

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04249

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池の大容量化に資する電気絶縁信頼性向上

研究課題名(英文) Dielectrical reliability improvement for increasing output of solid oxide fuel cell system

研究代表者

石田 政義 (Ishida, Masayoshi)

筑波大学・システム情報系・教授

研究者番号：30272173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：高温領域(600-900)および酸化還元雰囲気中での無機材料であるアルミナの電気絶縁特性と材料性状の関係を調査した。ガスの違いが絶縁特性と材料性状それぞれの変化に大きな影響を与えることを示した。絶縁特性の距離依存性の調査では沿面距離に単純比例しないことを明らかにした。無機材料への空間電荷分布測定法の適用を図ったところ、大半の材料では分布が反転する傾向が得られた。電気特性の異なる一部の無機材料ではそのような傾向は見られないことから、その要因として材料の電気特性が大きく影響していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)： The electrical insulation properties and morphological change of alumina in redox gas atmosphere of solid oxide fuel cells (SOFC) at high temperatures (600-900) were evaluated. It is shown that difference of gases greatly effects these properties. In the study on distance dependence of creepage electrical insulation properties, it was clarified that properties are not proportional to creepage distance. In applying inorganic materials to space charge distribution measurement, the distribution tended to reverse in most materials. Such a tendency was not observed in some inorganic materials which have different electrical properties, and this suggests the electrical properties have a large effect as a factor.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 高温酸化還元雰囲気 直流絶縁特性 無機絶縁材料 空間電荷

1. 研究開始当初の背景

固体酸化燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は 600 ~ 1000°C という高温で作動する。250 kW 級のものでも 50% を超える高い発電効率を有しており、更なる大容量化への期待も大きい。しかしながら、200 kW 級の実証機において絶縁不良事故が発生しており、大容量化に伴う作動電圧の上昇によって劣化要因が複雑になることが想定される。

絶縁部は無機材料で構成され、高温下で直流電圧と酸化還元ガスに晒される。また、ガスシール機能も果たしており、水素リークによる燃焼反応によってさらなる高温に晒される可能性がある。このような環境下での電気絶縁特性の把握は難しく、かつ知見も少ない。高温領域において高い信頼性の上で直流高電圧を絶縁する技術の確立なしに SOFC の大容量化の実現は考えられない。

2. 研究の目的

SOFC の大規模化にむけ、高温領域で無機材料における高電圧絶縁現象を把握し、絶縁設計指針を構築することを目的とする。

以下に各実験の目的を示す。

(1) 平板型無機材料の長期絶縁信頼性評価
長時間にわたる直流高電圧印加が無機材料の絶縁特性におよぼす影響を把握する。

(2) 沿面絶縁特性の距離依存性評価
高電圧化により、雰囲気ガスと接する無機材料沿面では部分放電が活発化することから、絶縁性を健全に維持できる適切な絶縁距離を明らかにする。

(3) 無機材料へのパルス静電応力法の適用
無機材料での空間電荷測定に向けて、パルス静電応力法の適用を図る。

(4) 高温での空間電荷測定装置の開発
600 ~ 1000°C での空間電荷測定を可能とするために、耐熱仕様の測定装置を開発する。

3. 研究の方法

(1) 平板型無機材料の長期絶縁信頼性評価の方法

試料 一般的な無機絶縁材料であるアルミナ (Al_2O_3 ; 純度 99.6%, (株) ニッカト-製) を用いた。

電極 試料および電極の形状を図 1 に示す。体積漏れ電流と表面漏れ電流を分離するためにガード電極を設けた。電極材には融点が高く、化学的に安定な白金 Pt を用いた。電極の作製方法としてはまず Pt 蒸着膜を製膜した。その上に Pt ペーストを塗布し、Pt メッシュを貼り付け 1000°C で焼結した。

本実験では材料本来の特性に影響される体積漏れ電流を計測した。対向電極を正極、主電極を負極に接続し、ガード電極を接地した。

測定セル ムライト製の円筒型セルを用いた。セルの両端はガス流通用、高電圧導入用、温度計測用のポートを備えたステンレスのフランジを取り付けた。これにより試料

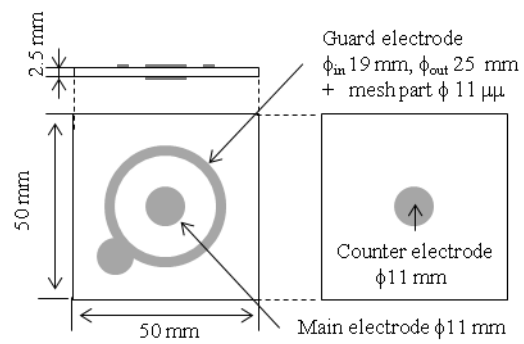


図 1 試料および電極の形状

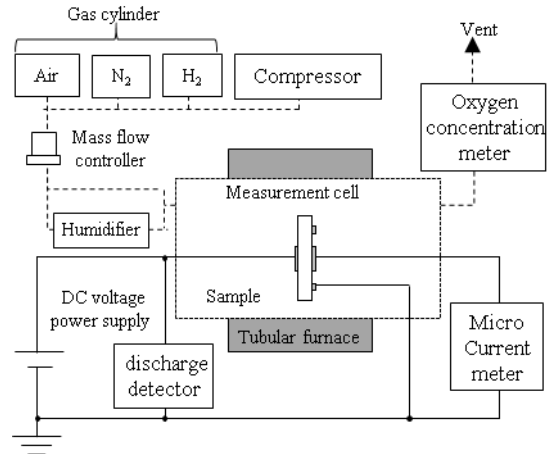


図 2 測定装置の概略図

外部の雰囲気ガスを制御することができる。また、金属不純物等の侵入を極力避けるために試料設置部のみを加熱する構造とした。

測定方法 測定装置の概略を図 2 に示す。

測定温度は 850°C とした。昇温後、ガスボンベおよび加湿装置から各種ガス (大気、乾燥空気、加湿空気、乾燥水素、加湿水素) を流通させ、雰囲気ガスを置換した。40°C に保温した純水中にバブリングすることで加湿を行った。

漏れ電流の計測には超高抵抗/微小電流計 ((株) ADVANTEST 製, 5450) を用いた。部分放電の計測には部分放電校正器、検出器、測定器 (総研電機 (株) 製 DAC-CP-1, DAC-PDE-2, DAC-PD-3) を用いた。

直流電圧 0.5 kV を印加後、漏れ電流の計測を開始した。最大 2.5 kV まで 10 時間ごと 0.5 kV ずつ電圧を増加させ、合計 100 時間となるまで測定を続けた。電圧切替時に直流電源の出力上限を超えた場合には直前の電圧を戻し、測定を継続した。部分放電については電圧印加初期と電圧切り替え時もしくは実験終了前に放電電荷量-発生頻度分布を計測した。

100 時間の測定後、前測定での最大印加電圧まで 0.1 kV ずつ電圧を増加させ、漏れ電流を計測した。

分析方法 実験後の試料に対して、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA, 日本電子 (株) 製, JXA-850F) を用いて構造観察と元素分析を行った。

(2) 沿面絶縁特性の距離依存性評価の方法

試料 一般的な無機絶縁材料であるアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 純度 99.6%, (株)ニッカト製)を用いた。

電極 試料および電極の形状を図3に示す。距離依存性を調査するために、ガード電極の直径を変えることで沿面距離を変化させた。4 mm, 10 mm, 14 mm の3条件で実験を行った。本研究では対向電極を接地し、主電極を正極、ガード電極を負極に接続した。

測定装置 本測定でも図2に示す装置を用いた。

測定方法 測定温度は $900^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ とし、 100°C 刻みで降温した。電流が 10 mA 以上流れて電源の保護回路が作動するまで、 0.1 kV/min 刻みで電圧を増加させながら表面漏れ電流と部分放電を計測した。本測定では電流が 10 mA 流れた電圧を耐電圧と設定した。

(3) 無機材料へのパルス静電応力法の適用にむけた検討

試料 無機材料としてアルミナ (Al_2O_3 , $50 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}$), ジルコン (ZrSiO_4 , $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}$) 石英ガラス ($50 \times 50 \times 1 \text{ mm}$), 窒化ホウ素 ($50 \times 50 \times 0.3 \text{ mm}$) を用いた。比較のために高分子材料である低密度ポリエチレン (LDPE, $50 \times 50 \times 0.1 \text{ mm}$) の計測も行った。試料-電極間の微小空隙による帯電の影響を減らすために、下部電極側のみ金属蒸着を行った。

パルス静電応力法 パルス静電応力法とは音波の伝播から電荷分布を計測する方法である。2枚の電極で挟まれた絶縁体に直流電圧を、さらにパルス電圧を印加すること

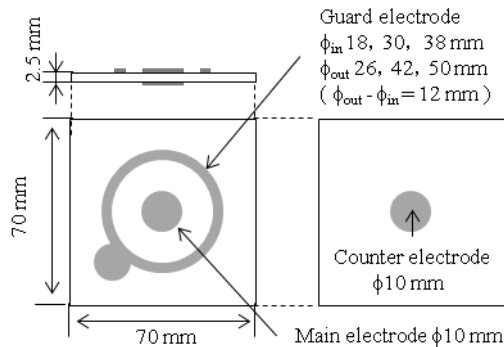


図3 沿面距離を変化させた試料と電極形状

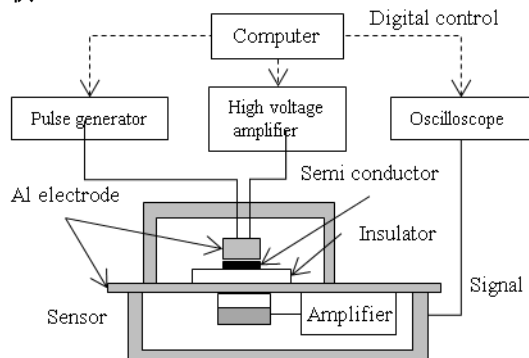


図4 パルス静電応力法を用いた測定装置の概略図

で、蓄積した電荷をマクスウェル応力等により圧力波を発生させる。その強度と遅れ時間により電荷量と位置を把握することができる。

測定装置 パルス静電応力法を用いた測定装置の概略図を図4に示す。装置は直流電源、パルスジェネレータ、オシロスコープ、検出器およびPCからなる。

測定方法 直流電圧を 5 kV, パルス電圧を 600 V で固定し、各種材料の電荷分布測定を常温で行った。

(4) 高温での空間電荷測定装置の開発

$600 \sim 1000^\circ\text{C}$ での空間電荷測定を可能とするために、耐熱仕様の測定装置の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 平板型無機材料の長期絶縁信頼性評価 電気伝導特性の経時変化

計測した体積漏れ電流から式(1)を用いて導電率を算出した。

$$\sigma = \frac{Id}{VA} \quad (1)$$

σ : 導電率 [S/mm]

I : 漏れ電流 [A]

d : 試料厚さ [mm]

V : 印加電圧 [V]

A : 電極面積 [mm^2]

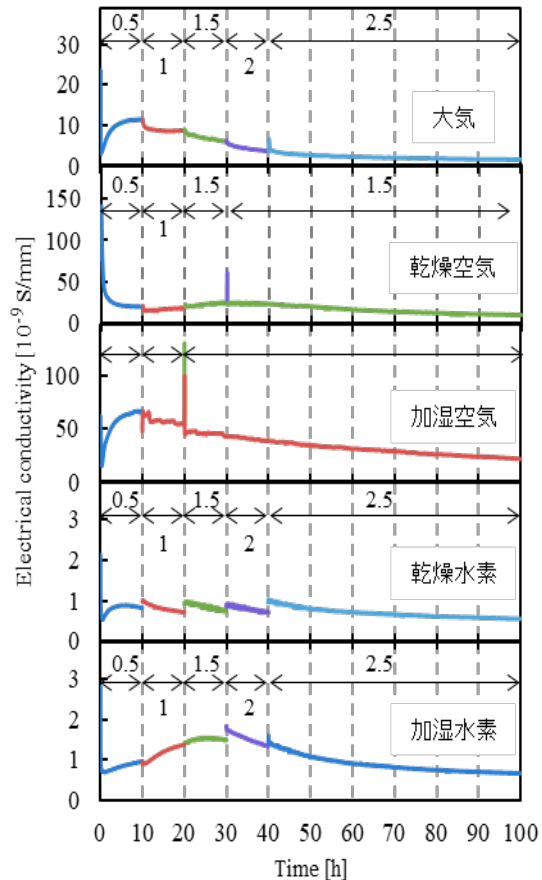


図5 850°C 各種雰囲気における導電率の経時変化

850°C 各種ガス中におけるアルミナの導電率の経時変化を図5に示す。図中の数字は各時間における印加電圧 [kV]を示している。

大気中では測定初期に導電率の増加が見られたが、その後は印加電圧を増加させても導電率が減少し続ける傾向が得られた。高電圧印加によって不純物の析出が生じキャリア濃度が低下することで導電率が減少したと考えられる。一方、乾燥空気では電圧を変えても経時変化はほとんど見られなかった。これは大気中に含まれる水蒸気の影響であると考え、加湿空気での測定を行った。その結果、大気中と同様に導電率が経時的に減少することを確認した。高温で水蒸気酸化が促進され、酸素欠陥が補填されることでキャリア濃度および導電率が低下したと考えられる。その反面、水蒸気添加によって電流が流れやすくなるため印加できる最大電圧が低下し、かつ導電率の最大値も増加することがわかった。

次に乾燥および加湿水素中では空気と比べて、導電率が1桁ほど低くなることがわかった。これは水素中で導電性の低いプロトンが伝導キャリアとなるためである。空気と同一

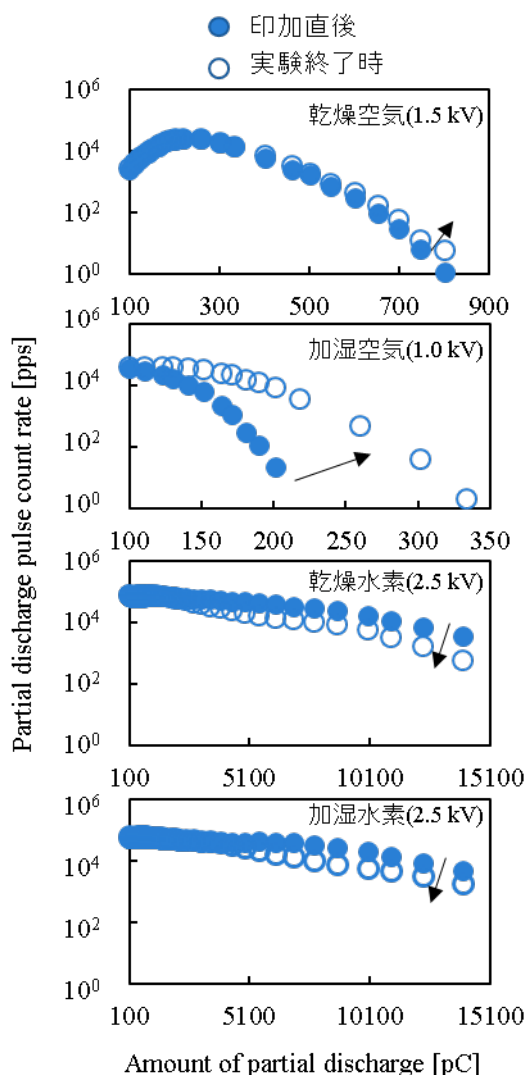


図6 850°C 各種雰囲気,最大印加電圧における放電電荷量-発生頻度分布の変化

様、乾燥条件では導電率の経時的な減少はほとんど見られなかったが、加湿条件では経時的な増減が見られた。このことから加湿水素中で水蒸気酸化が起きたと考えられる。

部分放電特性の経時変化

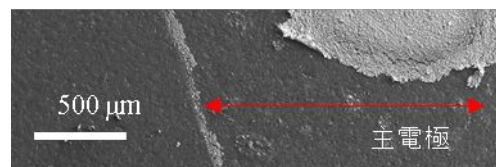
各種ガス中における最大電圧印加時の放電電荷量-発生頻度 (q-n) 分布の経時変化を図6に示す。乾燥空気中では、わずかに放電の発生頻度が減少している。その一方で、加湿空気では時間経過とともに放電電荷量、発生頻度ともに顕著に増加した。図5において加湿空気では経時的に導電率が大きく減少することがわかっている。アルミナ内部を電流が流れにくくなったことで電荷が蓄積し、放電が生じやすくなったことが原因と推測される。

次に放電電荷量 (横軸) を比較すると水素では大きな部分放電が発生していることがわかる。これは水素の絶縁破壊電圧が空気に比べて低く、放電が活発化したためだといえる。水素中では乾燥、加湿に関わらず放電の発生頻度が減少した。これは放電電荷量の大きな部分放電によって微細構造が変化したために、放電が起きにくくなったと推測する。

材料性状の変化

不純物の偏析や放電による構造変化を調査するためにEPMAによる分析を行った。図7に大気中で測定した試料の二次電子(SEM)像と反射電子(COMPO)像を示す。大気中での実験を行った試料では主電極をはがした箇所において軽金属の堆積によって黒く写っている部分が見られた。図には示していないがガード電極の下にも同様の黒い箇所を確認

(a) 二次電子(SEM)像



(b) 反射電子(COMPO)像

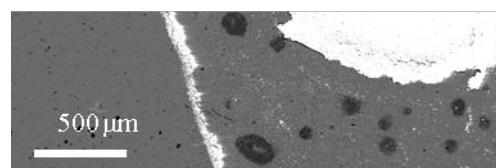
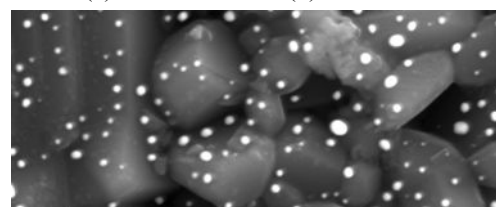


図7 大気中での試料における主電極直下の(a) 二次電子像と(b) 反射電子像



1 μm

図8 乾燥水素中での試料における対向電極周辺の二次電子像

した。この部分に対して定性分析を行ったところ、Na であることがわかった。正極である対向電極側では確認できなかったことから、高温中で Na⁺ となり電界によって移動したと考えられる。Na の析出により電荷キャリアが減少したことが導電率の低下の一因といえる。

図 8 に乾燥水素中で測定した試料の二次電子(SEM)像を示す。水素中では高電圧を印加した対向電極周辺で微粒子の拡散を確認した。その部分に対して EPMA を用いて元素マップを行った結果、Pt であることがわかった。放電によって、拡散した可能性がある。これにより電界の変化が生じ、図 6 のように大きな放電の発生頻度が減少したと推測できる。

(2) 沿面絶縁特性の距離依存性評価

図 9 に各温度における耐電圧の距離依存性を示す。700, 800°C では沿面距離の延長に伴い、耐電圧が直線的に増加した。また、温度による耐電圧の差もほとんど見られなかった。

900°C においては 4 mm から 10 mm に距離が延長したにも関わらず耐電圧に変化はなく、一方で 10 mm から 14 mm では増加した。沿面距離が 4 mm の時を除き、他の温度に比べて耐電圧が低下することがわかった。これ

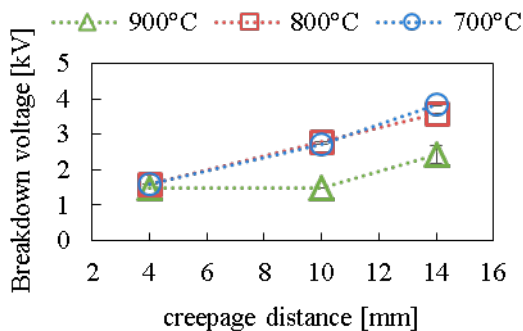


図 9 耐電圧の沿面距離依存性

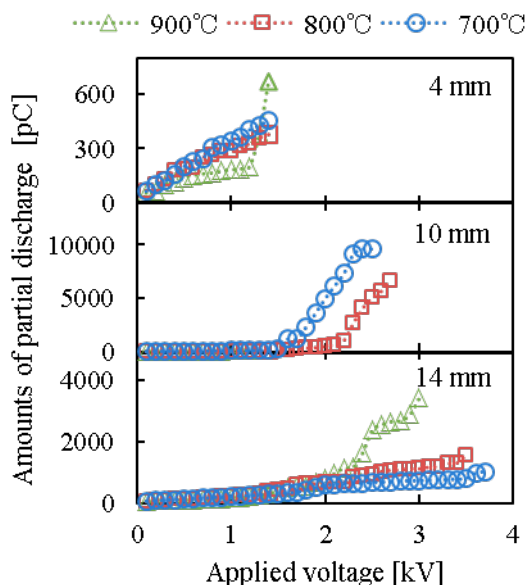


図 10 各温度における放電電荷量の電圧特性

は温度上昇に伴う放電の活発化と漏れ電流の増加が原因であると考えられる。

部分放電の活発化は電極周辺に不平等電界を形成し、耐電圧の増減に寄与することが予測される。そこで、耐電圧に達するまでの最大放電電荷量を測定した。その結果を図 10 に示す。いずれの条件でも電圧上昇に伴い放電電荷量が増大していることがわかる。他の沿面条件と比較して 10 mm の試料では 900°C で電荷量の増大が確認できなかった。これは温度上昇に伴い電流が流れやすくなり、電界が緩和されたことが要因であると考えられる。

通常、温度が高いほど気体密度が低下するため部分放電は起きやすい。しかし、4 mm, 10 mm では 800°C に比べて 700°C で大きな放電電荷量を計測している。前述のように導電率の増加による電界緩和なども放電電荷量の低下に影響することから、これらの要因が複雑に絡んでいることが想定される。本実験は各沿面距離で 1 つの試料にしか測定を行っていないため、今後の更なる調査が必要である。

SWP 社の 300 kW 級システムではスタック電圧が約 1.5 kV であることから、単純に MW 級の SOFC を想定すると 5 kV 以上の電圧が印加されることになる。沿面耐電圧は近似できることが知られていることから 700, 800°C のデータをもとに耐電圧 V [kV] と沿面距離 l [mm] の近似式を求めた。

$$V = 0.65 \times l^{0.64} \quad (800^\circ\text{C}) \quad (2)$$

$$V = 0.62 \times l^{0.67} \quad (700^\circ\text{C}) \quad (3)$$

上記の式を用いると 5 kV を印加するためには 800°C で 24 mm, 700°C で 22 mm ほどの沿面距離が必要であることがわかった。しかしながら、近似式の妥当性については検討しきれなかったため、今後、実際に沿面距離を延長とした試料を作製して検証する必要がある。また、今回は空気中での結果のみに留まったため今後は水素中での測定を行う必要がある。

(3) 無機材料へのパルス静電応力法の適用にむけた検討

図 11 に各種材料の電荷分布を示す。アルミナやジルコンなどの無機材料では正極側に負、負極側に正の電荷が蓄積しているような分布が得られる。一方で、石英ガラス、窒化ホウ素および LDPE では正極側に正、負極側に負の電荷が蓄積する分布となる。測定法の原理的には後者のような分布が得られるはずであるが、大半の無機材料では電荷が反転したような分布となる。このような電荷分布が得られる原因として、各種材料の誘電率などの電気的特性が関連していることが考えられる。誘電分極による電荷が、界面に蓄積する電荷を打ち消している可能性がある。装置の分解能では実測によって、この現象を明らかにすることが困難であるため、数値解析による理解を進めている。

(4) 高温での空間電荷測定装置の開発

現存するPEA測定装置の耐熱温度は300°Cであるため、高温での空間電荷測定に向けて装置の耐熱化を検討した。

PEA法は圧電素子により圧力波を検出する方法であり、測定素子には主としてPVDFという材料が用いられている。PVDFはポリマー材料であるため耐熱性が低く、300°Cの装置にはLiNbO₃というセラミックスが用いられる。しかしながら、このLiNbO₃は600°C以上での使用報告例がみられないことや電極に用いられるアルミニウム(Al)の焼きなまし温度が600°C以下であることから、耐高温の装置の作製には新規材料の検討が必要となった。また、当初の計画では雰囲気制御できる装置を目指していたが、それも困難を極めることがわかった。

現在はPEA法ではなく、別の空間電荷測定法であるLIPP法の適用を検討している。LIPP法はレーザアブレーションによって蓄積電荷を振動させ、圧力波に起因する変位電流を計測する方法である。導体金属の耐熱温度以下であれば高温化が可能であるといえる。ま

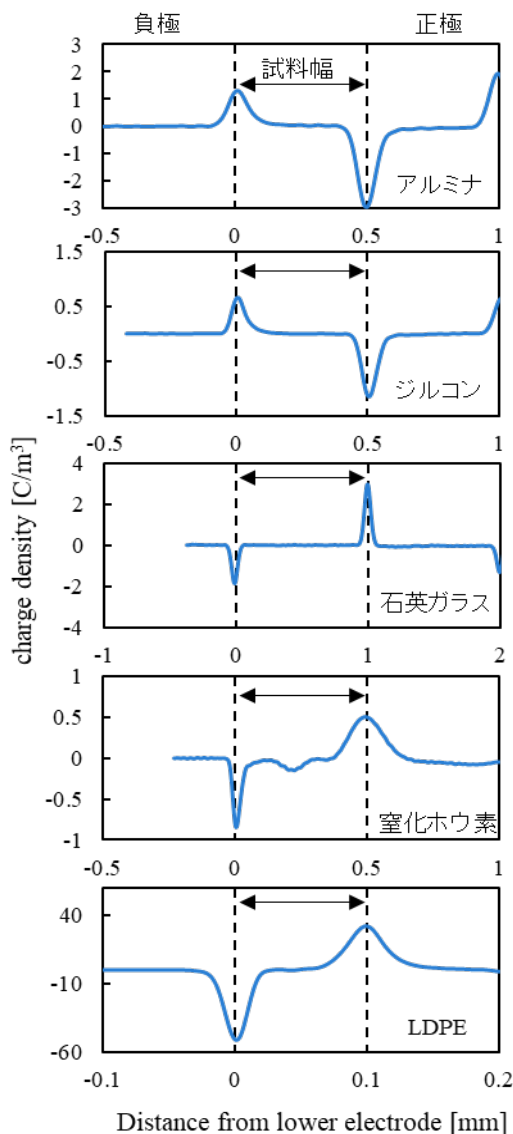


図 11 各種材料の空間電荷分布

た、電気炉内に試料を設置し、レーザ源を外部に分離することで雰囲気制御できる。今後、詳細な検討を行う。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

川人敏志, 花田信子, 三井雅史, 石田政義, アルミナの高温領域での直流高電圧印加による材料変性と漏れ電流への影響, 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌), 査読有, Vol.137, No.12, pp.685-692, DOI: 10.1541/ieejfms.137.685, 2017

[学会発表] (計5件)

三井雅史, 安芸裕久, 石田政義, 高温領域におけるアルミナの直流絶縁特性に関するガス成分の影響, 第25回燃料電池シンポジウム, 2018年5月17-18日, タワーホール船堀

三井雅史, 安芸裕久, 石田政義, 高温領域でのアルミナに関する直流電気伝導率の雰囲気依存性, 平成29年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2017年9月19日, 室蘭工業大学

三井雅史, 花田信子, 石田政義, 高温領域での水素雰囲気がアルミナの電気伝導率に及ぼす影響, 平成29年電気学会全国大会, 2017年3月15日, 富山大学

三井雅史, 花田信子, 石田政義, パルス静電応力法によるアルミナの空間電荷測定と蓄積特性の考察, 電気学会東京支部第7回学生研究発表会, 2016年8月29日, 慶應義塾大学

川人敏志, 花田信子, 石田政義, アルミナの高温領域における漏れ電流の経時変化と材料変性との関係, 平成28年電気学会全国大会, 2016年3月16日, 東北大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 政義 (ISHIDA, Masayoshi)
筑波大学・システム情報系・教授
研究者番号: 30272173

(2) 研究分担者

安芸 裕久 (AKI, Hirohisa)
筑波大学・システム情報系・准教授
研究者番号: 70356343
(平成29年度)

花田 信子 (HANADA, Nobuko)
筑波大学・システム情報系・助教
(現: 早稲田大学・理工学術院・講師)
研究者番号: 00606634
(平成27~28年度)

中山 知紀 (NAKAYAMA, Tomonori)
筑波大学・システム情報系・助教
研究者番号: 90707853
(平成27年度)