

基于极性分子掺杂和结构设计的聚丙烯薄膜绝缘性能提升方法

肖 萌, 张志远, 杜伯学

(天津大学电气自动化与信息工程学院, 天津 300072)

摘要: 聚丙烯薄膜具有击穿场强高、介质损耗低等优点, 是金属化薄膜电容器中应用最广泛的介质材料。为提高聚丙烯薄膜在高温强场下的绝缘性能, 选择对酞醛和八氟对二甲苯二聚体作为添加剂, 制备 3 种复合薄膜试样并开展了不同温度下的电导率、击穿场强、储能密度测试。研究表明: 掺杂质量分数 0.02% 对酞醛、0.02% 八氟对二甲苯二聚体的复合薄膜电导率降低了 95.3%~98.6%, 击穿场强提高了 26.7%~32.1%, 储能密度提升了 86.9%~89.4%, 相比纯聚丙烯薄膜具备更优异的介电性能。基于密度泛函理论计算了极性分子的静电势分布与禁带宽度, 研究表明分布在薄膜两侧的添加剂将引发电荷捕获效应, 促进电极薄膜界面处反向电场的形成, 进而提升聚丙烯薄膜的绝缘性能。该研究结果将为服役于金属化薄膜电容器中聚丙烯薄膜的界面改性及极性分子选择提供参考。

关键词: 聚丙烯薄膜; 对酞醛; 八氟对二甲苯二聚体; 复合薄膜; 电荷捕获

Improvement in Insulating Property of Polypropylene Film Based on Polar Molecule Doping and Structural Design

XIAO Meng, ZHANG Zhiyuan, DU Boxue

(School of Electrical and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Polypropylene (PP) film has the advantages of high breakdown field strength and low dielectric loss, which is the most widely used dielectric material in metallized film capacitors. In order to improve the insulation performance of polypropylene film under high temperature and strong field, terephthalaldehyde and parylene were selected as additives to prepare three kinds of composite film samples. The conductivity, breakdown field strength and energy storage density at different temperatures were tested. The results showed that the composite film with 0.02% terephthalaldehyde and 0.02% parylene doping in each functional layer exhibited the best performance. The conductivity decreased by 95.3%~98.6%, the breakdown field strength increased by 26.7%~32.1% and the energy storage density increased by 86.9%~89.4%. Based on the density functional theory, the electrostatic potential distribution and band gap of polar molecules were calculated. The results showed that the additives concentrated on both sides of the film could cause the charge trapping effect, promote the generation of reverse electric field at the interface, thus improving the insulation performance of the polypropylene film. The research results will provide a reference for the interface modification and the selection of polar molecule.

Key words: polypropylene film; terephthalaldehyde; parylene; composite film; charge trapping effect

0 引言

金属化薄膜电容器具有耐压高、自愈能力优的特点, 在高压电力设备中起着至关重要的作用^[1-3]。聚丙烯(polypropylene, PP)以其击穿场强较高、介电损耗较低的优势成为金属化薄膜电容器中应用最广泛的介质材料^[4-5]。然而, 随着高压输电电压等级

的不断提升以及电网规模的逐步扩大, 对薄膜电容器的运行工况提出了更为严苛的要求, 工作场强与温度的急剧升高导致聚丙烯薄膜绝缘性能下降, 大大缩短了金属化薄膜电容器的服役寿命^[6-7]。因此, 深入研究高温强场下聚丙烯薄膜的绝缘失效机理, 并探索聚丙烯薄膜绝缘性能的提升方法, 是提高金属化薄膜电容器服役寿命与可靠性的关键。

电热耦合作用下的电荷输运是聚丙烯薄膜绝缘失效的主要原因^[8]。现有研究表明, 当工作环境

温度超过 80 °C 时,聚丙烯薄膜内部的热刺激去极化电流表现出极性反转,空间电荷注入显著^[9]。高温强场环境下更多的载流子吸收能量,并有能力克服电极与薄膜之间的界面势垒^[10]。聚丙烯由线性长分子链构成,分子链间相互作用较小,受高能载流子撞击后易发生断链行为,进而导致聚丙烯的降解和性能退化^[11]。泄漏电流引起的电导损耗是聚丙烯薄膜介电损耗的主要部分,其能量以热的形式耗散。相关研究表明,当温度高于 80 °C 时聚丙烯泄漏电流急剧增大,聚丙烯薄膜内部空间电荷迁移现象明显^[12]。高温强场环境下载流子浓度和迁移率的增加会使薄膜产生大量的焦耳热,导致金属化薄膜电容器内部温度升高。高温环境与载流子迁移行为之间的相互促进作用将形成恶性循环,促使薄膜绝缘性能进一步下降^[13]。击穿场强和电导率作为评价材料可靠性的重要指标,有学者指出当工作温度为 125 °C 时聚丙烯薄膜的击穿场强可降低 20%~30%,电导率可增加 1~2 个数量级,这与电荷输运过程密切相关^[14-15]。因此,限制载流子注入及迁移是提高电介质绝缘性能的有效方法。

目前,提升高温强场下聚丙烯薄膜绝缘性能的改性方法被广泛提出。其中,纳米颗粒掺杂是研究最广泛的改性方法之一^[16]。有研究表明掺杂 0.5% 纳米氧化铝样品的击穿场强比纯聚丙烯薄膜高 27% 左右^[17]。然而,在微米级厚度的电容器薄膜中纳米颗粒分散性较差,极易形成亚微米或者微米级别的团聚,有一定概率降低聚丙烯薄膜的击穿场强。因此,将纳米颗粒掺杂改性于电容器用聚丙烯薄膜仍面临严苛的技术与工艺要求。此外,接枝也为聚丙烯薄膜的改性提供了一种选择。接枝单体通常为有机小分子,相似的结构可保证接枝的均匀性。研究发现聚丙烯薄膜表面接枝羟基后其击穿场强从 386.4 kV/mm 增加到 551.2 kV/mm^[18]。然而,引入有机小分子会不可避免地导致聚丙烯分子链的断裂,从而对聚丙烯的原有结构造成不可逆转的损伤。复合薄膜结构设计为聚丙烯改性提供了一种新的思路。夹层结构的建立不仅可以有效地改变载流子的迁移行为从而提高绝缘性能,还可以结合多种材料的优点提升储能特性^[19-20]。然而,目前的复合薄膜结构设计方法工艺过于复杂,难以工业化。因此高温强场下聚丙烯薄膜绝缘性能的提升方法亟需研究。同时,聚丙烯薄膜的改性方法研究集中在宏观电学参数上,分子结构与宏观性质之间的关系尚不

清楚,非均匀结构下载流子迁移模型及其相关机理仍有待提出^[21]。

本文基于电荷输运调控提出了一种对酞醛和八氟对二甲苯二聚体共混的复合薄膜结构设计方法以提升聚丙烯薄膜的绝缘性能和储能特性。结果表明,掺杂 0.02% 对酞醛、0.02% 八氟对二甲苯二聚体的复合薄膜性能最佳。此外,基于密度泛函理论计算建立了考虑界面修饰层的载流子迁移模型。分布在薄膜两侧的添加剂可引发电荷捕获效应,促进电极-薄膜界面处反向电场的形成,抑制界面电荷注入。本文为复合薄膜结构设计提供了新的思路,并对微观结构与宏观电学参数之间的关系进行了深入的探讨,为先进聚丙烯薄膜的设计提供理论与实验支撑。

1 实验装置与方法

1.1 试样制备

对酞醛是苯环上连有羰基和烷氧基的一种极性分子,烷氧基是一种典型的供电子基团。为了进一步探究烷氧基链长度对空穴的调节作用,本文选用了 2 种对酞醛,分别为 2,5-二丁氧基-1,4-对苯二甲醛(ditetraalkoxy terephthalaldehyde, TPO4)和 2,5-二辛氧基-1,4-对苯二甲醛(dioctaalkoxy terephthalaldehyde, TPO8)。与对酞醛不同,八氟对二甲苯二聚体(octafluoro-[2,2]paracyclophane, PF)的苯环上连接有大量的氟原子,其是一种典型的吸电子基团。三者的化学结构及分子式如图 1 所示。本文制备改性薄膜的具体工艺如下:

1) 用去离子水和无水乙醇洗涤聚丙烯颗粒和改性材料粉末,5 min 后放置在 50 °C 的真空烘箱中充分干燥,以排除表面杂质对试样制备的影响。

2) 将双辊机的辊筒温度调节至 190 °C,待温度恒定后放入称取的聚丙烯颗粒并加热熔化 5 min,

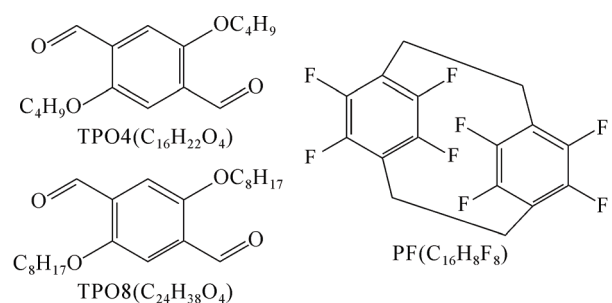


图 1 添加剂的化学结构及分子式

Fig.1 Chemical structure and molecular formula of all additives

然后通过挤压和造粒得到纯聚丙烯母料。

3) 通过上述步骤再次加热聚丙烯颗粒。当聚丙烯呈熔融态时加入改性材料以便均匀混合, 混炼时间为 10 min。相关研究表明相邻陷阱之间的理论物理距离为 9.16~19.74 nm 时, 电容器薄膜的介电性能提升^[22]。极性分子的掺杂含量设置为 0.02%, 对应的两个相邻陷阱之间的理论物理距离为 13.70~15.33 nm, 在上述范围内。考虑到 TPO4 和 TPO8 的沸点都高于 200 °C, PF 的熔点高于 200 °C, 加工过程中添加剂的含量没有损失。最后通过挤压和造粒获得了分别含 TPO8 和含 PF 的聚丙烯掺杂母料。

4) 将步骤 2 和步骤 3 得到的母料置于热压成型机中, 温度设置为 190 °C, 持续加热 10 min, 使母料充分熔融。设置压强为 20 MPa, 5 min 后以 5 °C/min 的速率降低至 110 °C, 自然冷却至室温得到单层膜。薄膜厚度为 20 μm。

5) 将掺杂薄膜和纯聚丙烯薄膜在 190 °C、20 MPa 条件下叠加后热压 5 min, 堆叠顺序如图 2 所示, 冷却过程同步步骤 4。各个样品名称如表 1 所示。特别地, 为了体现复合薄膜的优势, 单独设置含 TPO4 的单层掺杂薄膜 PP1 并与 PP2 进行对比。同时, 为了探究多层薄膜叠加热压后聚丙烯聚集态结构变化对其介电性能的影响, 取 4 层聚丙烯薄膜叠加热压并命名为 PP5。

1.2 薄膜结构表征

通过扫描电镜观察了 PP1—PP4 的横断截面形貌。从图 3 中可以看出, 单层掺杂薄膜的横截面形貌完整, 没有明显的聚集现象。考虑到聚丙烯和改性材料倾向于相互聚集形成各向同性基团, 添加剂在选定的质量浓度范围内与聚丙烯具有良好的相容性。同时, 复合薄膜的截面形貌与单层薄膜相比差别不大, 功能层的种类以及数量并不影响各个极性分子与聚丙烯之间的相容性, TPO4、TPO8 以及 PF 都可以均匀地分散在聚丙烯中。此外, 复合薄膜中没有观察到明显的界面, 整个薄膜的厚度控制在 20 μm, 明显低于多个薄膜简单叠加得到的厚度。热压过程中各层主要进行横向运动, 不能通过纵向运动混合。以下是复合薄膜制备过程中各层薄膜的运动行为分析。由于两种功能材料在各自功能层中的质量分数非常小, 极性分子的引入几乎不影响聚丙烯分子链的结构, 这导致了各层物理性质的相似性和复合薄膜界面处聚丙烯的各向同性。薄膜样品制备工艺相同, 使得堆叠后每层薄膜对应位置的厚

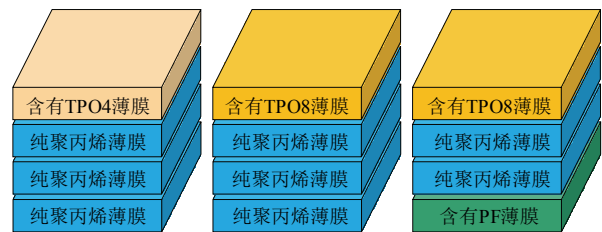


图 2 复合薄膜样品的热压工艺

Fig.2 Hot-press process of composite film samples

表 1 不同掺混比例和层数的样品

Table 1 Samples with different mixing ratios and layers

样品	掺混比例(质量分数)/%			层数
	TPO4	TPO8	PF	
PP0	0	0	0	1
PP1	0.02	0	0	1
PP2	0.02	0	0	4
PP3	0	0.02	0	4
PP4	0	0.02	0.02	4
PP5	0	0	0	4

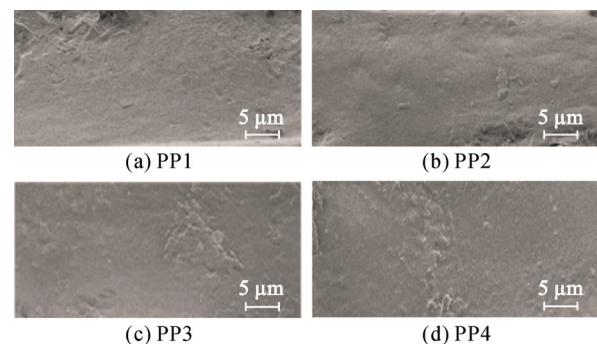


图 3 改性样品的横断截面形貌

Fig.3 Transverse section morphology of modified samples

度基本相同。因此, 在相同的热压温度及热压压强下, 各层的垂直扩散速率基本相等, 各层间不存在相互渗透^[22]。通过控制热压时间, 复合薄膜的总厚度可以控制在 20 μm。综上所述, 极性分子可以均匀分布并控制在预期范围内, 确保了复合薄膜对载流子调控的有效性。

1.3 性能测试方法

目前, 关于电介质内部空间电荷分布和传输的实验测量方法得到了广泛的研究。相关研究表明, 当电场大于 10 kV/mm 时, 电子和空穴的迁移行为决定了聚丙烯的电导率。利用泄漏电流测量方法研究了聚丙烯薄膜内部电荷的动态特性, 电导率测试装置的示意图如文献^[22]所示。记录了每组样品 30 min 内的电流值, 并以最后 1 min 内的电流平均

值作为各个试样的电导电流。场强设置为 20 kV/mm, 每个样品分别在 30、85 和 125 °C 下重复 15 次。

在 30、85、125 °C 条件下利用球板电极测量了各个样品的直流击穿场强。测试过程中将施加电压的上升速率控制为 0.1 kV/s, 以确保电压源示数与薄膜两端承受的实际电压实时对应。样品在每个温度下重复测量 15 次, 获得的数据采用威布尔分布进行统计分析, 拟合的尺度参数即为击穿场强。

在 30、125 °C 条件下采用 Sawyer-Tower 电路高压测试系统(K-CPe1901-AI-30kV)测试各个样品的充放电效率和放电储能密度, 施加电压为频率 10 Hz 的三角单极波。测试之前将直径为 3 mm 的薄金层溅射到样品的正面和背面。

当介质薄膜厚度在微米级别时, 传统的空间电荷测量方法不能满足精度要求。目前提出了一种通过检测和积分电流直接获取电荷信息的方法, 称为 DCIC- $q(t)$ 。测试场强设置为 20 kV/mm, 测试温度设置为 30、85、125 °C。电荷注入行为由下式进行评估。

$$K = \frac{Q(t)}{Q_0} \quad (1)$$

式中: K 为电荷变化量; $Q(t)$ 为最终测试时间的充电量; Q_0 为初始测试时间的充电量。当 K 值接近 1 时, 样品只有电容性电流, 没有传导电流。 K 值越大, 薄膜中的电荷传导越明显。所有介电性能测试中含 TPO4 层和含 TPO8 层靠近阳极, 含 PF 层靠近阴极。

1.4 基于密度泛函理论的仿真计算

为了建立分子结构与宏观击穿强度之间的关系, 采用高斯 09W 方法对聚丙烯分子链及各个添加剂的静电势、分子轨道及能级进行了模拟及分析。交换相关函数采用 B3LYP, 基函数设为 6-31G(d)。在几何结构优化过程中, 基于共轭梯度法对分子进行迭代计算以获得最低能量构象, 能量收敛判据为 1×10^{-5} Ha (1 Ha=27.211 eV), 作用力收敛判据为 2×10^{-3} Ha, 位移收敛判据为 5×10^{-3} Ha, 最大循环迭代次数为 100。

2 改性薄膜介电性能

2.1 电导率

聚丙烯分子链中没有极性基团, 直流电场下的泄漏电导是聚丙烯薄膜能量损失的主要来源。在 30、85 和 125 °C 条件下, 对 PP0-PP5 薄膜的直流电

导率进行了测试, 结果如图 4 所示。特别地, 为了探究添加剂掺杂后聚丙烯结构变化对其介电性能的影响, 将 PP4 试样的含 TPO8 层和含 PF 层分别靠近阴极与阳极进行直流电导率测试, 测试结果标签设置为 PP4-R(原 PP4 测试结果标签设置为 PP4-F)。可以看出, 每个样品的电导率随环境温度的升高呈指数式增长, 高温可以促进薄膜内部泄漏电流的增加。为了探究各个试样直流电导率对温度的敏感程度, 基于阿伦尼乌斯方程进行线性拟合并计算获得电导活化能^[23-24]。与 PP0 相比改性样品的电导活化能下降了 6%~32%, PP0 的直流电导率对温度的变化更为敏感。同时, 不同温度下改性样品的电导率低于纯聚丙烯薄膜。对比 PP1 与 PP2 可以发现薄膜经过结构设计后电导率有了进一步的降低, 复合薄膜各层之间没有共混, 结构设计的合理性得到了进一步验证。同时, 经过均匀掺杂后的聚丙烯薄膜改性效果有限, 复合薄膜具有更好的电阻特性。此外, 对比 PP5、PP4-R 和 PP4-F, 试样的直流电导率呈现出持续下降的趋势, 与 PP0 相比分别下降了 28%~33%、41%~43%和 95%~98%。热压工艺及添加剂掺杂对聚丙烯结构的影响能够在一定程度降低薄膜电导率。考虑到泄漏电流的本质是电荷的定向移动, 极性分子的引入对电荷迁移具有调节作用。对酞醛和八氟对二甲苯二聚体的引入可以实现空穴与电子迁移行为的协同调控, 进而导致 PP4-F 的直流电导率最低并表现出最大降幅。

2.2 击穿场强

较高的击穿场强不仅反映了电容器薄膜良好的绝缘性能, 而且意味着金属化薄膜电容器具有实

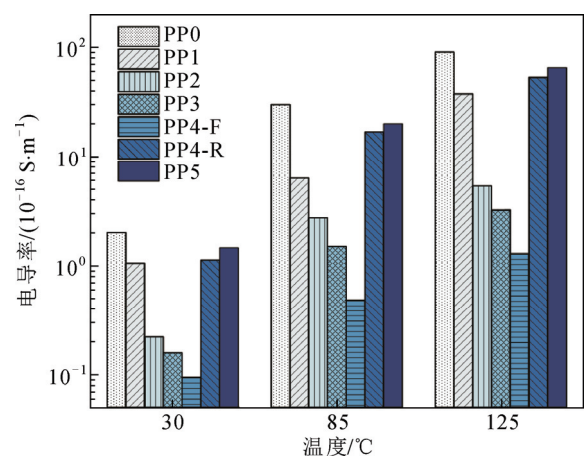


图 4 不同温度下测试样品的电导率

Fig.4 Conductivity of the testing samples at different temperatures

现更高储能密度的潜能。图 5 展示了纯聚丙烯薄膜和改性薄膜在不同温度下的击穿场强, 表 2 展示了不同温度下样品的 β 值。所有样品的击穿场强与温度呈负相关, 高温环境下击穿场强对温升的敏感性增强。基于肖特基注入公式可以发现温升更有利于载流子跨越界面势垒进入电介质内部, 而高能载流子迁移过程中撞击聚丙烯分子链形成缺陷造成了聚丙烯薄膜击穿场强大幅下降^[18]。具有夹层结构薄膜的击穿场强有了进一步提高, 烷氧基分子链的增长以及 PF 的引入进一步发挥了复合薄膜的结构优势。考虑到复合薄膜与单层掺杂薄膜最根本的区别是添加剂在薄膜中的分布位置, 研究发现添加剂集中分布在电极薄膜界面处更有利于击穿场强的提升。同时, 对比 PP5、PP4-R 和 PP4-F, 发现样品的击穿场强呈现出持续上升的趋势, 与 PP0 相比分别增加了 6~17 kV/mm、42~50 kV/mm 和 133~150 kV/mm。击穿场强和直流电导率作为衡量电介质绝缘性能的重要指标, 从上述测试中可以推断出 PP4-F 相较于

PP5 和 PP4-R 具有更加优异的介电性能。后续储能特性与电荷变化量的研究对象为试样 PP0、PP1、PP2、PP3 和 PP4-F。

2.3 储能特性

对于线性介质, 储能密度的理论值与击穿场强的平方呈线性关系。从击穿场强的测量结果可以看出, 每个样品在 85 °C 下的击穿场强略低于室温。为了进一步探讨温升对储能特性的影响, 本文对每个样品在 30 °C 和 125 °C 条件下的储能密度和充放电效率进行了测试, 测量结果如图 6 所示。所有改性样品均表现出较高的储能密度, 其中复合薄膜的改善效果最为明显, 与电导率以及击穿场强测试结果的规律相符。PP4 样品的储能密度最高, 30 °C 下为 4.9 J/cm³, 125 °C 下为 3.1 J/cm³。此外, 夹层结构的引入使得样品的充放电效率能够保持良好的稳定性, 说明运行过程中复合薄膜产生的焦耳热较少, 更有利于延长极端环境下薄膜电容器的服役寿命。特别地, PP4 样品表现出最低的能量损耗, 在

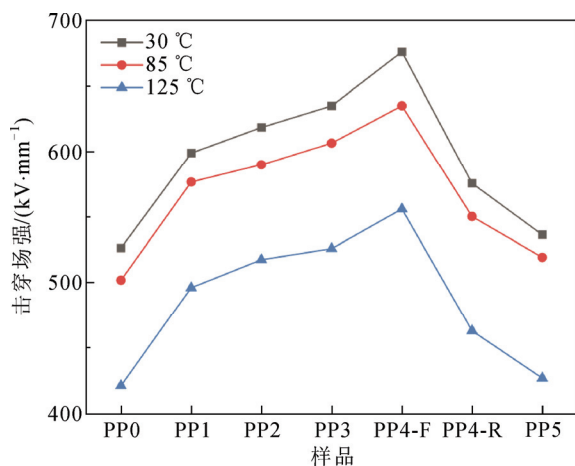


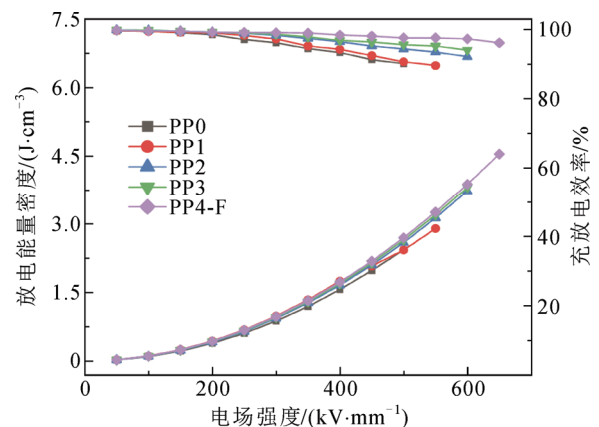
图 5 不同温度下测试样品的击穿场强

Fig.5 Breakdown field strength of the testing samples at different temperatures

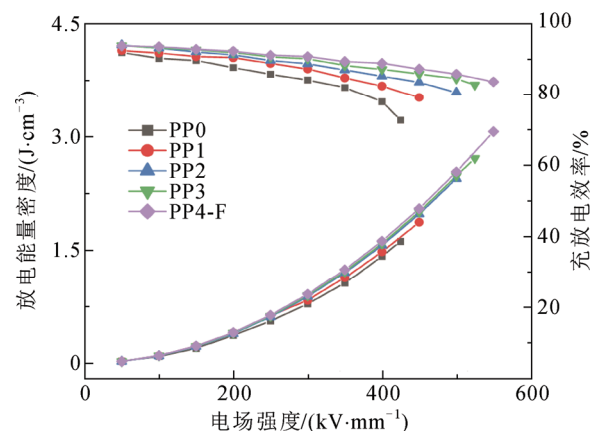
表 2 不同温度下样品的 β 值

Table 2 The β value of samples at different temperature

样品	β 值		
	30 °C	85 °C	125 °C
PP0	11.46	10.83	9.46
PP1	11.11	10.58	9.01
PP2	11.01	10.60	9.09
PP3	11.58	10.81	9.50
PP4-F	11.16	10.47	9.16
PP4-R	11.20	10.65	9.28
PP5	11.69	10.95	9.55



(a) 30 °C 下测试样品的充放电效率和放电能量密度



(b) 125 °C 下测试样品的充放电效率和放电能量密度

图 6 不同温度下测试样品的放电能量密度和充放电效率

Fig.6 Discharge energy density and charge-discharge efficiency of the testing samples at different temperatures

30 °C 和 125 °C 条件下充放电效率均可以保持在 90% 以上。

2.4 电荷变化量

图 7 为通过 DCIC- $q(t)$ 测量得到的不同温度下各个样品动态电荷与时间的关系。从图中可以看出，

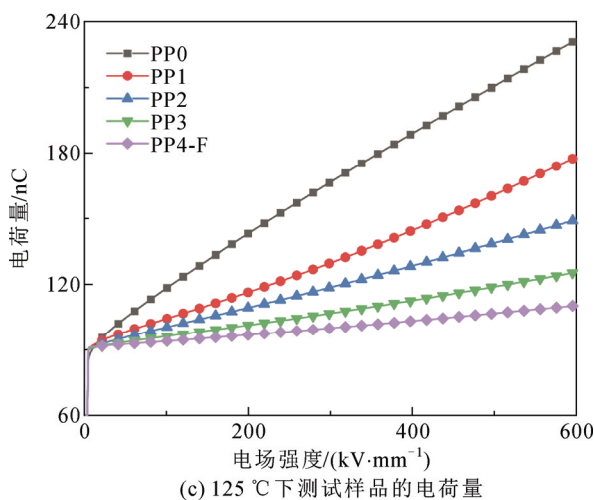
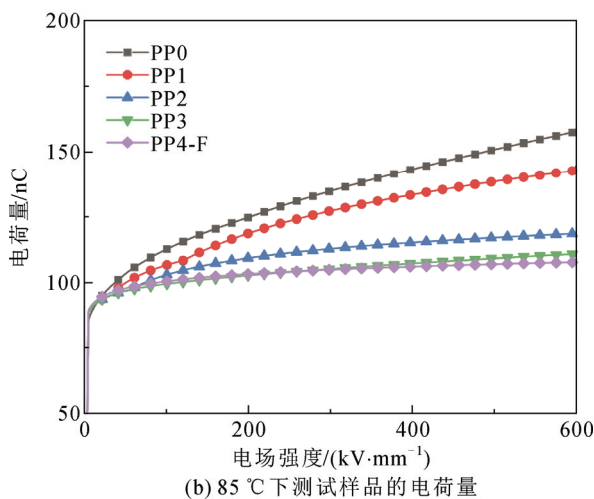
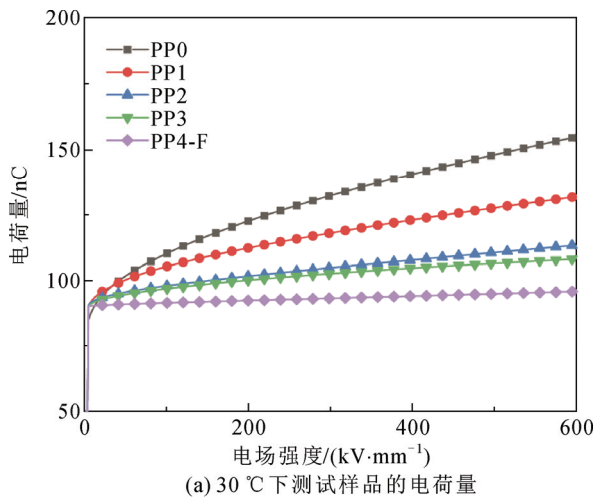


图 7 不同温度下测试样品的电荷量

Fig.7 Electric charge quantity of the testing samples at different temperatures

充电电流仅存在于施加电压的时刻，电荷量在初始时刻急剧上升，电流值大小与工作场强和极性呈正相关。极性分子的引入使得改性薄膜初始电荷略高于纯聚丙烯薄膜。随着测试时间的增加，曲线逐渐升高，说明存在空间电荷注入现象。同时，高温下电荷的增长速率明显高于室温，温升对电荷注入具有促进作用。高温环境下电极处的载流子能以较高的概率跨越界面势垒进入薄膜内部。同时，大量载流子的迁移行为导致测试电路中电流的增加，与电导率的测试结果相符。

为了更好地评价电荷输运行为，本文选择了 500 s 时的电荷量计算 K 值，结果如表 3 所示。 K 值与温度之间的正相关关系表明了 K 值计算的合理性。从表 3 中可以看出纯聚丙烯膜的 K 值明显高于改性薄膜，同时复合薄膜相较于单层薄膜对电荷注入的抑制效果更为明显。特别地，PP4 样品的 K 值在各个温度下都是最低的，与该样品的低电导率、高击穿场强相符。

3 改性薄膜机理分析

为了从电荷迁移行为的角度分析对酞醛，八氟对二甲苯二聚体掺杂改善聚丙烯绝缘性能的机理，采用密度泛函理论仿真计算探讨了分子结构与载流子输运之间的关系。

分子周围某一点的静电势被定义为将一个单位正电荷从无穷远处移动到这一点所需做的功。分析静电势的符号和绝对值，可以得到施加在不同载流子上的力的类型和大小。负值表明正电荷移动到这一点伴随着能量的释放，意味着该区域对空穴有吸引力，对电子有排斥力。当某一点的静电势为正值，情况相反。绝对值与作用力的大小呈正相关。TPO4、TPO8 以及 PF 的三维静电势如图 8 所示，静电势的数值用不同的颜色表示。当静电势由负变为正时，颜色依次为红、绿和蓝。

表 3 不同温度下样品的 K 值

Table 3 The K value of samples at different temperature

样品	K 值		
	30 °C	85 °C	125 °C
PP0	1.74	1.89	2.48
PP1	1.42	1.57	1.78
PP2	1.22	1.33	1.54
PP3	1.18	1.24	1.33
PP4-F	1.05	1.20	1.28

从图 8 中可以看出, TPO4 与 TPO8 的颜色分布相似。氧原子周围的区域为红色, 其余区域被绿色区域覆盖, 烷氧基分子链长度的变化不能改变分子整体结构对电荷作用力的类型。TPO4 与 TPO8 都存在吸引正电荷的位点, 能够调节自由空穴的迁移过程。然而, TPO8 分子静电势的极小值低于 TPO4。静电势绝对值与烷氧基分子链的长度呈正相关, 烷氧基分子链的增长有利于增强对酞醛与自由空穴之间的吸引力。相反地, PF 小分子周围由红色、绿色和蓝色区域组成。红色区域仅仅分布在边缘, 与对酞醛相比八氟对二甲苯二聚体整体对空穴的吸引效果并不明显。而蓝色区域几乎覆盖全部, 静电势极大值点位于氟原子的周围区域, 氟原子的引入增强了添加剂对自由电子的吸引力。考虑到聚丙烯分子各个位置的静电势值接近于 0^[23], 添加剂的引入导致载流子倾向于停留在其周围, 大大降低了载流子的迁移率^[25]。

添加剂的引入可以调节载流子电极注入以及在薄膜内部迁移的过程, 进而减少了电荷运动对聚丙烯分子链的破坏作用。然而, 实验结果表明极性分子集中在薄膜两侧对薄膜的绝缘性能提升更为明显, 究其原因是添加剂本身的能级分布造成的^[26]。最低未占有分子轨道(LUMO)是指未占有电子的能级最低的轨道, 最高占有分子轨道(HOMO)是指已占有电子的能级最高的轨道。LUMO 与 HOMO 的能级差即为禁带宽度。通过计算聚丙烯与各个添加剂的 HOMO, LUMO 能级得到了禁带宽度, 如图 9 所示。从图中可以看出聚丙烯的禁带宽度最高, 达到 10.05 eV。相比之下, 添加剂的禁带宽度几乎是聚丙烯的 1/2。禁带宽度对薄膜绝缘性能的影响机制如图 10 所示。图中只描述了电子的迁移行为, 空穴的迁移行为具有相似的运动规律。从图中可以看出 LUMO 能级的下降, HOMO 能级的升高是禁带宽度减小的主要原因。电子可以在导带中自由移动, 并倾向于在较低的能级上分布。因此, 当电子运动到聚丙烯与添加剂形成的界面时, 电子以更高的概率进入到添加剂内部。考虑到添加剂掺杂含量较低并且分散均匀, 引入的低能级难以形成完整的迁移通道, 电子被添加剂捕获, 这与三维静电势的模拟结果一致。另一方面, 价带中存在着大量被束缚的电子。当电容器薄膜运行在高温强场的环境中时, 添加剂中较小的禁带宽度将导致价带电子容易吸收能量被激发至导带, 这对薄膜的绝缘性能产生了不

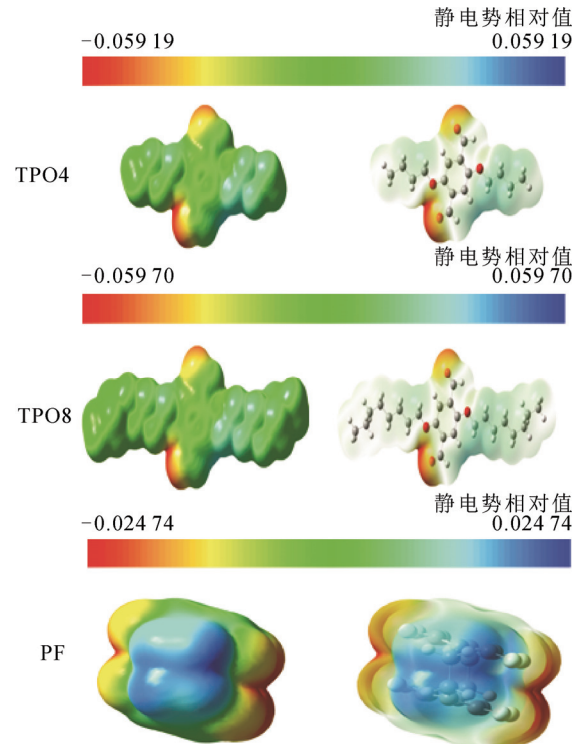


图 8 添加剂的三维静电势相对值分布图

Fig.8 3D electrostatic potential distribution of additives

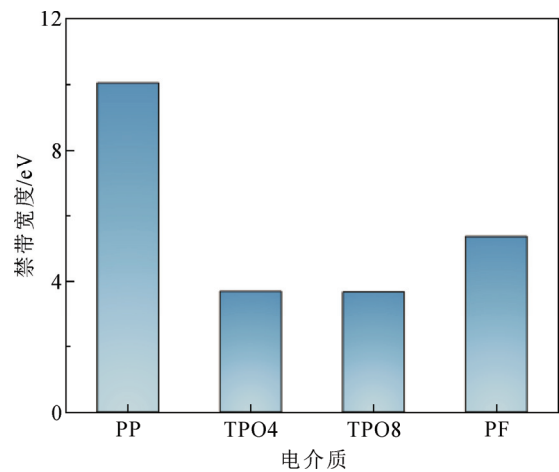


图 9 聚丙烯及添加剂的禁带宽度

Fig.9 Band gap of polypropylene and additives

利的影响。

极性分子的引入对样品产生了两方面的影响, 而复合薄膜的设计大大减少了束缚电荷被激发的可能性, 关于复合薄膜的作用机理如图 11 所示。薄膜的中间部分是纯聚丙烯, 靠近阳极一侧是掺杂了 TPO8 的捕获空穴层, 靠近阴极一侧是掺杂了 PF 的捕获电子层。当复合薄膜运行在高温强场的环境中时, 来自阳极与阴极的自由空穴与自由电子被束缚在功能层中, 导致聚丙烯内部可自由移动的电荷数

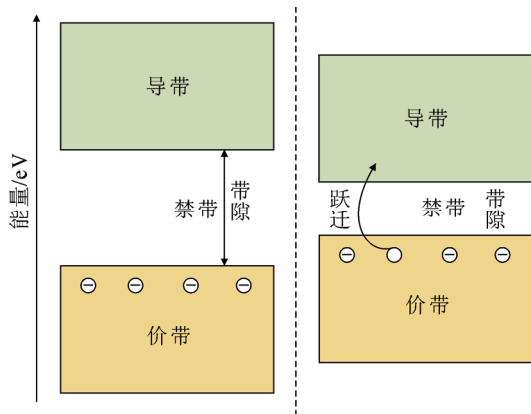


图 10 禁带宽度对电荷迁移行为影响示意图

Fig.10 Influence of band gap width on charge transfer behavior

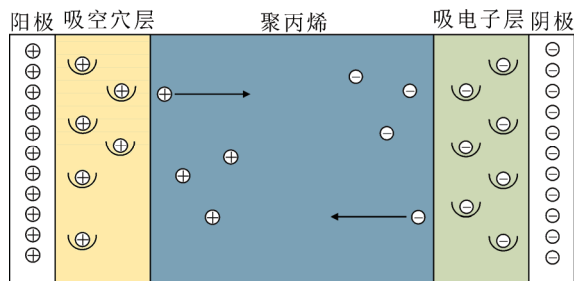


图 11 双功能层对电荷注入的影响机理

Fig.11 Influence mechanism of bifunctional layer on carrier injection

量大大减少。同时，被捕获的电荷与相邻电极的注入电荷是同极性的，它们形成的局部反向电场进一步阻碍了电荷注入。与复合薄膜相比，掺杂薄膜也能够起到相同的作用。但薄膜表面电荷的大量聚集导致薄膜内部电场的急剧升高，中间的极性分子更倾向于电荷激发而不是电荷捕获。因此，去除电介质内部的添加剂可以得到更好的改善效果。值得注意的是，热压工艺及添加剂掺杂能够导致聚丙烯凝聚态结构变化，进而提高聚丙烯薄膜的绝缘性能。然而对比试样 PP5、PP4-R 和 PP4-F 的直流电导率和击穿场强可以发现 PP4-F 相较于 PP5 和 PP4-R 的提升幅度高于 PP5 和 PP4-R 相较于 PP0，由此可以推断出电极-电介质界面电荷注入调控是复合薄膜绝缘性能提升的主要机制。

4 结论

1) 对酞醛对空穴有很强的吸引力，能够捕获从阳极注入的电荷。烷基基链的长度与吸引力大小

呈正相关。

2) 作为强电负性官能团，氟原子对电子具有很强的吸引力，可以调节自由电子的迁移行为。

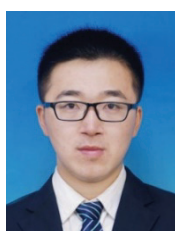
3) 高温强场条件下空间电荷注入现象尤为明显。复合薄膜相比掺杂薄膜能够更好地提高薄膜的绝缘性能，这归因于电介质内部电荷激发现象减少。

通过掺杂极性分子与多层结构设计，薄膜内部的电荷输运行为得到了进一步的优化，这对金属化薄膜电容器的推广具有重要意义。

参考文献 References

- [1] 马为民, 吴方劼, 杨一鸣, 等. 柔性直流输电技术的现状及应用前景分析[J]. 高电压技术, 2014, 40(8): 2429-2439. MA Weimin, WU Fangjie, YANG Yiming, et al. Flexible HVDC transmission technology's today and tomorrow[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(8): 2429-2439.
- [2] 舒印彪, 张智刚, 郭剑波, 等. 新能源消纳关键因素分析及解决措施研究[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(1): 1-9. SHU Yinbiao, ZHANG Zhigang, GUO Jianbo, et al. Study on key factors and solution of renewable energy accommodation[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(1): 1-9.
- [3] LI H, LI Z, LIN F C, et al. Capacitance loss mechanism and prediction based on electrochemical corrosion in metallized film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(2): 654-662.
- [4] DU B X, ZHANG J H, XIAO M, et al. Dielectric breakdown performance of deashed polypropylene for HVDC film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(6): 2209-2217.
- [5] RAN Z Y, DU B X, XIAO M, et al. Crystallization morphology-dependent breakdown strength of polypropylene films for converter valve capacitor[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(3): 964-971.
- [6] 程璐, 漆乐俊, 姚成, 等. 电热老化对聚丙烯薄膜形态及击穿特性的影响[J]. 电力电容器与无功补偿, 2015, 36(6): 69-72. CHENG Lu, QI Lejun, YAO Cheng, et al. Influence of electric-thermal aging on BOPP film morphology and breakdown performance[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2015, 36(6): 69-72.
- [7] CHENG L, LIU W F, LIU X W, et al. Online degradation of biaxial-orientated polypropylene film from HVDC filter capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(1): 26-33.
- [8] LI H, LI Z W, XU Z J, et al. Electric field and temperature dependence of electrical conductivity in biaxially oriented polypropylene films[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2014, 42(11): 3585-3591.
- [9] ZHENG F H, MIAO Y J, DONG J X, et al. Space charge characterization in biaxially oriented polypropylene films[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 3102-3107.
- [10] LI H, LI L, LI L W, et al. Study on the impact of space charge on the lifetime of pulsed capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1870-1877.
- [11] LIU H L, DU B X, XIAO M, et al. Breakdown strength and energy density improvement of polypropylene by parylene deposition for film capacitor[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insula-

- tion, 2022, 29(3): 981-989.
- [12] KAHOUALI A, GALLOT-LAVALLÉE O, RAIN P, et al. Dielectric features of two grades of bi-oriented isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(28): 42224.
- [13] ZHU M X, SONG H G, LI J C, et al. Phase-field modeling of electric-thermal breakdown in polymers under alternating voltage[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(4): 1128-1135.
- [14] RAN Z Y, DU B X, XIAO M, et al. Dielectric property improvement of polypropylene films doped with POSS for HVDC polymer film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(4): 1308-1316.
- [15] RAN Z Y, DU B X, XIAO M, et al. Breakdown performance of polypropylene and its long-chain branched blending for metalized film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(1): 145-152.
- [16] HUZAYYIN A, BOGGS S, RAMPRASAD R. Density functional analysis of chemical impurities in dielectric polyethylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(3): 926-930.
- [17] 马 超, 闵道敏, 李盛涛, 等. 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的陷阱与直流击穿特性[J]. 物理学报, 2017, 66(6): 067701.
MA Chao, MIN Daomin, LI Shengtao, et al. Trap distribution and direct current breakdown characteristics in polypropylene/Al₂O₃ nanodielectrics[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(6): 067701.
- [18] LIU H L, DU B X, XIAO M. Improved energy density and charge discharge efficiency of polypropylene capacitor film based on surface grafting[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(5): 1539-1546.
- [19] WANG Y, HOU Y F, DENG Y. Effects of interfaces between adjacent layers on breakdown strength and energy density in sandwich-structured polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 145: 71-77.
- [20] ZHANG T R, SUN Q Z, KANG F, et al. Sandwich-structured polymer dielectric composite films for improving breakdown strength and energy density at high temperature[J]. Composites Science and Technology, 2022, 227: 109596.
- [21] CHENG L, LIU W F, LIU H B, et al. Evolution of dielectric relaxation under elevated electric field of polypropylene-based films[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(44): 445502.
- [22] 孔晓晓, 杜伯学, 姜金鹏, 等. 纳米纤维素掺杂改善油浸纸介电性能的研究[J]. 高电压技术, 2022, 48(5): 2020-2027.
KONG Xiaoxiao, DU Boxue, JIANG Jinpeng, et al. Study on improving the dielectric properties of oil-immersed paper by doping Nano-cellulose[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 2020-2027.
- [23] LIU H L, DU B X, XIAO M, et al. High-temperature performance of dielectric breakdown in BOPP capacitor film based on surface grafting[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(4): 1264-1272.
- [24] DU B X, SUN H L, KONG X X, et al. Improved electric field distribution within bushing insulation by EP/GO nanocomposites with reduced temperature coefficient of conductivity[J]. IEEE Access, 2020, 8: 176864-176872.
- [25] 高 宇, 刘柏欣, 杜伯学, 等. 核电站电缆绝缘的研究现状与展望[J]. 高电压技术, 2023, 49(2): 449-460.
GAO Yu, LIU Baixin, DU Boxue, et al. Research progress and prospect of cable insulation in nuclear power plants[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(2): 449-460.
- [26] 李 进, 赵仁勇, 杜伯学, 等. 量子化学计算在高压直流绝缘领域中的应用进展[J]. 高电压技术, 2020, 46(3): 772-781.
LI Jin, ZHAO Renyong, DU Boxue, et al. Application progress of quantum chemical calculation in the field of HVDC insulation[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(3): 772-781.



XIAO Meng
Ph.D., Professor
Corresponding author



ZHANG Zhiyuan



DU Boxue
Ph.D., Professor

肖 萌(通信作者)

1988—, 男, 博士, 教授, 博导
主要从事聚合物绝缘失效机理、聚合物储能关键技术的研究工作
E-mail: tjuxiaomeng@tju.edu.cn

张志远

2000—, 男, 硕士
主要从事电容器用聚丙烯薄膜性能提升方面的研究工作
E-mail: zy Zhang202103@163.com

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
E-mail: duboxue@tju.edu.cn