工程固体电介质绝缘击穿研究现状及发展趋势

王威望, 李盛涛*

西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

2019-09-25 收稿, 2020-03-24 修回, 2020-03-24 接受, 2020-03-24 网络版发表

国家自然科学基金(51337008, 11575140, 51707143)资助

摘要 绝缘击穿是高性能工程电介质材料发展的关键基础科学问题。顺应第三代电网的发展要求, 超/特高压交直流电力设备、智能电网、电力物联网和极端条件下电力设备的需求对工程电介质的击穿性能提出了更高的要求。本文综述了工程电介质材料击穿的研究现状, 围绕电介质击穿和理论机理、性能演变规律、性能改善提升、新型高性能纳米复合电介质和聚合物微观分子设计/调控等内容展开论述。首先, 基于电介质击穿和劣化的时空层次关系, 论述了强场空间电荷击穿以及能量累计效应, 拓展了电、热、电-机械击穿理论。其次, 阐述了电介质击穿特性以及统计分析规律, 分析了聚合物电介质本征击穿场强与温度、电压形式、空间电荷积聚和试样厚度的关系。再次, 论述了高性能电介质材料的击穿特性以及性能调控方法; 阐释了纳米复合电介质的研究现状和界面区作用机理, 分析了聚合物微观分子设计的调控方法, 以及对击穿的改性作用。最后, 结合未来电力设备的发展需求, 总结了高击穿性能电介质的关键问题和发展趋势, 为新能源电力系统中工程电介质的发展提供依据和思路。

关键词 工程电介质, 击穿, 空间电荷, 纳米复合电介质, 分子设计

工程电介质涉及电气工程、电子工程、生物工程、航天等诸多领域的电介质材料。本文所指的工程电介质是电气绝缘领域普遍应用的电介质材料, 主要以固体绝缘电介质为主, 涵盖了电气绝缘领域大部分的电介质材料。第三代电网的发展离不开超/特高压交直流输电系统中高压电力设备的发展高性能工程电介质材料的支撑, 其中工程电介质材料的击穿是高性能绝缘材料发展的首要关键问题。一旦高压电力设备的绝缘材料发生击穿破坏, 设备的绝缘系统便会失效, 从而导致电力设备故障或瘫痪, 严重威胁电力系统的运行安全。未来电网发展的特点包括大规模新能源电力的发展、电网的可持续性和智能化、电力能源的高效稳定使用、节能减排和环境友好等。这些发展要求使得高压电力设备面临新的复杂环境和挑战, 如核能电

力设备需具有抗核辐射的能力、抗高低温冲击能力; 风能电力设备需工作在高温度变化、高盐雾、高湿度、重复脉冲电压等环境; 太阳能电力设备需工作在高温度变化、交直流复合电压环境下。输变电系统电压等级的提高以及智能电网的发展, 使得电力设备需承受高压、大电流、能量存储和变换等要求。在这些环境和要求下, 电力设备绝缘材料的击穿破坏变得复杂多样。电介质材料的击穿不仅仅依赖于电场集中, 还与温度、湿度、极性翻转、气氛等多种因素耦合作用密切相关, 绝缘材料的击穿是电力设备绝缘系统安全稳定工作的前提和基础。因此, 深入研究工程电介质绝缘材料的击穿特性和相关理论, 开发高击穿性能电介质材料对第三代电网电力设备绝缘系统设计制造、缩小设备尺寸、提高设备功率和容量、降低电力系统造

引用格式: 王威望, 李盛涛. 工程固体电介质绝缘击穿研究现状及发展趋势. 科学通报, 2020, 65: 3461–3474

Wang W W, Li S T. Research status and development of insulation breakdown in engineering solid dielectrics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3461–3474, doi: [10.1360/TB-2019-0563](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0563)

价、提高系统安全可靠具有重要意义。

高击穿性能绝缘介质在特殊领域(如航空航天、海底输电、核电等)也有迫切需求。绝缘介质用于航天器的电源系统、内部电力电子器件和外部电缆等。空间环境与航天器相互作用会诱发多种航天器异常现象,如绝缘介质表面充放电、介质深层充放电、单粒子翻转、辐射损伤等。介质深层带电会导致介质材料发生击穿,引发静电放电,对太阳能电池阵、电池阵驱动机构、高功率电缆和电路板等航天器部件造成极大损害。海底电缆是海上输电的关键设备,高电压、大容量、长距离输电的发展对电缆主绝缘材料击穿提出了更高的要求。核电系统存在的高剂量辐射和热效应是制约核电绝缘介质发展的重要因素,开发高击穿性能和耐辐射绝缘介质是发展核电能源的关键。

在过去50多年里,工程电介质绝缘材料在高电场下的研究和应用取得了快速发展。图1总结了电介质绝缘材料在不同时期的发展重点^[1-7]。1960~1970年,相比传统无机绝缘材料,合成有机聚合物绝缘材料的出现和发展显著地提升了绝缘电介质材料的介电特性,这些聚合物绝缘介质普遍表现出优异的击穿性能^[2]。1970~1980年是聚合物绝缘材料的快速发展期,期间研究的重点为绝缘介质材料的老化、劣化和击穿现象,揭示绝缘介质材料老化到击穿破坏的规律和机理^[3,4]。1980~1990年,电介质材料的研究重点为高场下聚合物绝缘材料的电导和空间电荷现象,期间国内外研究者开展了大量的聚合物绝缘电介质空间电荷测试、分析和击穿破坏的机理研究^[5]。1990~2000年,出现了“纳米电介质”的新型高性能复合电介质材料的研究^[6],期间研究者重点研究新型纳米复合电介质的制备、表征和介电性能提升等,特别是击穿性能的改善和机理研究,研究了纳米粒子种类、表面处理、微观结构、分散性

等对击穿的影响。近年来,已有研究报道了采用化学手段合成同时具备高击穿和耐老化性能的新型纳米复合电介质,通过量子化学手段研究聚合物介质中杂质能级和载流子迁移特性^[7]。此外,未来的研究将集中在新型环保和分子设计等方面。

1 工程电介质绝缘击穿的理论研究

经过长期的实验研究和理论探索,研究者对固体绝缘介质的击穿机理进行了大量研究,并获得了电介质材料,特别是固体电介质的一些击穿机理,如电子碰撞电离击穿理论^[8]、电子雪崩击穿理论^[9]、电荷陷阱理论^[10]等。这些理论在一定范围内可以解释固体电介质的击穿现象,但这些击穿机理主要集中在将规整晶格固体物理的成果(如固体能带理论)应用到绝缘电介质上。然而,大部分固体绝缘电介质都是非晶体、半晶体和混合物等,仍有很多击穿现象难以用上述固体能级模型进行解释,特别是对聚合物有机电介质而言,固体能带理论适用与否还存在很大争议。大量实验和计算机模拟研究表明,电介质的击穿表现出分形特征^[11,12],对此已有的击穿理论难以做出合理解释。因此,固体电介质的击穿是一个非常复杂的物理过程,需要针对不同绝缘介质材料的结构、属性,考虑击穿的时空层次关系,研究固体绝缘电介质击穿的特性和理论。

1.1 固体电介质击穿破坏的时空层次关系

固体电介质的击穿是在电的驱动下,由于热而引发放电通道的形成,放电通道中会出现聚合物材料的碳化或蒸发^[13-15]。因此,根据最终放电通道的形成特点,击穿模型可以分为电击穿、热击穿、电-机械击穿和局部放电击穿^[13]。图2所示为这几种击穿模型的不同

图1 (网络版彩色)过去50年高击穿场强绝缘发展^[1-7]

Figure 1 (Color online) Development of insulation with high electric stress in the past 50 years^[1-7]

图2 (网络版彩色)几种击穿机理中电场和时间的关系. 击穿和劣化没有明显的界限^[13]

Figure 2 (Color online) Relationship between electric field and time related to the breakdown mechanisms. There is no obvious interface between breakdown and degradation^[13]

时间层次关系. 虽然其他因素也会影响上述的击穿机理, 但是击穿和劣化之间仍有联系. 一般击穿被认为是一个实验现象, 而老化是与时间相关的材料服役特性. 局部放电是一种局部击穿, 但它会导致材料劣化, 并最终导致材料击穿^[13].

1.2 固体电介质击穿机理

电击穿理论被广泛应用于半导体结中, 如Zener击穿^[16]和雪崩击穿^[14]. 前者为介质的体击穿的机理, 它发生在电场非常高时, 电子从价带隧穿到导带的半导体结中(隧穿结较窄). 对禁带宽度约为7 eV的聚合物来讲, 需要 10^{10} V m^{-1} 的电场才可以发生Zener击穿^[16,17], 然而聚合物的击穿场强都远低于这个场强. 高场下介质材料内部的雪崩击穿或电子碰撞电离将产生局部微小电流, 小电流随载流子数量的增加而不断增大, 直到介质材料发生击穿.

Jonscher和Lacoste^[18]发现在薄膜聚合物试样中, 击穿场强的数量级可达 10^9 V m^{-1} . 研究认为, 击穿过程涉及电极-介质界面的电荷注入, 如Fowler-Nordheim过程^[19]. 10^9 V m^{-1} 的电场可以导致势垒大大降低^[20], 这与很多实验结果一致^[21-25], 表明本征击穿发生的时间短, 击穿场强高, 可用雪崩击穿来解释^[26]. Kao^[14,27]根据雪崩击穿理论和聚合物的特征提出了聚合物材料击穿和老化的模型, 指出低密度区的形成是碰撞电离发生的重要条件. Artbauer^[28]提出了自由体积击穿理论. 自由体积击穿是一种本征的电击穿过程.

除了击穿的本征属性外, 击穿的二次效应, 如空间电荷是影响击穿的重要因素^[22,27,29-32]. 当阴极和阳极附近积聚同极性空间电荷时, 减小了电极附近的电场, 降低了电极-介质界面的电荷注入, 提高了击穿场强. 而当阴极和阳极附近积聚异极性空间电荷时, 增大了电极附近的电场, 提高了电极-介质界面的电荷注入, 降低了击穿场强^[22,25].

当介质材料内部发热大于散热时, 介质内部局部区域温度不断升高, 引起介质分解、碳化等, 导致介质击穿. 一般在电场下, 介质损耗将引起发热, 一旦温度升高, 热平衡被打破, 介质的电导率将随温度呈指数上升, 导致载流子浓度和迁移率增加. 另外, 温度升高导致分子链运动能力增大, 提高了介质内部本征离子电导. 如果电场一直保持或增加, 电流密度将在梯度温度下增大, 导致局部温度由于焦耳热进一步增大, 电导不断增加, 造成热扩散, 最终在介质内部形成局部击穿通道^[13]. 有研究指出, 热击穿可以解释聚酰亚胺和聚偏氟乙烯的击穿特性^[33].

电介质材料施加电场时, 随着厚度的减小, 材料内部电场增大, 增加了静电引力(与 E^2 成正比). 局部发热和软化加剧了这种静电引力, 导致介质材料应力-应变发生变化(杨氏模量), 介质内部由于局部应力集中, 造成微裂纹, 微裂纹在静电力和机械应力作用下不断扩展, 最终导致介质材料击穿^[34]. 然而在聚合物中, 一般单纯的电-机械击穿不容易发生, 需要同时考虑无定形区中局部热和机械的共同作用. 另外, 电-机械击穿在

实际电力系统聚合物绝缘材料中也具有局限性. 一方面, 聚合物绝缘材料一般使用在其软化温度以下; 另一方面, 即使温度较高, 可采用交联聚合物或更厚的绝缘来保证材料不发生击穿.

1.3 强场空间电荷效应与击穿

强电场作用下, 聚合物介质的击穿也与能量积累和释放、电机械应力增强等物理过程有关. Pitike和Hong^[35]采用相场方法研究了固体电介质在击穿过程中的电破坏诱发和传导. 假设初始状态下介质内部随机分布着一些高电导通道, 当介质中的导电通道释放的静电能量能够破坏介质时, 导电通道将增长, 以介质内部形成贯通的导电通道作为介质的击穿判据. 使用基于相场方法的击穿模型计算得到了电介质的击穿场强随厚度的变化关系, 结果表明介质的击穿场强与厚度成逆幂函数关系, 且幂指数接近0.5. Goldstein和Perelmutter^[36]采用显微镜原位观察了高温强电场下聚合物介质的电机械应力响应, 发现当温度大于玻璃化转变温度时, 强场下介质的电机械不稳定性是导致介质击穿的原因, 且击穿场强与杨氏模量成正比.

考虑到实际电介质, 尤其是聚合物电介质的击穿过程以及复杂的影响因素, 目前的电介质击穿机理仍存在很多问题. 电击穿是主要击穿形式, 可以解释击穿的诱发和前期过程, 但很难解释击穿通道的形成和破坏现象. 另外, 厚度增加时, 击穿机理可能发生变化, 需要考虑热或机械的影响. 空间电荷可以解释交流、直流击穿的很多击穿特性, 以及介质材料劣化特性, 但是当厚度很小时, 空间电荷的作用有限. 此外, 电介质材料短时击穿和长时老化的关联与演变关系仍然不清楚, 缺乏击穿微观过程的表征, 导致很难区分电击穿、热击穿、局部放电、机械应力和空间电荷效应的作用区间. 特殊环境, 如高低温、辐射、强电磁等诱发的电击穿过程仍不清晰.

2 工程电介质绝缘击穿特性和统计分析

2.1 击穿特性

2.1.1 本征击穿场强

聚合物材料的分子结构是决定其本征击穿性能的关键因素. 本征击穿主要指电子雪崩击穿. 聚合物中的极性基团、分子量、立构规整性等结构因素都会对电子加速造成影响, 进而影响击穿场强. 在聚合物中引入

极性基团能够提高材料低温区的击穿场强, 这是因为引入的偶极子会加强对加速电子的散射, 减缓电子雪崩和碰撞电离的发展. 一般情况下, 聚合物的击穿场强会随其分子量的增大而增大. 对于聚苯乙烯(polystyrene, PS)、高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)、低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)等聚合物, 击穿场强与分子量之间的经验公式(工频电压与脉冲电压下均成立)^[37]为

$$E_b = A + B \exp(-K/m), \quad (1)$$

式中, A, B, K 均为常数, 对于不同的聚合物取值不同; m 为分子质量, 分子量较小时, 击穿场强缓慢提高, 当分子量达到一定数值后, 击穿场强迅速提高, 最后提高的速度又缓慢下降.

2.1.2 外施条件对击穿的影响

典型聚合物材料击穿场强随温度的变化关系表明^[25], 对非极性聚合物来讲, 在某一特定温度以下, 随着温度的上升击穿场强不变或略有增加, 如低密度聚乙烯、聚异丁烯(polyisobutylene, PIB); 而在高温区, 非极性聚合物的击穿场强随温度的升高明显下降. 对极性聚合物来讲, 随温度的升高其击穿场强下降, 没有明显的温度转折点. 击穿场强的温度转折点与非极性聚合物的玻璃化转变温度(T_g)有关. 对线性聚合物而言, 如LDPE, 不同温度区域的击穿机理不同, 其与聚合物的分子链状态和形态有关: 低温区(玻璃态), 电子雪崩击穿占主导, 此时极性聚合物的击穿场强高于非极性聚合物; 中温区(橡胶态), 可能的击穿机理为电、热或自由体积击穿; 高温区(黏流态), 热击穿或电-机械击穿占主导. 聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)薄膜直流和脉冲击穿场强随温度的变化表明, 脉冲击穿场强在低温时基本不变, 高温时出现下降, 这与非极性聚合物击穿场强随温度的变化类似, 但高于非极性聚合物的击穿场强. 这可能是由于偶极子对电子散射所致^[25]. 直流击穿场强在低温时随温度有所增大, 高温时明显下降. PVC的直流击穿场强高于脉冲击穿场强, 这可能是由直流电场下同极性空间电荷和偶极子对电子的散射共同作用导致的. 在低温区($<120^\circ\text{C}$), PVC的脉冲击穿场强与温度关系不大, 符合电子碰撞电离击穿机理(类似于非极性聚合物). 但PVC低温时的击穿场强高于非极性聚合物, 这是由于其偶极子对电子的散射增强导致的. 对拉伸和未拉伸的PVC试样而言, 其击穿场强与温度的关系类似. 值得注意的是,

两种试样击穿场强的区别在于不同的形态结构导致的击穿结果不同,比如直流击穿场强与温度的关系在拉伸试样中出现峰值。研究指出,这个击穿场强的峰值与空间电荷效应有关。在拉伸试样中,由于其电场方向垂直于拉伸方向,PVC的形态表现为各向异性。在低温区,随着温度的升高,PVC电极附近出现同极性空间电荷积聚,导致电荷注入降低,改善界面电场分布,击穿场强增加;随着温度继续升高,PVC电极附近和试样中出现异极性电荷积聚,导致电荷注入增强,电场畸变增大,击穿场强下降;同极性和异极性空间电荷的竞争导致PVC拉伸试样击穿场强与温度的关系出现峰值。

升压速率是影响介质击穿场强的重要因素。随着升压速率的增加,电树起始电压下降,负极性的电树起始电压高于正极性^[38]。这表明,升压速率提高更容易引发电树枝,从而降低击穿场强。电介质击穿场强与介质厚度有关。研究表明,介质的击穿场强随厚度的增加而降低,击穿场强与介质厚度的变化规律可以用类指数关系来描述^[39-41]。

2.1.3 空间电荷积聚与击穿

很多研究表明,空间电荷与击穿有密切关系^[31,42-48]。一般认为介质体内空间电荷的减小,可降低介质内部的电场畸变,从而提高介质的击穿场强。同极性空间电荷可以提高介质的击穿场强,而异极性空间电荷可以降低介质的击穿场强。

图3为典型空间电荷与击穿关联的示意图。高场下绝缘介质空间电荷特性与击穿的实验发现,随着电场增加,电子和空穴注入明显增加,介质内部存在较多的

空间电荷积聚。如图3(a)所示,电荷注入后会被电极/介质界面的陷阱捕获,形成电子和空穴陷阱电荷积聚。随着注入的加强,陷阱被填满,形成界面空间电荷积聚。随时间增加,注入电子向介质内部迁移,继续入陷/脱陷,形成复杂的空间电荷包^[42]。同时,介质内部电荷输运包括电子-空穴复合、电荷迁移和陷阱填充效应。当时间增加到某一时刻时,空间电荷包向介质内部不断迁移,在某一个特定的位置,空间电荷包停止迁移;之后,介质材料试样内部的电场畸变严重,内部电场达到最大(如LDPE中可达5.5 MV/cm),进而导致击穿发生^[42]。击穿后,空间电荷包分成了两部分向电极处扩散。击穿短时间后,空间电荷包消失^[42]。研究认为,高场下介质材料的击穿与空间电荷复杂的动力学行为密切相关。电荷包的形成是击穿发生的前期过程。电荷包迁移运动及造成的电场畸变是击穿发生的中间过程。空间电荷积聚造成的电场畸变导致介质材料电子加速、电荷倍增和能量积聚,进而引发介质材料分子链断裂是击穿发生的最后阶段。

图3(b)为介质材料内部空间电荷积聚量和电场强度的关系^[25]。可以看出施加电压后,低压、低温和升压速率较快时介质内部无空间电荷积聚(区域I),此时电荷积聚量少。随着电荷积聚量增加,如电压增加时,电荷注入增强,界面陷阱捕获造成电极/试样界面形成同极性空间电荷(区域II)。此时,界面电场降低,减弱了电荷注入,而介质内部电场增加,有利于提高击穿场强。随着电荷量进一步增加,界面电荷出陷和抽出增加,介质内部杂质电离,导致电极/试样界面形成异极性空间电荷(区域III)。异极性电荷导致界面电场增强,增加了

图3 (网络版彩色)空间电荷特性与击穿的关系。(a) 电荷注入、入陷/脱陷、迁移和空间电荷积聚到击穿^[42]; (b) 电荷积聚量与电场强度的关系^[25]
Figure 3 (Color online) Relationship between space charge characteristic and breakdown. (a) Charge injection, trapping/detrapping, transport, space charge accumulation and breakdown^[42]; (b) electric strength as a function of charge accumulation^[25]

电荷注入,导致内部电场降低.温度和电压上升速率等可以影响电荷注入以及同极性和异极性电荷特性,进而影响击穿场强.升压速率快时,电荷积聚少,或形成同极性电荷,击穿场强高.升压速率慢时,有利于空间电荷积聚和迁移,形成异极性电荷,击穿场强低.

基于空间电荷与介质材料击穿的实验和理论研究可以分析介质材料交流击穿和直流击穿的差异.研究指出,空间电荷积聚造成介质内部电场畸变是击穿的重要影响因素.直流下,由于空间电荷积聚,介质内部最大电场总发生在介质内部,击穿的引发出现在介质内部的分子链断裂和电流激增.通常介质内部的体特性稳定,且难以破坏.直流下击穿表现为介质的体击穿.对聚合物介质材料而言,介质本征击穿强度很高,因此直流下介质击穿场强高.交流电压下,由于电荷注入类型和输运方向随着交流电场交变而变化,由此造成介质界面形成异极性空间电荷积聚.此时,界面电场增强,击穿起始于界面弱点,然后很快发展到介质内部,最终导致整个介质击穿.因此,交流下介质击穿场强较低.

2.2 击穿统计分析

聚合物电介质的击穿过程实际上受到许多因素的影响.介质材料击穿实验的测试数据在同一种情况下呈现出分散性,因此作为表征介质材料性能的短时击穿强度在大多数情况下只是一个统计值.研究者对击穿的统计规律进行了研究,发现击穿电压或场强在测试标准下服从统计学概率分布,并提出了可以采用统计学方法来研究介质材料的击穿性能^[18,49-54].Weibull分布是瑞典物理学家Weibull在研究材料的疲劳试验中提出来的一个统计分布.事实证明,Weibull分布如今已成为可靠性分析工程中应用最广泛的寿命概率分布之一.在外电压的作用下,聚合物电介质材料的击穿强度和在固定场强下击穿所需的时间都满足Weibull统计分布.它反映了材料在一定电场下被击穿的概率或在一定电场作用时间后失效的概率.研究者通过引入力学、热力学因子对Weibull分布的修正得到了相对完善的统计学模型.采用这种Weibull分布的统计模型可以分析电介质材料击穿场强的大小和分散性,获得介质材料发生击穿的稳定性分析结果.

普遍采用两参数Weibull分布函数来研究介质材料的击穿性能.Weibull概率分布函数与介质材料的击穿场强间的关系可以表示为^[13,53]

$$F(E_b; \alpha, \beta) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{E_b}{\alpha}\right)^\beta\right\}, \quad (2)$$

式中, E_b 为介质材料的击穿场强测试值,单位为kV/mm; α 为击穿发生概率为63.2%时的击穿场强,即尺度参数,单位为kV/mm, α 越大,表明击穿场强越高; β 为形状参数, β 越大,表明击穿数据的分散性越小,击穿发生得越集中,其大小可以反映试样的均匀性等.

式(2)两边取对数又可写成

$$\ln(\ln(1/(1-F(E_b, \alpha, \beta)))) = \beta \ln E_b - \beta \ln \alpha. \quad (3)$$

研究表明, Ross函数在介质材料击穿性能统计方面应用效果良好,因此引入Ross函数作为材料的击穿概率分布函数,表达式为^[55]

$$F(i, n) \approx \frac{i-0.44}{n+0.25} \times 100\%, \quad (4)$$

式中, i 为试样的序号; n 为试样的样本总容量.需要指出的是, $F(i, n)$ 的结果是试样击穿场强从小到大排列后的计算结果.根据式(3)和(4),可以计算出 α 和 β 的大小.

另外,三参数Weibull分布函数可由下式表示^[55]:

$$F(E_b; \alpha, \beta) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{E_b - E_i}{\alpha}\right)^\beta\right\}, \quad (5)$$

式中, E_i 为特征击穿场强, i 表示测试击穿数据个数; E_b 为测试击穿场强.参数 E_i 对电力设备绝缘系统的设计非常重要.对绝缘材料来讲,当电场低于 E_i 时,基本不会发生绝缘击穿.三参数Weibull分布能更好地拟合实验数据,但在数学表达和参数意义上没有两参数Weibull分布好理解.

典型Weibull分布概率统计在电介质击穿中的应用表明,两参数和三参数Weibull分布都可以表征材料的击穿性能^[55,56].两参数Weibull分布结果中横坐标表示击穿场强对数,纵坐标表示击穿概率.两参数Weibull分布可用一直线拟合实验数据,直线的斜率是形状参数 β ,表示击穿的数据分散性.从与 X 轴截距可以计算出 α , 获得试样的特征击穿场强.三参数Weibull分布结果中横坐标表示击穿场强,纵坐标是击穿概率.统计分析结果表明,三参数Weibull分布可以更好地拟合实验数据,据此可获得特征击穿场强.

3 高击穿性能固体电介质的研究

随着电力系统不断发展,传统绝缘材料的介电性

能已不能满足系统要求, 需要提高材料的介电性能. 为了提高绝缘材料的击穿特性, 大量研究集中在材料的改进和开发上.

3.1 高储能电介质材料

电力电容器储能绝缘介质材料的介电常数和击穿场强研究表明^[57], 对电容器储能密度而言, 其大小与介电常数和击穿场强的平方成正比. 由此可见, 介质材料击穿场强的提高, 可大大增加电容器介质储能密度和稳定性. 聚合物材料具有较高的击穿场强, 但其介电常数较低. 而陶瓷绝缘介质相反, 具有较高的介电常数, 但其击穿场强较低. 比较聚合物和陶瓷材料的优缺点可知, 聚合物/陶瓷复合材料可能具有较高的击穿和介电常数, 因而可具备较高的储能密度. 在聚合物中添加无机纳米颗粒制备成纳米复合电介质材料, 可实现击穿场强、介电常数的提升, 进而提高介质的储能密度. 研究者采用超声分散、真空搅拌、纳米粒子表面处理等方法改善纳米粒子在基体中的分散性以及避免出现孔洞, 通过原位和非原位化学制备方法可实现良好分散的纳米复合电介质材料的制备^[58-60].

3.2 纳米复合电介质

与传统微米复合电介质相比, 纳米电介质中纳米粒子由于比表面积大且活性高, 容易与高聚物基体形成大量结构复杂的界面区, 这种复杂和独特的界面改变了纳米电介质的介观结构和微观参数, 提高了电介质的电性能^[6,58-62].

纳米粒子掺杂到聚合物基体中主要通过直接掺杂和表面偶联改性后掺杂. 偶联剂主要有胺基硅烷、三乙氧基乙烯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷等. 从结构来看, 偶联剂的分子量较低且带有端基. 端基可以将粒子与基体通过化学键链接一起, 增强二者间的作用强度, 红外光谱结果可以证明此点^[63]. 图4为纳米SiO₂经不同偶联剂改性后掺杂到交联聚乙烯(cross-linked polyethylene, XLPE)中所形成的复合物击穿特性. 可以看出, 经偶联剂处理后, 所有SiO₂/XLPE试样的击穿强度增大, 提高的效果为: triethoxyvinylsilane(TES)>aminopropyl-trimethoxysilane(AEAPS)>hexamethyldisilazane(HMDS). 进一步的研究表明^[63], 纳米试样的 T_g 比纯XLPE高5°C; 纯XLPE、未经改性和经过AEAPS改性的试样, 三种试样的结晶度都约为44%~45%; 经TES改性后, 试样的结晶度约为60%. 介

图4 (网络版彩色)SiO₂/XLPE纳米试样击穿特性的Weibull分布^[63].

XLPE+nmSiO₂为未处理; XLPE+μmSiO₂为未处理

Figure 4 (Color online) Weibull plots of breakdown strength in SiO₂/XLPE nanocomposites^[63]. XLPE+nmSiO₂ is untreated nanocomposite; XLPE+μmSiO₂ is untreated microcomposite

电谱测试结果显示, 未处理和TES处理后, 试样的活化能约为(0.18±0.09) eV, 经AEAPS和HMDS处理后, 试样的活化能约为0.31~0.34 eV. 热刺激电流(thermally stimulated current, TSC)测试结果同样显示, 未处理和TES处理试样的C4峰的陷阱能级约为0.37~0.41 eV, 经AEAPS和HMDS处理试样的陷阱能级约为2.0~2.4 eV. 这些结果表明, 偶联剂类型影响粒子的表面状态, 进而影响粒子与基体间的相互作用强度、交互区内分子链的排列及运动性能和交互区内的陷阱等, 从而影响着材料的击穿性能.

纳米粒子的含量、粒径和类型影响纳米复合电介质的体击穿性能^[64-66]. 很多研究结果表明, 少量纳米粒子可以提高复合材料的击穿场强. LDPE/Al₂O₃^[67]纳米复合电介质的击穿研究表明, 击穿场强随纳米Al₂O₃含量增加先增大后减小. 类似结果也出现在LDPE/TiO₂^[67,68]、(聚酰亚胺)PI/SiO₂^[69]、(环氧树脂)epoxy resin EP/SiO₂^[70]等纳米电介质中. 纳米粒子的含量决定着界面区体积分数和相互作用. 少量纳米粒子在基体中形成较为独立的界面区, 界面区体积分数较大, 粒子间相互作用较弱, 界面区效应明显, 有利于提高击穿场强. 粒径较小的纳米粒子, 界面区的体积分数较大^[71], 金属纳米粒子与聚合物基体间界面区体现的库仑阻塞效应较明显, 其击穿场强较大, 这点可以在EP/Ag纳米电介质中得到证实^[72]. 然而也有研究表明, 掺杂少量纳米粒子降低了材料的击穿场强, 如在EP中分别添加纳米Al₂O₃和TiO₂, 粒子含量为0.1、0.5、1、

5和10 wt%, 复合材料的击穿场强降低了^[65].

纳米复合电介质击穿机理除与聚合物介质的击穿过程密切相关以外, 还受纳米粒子特性, 尤其是纳米粒子与聚合物基体间的界面区物理化学特性影响. 纳米复合电介质中, 纳米粒子及界面区可以影响雪崩击穿过程中的电子加速、碰撞电离、平均自由行程(自由体积)以及击穿的二次效应(空间电荷等), 从而改变材料的击穿性能^[65].

研究表明, 纳米粒子及界面区效应会引入深陷阱, 改变陷阱深度和密度, 进而改善纳米复合电介质的击穿特性^[67-69]. 图5是聚合物纳米复合电介质击穿场强提升比例与陷阱能级的关系. 击穿场强与纳米粒子含量的关系表明, 低含量纳米粒子添加可以提升聚合物基体的击穿场强, 而高含量纳米粒子降低了基体的击穿场强. 纳米复合电介质击穿场强的提升与其陷阱深度成正比. 低含量掺杂时, 聚合物基体的深陷阱深度增加(>1 eV), 减弱了电子加速、碰撞电离, 或抑制了“热电子”的产生, 改善了击穿特性. 高含量时, 大量的纳米粒子及团聚引入了较多浅陷阱(0.5~0.8 eV), 浅陷阱中的载流子容易脱陷参与电荷输运过程, 从而降低了基体的击穿场强.

纳米电介质对击穿的提升机理和陷阱特性与纳米粒子和聚合物分子链之间形成的复杂界面区密切相关. 图6为纳米粒子添加到聚合物中后与分子链的作用、界面区及陷阱分布特性. 纳米粒子位于聚合物基体中的无定形区或结晶区中, 其小尺寸效应和大的比表面积导致其与聚合物分子链发生较强的相互作用, 形成界面区. 如图6(a)所示, 纳米粒子的引入造成界面区分子链重排或定向, 改变结晶区和无定形区的分子链形态, 从而改变基体的结晶度、玻璃化转变过程. 另外, 研究表明, 界面区是一个分子链运动受束缚、有较强化学键合的过渡区, 这会导致基体自由体积发生变化, 分子链与纳米粒子表面形成较强的势垒层, 以及界面区双电层分布. 图6(b)是聚合物基绝缘介质的能级结构模型和陷阱分布特性. 研究表明, 深浅陷阱分布影响载流子入陷/脱陷, 进而改变聚合物基体材料的电荷输运过程. 深陷阱位于能级结构中费米能级附近, 载流子在深陷阱入陷概率小, 出陷概率小, 影响载流子在电场下参与电导的数目和平均自由行程, 减小了导电载流子在电场中加速, 积累能量, 增大了击穿场强. 纳米粒子引入的界面区效应导致体系深陷阱深度或密度增加, 或引入了新的深陷阱, 改善了击穿特性^[73]. 浅陷阱分布

图5 (网络版彩色) 纳米复合电介质击穿场强提升与陷阱能级的关系. 数据来源于文献^[69,71]

Figure 5 (Color online) Relationship between enhancement of breakdown strength and trap energy for nanocomposite dielectric. Data are from Refs. ^[69,71]

图6 (网络版彩色) 纳米复合电介质界面区及对能级结构和陷阱的影响^[73]. (a) 纳米粒子对聚合物基结构的影响和界面区模型; (b) 能级结构和陷阱

Figure 6 (Color online) Influence of interface region on the energy band structure and traps in nanocomposites^[73]. (a) Effects of nanoparticles on the structure of polymer matrix and the interface model; (b) energy band structure and the traps

在导带和价带边缘, 入陷的载流子容易脱陷, 参与电荷输运过程, 促进了击穿的发生.

3.3 新型高击穿性能聚合物介质

聚合物的宏观性能取决于其微观分子结构, 通过

化学合成可以制备出击穿性能优异的聚合物介质材料。选取不同的反应前躯体(芳香族二酐和二胺),设计聚合物内部微观分子结构,合成具有不同化学结构和微观形貌的聚酰亚胺^[74]。结果表明,聚酰亚胺B3的击穿场强高于B4。这种不同单体组成的聚酰亚胺合成结构改变了聚酰亚胺主链的极化基团密度,从而影响合成聚酰亚胺的介电性能(表1)。实验结果表明,聚酰亚胺中的醚键结构易破坏共轭结构,导致聚合物材料禁带宽度增大,提升了材料的本征击穿场强。因此,选择合适的反应前躯体可提高聚酰亚胺的本征击穿场强。

研究者制备出了一种新型介电聚合物——芳香族聚硫脲(ArPTU),试样厚度为5 μm 时,其击穿场强可达1 GV/m^[75]。结合高温挤压、机械拉伸两种方法,制备出高质量的聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, P(VDF-CTFE))共聚物薄膜,这种材料的击穿场强提高至700 MV/m^[76]。击穿结果表明,这种材料的特征击穿场强为618.4 MV/m,击穿场强分布在400~800 MV/m之间。在PVDF基础上进一步改性得到的三元共聚物P(VDF-TrFE-CFE),介电常数在室温下高达50(1 kHz),击穿场强可达400 MV/m^[77]。

在计算机辅助材料设计方面,通过仿真电场下材料内部碰撞电离、能量累积与材料本征声子散射强度和最大声子频率的关系^[78],基于密度泛函理论,采用量子化学计算方法获得设计的材料击穿场强关键参数:最大声子频率(ω_{max})和禁带宽度(E_g)。根据这种模型,通过算法选择高击穿场强的钙钛矿材料。根据密度泛函理论,通过第一性原理计算材料特征参数,如特征振动角频率 ω_{max} 和禁带宽度 E_g 。结果表明,硼元素的加入可提高材料(BSiO₂F和SrBO₂F)的击穿场强^[79]。通过机器学习方法,获得了击穿场强的经验评估公式如下:

$$F_{\text{bd}} = 24.442e^{0.315\sqrt{E_g\omega_{\text{max}}}} \quad (6)$$

由式(6)可知,介质材料击穿场强随最大声子频率 ω_{max} 和禁带宽度 E_g 的增加而增大。

4 工程电介质绝缘击穿研究存在的问题

4.1 缺乏对电介质击穿过程和耦合作用下击穿机理的深入理解

对固体电介质的击穿过程仍缺乏深入认识,绝缘材料从预击穿到击穿的动态过程认识不清晰。击穿机理研究仍需进一步深入到微观和介观领域,并重点关

表1 室温下具有不同分子结构聚酰亚胺的介电性能^[74]

Table 1 Dielectric performance of polyimides with different structures under room temperature^[74]

聚酰亚胺单体材料	1 kHz下相对介电常数 ϵ_r	100 kHz下介质损耗角正切 $\tan\delta$	禁带宽度 $E_g(\text{eV})$
B1	4.01	0.255	3.79
B2	3.57	0.849	3.42
A3	4.17	0.518	3.48
A4	5.44	0.660	3.39
B3	4.52	0.256	3.50
B4	7.80	0.555	3.48
C3	4.37	0.166	3.62
C4	6.04	0.714	3.58
D3	2.50	1.470	3.98
D4	5.26	0.791	3.93

注界面问题。另外,温度、试样厚度、电压波形对击穿微观过程的影响仍不清晰。对复合材料尤其是纳米复合电介质材料的击穿机理仍缺乏定量的仿真计算和直接的实验证据。小尺寸的纳米粒子为电介质材料引入大量界面态,改变材料内部的电荷分布,影响宏观介电性能^[80,81]。研究者指出,高性能电介质材料的发展仍需不断研究和解决电介质理论,包括极化、损耗、电导、击穿、空间电荷等基础科学问题^[82]。

4.2 高性能绝缘材料的准确表征和应用技术不足

如何直接有效检测或表征绝缘材料微观结构,以及击穿前的介电、电荷输运、热和机械等性能是研究击穿特性的关键技术。传统的表征方法已满足不了绝缘材料特性和机理研究需要。近年来,研究者采用先进的原子力显微镜和太赫兹等技术表征纳米电介质微观界面区和分子链运动特性。文献[83~85]指出,原子力显微镜可以探测纳米粒子周围界面区的微观尺度信息,如厚度、分子链尺度和结晶形态等,对于研究界面区模型非常重要。太赫兹时域光谱可以表征出特定化学基团的吸收振动特性,从而揭示基体分子链动力学及界面区对分子链和化学结构的影响,是未来分析和研究纳米电介质的重要手段^[86~89]。

在应用方面,仍普遍使用传统有机聚合物绝缘材料,材料的更新换代缓慢,缺乏厚实的试验和应用技术。目前高性能纳米复合电介质已有一些应用报道,如日本的250 kV纳米复合直流电缆已经有2条商业线路

运行,但更高电压等级电缆及应用范围仍然受限,如何实现高击穿性能绝缘材料的广泛应用是需要长期解决的问题。

4.3 高性能绝缘材料的设计、制备和调控研究不够

第三代电网给绝缘材料的设计和开发提出了很多挑战。目前,高性能新型绝缘材料的设计研究较少,尤其是材料的微观分子结构设计。新型高性能电介质材料设计方法、制备技术和性能调控机制需要进一步深入研究,特别需要与化学、材料、物理等多学科交叉融合,突破方法和技术瓶颈。

5 工程电介质绝缘击穿未来发展方向

通过上述工程电介质绝缘材料击穿性能的研究现状分析可知,高性能绝缘材料的击穿理论、设计、开发和应用等方面都在不断发展。已有一些研究报道了新材料开发、表征和介电性能分析结果,未来新型高性能绝缘材料的发展主要有以下几个方面:

(1) 在现有的聚合物绝缘材料基础上,通过处理(热、等离子体、辐射、臭氧等)和绝缘结构优化,减小电场集中和电荷积聚,提高聚合物介质材料的击穿性能。

(2) 深入研究聚合物绝缘介质的击穿理论,在已有的研究基础上考虑多物理场效应,丰富和发展电介质的击穿理论。

(3) 研究表征聚合物介质材料击穿性能的新方法和理论,如仿真计算(分子模拟等)和微观结构表征(原子力显微镜、太赫兹光谱、拉曼光谱等),研究材料微观机理与宏观击穿性能的关联,尤其是复合材料的表征和性能研究。

(4) 研究新型绝缘材料的应用技术,实现高压电力设备用关键介质材料的试验和应用,特别是特殊环境下的应用研究,如高辐射、高低温、真空、高盐雾、强电磁环境等。

(5) 开发高击穿性能新型绝缘材料,进行材料分子结构设计和调控,通过改变化学组成、微观参数和形貌等,实现新型高性能绝缘材料的设计和开发。

参考文献

- 1 Teyssedre G, Laurent C. Advances in high-field insulating polymeric materials over the past 50 years. *IEEE Electr Insul Mag*, 2013, 29: 26–36
- 2 Hampton H, Hartlein R, Lennartsson H, et al. Long-life XLPE insulated power cable. In: Proceedings of the 7th International Conference on Insulated Power Cable, 2007. 1–6
- 3 Eichhorn R M. Treeing in solid extruded electrical insulation. *IEEE Trans Electr Insul*, 1977, 12: 2–18
- 4 Baumann T, Fruth B, Stucki F, et al. Field-enhancing defects in polymeric insulators causing dielectric aging. *IEEE Trans Electr Insul*, 1989, 24: 1071–1076
- 5 Hvidsten S, Holmgren B, Adeen L, et al. Condition assessment of 12- and 24-kV XLPE cables installed during the 80s. Results from a joint Norwegian/Swedish research project. *IEEE Electr Insul Mag*, 2005, 21: 17–23
- 6 Lewis T J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2004, 11: 739–753
- 7 Huzayyin A, Boggs S, Ramprasad R. An overview of impurity states and the basis for hole mobility in polyethylene. *IEEE Electr Insul Mag*, 2012, 28: 23–29
- 8 Fröhlich H, Paranjape B V. Dielectric breakdown in solids. *Proc Phys Soc B*, 1939, 69: 866
- 9 Fröhlich H. On the theory of dielectric breakdown in solids. *Proc Roy Soc A-Math Phys*, 1947, 188: 521–532
- 10 Tu D M, Wang X S. Mechanism of electronic dynamics in electrical ageing of polyolefine compounds (in Chinese). *J Xi'an Jiaotong Univ*, 1993, (2): 33–40 [屠德民, 王新生. 聚烯烃化合物电老化中的电子动力学机理. 西安交通大学学报, 1993, (2): 33–40]
- 11 Wiesmann H J, Zeller H R. A fractal model of dielectric breakdown and prebreakdown in solid dielectrics. *J Appl Phys*, 1986, 60: 1770–1773
- 12 Pietronero L, Wiesmann H J. From physical dielectric breakdown to the stochastic fractal model. *Zeitschrift Für Physik B Cond Matt*, 1988, 70: 87–93
- 13 Dissado L A, Fothergill J C. Electrical Degradation and Breakdown in Polymers. London: Peter Peregrinus, 1992
- 14 Kao K C. New theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators. *J Appl Phys*, 1984, 55: 752–755
- 15 Chen J D, Liu Z Y. Dielectric Physics (in Chinese). Beijing: China Machine Press, 1982 [陈季丹, 刘子玉. 电介质物理学. 北京: 机械工业出版社, 1982]
- 16 Rosam B, Meinhold D, Loser F, et al. Field-induced delocalization and Zener breakdown in semiconductor superlattices. *Phys Status Solidi B-Basic Res*, 2000, 221: 463–466
- 17 Zeller H R, Pfluger P, Bernasconi J. High-mobility states and dielectric breakdown in polymeric dielectrics. *IEEE Trans Electr Insul*, 1984, EI-19: 200–204

- 18 Jonscher A K, Lacoste R. On a cumulative model of dielectric breakdown in solids. *IEEE Trans Elect Insul*, 1984, EI-19: 567–577
- 19 Gao G Z, Huang W, Lei Q Q. Electric Transport in Solid (in Chinese). Beijing: Science Press, 1991 [高观志, 黄维, 雷清泉. 固体中的电输运. 北京: 科学出版社, 1991]
- 20 Solymar L, Walsh D. Lectures on The Electrical Properties of Materials. Oxford: Oxford University Press, 1984
- 21 Niemeyer L, Pietronero L, Wiesmann H J. Fractal dimension of dielectric breakdown. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 1033–1036
- 22 Ieda M. Dielectric-breakdown process of polymers. *IEEE Trans Electr Insul*, 1980, 15: 206–224
- 23 Ieda M. Electrical-conduction and carrier traps in polymeric materials. *IEEE Trans Electr Insul*, 1984, 19: 162–178
- 24 Mizutani T, Mitani K, Ieda M. Electrical conduction of iodine-doped polyethylene. *J Phys D-Appl Phys*, 1984, 17: 1477–1484
- 25 Ieda M, Nagao M, Hikita M. High-field conduction and breakdown in insulating polymers. Present situation and future prospects. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 1994, 1: 934–945
- 26 O'Dwyer J J. The theory of avalanche breakdown in solid dielectrics. *J Phys Chem Solids*, 1967, 28: 1137–1144
- 27 Kao K C. Electrical conduction and breakdown in insulating polymers. In: Proceedings of the Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM). Xi'an: IEEE, 2000. 1–17
- 28 Artbauer J. Electric strength of polymers. *J Phys D-Appl Phys*, 1996, 29: 446–456
- 29 Dissado L A, Mazzanti G, Montanari G C. The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 1997, 4: 496–506
- 30 Montanari G. Bringing an insulation to failure: The role of space charge. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2011, 18: 339–364
- 31 Zhang Y W, Lewiner J, Alquie C, et al. Evidence of strong correlation between space-charge buildup and breakdown in cable insulation. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 1996, 3: 778–783
- 32 Ieda M. Carroer injection, space charge and electrical breakdown in insulating polymers. *IEEE Trans Electr Insul*, 1987, 261–267
- 33 Hikita M, Nagao M, Sawa G, et al. Dielectric breakdown and electrical conduction of poly(vinylidene-fluoride) in high temperature region. *J Phys D-Appl Phys*, 1980, 13: 661–666
- 34 Fothergill J C. Filamentary electromechanical breakdown. *IEEE Trans Elect Insul*, 1991, 26: 1124–1129
- 35 Pitike K C, Hong W. Phase-field model for dielectric breakdown in solids. *J Appl Phys*, 2014, 115: 044101
- 36 Goldstein R V, Perelmutter M N. Kinetics of crack formation and growth on the material interface. *Mech Solids*, 2012, 47: 400–414
- 37 Ku C C, Liepins R. Electrical Properties of Polymers—Chemical Principles. Hoboken: John Wiley & Sons, 1987
- 38 Sabuni H, Nelson J K. Factors determining the electric strength of polymeric dielectrics. *J Mater Sci*, 1976, 11: 1574–1576
- 39 Yilmaz G, Kalenderli O. The effect of thickness and area on the electric strength of thin dielectric films. In: IEEE International Symposium on Electrical Insulation. Montreal: IEEE, 1996. 478–481
- 40 Kim H K, Shi F G. Thickness dependent dielectric strength of a low-permittivity dielectric film. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2001, 8: 248–252
- 41 Huang S Y, Chang T C, Lin L W, et al. The asymmetrical degradation behavior on drain bias stress under illumination for InGaZnO thin film transistors. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 222901–222904
- 42 Matsui K, Tanaka Y, Takada T, et al. Space charge behavior in low-density polyethylene at pre-breakdown. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2005, 12: 406–415
- 43 Lewis T J. Charge transport, charge injection and breakdown in polymeric insulators. *J Phys D-Appl Phys*, 1990, 23: 1469–1478
- 44 Lewis T J. Polyethylene under electrical stress. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2002, 9: 717–729
- 45 Jones J P, Llewellyn J P, Lewis T J. The contribution of field-induced morphological change to the electrical aging and breakdown of polyethylene. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2005, 12: 951–966
- 46 Fukuma M, Fukunaga K, Maeno T. Space charge and external circuit current measurements in LDPE films during breakdown tests. *J Phys D-Appl Phys*, 2002, 35: 14–18
- 47 Matsui K, Tanaka Y, Fukao T, et al. Short-duration space charge observation in LDPE at the electric breakdown. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Quintana Roo: IEEE, 2002. 598–601
- 48 Kato T, Onozawa R, Miyake H, et al. Properties of space charge distributions and conduction current in XLPE and LDPE under dc high electric field. *IEEJ Trans Funda Mater*, 2015, 135: 75–81
- 49 Schlitz R A, Yoon K H, Fredin L A, et al. Weibull analysis of dielectric breakdown in a self-assembled nanodielectric for organic transistors. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 3292–3297
- 50 Hill R M, Dissado L A. Theoretical basis for the statistics of dielectric breakdown. *J Phys C Solid State Phys*, 1990, 16: 2145
- 51 Murakami Y, Nemoto M, Okuzumi S, et al. DC conduction and electrical breakdown of MgO/LDPE nanocomposite. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2008, 15: 33–39
- 52 Wu K, Wang Y, Cheng Y, et al. Statistical behavior of electrical breakdown in insulating polymers. *J Appl Phys*, 2010, 107: 064107
- 53 Cacciari M, Mazzanti G, Montanari G C. Weibull statistics in short-term dielectric breakdown of thin polyethylene films. *IEEE Trans Dielect Electr*

- [Insul](#), 1994, 1: 153–159
- 54 Marzinotto M, Mazzetti C, Mazzanti G. A new approach to the statistical enlargement law for comparing the breakdown performances of power cables. Part 2: Application. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2008, 15: 792–799
 - 55 Dissado L, Fothergill J, Wolfe S, et al. Weibull statistics in dielectric breakdown: Theoretical basis, applications and implications. [IEEE Trans Electr Insul](#), 1984, 227–233
 - 56 Tuncer E, James D R, Sauers I, et al. On dielectric breakdown statistics. [J Phys D-Appl Phys](#), 2006, 39: 4257–4268
 - 57 Tan D, Tuncer E, Yang C, et al. Nanofiller dispersion in polymer dielectrics. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP). Montreal: IEEE, 2012. 916–918
 - 58 Lewis T J. Interfaces: Nanometric dielectrics. [J Phys D-Appl Phys](#), 2005, 38: 202–212
 - 59 Roy M, Nelson J K, MacCrone R K, et al. Polymer nanocomposite dielectrics: The role of the interface. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2005, 12: 629–643
 - 60 Tanaka T. Dielectric nanocomposites with insulating properties. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2005, 12: 914–928
 - 61 Frechette M F, Trudeau M L, Alamdari H D, et al. Introductory remarks on nanodielectrics. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2004, 11: 808–818
 - 62 Li S T, Yin G L, Chen G, et al. Short-term breakdown and long-term failure in nanodielectrics: A review. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2010, 17: 1523–1535
 - 63 Roy M, Nelson J K, MacCrone R K, et al. Candidate mechanisms controlling the electrical characteristics of Silica/XLPE nanodielectrics. [J Mater Sci](#), 2007, 42: 3789–3799
 - 64 Green C, Vaughan A. Nanodielectrics: How much do we really understand? [IEEE Electr Insul Mag](#), 2008, 24: 6–16
 - 65 Singha S, Thomas M. Dielectric properties of epoxy nanocomposites. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2008, 15: 12–23
 - 66 Tanaka T, Imai T. Advances in nanodielectric materials over the past 50 years. [IEEE Electr Insul Mag](#), 2013, 29: 10–23
 - 67 Yin G L. Study on power frequency and dc breakdown characteristics of polymer based nanocomposite dielectric (in Chinese). Doctor Dissertation. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2012 [尹桂来. 聚合物基纳米复合电介质工频和直流击穿特性的研究. 博士学位论文. 西安: 西安交通大学, 2012]
 - 68 Ma D, Siegel R W, Hong J I, et al. Influence of nanoparticle surfaces on the electrical breakdown strength of nanoparticle-filled low-density polyethylene. [J Mater Res](#), 2004, 19: 857–863
 - 69 Cao Y, Irwin P C, Younsi K. The future of nanodielectrics in the electrical power industry. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2004, 11: 797–807
 - 70 Virtanen S, Krentz T M, Nelson J K, et al. Dielectric breakdown strength of epoxy bimodal-polymer-brush-grafted core functionalized silica nanocomposites. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2014, 21: 563–570
 - 71 Nelson J K. Dielectric Polymer Nanocomposites. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010
 - 72 Xu M. Preparation and dielectric properties of nano-silver/epoxy composite materials (in Chinese). Doctor Dissertation. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2008 [徐曼. 纳米银/环氧树脂复合材料的制备及其介电性能的研究. 博士学位论文. 西安: 西安交通大学, 2008]
 - 73 Wang W, Min D, Li S. Understanding the conduction and breakdown properties of polyethylene nanodielectrics: Effect of deep traps. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2016, 23: 564–572
 - 74 Ma R, Baldwin A F, Wang C, et al. Rationally designed polyimides for high-energy density capacitor applications. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2014, 6: 10445–10451
 - 75 Wu S, Li W, Lin M, et al. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density. [Adv Mater](#), 2013, 25: 1734–1738
 - 76 Zhou X, Chu B, Neese B, et al. Electrical energy density and discharge characteristics of a poly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene) copolymer. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2007, 14: 1133–1138
 - 77 Bauer F, Fousson E, Zhang Q M, et al. Ferroelectric copolymers and terpolymers for electrostrictors: Synthesis and properties. [IEEE Trans Dielect Electr Insul](#), 2004, 11: 293–298
 - 78 Sun Y, Boggs S A, Ramprasad R. The intrinsic electrical breakdown strength of insulators from first principles. [Appl Phys Lett](#), 2012, 101: 132906
 - 79 Kim C, Pilania G, Ramprasad R. Machine learning assisted predictions of intrinsic dielectric breakdown strength of ABX₃ Perovskites. [J Phys Chem C](#), 2016, 120: 14575–14580
 - 80 Lei Q Q. The structure and motion of nanometer dielectric and its consideration (in Chinese). In: The 354th Xiangshan Scientific Meeting. 2009. 7–19 [雷清泉. 纳米电介质的结构及运动的时空多层次性及其思考. 见: 第354次香山科学会议论文集. 2009. 7–19]
 - 81 Li S T, Yin G L, Wang W W. Electrical properties and potential applications of nanodielectrics (in Chinese). In: Proceedings of the Annual Conference of China Society of Electrical Technology, 2011. 376–381 [李盛涛, 尹桂来, 王威望. 纳米电介质的性能及应用展望. 见: 中国电工技术学会学术年会论文集, 2011. 376–381]
 - 82 Lei Q Q, Li S T. Several important issues and thinking about engineering dielectrics (in Chinese). [High Voltage Eng](#), 2015, 41: 2473–2480 [雷清泉, 李盛涛. 关于工程电介质中几个经常涉及的问题与思考. 高电压技术, 2015, 41: 2473–2480]

- 83 Panaitescu D M, Frone A N, Spataru I C. Effect of nanosilica on the morphology of polyethylene investigated by AFM. *Compos Sci Tech*, 2013, 74: 131–138
- 84 Kadimi A, Benhamou K, Ounaies Z, et al. Electric field alignment of nanofibrillated cellulose (NFC) in silicone oil: Impact on electrical properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 9418–9425
- 85 Chang J, Han B, Lv X, et al. Study on surface charge characteristics of polyethylene/SiO₂ nanocomposites observed by Kelvin probe force microscope. In: Proceedings of the 2019 2nd International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE). Guangzhou: IEEE, 2019. 264–267
- 86 Ohki Y, Okada M, Fuse N, et al. Terahertz time-domain spectroscopic analysis of molecular behavior in polyamide nanocomposites. *Appl Phys Express*, 2008, 1: 122401
- 87 Dutta P, Afalla J, Halder A, et al. Temperature-dependent conductivity of graphene oxide and graphene oxide-polyaniline nanocomposites studied by terahertz time-domain spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 1442–1448
- 88 Lian Z, Min D, Li S, et al. New insight into the molecular dynamics of epoxy/aluminum hydroxide nanocomposites by terahertz time-domain spectroscopy. *IEEE Trans THz Sci Technol*, 2019, 9: 383–391
- 89 Mori K, Seki T, Hirai N, et al. Terahertz absorption spectra of several polymer nanocomposites indicating polymer-filler interactions. *AIP Adv*, 2019, 9: 105109

Summary for “工程固体电介质绝缘击穿研究现状及发展趋势”

Research status and development of insulation breakdown in engineering solid dielectrics

Weiwan Wang & Shengtao Li*

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

* Corresponding author, E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

Insulation breakdown is the key basic scientific issue in the development of high-performance engineering dielectric materials. With the development requirements of the third-generation power grid, super/UHV AC-DC (alternating current-direct current) power equipment, smart power grid, power internet of things and power equipment under extreme conditions present higher requirements on the engineering dielectrics with excellent breakdown performance. This paper summarizes the research status of the breakdown in engineering dielectric materials and discusses the theoretical mechanism of dielectric breakdown, the performance evolution, performance improvement, new high-performance nanocomposite dielectric, and micro molecular design/regulation. Firstly, based on the time-space hierarchical relationship of dielectric breakdown, the breakdown mechanisms related to the high field and energy accumulation effects are discussed. Moreover, the electric, thermal, electric and mechanical breakdown theory is extended. Considering the breakdown process of the actual dielectric, especially the polymer dielectric, and the complex factors, the current breakdown mechanism of the dielectric still has many problems. The electric breakdown is the main form of breakdown, which can explain the inducing and early process of breakdown. However, it is difficult to explain the formation and destruction of the breakdown channel. In addition, the breakdown mechanism may change as the thickness increases, requiring consideration of thermal or mechanical effects. Space charge can explain many of the characteristics of AC and DC breakdown, as well as the deterioration of dielectric materials, but when the thickness is small, the space charge is of limited use. Secondly, the dielectric breakdown characteristics and statistical analysis are expounded, and the relationship between the intrinsic breakdown field strength of polymer dielectric and temperature, voltage form, space charge accumulation, and sample thickness is analyzed. The breakdown strength of the material and the time required for the material to break down under the fixed field strength all meet the Weibull statistical distribution. It reflects the probability that the material is broken down under a certain electric field or fails after a certain electric field. Then, the breakdown characteristics of high-performance dielectric materials and the methods of performance improvements are discussed. By adding inorganic nanoparticles to the polymer to prepare nanocomposite dielectric materials, the breakdown field strength and dielectric constant can be improved, and the energy storage density of the dielectric can be improved. In this paper, the research status of nanocomposite dielectric and the mechanism involved in interfacial interaction are described. Many research results show that a small number of nanoparticles can improve the breakdown field strength of composite materials. The interfacial zone effect introduced by nanoparticles results in the increase of the depth or density of the system's deep traps, or the introduction of new deep traps improves the breakdown characteristics. Shallow traps are distributed on the edges of the conduction band and valence band, and it is easy to detach for the trapped carriers, which participate in the charge transport process and promote the breakdown. The modification method of polymer micro molecular design and the modification of breakdown are analyzed. The experimental results show that it is easy to destroy the conjugated structure for the ether bond structure in polyimide, which leads to the increase of the bandgap width of polymer material and the enhancement of the intrinsic breakdown field. Finally, the key problems and development trends of dielectrics with high breakdown performance are summarized based on the development demand for future power equipment. The development of new high-performance insulation materials in the future mainly include the breakdown theory, new preparation method, application technology, newly insulating material with high breakdown performance (design and regulate the molecular structure of the material). It provides a basis and strategy for the development of engineering dielectric in the new energy power system.

engineering dielectrics, breakdown, space charge, nanocomposite dielectric, molecular design

doi: [10.1360/TB-2019-0563](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0563)