

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23561026

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池における高温電気絶縁の特性解明に基づく設計指針の確立

研究課題名(英文) Insulating design for solid oxide fuel cells based on dielectrical properties at high temperatures

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) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：高温領域(600-850℃)およびSOFCのアノードガス雰囲気中での無機材料の電気絶縁現象の把握および解明を行い、絶縁設計の指針を示した。各種無機材料に対する直流絶縁特性評価より、マグネシアが最も絶縁抵抗が高く絶縁材料として最適であることが示された。マグネシアを主成分とするSOFCの主絶縁部に対するアノードガス成分の影響調査より、水素ガス自体およびそのリークにより発生し得る水素燃焼反応の熱や火炎が絶縁性能を劣化させることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The dielectric properties of inorganic materials in anode gas atmosphere of solid oxide fuel cells (SOFC) at high temperatures (600-850 deg C) were evaluated, and design concepts of primary insulation of SOFC are proposed. The evaluation of DC voltage insulating properties for various inorganic materials shows that magnesia is the best insulation material among them because it has the largest insulation resistance. The effects of anode gas component on dielectric properties were investigated for primary insulation of SOFC composed of magnesia mainly. It is clarified that hydrogen gas itself or heat and flame of hydrogen combustion generated by hydrogen leak degrade primary insulation performance.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 高温水素雰囲気 直流絶縁特性 無機絶縁材料 水素燃焼反応 電気伝導 部分放電

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)は高温動作するため、内部で燃料を改質できるとともに、排熱の有効利用が可能有望技術である一方で、耐熱の困難さが実現を阻む要因となっている。特に、開発段階が実機を想定したスタック試験へ進展するにつれて、電気絶縁上の事故が多数報告されている。数百Vの比較的低電圧であるが、高温での電気絶縁は想像以上に難しく、絶縁破壊が機器自体に甚大な被害を与えることが浮き彫りとなってきた。このような高温での電気絶縁特性に関する解明の要請が、著者に対して国内SOFC開発メーカーのほとんどから寄せられている。

無機材料で構成される絶縁部は800前後に達するうえ、還元性ガスに曝され、直流電圧が印加されている。さらに絶縁部はガスシールも兼ねており、その近傍はガスリークによって燃焼反応を生じ、局所的に更に高温になる可能性が高い。このような高温での特殊ガス反応雰囲気における無機材料の電気絶縁特性については、一般にデータがなくその把握は全くの未踏領域である。この極限条件における電気絶縁現象の解明なくして、SOFCの実用化は到底ありえない。

2. 研究の目的

SOFCの実用化のために、高温領域(600~1000)での無機材料の電気絶縁現象を解明し、健全性を保証できる絶縁機構およびその設計方法を確立することを目的とする。

以下に各実験の目的を示す。

(1) 平板型無機材料の直流絶縁特性評価

無機材料ごとの高温水素雰囲気における直流絶縁特性の違いを把握する。

(2) 各成分ガスがSOFC主絶縁部に与える影響調査

アノードガスおよび水素燃焼反応による生成ガスがSOFC主絶縁部の直流絶縁特性に及ぼす影響を調査する。

3. 研究の方法

(1) 平板型無機材料の直流絶縁特性評価実験の方法

試料 アルミナ(Al_2O_3 :純度99.6%、(株)ニッカトー製(以下2つ同様))、マグネシア(MgO :純度99.6%)、窒化ケイ素(Si_3N_4 :純度90%)、軟質マイカ $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ 、(株)岡部マイカ工業所の平板を実験試料として用いた。寸法は50×50mm(ただし、マグネシアのみ1つの角が曲率半径5mm程度で端部処理してある)、厚さ5mmである。

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。電極は金蒸着により作成した。それぞれの試料について蒸着電流70A、蒸着時間15分間で統一して蒸着を行った。また、蒸着電極と導線は導電性接着剤(アレムコプロダクツ社製パイロダクト

597-A)にて接着を行った。導線には耐酸化性の優れる0.5mmカンタル線を用いた。

本研究では体積漏れ電流を測定した。また、漏れ電流測定においては表面漏れ電流の影響を小さくするためにガード電極との沿面距離が短い主電極を正極とした。部分放電測定においては正電位と接地の沿面距離を長くして電極間での放電を防止するために対電極を正極とした。

測定セル 試料外部の雰囲気制御するために、底面の内径が90mmである密封型のアルミナ製測定セル内に試料を入れて測定を行った。測定セルは温度制御のために電気炉内に設置し、セル内の温度を計測するためにK熱電対((株)チノー製)を差し込んだ。測定セルはガスケットを用いて、密閉した。ガス管や導線と測定セルとの接続部分に対しては、セラミックボンド(アレムコプロダクツ社製セラマボンド813A)を用いてシールを行った

測定方法 測定回路の概略図を図2に示す。漏れ電流測定ではスイッチをA側とした回路とし、超高抵抗/微小電流計((株)ADVANTEST製R8340A)を用いた。測定電圧はDC50~1000Vの範囲で50V毎とした。

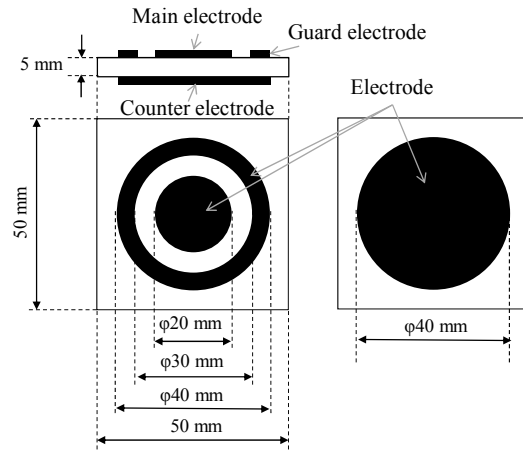


図1 平板型無機材料及び金電極の形状

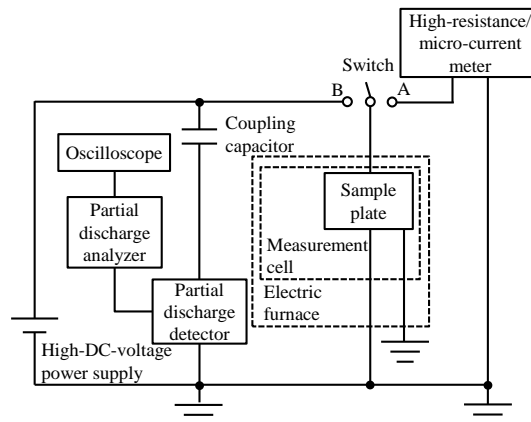


図2 平板型無機材料の直流絶縁特性評価および各成分ガスがSOFC主絶縁部に与える影響調査に用いた測定回路の概略図

電圧印加直後は充電電流が流れるため、電圧印加約 10 秒後からの値を測定値とした。各印加電圧につき 10 個のデータを取得し、平均値を用いた。各電圧での 10 個のデータにおいて変動幅の平均は漏れ電流の平均値の 1%程度となっており、充電電流の影響が生じていないことを確認している。印加電圧を漏れ電流値で除した絶縁抵抗値を評価指標とした。部分放電の測定ではスイッチを B 側とした回路とし、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。部分放電校正器で測定器の校正を行い、電圧を印加した。ノイズの状態を把握するために部分放電測定器からデジタル・リアルタイムオシロスコープ(ソニーテクトロニクス(株)製 TDS380A)へ入力される放電パルス波形を観測した。また、直流電源には直流高圧安定化電源(パルス電子技術(株)製)を用いた。放電電荷量、放電パルス発生頻度の分布(q-n 分布)は DC1 kV を印加し、直接測定した。発生頻度は逐次変化するため、最大値と最小値を取り、その平均を用いた。

測定する温度は SOFC の作動温度および電極である金の融点以下である電気炉の設定温度で 600~850 の範囲で 50 毎とした。急激な温度上昇は試料の変形などの影響があるため 10 分で 25 ずつ昇温した。測定温度まで昇温したら、セル内の温度を電気炉温度と同等にするために 10 分程度保持し、その後コンプレッサーを用いて 5 kPaG で空気を投入し、漏れ電流および部分放電測定を行った。出口バルブを開け、燃焼を避けるため窒素、水素の順で投入し、測定セル内の雰囲気十分に水素に置換された後にバルブを閉じて 5 kPaG で加圧した。水素雰囲気での測定が終了した後、昇温して同様の測定を行った。

(2) アノードガスおよび水素燃焼反応による生成ガスが SOFC 主絶縁部に与える影響調査の方法

試験体 SOFC 主絶縁部を模擬した試験体の概略図を図 3 に示す。試験体は外部雰囲気に対して、試験体空洞部へ任意のガスを導入できる燃料電池内雰囲気模擬した構造となっている。試験体は主電極と接地電極であるシールリングの隙間に主絶縁材料を充填して作製した。SOFC で実際に使用されてい

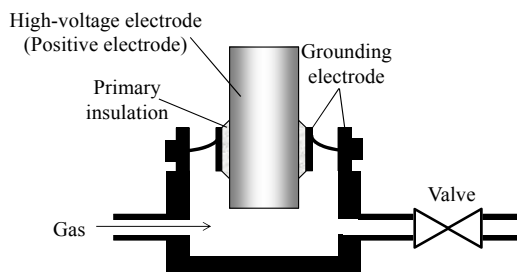


図 3 SOFC 実機模擬主絶縁部の試験体概略図

る耐酸化性の強いニッケル(直径 28.6 mm)を主電極材料とし、ステンレス(SUS304)を接地電極材料とした。主絶縁材料には、加熱時の金属の熱膨張に追従するために他の無機材料に比べてガスシール性に優れるとされるマグネシア(MgO)を主成分とした無機接着剤を使用した。主絶縁は円筒形状になっており、半径方向の厚さは 1.4 mm(5 箇所測定した平均値)、試料円筒の内半径は 14.3 mm、外半径は 15.7 mm であり、それぞれの電極面積は $1.78 \times 103 \text{ mm}^2$ 、 $1.97 \times 103 \text{ mm}^2$ となっている。沿面はまっすぐ水平ではなく主電極に向かって若干盛り上がるテーパ形状としている。

測定方法 試験体を電気炉内に設置し、炉外から SUS チューブにてアノードガスを模擬した水素、二酸化炭素、湿潤空気または比較のための空気を導入した。まず、図 3 に示すバルブを開いて容器入口からガスを流し試験体内の雰囲気それぞれに十分に置換された後にバルブを閉じた。次に入口圧力がゲージ圧 0.05~0.15 MPaG となるようにそれぞれのガスを加圧供給した。水素供給の場合、電気炉内に窒素を流入し続けることで酸素濃度を 1.3%以下にして水素が燃焼しない環境とした。電気炉内の酸素濃度は飯島電子工業(株)製の酸素分析計(MZ-20A)を用いて測定した。湿潤空気の場合は、0.05 MPaG の乾燥空気を蒸留水が入ったバブリング装置に流して、40、75、95 の飽和水蒸気と共に供給した。測定回路および測定機器は測定セルを除き、(1)と同様のものを使用した。漏れ電流測定では、試験体に直流電圧を 25~500 V の範囲で 25 V 間隔で印加して、(1)と同様に電圧印加 10 秒後から、印加電圧につき 1 秒毎に 10 回データを取得して平均値をとった。部分放電ならびに絶縁破壊電圧測定では、各温度に対して 5 回測定を行い、平均値を用いた。放電電荷量のノイズ平均値が約 100 pC であったため、印加電圧を徐々に上げて最大放電電荷量が 200 pC を超えたときの電圧値を部分放電開始電圧とした。絶縁破壊電圧に関しては、直流高圧安定化電源に過電流 11 mA が流れると保護装置がはたらき電圧印加がトリップするため、この時の電圧値とした。

試験体は漏れ電流測定と部分放電ならびに絶縁破壊電圧測定で同一のものを用いた。全ての温度、圧力条件において、各ガス導入直前に測定した空気中の値と比べることでガスの影響を検証した。各測定は、電気炉温度を 600~850 の範囲で 50 毎に上昇させ、各温度に対して試験体を電気炉温度と同等にするために 30 分程度保持してから行った。

4. 研究成果

(1) 平板型無機材料の直流絶縁特性
各種平板型無機材料の電気伝導に関する特性 空気および水素雰囲気での 600、750、850 における各材料の絶縁抵抗値を図 4 に

示す。測定セル内の温度は熱電対を用いて計測しており、ガス投入による温度変化はほとんど生じていないことを確認している。高温になるにつれてすべての試料で絶縁抵抗値が減少する結果となった。マイカ以外で600、750において空気雰囲気と比べて水素雰囲気では絶縁抵抗値が大きくなる現象が見られた。絶縁抵抗値の大きさとしては酸化物であるマグネシア、アルミナの順に高く、次いで窒化ケイ素、マイカがほぼ同値となった。

次に測定した絶縁抵抗値から電気伝導率 [S/cm] を算出した。電気伝導率の自然対数と温度の逆数の関係 (アレニウスプロット) を図 5 に示す。図に記してある直線は最小二乗法によって線形近似したものである。すべての試料、雰囲気でおおむね直線に近似できていることから、アレニウスの関係を満たしていることが分かる。これより、活性

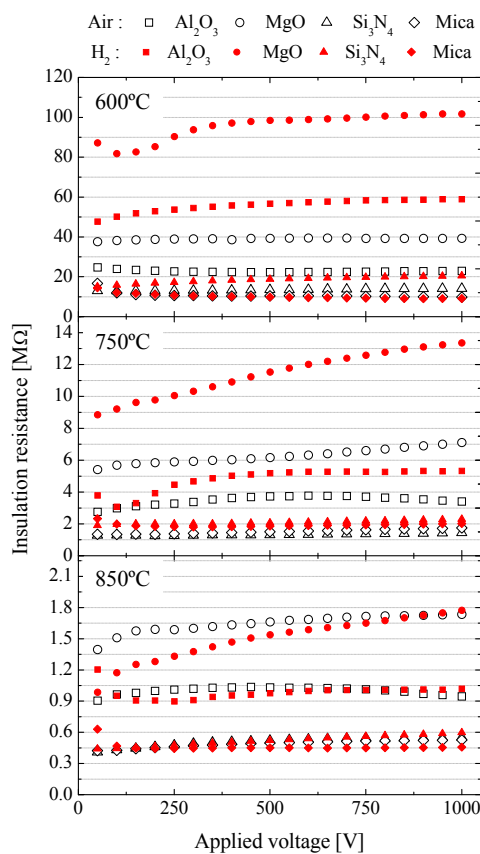


図4 600、750、850における空気及び水素雰囲気での印加電圧と各種無機材料の絶縁抵抗値の関係

化エネルギーが変化しなかったことから、温度上昇によって電気伝導機構に大きな変化は生じなかったと考えられる。次にアレニウスプロットの傾きから電気伝導度の活性化エネルギーを求めた結果を表1に示す。窒化ケイ素とマイカに関しては空気雰囲気の活性化エネルギーに対して水素雰囲気では5%程度のわずかな増加であることから、電気伝導機構に大きな変化はないものと推察できる。アルミナとマグネシアでは活性化エネルギーが水素雰囲気の方で大きくなった。

これまでにも不定比酸化物で酸素分圧によって電気伝導率が変化することは報告されている。酸素分圧が低下するとp型の材料では電気伝導率が低下し、n型では電気伝導率が増加する。アルミナやマグネシアについても不定比領域は非常に小さいが、電気伝導率が酸素分圧に影響され、p、n型が混合して

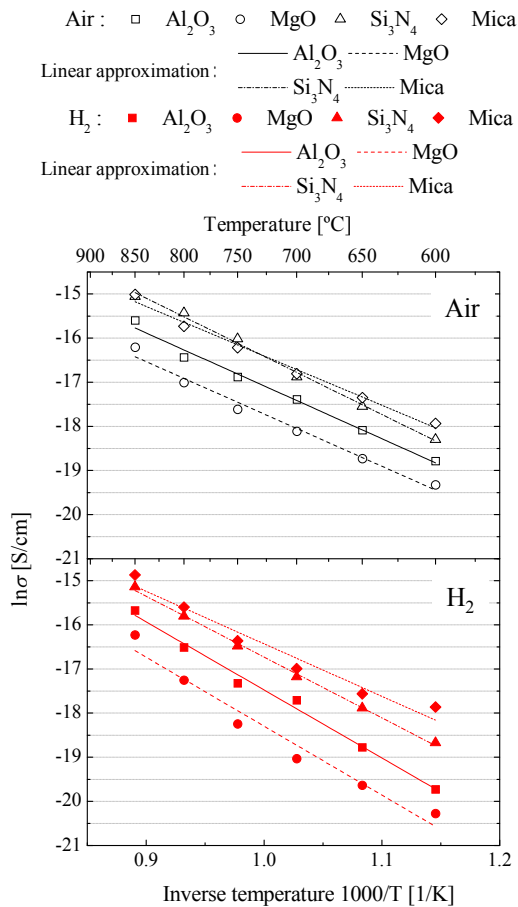


図5 各雰囲気及び材料での絶対温度の逆数と導電率の対数の関係(アレニウスプロット)

表1 各雰囲気及び材料での電気伝導に関する活性化エネルギー

E_a [eV]	Alumina	Magnesia	Silicon nitride	Mica
Air atmosphere	1.03	1.02	1.13	0.96
Hydrogen atmosphere	1.33	1.35	1.18	1.03

いることが報告されている。酸化物の絶縁抵抗値が水素雰囲気が増加したのは水素を投入することで酸素分圧が低下したことが要因と考えられる。

(2) アノードガスおよび水素燃焼反応による生成ガスが SOFC 実機模擬主絶縁部に与える影響

各成分ガスの漏れ電流への影響 水素及び空気を圧力 0.10 MPaG で供給したときの各電圧での漏れ電流値を図 6 に示す。(a)の空気、(b)の水素ともに各印加電圧で温度を上げるにつれて漏れ電流値が増加している。また、各温度に対しては電圧値にほぼ比例して漏れ電流値が増加することから、抵抗値がほぼ一定であることを示している。水素は空気と比べて、測定温度範囲で同等か僅かに漏れ電流値が減少した。

二酸化炭素を圧力 0.10 MPaG にて供給したとき空気と比べて、測定温度範囲で同等か僅かに漏れ電流値が減少した。

漏れ電流の経路は、試験体の構造上、主に無機絶縁材料沿面と推測される。固体誘電体の表面電気伝導には、気体の吸着が影響する。水素および二酸化炭素は無機絶縁材料の表面電気伝導に影響を与えるような吸着を起こさないため、漏れ電流値にほぼ影響を及ぼさなかったと考えられる。また、漏れ電流値の空気に対する僅かな減少については、(1)の平板型試料を用いた場合と同様に、ガス投入による酸素分圧の低下が酸化物系無機材料の電気伝導率に影響を与えていると考えられる。このことから、水素、二酸化炭素自体は無機絶縁材料の漏れ電流を増加させずに悪影響を与えることはなく、むしろ抑制させる傾向があることが分かった。

0.05 MPaG の空気に 40、75、95 の飽和水蒸気を含ませた空気を供給したとき、乾

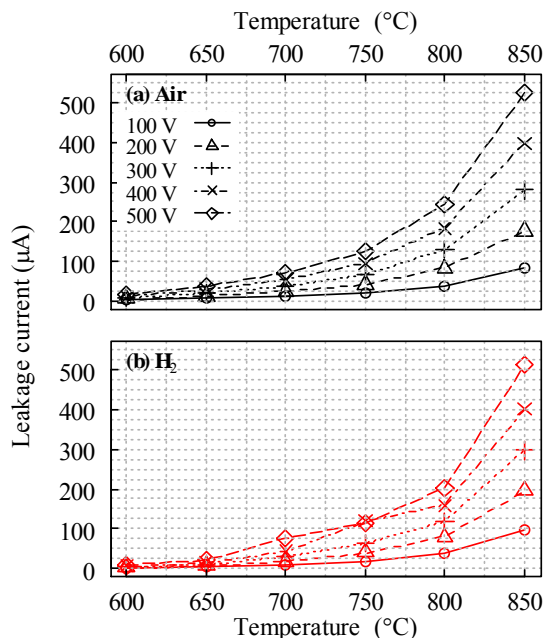


図 6 (a) 空気および (b) 水素を圧力 0.10 MPaG で供給したときの各電圧における漏れ電流の温度依存性

燥空気と比べ、40 の飽和水蒸気を含ませた空気はほぼ違いがなかったが、75、90 の場合にはやや増加した。95 の飽和水蒸気を含んだ空気では、850、500V において乾燥空気と比べて、漏れ電流値が約 1.3 倍増加した。少なくとも 75 以上の飽和水蒸気を含んだ空気は電流を流しやすくする傾向があることが分かった。無機絶縁材料の表面に吸着する水蒸気が増え、表面の電気伝導率を増大させた結果、漏れ電流が増えたと考えられる。

著者らは同型の試験体において、水素供給時にリークによる水素燃焼反応が起きる場合に漏れ電流値が約 3 倍になることを報告している。このことから、漏れ電流値に対してより大きな影響を与えるのは、水素、二酸化炭素ではなく、水素燃焼によって発生する熱や火炎の導電性であることが明らかになった。

各成分ガスの部分放電及び絶縁破壊への影響 圧力 0.05 MPaG、0.10 MPaG、0.15 MPaG にて水素及び空気を供給した時の部分放電開始電圧及び絶縁破壊電圧を図 7 に示す。0.05 MPaG では 600 において、水素の場合に部分放電開始電圧は空気と比べて 0.13 kV、絶縁破壊電圧は 0.25 kV 低くなった。温度を 850 まで上げていくと、両電圧値で水素、空気共に若干の減少が見られるものの、全測定温度範囲で水素の両電圧値が低くなった。

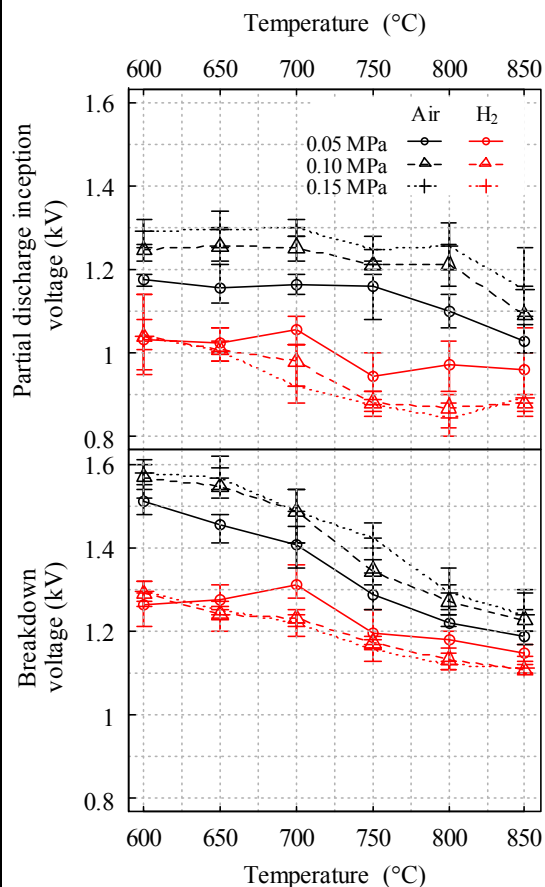


図 7 水素および空気を 0.05、0.10、0.15 MPaG の圧力で供給したときの部分放電開始電圧および絶縁破壊電圧の温度依存性

また、供給ガス圧力を上昇させると、水素では両電圧値が低下した。これらの結果から、水素ガス自体が主絶縁部の部分放電開始電圧や絶縁破壊電圧を低下させることが明らかになった。常温での水素の絶縁破壊強度は空気よりも低く、高温領域でも同様の特性を示すことが分かった。本結果では、無機材料沿面に存在する水素、または熱膨張率の差により電極導体との界面で生じる空隙やひび割れに入った水素が、空気と比べ低い電圧で部分放電したと考えられる。部分放電によって生じた電荷は、無機材料沿面や空隙部分に堆積して、沿面もしくは固体内部の電流の増加につながり絶縁破壊に至ったと推測される。一方、空気供給時は圧力の上昇に伴って両電圧が上昇するという結果を得た。

圧力 0.05 MPaG、0.10 MPaG、0.15 MPaG にて二酸化炭素を供給した時の部分放電開始電圧及び絶縁破壊電圧は全温度範囲において、空気と比べて上昇した。また、二酸化炭素供給圧力の上昇にともなって両電圧値は上昇した。よって、沿面部や電極導体との界面の空隙に存在すると考えられる二酸化炭素は主絶縁部や部分放電開始電圧や絶縁破壊電圧を上昇させることが明らかになった。常温での二酸化炭素の絶縁破壊強度は空気より低いが、今回の実験では高温領域では逆に二酸化炭素が絶縁破壊強度を高めていることが明らかになった。

0.05 MPaG の 95% の飽和水蒸気を含んだ空気を供給したときの部分放電開始電圧及び絶縁破壊電圧は乾燥空気と比べ、やや上昇した。一般に空気中に水蒸気が多く含有されていると、電子やイオンが水分子に付着してこれらの移動度を低下させるため、放電電圧が上昇する。この性質が 600~850 という高温領域においても失われなかったため、湿潤空気供給時に両電圧が上昇したと考えられる。

著者らは、水素供給時にリークによる水素燃焼反応が起きる場合に、両電圧が同程度低下することを報告している。本結果と合わせると、水素燃焼反応が起きる場合の両電圧の低下は周囲に存在する水素自体が要因となっていると考えられる。

(3) まとめ

無機材料ごとの直流絶縁特性評価および各成分ガスの SOFC 主絶縁部への影響調査をした。その結果、マグネシアが最も絶縁抵抗が高く、水素雰囲気ですらに増加することから絶縁材料として最適であることが示された。また、SOFC 主絶縁部の設計時には水素ガスおよびそのリークにより発生し得る水素燃焼反応の熱や火炎の影響を考慮することが必要であることが示唆された。

高温、還元ガス反応雰囲気といった特殊条件での無機材料の電気絶縁特性に関する報告は国内外含め、ほとんどなく、以上の研究成果は SOFC のみならず、その他高温電気機器の絶縁設計方法の体系化に貢献するものと考えられる。今後は、水素燃焼反応の絶縁

特性への影響及び水素火炎の導電性の調査が必要である。また、SOFC の長期運転を考慮し、主絶縁部環境での材料劣化および絶縁特性の把握が課題として挙げられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

高橋晃一、花田信子、石田政義、高温水素雰囲気での各種無機材料に関する直流絶縁特性、電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌)、査読有、印刷中

石田政義、中川智之、花田信子、中山知紀、高温型燃料電池における主絶縁劣化要因、燃料電池、査読有、Vol.12、No.3、2013、pp.106-112

<http://www.fcdic.com/ja/kikanshi/toukouronbun/toukou03.pdf>

石田政義、中川智之、花田信子、中山知紀、高温型燃料電池内での高電圧誘起に関する考察、燃料電池、査読有、Vol.12、No.2、2012、pp.106-114

<http://www.fcdic.com/ja/kikanshi/toukouronbun/toukou02.pdf>

〔学会発表〕(計 3 件)

花田信子、戸邊澄人、中山知紀、石田政義、高温型燃料電池における主絶縁部の電気特性に対するアノードガス成分の影響、平成 25 年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2013 年 9 月 13 日、横浜国立大学

高橋晃一、花田信子、石田政義、高温水素雰囲気での各種無機材料に関する直流絶縁特性、平成 25 年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2013 年 9 月 12 日、横浜国立大学

高橋晃一、花田信子、石田政義、高温水素雰囲気での各種無機材料に関する直流絶縁特性、電気学会東京支部第 3 回学生研究発表会、2012 年 9 月 4 日、工学院大学

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

花田 信子 (HANADA, Nobuko)
筑波大学・システム情報系・助教
研究者番号：00606634