

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.011

循环热老化下 ZnO/PI 复合薄膜界面陷阱对表面绝缘性能的影响

乌江^{1,2}, 王廷玉^{1,2}, 王晓敏^{1,2}, 郭建华^{1,2}, 张博^{1,2}, 尚鹏辉³

[1. 西安工程大学电子信息学院, 西安 710048; 2. 西安市电气设备互联感知与智能诊断重点实验室, 西安 710048;
3. 电子科技大学长三角研究院(湖州), 浙江湖州 313001]

摘要: 聚酰亚胺(PI)薄膜作为一种性能优异的固体绝缘材料应用广泛,然而循环温度作用后PI纳米复合薄膜的表面绝缘性能劣化现象仍然缺乏微观界面层面解释。首先采用原位聚合法制备掺杂不同质量分数(0%,1%,2%,3%)纳米 ZnO 粒子的纳米 ZnO/PI 复合薄膜;其次,对PI薄膜以及2%ZnO/PI复合薄膜进行-40~150 °C循环温度老化试验,分别测量了PI薄膜和 ZnO/PI 复合薄膜老化后的闪络电压、表面电导率和陷阱分布特性。结果表明:PI薄膜和 ZnO/PI 复合薄膜闪络电压随着循环温度老化时间的增长呈现减小的趋势,但是 ZnO/PI 复合薄膜闪络电压下降幅度更大;循环温度作用均会使两种材料的浅陷阱密度增加,深陷阱密度减小,但是 ZnO/PI 复合薄膜深陷阱能级增大而PI薄膜深陷阱能级减小。分析认为,浅陷阱密度增加、深陷阱密度减小导致了载流子被捕获的概率减小,表面电导率增加,从而引发闪络电压下降。从界面角度分析,循环温度老化破坏了 ZnO/PI 复合薄膜两相界面结构,伴随着电导过程被加强,导致其闪络电压相对于PI薄膜下降更加显著。

关键词: 循环温度作用;聚酰亚胺;纳米 ZnO;界面;陷阱

中图分类号: TM215.1, TM855 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0083-09

Effect of interfacial trap on surface insulation properties of ZnO/PI composite films under cyclic thermal aging

WU Jiang^{1,2}, WANG Tingyu^{1,2}, WANG Xiaomin^{1,2}, GUO Jianhua^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}, SHANG Penghui³

[1. School of Electronics and Information, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Xi'an Key Laboratory of Interconnected Sensing and Intelligent Diagnosis for Electrical Equipment, Xi'an 710048, China;

3. Yangtze Delta Region Institute (Huzhou), University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou 313001, China]

Abstract : Polyimide (PI) film is widely used as a solid insulating material with excellent properties, however, the degradation of surface insulation properties of PI nanocomposite films after cyclic thermal aging is still a lack of micro-interface explanation. Nano-ZnO/PI composite films doped with different mass fractions (0, 1wt%, 2wt%, 3wt%) ZnO nanoparticles were prepared by in-situ polymerization method. Secondly, the flashover voltage, surface conductivity and trap distribution characteristics of PI film and 2wt%ZnO/PI composite film after aging were measured by cyclic thermal aging experiments at -40-150 °C. The results show that the flashover voltage of PI films and ZnO/PI composite films decreases with the increase of cyclic thermal aging time, but the flashover voltage of ZnO/PI composite films decreases more sharply. Cyclic thermal aging can increase the shallow trap density and decrease the deep trap density of both materials, but the deep trap energy level of ZnO/PI composite films increases while the deep trap energy level of PI films decreases. The analysis shows that the increase of shallow trap density and the decrease of deep trap density lead to the decrease of carrier trapping probability and the increase of surface conductivity, which leads to the decrease of flashover voltage. From the perspective of interface analysis, cyclic thermal aging destroys the two-phase interface structure of ZnO/PI composite films, along with the enhancement of the conductivity process, the flashover voltage decreases more significantly than that of PI film.

Keywords : cyclic thermal aging ; polyimide ; nano ZnO ; interface ; trap

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金基础研究重点项目(2022JZ-35), 湖州市自然科学基金项目(2023YZ-04)

通信作者: 乌江, 博士, 副教授, 硕导, 主要研究方向为极端环境下聚合物介质充放电效应与放电抑制技术

收稿日期: 2024-11-28

引用格式: 乌江, 王廷玉, 王晓敏, 等. 循环热老化下 ZnO/PI 复合薄膜界面陷阱对表面绝缘性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2): 83-91.

WU Jiang, WANG Tingyu, WANG Xiaomin, et al. Effect of interfacial trap on surface insulation properties of ZnO/PI composite films under cyclic thermal aging[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 83-91.

聚酰亚胺(PI)化学性质稳定,具有优异的热稳定性、耐化学腐蚀性和力学性能,并且使用温度范围覆盖较广($-100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$),因此被广泛应用于太阳能发电^[1]、火箭部件^[2]以及电机匝间绝缘^[3]等多个领域。其中,在太阳能发电系统中,PI薄膜是光伏发电背板材料的最佳选择之一^[4]。但是在实际运行中,光伏背板需要抵抗环境因素的变化,如季节温差变化($-30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$),这会加速材料的老化,尤其在直流高压运行条件下背板表面易发生沿面放电现象,而放电也会加速光伏背板材料的老化,二者共同作用会大幅降低PI薄膜的使用寿命^[5]。长期的老化作用会导致介质材料在使用过程中发生降解或是裂解^[6],内部可能出现分子链断裂^[7]等;这些变化均会改变介质材料内部结构,进而影响介质材料绝缘性能。

为提高介质材料的绝缘性能,众多学者通过在聚合物基体中添加纳米粒子^[8]来改善材料的电^[9-10]、热、力学等性能。然而,对于纳米介质材料在长期热作用下,特别是循环温度作用下的绝缘性能还要进一步评估。针对PI复合薄膜在热作用下的绝缘性能变化规律,Muramoto等^[11]研究了PI薄膜在温度影响下介电特性的变化,发现PI薄膜的介电强度随着温度的升高而降低,直流传导电流随着温度的升高而增大。莫雅俊等^[12]在特定温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下开展了10,20 d和30 d的加速热老化试验,热老化后PI薄膜内部的酰亚胺基团相对含量减少,酰亚胺键和醚键发生断裂,进而降低了PI薄膜的直流击穿强度和电老化阈值场强。Diaham等^[13]从界面的角度研究了PI/氮化硼纳米复合薄膜在 $20\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、低填料含量下,掺杂不同尺寸纳米氮化硼对纳米复合材料的介电特性的影响,当掺杂的纳米氮化硼填料尺寸小于 100 nm 时,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,纳米复合薄膜的介电特性高于纯PI薄膜,降低了介质材料的直流电导率和介电损耗。由此可见,温度对PI复合薄膜的宏观绝缘性能有很大影响。笔者前期研究工作表明,由于PI本身具备良好的耐高低温性能,在不同温度下的绝缘性能会发生变化,并且纳米复合介质材料由于纳米粒子的加入存在有机/无机两相界面,因此笔者在此研究基础上,进一步探究小范围温差循环作用对自制的纳米复合PI薄膜的影响,尤其是其微观层面的变化而引起的宏观绝缘性能变化。

综合笔者所在课题组多年研究成果和国内外

文献成果,已基本验证了纳米ZnO颗粒对于PI薄膜内电荷传输特性有明显的作用,因此选用纳米ZnO颗粒加入到PI基体中。笔者通过原位聚合法制备了掺杂不同质量分数(0%,1%,2%,3%)的纳米ZnO/PI复合薄膜,通过闪络电压测试平台和等温表面电位衰减测试平台比较了ZnO掺杂含量对ZnO/PI复合薄膜闪络电压的影响,并选取最佳掺杂含量的ZnO/PI复合薄膜以及PI薄膜进行循环温度老化试验。为了更深入地研究温度循环作用对PI介质材料的作用机理,特别是热破坏作用,笔者适当扩大温度范围,采用 $-40\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 循环温度的老化方式模拟PI温度复杂多变的应用环境,对比研究老化前后PI薄膜与ZnO/PI复合薄膜陷阱分布的变化,并结合表面电导与直流沿面闪络等实验,从微观层面层层递进揭示了ZnO/PI复合薄膜和PI薄膜循环温度作用后陷阱—电导—闪络的变化规律,探究了长时间温度循环作用下PI复合薄膜的绝缘性能提升的稳定性问题。

1 实验部分

1.1 原材料

3-氨丙基三乙氧基硅烷:KH550,纯度 $>99\%$,上海阿拉丁试剂公司;

无水乙醇:纯度 $\geq 99.5\%$,含水率 $\leq 0.02\%$,上海阿拉丁试剂公司;

纳米ZnO:纯度 $\geq 99.9\%$,粒径 $(30\pm 10)\text{ nm}$,上海阿拉丁试剂公司;

二甲基乙酰胺(DMAC):纯度 $\geq 99.8\%$,上海阿拉丁试剂公司;

均苯四甲酸二酐(PMDA):纯度 $\geq 99\%$,上海阿拉丁试剂公司;

二氨基二苯醚(ODA):纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁试剂公司。

1.2 仪器及设备

电子天平:YHM-1003,惠州市英衡电器有限公司;

磁力搅拌器:SN-MS-H280D,上海尚仪有限公司;

机械搅拌器:JJ1(100W),天台时博汽车用品有限公司;

真空泵:SV-68,郑州市南北仪器有限公司;

超声震荡仪:10 L(360W),深圳市华策科技有限公司;

鼓风烘箱:XMA-2000,郑州市南北仪器有限公司;

高低温交变温度试验箱:SGDW-100L-40,日本三量有限公司;

电位计(Trek347B)、静电探头(Trek6300-7):西安安泰测试科技有限公司;

高压直流电源:DW-N303-5ACD2-A,东文高压电源股份有限公司。

1.3 薄膜制备过程

首先,取 50 mL DMAC 溶剂置于三口烧瓶中,采用正加料法,先加入 ODA 粉末溶于 DMAC 溶剂中,高速搅拌至无颗粒状物质时,按质量分数比例加入经硅烷偶联剂处理过后的纳米 ZnO 粒子继续搅拌,之后少量多次均匀加入 PMDA,2 h 之内加完。为使反应充分进行,反应全程应在温度低于 10 °C 下完成,将所有粉末倒入后,继续搅拌 6 h;此时,得到了淡黄色黏稠态低聚合物聚酰胺酸(PAA)溶液。其次,对 PAA 溶液抽真空处理 2 h,同时在去离子水中浸泡玻璃基片 30 min,烘干玻璃板后用旋涂仪将 PAA 溶液平铺在干燥的玻璃板上。最后,采用梯度升温法对 PAA 溶液进行热亚胺化工艺处理,处理时间为:80 °C/30 min,120 °C/30 min,150 °C/60 min,250 °C/60 min,300 °C/60 min。图 1 为 ZnO/PI 复合薄膜制备流程图。

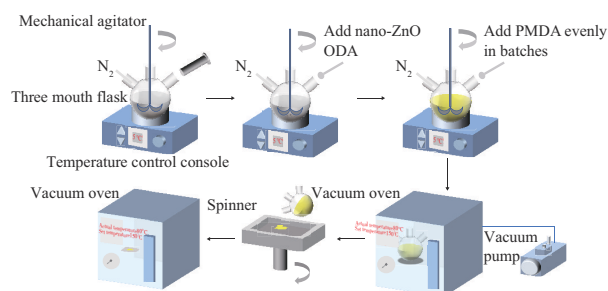


图1 ZnO/PI复合薄膜制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of ZnO/PI composite films

结束热亚胺化后,在去离子水中浸泡玻璃基片 30 min。然后用小刀将薄膜从玻璃基板上刮下来,得到 ZnO/PI 复合薄膜。制备的 ZnO/PI 复合薄膜和 PI 薄膜厚度均为(55±5) μm。

1.4 等温表面电位衰减测量装置

采用等温表面电位衰减法(ISPD)^[14]测量 PI 薄膜的表面陷阱分布参数,如图 2 所示。采用规格为(0~±30) kV/1 mA 的高压直流电源,使用电位计和静电探头,电位计响应速度 1 μs,分辨率为 1 V。通过

NI myDAQ 数据采集卡与 LabView 记录实验数据。基于 Simmons 和 Tam 提出的陷阱计算理论^[15],采集到的表面电位衰减曲线符合双指数函数的衰减规律^[16],通过双指数拟合计算可得到样品的陷阱能级和陷阱密度。本实验采用的电压源为负极性电压源,因此测得的陷阱均为电子陷阱。

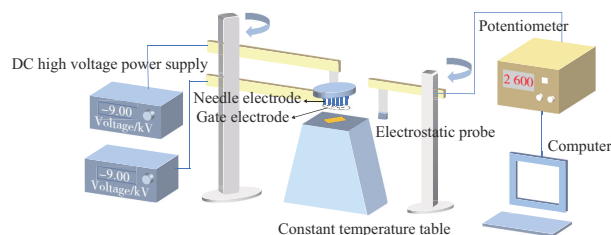


图2 等温表面电位衰减装置

Fig. 2 Isothermal surface potential decay device

1.5 闪络电压测量装置

搭建了闪络电压测量平台如图 3 所示,该平台主要包括高压直流电源(输出电压为 0~30 kV)、5 MΩ 限流电阻、直径为 1 cm 的圆形电极、分压器、罗氏线圈以及示波器。为了减少升压速率对闪络电压的影响,实验中采用 0.5 kV/s 的匀速升压速率;控制两个圆形电极之间的距离为 1 cm。闪络电压测试实验均在大气环境下完成,温度为 28 °C,相对湿度为 40%。选择对同一片 PI 薄膜的同一位置进行 15 次闪络电压测试时,发现 15 次的闪络电压数值接近,因此选用 15 次闪络电压的平均值作为该组样品的闪络电压值,一共测量三组试样,将三组试样闪络电压测量结果平均值作为最终该样品的闪络电压值。

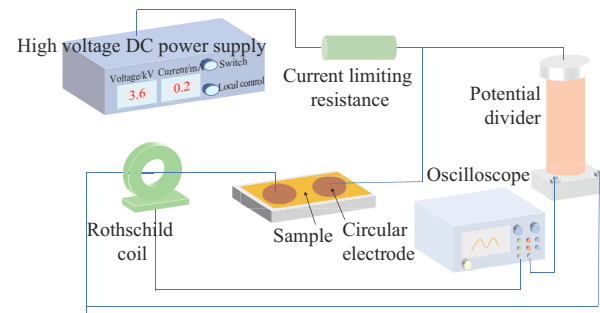


图3 闪络电压测量装置

Fig. 3 Flashover voltage measuring device

1.6 表面电导率测量装置

根据 GB/T 1410-2006 中实验方法规定,采用 Keithley 6487 皮安表测量样品表面电导率。实验测试电压为直流+500 V,加压时间为 2 min。为保证实验准确性,每片样品测量三个数据点,取平稳电

流数据点的平均值得到每片试样的表面电导电流,通过公式(1)计算得到每片样品的表面电导率。

$$\gamma_s = \frac{I_s l}{U/d} \quad (1)$$

式中: γ_s 为材料的表面电导率,单位 10^{-11} S ; d 为导体间的距离,单位 m ; l 为导体的长度,单位 m ; U 为所加直流电压(+500 V), I_s 为通过样片表面的电导电流,单位 A 。实验采用边长为 1 cm 的正方形电极, d 与 l 均设置为 $1 \times 10^{-2} \text{ m}$ 。

1.7 循环温度老化试验

采用高低温交变温度试验箱对PI薄膜进行循环温度老化试验。选取老化温度范围是 $-40 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$,分别老化50, 100, 200 h,升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,1个循环约4 h,每种老化条件共放置5片样品。

2 结果与讨论

2.1 PI薄膜闪络电压特性

2.1.1 未老化ZnO/PI复合薄膜闪络电压变化

图4为ZnO/PI复合薄膜与PI薄膜的FTIR谱图。对比未掺杂纳米ZnO和掺杂2%ZnO的PI纳米薄膜的FTIR吸收谱图可知,ZnO/PI复合薄膜在 $2855 \sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ 出现多个吸收宽峰,这与纳米ZnO粒子周围的 $-\text{OH}$ 和硅烷偶联剂上的 $-\text{NH}$ 键等有关,除此之外,两种薄膜的吸收峰分布基本类似,仅在峰强上出现差异,改性后PI的官能团振动峰明显比纯PI官能团振动峰弱,这也表明了部分官能团与ZnO相互作用,改性较成功。

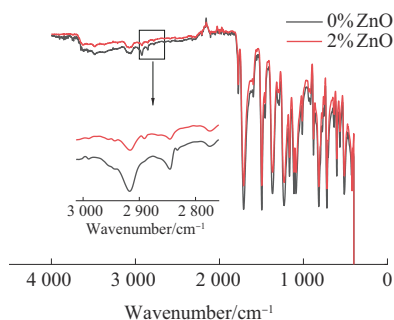


图4 ZnO/PI复合薄膜与PI薄膜的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of ZnO/PI composite films and PI films

通过实验测量,未掺杂纳米ZnO的PI薄膜闪络电压为 -5.48 kV (标准差均小于 0.5 kV),随着掺杂纳米ZnO质量分数的增加,ZnO/PI复合薄膜的闪络电压呈现先增大后减小的趋势(如图5所示),当掺杂质量分数为2%时,ZnO/PI复合薄膜的闪络电压值达到最高,达到 -6.32 kV 。

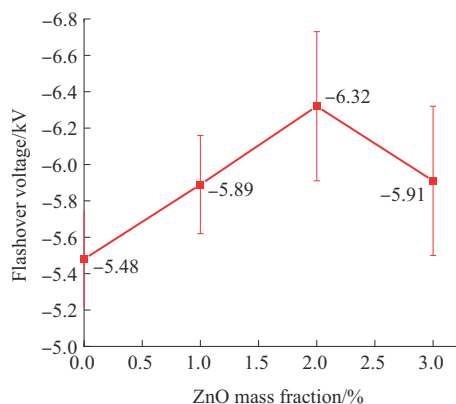
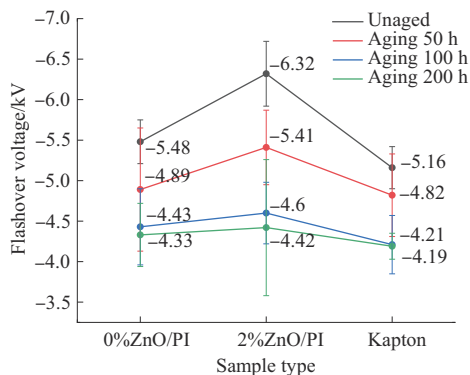


图5 ZnO/PI复合薄膜的闪络电压

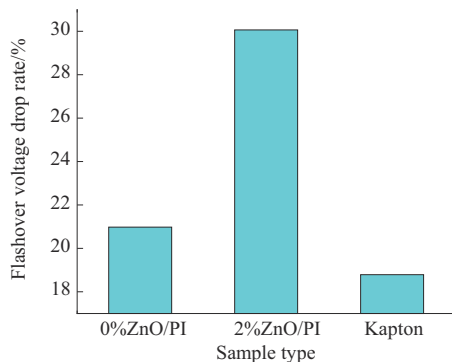
Fig. 5 Flashover voltage of ZnO/PI composite films

2.1.2 循环温度作用下ZnO/PI复合薄膜闪络电压变化

由前文得,当掺杂纳米ZnO质量分数为2%时,PI样品的闪络电压最高,因此进一步探究循环温度作用下2%ZnO/PI复合薄膜与未掺杂纳米ZnO的PI薄膜闪络电压的变化,并增加杜邦公司生产的PI薄膜(型号为Kapton,厚度为 $26 \mu\text{m}$)作为对照。图6为不同老化时间及老化200 h后不同薄膜样品闪络电压的变化。根据图6a显示,随着老化时间的增



(a) Flashover voltage variation under different aging time



(b) Flashover voltage change rate after 200 h aging

图6 不同老化时间及老化200 h后不同薄膜样品闪络电压的变化

Fig. 6 Changes of flashover voltage of different film samples under different aging time and after 200 h aging

加,三种薄膜的闪络电压均下降。图 6b 表明从未老化到老化 200 h, 2%ZnO/PI 复合薄膜闪络电压下降了 30.06%, 未掺杂纳米 ZnO 的 PI 薄膜下降了 20.98%, Kapton 薄膜下降了 18.79%。由此可见, 2%ZnO/PI 复合薄膜在循环温度作用下闪络电压的下降率最高, 说明了老化对掺杂纳米粒子的复合材料产生的破坏最大。虽然在老化过程中, 2%ZnO/PI 复合薄膜闪络电压下降率最高, 但在不同老化时间下, 其闪络电压均高于其他两组样品, 这也说明了纳米粒子的加入会提升聚合物材料的绝缘性能。

2.2 PI 薄膜陷阱分布特性

2.2.1 未老化 ZnO/PI 复合薄膜陷阱分布

根据多核模型^[17], 纳米粒子加入到聚合物基体中会引入界面, 在界面处会引入大量的陷阱。通过样品在负电晕充电条件下的等温表面电位衰减曲线, 计算出了未老化的 PI 薄膜和 ZnO/PI 复合薄膜的表面陷阱能级与陷阱密度。图 7 为未老化 ZnO/PI 复合薄膜的陷阱分布, 如图 7 所示, 随着掺杂纳米 ZnO 质量分数的增加, 深陷阱的密度呈现逐步增大的趋势, 浅陷阱的密度呈现先增大后减小的趋势。由于陷阱能级变化相对微弱, 因此重点分析陷阱密度对材料绝缘性能的影响。

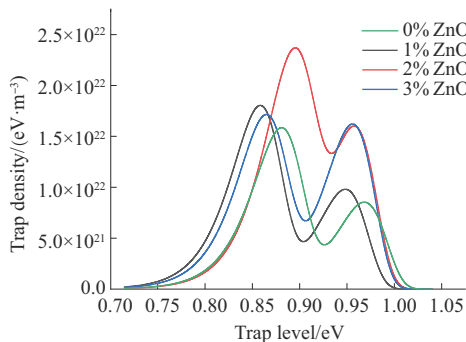


图 7 未老化 ZnO/PI 复合薄膜的陷阱分布

Fig. 7 Trap distribution of unaged ZnO/PI composite films

2.2.2 循环温度作用下 ZnO/PI 复合薄膜陷阱分布变化

在 -40~150 °C 的循环温度作用下, 大温差的变化会影响聚合物分子链的运动^[18], 分子链可能会断裂生成小分子链和极性基团, 生成的小分子链可能会在禁带能隙中额外产生局域态, 也就是束缚载流子的陷阱^[19], 影响了样品的陷阱分布。图 8 为不同老化时间下 2%ZnO/PI 复合薄膜陷阱分布的变化。如图 8 所示, 随着循环温度老化时间的增加,

2%ZnO/PI 纳米复合薄膜深陷阱能级增加, 浅陷阱能级基本不变; 深陷阱密度减小, 浅陷阱密度上升, 老化 200 h 后浅陷阱密度上升明显。

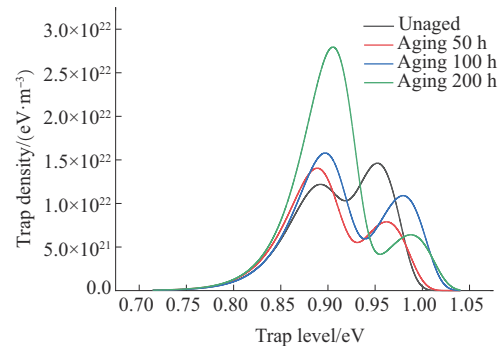


图 8 不同老化时间下 2%ZnO/PI 复合薄膜陷阱分布的变化

Fig. 8 Changes of trap distribution of 2%ZnO/PI composite films under different aging time

图 9 为未掺杂纳米 ZnO 的 PI 薄膜在循环温度作用下陷阱分布的变化。由图 9 可知: 随着老化时间的增长, 纯 PI 薄膜浅陷阱和深陷阱密度的变化与 2%ZnO/PI 复合薄膜深陷阱密度变化基本趋势一样; 深陷阱密度随着老化时间的增长而减小, 老化 200 h 后浅陷阱密度上升明显。

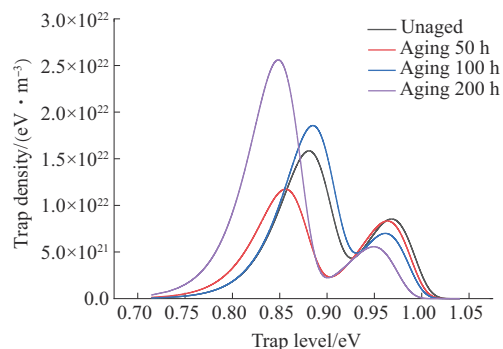


图 9 不同老化时间下纯 PI 薄膜陷阱分布的变化

Fig. 9 Changes of trap distribution in pure PI films under different aging time

2.3 循环温度作用下不同样品表面电导率的变化

循环温度老化的温差变化, 尤其是高温作用下, 会加剧载流子的跳跃或迁移能力^[20], 宏观上体现出材料的电导率发生变化。不同样品随着老化时间的变化而表现出表面电导率的变化如图 10 所示 (标准差均小于 0.05×10^{-11} S)。随着老化时间的增长, 未掺杂纳米 ZnO 的 PI 薄膜、2%ZnO/PI 复合薄膜以及 kapton 薄膜的表面电导率均呈现增加趋势, 对于 ZnO/PI 复合薄膜, 当老化 200 h 后, 表面电导率急剧增大。

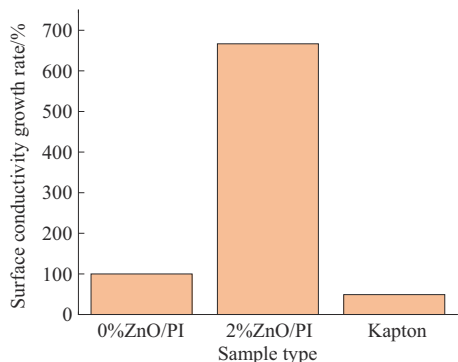
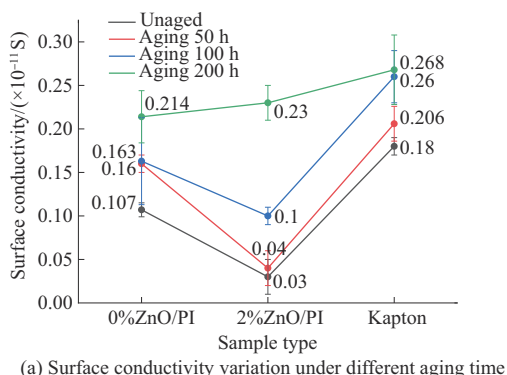


图10 不同老化时间及老化200 h后不同样品表面电导率的变化
Fig. 10 Changes of surface conductivity of different samples under different aging time and after 200 h aging

2.4 纳米 ZnO/PI 界面陷阱引入过程

根据固体能带理论,在聚合物的禁带能隙内存在能够捕获载流子的局域态,因此这些局域态也被称作陷阱。又由于聚合物中存在晶区与非晶区,分子链之间的缠绕、弯曲会改变聚合物的能带结构,导致在介质内形成了不同能级的陷阱^[19]。基于多核模型的理论描述,纳米粒子加入到聚合物基体中会引入界面^[17],纳米粒子和聚合物基体之间的界面是不同于粒子本身和聚合物基体本身的特殊区域^[21],界面中存在大量的局域态能级,将这些局域态能级定义为界面陷阱。该界面主要由键合层、束缚层和松散层组成,其中深陷阱主要存在于键合层和束缚层中,浅陷阱主要存在于松散层中^[22]。浅陷阱通常对应于物理缺陷,是由于聚合物中分子链的弯曲、折叠而形成的;而化学缺陷的形成对应于深陷阱,主要是由于添加剂的加入或接枝处理的影响^[23]。图11为未老化 ZnO/PI 复合薄膜的陷阱密度变化趋势。根据图11所示,随着掺杂纳米粒子质量分数的增加,深陷阱和浅陷阱的密度整体增加,说明纳米 ZnO 粒子的加入会在界面处引入大量的陷阱。

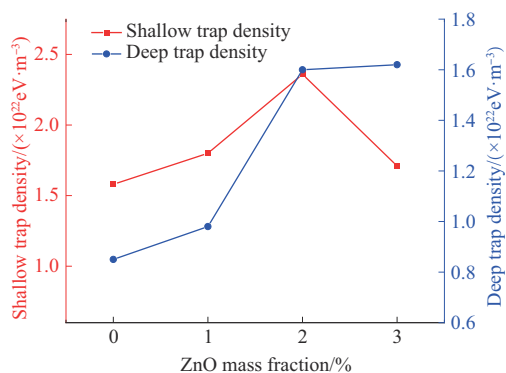


图11 未老化 ZnO/PI 复合薄膜的陷阱密度变化趋势
Fig. 11 Variation trend of trap density of unaged ZnO/PI composite films

2.5 循环温度作用对界面陷阱分布的影响

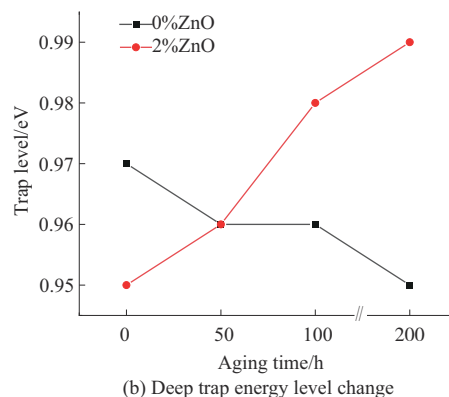
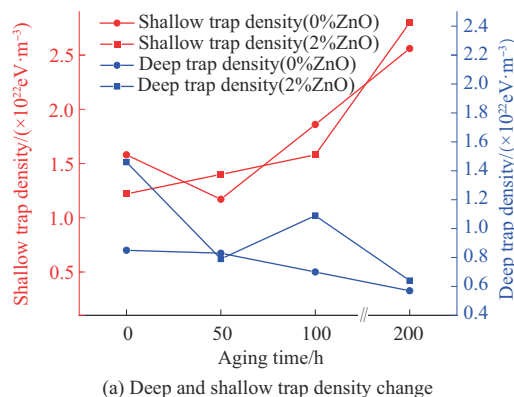


图12 老化前后 ZnO/PI 复合薄膜与 PI 薄膜的陷阱变化
Fig. 12 Trap changes of ZnO/PI composite films and PI films before and after aging

循环温度作用下未掺杂纳米 ZnO 的 PI 薄膜与 2% ZnO/PI 复合薄膜的陷阱分布变化如图12所示。由图12可知,老化时间的增长均会导致两种薄膜材料浅陷阱密度增加,深陷阱密度降低。对于掺杂与未掺杂的两种样品在循环温度老化下浅陷阱密度增加可以解释为:在高温作用下,温度的逐渐升高会引发 PI 薄膜内部的分子链运动,出现缠结在一起

的现象,分子链的曲折缠绕会使材料内部产生大量的物理缺陷,使 ZnO/PI 复合薄膜和 PI 薄膜的浅陷阱密度在老化过程中均增加;与此同时,循环温度老化导致 ZnO/PI 复合薄膜和 PI 薄膜深陷阱密度均下降,说明随着老化加剧,破坏了两种薄膜的结构,同时纳米 ZnO 与 PI 基体界面也被破坏,深陷阱密度下降。然而,老化 200 h 后,ZnO/PI 复合薄膜和 PI 薄膜表面形貌并无明显变化,因此循环温度作用并不会对薄膜的表面形貌产生较大影响。

但是对于 ZnO/PI 复合薄膜来说,硅烷偶联剂分子内的化学键会随着循环温度老化的进行发生断裂,进一步破坏了原有的深陷阱,加深了原有深陷阱的能级,并且随老化加剧,深陷阱能级进一步提高,如图 12b 所示。因此,循环温度老化导致 ZnO/PI 复合薄膜深陷阱能级加深;而 PI 薄膜由于不包含硅烷偶联剂,因此深陷阱能级不会随老化时间的增长而提升。

2.6 循环温度作用前后陷阱分布变化对闪络电压的影响

2.6.1 未老化 ZnO/PI 复合薄膜的陷阱分布对闪络电压影响

实验表明,掺杂纳米 ZnO 粒子对 PI 薄膜的闪络电压有明显的提升作用。纳米粒子的加入影响了介质材料的陷阱分布^[24],材料的深陷阱和浅陷阱能级和密度的不同导致对电子的捕获程度不同,因此深陷阱和浅陷阱对材料的闪络特性均有不同程度的影响。Li 等^[25]论述了介质材料表面被深陷阱捕获的电子需要吸收更大的能量才能从深陷阱中脱陷,因此,深陷阱可以限制介质材料内部和表面电荷的传输,阻止了沿面闪络现象的发生。与深陷阱相比,被浅陷阱捕获的载流子更容易脱陷逃逸,在一定程度上促进了载流子的迁移。由此可知,浅陷阱的存在会加速介质材料表面电荷的跃迁,因而增加了沿面闪络现象发生的概率,降低了材料的闪络电压。未老化的 ZnO/PI 复合薄膜的闪络电压主要由深陷阱密度主导,界面层引入了较多的深陷阱(界面空腔陷阱)。

图 11 中深陷阱的密度随着掺杂纳米 ZnO 质量分数增加而增加,这符合纳米 ZnO 与 PI 基体形成的键合层与束缚层的体积随着纳米 ZnO 掺杂含量的增加而增大。深陷阱中电荷脱陷难度较大,因此提高了闪络电压。3%ZnO/PI 复合薄膜浅陷阱密度减

小与文献[22]的热刺激电流实验(TSDC)和 ISPD 有相同规律,掺杂纳米 ZnO 含量增多导致界面重叠,界面陷阱效应降低,重叠区域形成的导电通道加快了载流子的跃迁,导致沿面闪络发生。

2.6.2 循环温度作用后 ZnO/PI 复合薄膜的陷阱分布对闪络电压影响

在循环温度作用后,ZnO/PI 复合薄膜和 PI 薄膜的闪络电压都呈现下降趋势:一方面,老化后 ZnO/PI 复合薄膜和 PI 薄膜的深陷阱密度不断减小,对电荷的捕获能力下降;另一方面浅陷阱密度的增加造成电荷迁移率增大,有更多的电荷参与沿面闪络的形成。以上两个因素导致 ZnO/PI 复合薄膜和 PI 薄膜的闪络电压随着老化时间的增长不断减小。然而,图 6a 实验结果表明,热老化后 ZnO/PI 复合薄膜闪络电压下降最快,但从图 12a 陷阱密度可知,其变化趋势与 PI 薄膜并无明显差异,因此进一步考虑陷阱能级的影响。通常能级越深,对载流子的捕获能力越强,使更少的电荷参与沿面闪络的发生,抑制了材料沿面闪络现象的发生。从图 12b 可以得出,老化使未掺杂纳米 ZnO 的 PI 薄膜的深陷阱能级下降,而使 2%ZnO/PI 复合薄膜的深陷阱能级加深,因此从陷阱的角度而言,2%ZnO/PI 复合薄膜在老化过程中闪络电压应当下降速率更慢,这与实验结果不一致,因此还需要从界面的角度进一步分析 ZnO/PI 复合薄膜闪络电压下降最快的原因。

循环温度老化对不同材料带来陷阱变化以外,也会破坏 ZnO/PI 复合薄膜中引入的两相界面,硅烷偶联剂表面通过氢键与 ZnO 表面的一OH 连接,经过脱水缩合反应,硅烷偶联剂包覆纳米 ZnO 粒子形成了共价键,纳米 ZnO 粒子与硅烷偶联剂反应的化学结构式如图 13 所示。

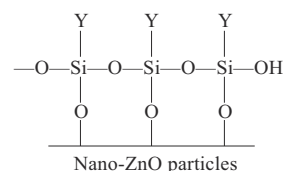


图 13 纳米 ZnO 粒子与硅烷偶联剂反应化学结构式

Fig. 13 Chemical structure formula for reaction of nano-ZnO particles with silane coupling agent

文献[26]表明,1 023.2eV 代表 Zn—O—Si, 1 021.7eV 代表 Zn—O。经过 200 h 的循环温度老化后,Zn—O 键与 Zn—O—Si 键的相对强度减弱,其 XPS 结果如图 14 所示。

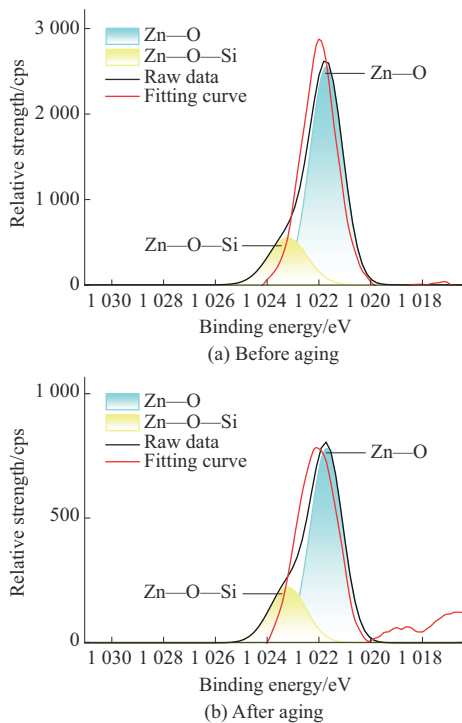


图14 老化前后ZnO/PI复合薄膜XPS测试

Fig. 14 XPS test of ZnO/PI composite films before and after aging

热老化削弱了纳米ZnO粒子与硅烷偶联剂的连接,相比于未掺杂纳米ZnO的PI薄膜,2%ZnO/PI复合薄膜存在两相界面,循环温度老化造成的Zn—O—Si和Zn—O化学键断裂会使更多的杂质和游离基团成为载流子进入介质材料参与电导过程,宏观参数表现为表面电导率的增加,与图10的实验结果相符合。此外PI薄膜没有两相界面,因此没有界面处化学键断裂增加的电导过程,这也是ZnO/PI复合薄膜电导率增长率高于PI薄膜的一个原因。提高的电导率大大促进了2%ZnO/PI复合薄膜电荷传输,加剧了沿面闪络发展过程,与此同时,图6b所示ZnO/PI复合薄膜闪络电压的下降率也高于PI薄膜。

3 结论

采用原位聚合法制备了ZnO/PI复合薄膜和PI薄膜,并在此基础上将掺杂纳米ZnO质量分数为2%的ZnO/PI复合薄膜进行循环温度老化处理,得到不同老化时间对两种薄膜表面绝缘性能的影响,得到结论如下。

(1)随着掺杂ZnO纳米粒子质量分数的增加,ZnO/PI复合薄膜深陷阱密度逐渐增大,浅陷阱密度呈现先增大后减小的趋势。对于未老化的样品,深陷阱密度对闪络电压的影响占主导作用,提高了材料的闪络电压。

(2)循环温度老化会使浅陷阱密度增大,深陷阱密度减小;深陷阱密度的减小使载流子被捕获的概率减小,浅陷阱密度的增大加速了载流子的跃迁,两者共同作用使循环温度老化后ZnO/PI复合薄膜和PI薄膜的表面电导率增大、闪络电压减小。

(3)循环温度老化破坏了ZnO/PI复合薄膜的两相界面,造成了界面处化学结构变化,伴随着复合薄膜内部电导过程被加强,促进了沿面闪络发展,相比于PI薄膜,其闪络电压下降程度更明显。

参考文献

- [1] 杨入云,陈冰莹,韩其林,等. 电子辐照下聚酰亚胺薄膜材料的表面充放电特性研究[J]. 绝缘材料, 2024, 57(1): 51-57.
YANG Ruyun, CHEN Bingying, HAN Qilin, et al. Study on surface charge and discharge characteristics of polyimide film material under electron irradiation[J]. Insulating Materials, 2024, 57(1): 51-57.
- [2] CHEN Z, TONG F, ZHU D D. Ductile polyimide/reduced graphene oxide nanohybrid films with porous structure fabricated by a green hydrogel strategy[J]. ACS Appl Polym Mater, 2019, 1(4): 914-923.
- [3] FABIANI D, MONTANARI G C, CONTIN A, et al. Relation between space charge accumulation and partial discharge activity in enameled wires under PWM-like voltage waveforms[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(3): 393-405.
- [4] RIKIO Y, MASAHICO M, YUICHI I. Novel asymmetric aromatic polyimide having excellent space environmental stability and application for solar sail "IKAROS" membrane[J]. International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, 2014, 20(1): 65-70.
- [5] 李天浩. 紫外辐射环境下光伏绝缘背板的电老化特性研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2021.
LI Tianhao. Research on electrical aging characteristics of photovoltaic insulating backsheet after ultraviolet radiation[D]. Jilin: Northeast Electric Power University, 2021.
- [6] 周远翔,戴超,黄猛,等. 热老化过程中老化温度对油纸绝缘空间电荷特性的影响[J]. 高电压技术, 2016, 42(3): 868-876.
ZHOU Yuanxiang, DAI Chao, HUANG Meng, et al. Effect of aging temperature on space charge characteristics in process of thermal aging[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(3): 868-876.
- [7] YANG L J, SUN W D, GAO S H, et al. Thermal aging test for transformer oil-paper insulation under over-load condition temperature[J]. IET Generation, Transmission & Distribution, 2018, 12(12): 2846-2853.
- [8] LEWIS T J. Nanometric dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5): 812-825.
- [9] AKRAM S, GAO Guoqiang, LIU Yang, et al. Degradation mecha-

- nism of Al_2O_3 nano filled polyimide film due to surface discharge under square impulse voltage[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(6):3 341–3 349.
- [10] 杨雄,周润东,杨宁,等. 聚酰亚胺表面纳米复合层构筑及其抑制强电磁场诱发真空沿面放电机理[J]. *中国电机工程学报*, 2023, 43(12):4 840–4 850.
- YANG Xiong, ZHOU Rundong, YANG Ning, et al. Construction of nanocomposite layer on polyimide surface and its mechanism of suppressing surface discharge in vacuum induced by strong electromagnetic field[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(12): 4 840–4 850.
- [11] MURAMOTO Y, NAGAO M, MIZUNO F, et al. Self-healing breakdown and electrical conduction of polyimide thin films[C]// *Proceedings of 30th International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 1998)*. Toyohashi: ISEIM, 1998: 173 – 176.
- [12] 莫雅俊,张灵,周远翔. 基于理化分析的热老化聚酰亚胺薄膜的电导特性[J]. *高电压技术*, 2019, 45(4):1 241–1 248.
- MO Yajun, ZHANG Ling, ZHOU Yuanxiang. Conduction current characteristics of thermally aged polyimide films based on physico-chemical analysis[J]. *High Voltage Engineering*, 2019, 45 (4):1 241–1 248.
- [13] DIAHAM S, SAYSOUK F, LOCATELLI M L, et al. Huge nano-dielectric effects in polyimide/boron nitride nanocomposites revealed by the nanofiler size[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48(38). DOI:10.1088/0022-3727/48/38/385301.
- [14] XU Z Q, ZHANG L W, CHEN G. Decay of electric charge on corona charged polyethylene[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(22):7 085–7 089.
- [15] SIMMONS J, TAM M. Theory of isothermal currents and the direct determination of trap parameters in semiconductors and insulators containing arbitrary trap distributions[J]. *Physics Review B*, 1973, 7(8):3 706–3 713.
- [16] 高宇,杜伯学. 采用表面电位衰减法表征高压交联聚乙烯电缆绝缘中空间电荷的输运特性[J]. *高电压技术*, 2012(8):2 097–2 103.
- GAO Yu, DU Boxue. Characterizing space charge transportation in HV XLPE cable insulation based on surface potential decay measurement[J]. *High Voltage Engineering*, 2012(8):2 097–2 103.
- [17] TANAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, 12(4): 669–681.
- [18] HAN B, YIN C Q, CHANG J X, et al. Study on the structure and dielectric properties of Zeolite/LDPE nanocomposite under thermal aging[J]. *Polymers*, 2020, 12(9). DOI: 10.3390/polym12092108.
- [19] 张懿议,赵梓炜,刘捷丰,等. 耐电晕聚酰亚胺薄膜研究进展[J]. *电工技术学报*, 2023, 38(5):1 190–1 205.
- ZHANG Yiyi, ZHAO Ziwei, LIU Jiefeng, et al. Research progress of corona resistant polyimide films[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2023, 38(5): 1 190–1 205.
- [20] 吴锴,陈曦,王霞,等. 纳米粒子改性聚乙烯直流电缆绝缘材料研究(II)[J]. *高电压技术*, 2013, 39(1):8–16.
- WU Kai, CHEN Xi, WANG Xia, et al. Modified low density polyethylene by nano-fills as insulating material of DC cable(II)[J]. *High Voltage Engineering*, 2013, 39(1):8–16.
- [21] 曾嘉凯,李倬凡,张妍,等. 纳米氧化钛复合改性提升聚酰亚胺真空沿面闪络特性的物理机制分析[J]. *中国电机工程学报*, 2024, 44(14):5 810–5 820.
- ZENG Jiakai, LI Zhuofan, ZHANG Yan, et al. Physical mechanism analysis of improvement of vacuum surface flashover performance by nano- TiO_2 composite modification[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2024, 44(14):5 810–5 820.
- [22] 李天娇,张博,乌江. 基于陷阱分布的 ZnO/PI 复合薄膜介电特性[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(6):1 554–1 563.
- LI Tianjiao, ZHANG Bo, WU Jiang. The dielectric properties of PI/ZnO composite films based on trap level distribution[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(6): 1 554 – 1 563.
- [23] 高宇,王小芳,李楠,等. 聚合物绝缘材料载流子陷阱的表征方法及陷阱对绝缘击穿影响的研究进展[J]. *高电压技术*, 2019, 45(7):2 219–2 230.
- GAO Yu, WANG Xiaofang, LI Nan, et al. Characterization method for carrier trap and the effect on insulation breakdown within polymer insulating materials: A review[J]. *High Voltage Engineering*, 2019, 45(7):2 219–2 230.
- [24] 董明,杨凯歌,马馨逸,等. 纳米改性变压器油中载流子输运特性分析[J]. *电工技术学报*, 2020, 35(21):4 597–4 608.
- DONG Ming, YANG Kaige, MA Xinyi, et al. Analysis of charge-carrier transport characteristics of transformer oil-based nanofluids [J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2020, 35 (21):4 597–4 608.
- [25] LI S T, LI Z, HUANG Y, et al. Unraveling the “U-shaped” dependence of surface flashover performance on the surface trap level [J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 180 923–180 934.
- [26] 李建滢. 等离子体氟化改性纳米 ZnO/环氧树脂老化特性的研究[D]. 西安:西安理工大学, 2023.
- LI Jianying. Research on aging characteristics of nano-ZnO/epoxy resin modified by plasma fluorination[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2023.