



Modification Effect of TiO₂ Hollow Nanoparticles on Insulating Properties of Transformer Oil

Guangshuai Sun¹, Jiawei Liu¹, Binzhong Jia¹, Baixin Liu², Yuzhen Lv^{1,*}

¹School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing, China

²School of Electrical and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin, China

Email address:

272251172@qq.com (Guangshuai Sun), zxc674635294@qq.com (Jiawei Liu), 1181309699@qq.com (Binzhong Jia), shalnark180@163.com (Baixin Liu), yzlv@ncepu.edu.cn (Yuzhen Lv)

*Corresponding author

To cite this article:

Guangshuai Sun, Jiawei Liu, Binzhong Jia, Baixin Liu, Yuzhen Lv. Modification Effect of TiO₂ Hollow Nanoparticles on Insulating Properties of Transformer Oil. *Science Discovery*. Vol. 9, No. 6, 2021, pp. 375-378. doi: 10.11648/j.sd.20210906.27

Received: October 28, 2021; Accepted: November 23, 2021; Published: November 24, 2021

Abstract: With the promoting of transmission voltage level and the continuous fluctuation of operating conditions by connecting renewable energy into the power system, more stringent requirements have been placed on the operation reliability of transformers and other large electrical equipment. Transformer oil, as the main liquid insulating medium in large power equipment, the modification of its insulating performance has always been research focus in dielectric field. Studies have proved that TiO₂ nanomaterials can not only enhance the AC and positive impulse breakdown voltage of transformer oil, but also significantly improve the aging resistance of transformer oil. However, the DC breakdown voltage of transformer oil has not been greatly increased yet, and sometime even weakened. In this paper, TiO₂ hollow nanoparticles were prepared by hard template method to modify transformer oil. AC and DC breakdown voltage and dielectric permittivity of transformer oil before and after modification were measured and analyzed. The results show that the AC breakdown voltage of the transformer oil can be increased by 32.5%. DC breakdown voltage was increased first and then reduced with the increasing of nanoparticle concentration, while no obvious improvement was observed. Based on breakdown mechanism and permittivity of transformer oil, we think the hollow structure of the nanoparticles can significantly enlarge the interface between particle and oil, which greatly promotes the capturing capability to fast electrons and inhibit their migration in the oil, so the AC breakdown voltage are significantly increased. Under DC stress, nanoparticles can capture electrons and meanwhile migrate along fixed direction, which increased electrical conductivity of oil and resulted in lowering of DC breakdown voltage with the increase of nanoparticle concentration.

Keywords: TiO₂, Hollow Structure, Transformer Oil, Breakdown Voltage

二氧化钛空心纳米粒子对变压器油绝缘性能的改性研究

孙广帅¹, 刘佳威¹, 贾斌中¹, 刘柏欣², 吕玉珍^{1,*}

¹华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京, 中国

²天津大学电气自动化与信息工程学院, 天津, 中国

邮箱

272251172@qq.com (孙广帅), zxc674635294@qq.com (刘佳威), 1181309699@qq.com (贾斌中), shalnark180@163.com (刘柏欣), yzlv@ncepu.edu.cn (吕玉珍)

摘要: 随着输电电压等级的不断提升和新能源接入电力系统引起的运行工况持续波动, 对变压器等大型输电设备的运行可靠性提出了更为苛刻的要求。变压器油作为大型电力设备的主要液体绝缘介质, 其绝缘性能的改性一直是电介质领域的研究热点。国内外的研究已证实TiO₂纳米材料不仅可以提高变压器油的交流、正冲击击穿电压, 而且可以显著

提高变压器油的耐老化特性。但是,对变压器油直流击穿强度无明显改性作用,甚至会有所削弱。本文采用硬模板法制备 TiO_2 空心纳米粒子,研究粒子晶型和空心结构对变压器油交、直流击穿强度的影响作用,并测试分析了变压器油改性前后的介电常数。结果发现: TiO_2 空心纳米粒子可将变压器油的交流击穿强度提高32.5%,直流击穿强度随着改性粒子浓度的增加出现了先增大后减小的趋势,但无明显改善。基于变压器油的击穿机理和纳米粒子的介电特性,我们认为这是由于粒子的空心结构显著增加了粒子与油的两相界面,有利于捕获电子,抑制油中电子的迁移,因此显著提高了变压器油的交流击穿强度。在直流场下,粒子捕获电荷的同时会在电场作用下沿固定方向迁移,增大了油中电导,因此随着浓度的增加直流击穿强度出现下降。

关键词: TiO_2 , 空心结构, 变压器油, 击穿电压

1. 引言

变压器是电力系统中重要的组成部分,随着特高压电网的投入使用和电力新能源的发展,对变压器的绝缘性能提出了更高的要求[1,2]。变压器油作为变压器的重要组成部分,直接影响变压器的运行情况,其绝缘性能的改性一直是电介质领域的研究热点。

近年来,纳米材料改性技术为变压器油绝缘性能的改善提供了途径,纳米材料改性变压器油(简称:纳米油)的绝缘性能已得到了显著改善[3]。国内外研究发现, TiO_2 等纳米粒子不仅可以提高变压器油的工频击穿电压和冲击击穿强度,还可以显著提高变压器油的耐热老化性能[4-8]。 TiO_2 纳米油中流注发展过程的研究发现,不仅纳米粒子的表面特性是影响流注发展的主要因素,纳米粒子的形貌同样起到了关键的作用[9]。纳米粒子的表面结构和形貌不仅影响粒子与油界面的陷阱特性,而且与电场作用下粒子的表面极化特性有关。这些都是影响油中载流子传输特性和电场分布的关键因素[10,11]。纳米材料对变压器油的直流绝缘性能的改性研究相对较少,在柱板电极下, TiO_2 纳米粒子的加入导致矿物变压器油的击穿电压下降近10%[12],其他纳米粒子对植物绝缘油直流击穿电压的改性结果也表明改性效果不佳,部分改性后的绝缘油直流击穿强度下降达35%[13]。所以针对纳米粒子对变压器油直流性能方面还需要进一步的研究。

为此,本文从纳米粒子的形貌和晶体结构角度出发,通过构造具有空心结构和无定形晶型的 TiO_2 纳米粒子,研究在交直流电场作用下对变压器油击穿电压,尤其是直流击穿强度的影响作用,为探索变压器油直流击穿性能的纳米改性方法提供借鉴和依据。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

无水乙醇,钛酸四丁酯、氨水、正硅酸乙酯、羟丙基纤维素、油酸等分析纯试剂购于北京化工厂和麦克林;去离子水为实验室自制。

2.2. 空心纳米粒子的合成

首先将适量正硅酸乙酯与去离子水、无水乙醇以及氨水混合,利用磁力搅拌器在室温环境400rpm下搅拌4h后制得 SiO_2 模板,并将其分散在5ml无水乙醇中备用。

溶液A:取适量羟丙基纤维素加入无水乙醇与去离子水的混合溶液,分散均匀后搅拌加入 SiO_2 悬浮液。溶液B:钛酸四丁酯加与无水乙醇以2:9的比例混合。将溶液A缓慢注射溶液B中,在85℃下搅拌反应100min,静置后离心乙醇洗涤,分离得到 $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ 复合球。用1mol/L的氢氧化钠与复合球混合,刻蚀去除 SiO_2 内核,离心乙醇洗涤后即得到空心粒子。

2.3. 纳米油的制备

所用变压器油为克拉玛依K125X矿物油,利用孔径为50nm的滤纸对变压器油进行3次过滤,过滤之后的变压器油满足CIGRE标准,作为实验中所用基液(简称纯油)。用油酸作为表面修饰剂,得到具有油酸修饰的 TiO_2 纳米粒子。利用超声、搅拌的方法将纳米粒子分散到纯油中,制得浓度为0.004g/L、0.02g/L、0.1g/L和0.6g/L的纳米油,将纳米油放入真空干燥箱中真空加热48小时,冷却至室温后进行测试。

2.4. 测试方法

TEM测试采用FEI Tecnai G2 F30,分辨率为0.2nm;XRD采用荷兰PANalytical的X-Pert3 Powder;交流击穿实验采用保定建通电气制造有限公司的6801全自动油节电强度测试仪,采用黄铜球-球电极,电极间距为2.5mm,升压速度为2KV/s;直流击穿采用BGG120作为直流源,腔体电极结构采用板-板铜电极,上下电极直径为25mm,倒角为3mm,电极间距为1mm。油样介电常数测试采用MEG-GER IDAX300 绝缘诊断分析仪获得,所测频率范围为 $10^{-1} \sim 10^6 \text{Hz}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构分析

首先对所制得粉体的晶体结构进行分析,XRD测试结果如图1所示。在所测试的范围内基本无明显衍射峰,在30°左右衍射强度略有增强,这表明所得产物中含有极少量的晶体,以无定形结构二氧化钛为主。

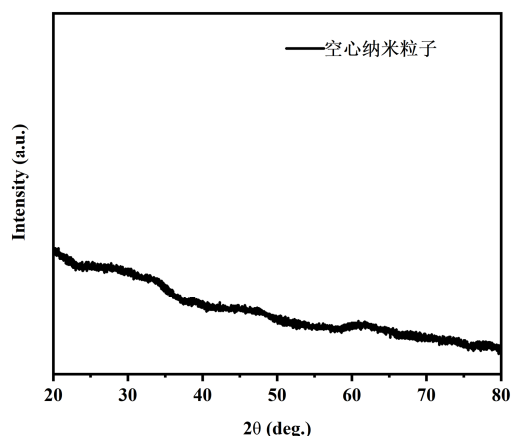


图1 所得产物的XRD结果。

3.2. 形貌分析

利用透射电子显微镜 (TEM) 对所制备的粉体形貌进行测试, 结果如图2所示。

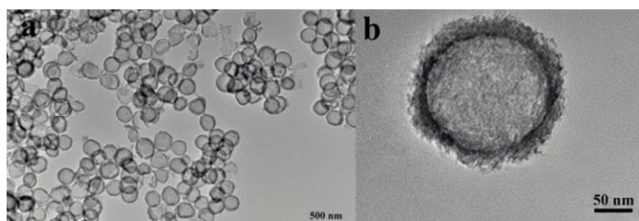


图2 所得粉体的TEM结果。

由图2可以看到, 所制备的TiO₂纳米粒子呈球状, 具有明显的空心结构, 空心纳米球颗粒大小均匀, 分散性良好。计算发现空心纳米颗粒的平均粒径为220nm, 壁厚为22nm。

3.3. 击穿强度分析

研究表明, 水分含量是影响击穿电压的重要因素之一, 为了避免水分对击穿测试的影响, 测试之前用大庆日上微水仪测量油中的含水量, 确保油样水分均低于10ppm后进行测试。分别测试纯油和不同浓度的纳米变压器油交、直流击穿电压, 每组试样测试10次, 取平均值为其最终交直、流击穿电压, 测试结果如表1所示。

表1 纳米油交、直流击穿电压。

浓度 (g/L)	击穿电压	
	交流 (kV)	直流 (kV)
0	66.1	30.4
0.004	86.8	24.5
0.02	87.6	25.2
0.1	76.5	29.2
0.6	74.4	21.7

由表1可以看到, 空心纳米粒子对变压器油的交流击穿电压提升明显, 随着纳米粒子添加量的增多, 击穿电压呈现先上升后下降的趋势, 在0.02g/L时改性效果最优, 击穿电压增大到87.6kV, 达到纯油的1.32倍。

在直流电场作用下, 纳米油的击穿电压也呈现先增后减的趋势, 当粒子浓度增大到0.1g/L时, 击穿电压增至最大值, 接近纯油的击穿电压。但是, 继续增大浓度至0.6g/L时, 直流击穿电压显著下降。空心TiO₂粒子对变压器油直流击穿电压的改性作用与已报道[12,13]的结果相比, 改性作用已明显改善, 但仍需进一步优化。

3.4. 介电常数分析

采用MEGGER IDAX 300绝缘诊断分析仪来获得油样的介电谱, 测试电压为交流140V, 测试频率为10⁻¹~10⁶Hz, 采用板-板电极, 直径为38mm, 电极间隙为1mm, 测试结果如图3所示。

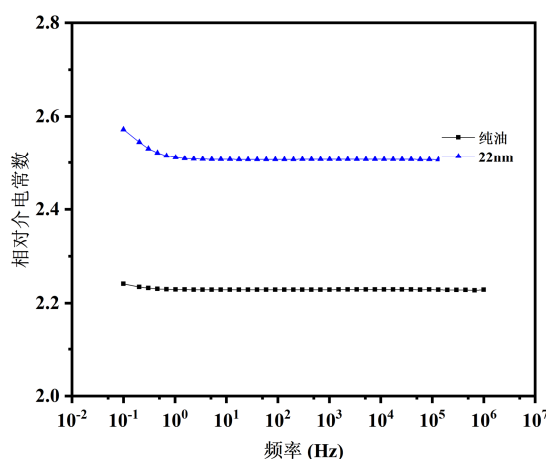


图3 纯变压器油和纳米变压器油的介电谱。

从图中可以看出, 纳米变压器油的介电常数在任何频率下都高于纯油, 在10⁻¹Hz下, 空心纳米粒子改性的变压器油介电常数为2.57, 纯油介电常数为2.25。随着频率的增加, 油样介电常数保持稳定, 空心纳米粒子改性变压器油的介电常数保持在2.5, 纯油的介电常数维持在2.23。这主要是由于纳米粒子自身极化的原因, TiO₂晶体结构呈无定形, 与锐钛矿和金红石晶型相比, 粉体的极性已大大降低, 但极性仍高于变压器油。此外, 粒子表面含有羟基基团, 在外加电场的情况下会产生转向极化, 因此, 纳米变压器油的介电常数较纯油略有增加。

4. 改性机理分析

变压器油发生击穿是由于油中形成了电荷通道, 所以变压器油中的电荷迁移与击穿过程密不可分[14]。纳米粒子可以捕获油中的电子形成带电粒子, 降低电子的迁移速率[12], 抑制高速电子与油分子碰撞产生的碰撞电离现象, 从而抑制油中载流子的形成和传输。

4.1. 交流击穿

变压器油的交流击穿主要是小桥击穿[15], 由于纳米TiO₂表面含有大量的Ti-O断键和氧缺陷等, 会在变压器油和纳米粒子两相液固界面引入大量的浅陷阱。此外, 在外加电场作用下, 极化的TiO₂纳米粒子会捕获油中载流子,

降低电子与油分子发生碰撞电离的概率,从而提高击穿电压[16]。随着纳米粒子浓度的增加,捕获电荷量将增大,且大浓度纳米粒子表面的电子层接触的概率将增大[17],有可能增加电子的传输通道,从而当纳米粒子添加量超过一定浓度时,击穿电压呈下降趋势。

4.2. 直流击穿

直流电场与交流场不同,其电场方向固定,变压器油中电荷做定向移动。纳米粒子在电场作用下发生极化,并捕获油中电荷。有研究发现 TiO_2 纳米粒子对油中负离子迁移率有显著的影响,极化后的粒子捕获油中电子形成带负电粒子,大大降低了油中负电荷的迁移速率[14]。由此可见, TiO_2 纳米粒子在直流场下,仍然可以捕获电子,抑制电子在油中的迁移。此外,值得注意的是,本文所制备的纳米粒子为空心结构,具有内外两层界面,更有利于捕获电子。据公式(1)[10]:

$$Q = -12\pi\epsilon R^2 E_0 \quad (1)$$

Q 为纳米粒子捕获的电荷量, R 为纳米粒子半径, E_0 为外加场强。可知随着场强的增加,纳米粒子表面吸附的电荷量也随之增大,空心结构的两层界面,更增大了所吸附的电荷量。同时,捕获电子的纳米粒子形成带负电的粒子,在直流场下会增大油中电导。因此,随着纳米粒子浓度的增加,捕获电子能力增强,击穿强度增加,继续增大大粒子浓度,油中电导也因带电粒子量的增加而增大,击穿电压减小。

5. 结论

本文采用硬模板法制备了空心 TiO_2 纳米粒子,研究了纳米粒子浓度对变压器油交、直流击穿电压的影响作用,基于变压器油击穿机理和纳米粒子的介电特性,分析了纳米粒子的改性规律。

1.利用简单普适的方法值得了无定形空心结构 TiO_2 纳米粒子,平均粒径220nm,壁厚22nm。

2.当纳米粒子的浓度为0.02g/L时,可以将变压器油的交流击穿电压提高至纯油的1.32倍。

3.所制备空心 TiO_2 纳米粒子未能提高变压器油的直流击穿强度,仍需进一步优化纳米改性方法。

本文所用纳米粒子尺寸为220nm,可以通过制备更小的纳米粒子来进行纳米变压器油的改性,尺寸小的空心纳米粒子具有更高比表面积,会捕获更多的电荷。所以针对纳米粒子对变压器油的改性需要更进一步的实验探究。

参考文献

[1] 魏振,齐波,左健,李成榕.基于局部放电图像特征的换流变压器油纸绝缘缺陷诊断方法[J].电网技术,2015,39(04):1160-1166。

[2] Shuai Y, Han X, Zhang L, et al. Major insulation design consideration of converter transformer [C]// International Conference on Condition Monitoring & Diagnosis. IEEE, 2016.

[3] 董明,李阳,戴建卓,王健一,李金忠.纳米改性液体电介质研究现状与进展[J].绝缘材料,2016,49(12):1-7。

[4] 司马文霞,曹雪菲,杨庆,余斐,施健,宋鹤.冲击电压下3种纳米改性变压器油击穿特性的比较和分析[J].高电压技术,2015,41(02):374-381。

[5] 杜岳凡. TiO_2 纳米粒子对变压器油绝缘和电荷输运特性的影响[D].华北电力大学,2013。

[6] 周游,陈牧天,吕玉珍,王蔚,李成榕. TiO_2 纳米粒子对高水分变压器油中电荷输运的影响[J].电工技术学报,2014,29(12):236-241。

[7] Bhunia M M, Panigrahi K, Naskar C B, et al. 2D square nanosheets of Anatase TiO_2 : A surfactant free nanofiller for transformer oil nanofluids [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 325:115000.

[8] Lv Y, Du Y, Li C, et al. TiO_2 nanoparticle induced space charge decay in thermal aged transformer oil [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102 (13): 6-9.

[9] 黄猛,牛铭康,应宇鹏,吕玉珍,葛扬,李成榕.纳米 TiO_2 改性变压器油中电子迁移特性及机制[J].高电压技术,2020,46(12):4220-4226。

[10] Hwang J G, Zahn M, FM O'Sullivan, et al. Effects of nanoparticle charging on streamer development in transformer oil-based nanofluids [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107 (1): 416-622.

[11] Du Y, Lv 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.

[12] Du Y. Effect of semiconductive nanoparticles on insulating performances of transformer oil[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2012, 19 (3): 770-776.

[13] Beroual A, Khaled U, Alghamdi A M. DC Breakdown Voltage of Synthetic Ester Liquid-Based Nanofluids[J]. IEEE Access, 2020, PP (99): 1-1.

[14] 董明,杨凯歌,马馨逸,胡一卓,谢佳成,徐广昊.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):12。

[15] 王磊,牛铭康,李超,吕玉珍,黄猛,李成榕. TiO_2 纳米变压器油击穿和电导特性的微观模型[J].高电压技术,2019,45(10):3350-3356。

[16] 应宇鹏.纳米粒子对油纸复合绝缘直流击穿强度的影响[D].华北电力大学(北京),2020。

[17] 袁端磊,闵道敏,黄印,谢东日,王海燕,杨芳,朱志豪,费翔,李盛涛.掺杂含量对环氧纳米复合电介质陷阱与空间电荷的影响[J].物理学报,2017,66(09):329-336。