experimental validation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2003, 8(2):187-197.
- [23] SAHA T K, PURKAIT P. Investigation of polarization and depolarization current measurements for the assessment of oil-paper insulation of aged transformers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(1):144-154.
- [24] 张静文, 孙鹏, 王栋, 等. 不同表面改性方法对纳米 SiO₂ 改性绝缘油界面电子俘获能力的影响[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(21):377-386.
- [25] KANEGAE E, OHKI Y, TANAKA T, et al. Space charge behavior in multi-layered dielectrics with LDPE and LDPE/MgO nanocomposites[C]//IEEE International Conference on Solid Dielectrics. Potsdam, Germany: IEEE, 2010.
- [26] 李欢, 翟双, 陈杰, 等. 交联聚乙烯电缆绝缘中不同尺度缺陷结构综述[J]. 绝缘材料, 2019, 52(12):1-9.
- [27] ANDRITSCH T, KOCHETOV R, LENNON B, et al. Space charge behavior of magnesium oxide filled epoxy nanocomposites at different temperatures and electric field strengths[C]// Electrical Insulation Conference. Annapolis, MD, USA: IEEE, 2011.
- [28] TAKADA T, HAYASE Y, TANAKA Y, et al. Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles for LDPE/MgO nanocomposite[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1):152-160.

收稿日期: 2022-04-01 修回日期: 2022-06-02

作者简介: 倪艳荣(1981-), 女(汉族), 河南濮阳人, 副教授, 主要从事电缆及其绝缘介质改性与介电性能的研究。