

油纸复合绝缘的界面双电层调控

朱庆东¹, 王 建¹, 葛 屹², 彭锦阳², 吴 锴²

(1. 国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250002;

2. 电工材料电气绝缘全国重点实验室(西安交通大学), 西安 710049)

摘 要: 油纸复合绝缘由固、液两相组成, 固-液界面普遍存在双电层现象, 调控油-纸界面双电层特性, 减小界面双电层区域电荷浓度, 降低界面势垒有利于减少油浸纸-油隙结构在外施电压下的油-纸界面电荷积聚, 并加快移除外施电压后的油-纸界面电荷消散, 减小极性反转等特殊运行条件下的局部电场畸变。该文以矿物绝缘油和纤维素绝缘纸组成的油纸复合绝缘材料作为研究对象, 结合传统宏观测量方法和新的微观分析手段, 探究界面双电层的电荷分布特性以及调控方法。首先基于密度泛函理论建立了油-纸界面模型, 并计算了其组成分子的电子亲和力以及油-界面的差分电荷, 结果显示: 矿物绝缘油的主要组成分子的电子亲和力为正值, 纤维素分子则具有负的电子亲和力, 这导致纤维素分子倾向于自发与负电荷的亲, 绝缘纸表面带负电, 绝缘油中带等量正电。为了削弱界面双电层所产生的界面势垒作用, 利用添加剂进行材料改性。根据油-纸界面结构态密度, 氨基三唑、N,N-双(叔丁基)乙二胺和苯基- α -萘胺分子可充当空穴受体, 倾向于吸附正电荷, 且可与纤维素分子形成氢键, 容易附着在绝缘纸表面, 进而减少绝缘表面吸附的负电荷。根据微电泳法获取的油-纸界面处双电层的 Zeta 电位, 氨基三唑、N,N-双乙烯二胺和苯基- α -萘胺添加剂使得 Zeta 电位降低 9.8~16.1 mV, 证明了其对油-纸界面双电层调控的有效性, 为绝缘油添加剂选型提供了思路参考。

关键词: 油纸绝缘; 界面双电层; 油-纸界面; 分子模拟; 密度泛函理论

Interface Electric Double Layer Regulation of Oil-paper Composite Insulation

ZHU Qingdong¹, WANG Jian¹, GE Yi², PENG Jinyang², WU Kai²

(1. Electric Power Research Institute of State Grid Shandong Electric Power Company, Jinan 250002, China;

2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment(Xi'an Jiaotong University), Xi'an 710049, China)

Abstract: Oil-paper insulation is the most commonly used main insulation material for large converter transformers, which is composed of solid and liquid phases, and the electric double layer (EDL) exists at the solid-liquid interface. The measures such as regulating the characteristics of EDL at the oil-paper interface, decreasing the charge concentration in the EDL region of the interface, and lowering the interface barrier, are conducive to reducing charge accumulation at oil-paper interface under the applied voltage in oil-paper composite structure, accelerating charge dissipation at oil-paper interface after removing the applied voltage, and reducing the local electric field distortion under special operating conditions such as polarity reversal. Aimed at the composite insulation material composed of mineral insulating oil and cellulose insulation paper, combined with traditional macroscopic measurement methods and new microscopic analysis methods, the charge distribution characteristics and regulation methods of EDL were explored. Based on density functional theory, the oil-paper interface model is established, and the electron affinity of its constituent molecules and the differential charge at the oil-paper interface are calculated. The results show that the electron affinity of the main component molecules of mineral insulating oil is positive, while cellulose molecular has a negative electron affinity, which leads to the spontaneous affinity to the negative charge. Therefore, the surface of the insulating paper is negatively charged, and the insulating oil is positively charged. In order to weaken the interface barrier effect caused by EDL, additional hole traps should be introduced to the surface of the insulating paper with additives. According to the partial density of states of the oil-paper interface, 3-amino-1,2,4-triazole, N,N'-di-tert-butyl-ethylenediamine and phenyl- α -naphthylamin molecules can act as hole acceptors, tend to adsorb positive charges, and can form hydrogen bonds with cellulose molecules to easily attach to the insulating paper surface, thereby reducing the negative charge adsorbed on the insulating surface. According

to the zeta potential of EDL at the oil-paper interface obtained by microelectrophoresis, the Zeta potential of the electric double layer at the oil-paper interface was reduced by 9.8~16.1 mV with 3-amino-1,2,4-triazole, N,N'-di-tert-butyl-ethylene-diamine and phenyl-alpha-naphthylamine additives, which proves the effectiveness of the electric double-layer regulation at the oil-paper interface, and also provides a reference for the selection of insulating oil additives.

Key words: oil-paper insulation; electrical double layer; oil-paper interface; molecular simulation; density functional theory

0 引言

特高压直流输电技术能够有效减少能源输送过程中的能量损耗,提高能源利用率,实现远距离、大容量的电力输送,有效弥补能源分布不均衡带来的地理限制,是解决能源配置的关键技术之一。在特高压直流输电工程的一次设备投资中,换流变压器占比最高,达到40%~50%。作为变换与传递电能,连接交流系统和直流系统的核心节点设备,换流变压器的可靠性直接影响整个输电系统的安全性与稳定性^[1]。换流变压器主绝缘多采用由绝缘油隙和油浸纸(板)交叠组成的油纸复合绝缘结构。

油纸复合绝缘由固、液两相组成,在固体-液体相接触时,界面处发生复杂的物理化学反应,形成界面双电层。根据电中性原则,界面处固体表面上及其相接触的液体中通常会带有电量相同、极性相反的两层离子。自19世纪以来,学者们对固-液界面双电层结构进行了大量研究,多种物理模型相继提出,模型发展经历了由简单到复杂,由粗糙到精确,由现象到本质的演化过程。近年来,界面双电层在众多研究领域得到了广泛关注。在摩擦纳米发电机^[2-3]和超级电容器^[4]的相关研究中,主要关注如何增强界面双电层的作用。而在微纳米通道中,界面双电层对通道的流体流动有阻碍作用,使纳米流体流速减小,因此研究往往关注如何减弱界面双电层的影响^[5-6],这一点与在油纸绝缘中的研究目标相同。

在油纸绝缘中,界面双电层最早被应用于解释油流带电的形成机理。早在1958年就有学者运用经典的Helmholtz双电层模型对油流带电的形成机理进行了探索。自20世纪70年代末,美国伦斯勒理工学院的J. Keith Nelson课题组^[7]、美国麻省理工学院的Markus Zahn课题组^[8]、法国普瓦捷大学的Gérard Touchard课题组^[9]以及清华大学的肖达川课题组^[10]陆续对油-纸界面处的双电层形成理化过程及其数值计算方法进行了大量研究,针对油流带电现象提出了一系列数学模型,认为油-纸界面处绝缘

油侧有一个负离子层分布于绝缘纸表面,绝缘油内的正极性自由离子在库仑力的作用下排布于该负离子层附近,形成双电层结构。在强迫油循环的作用下,绝缘油的流动使双电层中的正极性自由离子脱离原本的位置进入绝缘油中,造成了油流带电现象。在油流带电的研究历程中,尽管各国学者在此领域进行了大量探索,但关于油-纸界面双电层形成的物理和电化学微观过程,目前主要有腐蚀模型和吸附模型两种理论,仍达成未能统一的认识和理解。

除了油流带电现象,界面双电层对油浸纸(板)-油隙复合绝缘结构中的电荷输运同样有重要影响。日本名古屋大学的Hitoshi Okubo课题组通过Kerr效应法测量油浸纸-油隙复合绝缘结构,发现油-纸界面电场分布存在着极性效应^[11];华北电力大学的齐波课题采用PEA-Kerr联合测量对油浸纸-油隙复合绝缘结构空间电荷特性进行测量,发现油-纸界面电荷特性存在极性效应^[12],认为该极性效应来源于绝缘纸对负电荷更强的吸附能力,该结论本质为界面双电层理论,但缺乏其他理化实验结果支撑。西安交通大学的吴锴课题组结合Zeta电位测量以及电声脉冲法空间电荷测量技术^[13],利用基于双电层理论的界面势垒解释了油浸纸-油隙复合绝缘结构的空间电荷分布特性以及界面电荷积聚消散规律^[14-15],实验结果表明不同型号的绝缘油、绝缘纸组成油浸纸-油隙试样在油-纸界面处均存在界面势垒,在外施直流电压下,界面势垒的存在将造成油-纸界面处额外的电荷积聚以及局部电场畸变;油-纸界面双电层Zeta电位与界面势垒量级相同且变化规律一致,且两者均随着材料老化而增大^[16],揭示了界面双电层是油-纸界面势垒的本质来源^[16-18],但未对界面双电层的形成机理及其调控方法进一步深入探究。调控界面双电层特性,减小界面双电层区域电荷浓度,降低界面势垒有利于减少油浸纸-油隙结构在外施电压下的油-纸界面电荷积聚,并加快在移除外施电压后的油-纸界面电荷消散,减小在极性反转等特殊运行条件下的局部电场畸变^[19-20]。

对于油-纸界面双电层的调控,日本名古屋大学

的 M. Ieda 等人针对矿物绝缘油尝试开发利用绝缘油添加剂改变界面双电层电荷分布, 以抑制界面双电层造成的油流带电, 发现苯并三氮唑(1,2,3-benzotriazole, BTA)分子可实现较好的油流带电抑制效果^[21]。尽管 BTA 等油流带电抑制剂已在工业上被广泛应用, 但其微观作用机理以及对界面双电层电荷分布的影响均基于定性研究^[22-23]。

分子模拟(第一性原理)方法在研究物质的物理化学性质方面具有得天独厚的优势, 能够探索许多实验难以观察到的现象和微观物理过程, 其发展将油纸复合绝缘的研究推向了微观尺度^[20,24]。油纸绝缘的界面电荷转移过程较为复杂, 在现有的实验条件下很难进行深入研究和理解。分子模拟技术的兴起使此类研究成为可能。对于无机结晶宽带隙材料, 研究人员详细研究了表面化学、缺陷、杂质和纳米结构对其电子结构和热性能的影响^[25-26]。相较于无机晶体材料, 纤维素等有机聚合物的键合结构相比复杂, 因此, 对聚合物的介电性质的理论理解相对有限^[27-29]。本文拟结合新的微观分析手段和传统宏观测试方法, 对油-纸界面双电层形成的内在机理及有效调控途径进行深入探究。

1 试验材料与方法

1.1 基于密度泛函理论的油-纸界面模型建立

纤维素绝缘纸由 89%~90%的纤维素、6%~8%的半纤维素和在制浆过程中未完全去除的少量(约 3%~4%)木质素残留组成^[30], 其中, 主要成分纤维素是一种天然多孔聚合物, 由 β -D-吡喃葡萄糖单元组成, 这些单元通过 β -1,4-糖苷键(醚键)相互连接以形成具有不同聚合度的纤维素链($C_6H_{10}O_5$)_n^[31], 本文使用聚合度为 6 的纤维素分子($C_{36}H_{62}O_{31}$)代表绝缘纸的主要成分, 如图 1 所示。

矿物绝缘油从石油中提炼并精制, 由以链烷烃、环烷烃和芳香烃为主的饱和碳氢化合物组成, 此外还包含一些其他高分子化合物, 如有机酸、硫化物、氮化物等。本文以表 1 所示的绝缘油分子组成成分以及质量分数进行经典分子动力学(classical molecular dynamics, CMD)建模^[32], 以生成用于密度泛函理论(density functional theory, DFT)仿真的矿物绝缘油初始配置。

为了生成用于 DFT 仿真的绝缘油和纤维素的初始配置, 我们首先运行 CMD 仿真。在 CMD 仿真中, 使用 Material Studio 软件生成三维循环重复

矿物绝缘油单元和纤维素绝缘纸单元, 然后沿 z 方向组合生成油-纸界面。矿物绝缘油单元尺寸为 $1.265 \text{ nm} \times 1.265 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$, 密度为 840 kg/m^3 , 纤维素单元尺寸为 $1.251 \text{ nm} \times 1.251 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$, 密度为 1390 kg/m^3 , Forcite 计算模块用于 CMD 计算; 分子力场选择 COMPASS II 力场^[33]; Nose-Hoover 恒温器用于控制系统温度^[34]; 静电作用选择 Ewald 静电作用^[35]。对每个系统进行预结构优化, 在 300 K 和 1 个大气压 NPT 系带(体系的颗粒数 N 、压力 P 和温度 T 保持恒定)中 1 ns。在 NPT 集成中, 模拟的 1 ns 密度在 300 K 时收敛到 1150 kg/m^3 , 在 NVT(N 、体积 V 和 T 保持恒定)集成中, 300 K 时收敛到 1 ns。最后得到 $1.223 \text{ nm} \times 1.223 \text{ nm} \times 6.016 \text{ nm}$ 的接口单元。质量密度随时间收敛见图 2。

在模型系统中, DFT 仿真使用的初始坐标来自相应 CMD 轨迹的最后一步。DFT 仿真利用 CP2k/

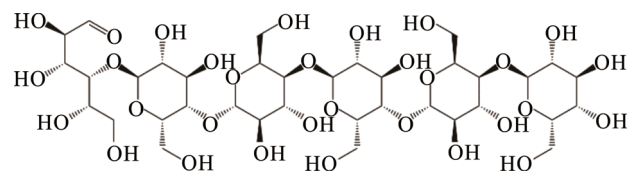


图 1 纤维素分子链示意图

Fig.1 Molecular chain of cellulose

表 1 矿物绝缘油组成分子及比例

Table 1 Composition molecules and proportions of mineral insulating oil

组成成分	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{24}$	$C_{14}H_{28}$	$C_{16}H_{26}$	$C_{16}H_{28}$
质量分数/%	14.59	30.90	16.82	9.35	28.32
数量	4	8	4	2	6

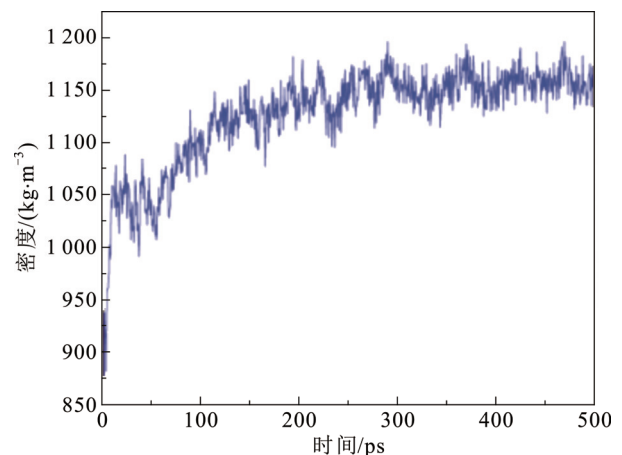


图 2 密度随时间收敛图

Fig.2 Convergence of the density over time

quickstep 软件和高斯平面波 GPW 方法实现^[27-28]。利用 500 Ry 的截能量、优化的三重 Zeta 基集、相应的 Goedecker-Teter-Hutter(GTH) 赝势、Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 交换-相关泛函和 Grimme 等人的 D3 色散校正来优化 DFT 水平的结构^[29]。然后, 使用 B3LYP 交换相关泛函计算界面势垒所需的相应参数。按照表 1 所示分子组成比例, 建立油-纸界面模型如图 3 所示。

1.2 油-纸界面双电层 Zeta 电位测量

界面双电层模型历经 Helmholtz 平行板电容器双电层模型, 到考虑了热运动力作用的 Debye-Hückel 模型、以及对 Debye-Hückel 模型在高电位情况下进行修正的 Gouy-Chapman 理论, 演变成较完善的考虑了热运动力和特殊界面吸附作用的 Grahame-Stern 双电层理论^[12]。Gouy-Chapman-Stern 模型是目前最为常用的界面双电层模型, 该模型认为由于电性吸引或者非电性的特殊吸引作用导致固-液界面处发生离子或者电子交换, 并将固-液界面双电层电荷分布分为紧密层和扩散层。紧密层和扩散层之间以 Stern 面为界, 内层为紧密层(或 Stern 层), 该层不随流体或其他外部条件而运动; 远离固体表面外层为扩散层, 扩散层离子受到热运动和静电力的综合作用, 其中离子型电荷分布服从 Boltzman 分布。在扩散层内, 存在着一滑动面, 当带电固体粒子在液体中运动时, 在滑动面内的离子将与粒子一起运动, 但在此滑动面外的离子将停留于原处。如图 4 所示, 从固体-液体界面到液体内部 x 方向, 由内而外的 3 个边界分别为固体表面、Stern 面和滑动面, 其电势大小分别为表面电位(界面电势)、Stern 电位和 Zeta 电位。

界面电势能够最直接地表征界面双电层作用强弱及固体表面带电情况。然而, 目前尚无法通过实验直接测定界面电势, 实际测定的电位为 Zeta 电位, 为滑动面相对液体中无穷远的电势差。Zeta 电

位可一定程度上表征固-液界面双电层作用强弱及固体表面带电情况。常用的固-液界面双电层的 Zeta 电位测量方法有微电泳法和流动电位法。本文使用 Malvern 公司生产的 Zetasizer Nano ZS90 粒度电位仪采用微电泳法对油纸复合绝缘体系的 Zeta 电位进行测量。

电泳运动是指液体介质中的带电粒子在电场作用下所作的相对液体介质的运动。如图 5 所示。带电粒子运动受摩擦力和粘性力的阻碍, 当所受的摩擦力、粘性力与电场力达到平衡时, 带电粒子以恒定的速度运动, 称为电泳运动速度。电泳运动速度依赖于外施电场强度、液体介质的介电常数、粘度以及 Zeta 电位, 通过激光多普勒测速法(laser doppler velocimetry, LDV)获取。

由于液体介质的颗粒在电场作用下的运动包括电泳运动和电渗运动两种基本形式, 利用多普勒效应测得的颗粒的运动速度不能直接等同于电泳运动速度。根据电动力学理论, 电泳运动建立所需时间比电渗运动更少, 两者至少相差一个数量级。利用这一特性, 通过快速电场变换, 在未发生电渗运动时改变电场, 将颗粒所达到的最终平衡速度作为电泳运动速度。根据测得电泳运动速度, 结合 Henry 方程, 即可得到 Zeta 电位, 计算式如下:

$$\zeta = \frac{3v_E \eta}{2\epsilon f(Ka)E} \quad (1)$$

式中: ζ 为颗粒在液体介质中的 Zeta 电位, V; v_E 为电泳运动速度, m/s; η 为液体介质运动粘度, m/s; ϵ 为液体介质的介电常数, F/m; K 为德拜长度的倒数, m^{-1} ; a 为颗粒半径, m; $f(Ka)$ 为 Henrys 函数; E 为外施电场, V/m。

受分散体系极性以及双电层厚度的影响, 对于不同液体介质, Henry 方程中的 $f(Ka)$ 值不同。不同体系情况下的模型及其对应的 $f(Ka)$ 值如图 6 所示。

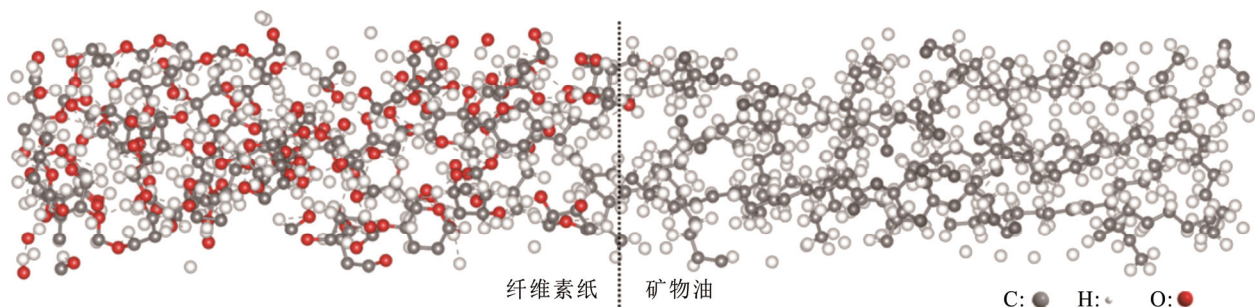


图 3 油-纸界面模型(无额外添加剂)

Fig.3 Oil-paper interface model in the absence of extra additives

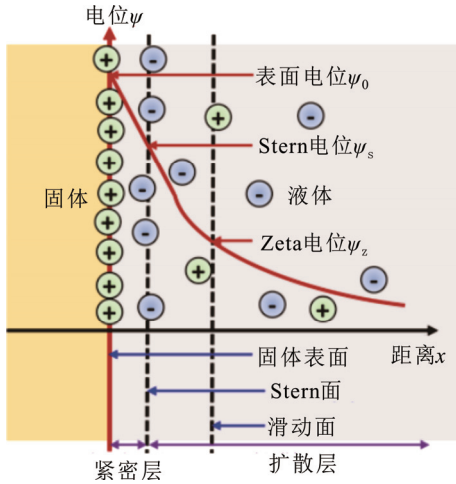


图4 Gouy-Chapman-Stern 界面双电层模型

Fig.4 Gouy-Chapman-Stern electrical double-layer model

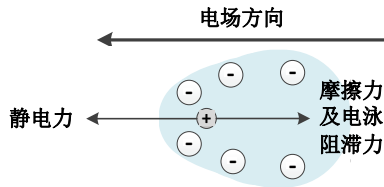


图5 电泳运动示意图

Fig.5 Schematic diagram of electrophoresis movement

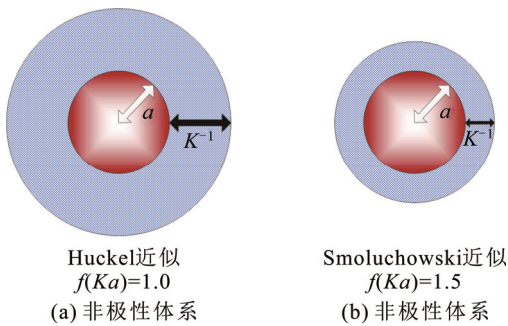


图6 不同分散体系对应的 $f(Ka)$

Fig.6 $f(Ka)$ for different dispersion systems

对于在水性介质等极性溶剂中进行的 Zeta 电位测定, 认为 $f(Ka)$ 为 1.5, 即 Smoluchowski 近似; 对于在非极性有机溶剂中的 Zeta 电位测定, 认为 $f(Ka)$ 为 1, 即 Huckel 近似。

基于微电泳法测量油-纸界面双电层的 Zeta 电位, 需将绝缘油和绝缘纸纤维混合, 并制成胶体溶液, 且保证样品有一定的透光性, 胶体溶液中的纸纤维颗粒需大小适中, 以避免颗粒过小对光的散射能力不足或颗粒过大在绝缘油中沉淀, 颗粒等效直径为 3 nm~100 μm 较为理想^[16,18]。

本研究采用国产 XBB440 绝缘纸和克拉玛依 25 号变压器油。试样制备和预处理程序如下: 首先,

将绝缘纸试样与绝缘油试样分别在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥 24 h, 用锉刀打磨干燥的绝缘纸制成纸纤维颗粒, 使用 150 目孔径 100 μm 的标准筛对纸纤维颗粒初步过筛, 以排除粒径大于 100 μm 的颗粒。为了保证制备试样的透光性, 按 0.1 mg/mL 的质量浓度, 将通过初筛的纤维颗粒浸泡于干燥的绝缘油中, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下继续真空干燥 24 h, 制成溶液并保存于真空干燥罐中。在实验测量取样前, 将溶液进行 10 min 磁力搅拌, 然后静置 5 min, 移除沉积的颗粒以及悬浮于绝缘油样上层的颗粒, 使用注射器取样 0.5 mL 注入样品池中, 并确保电极之间没有气泡。由于绝缘油为有机溶剂, 实验测量采用了 Malvern 公司生产的插入式电极以及配套的石英样品池, 型号为 ZEN1002, 钽电极间距为 2 mm。

2 结果与分析

2.1 油-纸界面双电层计算

首先针对构成矿物绝缘油和纤维素绝缘纸的分子, 进行单分子建模, 计算各个分子的电离能。电离能可根据定义分为垂直电离能和绝热电离能。垂直电离能是指分子在电离(结合电子)过程中核结构不变化情况下的能量改变:

$$E_{VIP} = E_A(Q_{A+}) - E_A(Q_A) \quad (2)$$

$$E_{VAE} = E_A(Q_{A-}) - E_A(Q_A) \quad (3)$$

同理, 在电离(得电子)前后优化的状态下计算得到相应的绝热电离能:

$$E_{AIP} = E_A(Q_{A+}) - E_A(Q_A) \quad (4)$$

$$E_{AAE} = E_A(Q_{A-}) - E_A(Q_A) \quad (5)$$

式中: E_{VIP} 为垂直电离势; E_{VAE} 为垂直亲合势; E_{AIP} 为绝热电离势; E_{AAE} 为绝热亲合势; $E_A(Q_{A+})$ 为阳离子电子能; $E_A(Q_A)$ 为中性分子的电子能, $E_A(Q_{A-})$ 为阴离子电子能。

按照矿物绝缘油和纤维素绝缘纸组成分子的垂直电离能和绝热电离能如表 2 所示。

可以看出, 纤维素具有负的垂直电离能和绝热电离能, 这意味着倾向于自发和负电荷的亲合, 与烷烃构成的矿物油有着显著差异。这意味着纤维素更倾向于成为油纸绝缘系统中的电子受体。

根据密度泛函理论, 油-纸界面处的电荷密度差值反映了接触后电子的增益或损失^[36]。对于无额外添加剂的矿物绝缘油和纤维素绝缘纸组成的油浸纸-油复合绝缘体系, 电荷转移发生在油-纸界面处的纤维素分子和附近的碳氢化合物分子之间。

使用零通量表面来划分原子计算得到 Bader 电荷, 发现有 $0.046e$ (e 为标准电荷量) 的负电荷从碳氢化合物分子转移到纤维素分子^[24], 即负电荷吸附于绝缘纸表面, 正电荷在绝缘油中扩散。

2.2 油-纸界面双电层调控

有研究表明, 当在外施电场激发产生的电荷输运至油-纸界面双电层区域时, 由于同极性电荷导致的散射作用, 迁移率减小^[37], 对电荷输运造成额外的界面势垒, 进而造成油-纸界面在外施电场下的额外电荷积聚, 增加局部电场畸变^[38-39]。为了减少绝缘纸表面吸附的负电荷, 以削弱界面双电层所产生的界面势垒作用, 应当向绝缘纸表面引入额外的空穴陷阱。利用添加剂对绝缘油进行材料改性以调控界面双电层电荷分布是容易实现工程应用的技术路线。因此, 选取了 3 种含氮原子的添加剂, 包括氨基三唑、N,N-双(叔丁基)乙二胺和苯基- α -萘胺, 2 种含氧原子的添加剂, 包括 2,6-二叔丁基苯酚和 2,6-二叔丁基对甲酚, 其分子结构如图 7 所示。

为了调控油-纸界面双电层, 首先需要考虑添加剂分子在纤维素表面的吸附性能, 选用的 5 种添加剂分子均可与纤维素分子形成氢键, 如图 8 所示。因此, 选用的 5 种添加剂均容易附着在绝缘纸表面,

表 2 矿物绝缘油和纤维素绝缘纸的组成分子电离能

Table 2 Ionization energy of constituent molecules of mineral insulating oil and cellulose insulating paper

分子	E_{VIP}	E_{AIP}	E_{VAE}	E_{AAE}
$C_{36}H_{62}O_{31}$	6.69	6.54	-0.38	-0.65
$C_{12}H_{26}$	7.41	7.00	1.30	1.25
$C_{13}H_{26}$	7.16	6.78	1.13	1.10
$C_{14}H_{28}$	7.08	6.73	1.15	1.11
$C_{16}H_{28}$	7.07	6.63	1.19	1.08
$C_{16}H_{26}$	6.93	6.72	1.28	1.25
$C_{57}H_{104}O_6$	6.86	6.79	0.46	0.30

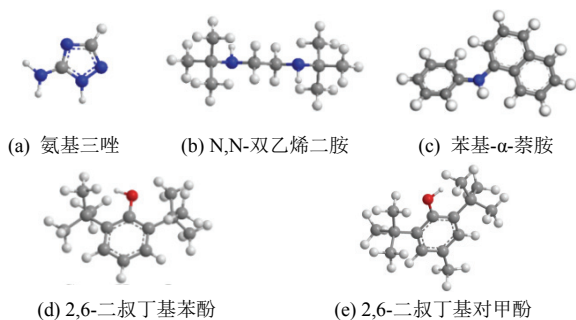
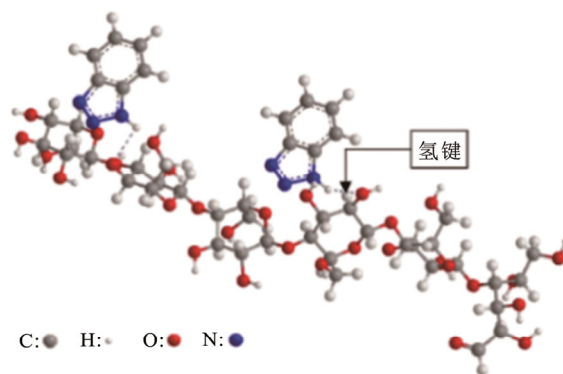
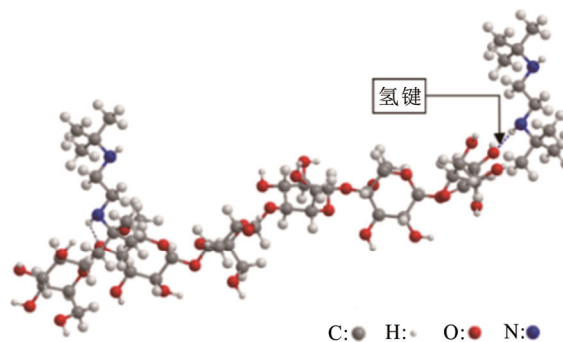


图 7 选用添加剂分子结构图

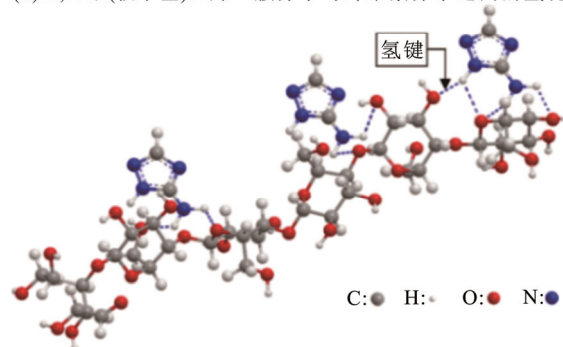
Fig.7 Molecular structure of the selected additives



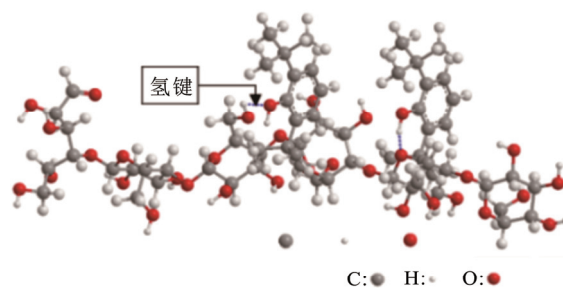
(a) 氨基三唑分子与纤维素分子之间的氢键



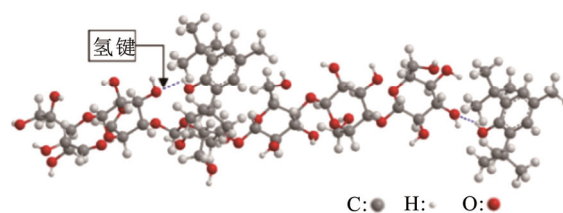
(b) N,N-双(叔丁基)乙二胺分子与纤维素分子之间的氢键



(c) 苯基- α -萘胺分子与纤维素分子之间的氢键



(d) 2,6-二叔丁基苯酚与纤维素分子之间的氢键



(e) 2,6-二叔丁基对甲酚与纤维素分子之间的氢键

图 8 添加剂分子与纤维素分子之间的氢键

Fig.8 Hydrogen bonds between additive and cellulose

进而影响油-纸界面处的双电层电荷分布。

在建立的油-纸界面模型(图 3)的基础上, 将添加剂分子放置在油-纸的界面, 以 N,N-双(叔丁基)乙二胺添加剂为例, 建立模型如图 9 所示。

对含添加剂的油-纸界面处的差分电荷进行计算, 使用零通量表面来划分原子得到 Bader 电荷, 发现分别有 0.039e、0.088e、0.040e 的正电荷转移到氨基三唑、N,N-双(叔丁基)乙二胺和苯基- α -萘胺分子, 这表明这 3 种添加剂分子均可充当空穴受体, 并倾向于吸附正电荷。而对于含氧原子基团的添加剂, 则有 0.012e、0.009e 的负电荷分别转移到 2,6-二叔丁基苯酚和 2,6-二叔丁基对甲酚分子, 说明这两种添加剂无法充当空穴受体起到调控油-纸界面双电层的作用。

从原理上看, 理论上添加剂因为其更大的极性可能改变界面的电偶性质, 然而由于界面电偶在双电层形成过程中作用很小, 因此我们更多的将关注点集中在添加剂作为化学陷阱的考量上。针对可充当空穴受体的添加剂, 由 PBE 泛函计算得到油-纸界面结构的态密度(partial density of states, PDOS), 如图 10 所示。氨基三唑和 N,N-双(叔丁基)乙二胺都可作为低于 2 eV 浅空穴陷阱, 而苯基- α -萘胺可作为包含更多能级且超过 2.5 eV 深的空穴陷阱。

2.3 油-纸界面双电层 Zeta 电位测量

为了验证绝缘油添加剂对界面双电层调控的有效性, 采用微电泳法对界面双电层调控前后油纸复合绝缘体系的 Zeta 电位进行测量, 如 1.2 节所述, 通过 FFR 高频转换, 在电渗还未发生时改变电泳运动方向, 以此得到电泳速度均值。再利用 SFR 低频转换方式来获得 Zeta 电位分布信息。以不含额外添加剂的油纸试样的 Zeta 电位测量为例, 实验测量过程所得的相位曲线如图 11 所示。

调控前后油-纸界面双电层 Zeta 电位测量结果

如图 12 所示。

可以看出, 不论调控前后, 实验测得的 Zeta 电位绝对值均大于 30 mV, 说明制备的混合胶体溶液是稳定的分散体系, 且油-纸界面存在稳定的双电层结构^[40]。此外, 氨基三唑、N,N-双乙二胺和苯基- α -萘胺添加剂均对界面双电层有明显的调控效果, Zeta 电位明显降低, 证明了添加剂对界面双电层调控的有效性, 尤其是苯基- α -萘胺, 可使 Zeta 电位降低 16.1 mV。根据油-纸界面结构的态密度, 苯基- α -萘胺可作为包含更多能级且超过 2.5 eV 深的空穴陷阱, 因此, 苯基- α -萘胺比氨基三唑和 N,N-双(叔丁基)乙二胺的改性效果更优。

相较于此前研究者对于油-纸界面双电层的调控相关工作^[21-23], 明确了绝缘油添加剂对于界面双电层调控的微观作用机理, 为绝缘油添加剂选型依据提供了思路参考。

3 结论

1) 矿物绝缘油的主要组成分子的电子亲和力为正值, 绝缘纸的基本组分纤维素则具有负的电子亲和力, 这导致纤维素分子倾向于自发与负电荷的亲, 绝缘纸表面带负电, 绝缘油中带等量正电。当在外施电场激发产生的电荷输运至界面双电层区域时, 由于粒子散射, 迁移率减小, 对电荷输运造成额外的界面势垒, 进而造成油-纸界面在外施电场下的额外电荷积聚, 增加局部电场畸变。

2) 为了削弱界面双电层所产生的界面势垒作用, 以减少油浸纸-油隙结构在外施电压下的油-纸界面电荷积聚, 利用添加剂进行材料改性, 向绝缘纸表面引入额外的空穴陷阱, 以减少表面吸附的负电荷, 实现油纸复合绝缘的界面双电层调控。根据由 PBE 泛函计算得到油-纸界面结构的 PDOS, 2,6-二叔丁基苯酚和 2,6-二叔丁基对甲酚添加剂无法充

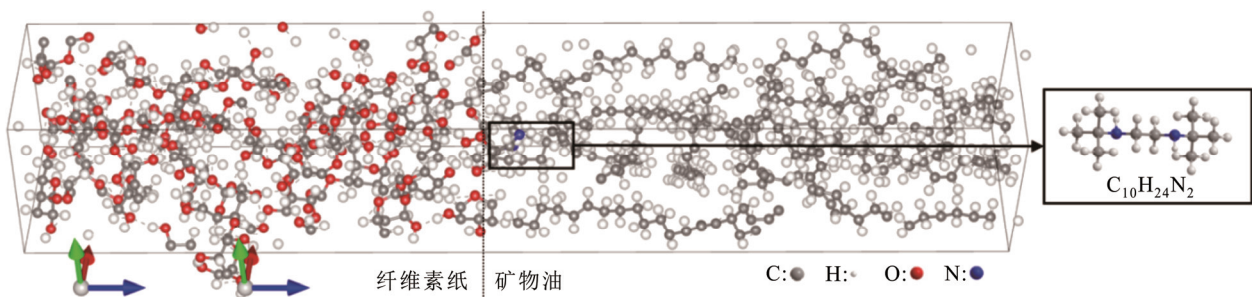


图 9 油-纸界面模型(含额外添加剂)

Fig.9 Oil-paper interface model with extra additives

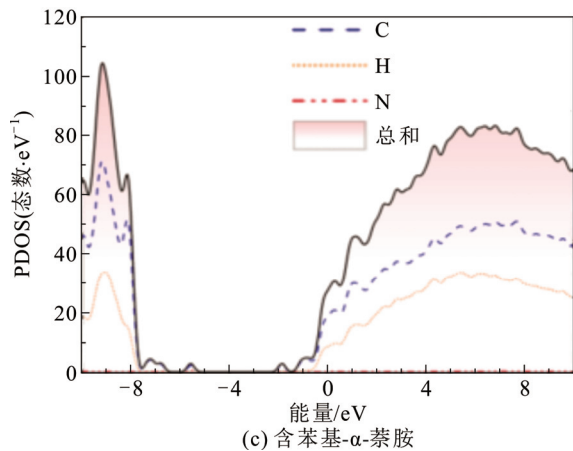
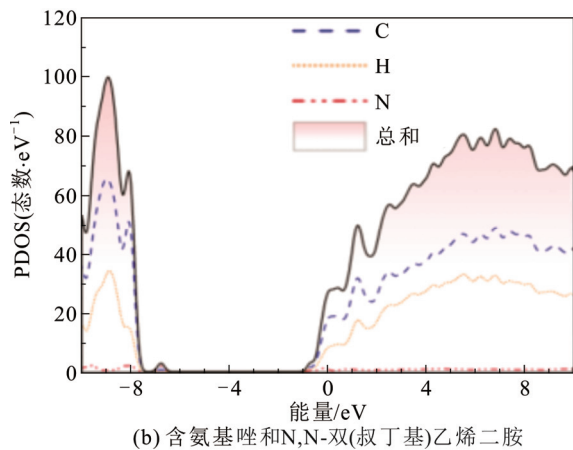
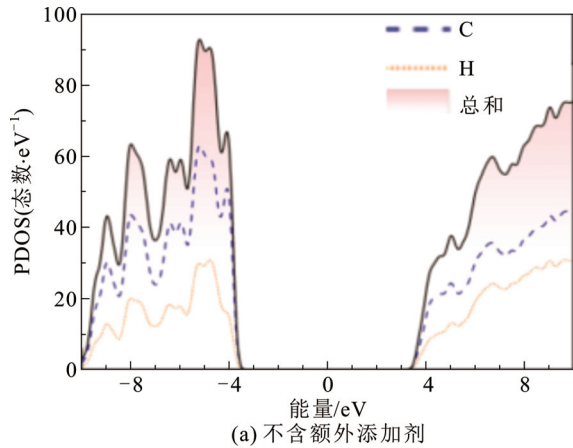


图 10 矿物绝缘油 PDOS 图

Fig.10 PDOS of mineral insulating oil

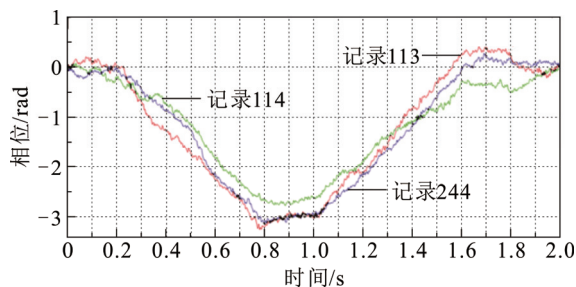


图 11 Zeta 电位测量过程相位曲线

Fig.11 Phase curve of Zeta potential measurement process

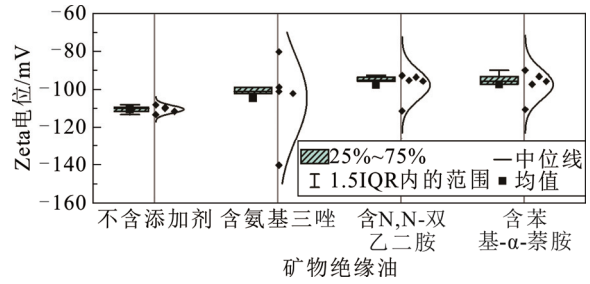


图 12 调控前后油-纸界面双电层 Zeta 电位

Fig.12 Zeta potential of electrical double-layer at oil-paper interface before and after modulation

当空穴受体起到调控油-纸界面双电层的作用; 氨基三唑、N,N-双(叔丁基)乙二胺和苯基- α -萘胺分子均可充当空穴受体, 倾向于吸附正电荷, 且可与纤维素分子形成氢键容易附着在绝缘纸表面, 进而影响绝缘纸表面对电子的亲合。根据微电泳法获取的油-纸界面处双电层的 Zeta 电位, 3 种选用添加剂使得 Zeta 电位降低 9.8~16.1 mV, 证明了其对油-纸界面双电层调控的有效性, 为绝缘油添加剂选型提供了思路参考。

参考文献 References

- [1] GAO L, WU Y, CHEN J X, et al. Comparison of charge mobility in insulating oil and oil-immersed paper[C]//Proceedings of the 2022 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP). Denver, USA: IEEE, 2022: 9-12.
- [2] 张延泽, 郑 莉. 摩擦纳米发电机等效电偶层模型[J]. 电子元件与材料, 2024, 43(8): 971-979. ZHANG Yanze, ZHENG Li. Equivalent coupling layer model of triboelectric nanogenerators[J]. Electronic Components and Materials, 2024, 43(8): 971-979.
- [3] 陈翔宇, 刘兆琦, 王中林. 液体-固体接触中界面电子转移的过程与 EDL 结构的两步走机理模型[J]. 中国科学: 技术科学, 2023, 53(6): 844-859. CHEN Xiangyu, LIU Zhaoqi, WANG Zhonglin. The process of interfacial electron transfer in liquid-solid contact and the two-step mechanism model of EDL structure[J]. Scientia Sinica Technologica, 2023, 53(6): 844-859.
- [4] KIM S H, HAINES C S, LI N, et al. Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist[J]. Science, 2017, 357(6353): 773-778.
- [5] YANG J, KWOK D Y. Microfluid flow in circular microchannel with electrokinetic effect and Navier's slip condition[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1047-1053.
- [6] ZHAO H. Streaming potential generated by a pressure-driven flow over superhydrophobic stripes[J]. Physics of Fluids, 2011, 23(2): 022003.
- [7] BRUBAKER M A, NELSON J K. Development and calibration of a streaming electrification model for a cellulose duct[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1997, 4(2): 157-166.
- [8] MORIN A J, ZAHN M, MELCHER J R. Fluid electrification measurements of transformer pressboard/oil insulation in a Couette charger[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1991, 26(5): 870-901.
- [9] CABALEIRO J M, PAILLAT T, ARTANA G, et al. Flow electrification of liquids in rectangular channels—comparison of different theoretical models[J]. IEEE Transactions on Industry Applications,

- 2017, 53(6): 5831-5837.
- [10] 涂愈明. 超高压变压器油流静电带电的计算模型及实验研究[D]. 北京: 清华大学, 1998.
TU Yuming. Study on the mathematical model and the experiment for static electrification owing to oil flow in EHV power transformers[D]. Beijing, China: Tsinghua University, 1998.
- [11] WAKAMATSU M, KATO K, INOUE N, et al. DC field measurement in Oil/Pressboard composite insulation system by electro-optic Kerr effect[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2003, 10(6): 942-947.
- [12] HUANG M, YOU W G, WU Y Y, et al. PEA-Kerr combined measurement method for space charge and electric field distribution of oil-paper composite insulation[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2023, 72: 6001612.
- [13] 赵军涛, 秦瑶, 尹立, 等. 热老化对不同界面接触形式下 XLPE/EPDM 复合绝缘界面空间电荷特性的影响[J/OL]. 高电压技术, 2025: 1-12. <https://doi.org/10.13336/j.1003-6520.hve.20241724>.
ZHAO Juntao, QIN Yao, YIN Li, et al. Influence of thermal aging on the interfacial space charge characteristics of XLPE/EPDM composite insulation with different interfacial contact types[J/OL]. High Voltage Engineering, 2025: 1-12. <https://doi.org/10.13336/j.1003-6520.hve.20241724>.
- [14] ZHU Q D, WANG X, WU K, et al. Space charge distribution in oil impregnated papers under temperature gradient[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(1): 142-151.
- [15] WU K, ZHU Q D, TU Y, et al. Simulation study on the effect of interface charge between oil and paper[C]//Proceedings of the 2014 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Niigata, Japan: IEEE, 2014: 366-369.
- [16] CHENG C H, WU K, FU M L, et al. Interface charge barrier between oil and oil immersed paper[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(2): 390-397.
- [17] FAN Y J, CHENG C H, WU K, et al. A candidate mechanism underlying the evolution of interface charge barrier between oil and oil immersed paper during aging[C]//Proceedings of 2021 International Conference on Advanced Electrical Equipment and Reliable Operation (AEERO). Beijing, China: IEEE, 2021: 1-4.
- [18] CHENG C H, FU M L, WU K, et al. Aging effect on interface charges between oil and oil immersed paper[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(5): 1579-1587.
- [19] 高路, 徐浩, 吕泽鹏, 等. 油纸复合绝缘组成类型对电荷输运特性的影响[J]. 高电压技术, 2025, 51(1): 309-321.
GAO Lu, XU Hao, LÜ Zepeng, et al. Effect of composition of oil-paper insulation on charge transport characteristics[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(1): 309-321.
- [20] GAO L, CHEN Y Q, LV Z P, et al. Effect of insulating oil type on double electric layer at oil-paper interface[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2025, 32(3): 1484-1491.
- [21] IEDA M, OKUGO H, TSUKIOKA H, et al. Suppression of static electrification of insulating oil for large power transformers[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1988, 23(1): 153-157.
- [22] GAO L, XU H, GUO H M, et al. Effect of BTA on charge mobility in insulating oil and oil-immersed paper[C]//Proceedings of the 2023 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP). East Rutherford, USA: IEEE, 2023: 1-4.
- [23] GAO L, WU Y, LV Z P, et al. Effect of BTA on interface charge barrier and charge transportation in oil-paper insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(2): 412-419.
- [24] GAO L, CHEN Y Q, LV Z P, et al. Probing and modulation of the electric double layer at the insulating oil-paper interface[J]. Langmuir, 2023, 39(49): 17921-17928.
- [25] OBA F, CHOI M, TOGO A, et al. Point defects in ZnO: an approach from first principles[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2011, 12(3): 034302.
- [26] MCKENNA K P, SHLUGER A L. Electron and hole trapping in polycrystalline metal oxide materials[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2011, 467(2131): 2043-2053.
- [27] HUTTER J, IANNUZZI M, SCHIFFMANN F, et al. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems[J]. WIREs: Computational Molecular Science, 2014, 4(1): 15-25.
- [28] LIPPERT B G, PARRINELLO J H, MICHELE. A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme[J]. Molecular Physics, 1997, 92(3): 477-488.
- [29] VANDEVONDELE J, HUTTER J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases[J]. Journal of Chemical Physics, 2007, 127(11): 114105.
- [30] DE PABLO A, PAHLAVANPOUR B. Furanic compounds analysis: a tool for predictive maintenance of oil-filled electrical equipment[J]. Electra, 1997, 175: 8-32.
- [31] LIAO R J, TANG C, YANG L J, et al. Thermal aging micro-scale analysis of power transformer pressboard[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(5): 1281-1287.
- [32] QIU Q P, ZHANG J W, YANG L, et al. Differences analysis of water molecular diffusion behaviors in vegetable oil and mineral oil under temperature field[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 323: 115030.
- [33] SUN H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - overview with details on alkane and benzene compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [34] EVANS D J, HOLIAN B L. The nose-hoover thermostat[J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 83(8): 4069-4074.
- [35] GRZYBOWSKI A, GWOZDZ E, BRODKA A. Ewald summation of electrostatic interactions in molecular dynamics of a three-dimensional system with periodicity in two directions[J]. Physical Review B, 2000, 61(10): 6706-6712.
- [36] KE Q Q, GUAN C, ZHANG X, et al. Surface-charge-mediated formation of H-TiO₂@Ni(OH)₂ heterostructures for high-performance supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1604164.
- [37] DE KLERK N J J, WAGEMAKER M. Space-charge layers in all-solid-state batteries; important or negligible?[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(10): 5609-5618.
- [38] GAO L, XU H, QIN Y, et al. Effect of insulating oil type on charge transportation at oil-paper interface[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2025, 32(1): 297-305.
- [39] GAO L, XU H, LV Z P, et al. Interface charge overshoot in vegetable oil-paper insulation under DC voltage[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2024, 31(5): 2613-2620.
- [40] CLOGSTON J D, PATRI A K. Zeta potential measurement[J]. Methods in Molecular Biology, 2011, 697: 63-70.



ZHU Qingdong
Ph.D.
Senior engineer



WU Kai
Ph.D., Professor
Corresponding author

朱庆东

1987—, 男, 博士, 高工

从事电力设备状态监测、故障诊断和健康评估等研究工作

E-mail: 165671795@qq.com

吴 锴(通信作者)

1969—, 男, 博士, 教授, 博导

从事绝缘材料老化及击穿理论、局部放电检测及内在机理研究和城市能源系统的合理优化的研究工作

E-mail: wukai@xjtu.edu.cn