

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K03806

研究課題名（和文）次世代直流高電圧送電を可能とする新しい高性能ガス絶縁媒体の開発

研究課題名（英文）Development of novel high-performance dielectric gas supporting next-generation dc power transmission

研究代表者

佐藤 孝紀 (Sato, Kohki)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50235339

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：次世代の絶縁ガスの候補としてHF0-1234ze(E)の特性を調査した。HF0-1234ze(E)-Ar混合ガス中の大気圧放電中での生成フラグメントを明らかにするとともに電子衝突解離種を測定した。また、その測定において、しきい値付近のイオン電流の増加傾向がフィラメントから放出される熱電子群のエネルギー分布によるものではなく、電子と気体分子間の衝突確率分布によることを明らかにし、解離衝突のしきい値を適切に決定する方法を提案した。絶縁ガスの電子輸送係数測定では電流値が小さい、測定用コンデンサの充電時間の考慮が必要であること、その考慮は拡散係数より高次の係数に影響することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギーのスマート化の加速により電力消費量が増加し、更なる低損失長距離送電への要求から高性能ガス絶縁媒体が求められている。現在、絶縁ガスには SF6 が用いられているが、温暖化係数が非常に高く代替ガスが求められている。絶縁ガスの特性は、親ガスとそのフラグメントによって決まるため、両者を把握することが重要である。

本研究では絶縁ガスとしてHF0-1234ze(E)を対象とし、大気圧放電中の分解生成物を調査するとともに、電子衝突によるフラグメントを調査している。さらに、フラグメント生成のしきい値を正確に決定する手法についても提案し、HF0-1234ze(E)の特性が更に詳細に理解できた。

研究成果の概要（英文）：The properties of HF0-1234ze(E) are investigated as a candidate for a insulating gas required in next-generation electric power transmission. It is shown that C2F6, C2HF, C2H2, C2F4, C2H2F2, C2HF3, C2HF5, C3HF3, and C3HF5 are generated during atmospheric pressure discharge in HF0-1234ze(E) - Ar mixed gas. We also found that the curvy increase of the ion current in fragment measurement near the threshold is not due to the energy distribution of thermal electrons emitted from a filament, but is due to the collision probability distribution between electrons and gas molecules. Further, a method to properly determine the threshold of dissociation collisions is proposed.

When measuring the electron transport coefficient of an insulating gas, low current flow requires to consider the charging time of the measurement capacitor. It is found that this consideration does not affect the ionization coefficient and drift velocity, but that it affects the diffusion coefficient.

研究分野：高電圧工学

キーワード：ガス絶縁 SF6代替 電子輸送係数 電子衝突断面積 解離断面積 HF0-1234ze(E)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーのスマート化の加速により電力消費量が増加し、これまで以上に低損失な長距離送電への要求が高まり、直流高電圧送電が注目されている。この発展にはパワーエレクトロニクス素子の開発が必要であるとともに、軽量・不燃な高性能ガス絶縁媒体が不可欠である。

現在、ガス絶縁媒体には SF₆ が用いられているが、温暖化係数が 23,900 と非常に高く、使用が制限されている。そのため、SF₆ 代替ガスについて、絶縁耐力、動作時の二次生成物と電極析出物質、寿命などの観点から調査研究が行われているが、成果の連携が乏しく絶縁性能予測には至らず、SF₆ 代替ガスは見出されていない。

電子は電界中で素早く加速されて高エネルギーになり、ガス分子との衝突によってエネルギーをガス分子に与えて放電発生に係る種(イオン, 励起分子等)を生成する。電子のふるまいは、巨視的には電子輸送係数によって記述され、詳細は電子衝突断面積セットを用いたシミュレーションで表現される。近年のコンピュータの計算速度と記憶容量の増加およびシミュレーション技術の向上・ソフトウェアの開発により、ガスの絶縁特性をシミュレーションにより予測することが可能となっているが、シミュレーションで使われる電子衝突断面積セットが不足しており、現時点では正確な絶縁特性評価には至っていない。

2. 研究の目的

性質解明が不十分の絶縁材料の電子輸送係数と放電基礎パラメータの測定結果から電子衝突断面積セットを導出する。この手法を HFO-1234ze に適用して絶縁特性を評価する。

3. 研究の方法

HFO-1234ze を対象として絶縁破壊特性や電子輸送係数を測定する。また、HFO-1234ze のフラグメント(解離種)を調査する。これらのデータから電子スオーム法による電子衝突断面積セットを導出するとともに、絶縁特性評価と新絶縁材料の提案を行う。

4. 研究成果

(1) 大気圧パルス放電中の分解生成物

HFO-1234ze(E)の分解生成物の影響も含めた絶縁特性を調査することを目的とし、HFO-1234ze(E) - Ar 混合ガス中で大気圧パルス放電を発生させ、放電後のガスを詳細に分析した。

放電リアクタは、ステンレス製の放電チェンバ(内径 φ197 mm, 高さ 300 mm)内に針(直径 φ4 mm, 先端角 23.5°)対平板電極(直径 φ80 mm)を電極間隔 10 mm で設置したものである。平板電極を接地し、Blumlein 線路により発生させた正極性のパルス電圧(パルス幅 約 500 ns)を針電極に印加して、パルス放電を発生させる。なお、同軸ケーブルの充電電圧を-14.14 kV, パルス繰り返し周波数を 20 pps とする。

HFO-1234ze(E) および分解生成物の測定には、ガスクロマトグラフ質量分析計を使用し、放電発生後のガスを N₂ ガスで 2 倍希釈したものを分析した。また、平板電極上に Si ウェハを載せ、堆積物を赤外吸光度計によって調査した。実験では、十分に真空排気した放電チェンバ内に HFO-1234ze(E) (純度 99.5%)を 0.38 Torr 封入し、その後、全圧が 760 Torr になるように Ar (純度 99.99%)を封入し、ガスを封じ切りの状態でパルス放電を発生させた。

図 1 は、パルス放電を 20 分発生させた後のガスのクロマトグラムを示す。クロマトグラムの各ピークのマスペクトルを NIST のデータベースを用いて特定した結果、HFO-1234ze(E)の分解生成物として、C₂F₆, C₂F₄, C₂HF, CF₃C₂H, CF₃CHCF₂ が生成されることを確認した。なお、クロマトグラムには CO₂ のピークも含まれているが、これは放電分解によって生成されたものではなく、放電チェンバや希釈チェンバ内の残存ガスによるものと考えられる。

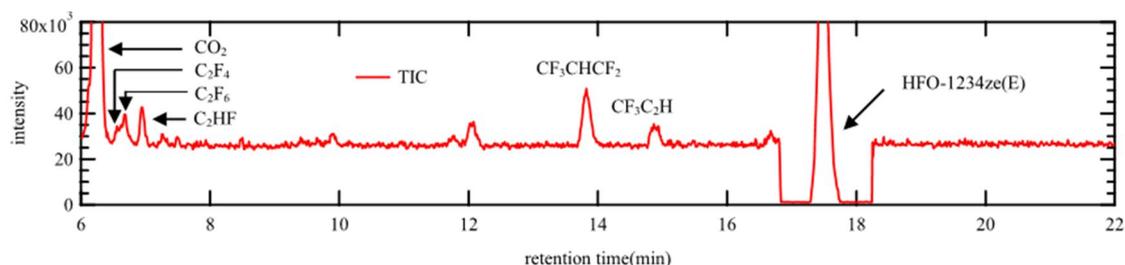


図 1 パルス放電を 20 分発生させた後のガスのクロマトグラム

図2(a) (b)および(c)は、放電時間に対する HFO-1234ze(E) と各分解生成物の濃度変化を示す。HFO-1234ze(E) の濃度は、放電時間の増加とともに単調に減少し、各分解生成物の濃度は、放電時間の増加とともに一旦増加した後で減少する、すなわち、中間生成物のプロファイルを示している。なお、C₂F₆ の濃度は 80 分以降でも 0 にならないことから、気相中の最終分解生成物の 1

つと考えられる。

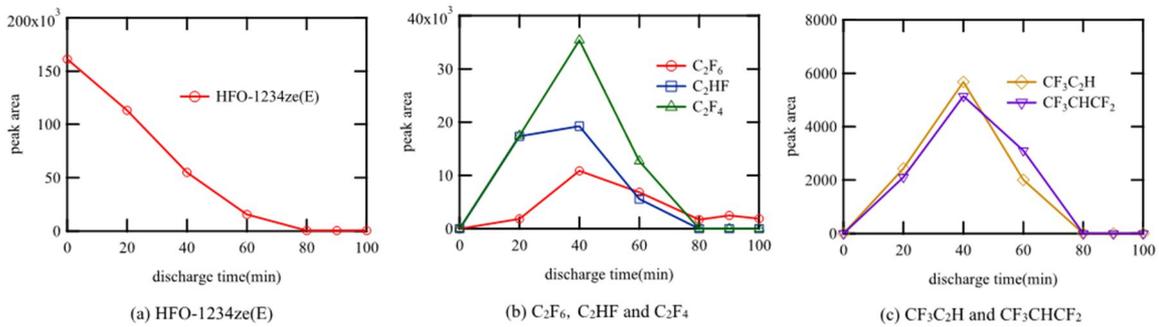


図2 放電時間に対する HFO-1234ze(E)と各分解生成物の濃度変化

(2) 四重極質量分析計による HFO-1234ze(E) のフラグメント測定

HFO-1234ze(E) を絶縁ガスとして利用するためには、絶縁性能に加えて消弧時に生成されるフラグメントの特性を理解する必要がある。電子衝撃によるフラグメントイオンは電子イオン化のイオン源を備えた四重極質量分析計(QMS : Quadrupole Mass Spectrometer) によって検出が可能であるので、HFO-1234ze(E) の電子衝突生成フラグメントイオンとそのイオン化エネルギーのしきい値を調査した。

ステンレス製の円筒状チェンバ(内径 ϕ 155 mm, 高さ 300 mm)内に、直径 ϕ 0.1 mm の穴を持つスキマーを設置し、これを介してチェンバ内の気体を差動排気により質量分析チェンバへ導き、QMS のイオン化部で電子衝突により生成されたフラグメントイオンを測定する。イオン化電圧を一般的にイオン化効率が良いとされる 70 V とし、エミッション電流を 0.5 mA、円筒状チェンバへの HFO-1234ze(E) の封入圧力を 1.0 Torr とした時のマススペクトルから、フラグメントイオンを特定する。また、封入圧力を 0.25 - 1.0 Torr まで変化させたときの各イオン電流の圧力特性、およびイオン化電圧を 20 - 99.99 V まで変化させた。

図3 はチェンバへの封入圧力 1.0 Torr, イオン化電圧 70 V におけるマススペクトルを示す。 $C_3H_2F_4^+$ ($m/z = 114$) は分子イオンピークである。HFO-1234ze(E) を構成する原子より、生成されたフラグメントイオンは $C_2H_2^+(26)$, $CF^+(31)$, $C_2HF^+(44)$, $C_2H_2F^+(45)$, $CHF_2^+(51)$, $C_2H_2F_2^+(64)$, $CF_3^+(69)$, $C_3HF_2^+(75)$, $C_3H_2F_3^+(95)$ および $C_3HF_4^+(113)$ とわかる。

図4 は各フラグメントイオンおよび分子イオン電流のイオン化電圧特性を示す。 $CF^+(31)$ 以外のフラグメントイオンおよび分子イオンは 45 eV 付近をピークに持つ形状となっており、 $CF^+(31)$ は 80 eV 付近でピークを持つ形状となっている。

図5 は各イオン電流のイオン化電圧特性における低イオン化電圧領域の拡大図である。各イオン電流はイオン化電圧が低くなるにつれ直線的に減少していき、横軸に漸近していく。直線的に減少している部分を延長した補助線を引き、横軸との交点からしきい値エネルギーを算出した。

表1 は各フラグメントイオンおよび分子イオンのイオン化エネルギー

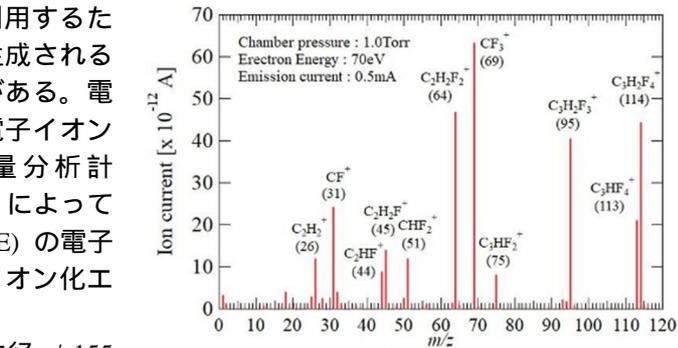


図3 イオン化電圧 70V におけるマススペクトル

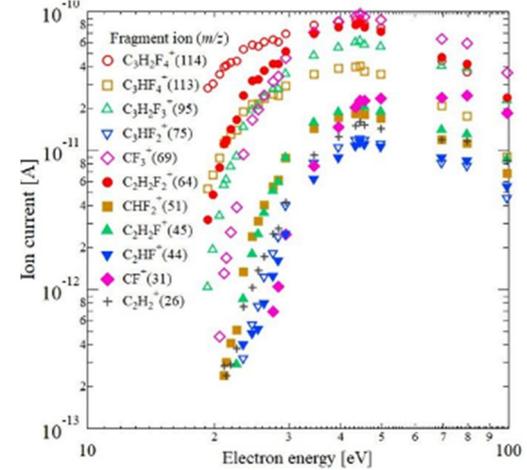


図4 各イオン電流のイオン化電圧特性

Fragment ion (m/z)	Threshold energy [eV]	Fragment ion (m/z)	Threshold energy [eV]
$C_2H_2^+$ (26)	21.9	CF_3^+ (69)	21.7
CF^+ (31)	27.6	$C_3HF_2^+$ (75)	23.8
C_2HF^+ (44)	25.7	$C_3H_2F_3^+$ (95)	19.5
$C_2H_2F^+$ (45)	22.6	$C_3HF_4^+$ (113)	17.7
CHF_2^+ (51)	22.2	Molecular ion (m/z)	
$C_2H_2F_2^+$ (64)	18.8	$C_3H_2F_4^+$ (114)	13.5

のしきい値を示す。フラグメントイオンのしきい値エネルギーは $C_3HF_4^+$ (113) の 17.7 eV が一番低く, CF^+ (31) の 27.6 eV が一番高かった。また, 分子イオンである $C_3H_2F_4$ (114) のしきい値エネルギーは 13.5 eV であった。

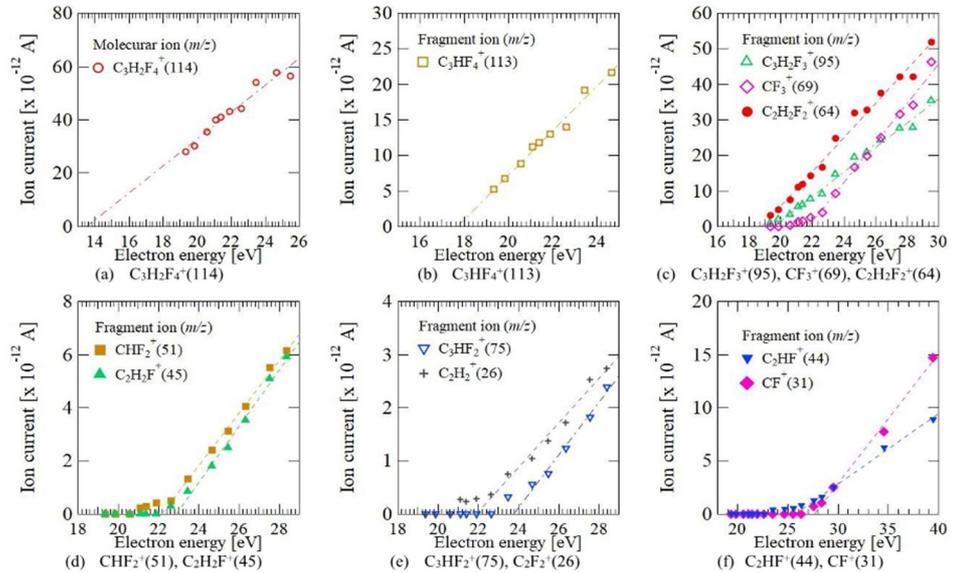


図5 各イオン電流のイオン化電圧

(3) 電子衝突解離断面積の測定におけるしきい値決定法の検討

電子衝突解離断面積の測定では, 質量分析法の原理が利用され, 電子エネルギーを変化させて気体分子に衝突させ, 生成されるイオンによる電流を測定している。この測定結果ではイオン電流値がしきい値付近から曲線的に増加しはじめ, その後, 衝突電子エネルギーに対して直線的に増加する形状となり, これについて Tanaka et al (Jpn. J. Appl. Phys., 37, Pt. 1, No. 9A (1998)) は, フィラメントから放出される熱電子群の初期エネルギー分布に由来すると報告している。

図6は, 質量分析計の構造を示す。フィラメントから熱電子が放出され, フィラメントとイオン化室の間の電界によって加速される。加速された電子はイオン化室内に入り, 気体分子と衝突することでイオンを生成する。生成されたイオンはマスフィルターで分離され, 検出される。本研究では, フィラメントを 0 eV で出発した電子が, イオン化室に入るまでに一様電界で加速される場合を仮定し, イオン化室内での電離衝突の回数をサンプリングした。電子の飛行は Monte Carlo 法を用いて正確に計算している。シミュレーション条件は実験条件と同一にし, ガス圧力は 7.6×10^{-6} Torr, ガス温度は 293.15 K とした。なお, 初期電子数は 2×10^8 個とした。

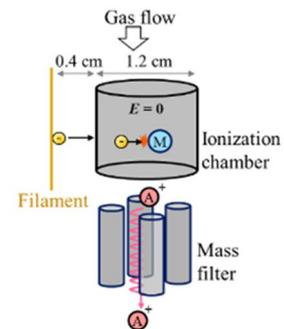


図6 電子衝突電離型質量分析の原理

図9はフィラメント-イオン化室間の印加電圧(以後加速電圧と記す)に対して, イオン化室内の電離衝突回数を示したものである。図9(a)では, Ar の電離断面積も重ねて示しており, 電子エネルギーに対する電離回数の変化は, 電子衝突断面積の形状と一致していることがわかる。また, 図9(b)より, 電離断面積のしきい値付近では, 初期電子エネルギーが分布を持たない場合でも曲線的に増加する形状となっている。よって, しきい値付近のイオン電流の形状は必ずしも初期電子エネルギーの分布に由来するものではないことがわかる。イオン電流が直線的に減少する部分を低エネルギー側に延長することでしきい値を決定すると, 図9(b)中の破線より, しきい値は 16.16 eV となり, 実際の値 (15.75 eV) よりも約 0.4 eV 大きくなる。本研究で Ar と N_2 のイオンの電流値

を測定した結果では, どちらも約 +3.6 eV の差となった。よって, イオン電流のしきい値を決定するためには, しきい値が既知のガスを用いてキャリブレーションが必要である。

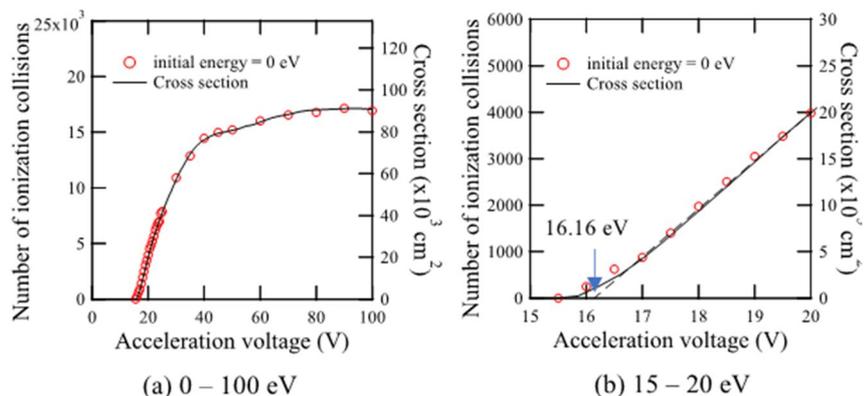


図9 加速電圧に対する電離衝突回数

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岩部 由芽, 川口 悟, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 電子衝突解離断面積の測定における 初期電子エネルギー分布の影響
3. 学会等名 第 59 回 応用物理学会北海道支部 第 20 回 日本光学会北海道支部 合同学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 木村 友仁, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 弱電離気体プラズマの解析(C LXIV)大気圧パルス放電中のフロン系絶縁ガスの分解生成物の調査
3. 学会等名 令和3年電気学会全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 瑠哉, 川口 悟, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 弱電離気体プラズマの解析(C LXVIII) 四重極質量分析計によるHF0-1234ze(E)のフラグメント測定
3. 学会等名 令和4年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------