

〈一般研究課題〉 低環境負荷に資する電力機器用低誘電率
ナノポーラス絶縁体の開発
助成研究者 名古屋大学 栗本 宗明



低環境負荷に資する電力機器用低誘電率 ナノポーラス絶縁体の開発

栗本 宗明
(名古屋大学)

Development of Low Permittivity Nanoporous Insulator for Electric Power Apparatus Reducing Environmental Load

Muneaki Kurimoto
(Nagoya University)

Abstract :

Size reduction of gas-insulated switchgears (GISs) decreases the consumption of SF₆ gas which is insulating gas used inside the apparatus but has high global warming potential. The development of solid insulators with lower permittivity is one of the effective solutions for the size reduction of GISs. We focused on nanoporous solid insulators. The insulators were prepared by filling epoxy resin with nanoporous-silica particles. As a result, the permittivity of the nanoporous solid insulators was lower than that of nonporous solid insulators. We concluded that the nanoporous solid insulator could potentially be used as a low permittivity solid insulator.

1. はじめに

安定した電力供給の確保は、生活の維持と更なる質の向上に不可欠であるが、送電・変電設備の絶縁ガスとして使用されるSF₆ガスは地球温暖化係数が高い。環境性と生活の質向上の両立には、SF₆の使用量を削減した低環境負荷型の電力機器の実現が必要である。本研究では、例えばガス絶縁開閉装置(GIS)のSF₆封入量を削減するため、電力機器をコンパクト化する技術開発に取り組む。これら機器内部は、高電圧導体を機械的に支持する固体絶縁体と、その周囲を絶縁ガスで封入した構造を取っている。固体絶縁体の材料には、アルミナ粒子又はシリカ粒子を充填したエポキシ樹脂が、電気絶縁特性や機械的強度が総合的に優れることから用いられている[1-7]。これら樹脂は気

体より高い誘電率を持つため、絶縁劣化を引き起こし、機器コンパクト設計の障害になっている。そこで、物質の中で誘電率が最も低い気体を固体絶縁体内部に封入した低誘電率ナノポーラス絶縁体の開発に取り組む。

すでに、マイクロサイズのガラスバルーンをポリマーに充填したマイクロポーラス絶縁体があるが、バルーン直径がマイクロサイズであるため内部で放電し、電力用の固体絶縁体としては使用用途が大幅に制限される。本研究では、ナノサイズの狭空間内の気体ほど、電子衝突が持続的に起こる電子なだれ放電を形成しにくいことを予想するPaschen法則に着目し、ナノサイズのポーラス構造を持つセラミックス粒子[8, 9]を用い低誘電率ナノポーラス絶縁体を開発する。低誘電率ナノポーラス絶縁体としては、図1に示すようなナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットを提案する。ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットは、ナノサイズ空孔を持つナノポーラスシリカ粒子をエポキシ樹脂に充填したポリマーコンポジットである。比誘電率が4であるシリカ材料部分に空孔を導入することにより、無充填エポキシ樹脂よりも低誘電率な固体絶縁体の実現が期待できる。

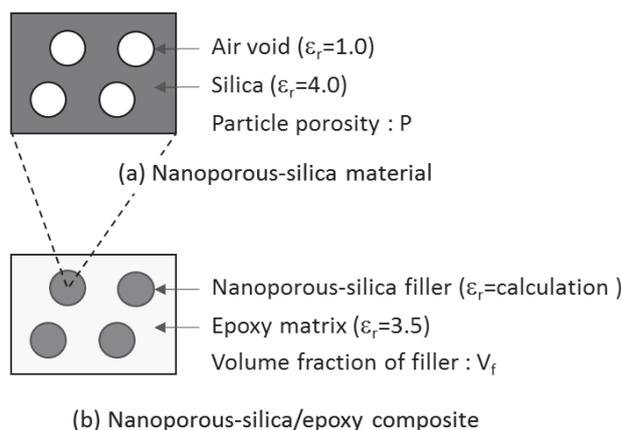


図1. 低誘電率ナノポーラス絶縁体として提案するナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット

2. ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの作製

ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットを作製するため、平均細孔径が2.3-2.7nmのナノポーラスシリカ粒子をエポキシ樹脂に充填した。表1に作製に用いた材料を示す。比較のため、多孔質でないノンポーラスシリカ粒子を充填したノンポーラスシリカ/エポキシコンポジットと、無充填エポキシ樹脂も作製した。エポキシ樹脂中には絶縁材料として一般的に用いられるビスフェノールA型の樹脂を用い、硬化させるために酸無水物系の硬化剤を添加した。ナノポーラスシリカ粒子をエポキシ樹脂中に配合した後、自転公転式ミキサーを用いて分散させた。熱硬化後に、試料内部断面をSEM観察した結果を図2に示す。白色部分が、ナノポーラスシリカ粒子であり、黒色部分がエポキシ樹脂である。ナノポーラスシリカ粒子がよく分散していることが確かめられる。

表1. 作製に用いたナノポーラスシリカ粒子とノンポーラスシリカ粒子

	Nanoporous-silica filler	Nonporous-silica filler
Mean diameter of primary particles	1 μm	2.2 μm
Pore morphology	Hexagonal	
Mean diameter of pore	2.3-2.7 nm	
Calculated volume fraction of pore inside particles	70 vol%	

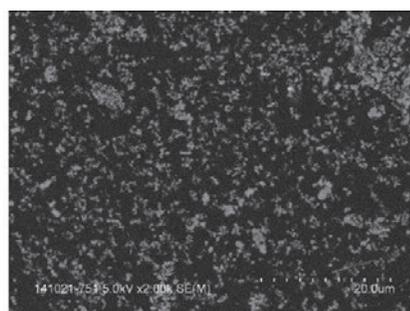


図2. 作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット内部断面SEM画像

作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット内部に粒子空孔が残存しているかを確認するため、作製試料の比重を測定した。図3に比重測定結果を示す。同図より、作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの比重は、ノンポーラスシリカ/エポキシコンポジットよりも軽いことが確かめられた。これは、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット内部に粒子空孔が残存したためである。

作製した試料内部に残存する粒子空孔を定量的に評価するため、作製試料の比重から、粒子空孔率Pを計算した[10]。作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの粒子空孔率は、最大で28 vol%であることがわかった。また、ナノポーラス

シリカ粒子単体が持つ粒子空孔率が70 vol%であるため、樹脂が粒子空孔内部に部分的に侵入し、粒子空孔率が低下したことが考えられる。作製した試料の中で、粒子空孔率が比較的高い18 vol%と28 vol%の試料の誘電特性を測定した結果を次節で述べる。

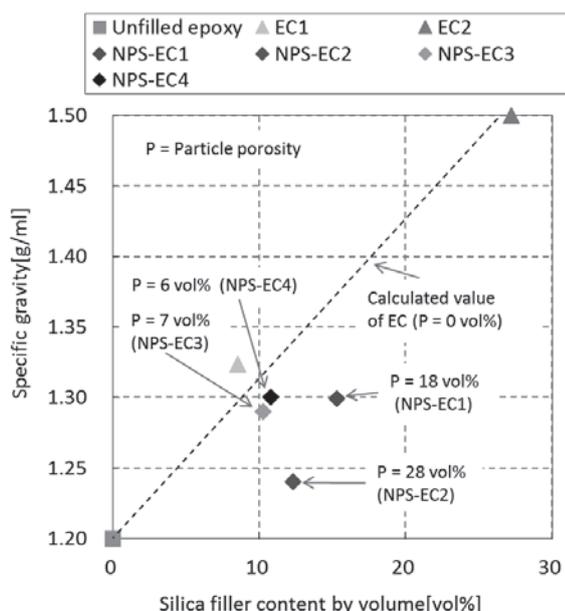


図3. 作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット (NPS-EC)の比重測定結果(ノンポーラスシリカ/エポキシコンポジット:EC, 無充填エポキシ樹脂:Unfilled epoxy)

3. ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの誘電率特性

図4に作製した試料の比誘電率の周波数特性を示す。ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの比誘電率は、ノンポーラスシリカ/エポキシコンポジットよりも低く、無充填エポキシ樹脂よりも低いことが確かめられた。これは、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの粒子空孔内部に、比誘電率が小さい気体が残存したためと考えられる。

ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの低誘電率化が、粒子空孔によるものかを定量的に検証するため、粒子空孔から計算されるナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの比誘電率の計算値と実測値を比較した。

前節でも述べたように、樹脂が粒子空孔内部に部分的に侵入したことが考えられる。そこで、エポキシ樹脂が部分的に侵入したナノポーラス粒子の比誘電率を、図5に示すようなモデルとして考え、その最小値と最大値を評価した[11]。最小値は、粒子空孔以外がすべてエポキシ樹脂であると

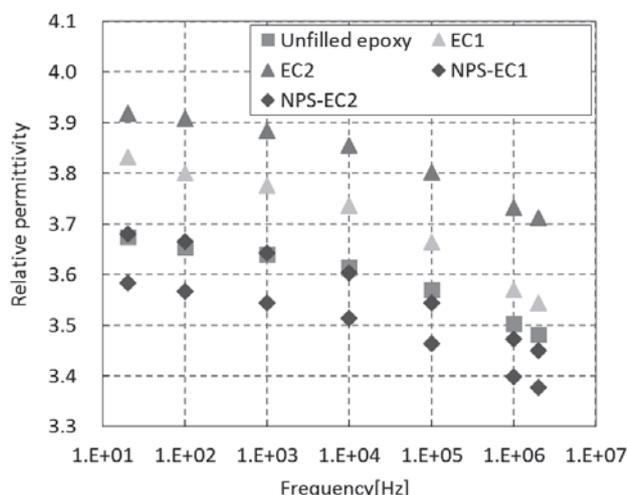


図4. 作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット (NPS-EC)の比誘電率測定結果(ノンポーラスシリカ/エポキシコンポジット:EC, 無充填エポキシ樹脂: Unfilled epoxy)

考えた場合であり、最大値は、粒子空孔以外がすべてシリカ材料であると考えた場合である。

図6に、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの比誘電率の計算値と実測値を示す。横軸は、粒子充填率であり、実測値の測定周波数は、測定確度が高い2 MHzを用いた。ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの比誘電率測定値が、計算値の最小値と最大値の間に入っていることが確かめられる。このことから、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの低誘電率化は粒子空孔による効果であると考えられる。

4. ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの絶縁強度の評価

作製した粒子空孔率18 vol%、28 vol%のナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットにおいて、空孔内部の電界強度を算出した上で、電子なだれ放電が形成しにくくなる空孔サイズ範囲を明らかにする。

空孔内部の電界を推定するために、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットを、空気、エポキシ、シリカからなる直列コンデンサとしてモデル化した。これにより、空孔内部の電界を最も高く評価できる。図7に、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットにおける空孔内部の電界強調率を示す。電界強調率は、空孔内部の電界を、平均電界で規格化している。空孔率の減少とともに、電界強調率が増加することがわかる。これは、構成材料の中で最も高い誘電率であるシリカの割合が、粒子空孔率の減少とともに増加するためである。粒子空孔率18 vol%、28 vol%のナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットにおける空孔内部の電界強調率は、それぞれ3.32倍と3.26倍であった。ここで両者の電界強調率を3.3倍とし、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット内部の平均電界をGISのインパルス試験電圧印加時の固体絶縁体部分の平均電界30 kV/mmと想定した場合に、空孔内部の電界強度は99 kV/mmと計算される。

次に、空孔内部に99 kV/mmが印加されても電子なだれ放電が形成しにくくなる空孔サイズ範囲を評価する。ここでは、空孔内部の放電開始電界をPashcen法則により説明可能であると仮定する。図8に放電開始電界を示す。このとき、大気圧下のタウンゼント放電を想定し、二次電子放出係数 γ は $10^{-2} \sim 10^{-6}$ とし、ストリーマ放電よりも放電開始しやすい状況を想定した。同図より、空孔サイズが0.34 μm 以下のナノサイズ空孔は、99 kV/mmよりも高い放電開始電界を持つと考えられる。つまり、0.34 μm 以下のナノサイズ空孔であれば、GISスペーサのインパルス試験電圧が印加されても、空孔内で電子なだれ放電が形成しにくくなると考えられる。また、作製したナノポー

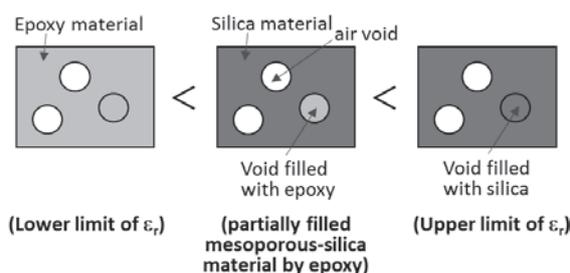


図5. 作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットの比誘電率を推定するモデル

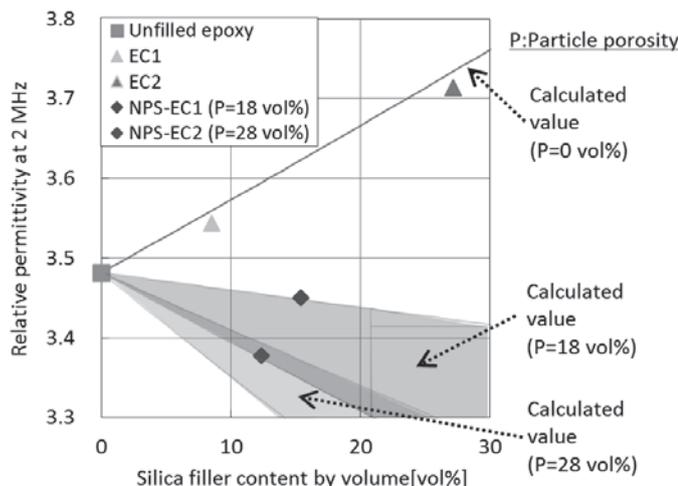


図6. 作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット(NPS-EC)の比誘電率の測定値と計算値の比較(ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット:EC, 無充填エポキシ樹脂: Unfilled epoxy)

ラスシリカ/エポキシコンポジットに充填したナノポーラスシリカ粒子の平均細孔径は2~3nmと十分に小さいため、GISのインパルス試験電圧下においても十分な絶縁強度を有していることが予想される。

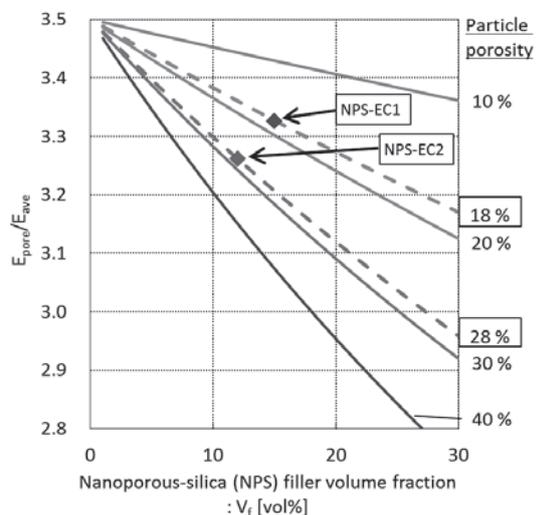


図7. ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットにおける空孔内部の電界強調率

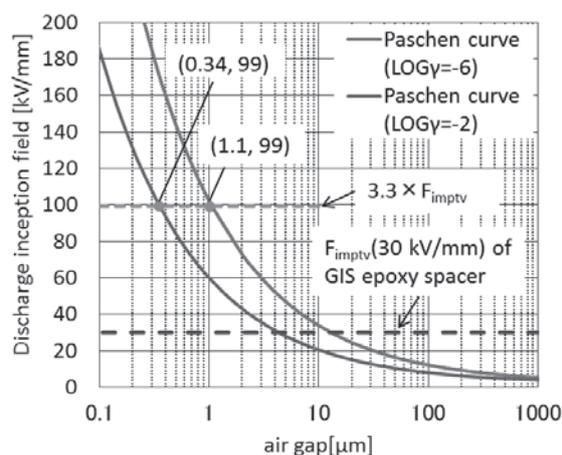


図8. Paschen法則における放電開始電界

4. まとめ

本研究では、低誘電率ナノポーラス絶縁体としてナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットを提案し、実際に作製した。その誘電特性を評価し、ノンポーラスシリカ/エポキシコンポジットおよび無充填エポキシ樹脂よりも低誘電率化することを明らかにした。さらに、作製したナノポーラスシリカ/エポキシコンポジット内部の空孔における放電開始電界を評価した結果、GISのインパルス試験電圧が印加された場合でも空孔内部の放電が形成しにくい可能性が示された。以上より、ナノポーラスシリカ/エポキシコンポジットが電力機器用低誘電率ナノポーラス絶縁体として利用できる可能性を示した。

参考文献

- [1] T. W. Dakin, "Application of Epoxy Resins in Electrical Apparatus", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol.EI-9, pp.121-127, 1974.
- [2] T. Tanaka, G. C. Montanari, and R. Mulhaupt "Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. Vol. 11, pp.763-784, 2004.
- [3] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako, and T. Tanaka "Effects of nano- and micro-filler mixture on electrical insulation properties of epoxy based composites", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. Vol. 13, pp.319-326, 2006.
- [4] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, R. Kido, M. Kozako and T. Tanaka "Influence of Temperature on Mechanical and Insulation Properties of Epoxy-Layered Silicate Nanocomposite", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. Vol. 13, pp.445-452, 2006.

- [5] J. Castellon, H. N. Nguyen, S. Agnel, A. Toureille, M. Fréchet, S. Savoie, A. Krivda and L.E. Schmidt “Electrical Properties Analysis of Micro and Nano Composite Epoxy Resin Materials”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. Vol. 18, pp.651-658, 2011.
- [6] G. Iyer, R. S. Gorur, R. Richert, A. Krivda and L. E. Schmidt “Dielectric properties of epoxy based nanocomposites for high voltage insulation”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. Vol. 18, pp.659-666, 2011.
- [7] K. Kato, M. Kurimoto, H. Shumiya, H. Adachi, S. Sakuma and H. Okubo, “Application of Functionally Graded Material for Solid Insulator in Gaseous Insulation System”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol.13, pp.362-372, 2006.
- [8] S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda : “Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate”, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, Issue 8, pp.680-682, 1993.
- [9] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli & J. S. Beck : “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”, Nature, Vol. 359, pp.710-712, 1999.
- [10] 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 Properties and Applications of Dielectric Materials, No.1.3.3, pp.1-4, 2012.
- [11] Y. Yamashita, M. Kurimoto, T. Kato, T. Funabashi, Y. Suzuoki : “Specific Gravity and Dielectric Permittivity Characteristics of Mesoporous-silica/Epoxy Composite”, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, No.8A-24, pp760-763, 2014.