

绝缘材料

Insulating Materials

ISSN 1009-9239,CN 45-1287/TM

## 《绝缘材料》网络首发论文

题目： 纳米改性植物绝缘油电气特性的研究进展  
作者： 苏梓铭, 伍莹芮, 曾正霖, 陈锐, 陈建华, 唐超  
收稿日期： 2023-10-09  
网络首发日期： 2024-04-09  
引用格式： 苏梓铭, 伍莹芮, 曾正霖, 陈锐, 陈建华, 唐超. 纳米改性植物绝缘油电气特性的研究进展[J/OL]. 绝缘材料.  
<https://link.cnki.net/urlid/45.1287.TM.20240403.1506.002>



**网络首发：**在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认：**纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 纳米改性植物绝缘油电气特性的研究进展

苏梓铭, 伍莹芮, 曾正霖, 陈锐, 陈建华, 唐超

(西南大学 工程技术学院, 重庆 400715)

**摘要:**植物绝缘油因其绿色可再生的特点以及优异的防火性能获得了广泛的关注,而纳米粒子可以有效提升植物绝缘油的电气性能。本文从介质损耗因数、体积电阻率等方面总结了纳米粒子对植物绝缘油介电特性的影响,并讨论了纳米粒子种类、浓度、表面改性对植物绝缘油击穿特性的影响。结合纳米改性对矿物绝缘油与植物绝缘油电气特性的作用效果差异,总结归纳了当前纳米改性植物绝缘油的研究难点,并展望了纳米改性植物绝缘油的研究方向与前景。

**关键词:**纳米粒子;植物绝缘油;电气特性;纳米改性

**中图分类号:**TM214

## Research progress on electrical properties of nano modified vegetable insulating oil

SU Ziming, WU Yingrui, ZENG Zhenglin, CHEN Rui, CHEN Jianhua, TANG Chao

(College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** Vegetable insulating oil has gained wide attention due to its green and renewable characteristics as well as excellent fire protection properties, while nanoparticles can effectively enhance the electrical properties of vegetable insulating oil. In this paper, the effects of nanoparticles on the dielectric properties of vegetable insulating oil were summarized in terms of dielectric loss factor and volume resistivity, and the effects of nanoparticle type, concentration, and surface modification on the breakdown properties of vegetable insulating oil were also discussed. Combined with the differences in the effects of nano-modification on the electrical properties of mineral oil and vegetable insulating oil, we summarized the current research difficulties of nano-modified vegetable insulating oil, and prospected the research direction and prospects of nano-modified vegetable insulating oil.

**Key words:** nanoparticles; vegetable insulating oil; electrical characteristics; nano modification

## 0 引言

“油-纸”绝缘系统是油浸式变压器的重要复合绝缘结构<sup>[1]</sup>,直接影响着变压器的使用寿命。矿物绝缘油在变压器中应用已有上百年历史,其来源主要为石油。“碳达峰、碳中和”目标的提出迫切要求油浸式变压器由石油资源向清洁能源转型,竭力实现《变压器能效提升计划(2021-2023年)》中提出的环保型绝缘油的技术创新。植物油(亦称为天然酯)从天然油料中提取而来,具有绿色环保、高燃点、易降解等优点<sup>[2-4]</sup>,被认为是矿物绝缘油理想的潜在替代品,目前已经成为国内外研究的重点。将植物油用作绝缘油,需要克服其本身雷电击穿电压低、黏度大的缺点,利用纳米技术来提升植物油的性能是目前主要的改性方式之一,通过纳米改性可有效改善植物绝缘油的电气性能,其对介电性能与

击穿性能的提升尤为显著,这对于植物绝缘油的推广发展具有重要意义。

矿物绝缘油的主要成分为饱和烃类,而植物绝缘油的主要成分为脂肪酸甘油三酯,结构的差异也使得二者在电气特性上表现出不同。本文将针对纳米改性技术在植物绝缘油上的应用,以及纳米改性对矿物绝缘油与植物绝缘油电气特性的作用效果差异展开详细论述,从性能提升到机理分析,重点对纳米植物绝缘油电气性能的研究现状进行全面论述,为未来纳米植物绝缘油的研究提供材料支撑。

## 1 纳米粒子

纳米粒子又称超微粒、超小粒子、量子点或超微团簇,其尺寸为1~100 nm<sup>[5]</sup>,处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域,是一种典型的介观尺度微粒<sup>[6-7]</sup>。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51977179)。

### 1.1 纳米粒子分类

按照组成和结构来划分,纳米粒子主要可分为有机纳米粒子、无机纳米粒子和有机/无机纳米粒子三大类<sup>[8]</sup>,如图1所示。

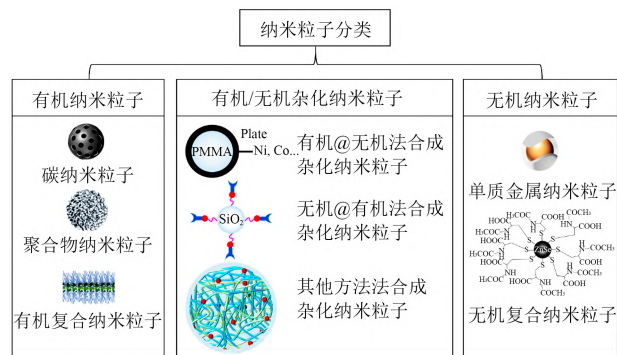


图1 纳米粒子分类

Fig.1 Classification of nanoparticles

### 1.2 纳米粒子的特性

当材料的粒径达到纳米尺度时,其结构、物理和化学特性将会发生巨变,表现出奇特的物理化学现象,甚至呈现出与原有材料完全不同的性质<sup>[9]</sup>。图2展示了纳米粒子的特性,主要包含4种:界面效应、小尺寸效应、体积效应以及量子尺寸效应<sup>[10-12]</sup>。在现代纳米科学研究中,利用小尺寸效应可以支撑磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票以及微波吸收纳米材料的制造;利用体积效应可以将金属导体变成绝缘体;利用量子尺寸效应可以将金属铂制成活性极好的催化剂。

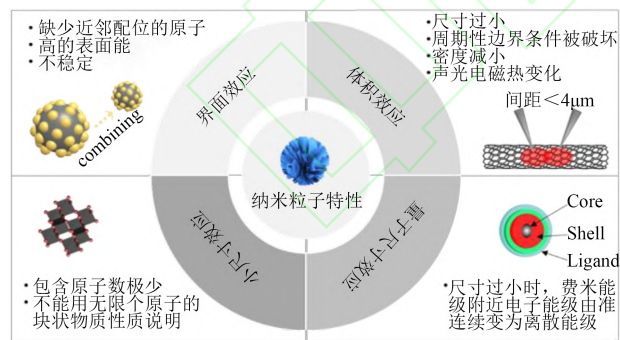


图2 纳米粒子特性

Fig.2 The characteristic of nanoparticles

### 1.3 纳米粒子的表面改性

纳米粒子具有的界面效应使其极易与其他原子相结合。在复合材料改性领域,纳米粒子在溶剂中会产生团聚效应,导致其在材料中很难实现均匀分散,最终使得改性后的材料性能很难保持稳定。目前,提升纳米粒子分散效果的主要方法就是降低纳米粒子的界面效应,进而改善纳米粒子与材料的

结合力。纳米粒子的改性方法主要有6种,包括局部活性改性<sup>[13]</sup>、表面覆盖改性<sup>[14]</sup>、利用沉淀反应进行改性<sup>[15]</sup>、高能量表面改性<sup>[16]</sup>、外膜改性<sup>[17]</sup>以及机械化学改性<sup>[18]</sup>。

### 1.4 纳米粒子在绝缘液体中的应用

液体绝缘介质在多种电力设备中发挥着不可或缺的作用,很大程度上保障了电力设备的稳定运行。纳米粒子的特殊性质对于提升绝缘液体的电气性能有着至关重要的作用。

20世纪70年代以来,将纳米粒子应用于矿物绝缘油已成为了研究趋势。1975年,A S AHUJA<sup>[19]</sup>利用微米量级的粒子改善了液体电介质的热导率;1995年,S U S CHOI等<sup>[20]</sup>首先提出了纳米流体的概念;1998年,ABB公司研究人员将铁磁性纳米颗粒添加到变压器绝缘油中,发现改性绝缘油的热性能和电气性能得到了极大提升<sup>[21]</sup>;2004年,研究人员发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子可以提升变压器油的直流电气强度<sup>[22]</sup>;2005年,P P C SARTORATTO等<sup>[23]</sup>利用磁性导电纳米粒子改性矿物油提升了其电气强度,但是其电导率也大幅增加;2009年,M CHIESA等<sup>[24]</sup>发现SiC纳米粒子可以提升矿物绝缘油的绝缘强度;2011年,DU Y等<sup>[25]</sup>使用纳米 $\text{TiO}_2$ 改性矿物绝缘油,发现其不仅可以提升矿物绝缘油的雷电击穿电压,还可以改善油中的场强分布,平衡了油中电场;2012年,马智超<sup>[26]</sup>利用两步法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{AlN}$ 复合填充纳米改性绝缘油,发现绝缘油的导热性能提升了近20%;2013年,缪金等<sup>[27]</sup>发现 $\text{ZnO}$ 可以小幅提升变压器油的相对介电常数和介质损耗因数。纳米粒子改性技术在矿物绝缘油中的应用已经具有相当成熟的经验。然而,近年来石油资源日渐枯竭,我国提出的可持续发展战略面临巨大挑战,发展新型环保绝缘油替代矿物绝缘油成为了未来的研究方向。

天然植物绝缘油环保无毒,易再生且降解率高达99%,同时具有高燃点的特性,已成为矿物绝缘油的理想替代品。但是,植物绝缘油相较于传统矿物绝缘油还存在雷电击穿电压低、黏度大等缺点<sup>[28]</sup>,如何改善这些缺点是目前的研究重点。在以往对矿物绝缘油研究的基础上,利用纳米技术改善植物绝缘油的性能已成为了有效手段。

植物绝缘油最早可追溯到1999年ABB公司生产的一款名为“BIOTEMP”的变压器用植物绝缘油<sup>[29]</sup>。T V OOMMEN等<sup>[30]</sup>对其进行了理化性能测试,发现其具有优异的绝缘性能,能够达到小型变压器的绝缘水平,但尚不能在超高压变压器中使



用。2000年,美国的Cooper公司研制了一种新型植物绝缘油 Envirotemp FR3,其产量丰富、绿色环保、介电性能优异,目前被推行应用于多种绝缘设备中<sup>[31]</sup>。2011年,LI J等<sup>[32]</sup>将磁性纳米粒子  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入到植物绝缘油中,使其工频击穿电压提升了20%;2018年,该团队自主研发的国内首台110 kV山茶籽绝缘油变压器成功实现挂网运行<sup>[33]</sup>。研究人员借鉴纳米改性矿物绝缘油的经验,并将之应用于植物绝缘油中,取得了一定的成果。例如,2013年,研究人员使用粒径为15 nm的  $\text{TiO}_2$  改性菜籽基植物绝缘油<sup>[34]</sup>,使其交流击穿电压提升了30%;2019年,V P CHARALAMPAKOS等使用粒径为20 nm的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  改性FR3绝缘油<sup>[35]</sup>,发现其交流击穿电压提升了20.6%;2019年,何思靖<sup>[36]</sup>使用粒径为50 nm的h-BN改性FR3绝缘油,发现其介电常数增大了2.35%、工频击穿电压提升了31.8%。

因此,将纳米改性技术应用于植物绝缘油中是提升其性能的有益尝试。下文将着重分析纳米改性技术对植物绝缘油电气性能的提升效果,同时探索纳米改性植物绝缘油的微观机理,为未来纳米植物绝缘油的研究发展提供参考。

## 2 纳米改性植物绝缘油的电气性能

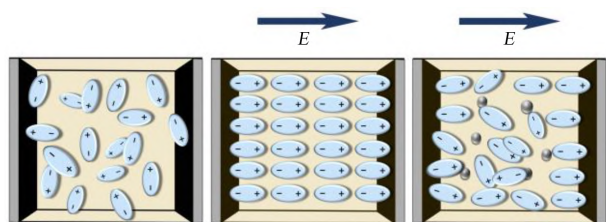
电气特性是绝缘油作为液体绝缘材料最为重要的性能之一。当绝缘油中含有水分、杂质等时,根据“小桥效应”,水分、杂质等在外电场作用下会排列形成小桥,贯穿电极发生击穿<sup>[37]</sup>。由于纳米粒子具有独特的物理效应,其不同于一般的“杂质”,能在一定程度上提升绝缘油的电气强度<sup>[38]</sup>。在绝缘油中添加纳米粒子会不可避免地改变其各项性能。因此,系统性地分析纳米粒子对植物绝缘油的介电特性和击穿特性的影响有助于探究纳米粒子的作用机理,推进纳米改性天然酯的进一步应用。

### 2.1 介电特性

绝缘油的介电特性参数主要包括介质损耗因数、体积电阻率、相对介电常数等。低介质损耗因数可以减少交流电改变极性时引起的能量损失,从而减少热量的产生,降低绝缘油的运行温度,提升变压器的运行寿命。高体积电阻率则可以增强绝缘油的耐压水平,提高绝缘油的击穿电压。对于油纸复合绝缘系统而言,绝缘油与绝缘纸的相对介电常数需相近,这可以使油纸之间的电场更加均匀,减小电场的畸变率,从而降低局部击穿的概率。

LI J等<sup>[39]</sup>研究了油酸表面修饰纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对菜籽基植物绝缘油介电性能的影响,结果表明纳米改

性菜籽基植物绝缘油的导电性比基液小,体积电阻率比基液大。这不仅因为纳米粒子本身拥有一定的绝缘性能,还与菜籽基植物绝缘油的组成有关。区别于矿物绝缘油,甘油三酯链的空间不对称性使得菜籽基植物绝缘油总体呈极性,这些极性分子本质上是属于偶极子,当无外加电场时,偶极子因热运动排布杂乱;而当施加外部电场时,偶极子沿电场方向转动,呈有规律地排列。加入纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子后,分散在菜籽基植物绝缘油中的纳米粒子将削弱了偶极子的转向极化,降低了菜籽基植物绝缘油的导电性能(如图3所示),而高迁移率电子浓度下降,低迁移率的带电纳米粒子数目增多也导致了改性菜籽基植物绝缘油体积电阻率的上升。此外,分散在菜籽基植物绝缘油中的电中性纳米粒子在受到外部电场作用时发生极化,极化的作用使得菜籽基植物绝缘油的相对介电常数增大,如图4所示。纳米改性未改性菜籽基植物绝缘油介质损耗因数随频率的变化趋势如图5所示,当频率大于1 Hz时,二者的介质损耗因数差异非常小。当频率在1 Hz以下时,两者的介质损耗因数差异较大,且纳米改性菜籽基植物绝缘油的的介质损耗因数较小,特别是在频率为  $10^{-2}$  Hz时差异极大。在交流电场作用下,植物绝缘油的损耗机制主要有两种,即电导损耗和极化损耗<sup>[40]</sup>。由于植物绝缘油是弱极性液体介质,在低频时电导损耗占主导地位,故纳米改性菜籽基植物绝缘油的介质损耗因数小于基液的介质损耗因数。



(a)偶极子未加 (b)偶极子在外加 (c)偶极子与纳米粒子  
电场排布 电场下的排布 在外加电场下的排布

图3 纳米粒子对植物绝缘油中偶极子排布的影响

Fig.3 The effect of nanoparticles on dipole arrangement in vegetable insulating oil

K N KOUTRAS等<sup>[41]</sup>对比研究了  $\text{SiC}$  和  $\text{TiO}_2$  对植物绝缘油介电性能的影响。在低频时两种纳米改性植物绝缘油都具有较低的介电常数,这归功于界面极化与电极极化<sup>[42]</sup>的差异。同时所有绝缘油样品的介电常数均随着温度的提升而降低,温度效应与该频率范围内发生的极化有关。而添加纳米粒子之后绝缘油的介质损耗因数略微降低,但会随着

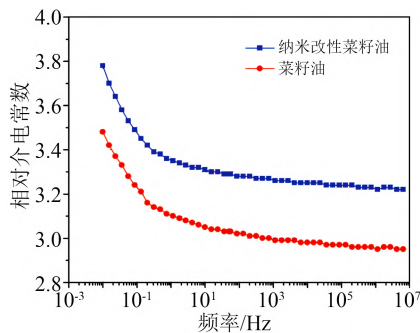


图4 绝缘油相对介电常数随频率的变化

Fig.4 Relative dielectric constant of insulating oil with frequency

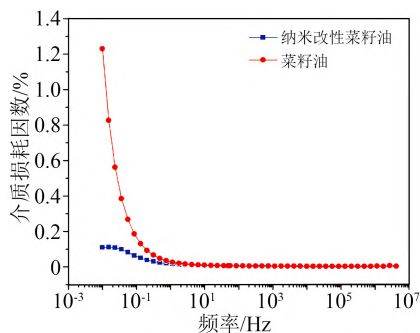


图5 绝缘油介质损耗因数随频率的变化

Fig.5 Dielectric loss factor of insulating oil with frequency

温度的升高而增大。DU B X等<sup>[43]</sup>研究了纳米BN和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对植物绝缘油介电性能的影响,加入这两种纳米粒子之后,植物绝缘油的相对介电常数有一定的提升,同时会随着温度的提升而减小;而掺杂纳米BN后植物绝缘油的介质损耗因数则有一定程度的下降,且随着纳米BN浓度的进一步提升,介质损耗因数进一步下降,如图6所示。

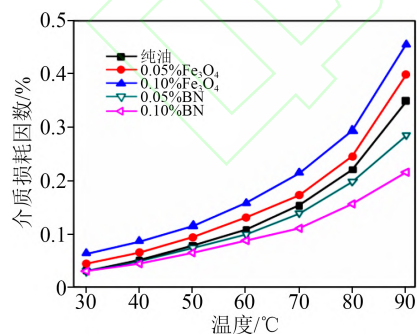


图6 不同绝缘油介质损耗因数随频率的变化

Fig.6 Dielectric loss factor of insulating oil at different temperatures

虽然大多数纳米粒子对植物绝缘油电气强度的提升效果较为明显,但是在介电常数、体积电阻率和介质损耗因数上的提升效果不理想。部分纳米粒子甚至会降低植物绝缘油的体积电阻率,增大介质损耗因数。因此,选择合适的纳米粒子,且采

用适当的制备工艺是改善天然酯绝缘油介电性能的关键。

## 2.2 击穿特性

纳米粒子可以改善变压器用植物绝缘油的击穿特性,但是改善效果与纳米粒子本身的性质有关<sup>[44]</sup>。由于纳米粒子与植物绝缘油之间的相容性差,其在绝缘油中难以稳定分散。为了提高纳米植物绝缘油的稳定性,常采用表面改性技术对纳米粒子处理以减小纳米粒子的团聚效应<sup>[45-46]</sup>,此时纳米绝缘油的性能会发生一定变化。因此,纳米粒子的种类、浓度、表面改性等都会影响纳米改性植物绝缘油的击穿特性。

### 2.2.1 不同种类纳米粒子对植物绝缘油击穿电压的影响

CONG H等<sup>[47]</sup>研究了纳米 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对植物绝缘油击穿电压的影响。相较于未改性植物绝缘油,3种纳米粒子均可提高植物绝缘油的击穿电压,如图7所示。当填充体积分数为0.005%时,3种纳米粒子的改性效果均达到最佳,改性效果从高到低依次为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 。

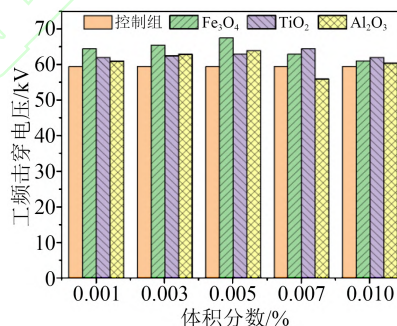


图7 不同纳米改性植物绝缘油的击穿电压

Fig.7 Breakdown voltage of different nano-modified vegetable insulating oils

YAO W等<sup>[48]</sup>对比研究了h-BN与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对植物绝缘油雷电冲击电压的影响,结果如图8所示。从图8可以看出,当间隙为15 mm时, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和h-BN纳米改性植物绝缘油的正极性雷电击穿电压分别提高了28%和26%。同样,负极性雷电击穿电压分别提高了6.8%和9.9%。根据表面颗粒捕捉模型,绝缘油中高迁移率的电子会被纳米粒子所捕获,产生低迁移率的带负电的纳米粒子<sup>[49]</sup>,以正极性雷电冲击电压为例,在正极性冲击电压作用下,针电极附近发生电离形成大量空间电荷,并形成电场 $E_q$ 与外加电场 $E_0$ 叠加作用,绝缘油中迁移率较高的电子流向正极被中和,而极化后的纳米粒子逐渐聚集在正极附近,削弱了 $E_q$ 对 $E_0$ 的畸变作用,从而提高了改



性植物绝缘油的击穿电压,如图9所示。

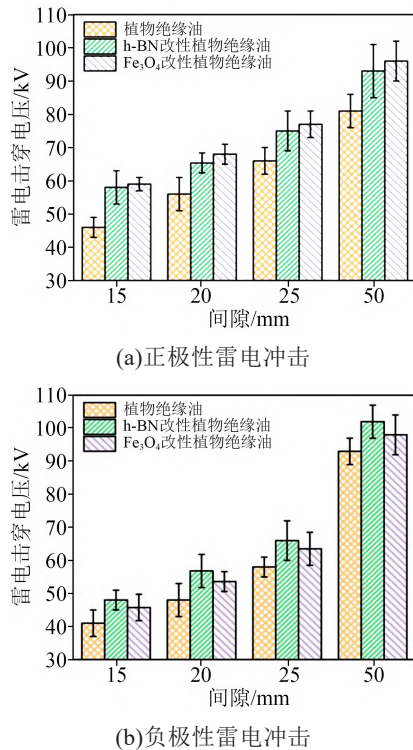


图8 不同气隙下植物绝缘油的雷电冲击电压

Fig.8 Lightning impulse voltage of vegetable insulating oil under different air gaps

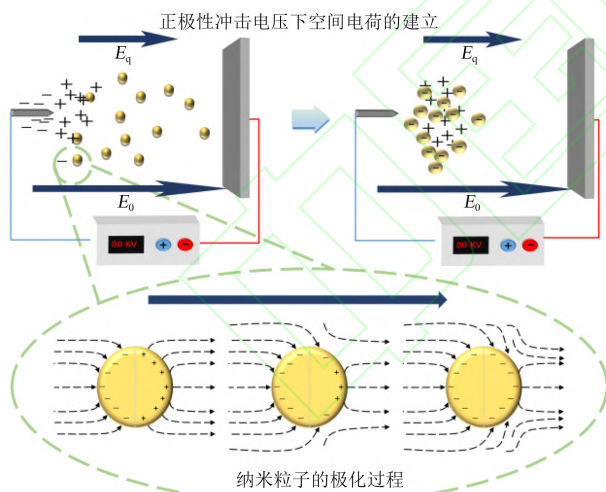


图9 纳米粒子提升绝缘油击穿性能机理示意图

Fig.9 Schematic diagram of the mechanism of nano-particles improving the breakdown performance of insulating oil

然而,区别于矿物绝缘油,因组成成分的差异,植物绝缘油的黏度较大,根据斯托克斯模型,带电的纳米粒子因在植物绝缘油中会受到更大的粘滞阻力<sup>[50]</sup>,这也可能会导致两者击穿性能的差异,更多的机理还需进一步的研究。在表面颗粒捕捉模型中,J GEORGE等<sup>[51]</sup>研究指出,若纳米粒子表面自由电荷的累计弛豫时间常数相对流注发展至击穿的

时间短,则纳米粒子的存在将会显著改变变压器油中的电动力学过程,因此弛豫时间常数较小的导电型纳米粒子相较于介电型纳米粒子能更快捕获介质中运动的电子,导电型纳米粒子对植物绝缘油击穿电压的提升效果应更为突出。但 A RAYMON等<sup>[52]</sup>对导体纳米粒子( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、半导体纳米粒子( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}$ )、磁性纳米粒子( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )对天然酯绝缘油的影响进行了探究后,发现这3类纳米粒子虽然均可提高植物绝缘油的击穿电压,但磁性纳米粒子对击穿电压的提升效果却并不突出,这说明颗粒表面模型仅从纳米颗粒的极化弛豫时间判定改性效果具有一定的局限性。

在此背景下,更多的学者将不同粒子的改性效果差异原因指向了陷阱理论。陷阱理论指出纳米颗粒提高了纳米改性绝缘油中浅陷阱密度<sup>[53-54]</sup>,纳米改性绝缘油的电流曲线峰值可达纯绝缘油的2.52倍,纳米粒子的加入不但增强了陷阱对电子的捕获能力,并且电子不断被陷阱捕获释放也减小了电子的运动速率,进而增强了电荷的消散速率。这一理论不单纯考虑各类纳米粒子自身的弛豫能力,而是将混合后的流体总体性质作为指标,将纳米粒子形态、自身属性与基液情况都纳入了考量,更能解释不同研究的结果差异,是目前更被认可的一套理论。周年荣等<sup>[55]</sup>在观察了纳米 $\text{TiO}_2$ 改性FR3植物油的流注形貌后,得出改性后的绝缘油流注通道更大、流注发展时间更长,分析认为 $\text{TiO}_2$ 颗粒吸附了附近电子,使得电子更易向四周扩散,进而形成分支向四周而非板电极方向扩散。与矿物绝缘油不同的是,植物绝缘油中的酯基较烷基具有更高的电负性,对电子的吸引能力更强,这可能会影响电子被纳米粒子捕获的速率,一定程度上阻碍了流注在四周方向的发展。

总体而言,纳米粒子可以提升植物绝缘油的绝缘性能,抑制绝缘油中流注的发展,从而提高植物绝缘油的电气强度。除此之外,考虑到植物绝缘油老化进程中相比矿物绝缘油会产生更多的水分,而纳米粒子可以有效吸附水分子,降低水分对绝缘油击穿电压的影响,这也是纳米粒子对植物绝缘油与矿物绝缘油击穿性能影响不同的另一方面。

### 2.2.2 不同纳米粒子浓度对植物绝缘油击穿电压的影响

纳米粒子的浓度对植物绝缘油的性能和稳定性影响较大。根据 P KOPČANSKÝ等<sup>[56]</sup>的研究结果,随着绝缘油中纳米粒子浓度的提升,纳米粒子之间的碰撞概率也会增大,由于布朗运动,纳米粒

子可能在两个电极之间形成“小桥”并导致击穿<sup>[54]</sup>。因此有必要研究纳米添加浓度对天然酯击穿特性的影响。

李诺东<sup>[57]</sup>探究了不同浓度富勒烯(C<sub>60</sub>)对绝缘油击穿特性的影响,结果如表1所示。由表1可以看出,两种绝缘油的工频击穿电压均随着C<sub>60</sub>纳米粒子浓度的提高呈现出先上升后下降的趋势。对于植物绝缘油,其工频击穿电压在C<sub>60</sub>纳米粒子浓度为100 mg/L时达到最大值,与空白纯油样相比提高了8.6%;当C<sub>60</sub>纳米粒子浓度进一步提高到300 mg/L时,工频击穿电压下降11.3%。韩建玮<sup>[58]</sup>测试了纳米粒子添加量为0.6%和1%的纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>改性植物绝缘油的击穿电压,结果显示两者的击穿电压相比纯油样分别仅提升2 kV和5 kV。

表1 富勒烯(C<sub>60</sub>)浓度对工频击穿电压的影响  
Tab.1 Effect of fullerene (C<sub>60</sub>) concentration on power frequency breakdown voltage

C <sub>60</sub> 浓度 (mg/L)	平均击穿电压/kV		增幅/%	
	植物绝缘油	矿物绝缘油	植物绝缘油	矿物绝缘油
0	62.8	45.7	—	—
50	65.1	45.2	3.7	-1.1
100	68.2	51.2	8.6	12.0
150	64.1	53.5	2.1	17.1
200	58.8	55.6	-6.4	21.7
250	58.4	51.7	-7.0	13.1
300	55.7	48.8	-11.3	6.8

S O OPARANTI 等<sup>[59]</sup>测试了不同浓度下纳米TiO<sub>2</sub>和纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性植物绝缘油的击穿电压,当填料质量分数为0.6%时,纳米改性植物绝缘油的击穿电压达到最大。K N KOUTRAS 等<sup>[60-61]</sup>测试了质量分数为0.004%~0.016%的纳米TiO<sub>2</sub>改性植物绝缘油和纳米SiC改性植物绝缘油的击穿电压,其中室温下在SiC质量分数为0.004%时,改性植物绝缘油的击穿电压比纯油样高37.3%,在TiO<sub>2</sub>质量分数为0.008%时,改性植物绝缘油的击穿电压最高提升了16.5%。他们还测试了纳米TiO<sub>2</sub>质量分数为0.005%、0.01%、0.02%、0.04%时改性植物绝缘油的击穿电压,结果表明纳米TiO<sub>2</sub>的相对最佳浓度为0.02%,此时击穿电压提高22.4%。此外,ZHONG Y 等<sup>[62]</sup>研究表明在纳米TiO<sub>2</sub>体积分数为0.006 25%时,所得改性植物绝缘油的平均击穿电压最高提升31%。

一定浓度的纳米粒子可以增加植物绝缘油中的浅陷阱密度,浅陷阱中电子反复的捕获和释放使流注的发展延迟<sup>[39,63-64]</sup>。电子的捕获和释放过程会

降低载流子的迁移率,导致植物绝缘油的空间电荷重组,从而限制了空间电荷密度。当纳米粒子浓度过低时,由于陷阱的密度较低,对植物绝缘油的击穿性能提升效果不明显。而当纳米粒子的浓度过高时,粒子间会出现团聚效应,进而形成杂质“小桥”使绝缘油的击穿电压降低。

2.2.3 表面改性对植物绝缘油击穿特性的影响

纳米粒子与绝缘油的相容性较差,直接将纳米粒子添加到绝缘油中难以稳定地分散。而表面改性可有效提高绝缘油与纳米粒子的相容性,是解决纳米粒子团聚问题和提升纳米改性绝缘油整体性能的有效方法<sup>[65]</sup>。

在绝缘油中,表面活性剂与纳米粒子能否形成足够的化学结合是衡量改性成功与否的关键,不同表面改性方法产生的改性效果亦存在差异。杜斌<sup>[66]</sup>基于油酸表面活性剂与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子,对常见的3种接枝方法进行了实验对比,发现采用高温分解法形成的油酸表面活性剂与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子间的化学结合数目更多,而采用溶剂热法与共沉淀法进行接枝后油酸表面活性剂与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子间多是通过物理吸附,易在高温、机械振动等外界作用影响下发生解离脱落。通过红外光谱分析发现,虽然3种方法均能形成化学结合,但化学结合的比例仍然较低。此外,他还探究了表面活性剂对纳米改性绝缘油击穿强度的影响,结果表明经表面活性剂接枝后纳米粒子产生较大的电子陷阱,粒子捕获的自由电子难以“脱陷”,油中离子迁移率减小,导致纳米改性绝缘油的击穿性能降低,如图10所示。

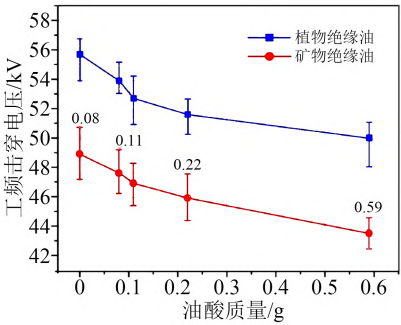


图10 表面活性剂加入量与绝缘油击穿电压的关系  
Fig.10 The relationship between the amount of surfactant and the breakdown voltage of insulating oil

胡婷<sup>[67]</sup>采用六甲基二硅胺烷(HMDS)改性SiO<sub>2</sub>,发现改性SiO<sub>2</sub>/绝缘油的击穿电压比未改性SiO<sub>2</sub>/绝缘油提升了8.8 kV,这是由于SiO<sub>2</sub>无机纳米粒子在接枝HMDS后在绝缘油中的分散稳定性得以提高,纳米粒子的团聚现象得到缓解,减少了“小



桥”现象的发生,提升了绝缘油的击穿电压<sup>[68]</sup>。A BASHIR 等<sup>[69]</sup>的研究还发现,表面修饰不但可以提升纳米粒子在油中的分散性,还能增强粒子的界面效应,进一步增强绝缘油的击穿电压。贾斌中等<sup>[70]</sup>对比了不同表面修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子对绝缘油冲击性能的影响,发现相同时间下,表面修饰后的纳米绝缘油流注通道相较纯油明显更密更短,同时不同种类修饰剂改性后的绝缘油浅陷阱密度也有差异。这说明表面修饰剂不但对粒子的分散有影响,选择合适的种类进行修饰对提升绝缘油浅陷阱密度也有帮助。邱秦攀<sup>[71]</sup>则采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 修饰 h-BN 改性棕榈绝缘油,提升了纳米粒子的分散稳定性,改性棕榈绝缘油的击穿电压达到 73.3 kV,相较于纯棕榈油提升了 19.6%,如图 11 所示。此外,邱秦攀通过红外光谱分析研究发现,表面修饰剂 APTES 通过取代纳米粒子表面的羟基进行化学结合(如图 12 所示),而 APTES 中的氨基会与电负性较强的原子(如植物绝缘油老化产生的甲酸、水分子上的氧原子等)形成氢键,增强纳米粒子对甲酸或水的吸附能,延缓油的老化。考虑到植物绝缘油相较矿物绝缘油具有更多的极性分子,表面改性剂与油形成氢键的概率与数目是值得研究的。

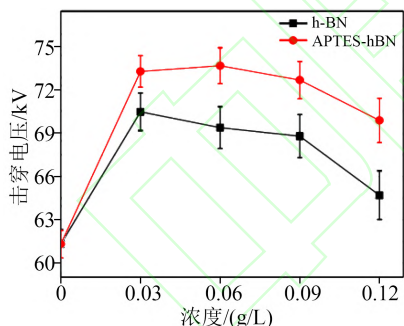


图 11 不同 h-BN 改性绝缘油的击穿电压

Fig.11 Breakdown voltage of different h-BN modified insulating oils

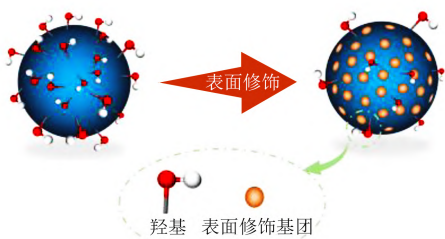


图 12 表面改性剂与纳米粒子的化学结合

Fig.12 Chemical bonding of surface modifier with nanoparticles

不同表面改性剂对绝缘油击穿电压的提升效果不同,表面改性纳米粒子能够形成电子陷阱,一定程度上限制了绝缘油中流注的发展,同时能吸附绝缘油中的小分子极性杂质(水、甲酸),从而提升绝缘油的电气强度。目前,利用表面修饰技术增强纳米粒子与绝缘油的相容性是较为常见的技术,但在纳米流体的研究中,表面改性剂种类的选择一般是通用的,并未根据植物绝缘油本身特殊的组成成分针对性地选择更合适、改性效果更佳表面改性剂。后续的研究可以聚焦于植物绝缘油新型表面改性剂的开发,进一步提升纳米粒子在植物绝缘油中的分散性。

### 3 结束语

本文总结了近年来国内外学者在纳米改性植物绝缘油的制备及其电气性能改进方面的研究现状。绝缘油的发展可以在进一步提升变压器性能的同时延长服役寿命、减少故障率。

纳米技术有望使植物绝缘油取代传统的矿物绝缘油成为新一代绝缘介质。但纳米改性植物油作为变压器绝缘油的研究工作仍具有挑战性。一方面纳米粒子对植物绝缘油的作用机理有待进一步深入研究,如提升植物绝缘油电气性能和导热性能的机理;另一方面纳米粒子与绝缘油的相容性有待提高,特别是在电、磁、热等多物理场耦合作用下纳米改性植物绝缘油能否保持长期稳定,避免纳米粒子发生团聚。选择适当的纳米粒子种类、粒径、改性浓度、合成方法是确保纳米改性植物绝缘油性能提升的关键,而目前仍缺乏相关的标准用于指导纳米改性植物绝缘油的制备。因此,未来需要针对纳米改性植物绝缘油的相关问题进行更系统更全面的研究,同时建立具体标准指导绝缘油的生产与制备流程,使纳米改性植物绝缘油早日成为经济效益高、稳定性好、对环境无污染的商业绝缘油。

### 参考文献:

- [1] 韦玮,李鑫,徐晓刚,等. 基于 Fluent 的植物绝缘油配电变压器温度场有限元仿真分析[J]. 广东电力,2016,29(10):121-126.
- [2] 覃煜,敖昌民,谢剑翔,等. 110~500kV 主变压器油温表运行缺陷的检测与维护策略[J]. 广东电力,2017,30(01):79-82,92.
- [3] 赵跃,冷威,林琴,等. 基于三维荧光的变压器绝缘油绝缘状态监测技术研究[J]. 绝缘材料,2022,55(12):87-91.
- [4] 张亚杰,杜振斌,刘新颜,等. 天然酯绝缘油在变压器中的应用研究与探讨[J]. 绝缘材料,2023,56(5):69-75.
- [5] HENGLEIN A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles[J]. Chemical reviews,1989,89(8):1861-1873.



- [6] BEGLEY M R, GIANOLA D S, RAY T R. Bridging functional nanocomposites to robust macroscale devices[J]. *Science*, 2019, 364(6447):eaav4299.
- [7] 王致诚. 纳米材料——21 世纪最有前途的新材料[J]. *世界产品与技术*, 1996(2):18-19.
- [8] 陈梦君, 杨万泰, 尹梅贞. 纳米粒子的分类合成及其在生物领域的应用[J]. *化学进展*, 2012, 24(12):2403-2414.
- [9] STERNITZKE M, DERBY B, BROOK R J. Alumina/silicon carbide nanocomposites by hybrid polymer/powder processing: microstructures and mechanical properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(1):41-48.
- [10] KHAN S, HOSSAIN M K. Classification and properties of nanoparticles[M]//*Nanoparticle-based polymer composites*. Duxford: Woodhead Publishing, 2022:15-54.
- [11] SANTOS P J, GABRYS P A, ZORNBERG L Z, et al. Macroscopic materials assembled from nanoparticle superlattices[J]. *Nature*, 2021, 591(7851):586-591.
- [12] KUBO R. Electronic properties of metallic fine particles. I[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1962, 17(6):975-986.
- [13] QIN J, PENG X, QIU Q, et al. A new type of nano APTES-hBN modified palm oil as natural ester insulating oil with upgraded thermal aging characteristics[J]. *Renewable Energy*, 2022, 200: 743-750.
- [14] KOH I, WANG X, VARUGHESE B, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles for biorecognition: evaluation of surface coverage and activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(4):1553-1558.
- [15] CHI L, WANG X, CHEN H, et al. Ultrasensitive photoelectrochemical biosensing platform based target-triggered biocatalytic precipitation reactions on a flower-like  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{S}$  super-structured photoanode[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(48): 10018-10026.
- [16] KIM P, DOSS N M, TILLOTSON J P, et al. High energy density nanocomposites based on surface-modified  $\text{BaTiO}_3$  and a ferroelectric polymer[J]. *ACS nano*, 2009, 3(9):2581-2592.
- [17] DALEBROUX Z D, MILLER S I. Salmonellae PhoPQ regulation of the outer membrane to resist innate immunity[J]. *Current opinion in microbiology*, 2014, 17:106-113.
- [18] WELLMANN J, BRINKMANN J P, WANKMILLER B, et al. Effective solid electrolyte interphase formation on lithium metal anodes by mechanochemical modification[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(29):34227-34237.
- [19] AHUJA A S. Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions. I. Experiments and results[J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(8):3408-3416.
- [20] CHOI S U S, EASTMAN J A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles[R]. San Francisco: ASME, 1995.
- [21] SEGAL V, HJORTSBERG A, RABINOVICH A, et al. AC (60 Hz) and impulse breakdown strength of a colloidal fluid based on transformer oil and magnetite nanoparticles[C]//*Conference Record of the 1998 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*. Arlington, USA:IEEE, 1998.
- [22] KOPČANSKÝ P, TOMČO L, MARTON K, et al. The DC dielectric breakdown strength of magnetic fluids based on transformer oil[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2005, 289:415-418.
- [23] SARTORATTO P P C, NETO A V S, LIMA E C D, et al. Preparation and electrical properties of oil-based magnetic fluids[J]. *Journal of applied physics*, 2005, 97(10):10Q917.
- [24] CHIESA M, DAS S K. Experimental investigation of the dielectric and cooling performance of colloidal suspensions in insulating media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 335(1-3):88-97.
- [25] DU Y, LÜ Y, LI C, et al. Effect of electron shallow trap on breakdown performance of transformer oil-based nanofluids[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(10):104104.
- [26] 马智超. 绝缘油基纳米流体性能的实验研究与热导建模[D]. 武汉: 湖北大学, 2012.
- [27] 缪金, 董明, 任明, 等.  $\text{ZnO}$  纳米改性变压器油的相对介电常数模型[J]. *西安交通大学学报*, 2013, 47(8):121-126.
- [28] 蔡胜伟, 李华强, 黄芝强, 等. 天然酯绝缘油变压器技术发展及应用概况[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(11):9-16.
- [29] OOMMEN T V, CLAIBORNE C C. Electrical transformers containing electrical insulation fluids comprising high oleic acid oil compositions: US5949017[P]. 1999-09-07.
- [30] OOMMEN T V, CLAIBORNE C C, WALSH E J, et al. A new vegetable oil based transformer fluid: Development and verification[C]//*2000 annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena*. Victoria, Canada: IEEE, 2000.
- [31] WANG Y, WANG R, PAN K, et al. Detailed procedures of retrofitting transformers with FR3 natural ester and residual mineral oil content testing[J]. *IET Generation, Transmission & Distribution*, 2022, 16(10):1901-1913.
- [32] LI J, LIAO R, YANG L. Investigation of natural ester based liquid dielectrics and nanofluids[C]//*2012 International Conference on High Voltage Engineering and Application*. Shanghai, China: IEEE, 2012:16-21.
- [33] 李剑, 李勇, 廖瑞金, 等. 山茶籽绝缘油的电气及抗氧化性能研究[J]. *电工技术学报*, 2007, 22(12):1-6.
- [34] DU Y, LI C, LÜ Y. Effect of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on charge transportation in mineral oil and natural ester based nanofluid[J]. *High Voltage Engineering*, 2013, 39:1941-1946.
- [35] CHARALAMPAKOS V P, PEPPAS G D, PYRGIOTI E C, et al. Dielectric insulation characteristics of natural ester fluid modified by colloidal iron oxide ions and silica nanoparticles[J]. *Energies*, 2019, 12(17):3259.
- [36] 何思靖. 氮化硼/纳米纤维素改性植物绝缘油的制备及电气性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- [37] 张静文. APTES/ $\text{SiO}_2$  纳米颗粒改性矿物绝缘油的电气及热稳定性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2021.
- [38] 郭彬彬. 基于分子模拟的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性植物绝缘油特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [39] LI J, ZHANG Z, ZOU P, et al. Preparation of a vegetable oil-based nanofluid and investigation of its breakdown and dielectric properties[J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2012, 28(5):43-50.

- [40] RICHERT R, AGAPOV A, et al. Appearance of a Debye process at the conductivity relaxation frequency of a viscous liquid[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(10): 14273.
- [41] KOUTRAS K N, ANTONELLOU A E, NAXAKIS I A, et al. In-situ high temperature study of the long-term stability and dielectric properties of nanofluids based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiC}$  dispersions in natural ester oil at various concentrations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 359: 119284.
- [42] GU S, HSIEH C T, LIN W C, et al. Thermal transport on composite thin films using graphene nanodots and polymeric binder [J]. *Thin Solid Films*, 2019, 693: 137704.
- [43] DU B X, LI X L, LI J. Thermal conductivity and dielectric characteristics of transformer oil filled with BN and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(5): 2530-2536.
- [44] SUHAIMI S N, RAHMAN A R A, DIN M F M, et al. A review on oil-based nanofluid as next-generation insulation for transformer application[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 2020(3): 1-17.
- [45] HWANG Y, LEE J K, LEE J K, et al. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids[J]. *Powder Technology*, 2008, 186(2): 145-153.
- [46] HWANG Y, LEE J K, LEE C H, et al. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 455(1): 70-74.
- [47] CONG H, SHAO H, DU Y, et al. Influence of nanoparticles on long-term thermal stability of vegetable insulating oil[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2022, 29(5): 1642-1650.
- [48] YAO W, WANG W, SUN P, et al. Effect of h-BN and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles on streamer propagation and dissipation in vegetable oil based nanofluids[J]. *AIP Advances*, 2019, 9(8): 085306-085306.
- [49] IBRAHIM M E, ABD-ELHADY A M, IZZULARAB M A. Effect of nanoparticles on transformer oil breakdown strength: Experiment and theory[J]. *IET Science, Measurement & Technology*, 2016, 10(8): 839-845.
- [50] 何潇, 周年荣, 郭新良, 等. 高温下微纳米粒子对植物绝缘油击穿电压的影响[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(11): 42-47.
- [51] GEORGE J, MARKUS Z, FRANCIS M, et al. Effects of nanoparticle charging on streamer development in transformer oil-based nanofluids[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 014310.
- [52] RAYMON A, SAKTHIBALAN S, CINTHAL C, et al. Enhancement and comparison of nano-ester insulating fluids[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(2): 892-900.
- [53] 杜岳凡, 吕玉珍, 李成榕, 等. 半导体纳米粒子改性变压器油的绝缘性能及机制研究[J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(10): 177-182.
- [54] DU YUEFAN, YUZHENLÜ, LI CHENGRONG, et al. Effect of electron shallow trap on breakdown performance of transformer oil-based nanofluids[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(10): 104104.
- [55] 周年荣, 何潇, 郭新良, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米改性植物绝缘油的流注发展特性研究[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(4): 71-76.
- [56] KOPČANSKÝ P, TOMČO L, MARTON K, et al. The DC dielectric breakdown strength of magnetic fluids based on transformer oil[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2005, 289: 415-418.
- [57] 李诺东. 富勒烯纳米改性植物绝缘油制备方法及其介电与热稳定性能[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [58] 韩建玮. 植物绝缘油的精炼改性及介电响应研究[D]. 宜昌: 三峡大学, 2021.
- [59] OPARANTI S O, KHALEED A A, ABDELMALIK A A. Nanofluid from palm kernel oil for high voltage insulation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 259: 123961.
- [60] KOUTRAS K N, ANTONELLOU A E, NAXAKIS I A, et al. In-situ high temperature study of the long-term stability and dielectric properties of nanofluids based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiC}$  dispersions in natural ester oil at various concentrations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 359: 119284.
- [61] KOUTRAS K N, NAXAKIS I A, ANTONELLOU A E, et al. Dielectric strength and stability of natural ester oil based  $\text{TiO}_2$  nanofluids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 316: 113901.
- [62] ZHONG Y, LÜ Y, LI C, et al. Insulating properties and charge characteristics of natural ester fluid modified by  $\text{TiO}_2$  semiconductive nanoparticles[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2013, 20(1): 135-140.
- [63] HWANG J G, ZAHN M, O'SULLIVAN F M, et al. Effects of nanoparticle charging on streamer development in transformer oil-based nanofluids[J]. *Journal of applied physics*, 2010, 107(1): 416-622.
- [64] ATIYA E G, MANSOUR D E A, KHATTAB R M, et al. Dispersion behavior and breakdown strength of transformer oil filled with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(5): 2463-2472.
- [65] ZHANG X, MA Y, ZHAO C, et al. High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and  $\text{BaTiO}_3$  nanofibers modified with perfluoroalkylsilane[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 531-538.
- [66] 杜斌. 单分散四氧化三铁纳米植物绝缘油制备方法及其介电与导热性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [67] 胡婷, 柳欢欢, 周竹君, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面改性对其在绝缘油中分散稳定性的影响[J]. *绝缘材料*, 2017, 50(5): 26-29.
- [68] LI Y, ZHANG W, ZHAO J, et al. A route of alkylated carbon black with hydrophobicity, high dispersibility and efficient thermal conductivity[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538(5): 147858.
- [69] BASHIR A, MAQBOOL M, LÜ R, et al. Surface modified boron nitride towards enhanced thermal and mechanical performance of thermoplastic polyurethane composite[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 218: 108871.
- [70] 贾斌中, 杨夏渊, 李羿龙, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米粒子表面修饰对变压器油冲击击穿性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(3): 23-28.
- [71] 邱秦攀. 表面修饰六方氮化硼改性植物绝缘油的制备与热老化特性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2022.

收稿日期: 2023-10-09; 修回日期: 2024-01-30。

作者简介: 唐超(1981-), 男(汉族), 四川自贡人, 教授, 主要从事绝缘材料的研究。