

量子化学计算在高压直流绝缘领域中的应用进展

李进¹, 赵仁勇¹, 杜伯学¹, 苏金刚², 韩晨磊¹, 高田达雄³

(1. 天津大学电气自动化与信息工程学院, 天津 300072;

2. 国网河北电力公司电力科学研究院, 石家庄 050021; 3. 东京都市大学, 东京 158-8557)

摘要: 输电电压等级和容量的进一步提高以及全球能源互联网的发展, 对输变电设备集成度和可靠性提出了巨大的挑战, 迫切需要解决绝缘介质介电行为、失效规律以及新型绝缘材料选型等相关问题。量子化学计算方法以电子为研究对象, 可通过计算得到绝缘介质的能带结构、陷阱分布和各种相关的理化参数, 极大丰富了电介质理论体系。文中首先介绍量子化学计算与密度泛函理论, 从搭建聚合物、小分子以及功能纳米材料的计算模型入手, 总结了不同绝缘材料电荷行为与绝缘劣化老化过程。此外, 为解决电力设备大功率和集成化需求, 文中综述了利用量子化学计算方法提升复合材料配方、设计新型高分子结构、优选纳米掺杂等相关研究。量子化学计算方法作为“计算高压工程学”体系重要组成部分, 为更好理解绝缘介电行为、掌握绝缘失效机理和开发新型直流绝缘材料提供了有效手段, 为“计算高压工程学”发展提供了科学支撑。

关键词: 直流绝缘; 固体电介质; 电荷运输; 材料选型; 量子化学计算; 密度泛函

Application Progress of Quantum Chemical Calculation in the Field of HVDC Insulation

LI Jin¹, ZHAO Renyong¹, DU Boxue¹, SU Jingang², HAN Chenlei¹, TATSUO Takada³

(1. School of Electrical and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Electric Power Research Institute of State Grid Hebei Electric Power Supply Co., Ltd., Shijiazhuang 050021, China;

3. Tokyo City University, Tokyo 158-8557, Japan)

Abstract: The improvement of voltage level and capacity of power transmission and the development of global energy internet pose huge challenges to the integration and reliability of power equipment. The problems in dielectric behaviors, failure mechanisms and selection of new insulating materials need to be solved. In the quantum chemical calculation method, electrons are taken as the research object to calculate the structure, energy level and various related physical and chemical parameters of polymer, which greatly enriches the theoretical system of dielectrics. In this paper, the quantum chemical calculation and density functional theory are introduced. From the establishment of computational models of polymer, molecular and functional nanoparticles, the charge behaviors of different insulating materials and their insulation deterioration process are analyzed. In addition, in order to meet the requirements of high power and integration of power equipment, this paper reviews the related researches on improving the composition of composite materials, designing new polymer structures and optimizing nano-doping by quantum chemical calculation methods. In summary, as an important part of the “Computational High Voltage Engineering” system, the quantum chemical calculation method provides an effective means for understanding dielectric behavior of insulation, mastering the mechanism of insulation failure and developing new DC insulation materials, and provides a scientific support for the development of “Computational High Voltage Engineering”.

Key words: DC insulation; solid dielectrics; charge transportation; material selection; quantum chemical calculation; density function theory

0 引言

高压直流输电系统以其输送距离远、容量大、效率高优势成为实现我国能源优化配置、分布式新能源并网的最佳方式。但是随着高压直流输电系统的不断发展, 设备小型化、紧凑化的发展要求限制了绝缘距离的增加, 使绝缘问题的重要性和困难度愈加突出^[1-2]。此外电力设备在长期直流运行工况下, 电、热等多应力耦合作用使空间电荷在绝缘薄弱点积累, 引起电场发生畸变, 使绝缘性能逐渐下降, 最终导致绝缘失效。此外紧凑化、大容量发展趋势也给绝缘设计带来了新的挑战, 如高运行温度、高电场强度^[3-4]。深入认识电介质性能劣化的内在机理、影响因素等, 不但能够为电力设备可靠运行提供科学依据, 也为新型高压直流绝缘材料开发提供理论支撑。

“计算高压工程学”的发展与完善为解决上述问题提供了有效手段。其中量子化学计算方法以电子为研究对象, 能够计算高分子聚合物的结构、能量和各种相关的理化参数, 并指导直流绝缘材料的选型, 如图 1 所示, 极大丰富了电介质理论体系^[5]。文中首先介绍量子化学计算与密度泛函理论, 从搭建高分子聚合物以及无机纳米等计算模型入手, 深入分析了不同绝缘材料电荷行为与绝缘劣化老化过程。此外, 为解决电力设备大功率和集成化需求, 本文综述了利用量子化学计算方法提升复合材料配方、设计新型高分子结构、优选纳米掺杂等相关研究。综上, 量子化学计算方法作为“计算高电压工程学”体系重要组成部分, 为更好理解绝缘介电行为、掌握绝缘失效机理和开发新型直流绝缘材料提供了有效手段, 为高电压工程发展提供了科学支撑。

1 高压直流电力设备运行工况

在高压直流输电变电装备中绝缘器件所承担的电场分布往往极不均匀, 例如气体绝缘设备三结合点、直流电缆接头以及终端、特高压直流套管法兰等, 由于复合绝缘系统中材料电导、介电常数等无法实现连续过渡, 其电场分布不均匀度较高, 局部电场畸变严重, 甚至达到平均场强的数倍以上^[6-7]。再加上系统运行过程中所必须面临的由操作、雷击、短路等产生的暂态过电压, 给电力设备绝缘设计和制造带来了一系列的困难^[8-9]。长期高电场作用下, 绝缘介质内部及表面容易发生电荷积累、迁移、中



图 1 量子化学计算在直流绝缘领域的应用

Fig.1 Application of quantum chemical calculation in the field of HVDC insulation

和等过程, 电场畸变进一步造成局部放电, 容易使聚合物绝缘材料发生老化, 耐电性能降低, 最终使高压电力设备绝缘系统发生沿面闪络、体击穿等故障^[10-11]。

此外, 大负荷载流等工况使电力设备不得不承受高温、温度梯度、温升等极端环境考验。对于直流电缆, 当运行温度超过 70 °C 时, 高温侧交联聚乙烯(crosslinked polyethylene, XLPE)绝缘介电电导显著提高, 空间电荷的注入和迁移过程变得十分活跃, 导致大量电荷迁移至绝缘介质内部; 随着电缆径向方向上温度梯度下降, 载流子迁移率逐渐减小, 空间电荷在电缆绝缘低温侧逐渐被陷阱捕获形成电荷的大量聚集^[12]。对于金属化薄膜电容器, 高温将导致聚丙烯内部载流子浓度和迁移率增加、脱陷加快, 当温度升高至运行状态时, 其电导率提升约 3 个数量级, 电导损耗显著增加^[13]。由介质损耗发热导致的电容器运行温度升高, 基于绝缘材料的“8 °C 原则”, 温升超过极限工作温度 8 °C 电容器寿命将缩短一半^[14]。在高压直流气体绝缘管道输电及开关设备运行过程中, 电流在导体传输电能的过程中产生的焦耳热会导致内部温度升高, 载流导体的温度有时可达 80~90 °C。在外界环境温度约为 20 °C 的情况下, 盆式绝缘子的径向会存在明显的温度梯度。而温度梯度的存在, 将会影响绝缘体电荷的注入与积累现象, 该过程中的载流子活动将会降低沿面闪

络电压^[15]。高压直流套管芯子通常采用环氧浸渍绝缘纸与铝箔屏蔽电极绕制而成,但是环氧树脂材料电导温度系数较高,在大负载流等复杂运行工况下,套管内部直流电场分布会发生严重畸变,容易引起局部放电或绝缘击穿,威胁电力系统的安全可靠运行^[16]。

综上所述可以发现高压直流电力设备承担电热应力使绝缘介电行为异常复杂,绝缘失效概率大大提高。直流电场作用下绝缘介质空间电荷积累导致局部电场强度高于平均电场强度,促使绝缘介质分子键断裂和自由基形成;当畸变电场强度达到一定阈值时,将诱发局部放电而产生电树枝通道,最终导致绝缘介质击穿^[17]。电树枝劣化已经成为影响绝缘介质寿命的关键因素之一,但目前多数研究对于多应力对绝缘介质分子结构、陷阱分布的影响缺乏深入探讨,电荷输运与电树枝劣化的关系尚不明确,需要有效的分析手段掌握电树枝劣化机理及甄选兼具终止氧化连锁反应、调控电荷输运、抑制电树枝劣化的先进聚合物绝缘材料。此外对于气固复合绝缘系统,当气固界面电场强度超过某一阈值会发生场致电子发射、气体电离或电极注入载流子等过程,使环氧绝缘子积累大量表面电荷,造成电场分布更为不均,继而引起沿面闪络和界面击穿^[18-19]。研究表明沿面闪络与绝缘子局域态密度、载流子迁移率密切相关^[20-21],但目前相关模型多基于测试得到的视在迁移率与能级分布,对其中聚合物材料表面态或分子结构与陷阱能级、表面电荷行为构效关系认知不足,也无法满足高可靠性电工绝缘材料改性或设计需求。

2 量子化学计算与密度泛函理论

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论(density functional theory, DFT)的概念起源于 Tomas-Fermi 模型,在 Hohenberg-Kohn 定理基础上发展起来的,同从头计算法一样根据 Hartree Fock 原理进行计算,可以对微观体系进行预测,它是用电子密度分布函数而不是用波函数来描述体系,这对于多电子体系来说是巨大的简化,因为省时、效率高,密度泛函理论的应用较为广泛。在提出电子密度决定分子一切性质的密度泛函理论后,使得量子化学研究日益深入,研究领域不断扩大^[22]。DFT 可以解决原子、分子中存在的许多问题,如电离能的计算、震动光谱的研

究、催化活性的选择、生物分子的电子结构等。随着量子化学基础理论和计算机水平的迅速发展,涌现了大量量子化学计算软件,如 Gaussian、Gamess-US、Q-Chem、MOLPR、VASP 等^[23]。同时,也出现各式各样的计算方法,借助于量子化学计算所得数据和结果,量子化学不但成为解释化学现象微观本质的强有力工具,而且使得由量子化学计算来预测化合物性能的做法也成为可能。目前,量子化学计算在生物大分子、药物和化工生产等研究方面得到了广泛的运用。

2.2 量子化学计算

量子化学计算的基本原理是量子力学,该方法以电子作为最基本单元,从理论上计算绝缘介质的 HOMO-LUMO 轨道、轨道能级、静电势等微观参数,借以研究绝缘介质的物理化学性质。量子化学计算的理论依据是 Schrödinger 方程,求解该方程可以获得分子内电子运动状态。量子化学计算方法主要包括:从头算方法(Ab initio method),半经验计算方法(semi-empirical method)和密度泛函理论计算方法。基于 DFT 的量子化学计算只与电子数目有关,运算速度快且考虑电子相关效应,其计算结果精度优于 Hartree-Fock 方法,可与从头算方法相媲美,已在绝缘介质领域得到广泛应用^[24]。

1964 年 Hohenberg-Kohn 第一定理和第二定理的提出为密度泛函理论奠定坚实的基础,其主要结论如下^[5,25]:

(1) 对不考虑自旋的费米子系统,其基态能量 E_0 是粒子密度函数的唯一泛函 $E(\rho(\mathbf{r}))$ 。

(2) 体系的基态本征能量 E_0 等于在粒子数 n 不变的情况下所取的最小值。

根据这两个定理,系统的 Hamiltonian 量 \hat{H} 可以定义为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (1)$$

式中: \hat{T} 为电子动能; \hat{V} 为外势,指除了电子相互作用以外的势能,如原子核的库伦势等; \hat{U} 为电子相互作用势。 \hat{T} 和 \hat{U} 的表达式相同, \hat{V} 具有确定表达形式以后, \hat{H} 表达形式唯一。根据 $\hat{H}\psi = E_0\psi$ 可以唯一确定系统的波函数 ψ , 并获得唯一电子密度。Kohn 和 Sham 通过提取 \hat{T} 和 \hat{U} 的主要部分,把其余部分结合得到交换相关项,推导得到 Kohn-Sham 方程^[26]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

式中: ∇ 为动能算符; $v(\mathbf{r})$ 为核电子库伦势; $\int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}'$ 为电子库伦势; $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ 为交换相关势; ε_i 为 Kohn-Sham 本征值。结合式(2)与 $\rho(\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}')|^2$ 自洽求解 Kohn-Sham 方程, 其过程通常被称为自洽场(SCF)方法。

常采用量子化学计算软件 Gaussian 进行仿真计算, 运用 GaussView 视图软件构建 Gaussian 输入文件, 并以图形界面形式显示计算结果, 对于高分子聚合物常利用分子动力学方法得到其聚集状态, 再提取单元模块建模计算。考虑计算速度与精度, 基组水平设为 6-31G(d); 交换相关泛函设为 B3LYP, 该方法采用 Becke 三参数杂化方法和 Lee、Yang、Parr 相关泛函^[27]。优化完成后, 可以对分子的 HOMO-LUMO 轨道、轨道能级、静电势、Mulliken 电荷等进行分析。

3 空间电荷行为与绝缘破坏

3.1 空间电荷

空间电荷通常是指局部空间内及陷阱中存在的一种正或负的净电荷, 可呈现点、线、面与体分布^[28]。空间电荷可分为电子型、空穴型、离子型、偶极子型、极化子型等。聚合物内定域态、陷阱、局域态等微观结构代表干扰晶格周期性势场的物理与化学结构缺陷(前者阱深 0.5~1.5 eV, 后者可达 3~8 eV), 均能够捕获载流子形成空间电荷积聚。按照区域可以分为电极注入空间电荷、界面电荷、表面电荷等, 空间电荷可以在定域态形成空间电荷跳跃极化与电导, 又可形成空间电荷限制电流(space charge limited current, SCLC), 畸变电介质内的电场造成电场极性反转与影响电介质的介电谱、击穿特性及加速电介质老化等^[29-30]。在直流电缆、直流套管等电力设备运行过程中, 热老化、化学老化、环境因素、机械应力等都会对空间电荷行为产生不同的影响。

3.2 界面电荷

目前国内外学者针对复合绝缘界面电荷积累的理论模型已经做了一定的研究。由麦克斯韦-瓦格纳(Maxwell-Wagner, MWS)理论可知, 空间电荷积累与电极注入、由电场和温度导致的电导梯度以及介质的不均匀性(界面)密切相关。当电场强度低于空间电荷注入阈值时, 绝缘系统遵循于欧姆定律。但是随着电场强度增大或者温度的升高, 超过空间电荷阈值时就会发生空间电荷的注入和积累现象^[31-32]。

在不均匀介质中(电导或介电常数不是恒定)或者有界面存在的情况, 空间电荷同样也会积累。

对于一个双层介质模型^[33], 假设绝缘层 1 厚度为 d_1 , 绝缘层 2 厚度为 d_2 , 外施电压设为 $+U$, Σ_s 为双层绝缘界面电荷密度。

根据麦克斯韦方程变形, 可得

$$\Sigma_s = \frac{\varepsilon_1 \sigma_2 - \varepsilon_2 \sigma_1}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \cdot U \quad (3)$$

从上式可以看出, $\Sigma_s=0$ 的条件是双层介质的电导率与介电常数的比值相等。可以看到界面电荷积累过程与试样的介电常数、电导、厚度、所施加电压以及时间常数 t_c 密切相关^[34]。但是越来越多的人发现, 不同介质的界面电荷动态特性会偏离 Maxwell-Wagner 极化理论模型。Rogti 等人^[35]采用不同的电极材料测试了低密度聚乙烯(low-density polyethylene, LDPE)/全氟乙烯丙烯共聚物(fluorinated ethylene propylene, FEP)的界面电荷特性, 结果表明界面电荷的大小和输运特性都与 MWS 极化理论有出入。王霞等人^[36]利用 PEA 方法测试了不同温度梯度下硅橡胶(silicon rubber, SiR)/XLPE 界面电荷分布情况, 发现界面电荷在外施电场超过 15 kV/mm 时与电极注入电荷密切相关, 与 MWS 极化理论的描述略有不同。Chen 等人测试了 Sc 和 Al 两种电极材料对 LDPE/LDPE 界面电荷分布分布的影响^[37], 发现 LDPE 之间的界面扮演着电子陷阱而非空穴陷阱的角色, 并由此得出界面电荷的形成与介质的表面态分布密切相关。

图 2 所示为 40 kV/mm 极性反转条件下双层介质界面电荷变化情况, 可见无论施加电压的极性如何, 随着时间的推移, 最大电场都会出现在乙丙橡胶(ethylene propylene diene monomer, EPDM)本体中^[38]。此外还发现正极性界面电荷比阴极上的负电荷更容易迁移(见①), 界面电荷多数情况下被束缚在 EPDM 侧(如②、④所示), 从阳极注入的正电荷包迅速迁移到界面(见③)。

接着利用量子化学计算方法得到了双层体系的电子能级, 以便分析复杂的界面电荷行为, 如图 3 所示。结果表明, 正电荷更容易穿过 LDPE 中的浅陷阱(①, 空穴陷阱深度为 0.1~0.4 eV), 双层介质中的负电荷被束缚在 EPDM 的表面深陷阱处(②, 电子陷阱深度 0.9~1.1eV), 并且不容易穿过界面通过 EDPM 迁移。这也与电声脉冲法(pulse electroacoustic, PEA)方法测量结果一致。

3.3 直流绝缘破坏

空间电荷在某处积聚时，会在周围形成静电场，对高分子链中电子的波动特性产生很大影响。通过量子化学计算我们可以获得高分子材料的分子轨道结构，发现聚集的空间电荷使高分子结构的原子间距离扩大，同时杂质形成的偶极子减小禁带宽度，高场下形成更多的电子-空穴对，以上因素即是诱发分子链断裂造成绝缘劣化的根源^[39]。如图4所示，除了上述原因，绝缘劣化还与运行过程中承担的热、机械、湿度、射线、暂态过程等等复杂因素密切相关。

4 表面电荷行为与沿面闪络

4.1 表面电荷

绝缘子广泛应用于气体绝缘设备之中，实现电气绝缘和机械固定，包括户外绝缘子和用于支撑气体绝缘变电站(gas insulated switch-gear, GIS)或气体绝缘输电线路(gas insulated line, GIL)中高压导体的环氧绝缘子等。然而，直流电压作用下绝缘子表面会积聚电荷，这将极大影响绝缘子运行稳定性^[40]。对绝缘子表面电荷积聚模式的正确解析是一项重要而困难的工作。由于电荷积聚的物理过程十分复杂，测量结果的影响因素包含内部及表面的多种电学物理过程；不同测量环境及试验方法下的不同电荷输运过程所占权重也存在差异，这导致现有大部分表面电荷积聚的研究结论往往存在测量结果不一致性，不同研究者得到的结论很难相互参考借鉴，缺少能够合理解释不同电荷积聚模式关联关系的统一理论模型^[4]。Li 等人提出了基于主导电荷行为的场依赖效应模型^[41]，能够为气-固界面电荷谱图的解析提供统一的理论模型，为进一步确定直流气体绝缘设备运行电场提供了更为完善的理论基础。而实际上表面电荷行为与绝缘子表面态、载流子迁移率密切相关。天津大学团队提出了基于陷阱能级与载流子迁移率表面电荷动态模型，认为表面电荷迁移在一定程度上是由陷阱分布决定的。在浅陷阱中势垒较低，载流子跳跃概率较高，迁移时间较短，而深陷阱则相反。以上分析可以在一定程度上解释陷阱位置、载流子跳跃过程和表面电荷迁移过程之间的内在联系^[20]：

$$v = \mu E = \mu_0 E \theta_{\text{hop}} = v_0 \theta_{\text{hop}} \quad (4)$$

$$\theta_{\text{hop}} = \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_t} = \exp\left(-\frac{\phi_t}{kT}\right) \quad (5)$$

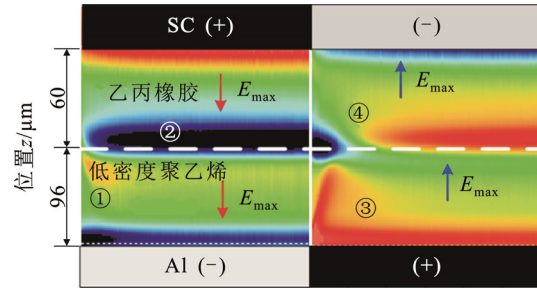


图2 极性反转电压下双层介质界面电荷特性

Fig.2 Interface charge characteristics of bi-layer dielectrics under polarity reversal voltage

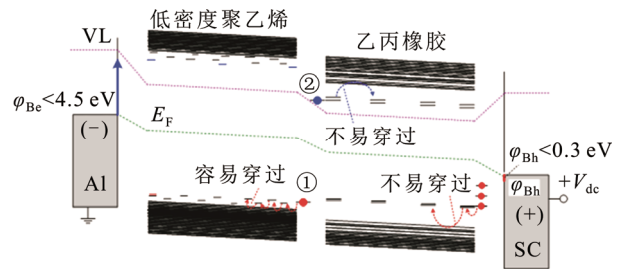


图3 施加正极性电压后 LDPE/EPDM 双层电介质中的电子能级分布

Fig.3 Electron energy levels within bi-layer dielectrics after application of positive voltage to the SC electrode

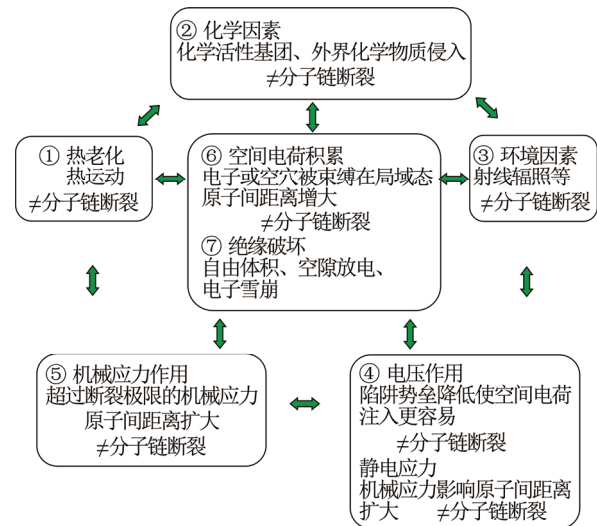


图4 绝缘劣化过程与空间电荷积累的关系

Fig.4 Relation between insulation degradation and space charge accumulation

式中： v 为迁移速度； E 为电场强度； μ 为载流子迁移率； θ_{hop} 为自由载流子密度与总载流子密度之比； τ_c 为跳跃时间； τ_t 为俘获时间； T 为绝对温度； ϕ_t 为势垒高度； k 为玻耳兹曼常数。

4.2 沿面放电

沿面放电或闪络发展过程中浅陷阱捕获的电子很容易逸出, 而深阱捕获的电子很难逸出并积聚在绝缘子表层中, 这成为影响沿面闪络的重要因素^[42]。在相同的实验条件(施加电压、气压)下, 不同绝缘材料的正流注放电发展形状也有所不同。利用量子化学计算方法获得了各种高分子材料的电子能级分布, 可以知道对应材料的 HOMO、LUMO、电离能 ϕ_i 、能隙 ϕ_g 等数值, 如图 5 所示。电离能较大的材料如聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)为 8.22 eV, 电子逸出概率低, 因此正流注前端的高电场区域容易发出电子, 使其朝该方向继续发展。因此, 正流注放电呈现直线型发展趋势。而聚酰亚胺(Kapton-H)电离能为 6.07 eV, 比较而言 Kapton-H 释放电子相对容易, 如果存在局部高电场或光照, 就会有电子逸出, 此时正流注呈现不规则形状放电趋势^[43]。

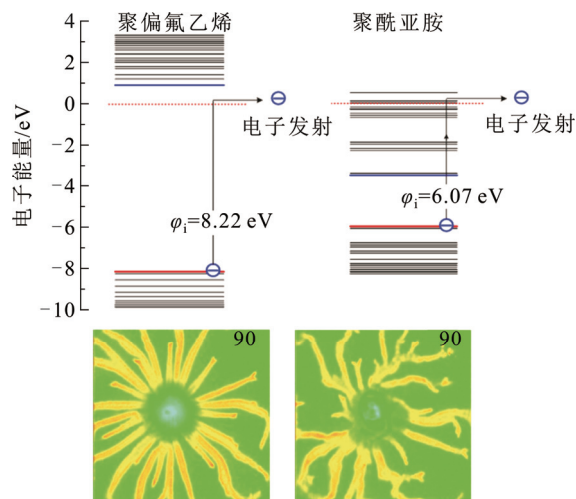


图 5 气固界面正流注放电模型与材料电离能关系

Fig.5 Relation between positive streamer discharge at gas-solid interface and ionization energy

5 直流绝缘材料选型

为了开发下一代适用于更高电压更高场强的高性能直流绝缘材料, 国内外科科研机构都在进行不断的探索。其中 Boggs 等人在描绘未来高性能绝缘材料发展方向时给出了基于介电性能测试与分子设计有机结合的方法, 如图 6 所示。基于前文所述我们可以利用空间电荷行为的测量, 分析其对电场、温度等外部因素的依赖程度; 基于量子化学计算可以得到电极电荷的注入势垒、能隙、陷阱分布等参数。通过这些系统评价, 能够建立直流绝缘材料介电性能和高分子化学结构之间的关系。基于该分子设计, 利用化学合成制造高分子直流绝缘材料 (Guidance 过程)。通过 PEA 法及电流积分电荷法的测量及量化计算对该高分子直流绝缘材料进行评价 (Feedback 过程)。反复这个过程, 研究人员能够明确地设计直流绝缘材料的最佳化学结构。

5.1 直流绝缘本体选型原则

直流绝缘本体选型希望获得良好的绝缘性能, 但并不是一味追求低直流电导, 还需要综合考量介电性能对电场、温度及其他外部因素的依赖程度。从金属或半导体电极与绝缘材料接触角度考虑, 如果二者费米能级具有较大的差异, 在电接触后由于费米能级需要匹配, 双电层便会形成, 使电子或空穴注入相对较容易, 因此可以利用量子化学计算分析不同聚合物的费米能级与相应的高压电极材料是

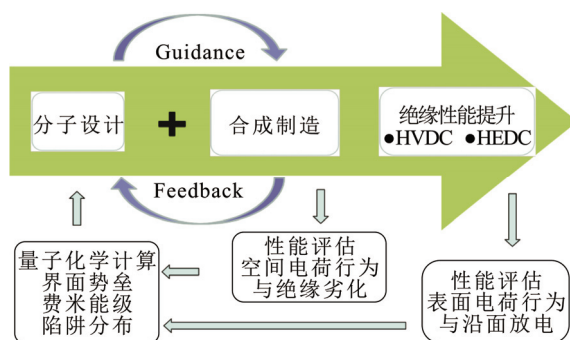


图 6 直流绝缘材料分子设计

Fig.6 Molecular design of DC insulation materials

否相匹配。此外载流子产生或注入后在聚合物内自由迁移同样会造成泄漏电流过大, 电导损耗产生热量, 加速绝缘材料的热老化过程, 因此适当引入深陷阱能级捕获自由载流子。

另一方面, 直流绝缘材料通常在高温下会出现明显的性能下降, 这也限制了电力设备容量和紧凑化的进一步发展。筛选在高温下仍具有优异绝缘性能的材料成为直流绝缘选型的重要环节, 根据量子化学计算发现, 高温下空间电荷和电导特性表现优异的聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate, PEN)与聚乙烯(polyethylene, PE)相比, 分子间相互作用势极强, 使其高温下仍能保持良好的介电性能, 而 PE 的静电势分布则表明分子间相互作用较弱, 使其高温下绝缘性能下降明显, 具体电势分布如图 7 所示^[44]。

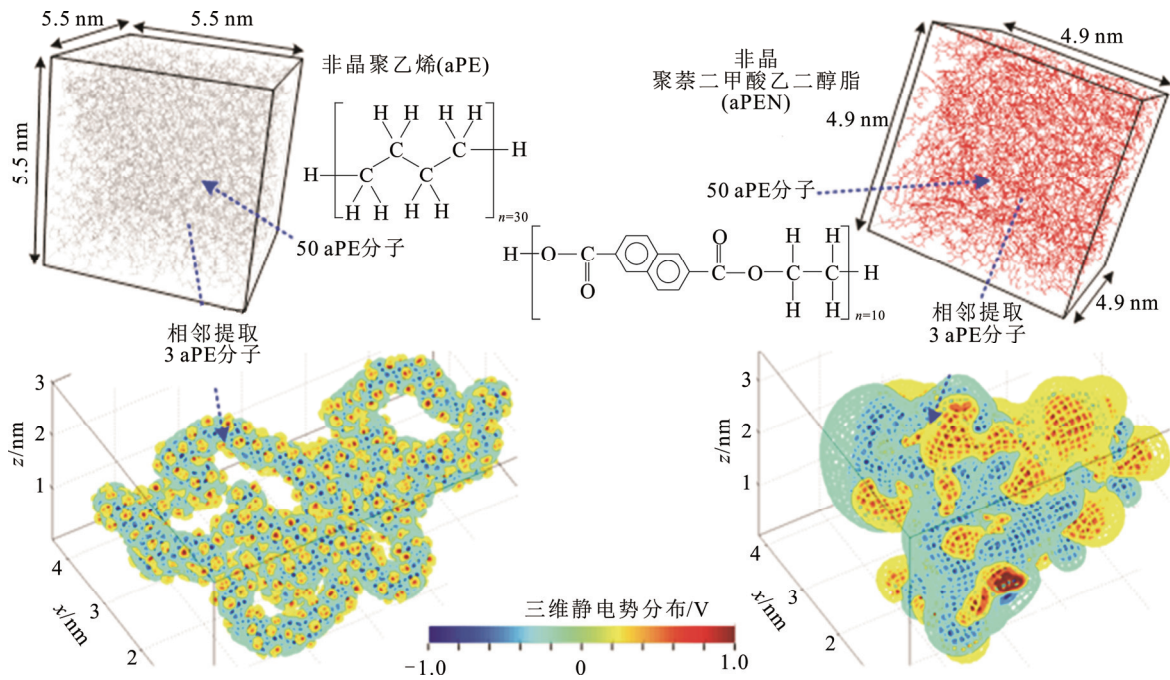


图7 不同聚合物分子静电势分布

Fig.7 Static potential distribution of different polymer molecules

5.2 纳米掺杂

纳米电介质材料自 1994 年被提出以后就得到了广泛的关注与应用, 其对绝缘材料性能的提升主要表现在以下几个方面: 1) 可有效提高纳米电介质的自由体积, 导致介电常数降低; 2) 可使传统电介质材料的交流与直流击穿强度得到提高; 3) 可显著提高电介质的长期老化性能与耐电晕性能; 4) 可有效抑制电介质材料内部的空间电荷等^[45-46]。总结认为纳米电介质之所以具有如此优异的表现是纳米填料和聚合物基体界面作用引起的, 国际上关于纳米电介质界面形成的相对成熟的理论包括: 1) 英国威尔士大学 Lewis 与美国伦斯勒理工学院 Nelson 等提出的“扩散介电双层(diffuse electrical double layer)”模型^[47]; 2) 日本早稻田大学 Tanaka 提出的“多核模型(multi-core model)”^[48]; 3) 德国慕尼黑工业大学 Kindersberger 等提出的“相间体积模型(inter-phase volume model)”^[49]; 4) 东京都市大学 Takada 教授提出了势阱模型, 认为纳米颗粒周围形成了正负势阱, 可以捕获自由载流子或空穴, 如图 8 所示^[50-51]。

上述模型均可以解释纳米电介质的某些特定行为, 但又存在着某些局限性。天津大学在研究功能化纳米八乙烯基笼形倍半硅氧烷(octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes, OVPOSS)掺杂的

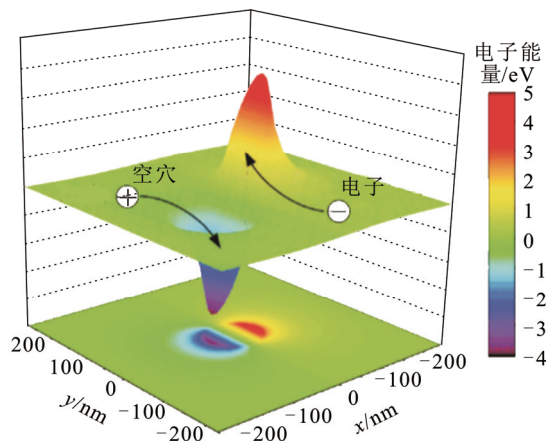


图8 纳米颗粒周围形成偶极子势阱

Fig.8 Dipole potential well around nano-particle

聚合物介电特性时, 利用量子化学计算发现纳米掺杂在聚合物带隙中引入陷阱, C=C 取代基产生的电子陷阱能级可达 2.75 eV, 同时产生接近聚合物导带底和价带顶的电子、空穴陷阱, 如图 9 所示。实验证明纳米 OVPOSS 聚集形态改变复合材料内部电荷传输特性, 从而影响其绝缘性能^[52]。

5.3 直流绝缘配方体系

对于直流电缆、电容器等用聚烯烃材料, 为了提高其长期运行稳定性, 通常会选择添加一些抗氧化剂、电压稳定剂、光稳定剂等小分子添加物, 来提高其耐电、热、氧老化等。对于环氧树脂等热固性

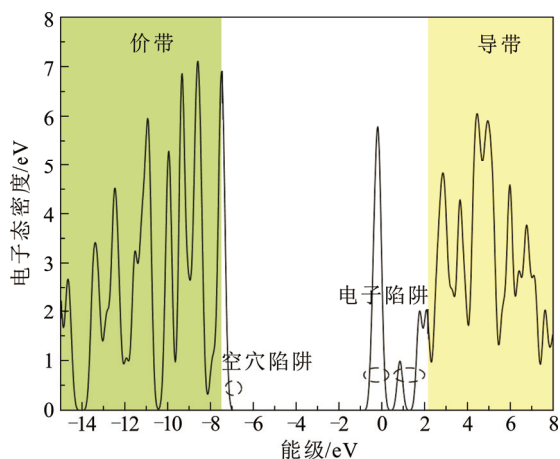


图9 纳米 OVPOSS 的电子态密度

Fig.9 Electron state density of nano-OVPOSS

材料, 则会复配不同的固化剂、促进剂加速交联固化进程或适用不同设备的要求, 如提高韧性、强度、耐高温性能等。但是目前存在大量的配比方案, 如何甄选最佳的配方体系给电工材料研究带来了巨大的工作量, 量子化学计算根据不同应用要求能够提供理论方面的参考, 大大减少实验、合成等成本^[53]。

对绝缘介质电树枝劣化而言, 深陷阱能级比浅陷阱能级对电荷输运过程的影响更明显, 增加深陷阱能级、陷阱密度能够提高其对自由电荷的捕获能力, 减小电荷平均自由行程, 削弱碰撞电离作用而抑制电树枝劣化过程。另外, 陷阱能级尺度增多可以提高电荷捕获能力, 以相对无害的形式释放能量, 削弱高能电子对分子链的直接破坏, 提高绝缘介质耐电树枝劣化性能。通过分析可知复合抗氧剂比单抗氧剂改性聚合物深陷阱能级、陷阱密度更大, 说明复合抗氧剂调控电荷输运能力更强, 能够进一步提高绝缘介质电树枝生长抑制效果, 见图 10^[54]。

6 结论

1) 量子化学计算方法作为“计算高电压工程学”体系重要组成部分, 为更好理解绝缘介电行为、掌握绝缘失效机理和开发新型直流绝缘材料提供了有效手段, 同时也需要联合不同尺度的计算仿真手段共同为高电压工程发展提供科学支撑。

2) 从搭建高分子聚合物以及无机纳米等计算模型入手, 深入分析如高压直流电缆绝缘结构中空间电荷、界面电荷行为与绝缘劣化的内在关系, 有助于理解直流复合场下绝缘破坏的诱发和发展过程。

3) 量子化学计算能够分析多应力作用下

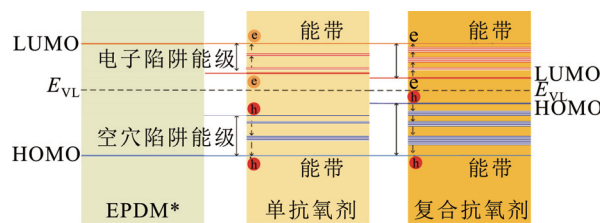


图 10 复合抗氧剂对陷阱分布的影响

Fig.10 Effects of multiple anti-oxygen agent on trap distribution

GIS/GIL 绝缘子绝缘表面电荷、表面态与沿面放电的相关作用机理, 有助于深入理解介质内部电荷输运过程与绝缘失效的关系。

4) 提出了下一代新型高压直流绝缘材料选型方法。具体从本体、配方和纳米改性的方面进行优化, 从注入势垒、费米能级、陷阱等角度阐释了提升绝缘材料高场、高温下的空间电荷注入、电导以及劣化等方面性能的思路。

参考文献 References

- [1] DU B X, LIANG H C, LI J, et al. Electrical field distribution along SF₆/N₂ filled DC-GIS/GIL epoxy spacer[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(4): 1202-1210.
- [2] LIANG H C, DU B X, LI J, et al. Mechanical stress distribution and risk assessment of 110 kV GIS insulator considering Al₂O₃ settlement[J]. High Voltage, 2019, 4(1): 65-71.
- [3] MASUZAKI Y, SUZUKI Y, OHKI Y. Superior high-temperature dielectric properties of dicyclopentadiene resin[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016, 23(5): 3078-3085.
- [4] DU B X, CHANG R, JIANG J P, et al. Temperature-dependent surface charge and flashover behaviors of oil-paper insulation under impulse with superimposed DC voltage[J]. IEEE Access, 2018, 6(1): 63087-63093.
- [5] 李庆民, 黄旭炜, 刘涛, 等. 分子模拟技术在高压直流绝缘领域的应用进展[J]. 电工技术学报, 2016, 31(12): 1-13.
LI Qingmin, HUANG Xuwei, LIU Tao, et al. Application progresses of molecular simulation methodology in the area of high voltage insulation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(12): 1-13.
- [6] 李进, 梁虎成, 杜伯学. 气体绝缘直流设备气固界面电场分布特性与调控方法研究进展[J]. 高电压技术, 2019, 45(8): 2619-2628.
LI Jin, LIANG Hucheng, DU Boxue. Progress on electrical field distribution along gas-solid interface in compact gas insulated system and its regulation methods[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(8): 2619-2628.
- [7] LI J, LIANG H C, DU B X, et al. Surface functional graded spacer for compact HVDC gaseous insulated system[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(2): 664-667.
- [8] WINTER A, KINDERSBERGER J. Transient field distribution in gas-solid insulation systems under DC voltages[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(1): 116-128.
- [9] 杜伯学, 梁虎成, 杜强, 等. 交流与脉冲电压联合作用下环氧树脂表面电荷的动态特性[J]. 高电压技术, 2018, 44(8): 2646-2653.

- DU Boxue, LIANG Hucheng, DU Qiang, et al. Effects of AC and pulse voltage combination on surface charge accumulation and decay of epoxy resin[J]. *High Voltage Engineering*, 2018, 44(8): 2646-2653.
- [10] DU B X, SU J G, LI J, et al. Effects of mechanical stress on treeing growth characteristics in HTV silicone rubber[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24(3): 1547-1556.
- [11] DU B X, LI J. Effects of ambient temperature on surface charge and flashover of heat-shrinkable polymer under polarity reversal voltage[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(2): 1190-1197.
- [12] 杜伯学, 李忠磊, 杨卓然, 等. 高压直流交联聚乙烯电缆应用与研究进展[J]. *高电压技术*, 2017, 43(2): 344-354.
DU Boxue, LI Zhonglei, YANG Zhuoran, et al. Application and research progress of HVDC XLPE cables[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(2): 344-354
- [13] 许然然, 杜伯学, 肖 溢. 高压直流电容器电介质研究现状[J]. *电气工程学报*, 2018, 13(11): 1-10.
XU Ranran, DU Boxue, XIAO Mi. Research status on solid dielectric materials in HVDC capacitors[J]. *Journal of Electrical Engineering*, 2018, 13(11): 1-10.
- [14] UMEMURA T, ABE K, AKIYAMA K, et al. Thermal-aging behavior of BOPP films[J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1987, EI-22(6): 735-743.
- [15] LI C Y, HU J, LIN C J, et al. The potentially neglected culprit of DC surface flashover: electron migration under temperature gradients[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 3271.
- [16] TANAKA T, GREENWOOD A. Effects of charge injection and extraction on tree initiation in polyethylene[J]. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1978, 97(5): 1749-1759.
- [17] 孙梦娜. 温度对±600 kV 换流变压器套管绝缘性能影响研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
SUN Mengna. Study on insulation characteristics of converter transformer bushing under the temperature gradient[D]. Shenyang, China: Shenyang University of Technology, 2017.
- [18] MAGIER T, TENZER M, KOCH H. Direct current gas-insulated transmission lines[J]. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2018, 33(1): 440-446.
- [19] 王 健, 李伯涛, 李庆民, 等. 直流 GIL 中线形金属微粒对柱式绝缘子表面电荷积聚的影响[J]. *电工技术学报*, 2016, 31(15): 213-222.
WANG Jian, LI Botao, LI Qingmin, et al. Impact of linear metal particle on surface charge accumulation of post insulator within DC GIL[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2016, 31(15): 213-222.
- [20] DU B X, DU Q, LI J, et al. Carrier mobility and trap distribution dependent flashover characteristics of epoxy resin[J]. *IET Generation Transmission & Distribution*, 2018, 12(2): 466-471.
- [21] 张博雅, 王 强, 张贵新, 等. SF₆ 中绝缘子表面电荷积聚及其对直流 GIL 闪络特性的影响[J]. *高电压技术*, 2015, 41(5): 1481-1487.
ZHANG Boya, WANG Qiang, ZHANG Guixin, et al. Surface charge accumulation on insulators in SF₆ and its effects on the flashover characteristics of HVDC GIL[J]. *High Voltage Engineering*, 2015, 41(5): 1481-1487.
- [22] 王 瑜, 刘 建, 曾 勇, 等. 量子化学计算在硫化铅锌矿浮选机理中的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2018, 3: 37-42.
WANG Yu, LIU Jian, ZENG Yong, et al. Research progress of quantum chemical calculation in flotation mechanism of lead-zinc sulfide ore[J]. *Miner Protect Utilizat*, 2018, 3: 37-42.
- [23] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1988, 37(2): 785-789.
- [24] MOYASSARI A, UNGE M, HEDENQVIST M S, et al. First-principle simulations of electronic structure in semicrystalline polyethylene[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(20): 204901.
- [25] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864.
- [26] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [27] 夏 勇. 基于巯基一烯点击化学有机硅功能材料的合成及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
XIA Yong. Synthesis and properties of silicon-based functional materials by thiol-ene click chemistry[D]. Nanjing, China: Southeast University, 2016.
- [28] BORGANI R, PALLON L K H, HEDENQVIST M S, et al. Local charge injection and extraction on surface-modified Al₂O₃ nanoparticles in LDPE[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5934-5937.
- [29] 雷清泉, 刘关宇. 工程电介质的基础物理知识与学习思考方法[J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(16): 4898-4917.
LEI Qingquan, LIU Guanyu. Basic physical knowledge of engineering dielectrics and learning thinking method[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2018, 38(16): 4898-4917.
- [30] 雷清泉, 刘关宇. 如何理解工程电介质中极化与电导两个基本物理过程及其测量的科学原理与方法[J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(23): 6769-6789.
LEI Qingquan, LIU Guanyu. How to understand the two basic physical processes of polarization and conductance in engineering dielectrics and scientific principles and methods of their measurement[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2018, 38(23): 6769-6789.
- [31] 李 进. 高压直流电缆附件绝缘 EPDM/LDPE 界面电荷调控方法与抑制机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
LI Jin. Suppressing interface charge between LDPE and EPDM for HVDC cable accessory insulation[D]. Tianjin, China: Tianjin University, 2017.
- [32] LI J, HAN C L, DU B X, et al. Deep trap sites suppressing space charge injection in polycyclic aromatic compounds doped XLPE composite[J]. *IET Nanodielectrics*, 2020, 3(1): 10-13.
- [33] MORSHUIS P H F, BODEGA R, FABIANI D, et al. Dielectric interfaces in dc constructions: space charge and polarization phenomena[C] // *International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*. Winchester, UK: IEEE, 2007: 450-453.
- [34] MORSHUIS P H F. Interfaces: to be avoided or to be treasured? what do we think we know?[C] // *International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*. Bologna, Italy: IEEE, 2013: 1-9.
- [35] ROGTI F, FERHAT M. Maxwell-Wagner polarization and interfacial charge at the multi-layers of thermoplastic polymers[J]. *Journal of Electrostatics*, 2014, 72(1): 91-97.
- [36] WANG X, ZHENG M, CHEN X, et al. The effect of temperature gradient on space charge accumulation at SR/XLPE interface under DC stress[C] // *IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*. Potsdam, Germany: IEEE, 2010: 1-4.
- [37] CHEN G, TANAKA Y, TAKADA T, et al. Effect of polyethylene interface on space charge formation[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2004, 11(1): 113-121.
- [38] TAKADA T, TOHMINE T, TANAKA Y, et al. Space charge accumulation in double-layer dielectric systems—measurement methods and quantum chemical calculations[J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2019, 35(5): 36-46.
- [39] TAKADA T, KIKUCHI H, MIYAKE H, et al. Determination of charge-trapping sites in saturated and aromatic polymers by quantum

- chemical calculation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(2): 1240-1249.
- [40] DU B X, LIANG H C, LI J, et al. Temperature dependent surface potential decay and flashover characteristics of epoxy/SiC composites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(2): 631-638.
- [41] LI C Y, LIN C J, CHEN G, et al. Field-dependent charging phenomenon of HVDC spacers based on dominant charge behaviors[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(20): 202904.
- [42] YU S H, LI S T, WANG S H. Surface flashover properties of epoxy-based nanocomposites containing functionalized nano-TiO₂[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(4): 1567-1576.
- [43] TAKADA T. Studies on space charge accumulation properties in dielectric materials-measurement methods and quantum chemical calculation analysis[C]//International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE). [S.l.]: ICEMPE, 2019: 1-8.
- [44] ZHU Y C, TAKADA T, SAKAI K, et al. The dynamic measurement of surface charge distribution deposited from partial discharge in air by Pockels effect technique[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1996, 29(11): 2892-2900.
- [45] LEWIS T J. Nanometric dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5): 812-825.
- [46] 张秀敏, 蒲孝文, 李 康, 等. 纳米电介质研究与应用新进展[J]. 绝缘材料, 2015, 48(10): 1-9.
ZHANG Xiumin, PU Xiaowen, LI Kang, et al. New research and application progress of nanodielectrics[J]. Insulating Materials, 2015, 48(10): 1-9.
- [47] ROY M, NELSON J K, MACCRONE R K, et al. Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 629-633.
- [48] TANAKA T. Multi-core model for nanodielectrics as fine structures of interaction zones[C]//2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Nashville, Tennessee, USA: [s.n.], 2005: 713-716.
- [49] RAETZKE S, KINDERSBERGER J. The effect of interphase structure nanodielectrics[J]. IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, 2007, 126(11): 1044-1049.
- [50] TAKADA T, HAYASE Y, TANAKA Y. 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.
- [51] LI J, LIANG H C, XIAO M, et al. Mechanism of deep trap sites in epoxy/graphene nanocomposite using quantum chemical calculation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(5):

1571-1574.

- [52] DU B X, SU J G, TIAN M, et al. Understanding trap effects on electrical treeing phenomena in EPDM/POSS composites[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 8481.
- [53] 苏金刚. 基于高压直流电缆附件的 EPDM 电树枝生长机理与抑制方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
SU Jingang. Study on the growth mechanism and inhibition method of EPDM electrical tree based on HVDC cable accessories[D]. Tianjin, China: Tianjin University, 2019.
- [54] SU J G, DU B X, HAN T, et al. Multistep and multiscale electron trapping for high-efficiency modulation of electrical degradation in polymer dielectrics[J]. Journal of Physics Chemical C, 2019, 123(12): 7045-7053.



LI Jin

Post-doctorate
Associate professor



DU Boxue

Ph.D., Professor



HAN Chenlei

Ph.D. candidate
Corresponding author

李 进

1988—, 男, 博士(后), 副教授
研究方向为大容量直流电缆及管道输电绝缘系统
电场分布与界面电荷调控等
E-mail: lijn@tju.edu.cn

杜伯学

1961—, 男, 博士, 教授, 博导
主要从事聚合物绝缘材料的可靠性和安全性理论与试验、高温超导电介质、纳米复合绝缘材料、电气绝缘在线监测、高电压新技术等方面的研究工作

韩晨磊(通信作者)

1993—, 男, 博士生
主要从事高压直流电缆料研发与介电性能分析相关研究工作
E-mail: chenleiy@tju.edu.cn

收稿日期 2020-01-05 修回日期 2020-02-19 编辑 曹昭君