

纳米 SiO_x/聚乙烯复合介质强场电导的预电应力效应研究

陈炯¹, 尹毅¹, 李喆¹, 肖登明¹, 党智敏²

(1. 上海交通大学电子信息与电气工程学院, 上海市 徐汇区 200030;

2. 北京化工大学教育部纳米材料重点实验室, 北京市 朝阳区 100029)

The Effect of Electrically Pre-stressing of High Field Conduction in the Nanocomposite of Polyethylene and Nano-SiO_x

SHEN Jiong¹, YIN Yi¹, LI Zhe¹, XIAO Deng-ming¹, DANG Zhi-min²

(1.School of Electronics and Electric Engineering, Shanghai Jiaotong University, Xuhui District, Shanghai 200030, China; 2. Key Laboratory of Nanomaterials, Ministry of Education, University of Chemical Technology, Haidian District, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: The effect of electrically pre-stressing in the composite of nano-SiO_x / low-density polyethylene (LDPE) was found during measuring the high-electrical-field conduction of the composite. It means that the direct current (DC) conduction of the composite after being electrically pre-stressed with the same polarity high DC electrical stress (about 8×10^7 V/m) for 2h was lower than that without being pre-stressed. More interesting is that the effect of electrically pre-stressing becomes more obvious with increasing of the content of nano-SiO_x. Interfaces between nano-SiO_x and LDPE were investigated with transmission electron microscope (TEM), so did the dispersing status of nano-SiO_x in LDPE. The effect of nano-SiO_x on crystallinity and crystal morphology of the composite was verified via X-ray diffraction (XRD). At the same time, the interaction between nano-SiO_x and molecular chain of LDPE was studied with Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR). Finally, the mechanism of the effect of electrically pre-stressing in the composite was explained with microscopic measuring results mentioned above.

KEY WORDS: electrotechnology; effect of electrically pre-stress; interface; Nanocomposite; high-electrical-field conduction; LDPE; nano-SiO_x

摘要: 测量纳米 SiO_x/低密度聚乙烯(LDPE)复合介质在强场下的电导特性时,发现这种介质具有预电应力效应,即复合

介质经相同极性的较高直流电场 (8×10^7 V/m) 预压作用 2h 后,直流电导比预压前的小,并随着纳米 SiO_x浓度的增加,这种预电应力效应越明显。通过透射电子显微镜(TEM)研究了纳米 SiO_x与 LDPE 之间的界面状态及纳米 SiO_x在 LDPE 中的分散形态;X射线衍射(XRD)结果表明纳米 SiO_x影响 LDPE 的结晶形态;另外运用傅立叶红外光谱(FTIR)研究了纳米 SiO_x与 LDPE 分子链间的相互作用。文章最后结合上述微观测试结果解释了纳米 SiO_x的添加所引起的 LDPE 强场下的预电应力效应。

关键词: 电工; 预电应力效应; 界面; 纳米复合材料; 强场电导; 低密度聚乙烯; 纳米 SiO_x

0 引言

随着电力设备小型化和微电子集成化程度的不断提高,对电气绝缘介质耐受电场的要求也越来越严格。提高电气绝缘介质耐受高电场的的能力促进了新型绝缘介质的开发以及介质强场电导特性的研究^[1]。在电介质领域,无机纳米/聚合物复合介质的研究正在兴起,无机纳米材料的加入,不仅能提高聚合物的力学性能,保留纳米材料在电、磁等方面的优越性,同时还可改善聚合物的介电性能^[2-4]。有文献报导向聚合物中添加纳米 SiO₂等,可以提高聚合物的介电常数,增加以聚合物为储能单元的电容器的储能密度,这对电力工业和电子信息产业都具有非常诱人的前景,甚至使半导体工业有望突破未来发展的瓶颈,生产出更小、更快的芯片^[5-6]。相

基金项目: 国家自然科学基金项目(50307008)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50307008).

对材料的迅速发展, 介质强场电导特性的研究显得比较滞后, 尽管以 M. Ieda 为代表的一批学者在上世纪 80~90 年代比较详细地研究过聚乙烯等聚合物材料的强场电导特性^[7], 但是研究对象大多以单一组分为主, 目前涉及无机纳米/聚合物复合介质的介电性能, 特别是强场下的电荷输运特性以及电导特性等的研究鲜有报导。为了查明无机纳米材料在加入聚合物中, 对聚合物的强场电导特性的影响, 本文以双溶液共混法制备了纳米 SiO_x/低密度聚乙烯 (LDPE) 复合介质, 并研究了这种复合介质经高电场预压后的相同极性下的强场电导特性, 发现复合介质经过高电场预电应力后, 相同极性的强场电导特性有明显的变化, 并且随纳米 SiO_x 的浓度的增加而变得更加明显。通过现代微观分析技术, 研究了纳米 SiO_x/LDPE 复合介质的微观结构, 并结合微观结构的测试结果解释了这种由添加纳米粒子所引起的预电应力效应。实验的结果对今后无机纳米/聚合物复合介质在高电场下的应用以及相关工艺的制定具有一定的指导意义。

1 实验方法

1.1 试样的制备

首先将纳米 SiO_x (浙江舟山明日纳米材料有限公司生产的 SS1 型, 纯度大于 99.5%, 平均粒径为 30±5 nm, 表面积为 200±20 m²/g, 松散密度小于 0.11 g/cm³) 加入到三氯甲烷(分析纯)中, 制备成纳米 SiO_x/三氯甲烷溶液, 并用超声波室温分散 2 h。LDPE (上海石油化工股份有限公司生产的 DJ200, 熔融指数为 2.0) 用对二甲苯(化学纯)353 K 下制备成溶液, 然后将纳米 SiO_x/三氯甲烷溶液加入到 LDPE/对二甲苯溶液中, 温度保持 353K, 并用磁力搅拌器(2000/min)搅拌 2 h。试样用旋涂法在 ITO 透明导电玻璃上(表面电阻率<1 kΩ·cm)制成, 试样厚度约为 5μm。然后在真空烘箱中(10⁻² Pa), 398 K 温度下保持 30 min, 以 0.1 K/min 匀速退火至室温。

1.2 透射电子显微镜

采用透射电子显微镜 (TEM) 对于纳米 SiO_x 在 LDPE 中的分散状况及与 LDPE 之间的界面形态进行了观察。首先对试样进行超薄切片, 薄片的厚度为 65 nm, 然后利用透射电子显微镜对其进行观察。

1.3 X 射线衍射

采用 X 射线衍射 (XRD) 研究含有不同浓度

纳米 SiO_x/LDPE 复合介质的结晶形态。X 射线衍射测试参数: D8 Discover GADDS 三维探测器衍射系统, 其铜靶的管电压/管电流为 40kV/40mA。

1.4 红外光谱

采用傅立叶红外光谱研究纳米 SiO_x 与 LDPE 分子链的相互作用。傅立叶红外光谱 (FTIR): BRUKER 公司生产的 EQUINOX55 型红外光谱, 测试范围为 400~4000 cm⁻¹。

1.5 强场电导测量

制备的试样在真空烘箱中脱气 (10⁻² Pa) 并短路 48h, 短路电阻 10 kΩ, 温度 353 K, 然后取出试样进行测量, 微电流用上海维科公司生产的微电流仪 (最小可测电流 10⁻¹⁴ A) 记录, 直流电源采用本实验室自制高压直流源, 最高电压 20 kV, 纹波系数优于 0.2%。电极结构采用三明治形式, 下电极采用导电玻璃, 上电极采用环氧封装黄铜电极 (Φ20), 电极表面经过镜面抛光。为了更好地避免外界电磁场的干扰, 采用双层屏蔽, 试样测试的温度为 293 K。在强场电导的测量过程中, 每个电场下电流值必须达到稳定时, 才可以读数, 对于达到稳定的读数时间, 各研究者提出不同的看法, 尽管有些文献报导需要经过数小时或更长时间^[8-10], 但在本实验过程中发现, 试样在每个电场下 5 min 时, 电流值已经基本达到稳定, 因此每个测量点采用 5 min 读数。在完成上述不同电场下的测量过程后, 试样保持上述测试过程中最高电场(约 8×10⁷ V/m) 2h。随后将试样放置于真空烘箱(真空度同前), 在 353 K 下短路 48 h, 短路电阻同前, 短路的目的是试图消除直流

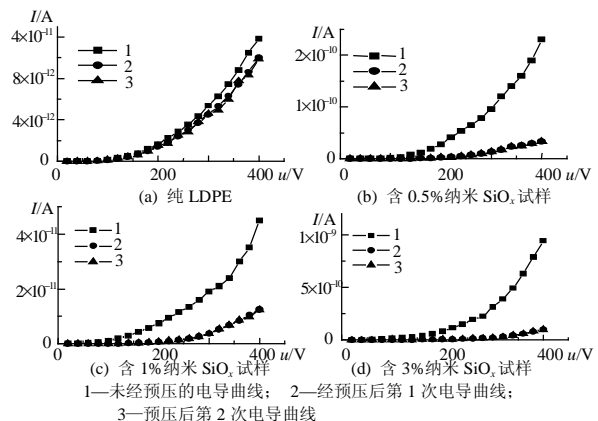


图 1 三次强场电导测试顺序示意图

Fig.1 Diagram of high field conduction measuring sequences

电场预压过程中所形成的空间电荷对下一次电导测量的影响。完成短路过程后再进行下一个周期的

直流电导测量。其整个测量过程如图1所示。

2 试验结果和分析

2.1 透射电子显微镜

对于含有纳米 SiO_x 的 LDPE 复合材料的 TEM 观测结果如图2所示。

从图2中可以看出,纳米 SiO_x 粒子均匀地分散在 LDPE 中。平均粒径的计算公式为

$$d_n = \sum n_i D_i / n_i \quad (1)$$

其中: d_n 为颗粒直径平均尺寸; D 为颗粒直径尺寸; n 为颗粒的个数, 本文取 n 为 30 时, 其纳米颗粒粒径的平均大小大约为 53 nm, 被 LDPE 分子包围着。从照片上还可以看出, 纳米 SiO_x /LDPE 复合材料中, 纳米 SiO_x 主要以球形和椭球形的形式存在。由此可以认为利用双溶液共混法可以使纳米 SiO_x 粒子均匀地分散到 LDPE 中。

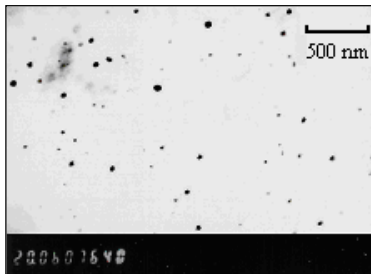


图2 含 10% 纳米 SiO_x 复合材料 TEM 图 ($\times 20000$)

Fig. 2 TEM photo of the composite containing 10% nano- SiO_x ($w=10\%$) ($\times 20000$)

2.2 X 射线衍射

图3为纳米 SiO_x 粒子、纯 LDPE 及其含有不同浓度纳米 SiO_x 复合材料的 XRD 图((a)为纳米 SiO_x 粒子, (b)为不同浓度的纳米复合材料)。

从图3中可以发现: ①由于纳米粒子的小尺寸效应和表面效应, 纳米 SiO_x 粒子的 X 衍射峰与标准的 SiO_2 衍射峰相比, 其衍射峰的强度变弱、衍射峰变宽。②当纯 LDPE 添加纳米 SiO_x 粒子后, 复合材料的 XRD 图中 31° 左右的衍射峰强度变大, 即结晶度变大, 并且随着纳米 SiO_x 的浓度的增加而增加。其原因在于 LDPE 的结晶分为均相成核和异相成核, 向 LDPE 中添加的纳米 SiO_x 粒子, 在 LDPE 中充当了成核剂, 促进了 LDPE 结晶, 导致了 LDPE 结晶度随着纳米 SiO_x 粒子浓度的增加而增加。③相对于纯 LDPE 的 X 衍射角, 纳米 SiO_x /LDPE 复合材料的 X 衍射角变小, 并随着浓度的增加, 其衍射角变大。引起这种现象的原因在于纳米粒子的添加, 使晶粒尺寸变小。随着纳米粒子浓度的增加, 纳米粒子由于高的表面能和化学活性而发生部分的团

聚, 使粒子的尺寸变大, 晶粒的尺寸变大, 从而出现复合材料的 X 射线衍射角变小, 并随着纳米粒子浓度的增加而增加的现象。

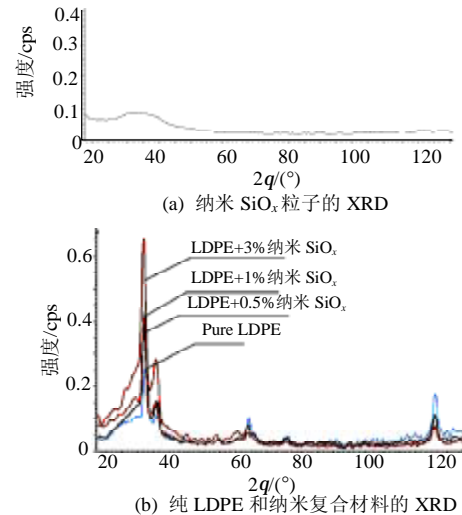


图3 SiO_x 及复合材料的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of nano- SiO_x and the nanocomposite of LDPE and nano- SiO_x

2.3 红外光谱

图4和表1分别为纳米 SiO_x 、纯 LDPE 和含有不同浓度纳米 SiO_x /LDPE 复合介质的红外光谱图及各个谱峰位置、振动模式和键的性质。从图4和表1可以看出: ①在纳米 SiO_x 的红外光谱图中, 除了对应于 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动三处峰外, 在 3445.99 cm^{-1} 和 1635.34 cm^{-1} 还存在羟基的吸收峰, 这是由于纳米 SiO_x 的表面存在活性羟基引起的^[10]。②从 LDPE /纳米 SiO_x 复合材料的红外光谱中可以看出, LDPE 引起纳米 SiO_x 的各个振动峰幅值减小, 并随着纳米 SiO_x 浓度的增加, 振动峰的峰值变大, 其原因是纳米粒子具有很高的表面能, 当与 LDPE 共混后, 受到 LDPE 链段的强烈作用, 使得各个键振动的阻力变大, 从而导致各个振动峰的幅值变小。③LDPE 引起纳米 SiO_x 的伸缩振动、反对称振动和弯曲振动峰向小波数方向移动, 并随着浓度的增加而移动, 这是说明纳米 SiO_x 的表面和 LDPE 链段间形成了氢键, 引起 Si-O 键振动频率降低, 并随着浓度的增加, 这种氢键的作用越来越强^[3,10]。④在纳米 SiO_x /LDPE 复合材料的红外光谱中 LDPE 特征峰都要比纯 LDPE 对应特征峰宽, 这是由于纳米 SiO_x 粒子尺寸小, 比表面积大, 在界面中存在空洞等缺陷, 原子配位数

不足,失配键较多,导致了界面中的键长有一个很宽的分布,即存在一个较宽的键振动模分布^[3],因此,当它与 LDPE 共混时,在纳米粒子与 LDPE 之间的界面上产生了一个较宽的键振动模分布,从而使特征峰变宽。⑤在纳米 SiO_x/LDPE 复合材料的红外光谱中可以看出,原有的 3445.99 cm⁻¹ 和 1635.34 cm⁻¹ 处的羟基特征峰都消失了,这是由于通过真空退火后,使原有材料中的羟基以水分子的形式脱去的缘故^[11]。

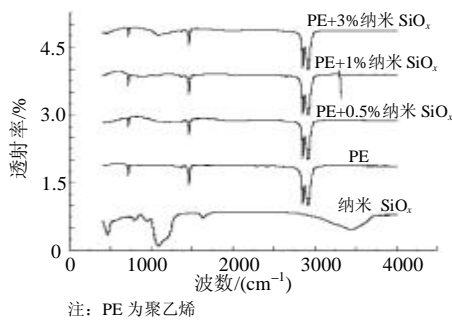


图4 红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the samples

2.4 纳米 SiO_x/LDPE 复合介质的强场电导的测试与分析

对于不同浓度的纳米 SiO_x/LDPE 复合材料在预

表1 各个试样谱峰的位置、类型和来源

Tab. 1 Location, types and sources of all peaks in the FTIR spectra

项 目	SiO _x	PE	PE+0.5%N	PE+1%N	PE+3%N	来源
-CH ₃		2919.95	2919.07	2919.11	2919.13	LDPE
-CH ₂ -		2849.72	2849.74	2849.86	2849.67	LDPE
C-H 剪式振动		1463.14	1463.09	1462.96	1643.10	LDPE
C-H 平面振动		729.53	729.60	729.39	729.63	LDPE
		719.61	719.69	719.45	719.70	LDPE
-OH	3445.99					纳米 SiO _x
	1635.34					纳米 SiO _x
Si-O-Si 反对称振动	1092.83		1075.75	1070.44	1065.89	纳米 SiO _x
Si-O-Si 对称伸缩振动	798.27		780.4	780.2	780	纳米 SiO _x
Si-O-Si 弯曲振动	468.22		467	466	463	纳米 SiO _x

注: N 为纳米 SiO_x; PE 为聚乙烯。

聚合物的强场电导非常复杂,它受到各种因素的影响。关于不同的因素(如不同的添加剂、电极、温度等)对电导特性的影响的报导常见于各种文献中,而关于无机纳米作为添加剂的聚合物的电导特性尚未见相关文献报导^[12]。对于上述预电应力效应的出现,本文试图从复合介质的微观结构、空间电荷分布、电荷的注入、载流子在电荷陷阱中的入陷和脱陷等行为加以探讨^[13-15]。

首先,发生这一现象的前提条件是 LDPE 与纳米 SiO_x 形成的复合介质中,由于纳米 SiO_x 的比表

面积和表面能都比较大,因此与 LDPE 形成的界面是一种能级较深的陷阱^[16]。第 1 次对新鲜试样(指新制备的试样,除了真空脱气和短路,未承受任何电场应力的作用)施加直流电场,在较低电场时,载流子以 LDPE 本体材料和纳米 SiO_x 引入的杂质离子为主,这些载流子在向相应电极移动过程中,可能被陷阱俘获,或者从俘获位置脱陷,继续参与导电行为;随着电场的增高,载流子的类型发生了变化,将出现由电极通过场致发射向试样中注入的电荷,这些电荷也与杂质离子一起参与导电过程,发

生与杂质离子相似的过程,这时对外的表现是,试样中的电流随着电场的增加而增大,并且电导曲线斜率大于2,说明电导曲线中有空间电荷限制电流的成份^[17]。随着电场的进一步增加,电极注入的同极性电荷进一步增加,这些电荷有部分被陷阱捕获,成为空间电荷的主要成份^[18]。测量完不同电场强度的电导电流后,在 8×10^7 V/m的电场下预压2h。随后试样被置于真空烘箱中短路48h,温度为353K,因此,部分在上一周期中被捕获的注入电荷以及杂质离子在热的作用下发生脱陷过程。但是必须指出的是,由于纳米 SiO_x 和LDPE界面形成的陷阱比较深,受这些深陷阱捕获的部分电荷在这样的条件下无法脱陷而保留在复合材料中。接着,在相同电极极性的条件下,经过短路后的试样重新开始一个新的周期的施压过程,在较低电场下,杂质离子仍然是主要的载流子,载流子的浓度变化不大,而随着电场的不断增加,载流子的组成也从杂质离子为主向以电极注入电荷为主转变。但是载流子的迁移率受电场的影响,这个电场应该理解为载流子所在位置处的局部电场,而不是试样中的外施平均电场,局部电场应当是外施平均电场与局部驻留的电荷形成的库仑场的叠加。前面分析过试样在承受较高的电场作用时试样中注入的电荷是同极性的,部分同极性电荷无法在短路过程中释放,而这部分同极性电荷形成的电场将抵消部分的外施平均电场,这样载流子的迁移率将降低,驻留的同极性电荷愈多,电场抵消越明显,载流子的迁移率也越低。此外,试样中的同极性电荷形成的电场抵消了部分外施电场,减弱了电极附近的电场,从而导致注入电荷减少,载流子减少。在上述两个因素的共同作用下,

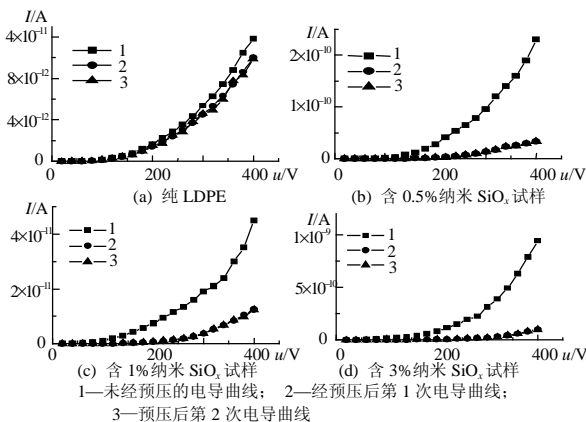
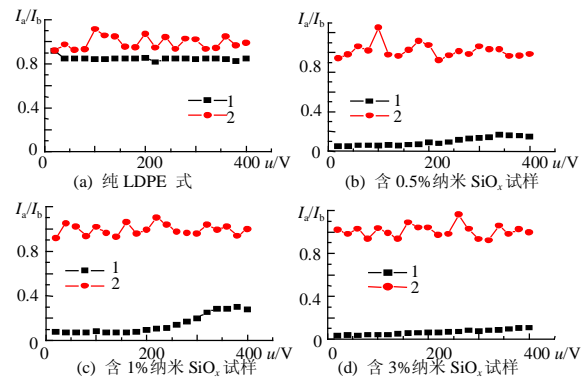


图5 各种试样在预压前后的强场电导曲线

Fig. 5 High field conduction of the samples with and without being electrically pre-stressed

界面越多,驻留的电荷也越多,从而导致相同极性相同电场下复合材料的电导电流变小。因此,随着纳米 SiO_x 的含量增加,纳米 SiO_x 和LDPE形成的电场下的电流变化越大,因此两次测量的曲线的开口也越大。这仅是对测量的结果的一个定性的解释,实际的过程要比上述描述的复杂得多,比如载流子的迁移率的测量、纳米 SiO_x 与LDPE形成的界面陷阱的表征等,都是解释出现上述现象必不可少的要素,笔者将在今后的研究中设计合理的实验方案来解决这些棘手的课题。



1—第2次测量周期各电场下的电流/第1次测量周期各电场下的电流与电压的关系; 2—第3次测量周期各电场下的电流/第2次测量周期各电场下的电流与电压的关系

图6 试样强场电导的预电应力效应

Fig. 6 The electrically pre-stressing effect of high field conduction in samples

3 结论

从上述的实验和分析可以得出如下结论:

(1) 纳米 SiO_x 会对LDPE的微观结构产生很大的影响(如结晶度提高,特征峰的偏移等)。

(2) 纳米 SiO_x /LDPE复合材料强场电导测量过程中存在预电应力效应,并随着纳米 SiO_x 的浓度增加,这种效应变得更加明显。此外,复合介质再次经过预压后,上述的预电应力效应变得不明显,即强场电导趋于稳定的状态。

参考文献

- [1] Toshikatsu Tanaka. Insight into technologies in electrical insulation toward the middle of the 21st century[C]. 2001 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2001) and 2001 Asian Conference on Electrical Insulation Diagnosis (ACEID 2001), 2001, Himeji, Japan, November 19-22, 2001.
- [2] 牟季美, 张立德. 纳米复合材料发展趋势[J]. 物理, 1996, 25(1): 31-36.
Mou Jimei, Zhang Lide. Developmental Direction of Nano Composite Materials[J]. Physics, 1996, 25(1): 31-36(in Chinese).

- [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社 2001.
- [4] Hilczer B, Kulek J, Markiewicz E. Dielectric relaxation in ferroelectric PZT-PVDF nanocomposites[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 305(Issues1-3): 167-173.
- [5] Bhattacharya S K, Tummala R R. Integral passives for next generation of electronic packaging: Application of epoxy/ceramic nanocomposites as integral capacitors[J]. Microelectronics Journal, 2001, 32(1): 11-19.
- [6] 邵天奇, 任天令, 李春晓, 等. 高介常数材料在半导体存储器中的应用[J]. 固体电子学研究进展, 2002, 22(3): 312-317.
Shao Tianqi, Ren Tianling, Li Chunxiao, et al. Application of high dielectric constant materials in semiconductor memory apparatus [J]. Study and Development of Solid Electronics, 2002, 22(3): 312-317 (in Chinese).
- [7] Ieda M, Nagao M, Hikita M. High-field conduction and breakdown in insulation polymers present situation and future prospects[J]. IEEE Trans on Electr Insul., 1994, 1(5): 934-945.
- [8] St-Onge H. Electrical conduction in 3-percent carbon-filled polyethylene-part i: low-field results[J]. IEEE Trans on Electr Insul., 1976, 11(1): 20-27.
- [9] St-Onge H. Electrical conduction in 3-percent carbon-filled polyethylene-part ii: high-field results[J]. IEEE Trans on Electr Insul., 1980, 15(3): 350-358.
- [10] 陈和生, 孙振亚, 孙育斌, 等. 三种多糖纳米SiO₂复合体的红外光谱研究[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(4): 38-41.
Chen Hesheng, Sun Zhenya, Sun Yubin, et al. Study on IR of three kinds of polysaccharide nanometer SiO₂ composite bodies[J]. Transaction of Wuhan Science and Technology University, 2002, 24(4): 38-41(in Chinese).
- [11] 周树学, 武利民. 纳米 SiO₂ 在高固体分聚酯涂料中的应用[J]. 涂料工业 2002, (11): 19-22.
Zhou Shuxue, Wu Limin. Effect of nano-silica on the properties of polyester based polyurethane[J]. Dope Industry, 2002, (11): 19-22(in Chinese).
- [12] Adamec V, Calderwood J H. On the determination of electrical conductivity in polyethylene[J]. J Phys D: Appl. Phys, 1981, 14(3): 1487-1494.
- [13] 尹毅, 屠德民, 李明, 等. 用等温电流法研究自由基清除剂的作用机理-聚合物电老化陷阱理论的实验验证[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(3): 13-16.
Yin Yi, Tu Demin, Li Ming, et al. Study on the action mechanism of the free radical scavenger with isothermal-current-decay method -an experimental verification of trap theory for electrical aging in polymer[J]. Proceedings of the CSEE, 2000, 20(3): 13-16(in Chinese).
- [14] 张潮, 水谷照吉. 取向度对聚乙烯介电性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(9): 224-228.
Zhang Chao, Mizutani Teruyoshi. Effects of orientateon on electrical properties of polyethylene [J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(9): 224-228(in Chinese).
- [15] 尹毅, 韩社教, 屠德民. 固体绝缘中空间电荷测量装置的研制和应用[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(8): 1-5.
Yin Yi, Han Shejiao, Tu Demin. Developing and application of apparatus of space charge measurement in solid insulatioin materials [J]. Proceedings of the CSEE, 2000, 20(8): 1-5(in Chinese).
- [16] Ieda M. Electrical conduction and carrier traps in polymeric materials[J]. IEEE Trans in EI, 1984, 19(3): 162-168.
- [17] 陈季丹, 刘子玉主编. 电介质物理学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991: 229-231.
- [18] 尹毅, 孙晶, 屠德民. 电老化聚乙烯强场电导的研究[J]. 应用科学学报, 2000, 18(4): 353-358.
Yin Yi, Sun Jing, Tu Demin. A study on the high field conduction of LDPE after being aged by electrical stress[J]. Journal of Applied Sciences, 2000, 18(4): 353-358(in Chinese).

收稿日期: 2005-11-10。

作者简介:

陈炯(1977—), 男, 博士研究生, 从事高电压与绝缘技术研究工作, chenjiong@sjtu.edu.cn;

尹毅(1972—), 男, 副教授, 从事高电压与绝缘技术研究工作。

(编辑 贾瑞君)