

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760229

研究課題名(和文) ナノポーラスコンポジット絶縁材料による電力機器の高性能化に関する研究

研究課題名(英文) Technical Advantage of Nanoporous Composite Insulator for Electric Power Apparatus

研究代表者

栗本 宗明 (Kurimoto, Muneaki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70580546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズのポーラス構造を持つセラミックス粒子をポリマーに充填したナノポーラスコンポジット絶縁材料を電力機器に適用することを目指し、その低誘電メカニズムと電気絶縁特性を調査した。メソポーラスアルミナ粒子をエポキシ樹脂に充填したナノポーラスコンポジットの比誘電率は、ノンポーラスコンポジットより30%低減する可能性を明らかにし、内部空孔によることを示した。さらに、ナノポーラスコンポジットの絶縁破壊強度は、ノンポーラスコンポジットと同等であり、ナノポーラス空孔は直流絶縁破壊強さの欠陥とならない可能性を示した。以上よりナノポーラスコンポジットが、電力機器の有力な電気絶縁材料の一つであることを示した。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the applicability of nanoporous composite to electric power apparatus, lower permittivity mechanisms and dielectric breakdown characteristics was investigated. It was revealed that Mesoporous-alumina/Epoxy nanoporous composite had lower permittivity than nonporous composite due to its particle porosity. Furthermore, it was revealed that each dc breakdown strength of mesoporous composite and nonporous composite was almost followed on one tendency as a function of volume concentration of filler. The above results revealed that the nanometric pore inside the mesoporous particles could not be critical defect for dc dielectric breakdown characteristics. Nanoporous composite material has the possibility of the effective insulating material for next generation electric power apparatus.

研究分野：電力工学・電力変換・電気機器

科研費の分科・細目：若手研究(B)

キーワード：ナノポーラスコンポジット ナノコンポジット 絶縁材料 低誘電率 絶縁破壊 水トリー 電力機器

1. 研究開始当初の背景

近年の電力流通コスト低減の要求から、電力機器の小型化が進められている。その要求に応えるため、機器内部で用いられる高分子絶縁材料には、添加剤や充填材が配合され、素材の性質の補強またはその改質が試みられている。一方、最近ではナノテクノロジーが注目を集めており、国内外における高分子絶縁材料の分野でも、ナノ粒子やナノチューブなどのナノサイズ構造を持つセラミックス粒子を充填した高分子材料(ナノコンポジット)の研究が開始されている。

現在、太陽電池や風力発電などの再生可能エネルギーの電力網への導入が進んでおり、コンパクトかつ高信頼な電力機器の実現のためには、電界分布の最適化を容易にする低誘電率な電気絶縁材料がますます重要になっている。

2. 研究の目的

本研究では、低誘電率な電気絶縁材料を実現するためにナノサイズのポーラス構造を持つセラミックス粒子をポリマーに充填したナノポーラスコンポジット絶縁材料を開発する。本論文では、メソポーラスアルミナ粒子をエポキシ樹脂に充填したナノポーラスコンポジットを用いた低誘電率材料を開発した。これを絶縁材料として用いたコンパクトかつ高信頼な電力機器の実現可能性を、ナノポーラスコンポジットの低誘電特性と絶縁破壊強度を取得することにより、明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) ナノポーラスコンポジットの作製方法

ナノポーラスコンポジットの作製には、エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤の配合材料を母材に用い、充填材に平均粒径 $6 \mu\text{m}$ のメソポーラスアルミナ粒子を用いた。図1にメソポーラスアルミナ粒子と、多孔質でないアルミナ粒子表面のSEM画像を示す。メソポーラスアルミナ粒子形状は不定形であり、その粒子内部の細孔は平均径 3.8 nm でありワームホール構造を有している。

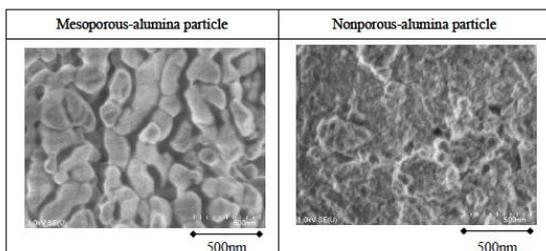


図1 メソポーラスアルミナ粒子と多孔質でないアルミナ粒子のSEM画像

エポキシ樹脂、硬化剤、充填材を順に配合し、自転公転式ミキサーにより充填材の凝集を解くよう攪拌した。攪拌した材料をテフロン型に注型し、真空脱泡により母材内部の気泡を抜いた後に熱硬化した。テフロン型を離型し、厚さ $0.3 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の板試料を作製した。

(2) ナノポーラスコンポジットの空孔率特性

ナノポーラス構造の空孔率の把握を行う。ナノポーラスコンポジットの比重を測定し、構成材料であるポリマーとセラミックスの理論比重を用いて、空孔の体積分率を計算する。最小秤量 0.1 mg の高精度電子天秤を用いて、実験室レベルで取り扱い可能な数 g の試料から空孔率を正確に評価する。

(3) 誘電率特性の測定と低誘電メカニズムの検討

誘電率は試料の静電容量を測定することにより求める。ナノポーラスコンポジットは低誘電率材料すなわち小静電容量材料であるため、浮遊容量の影響を受けやすい。そのため、電圧周波数を数 Hz から MHz 帯までの誘電スペクトルを測定するには、様々な周波数帯の浮遊容量ノイズを除去する必要がある。そこで、広帯域の浮遊容量を除くために、ガード電極とノイズシールド電極を付した浮遊容量低減電極を構築する。構築した電極と広帯域インピーダンスアナライザを用いて、誘電スペクトルの高精度測定を行う。

ナノポーラスコンポジットにおける低誘電メカニズムを説明する複合誘電体モデルを構築する。「マトリクス」と「充填材」の2体複合誘電体の比誘電率を求める式(下式 Random arranged model)を、「空孔」、「セラミックス」、「ポリマー」の3体複合誘電体の比誘電率を求める式に拡張することが考えられる。

$$\epsilon_a = \frac{(\epsilon_p - \epsilon_m) * V_p / 100 + \epsilon_m}{\sqrt{(1/\epsilon_p - 1/\epsilon_m) * V_p / 100 + 1/\epsilon_m}} \quad \text{式 (1)}$$

式(1)において、 ϵ_a は複合材料全体の比誘電率、 ϵ_p は充填材の比誘電率、 ϵ_m はマトリクスの比誘電率、 V_p は充填材の複合材料全体に対する体積占有率[vol%]である。具体的には、例えば、式(1)における充填材を空気、マトリクスをアルミナとしてメソポーラスアルミナの比誘電率を求める。それを、再度、式(1)の充填材とし、マトリクスをエポキシとするように式を変形する方法が考えられる。そして、構築した3体複合誘電体モデルを、ナノポーラスコンポジットの誘電特性に適用することにより、低誘電メカニズムを明らかにする。

(4) 絶縁破壊強度の測定

ナノポーラスコンポジットのバルク部分の絶縁破壊強度を評価するため、試料と電極を樹脂モールドした McKeown 電極系を構築する。これを用いて試料に高電圧を印加し、絶縁破壊電圧を測定することより、ナノポーラスコンポジットの絶縁破壊強度を評価する。ここで、ポーラス構造を持たないコンポジット材料の絶縁破壊強度と比較することより、ナノポーラスコンポジット内部のナノサイズ空孔が絶縁破壊強度に与える影響を調査する。

(5) 耐水トリー性

電気絶縁材料は、水が存在する状態で長時間にわたり高電界下に曝されると、水トリー劣化を引き起こす。そのため、ナノ構造粒子が水トリーへの耐性を有するかを検証するため、ナノコンポジットの耐水トリー性を評価する。NaCl 水溶液で満たした水電極に交流 5 kVrms, 400 Hz を印加して、複数の水トリーを同時に発生させ、このときの水トリー進展に対するナノ粒子の添加効果の評価した。

4. 研究成果

(1) ナノポーラスコンポジットの作製

図 2 に作製したナノポーラスアルミナ/エポキシコンポジットの SEM 画像を示す。同図より、マイクロサイズの粒子が凝集なく分布していることが確認できる

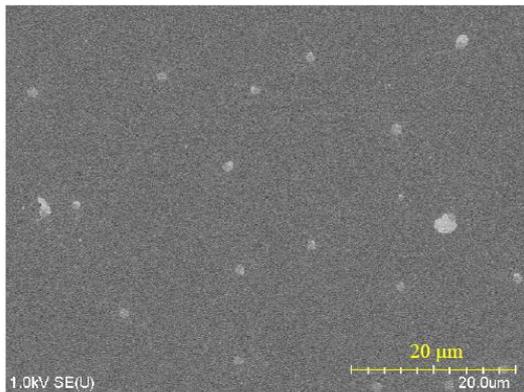


図 2 ナノポーラスコンポジットの SEM 画像

(2) メソポーラスアルミナ粒子の比重と空孔率特性

図 3 に、作製した試料の比重測定結果を示す。ここで、同図の横軸は、母材 100 g に対する充填粒子の重量である。ナノポーラスコンポジット (Mesoporous composite) と多孔質でないコンポジット (Nonporous composite) の比重はともに、無充填のエポキシ樹脂 (Unfilled epoxy) の比重よりも高く、粒子の充填重量を増すほど高くなることがわかった。このことから、メソポーラスアルミナ粒子と多孔質でないアルミナ粒子の比重は、エポキシ樹脂よりも高いことが考えられる。

さらに、Mesoporous composite の比重は、Nonporous composite の比重より低いことがわかった。これらのことから、多孔質でないアルミナ粒子、メソポーラスアルミナ粒子、エポキシ樹脂の順に、比重が小さいことがわかる。粒子比重と粒子空孔率を表 1 に示す。メソポーラスアルミナ粒子の比重は 2.6 g/ml であり、多孔質でないアルミナ粒子よりも軽いことがわかった。さらにこれらの比率からメソポーラスアルミナ粒子内部の空孔率を計算した結果、26.5~34.0 vol% の空孔が存在していることがわかった。また、図 4 よりメソポーラスアルミナ粒子の比重が軽いことから、粒子充填率も大きくなることを確かめている。

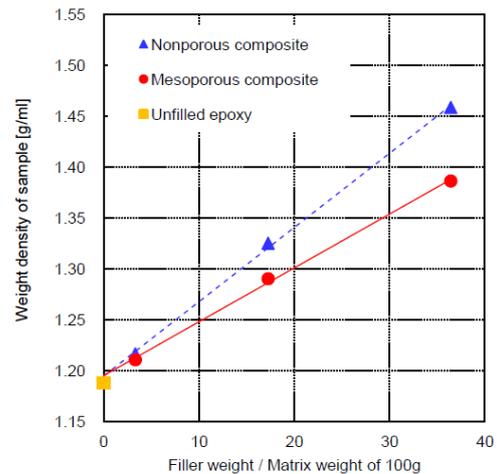


図 3 ナノポーラスコンポジットの試料比重

表 1 粒子比重と粒子空孔率

	Mesoporous alumina particle	Nonporous alumina particle
Specific gravity of particle (ρ_p) [g/ml]	2.6	3.9
Porosity of particle (P) [vol%]	26.5 ~ 34.0	0.0

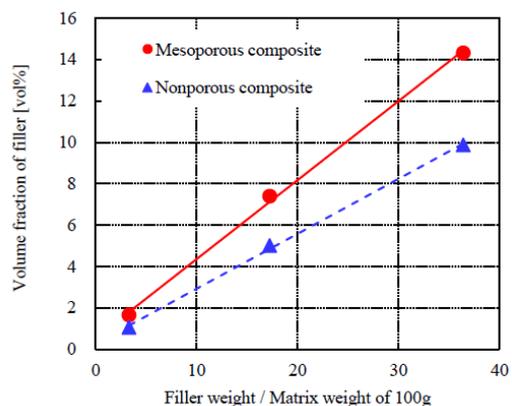


図 4 ナノポーラスコンポジットの粒子充填率特性

(3) 誘電率特性の測定と低誘電メカニズムの検討

メソポーラスアルミナ粒子の比誘電率を計算した結果を図5に示す。上式の計算式において、空孔率が0 vol%の粒子の比誘電率はアルミナ材料の比誘電率10であり、空孔率が100 vol%の粒子の比誘電率は空気の比誘電率1である。ここで、表1のメソポーラスアルミナ粒子の空孔率が26.5~34.0 vol%であることから、その比誘電率は4.1~4.8であることが推定された。

図6に、作製したエポキシコンポジット試料の60Hz比誘電率測定結果を示す。無充填エポキシの比誘電率測定値は、3.5~3.6であり、エポキシ樹脂の一般的な比誘電率(3~4/60Hz)と同等であることから測定結果が妥当であると考えられる。Mesoporous compositeとNonporous compositeの比誘電率は粒子充填率の増加とともに高くなることがわかった。さらに、Mesoporous compositeの比誘電率は、Nonporous compositeの比誘電率より低いことがわかった。また、メソポーラスアルミナ粒子の比誘電率と式(1)より求めた作製試料全体の比誘電率を、図6に示す。同図より、Mesoporous compositeの比誘電率計算値は粒子充填率の増加とともに高くなる傾向が確かめられる。また、Mesoporous compositeの計算値に幅がある理由は、推定したメソポーラス粒子自身の比誘電率に幅があるためである。さらに粒子空孔率を考慮して求めたMesoporous compositeの比誘電率計算値が実測値に近い値であることがわかり、Nonporous compositeの比誘電率に比べて30%。このことから、Mesoporous compositeのNonporous compositeに比した低誘電率効果は、主にメソポーラス粒子内の空孔による影響であると考えられる。

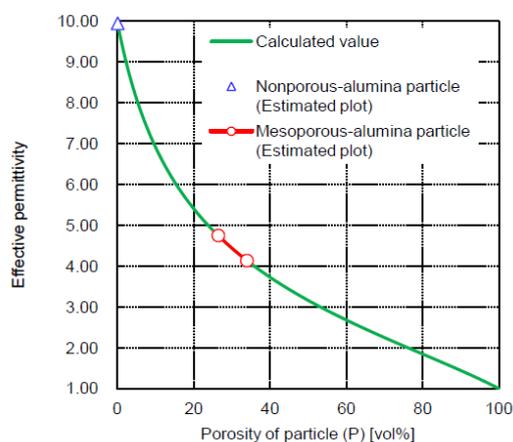


図5 メソポーラスアルミナ粒子の比誘電率計算

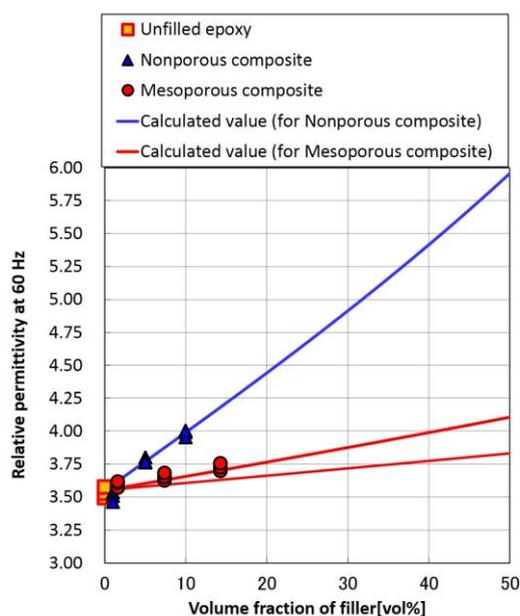


図6 ナノポーラスコンポジットの比誘電率と粒子充填率

(4) 絶縁破壊強度の測定

Mesoporous compositeの耐電圧特性として、直流絶縁破壊電圧を測定することにより、絶縁破壊の強さを調査した。また、従来材料であるNonporous compositeと比較を行った。図7に、エポキシコンポジット試料の直流絶縁破壊の強さを示す。Mesoporous compositeの粒子充填率に対する絶縁破壊強度特性が、Nonporous compositeの特性と同等であることが確かめられた。このことより、Mesoporous compositeの破壊の強さは、Nonporous compositeの破壊の強さと同等であることが明らかになった。これは、Mesoporous compositeの内の空孔は直流絶縁破壊の強さの欠陥とならないことを明らかにした。

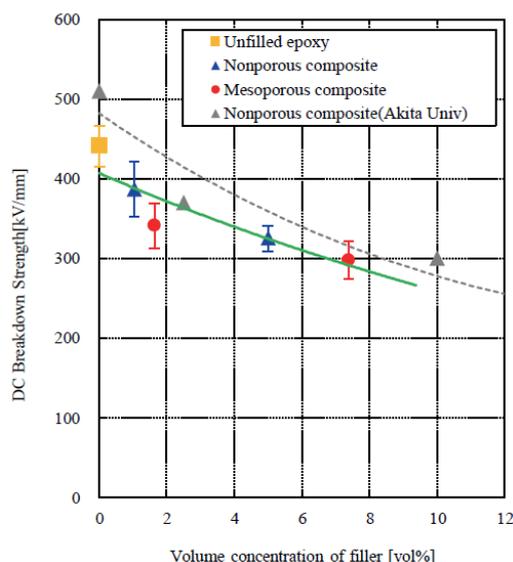


図7 ナノポーラスコンポジットの絶縁破壊の強さ

(5) 耐水トリー性

MgO/LDPE ナノコンポジットの水トリーの進展特性を取得した。図 8 に、MgO/LDPE ナノコンポジット試料における最大水トリー長と MgO 添加量の関係を示す。同図には、電圧印加時間毎の最大水トリー長も示す。また、試験温度条件はすべて 40 °C である。192 時間の最大水トリー長に注目すると、MgO 添加量の多いものほど最大水トリー長は短くなることが確かめられる。この傾向は、いずれの電圧印加時間においても確かめられる。このことから、MgO ナノ粒子の添加により水トリーの最大長が短くなることがわかり、MgO/LDPE ナノコンポジットが耐水トリー性を有することが確かめられた。

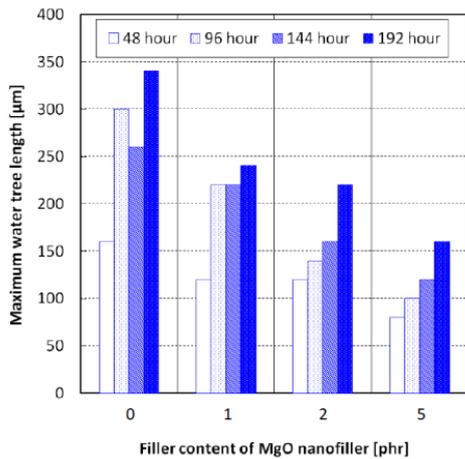


図 8 ナノコンポジットの最大水トリー長

特に水トリー進展に対する MgO 添加効果を検討するため、図 7 のように電圧印加時間を横軸として最大水トリー長を示す。同図において、線形近似から求めた電圧印加時間に対する最大水トリー長の傾きは、水トリーの進展のし易さを表わしていると考えられる。LDPE 単体の傾きは 1.04 であるのに対し、MgO 添加量を増すほどその傾きは減少し、5 phr のナノコンポジットでは 0.54 であった。これは、MgO ナノ粒子添加が、水トリーの進展を抑制していることを示唆している。

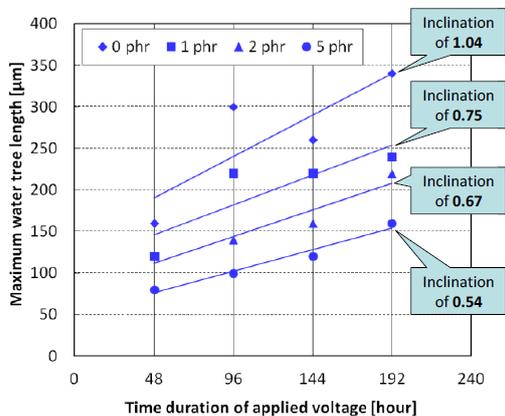


図 9 ナノコンポジットの最大水トリー長の電圧印加時間に対する傾き

(6) まとめ

メソポーラスアルミナ粒子をエポキシ樹脂に充填したメソポーラスアルミナ/エポキシコンポジットを作製し、その比重を測定することで粒子空孔率と粒子充填率を求めた。さらに、比誘電率を測定し、粒子空孔率と粒子充填率から計算した比誘電率と比較した。

今回作製に用いたメソポーラスアルミナ粒子内部では 26.5~34.0 vol% の空孔が存在していることがわかった。さらに、メソポーラスアルミナ粒子の比誘電率は、多孔質でないアルミナ粒子の約半値と推定された。また、メソポーラスアルミナ/エポキシコンポジットの比誘電率は、多孔質でないアルミナ/エポキシコンポジットの比誘電率よりも小さく、これは主に、メソポーラスアルミナ粒子内の空孔による低誘電率化であると考えられる。

Mesoporous composite の耐電圧特性として、直流絶縁破壊電圧を測定することにより、絶縁破壊の強さを調査した。その結果、Mesoporous composite の破壊の強さは、Nonporous composite の破壊の強さと同程度であることが明らかになった。これは、Mesoporous composite の内の空孔は絶縁破壊の強さの欠陥とならないことを明らかにした。

さらに、ナノ構造粒子が耐水トリー性を付与するかを検証するため、MgO/LDPE ナノコンポジットの水トリー劣化試験を行った。LDPE 単体と添加量の異なるナノコンポジットの最大水トリー長を比較することにより、耐水トリー性について調査した。その結果、MgO/LDPE ナノコンポジットは耐水トリー性を有することがわかった。MgO ナノ粒子の添加が、特に水トリーの進展を抑制していることがわかった。

以上より、開発したメソポーラス構造を持つポリマーコンポジットは従来材料より低誘電率絶縁材料であり、同等の絶縁破壊の強さを有することを明らかにした。本開発材料を電力機器の固体絶縁物に適用することにより、最大電界の低減と電気絶縁劣化の抑制が期待でき、いっそうのコンパクト機器実現が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Muneaki Kurimoto, Tomohiro Kawashima, Daichi Kusaba, Yoshinobu Murakami, Masayuki Nagao: "DC Dielectric Breakdown Characteristic of Mesoporous-Alumina/Epoxy Composite", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, vol. 133, pp. 111-115 (2013)
2. 栗本宗明: 「ナノコンポジット絶縁材料の最新動向」, 電材ジャーナル, vl. 620, pp. 8-12 (2014)
3. 栗本宗明, 田中知明, 村上義信, 片山知彦, 山崎孝則, 村田義直, 穂積直裕, 長尾雅行: 「MgO/LDPE ナノコンポジットの耐水トリ一性」, 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌), vol. 134, pp. 142-147 (2014)

[学会発表] (計 6 件)

1. M. Kurimoto, T. Kawashima, H. Suzuki, Y. Murakami, M. Nagao, "Specific Gravity and Dielectric Permittivity Characteristics of Mesoporous-Alumina/Epoxy Composite", 11th International Conference on PADM, No. 1. 3. 3, pp. 1-4 (2012)
2. M. Kurimoto, M. A. B. M. Azman, R. Kin, Y. Murakami, M. Nagao, "Influence of Surface Roughness on Hydrophobic Stability of Silicone Rubber Composites in Dynamic Drop Test", 11th International Conference on PADM, No. 2. 5. 5, pp. 1-4 (2012)
3. M. Kurimoto, T. Kawashima, H. Suzuki, Y. Murakami, M. Nagao, "Dielectric Permittivity Characteristic of Mesoporous-Alumina/Epoxy Composite", 2012 Annual Report. IEEE CEIDP, pp. 307-310 (2012)
4. 栗本宗明, 田中知明, 村上義信, 片山知彦, 山崎孝則, 村田義直, 穂積直裕, 長尾雅行: 「MgO/LDPE ナノコンポジット絶縁材料の耐水トリ一性」, 電気学会 誘電絶縁材料研究会, no. DEI12105, pp. 1-6 (2012)
5. Muneaki Kurimoto, Yuu Yamashita, Takeyoshi Kato, Yasuo Suzuoki: "A Numerical Approach for Analysis of Structure of Lower-permittivity Insulating Nanoporous Composite", Conference Proceedings of ISEIM 2014, No. A6 (2014)
6. Muneaki Kurimoto, Yuu Yamashita, Takeyoshi Kato, Yasuo Suzuoki: "A Numerical Approach for Analysis of Structure of Voltage-endurance Nanoporous Composite Insulator", Conference Proceedings of ISEIM 2014,

No. HV&ED-1771 (2014)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/suzuokilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗本 宗明 (Muneaki Kurimoto)

名古屋大学大学院・工学研究科・助教

研究者番号: 70580546