

掺杂含量对环氧纳米复合电介质陷阱与空间电荷的影响

袁端磊 闵道敏 黄印 谢东日 王海燕 杨芳 朱志豪 费翔 李盛涛

Influence of filler content on trap and space charge properties of epoxy resin nanocomposites

Yuan Duan-Lei Min Dao-Min Huang Yin Xie Dong-Ri Wang Hai-Yan Yang Fang Zhu Zhi-Hao
Fei Xiang Li Sheng-Tao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), **66**, 097701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.097701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.097701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

环氧树脂高温分子链松弛与玻璃化转变特性

[Molecular relaxation and glass transition properties of epoxy resin at high temperature](#)

物理学报.2016, 65(7): 077701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.077701>

直流电晕充电下环氧树脂表面电位衰减特性的研究

[Research on surface potential decay characteristics of epoxy resin charged by direct current corona](#)

物理学报.2016, 65(4): 047701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047701>

超薄宽带平面聚焦超表面及其在高增益天线中的应用

[Ultra-thin broadband flat metasurface to focus electromagnetic waves and its application in high-gain antenna](#)

物理学报.2016, 65(2): 027701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027701>

弛豫铁电体的键能与配位数模型

[Bond energy and coordination number model for relaxor ferroelectrics](#)

物理学报.2013, 62(1): 017701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017701>

弛豫铁电体介电可调性的研究

[Research on dielectric tunability of relaxor ferroelectrics](#)

物理学报.2012, 61(21): 217701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217701>

掺杂含量对环氧纳米复合电介质陷阱 与空间电荷的影响*

袁端磊¹⁾ 闵道敏^{2)†} 黄印²⁾ 谢东日²⁾ 王海燕¹⁾ 杨芳¹⁾ 朱志豪¹⁾
费翔¹⁾ 李盛涛²⁾

1) (平高集团有限公司, 平顶山 467001)

2) (西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2016年11月29日收到; 2017年1月31日收到修改稿)

环氧纳米复合电介质具有抑制空间电荷积聚、高电阻率、高击穿强度等优异性能, 对直流电力设备的发展具有重要的作用. 但纳米粒子含量对纳米复合电介质陷阱、电导率和空间电荷的影响机理尚不清楚. 本文在纳米复合电介质交互区结构模型的基础上提出了计算交互区浅陷阱和深陷阱密度的方法, 得到了浅陷阱和深陷阱密度随纳米粒子含量的变化关系. 随着纳米粒子含量的增加, 浅陷阱密度逐渐增大, 深陷阱先增加然后由于交互区重叠的影响而逐渐减少. 研究了纳米粒子含量对浅陷阱控制载流子迁移率的影响, 发现随着纳米粒子的增多, 浅陷阱大幅增多, 浅陷阱之间的平均间距迅速减小, 导致载流子更容易在浅陷阱间跳跃迁移, 浅陷阱控制载流子迁移率增大. 建立了纳米复合电介质的电荷输运模型, 采用电荷输运模型计算研究了环氧/二氧化钛纳米复合电介质的空间电荷分布、电场分布和电导率特性. 发现在纳米粒子添加量较小时, 交互区的深陷阱对电导的影响起主导作用; 纳米粒子添加量进一步增加, 浅陷阱对电导的影响将起到主要作用.

关键词: 环氧纳米复合电介质, 交互区, 陷阱, 空间电荷

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Jd, 83.80.-k

DOI: 10.7498/aps.66.097701

1 引言

聚合物纳米复合电介质具有优异的短时击穿和长时损伤性能使其可广泛应用于超高压电力设备、高储能器件和设备、航空航天等领域, 是电气绝缘材料的发展方向^[1-5]. 实验研究表明, 在聚合物基体中添加少量的纳米粒子可以提高纳米复合电介质的电阻率, 减少空间电荷积聚量, 提高击穿场强、储能密度、沿面闪络电压^[1,2,5-9]. 一般认为纳米粒子-聚合物基体间的交互区或界面区是影响纳米复合电介质介电性能的关键因素, 研究纳米复合电介质的交互区陷阱特性及其对电导特性的影响

具有重要的意义.

聚合物纳米复合电介质的电导特性与纳米粒子含量有关, 一般随着纳米粒子含量的增加呈现先减小后增大的变化趋势^[10-12]. Li等^[10]采用宽频介电谱研究了环氧/二氧化钛纳米复合电介质的复电导特性, 发现不同掺杂含量的环氧/二氧化钛纳米复合电介质在低频段均出现了直流电导响应, 且直流电导率随着二氧化钛纳米粒子的增加先减小后增大. Murakami等^[11]测试了在40 kV/mm和80 kV/mm两种电场作用下掺杂不同含量氧化镁纳米粒子的低密度聚乙烯基纳米复合电介质的体积电阻率, 均发现体积电阻率随着纳米氧化铝含量的增加先增大后减小. Cao等^[12]测试了100 °C

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB251003)、国家自然科学基金(批准号: 51507124)、清华大学电力系统国家重点实验室开放课题(批准号: SKLD16KZ04)、中国博士后科学基金(批准号: 2014M552449)、中央高校基本科研业务费(批准号: xjj2014022)和西安交通大学“新教师支持计划”(批准号: DWSQc13000008)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: forrestmin@xjtu.edu.cn

和 150 °C 两种温度下聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合电介质的体积电导率随纳米粒子含量的变化关系,发现在纳米粒子含量约为 2 wt% 时复合电介质的电导率出现最小值.

近十几年,研究者尝试建立了各种模型来解释聚合物纳米复合电介质的介电常数、介电损耗、空间电荷、电导、击穿、电树、耐电晕等特性^[1,5].典型的模型有 Lewis^[13,14] 提出的单层结构模型, Tanaka 等^[3,4] 提出的多核模型、Li 等^[2,10,15] 提出的多区域结构模型. 这些模型的提出为理解聚合物纳米复合电介质的介电特性打下了坚实的基础.

本文在纳米复合电介质交互区结构模型的基础上提出了计算交互区浅陷阱和深陷阱密度的方法,得到了浅陷阱和深陷阱密度随纳米粒子含量的变化关系. 然后采用电荷运输模型计算了纳米复合电介质电导率随纳米粒子含量的变化关系,发现纳米粒子交互区深、浅陷阱的变化调控了电介质内部的空间电荷和电场分布,改变了纳米复合电介质的电导特性,为加深对纳米电介质电导特性的理解提供了理论依据.

2 纳米复合电介质交互区结构模型

2.1 纳米复合电介质交互区结构模型

Li 等^[2] 总结了聚合物纳米复合电介质的短时破坏性能(击穿和沿面闪络)和长时损伤性能与纳米粒子类型、纳米粒子含量、聚合物基体内聚能等之间的关系,提出了纳米复合电介质的交互区结构模型. 该结构模型主要由键合区、过渡区和正常区组成,如图 1 所示. 纳米粒子表面有大量的不饱和键、氢键及通过表面改性引入的有机基团,纳米粒子可以通过共价键、离子键和氢键等化学键与聚合物基体分子链间相互作用,在纳米粒子表面向外延伸约 1 nm 的紧密结合区域称为键合区. 纳米粒子与聚合物基分子链间的相互作用强度受到纳米粒子的表面状态和极性性质、基体本体的性质的共同影响. 如果纳米粒子表面未经过偶联剂处理,由于粒子表面缺少亲有机基团,此时键合区的作用较弱;如果纳米粒子的表面经过合适的偶联剂改性处理,键合区的作用将较强.

键合区向外延伸约 10 nm 的区域为过渡区,主要由聚合物基体的分子组成. 过渡区内分子链的排列规整性受到键合区作用强度和作用性质的影响.

对未经偶联剂处理的纳米粒子,由于键合区的作用较弱,此时过渡区也很薄. 对经过合适的偶联剂改性处理过的纳米粒子,由于键合区的作用较强,使得过渡区较厚,占的体积分数大,对材料的结晶形态改变明显,可提高材料的结晶度. 另外,纳米掺杂会在材料中引入大量的缺陷,如杂质和纳孔,会导致过渡区存在较多陷阱. 这些陷阱能够俘获外部注入的电荷,改变空间电荷和电场分布,影响复合电介质的电导、击穿和沿面闪络特性. 过渡区再向外延伸十几至几十纳米为正常区,分子链随机地排列在纳米粒子周围,正常区的性质与聚合物基体相似^[2].

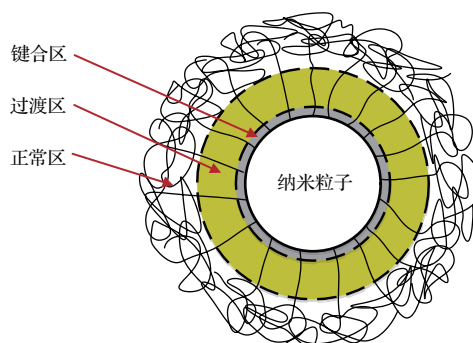


图 1 聚合物纳米复合电介质的交互区结构模型^[2]
Fig. 1. Multi-region structure model of polymer nanocomposite dielectrics^[2].

2.2 纳米复合电介质的陷阱特性

纳米粒子间的平均间距与纳米粒子的类型、含量有关. 考虑理想情况下纳米粒子均匀分散在聚合物基体中,且不发生团聚,下面推导理想情况下纳米粒子间的平均间距与粒子含量的关系^[4,16]. 假设纳米粒子的直径为 d , 纳米粒子表面与另一个纳米粒子表面的间距为 d_{ss} , 纳米粒子在复合电介质中占的体积百分比为 f_v , 那么可以计算得到^[4,16]

$$d_{ss} = [(\pi/6f_v)^{\frac{1}{3}} - 1]d. \quad (1)$$

当纳米粒子的密度为 ρ_n , 聚合物基体的密度为 ρ_m , 纳米粒子在复合电介质中的质量百分比为 f_m 时,可以由(1)式及质量百分比与体积百分比的关系计算得到 d_{ss} 与 f_m , ρ_n , ρ_m 之间的关系^[4,16]:

$$d_{ss} = \left(\left\{ \frac{\pi \rho_n}{6 \rho_m} \frac{1}{f_m} \left[1 - f_m \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_n} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{3}} - 1 \right) d. \quad (2)$$

(2) 式表明,随着纳米粒子含量的增加,纳米粒子间的平均间距会大幅度减小,单位体积内的纳米粒子

个数会迅速增加. 由于每个纳米粒子都会和聚合物基体形成一个交互区, 随着纳米粒子含量的增加, 聚合物纳米复合电介质中的交互区数量也会迅速增加. 聚合物纳米复合电介质的交互区结构模型中, 随着离纳米粒子表面距离的增加, 交互区分子链的无序程度增大, 交互区中陷阱的能级也会随之减小^[3,4]. 做一个简化处理, 认为键合区和过渡区中主要存在深陷阱, 正常区中主要存在浅陷阱. 由于交互区重叠时对浅陷阱的影响不大, 本文忽略交互区重叠对浅陷阱密度的影响, 由此可以得到交互区中浅陷阱的密度,

$$N_{ST(n)} = \frac{\xi}{(d_{ss} + d)^3}, \quad (3)$$

其中, ξ 为一个常数, 表示一个交互区在纳米复合电介质中引入的陷阱数量, ξ 可能与聚合物基体、纳米粒子类型、纳米粒子的表面处理、聚合物基体与纳米粒子的极性差别等有关.

键合区和过渡区中的深陷阱会受到交互区重叠的影响, 在计算交互区在纳米复合电介质中引入的深陷阱时, 还需要考虑交互区重叠造成的逾渗效应^[17],

$$N_{DT(n)} = \frac{\xi}{(d_{ss} + d)^3} \exp\left(-\frac{f_w}{f_{w0}}\right), \quad (4)$$

其中, f_{w0} 是表征聚合物纳米复合电介质中纳米粒子重叠程度的常数.

假设交互区的厚度为 d_{iz} , 那么未被纳米粒子和交互区占据区域的体积百分比 f_{no} 为

$$f_{no} = 1 - \frac{4}{3}\pi(d/2 + d_{iz})^3 / (d_{ss} + d)^3. \quad (5)$$

假设纯聚合物基体中浅陷阱和深陷阱的密度分别为 $N_{ST(m)}$ 和 $N_{DT(m)}$, 掺杂纳米粒子后, 聚合物基体中未被纳米粒子和交互区占据区域的浅陷阱和深陷阱密度分别为 $N_{ST(m)}f_{no}$ 和 $N_{DT(m)}f_{no}$. 结合(3)式和(4)式, 可得到聚合物纳米复合电介质中浅陷阱和深陷阱的密度分别为 $N_{ST} = N_{ST(m)}f_{no} + N_{ST(n)}$ 和 $N_{DT} = N_{DT(m)}f_{no} + N_{DT(n)}$.

本文采用浅陷阱和深陷阱的密度公式计算环氧/二氧化钛纳米复合电介质的浅陷阱和深陷阱密度随掺杂含量的变化关系. 参照杭州万景新材料有限公司提供的纳米粒子的数据, 纳米二氧化钛的直径为 25 nm, 纳米粒子与环氧基体的密度之比为 2.19^[4,10]. 下面以常数 ξ 和 f_{w0} 分别等于 5×10^4 和 0.4 wt% 为例计算研究纳米粒子掺杂含量对纳米复

合电介质浅陷阱和深陷阱密度的影响规律. 图2给出了环氧基纳米复合电介质中纳米粒子表面间的平均间距、浅陷阱密度、深陷阱密度随纳米粒子含量的变化关系. 可以看到纳米粒子表面到表面间的平均间距随着纳米粒子含量的增加急剧下降, 浅陷阱随着纳米粒子含量的增加而增加. 当纳米粒子含量较低时, 纳米粒子的交互区未发生重叠, 深陷阱随着纳米粒子含量的增加而增加. 当纳米粒子含量较高时, 纳米粒子的交互区逐渐发生重叠, 由于逾渗效应的作用^[17], 深陷阱密度随着纳米粒子含量的增加逐渐减小. Li等^[18]采用表面电位衰减法表征了纯环氧和环氧纳米复合电介质的陷阱特性, 发现少量掺杂能够增加深陷阱密度. 采用热刺激电流法研究了聚乙烯纳米复合电介质的陷阱特性, 发现深陷阱密度随着纳米粒子掺杂量的增加先增大后减小^[18], 与图2中的趋势一致. Cao等^[12]在聚酰亚胺中也发现掺杂少量纳米粒子会导致深陷阱密度的增加.

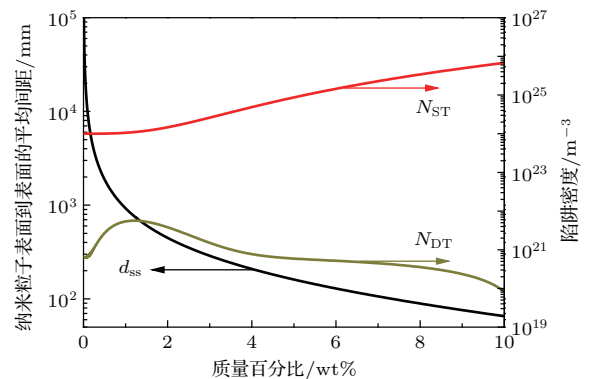


图2 (网刊彩色) 环氧纳米复合电介质中纳米粒子表面到表面的平均间距、浅陷阱密度、深陷阱密度随纳米粒子含量的变化关系

Fig. 2. (color online) Interparticle distance from surface to surface, shallow trap density, deep trap density as a function of filler content in epoxy resin based titanium oxide nanocomposites.

3 纳米复合电介质的电荷输运模型

3.1 纳米复合电介质的浅陷阱控制载流子迁移率

聚合物介质材料内部存在很多由缺陷、晶区和非晶区界面、杂质等形成的陷阱, 陷阱能够俘获从电极注入到介质内部的载流子. 由于载流子在扩展态中迁移的时间远小于在陷阱中停滞的时间, 聚合物中载流子的迁移主要受控于陷阱, 一般可以

采用跳跃电导、空间电荷限制电流、普尔-弗兰凯尔效应等模型来表示载流子在聚合物介质中的运输过程^[19,20]. 在聚合物基体中引入纳米粒子会形成很多交互区, 这些交互区可以改变基体的陷阱密度和/或能级^[3,4]. 由于纳米粒子一般很小(几十纳米), 其形成的交互区也在几十纳米范围, 从较大的尺度(十几微米以上)看, 可以将交互区的陷阱和聚合物基体的陷阱近似作为一个整体来考虑. 本文基于此假设, 采用热助跳跃迁移模型描述载流子在环氧纳米复合电介质内部的运输过程, 如图3所示^[21]. 这里主要考虑载流子在浅陷阱中的跳跃过程, 载流子被深陷阱俘获和热助脱陷过程将使用电荷俘获和脱陷动力学方程来表示^[15,22]. 在无外施电场时, 载流子向各个方向跳跃的概率相等, 载流子不发生定向迁移. 施加一个电场后, 势垒发生倾斜, 载流子发生定向跳跃.

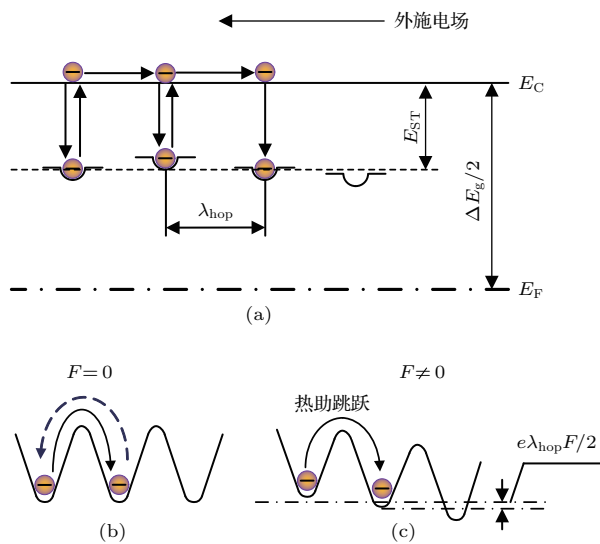


图3 (网刊彩色) 电介质中的热助跳跃迁移模型
Fig. 3. (color online) Thermally assisted hopping model in dielectric materials.

浅陷阱控制的迁移率 μ_S 可以由跳跃电导模型推导得到^[21].

$$\mu_S = \frac{\lambda_{hop} v_{ATE}}{3F_{appl}} \exp(-\alpha \lambda_{hop}) \exp\left(-\frac{E_{ST}}{k_B T}\right) \times \sinh\left(\frac{e \lambda_{hop} F_{appl}}{2k_B T}\right), \quad (6)$$

其中, λ_{hop} 表示浅陷阱的平均间距, F_{appl} 表示外施电场强度, α 为一常数, E_{ST} 表示浅陷阱能级, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为材料的温度, e 为电子电量, v_{ATE} 表示载流子的试图逃逸频率. 试图逃逸频率

等于 $(k_B T)^3 / 6 / h^3 / v_0^2$ ^[23], 其中 h 为普朗克常数, v_0 为分子振动频率, v_0 一般等于 10^{12} .

当外施电场不太强时, 浅陷阱控制的迁移率可以简化为^[21]

$$\mu_S = \frac{e \lambda_{hop}^2 v_{ATE}}{6k_B T} \exp(-\alpha \lambda_{hop}) \times \exp\left(-\frac{E_{ST}}{k_B T}\right). \quad (7)$$

Ohki 等^[24] 测试了环氧介质材料的电导率随温度的变化特性, 发现玻璃化转变温度以下电导的活化能为 0.45 eV, 此活化能可能对应环氧的浅陷阱能级. 在计算环氧纳米复合电介质的迁移率时设定浅陷阱能级为 0.45 eV, 并假设试样处于室温环境下, 即温度为 300 K. 图4给出了浅陷阱控制载流子迁移率随纳米粒子含量的变化关系. 当系数 α 一定时, 随着系数 ξ 的增加, 浅陷阱控制载流子迁移

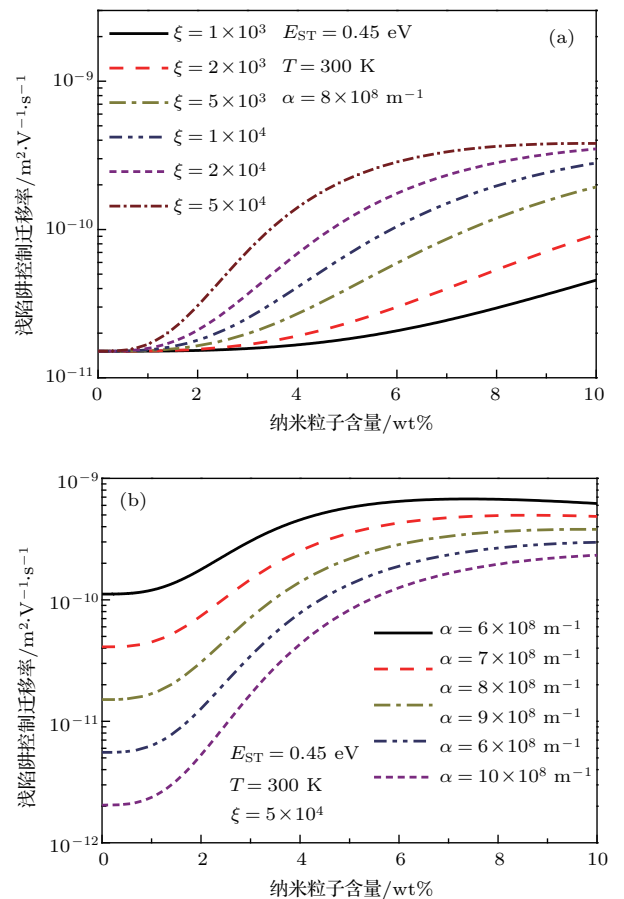


图4 (网刊彩色) 浅陷阱控制载流子迁移率随纳米粒子含量的变化关系 (a) 不同系数 ξ ; (b) 不同系数 α
Fig. 4. (color online) Shallow trap controlled carrier mobility as a function of nanofiller content: (a) At various ξ ; (b) at various α .

率逐渐增大. 系数 ξ 的增加表示纳米粒子在复合电介质中引入的浅陷阱增多, 浅陷阱间的平均距离减小, 载流子更易在陷阱间跳跃, 导致载流子迁移率增大. 系数 ξ 大于 2×10^4 时, 在聚合物基体中添加大量的纳米粒子, 比如大于 5 wt%, 浅陷阱密度的增加对载流子迁移率的影响变得很小, 这种情况下可能还需要考虑隧道效应. 当系数 ξ 一定时, 随着系数 α 的增加, 浅陷阱控制载流子迁移率大幅减小, 表明陷阱间距对载流子迁移率的影响变得越来越大.

3.2 电荷输运模型

在外施电压作用下, 阴极向电介质内部注入电子, 电子的注入与电极/介质界面的势垒高度、场强、温度等有关, 可以用肖特基热发射来表示 [22,25–27].

$$j_{in}(t) = AT^2 \exp\left(-\frac{E_{in}}{k_B T}\right) \times \exp\left(\frac{\sqrt{eF(0,t)/4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}{k_B T}\right), \quad (8)$$

其中, j_{in} 表示电极注入的电流密度, A 为里查德森常数, E_{in} 表示阴极/介质界面的势垒, $F(0, t)$ 表示阴极/介质界面的电场强度, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为纳米复合电介质高频下的相对介电常数, t 为施加电压的时间.

注入到电介质内部的电子将在浅陷阱中通过热助跳跃向阳极迁移, 其迁移率由 (6) 或 (7) 式给出, 电子在浅陷阱中迁移形成的电流密度 $j_c(x, t)$ 与浅陷阱中的电子密度 $q_{ST}(x, t)$ 、迁移率 μ_S 和电场 $F(x, t)$ 有关 [22,25–27],

$$j_c(x, t) = q_{ST}(x, t)\mu_S F(x, t), \quad (9)$$

其中, x 表示电介质体内的位置.

在浅陷阱中迁移的电子会被深陷阱俘获, 形成深陷阱电荷, 深陷阱中的电荷也会受到热的作用发生热助脱陷进入浅陷阱继续向阳极迁移. 电介质体内任一位置浅陷阱和深陷阱中电荷密度随时间的变化与流入和流出的电流密度之差相等, 即满足电荷连续性方程 [22,25–27]:

$$\frac{\partial q_{ST}(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial q_{DT}(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_c(x, t)}{\partial x} = 0. \quad (10)$$

电介质内部的电荷与电位服从泊松方程:

$$\frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{q_{ST}(x, t) + q_{DT}(x, t)}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (11)$$

通过有限元法求解电荷注入、电荷传导、电荷连续性方程、泊松方程、电荷俘获-脱陷-复合动力学方程, 可以计算得到外施电压作用下纳米复合电介质内部的电荷密度分布、电场分布、电导率等特性 [22,25].

4 计算结果与讨论

宽频介电谱仪 (Novocontrol Concept 80) 测试得到的环氧/二氧化钛纳米复合电介质高频 (100 kHz) 下的介电常数在 3.28—4.19 之间 [10], 由于纳米掺杂对高频介电常数的影响不是很大, 在计算电导和空间电荷时将环氧纳米复合电介质的相对介电常数设定为 3.7. Li 等 [18] 采用等温表面电位衰减方法测试分析纯环氧和环氧纳米复合电介质的陷阱能级, 发现两种试样的深陷阱能级均在 1.1 eV 附近, 且掺杂少量纳米粒子的环氧纳米复合电介质中的深陷阱密度比纯环氧大. Dissado 等 [28] 采用空间电荷衰减方法表征了环氧介质材料的深陷阱分布特性, 发现材料内部的陷阱能级在 0.94—1.15 eV 范围. 因此, 将环氧纳米复合电介质的深陷阱能级设定为 1.1 eV.

由图 2 可知, 随着掺杂含量的增加, 纳米复合电介质中交互区重叠概率大幅度地增加, 深陷阱的密度会大幅度地减小. 这种情况下, 深陷阱对载流子输运的影响将逐渐变弱, 载流子在电介质中的输运将主要受控于浅陷阱. 当掺杂含量大于 5 wt% 时, 环氧/二氧化钛纳米复合电介质的电导率随掺杂含量的增大而增大的速率变慢, 如图 5 所示 [10], 与图 4(a) 中当 $\xi = 5 \times 10^4$ 时的曲线的趋势一致. 因此, 计算中设定 $\xi = 5 \times 10^4$. 浅陷阱和深陷阱的密度由交互区陷阱模型计算得到, 浅陷阱控制载流子迁移率由 (7) 式计算得到. 为了和实验结果进行对比, 将环氧/二氧化钛纳米复合电介质试样的温度设定为 300 K, 厚度设定为 0.5 mm. 采用电荷输运模型计算环氧纳米复合电介质内部的电导率. 通过对比计算得到的电导率与实验结果, 得到了阴极/介质界面的电荷注入势垒和系数 α , 分别为 1.15 eV 和 $8 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$.

图 5 给出了由电荷输运模型计算得到的环氧/二氧化钛纳米复合电介质的电导率随纳米粒子含量的变化关系, 计算得到的电导率与实验结果基本一致 [10]. 在纳米粒子添加量小于 1 wt% 时, 交

互区的深陷阱对电导率的影响起主导作用; 纳米粒子添加量进一步增加, 发生重叠的交互区越来越多, 深陷阱的作用逐渐减弱, 浅陷阱的作用慢慢增强, 浅陷阱对电导率的影响将起到主要作用.

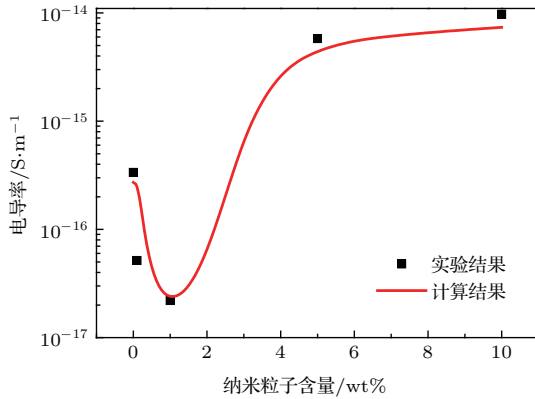


图5 环氧/二氧化钛纳米复合电介质的电导率随纳米粒子含量变化的计算结果与实验结果对比

Fig. 5. Comparison between calculated and experimental results of conductivity of epoxy/TiO₂ nanocomposites as a function of filler content.

外施电压作用下阴极向电介质内部注入电子, 电子在浅陷阱中以热助跳跃的形式向阳极迁移, 在迁移的过程中部分载流子被深陷阱俘获, 逐渐在电介质内部积聚空间电荷. 随着电子逐渐被深陷阱俘获, 浅陷阱中的电荷逐渐减少, 浅陷阱和深陷阱中电荷随着离阴极的距离增大而迅速减少. 阴极附近积聚的空间电荷将造成阴极附近的电场减小, 导致阴极向电介质内部的电荷注入随着加压时间的延长而减小. 空间电荷积聚和电场畸变共同作用下将使得电荷注入和输运逐渐趋于稳定, 最终达到动态平衡, 形成稳定的空间电荷和电场分布, 在外电路形成稳定的电导.

由于纳米掺杂能够在聚合物中形成很多的交互区, 当添加的纳米粒子较少时, 聚合物纳米复合电介质中形成很多分立的交互区, 交互区中的深陷阱是影响纳米复合电介质电荷输运特性的主要因素. 交互区中深陷阱密度的增加, 导致更多的注入电荷被俘获, 更多的空间电荷将积聚在阴极/电介质界面附近, 电介质内部积聚的空间电荷减少, 所造成的电场畸变也会减小, 如图6和图7所示. 这些仿真结果与实验结果是一致的. Nelson等^[29]研究了环氧/二氧化钛纳米复合电介质的空间电荷分布特性, 发现强场下介质内部积聚了同极性的空间电荷, 且主要积聚的是负电荷. 纳米复合电介质内

部的空间电荷积聚量远小于微米复合电介质的空间电荷积聚量, 空间电荷在纳米复合电介质内部造成的电场畸变也远小于微米复合电介质中的电场畸变. Chen等^[30]的测试结果也发现环氧介质材料内部积聚了同极性负电荷, 且环氧纳米复合电介质内部的空间电荷积聚量小于纯环氧的.

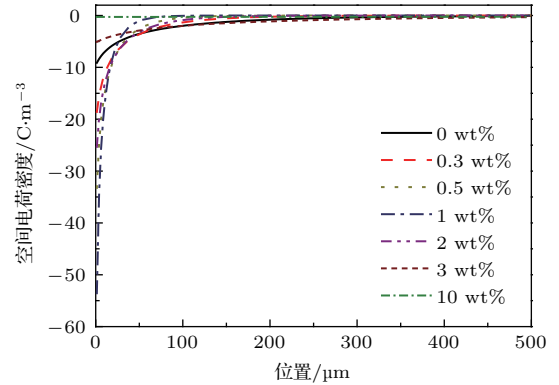


图6 (网刊彩色) 纳米复合电介质内部空间电荷分布特性, 施加电压 1×10^4 s

Fig. 6. (color online) Distributions of space charges in polymer nanocomposites after applying voltage for 1×10^4 s.

阴极/电介质界面处积聚的空间电荷将大大削弱界面处的电场, 如图7所示, 减少阴极的电子注入, 导致电导率降低. Takada等^[31]也得到了类似的结果, 将纳米粒子等效为偶极子, 分析了电场作用下纳米复合电介质中纳米粒子周围的电势分布特性, 发现纳米粒子周围会形成载流子俘获中心, 即深陷阱. 这些深陷阱会俘获从电极注入到纳米电介质内部的载流子, 导致电极/电介质交互区的电场减小, 抑制电介质内部的空间电荷积聚, 造成了电导率的下降. 当添加的纳米粒子较多时, 聚合物纳米复合电介质中的交互区可能会发生重叠, 交互区的重叠会导致深陷阱的作用减小或深陷阱密度减少, 另一方面, 交互区浅陷阱的进一步增加会导致载流子迁移率的增大. 在交互区深陷阱减少和浅陷阱增加的双重作用下, 纳米复合电介质的电导率将大幅增加, 如图5所示. 载流子迁移率的增加导致电介质内部的电流密度增大, 注入到电介质内部的电荷将容易迁移至阳极. 另外, 纳米复合电介质内部深陷阱密度的减少导致深陷阱中俘获的载流子减少, 导致电介质内部积聚的空间电荷减少, 当掺杂含量为10 wt%时, 电介质内部的空间电荷密度小于 $0.05 \text{ C}\cdot\text{m}^{-3}$, 如图6所示. 由空间电荷引起的电场畸变也会减小, 当掺杂含量为10 wt%

时,电介质内部的电场畸变程度小于1%,如图7所示.掺杂含量较大时虽然能够抑制电介质内部的空间电荷积聚,但也会导致交直流击穿场强的急剧下降[2,10].因此,为了提高纳米复合电介质的介电性能,还需要改进制备工艺或对纳米粒子表面进行修饰,减少纳米复合电介质中交互区的重叠.

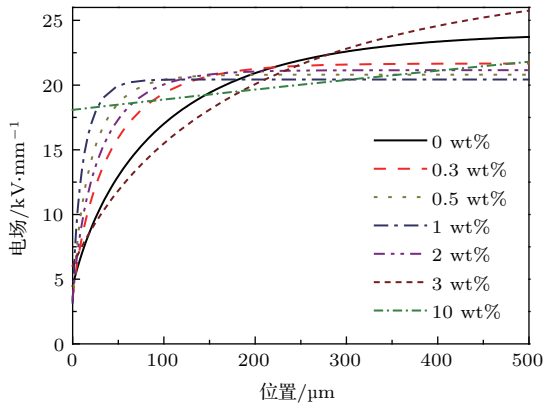


图7 (网刊彩色) 纳米复合电介质内部电场分布特性,施加电压 1×10^4 s

Fig. 7. (color online) Distributions of electric field in polymer nanocomposites after applying voltage for 1×10^4 s.

5 结 论

研究了交互区的陷阱特性及其对环氧纳米复合电介质体内空间电荷分布和电导率的影响机理,得到的主要结论如下.

1) 在纳米交互区结构模型的基础上提出了计算交互区浅陷阱和深陷阱密度的方法,得到了浅陷阱密度和深陷阱密度随纳米粒子含量的变化关系.浅陷阱密度随着纳米粒子含量的增加逐渐增大,深陷阱随着纳米粒子含量的增加先增加然后由于交互区重叠的影响而逐渐减少.

2) 计算了纳米复合电介质的浅陷阱控制载流子迁移率随纳米粒子含量的变化关系.随着纳米粒子的增多,纳米复合电介质内部的浅陷阱大幅增多,浅陷阱间的平均间距迅速减小,导致载流子更易在浅陷阱间跳跃迁移,使得浅陷阱控制载流子迁移率随纳米粒子含量的增加而增大.

3) 采用电荷输运模型计算研究了环氧/二氧化钛纳米复合电介质体内的空间电荷分布、电场分布和电导率特性.随着纳米粒子含量的增加,阴极/电介质界面附近的空间电荷积聚量先增加后减小,导致阴极/电介质界面的电场畸变先增强后变弱,使得电导率先减小后增大.

参考文献

- [1] Nelson J K 2010 *Dielectric Polymer Nanocomposites* (New York: Springer) pp1–27
- [2] Li S, Yin G, Chen G, Li J, Bai S, Zhong L, Zhang Y, Lei Q Q 2010 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **17** 1523
- [3] Tanaka T 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 914
- [4] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [5] Huang X Y, Zhi C Y 2016 *Polymer Nanocomposites: Electrical and Thermal Properties* (Switzerland: Springer) pp3–77
- [6] Luo Y, Wu G N, Peng J, Zhang Y Q, Xu H H, Wang P 2012 *High Voltage Eng.* **38** 2455 (in Chinese) [罗杨, 吴广宁, 彭佳, 张依强, 徐慧慧, 王鹏 2012 高电压技术 **38** 2455]
- [7] Zhang L, Zhou Y X, Zhang Y X, Wang Y S, Guo D W, Chen Z Z 2014 *High Voltage Eng.* **40** 2653 (in Chinese) [张灵, 周远翔, 张云霄, 王云杉, 郭大卫, 陈铮铮 2014 高电压技术 **40** 2653]
- [8] Wu J D, Yin Y, Lan L, Wang Q H, Li X G, Xiao D M 2012 *Proc. CSEE* **32** 177 (in Chinese) [吴建东, 尹毅, 兰莉, 王俏华, 李旭光, 肖登明 2012 中国电机工程学报 **32** 177]
- [9] Zha J W, Wu Y H, Wang S J, Wu D H, Yan H D, Dang Z M 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 2337
- [10] Li S, Yin G, Bai S, Li J 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 1535
- [11] Murakami Y, Nemoto M, Okuzumi S, Masuda S, Nagao M, Hozumi N, Sekiguchi Y, Murata Y 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 33
- [12] Cao Y, Irwin P C, Younsi K 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 797
- [13] Lewis T J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [14] Lewis T J 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 739
- [15] Li S T, Min D M, Wang W W, Chen G 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 3476
- [16] Henk P O, Kortsens T W, Kvarts T 1999 *High Perform. Polym.* **11** 281
- [17] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, Liao R J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6334
- [18] Li S T, Min D M, Wang W W, Chen G 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 2777
- [19] Ieda M 1984 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **19** 162
- [20] Teyssèdre G, Laurent C 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 857
- [21] Mott N F, Davis E A 1979 *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press) p60
- [22] Min D M, Wang W W, Li S T 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 1483
- [23] Dissado L A, Fothergill J C 1992 *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers* (London: Peter Peregrinus Ltd) p214
- [24] Li X T, Masuzaki Y, Tian F Q, Ohki Y 2015 *IEEE Trans. Fundament. Mater.* **135** 88

- [25] Min D M, Li S T, Ohki Y 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 507
- [26] Laurent C, Teyssedre G, Le Roy S, Baudoin F 2013 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **20** 357
- [27] Chen G, Zhao J, Li S, Zhong L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 222904
- [28] Dissado L A, Griseri V, Peasgood W, Cooper E S, Fukunaga K, Fothergill J C 2006 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **13** 903
- [29] Nelson J K, Fothergill J C 2004 *Nanotechnology* **15** 586
- [30] Hajjiannis A, Chen G, Zhang C, Stevens G 2008 *Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena Quebec, Canada, October 26–29, 2008* p714
- [31] Takada T, Hayase Y, Tanaka Y, Okamoto T 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 152

Influence of filler content on trap and space charge properties of epoxy resin nanocomposites*

Yuan Duan-Lei¹⁾ Min Dao-Min^{2)†} Huang Yin²⁾ Xie Dong-Ri²⁾ Wang Hai-Yan¹⁾
Yang Fang¹⁾ Zhu Zhi-Hao¹⁾ Fei Xiang¹⁾ Li Sheng-Tao²⁾

1) (Pinggao Group Co. LTD., Pingdingshan 467001, China)

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

(Received 29 November 2016; revised manuscript received 31 January 2017)

Abstract

Epoxy resin nanocomposites have excellent properties such as the suppression of space charge accumulation, high resistivity, and high electrical breakdown strength, which play an important role in developing the direct current power equipment. However, the influencing mechanisms of filler content on trap, conductivity, and space charge of nanocomposites have not been clear to date. In the present paper, a method to calculate the densities of shallow traps and deep traps in interaction zones is proposed based on the multi-region structure model of interaction zones, and the dependence of shallow traps and deep traps on filler content is obtained. It is found that the shallow trap density increases with the increase of filler content, while the deep trap density first increases and then decreases with increasing the filler content, which is caused by the overlap of interaction zones. Then, the relation between the shallow trap controlled carrier mobility and the filler content is investigated. With the filler content increasing, the density of shallow traps increases and their mean distance decreases, leading to an increase in the shallow trap controlled carrier mobility.

Considering the charge injection from cathode into dielectrics, carrier hopping in shallow traps, charge trapping into and detrapping from deep traps, a unipolar charge transport model is established to study the conductivity and distributions of space charges and electric field in epoxy resin nanocomposites. At relatively low filler content, the charge transport is dominated by deep traps in interaction zones and the conductivity decreases with the increase of filler content. However, the charge transport is determined by shallow traps at relatively high filler content and the conductivity increases.

Keywords: epoxy resin nanocomposite, interaction zone, trap, space charge

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Jd, 83.80.-k

DOI: 10.7498/aps.66.097701

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB251003), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51507124), the Open Fund Project of State Key Laboratory of Power System of Tsinghua University, China (Grant No. SKLD16KZ04), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M552449), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. xjj2014022), and the Program for New Teacher of Xi'an Jiaotong University, China (Grant No. DWSQc130000008).

† Corresponding author. E-mail: forrestmin@xjtu.edu.cn