

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂对低密度聚乙烯 空间电荷行为的影响 \*

宫斌<sup>1</sup> 张冶文<sup>1</sup> 郑飞虎<sup>1</sup> 朱建伟<sup>1</sup> 吴长顺<sup>2</sup>

(1. 同济大学 2. 国家电线电缆质量监督检验测试中心)

**摘 要** 本文利用压力波法 (PWP) 研究了低密度聚乙烯 (LDPE) 以及掺杂 0.5%(质量分数)TiO<sub>2</sub> 的低密度聚乙烯在高电场下的空间电荷分布及其等温衰减特性, 结合红外光谱 (IR)、扫描电镜 (SEM) 和热刺激电流 (TSC) 谱研究了掺杂前后的微观形貌和陷阱能级的变化. 结果表明, 掺杂改变了电荷的注入和积累分布; 其精细结构产生了较深的陷阱能级, 这对聚乙烯高压电力电缆中电树枝的引发和生长的抑制有应用价值.

**关键词** 复合材料, 空间电荷, 低密度聚乙烯 (LDPE), 纳米 TiO<sub>2</sub>

**分类号** TB332

**文章编号** 1005-3093(2005)05-0519-06

## Influence of nano-TiO<sub>2</sub> doped low density polyethylene on space charge behavior

GONG Bin<sup>1</sup> ZHANG Yewen<sup>1\*\*</sup> ZHENG Feihu<sup>1</sup> ZHU Jianwei<sup>1</sup> WU Changshun<sup>2</sup>

(1. Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092

2. China National Center for Quality Supervision and Test of Electric Wire and Cable, Shanghai 200093)

\* Support by the National Natural Science Foundation of China No.50277026, the 973 Project of Ministry of Science and Technology of China No.2001CB610406, the Science and Technology Committee Foundation of Shanghai No.02JC14018. Manuscript received September 30, 2004; in revised form July 25, 2005.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)65985800,  
E-mail:yewenzhang@online.sh.cn

**ABSTRACT** The space charge evolution and the isothermal decay for low density polyethylene (LDPE) with/without 0.5%(mass fraction) nano-TiO<sub>2</sub> doping were investigated by using of the pulsed wave propagation (PWP) method. With infrared (IR) absorption, scanning electronic microscopy (SEM) and thermally stimulated current (TSC), we also discussed the morphology and the trap levels of the nano-TiO<sub>2</sub> doped LDPE in this paper. The results indicate that the doping of nano-TiO<sub>2</sub> has changed the injection and accumulation of space charge, the fine microstructure has made the trap levels deepened, which may prevent the inducement and the development of the electric trees in high-voltage cables of polyethylene.

**KEY WORDS** composite materials, space charge, low density polyethylene (LDPE), nano-TiO<sub>2</sub>

\* 国家自然科学基金 (50277026), 国家重点基础研究发展规划项目 (2001CB610406), 上海市科委重点基础研究项目 (02JC14018) 资助. 2004 年 9 月 30 日收到初稿; 2005 年 7 月 25 日收到修改稿.

本文联系人: 张冶文, 教授, 上海市 200092, 同济大学波耳固体物理研究所

在聚乙烯高压直流电缆中很容易积聚相当多的空间电荷,引发电树枝,最终导致绝缘击穿<sup>[1]</sup>.为了提高工作电场强度,使用电压稳定剂以防止电树枝的产生<sup>[2,3]</sup>.电压稳定剂的工作原理,一是通过掺杂<sup>[4~8]</sup>形成捕获电荷的陷阱,减少导带中的自由载流子,有效防止电荷的局部积聚;二是清除老化反应过程中的大分子自由基以抑制空间电荷的注入或树枝化.这类稳定剂称为自由基清除剂<sup>[9]</sup>.

无机填料改变电老化性能的主要作用是<sup>[10]</sup>:一,提供深陷阱,使导带中自由载流子的数目大大减少,还使导带中电子的有效平均自由行程变短,不易在电场中积累能量成为“热电子”,从而减轻了对分子链的轰击,使放电通道难以形成;二,掺杂形成的精细结构增加了树枝生长的阻力,有效地抑制树枝的引发与生长.但是,国内外很多学者在添加无机粉末的研究中发现一些难以用上述理论加以解释的现象.K.R.Bambery<sup>[7]</sup>发现,无机填料 TiO<sub>2</sub> 的掺杂增加了体内空间电荷的积累并且还降低了样品的电导率;M.Salah Khalil<sup>[8]</sup>观察到掺杂 TiO<sub>2</sub> 虽然降低了击穿场强,却明显地提高了直流反转极化特性.因此,需要研究掺杂无机粉末后材料的微观特性.本文研究纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂对低密度聚乙烯空间电荷行为的影响.

## 1 实验方法

实验用原料:UBEC510型低密度聚乙烯(Low Density Polyethylene: LDPE),密度 0.92 g/cm<sup>3</sup>; P25型二氧化钛(TiO<sub>2</sub>),平均原生粒径为 20 nm,锐钛矿相与金红石相的质量比为 4:1.

纯 LDPE 样品 A 的制备:采用熔融挤压工艺,使用特制的模具,在平板硫化机上将纯 LDPE 在 120 ℃左右保温,制成 1 mm 厚的薄片;掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 LDPE 样品 B 的制备:以 LDPE 为基体,加 0.5% 质量分数的 TiO<sub>2</sub>,用双辊开式混炼机将其共混均匀,共混温度为 110 ℃~120 ℃,每 100 g 混 15 min,然后采用同样的方法制成同样尺寸的薄片;纯 LDPE 样品 C 的制备:在熔融挤压成型前将纯 LDPE 在混炼机上空混(没有任何掺杂),使其与样品 B 有相同的热历史,制成相同尺寸的薄片.所有样品的电极都是添加了碳黑的 EVA(乙烯与乙酸乙烯的共聚物)半导体电极,厚度为 0.4 mm~0.5 mm.

采用压力波法<sup>[11]</sup>(Pressure Wave Propagation: PWP)测量空间电荷.实验时测量加压过程中注入空间电荷和去电压后电荷的等温衰减.加压实验条件为:温度 40 ℃,外加电场 50 kV/mm;等温衰减实验条件为:温度 40 ℃.加压 10 h 后在短路状态下测量空间电荷随着时间的衰减.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂对空间电荷分布的影响

对样品 A 施加高压时有正电荷从阳极注入,形成一个电荷包,电荷包的迁移贯穿了整个样品(图 1 中箭头),以前曾观察到类似现象<sup>[12]</sup>.在空间电荷的迁移过程中陷阱不断地对其捕获,没有被捕获的剩余电荷在背电极中和.随后,依然不断有电荷包的注入、迁移和中和,直到电极与绝缘体之间的电场低于电荷注入的阈值电场<sup>[13]</sup>.图 2 表明,去除电场后样品 A 中主要分布有正电荷.刚开始时衰减的速度较高,2 min 后电荷量大约为短路初期(10 s 时)的 2/3,20 min 后为 1/3.

在施加电压时样品 B 阳极和阴极附近同时产生了同极性的电荷包,并且彼此向着对面的电极迁移(图 3 中箭头).正负电荷包相遇后发生中和,最终达到一个中和与注入的平衡.由图 4 可见,去除电场后分别在样品 B 的正负电极附近分布有正电荷和负电荷.开始衰减的速度较高,20 min 后电荷量大约为短路初期(10 s 时)的 2/3,120 min 后为 1/3.

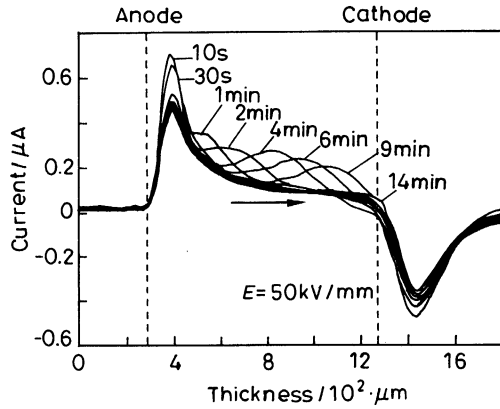


图 1 样品 A 中空间电荷迁移的一个周期图

Fig.1 A periodic diagram of the space charge evolution in sample A

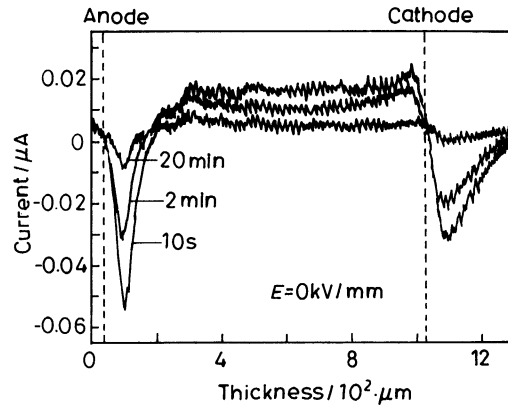


图 2 样品 A 去电压后空间电荷随时间的衰减图

Fig.2 The decay diagram of space charge in sample A

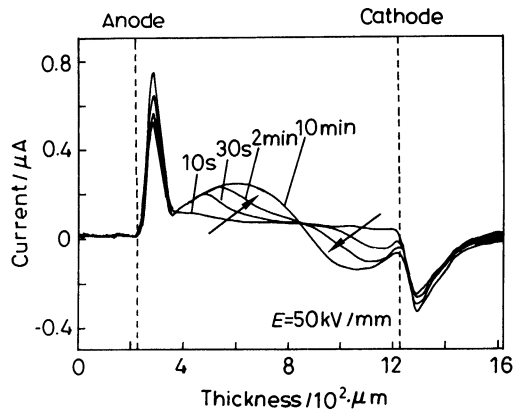


图 3 样品 B 中空间电荷迁移的一个周期图

Fig.3 A periodic diagram of the space charge evolution in sample B

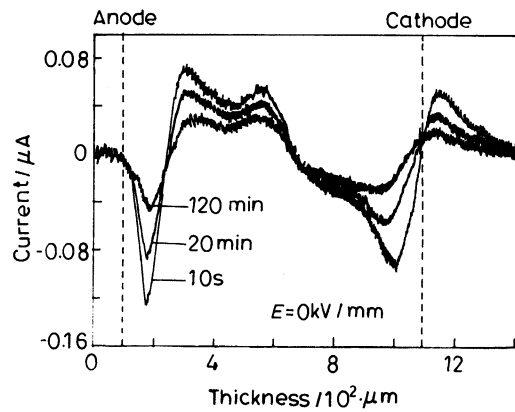


图 4 样品 B 去电压后空间电荷随时间的衰减图

Fig.4 The decay diagram of space charge in sample B

样品 A 中电荷包迁移速率明显地高于样品 B 中电荷包的迁移率. 在第一周期, A 样品中电荷包的平均迁移率为  $2.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{Vs}$ , B 样品中电荷包的平均迁移率为  $4.4 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{Vs}$ . 可见, 在掺杂 TiO<sub>2</sub> 的样品 B 中产生了更多的电荷陷阱, 在电荷移动过程中对电荷的不断捕获有效阻碍了电荷的迁移, 样品 B 比样品 A 捕获了更多的电荷 (图 2, 4).

由于电极和介质的界面上空穴势垒比电子低或者由于电子迁移的速率大于空穴迁移的速率, 纯 LDPE 样品 A 中空间电荷主要是正电荷; 而掺杂 TiO<sub>2</sub> 后, 空间电荷的注入发生了很大的变化, TiO<sub>2</sub> 降低了电极上电子注入的势垒<sup>[14]</sup>, 所以在施加高压时不仅有正电荷的注入, 还有负电

荷的注入.

## 2.2 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对结晶度和微观形貌的影响

TiO<sub>2</sub> 掺杂也改变了聚合物的结晶度和微观形貌. LDPE 的结晶带为 1896 cm<sup>-1</sup> 和 726 cm<sup>-1</sup>, 非结晶带为 1374 cm<sup>-1</sup>、1351 cm<sup>-1</sup> 和 1303cm<sup>-1</sup>[15]. 可以根据公式 [15]  $\chi = \frac{A_{1896}}{A_{1374}} \times k_{1374}$  计算样品的结晶度. 其中  $\chi$  为样品结晶度,  $A_{1896}$  和  $A_{1374}$  分别为谱带的吸收度 (其数值分别为 1896 cm<sup>-1</sup> 和 1374 cm<sup>-1</sup>),  $k_{1374}$  为比例常数. 样品 A 和样品 C 的红外光谱基本相同, 结晶度基本没有变化, 样品 B 的结晶度有所增加, 但变化不大 (表 1). 由此可见, 在混炼的热历史过程中没有发生化学反应, 样品 B 和样品 A 空间电荷积累分布的差异不是热历史的贡献. 物质的结晶分为同相结晶和异相结晶, 在纯 LDPE 中只有同相结晶, TiO<sub>2</sub> 掺杂后的 LDPE 中既有同相结晶也有以纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒为核的异相结晶, 微观形貌的改变很大.

表 1 红外光谱数据分析

Table 1 The data analysis of FTIR

Sample	A1896%	A1374%	A1896/A1374
Sample A	29.7	90.0	0.330
Sample B	32.4	86.7	0.374
Sample C	29.2	89.5	0.327

图 5 是纯 LDPE 与掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 LDPE 的扫描电镜比较图, 样品制作均先在液氮中冷却 1 h, 然后机械断裂, 在断面上镀金后做电镜扫描, 放大倍数 10000. 由图 5 可见掺杂后微观形貌发生很大变化, 虽然样品 A 与样品 B 中 LDPE 的结晶度改变并非很大, 但比较图 1 和图 3, 空间电荷的分布变化明显, 所以可以认为, 与结晶度相比微观形貌对空间电荷的积累影响更大 [16]. TiO<sub>2</sub> 的掺杂增加了掺杂颗粒与聚合物基体的界面, 这种界面的形成增加了捕获空间电荷的陷阱 [8]; 而且 TiO<sub>2</sub> 作为一种高介电常数氧化物, 它与低介电常数 LDPE 之间的界面就提供了大量积累电荷的场所.

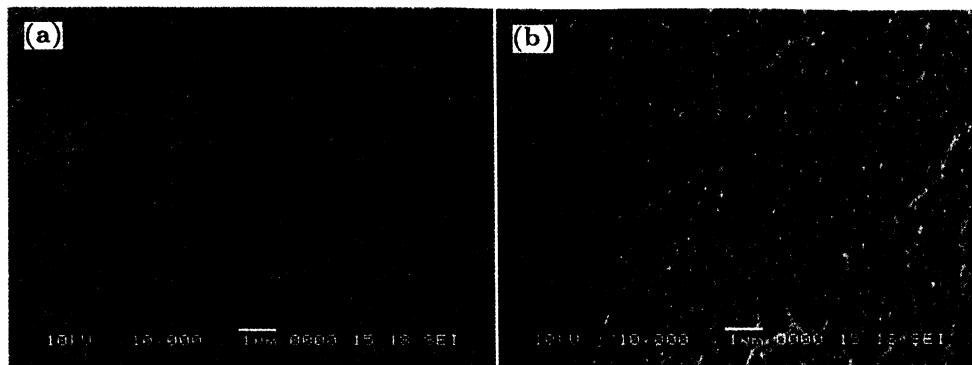


图 5 纯 LDPE 与掺杂 TiO<sub>2</sub> LDPE 的 SEM 照片

Fig.5 SEM spectra of nano-TiO<sub>2</sub> doped LDPE (a) and pure LDPE (b)

### 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂对陷阱状态的影响

图 6 表明, 样品 A 的 TSC 谱图有两个峰, 第一个峰的最高峰温是 73.2 °C, 峰值为负. 第二个峰的最高峰温是 99.7 °C, 峰值为正. 样品 A 中捕获了大量的正电荷 (图 2), 所以第一个负峰不可能是负电荷引起. 由于样品的厚度只有 1 mm, 电荷更容易通过最近表面释放, 若样品中只存在同种电荷, 电荷中心即零电位面对于外电路中电流的正负有较大影响 (图 7). 与电荷衰减 (图 2) 对应, 阴极附近积累了更多的正电荷, 其衰减速度大于阳极附近. 阴极附近的正电荷脱陷所形成的电流大于阳极附近电荷的脱陷, 于是电流反方向形成了第一个负峰. 随着电荷的不断释放, 零电位面从  $X_0$  移到  $X_1$  位置, 阳极与阴极附近电荷脱陷速度和数量趋于接近, 直至阳极附近电荷的脱陷超过了阴极附近, 形成了第二个正峰.

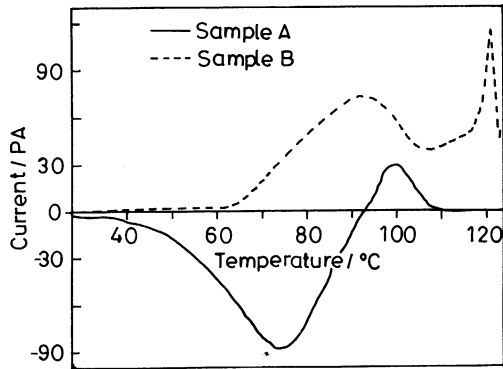


图 6 样品 A 和 B 电荷稳定后的 TSC 谱图  
Fig.6 TSC spectra of sample A and B

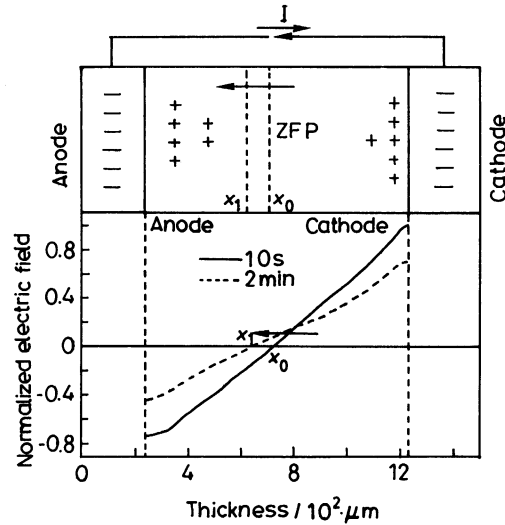


图 7 样品 A 归一化的体内电场分布及零电位面模型

Fig.7 Normalization of electric field and zero-field plane model of sample A

样品 B 的 TSC 谱图 (图 6) 也有两个比较明显的峰, 第一个峰的最高峰温是 91 °C, 峰很宽, 广泛分布了不同能级的陷阱, 这是掺杂的纳米无机粉末团聚成不同尺寸造成的. 第二个峰的最高峰温是 121 °C, 在 121 °C 之后急剧下降. 这是由于此时的温度超过了样品的熔点 (熔点为 120 °C), 仍有电荷尚未脱陷. 由此可见, 掺杂 TiO<sub>2</sub> 产生更深的陷阱<sup>[10]</sup>. 样品 B 阳极附近积累的正电荷和阴极附近积累的负电荷都将贡献为 TSC 正峰.

样品 A 中的电荷迁移率以及等温衰减的速度都较快, 而样品 B 在达到熔点时仍有电荷尚未脱陷. 样品 A 中的陷阱来自结晶-无定型界面, 样品 B 中的陷阱来自掺杂颗粒和聚合物基体之间的界面, 并且后者的陷阱能级较深. 所以 TSC 峰的位置向高温方向漂移, 电荷脱陷的难度增大<sup>[6]</sup>. 不仅仅如此, TiO<sub>2</sub> 的掺杂还增加了陷阱的数量和陷阱能级的分散度, 故图 1 中电荷包显得小而相对集中, 而图 2 中的电荷包显得大而相对分散. 陷阱能级的增大和数量的增加能有效地减少导带中的自由载流子, 减小载流子的自由程, 并有效抑制树枝的引发和生长.

### 3 结 论

在 LDPE 材料中掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  显著改变了电荷积累的分布,增加了负电荷的注入,改变了聚合物的微观形貌. 其原因是  $\text{TiO}_2$  掺杂有利于负电荷的注入,改变了聚合物的结晶度和微观形貌. 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  的 LDPE 材料产生了大量的深陷阱,有利于阻止电树枝的引发和生长,延长高压电力电缆的使用寿命.

### 参 考 文 献

- 1 Y.W.Zhang, J.Lewiner, C.Alquié, N.Hampton, IEEE Trans. DEI, **3**(6), 778(1996)
- 2 K.Ogawa, T.Kosugi, N.Kato, Y.Kawawata, IEEE Transactions on Power Delivery, **5**(1), 26(1990)
- 3 P.Argaut, P.M.Dejean, E.Dorison, E.Simeon, Revue Generale de l'Electricite, **11**, 88(1992)
- 4 YIN Yi, TU Demin, HUO Zhenyu, GONG Zhenfen, Transactions of China Electrotechnical Society, **15**(4), 52(2000)  
(尹 毅, 屠德民, 霍振宇, 龚振芬, 电工技术学报, **15**(4), 52 (2000))
- 5 LI Ming, YIN Yi, TU Demin, Journal of Xi' an Jiao Tong University, **34**(1), 84(2000)  
(李 明, 尹 毅, 屠德民, 西安交通大学学报, **34**(1), 84(2000))
- 6 Qingquan LEI, Yong FAN, Xuan WANG, Jiaqi LIN, Yanling XIONG, J. Mater. Sci. Technol., **13**, 223(1997)
- 7 K.R.Bambery, R.J.Fleming, J.T.Holboll, Journal of Physics D (Applied Physics), **34**(20), 3071(2001)
- 8 Khalil, Kamal M.S, Zaki, Mohamed I, Powder Technology, **92**(3), 233(1997)
- 9 YIN Yi, TU Demin, LI Ming, LI Zhonghua, Proceedings of the CSEE, **20**(3), 13(2000)  
(尹 毅, 屠德民, 李 明, 李忠华, 中国电机工程学报, **20**(3), 13(2000))
- 10 ZHANG Xiaohong, LI Yuqing, LEI Qingquan, Transactions of China Electrotechnical Society, **2**, 48(1994)  
(张晓虹, 李毓庆, 雷清泉, 电工技术学报, **2**, 48(1994))
- 11 ZHENG Feihu, ZHANG Yewen, WU Changshun, LI Jixiao, XIA Zhongfu, Acta Physica Sinica, **52**(5), 1137(2003)  
(郑飞虎, 张治文, 吴长顺, 李吉晓, 夏钟福, 物理学报, **52**(5), 1137(2003))
- 12 ZHENG Feihu, ZHANG Yewen, GONG Bin, ZHU Jianwei, WU Changshun, Science in China Serials E, **48**(3), 354(2005)
- 13 A.See, L.A.Dissado, J.C.Fothergill, IEEE Trans. on DEI, **8**(6), 859(2001)
- 14 Torimoto, Tsukasa; Fox, Robert J. III; Fox, Marye Anne, Journal of the Electrochemical Society, **143**(11), 3712(1996)
- 15 SHEN Deyan, *Application of Infrared Absorption Spectra in Macromolecule Research* (Beijing, Science Press, 1982) p.161  
(沈德言, 红外光谱法在分子研究中的应用 (北京, 科学出版社, 1982)p.161)
- 16 M.Salah Khalil, IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, **7**(2), 261(2000)