

高温型燃料電池における主絶縁性能劣化要因 Degradation Factor of Primary Insulation Performance in High-Operating-Temperature Fuel Cells

石田 政義^{*1}、中川 智之^{*1,*2}、花田 信子^{*1}、中山 知紀^{*1}

Masayoshi Ishida^{*1}, Satoshi Nakagawa^{*1,*2}, Nobuko Hanada^{*1}, Tomonori Nakayama^{*1}

^{*1} 筑波大学大学院システム情報工学研究科

^{*1} Graduate School of Systems and Information Engineering, University of Tsukuba

^{*2} 現(株)本田技術研究所

^{*2} Honda R&D Co., Ltd. at present

概要: SOFCのような高温型燃料電池での主絶縁では、高温および水素雰囲気、かつ直流が印加される特殊環境であることが特徴として挙げられる。将来的な出力大容量化に伴うスタック高電圧化に向けて、高い信頼性を実現する合理的な絶縁設計が必要とされているものの、詳細な現象説明は行われておらず基盤となる方針が確立されていない。本研究では、スタック電流取り出し部の主絶縁構成を模擬して、各特有条件が主絶縁部の電気絶縁特性や材料劣化にどのような影響を与えるかを調べた。600℃以上では空気に比べ水素雰囲気、漏れ電流値の増加および部分放電開始電圧と絶縁破壊電圧の低下が確認された。ガスシールを兼ねている絶縁部分での水素リークによる水素燃焼反応の発生が起因となることが分かった。同反応に伴う高温発生が絶縁性能と材料劣化の双方に影響する可能性が示唆され、さらに体系的なデータの蓄積ならびに長期的な観点での検証が必要であることが示された。

Abstract: High-operating-temperature fuel cells such as SOFCs require primary insulation that can withstand high temperatures in a hydrogen atmosphere under DC voltage. Design concepts of insulation for high-capacity fuel cells accompanied by high stack voltage have not yet been developed. In this study, primary insulation are investigated for electric insulation properties and material degradation under the requisite conditions. At temperatures of 600–850 °C, increased leakage voltage and decreased partial discharge inception voltage and breakdown voltage were observed in hydrogen compared to air, because hydrogen combustion was generated by a hydrogen leak from the part of the insulation where the gas seal was broken. The high temperatures degrade the materials of the insulation and the high-voltage electrode as well as the insulation performance. It is necessary to study these kinds of data systematically and inspecting the degradation effects over the long term.

Key Words: High-temperature fuel cell, Primary insulation, Inorganic material, Hydrogen atmosphere, Gas seal, Hydrogen combustion reaction, Leakage current, Partial discharge, Breakdown voltage

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のような高温型燃料電池は、内部改質が可能で排熱利用による複合化等で高い発電効率が期待されることから、次世代エネルギー技術として開発が鋭意進められている。しかしながら、作動温度が600～1000℃という高温のために、構成材料の劣化やそれに伴う機器故障が懸念されている。現在、比較的大容量では数百kW級の開発が進められており、将来的には百MW台の規模まで想定されている¹⁾。これを実用化する上では、大型スタックの電圧設計はもちろん、高信頼性を

満足する絶縁技術の確立が不可欠である。

高温型燃料電池での主絶縁においては、直流印加、600℃以上の高温で無機材料を利用、水素雰囲気など、一般の高電圧絶縁ではない特殊状況にある。通常、主絶縁部は燃料であるアノードガスと酸化剤であるカソードガスのシール機能を兼ねていることから、差圧によってはいずれかからのガスリークによって燃焼反応が生じる可能性がある。以上のような特殊条件での、電気絶縁現象に関する報告はこれまでに国内外を含めてほとんどなく、その詳しい特性は系統的に解明されていない。本研究では、高温型燃料電池の主絶縁部を対象とし、600℃以上で温度や差圧の

条件を変化させてガスリークを発生させ、それによる水素燃焼反応や高温発生が電気絶縁特性や主絶縁部材料劣化にどのような影響を与えるかを実験的に精査した。さらに、これらの結果を踏まえて、発電容量アップに向けた高電圧化のための絶縁設計指針を確立するための考え方をまとめた。

2. 燃料電池模擬環境での絶縁特性

2.1 試験体構成と測定方法

各種電気絶縁特性の測定は、図1に示す試験体を用いて行った。SOFCで実際に使用されている耐酸化性の強いニッケル（直径28.6 mm）を主電極材料、ステンレス（SUS 304）を接地電極材料とした。外部の空気（カソード側酸化剤）に対して、試験体空洞部へ任意のガス（アノード側燃料等）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とな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。主絶縁材料には、他の無機材料に比べて加熱時の金属の熱膨張を追従するため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材を利用した。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ヶ所測定した平均値）、全長は約20 mmである。両電極間の距離は十分に確保しており、試験対象は絶縁構造沿面もしくはバルクそのものとなる。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ー形状としている。外側沿面は、シールリング状の接地電極と接している。ガスシール性に比較的優れるものの高温になるにつれて金属と無機材料との熱膨張の差が大きくなり、隙間やひび割れが生じてガスリークが起こる。試験体を電気炉内に設置し、炉外からSUSチューブにてガス導入した。アノードガスを模擬した水素または比較のための空気を対象とした。水素の場合、最初バルブを開いてガスを流した。試験体内の雰囲気が水素に十分に置換された後にバルブを閉じ

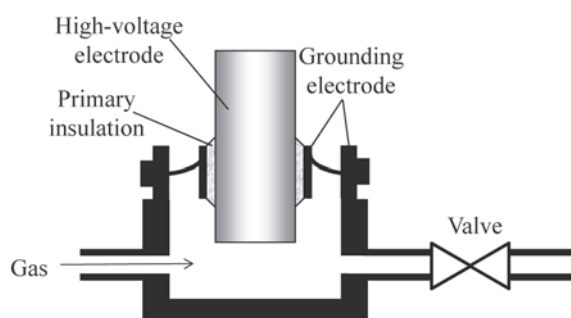


図1 試験体の構造断面図
Fig. 1 Cross section of test specimen.

て、リークを生じさせるために加圧供給した。入口圧力をレギュレータでゲージ圧0.05～0.15 MPaGを範囲として、圧力に応じてリークガス量が増えることを目論んだ。計測用電気配線には耐酸化性に優れるカンタル線を用いた。

測定回路を図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、直流電源を内蔵した超高抵抗／微小電流計（株）ADVANTEST 製 R 8340 A）を用いた。直流電圧を25～500 Vの範囲で25 V 間隔で印加した。電圧印加直後は充電電流が流れ過渡的に電流値が変化するため、測定値が安定する電圧印加10秒後に計測した。各電圧につき1秒毎に5回データを取得し、平均をとって計測値とした。部分放電ならびに絶縁破壊電圧測定では、スイッチをB側とした回路を使用した。各温度に対して2回測定を行い、平均をとって計測値とした。部分放電開始電圧測定では、部分放電校正器、検出器、測定器（総研電気(株) DAC-CP-1、DAC-PDE-2、DAC-PD-3）を用いた。測定器で変換された部分放電パルスは、オシロスコープ（ソニーテクトロニクス(株) TDS 380 A）に入力してその波形を観測した。高圧電源として、直流高圧安定化電源（パルス電子技術(株) MODEL-502）を使用した。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働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それぞれ1個ずつ用いた。同一試験体で複数のガス種の測定を数回繰り返して行っても、部分放電ならびに絶縁破壊電圧値のばらつきは0.15 V以内であり、測定履歴等の影響は顕著にみられないことを確かめている。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。

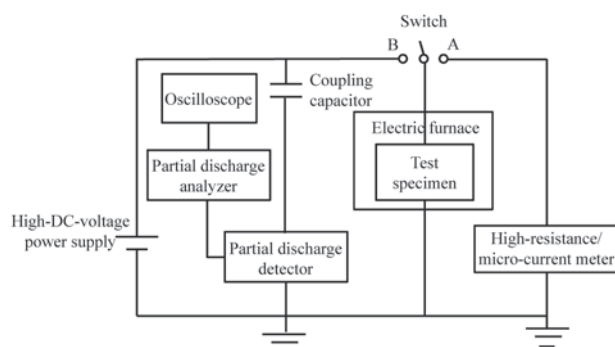


図2 測定装置の回路
Fig. 2 Experimental circuit.

2.2 漏れ電流への影響

圧力 0.05 MPaG にて空気および水素を供給したときの各電圧での漏れ電流値を図 3 に示す。空気に関しては、印加電圧の範囲内で温度を上げるにつれて漏れ電流値が増加している。800 °C 以下では温度が上昇するにつれ増加の傾きが徐々に大きくなるが、800 °C から 850 °C にかけては増加の度合いが減少している。温度に対しては電圧値にほぼ比例するように漏れ電流値が増加することから、抵抗値が一定であることを示している。一方、水素中でも同様の傾向を示しているものの、空気の場合とは異なり温度上昇にともない 850 °C までほぼ一様に増加度合いが高まっていることが見てとれる。特に、700 °C 以上での漏れ電流値の増加が顕著に見られ、850 °C、500 V では空気での値に対して約 3 倍となった。また、ガス供給圧力を 0.1 MPaG、0.15 MPaG と増加させて実験を行った結果、0.05 MPaG の場合と同様の温度依存性を示し、漏れ電流値についても同

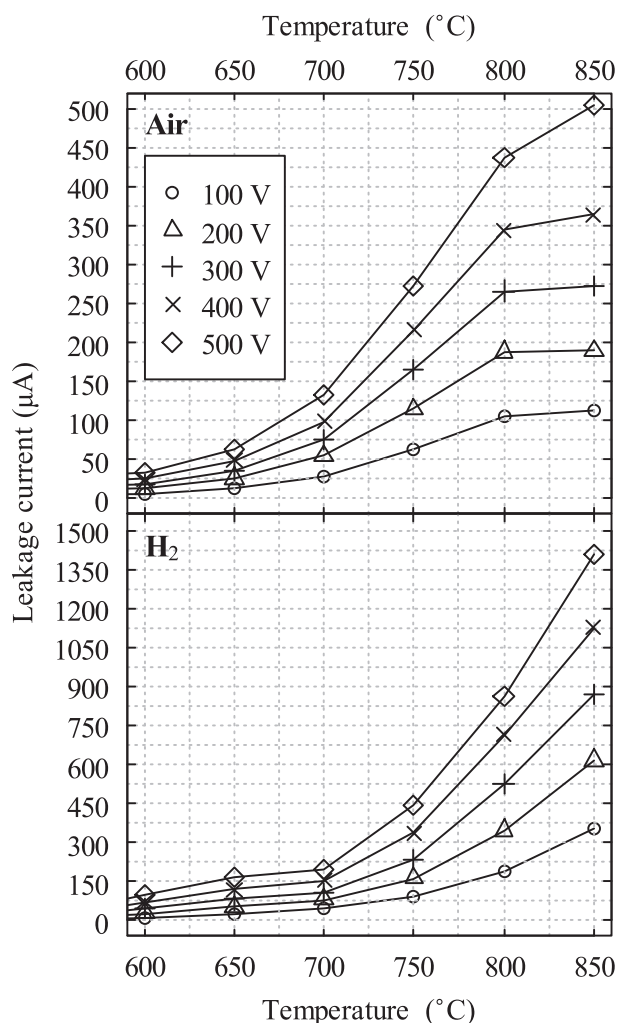


図 3 空気および水素圧力 0.05 MPaG での漏れ電流値の温度依存性

Fig. 3 Temperature dependence of leakage current in air and hydrogen at 0.05 MPaG.

程度の値が確認された。このことから、漏れ電流に関して著しい供給圧力依存性はないことが分かった。

次に印加電圧と測定した漏れ電流値を用いて電気抵抗 R [Ω] を求め、電気伝導度 σ [S/m] へ換算した。円筒形状の電気抵抗 R は、電気伝導度が一定であると仮定する。断面積 $S(r)$ [m²]、ごく薄い肉厚 dr [m] の円筒の dR [Ω] が直列に接続されているとみなされ、これらを積分したことになる。すなわち、

$$R = \int dR = \int_a^b \frac{dr}{\sigma S(r)} \quad (1)$$

$S(r)$: 断面積 (= $2\pi rl$) [m²],

r : 主電極中心軸からの距離 [m],

a : 主絶縁の内半径 14.3×10^{-3} [m],

b : 主絶縁の外半径 15.7×10^{-3} [m],

l : 主絶縁の長さ 20.0×10^{-3} [m]

である。 l については、ごく短いテーパ形状部分を無視して、接地電極と接触している長さを一定値として用いた。

(1) 式より電気伝導度は、

$$\sigma = \frac{1}{2\pi l R} \ln \frac{b}{a} \quad (2)$$

と計算される。 σ の温度に関する特性は、アレニウスの式より次式のように表されるのが一般的である²⁾。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

σ_0 : 頻度因子 [S/m],

E_a : 活性化エネルギー [J],

k_B : ボルツマン定数 [J/K],

T : 絶対温度 [K]

図 4 に供給ガス圧力 0.05 MPaG、500 V での電気伝導度と

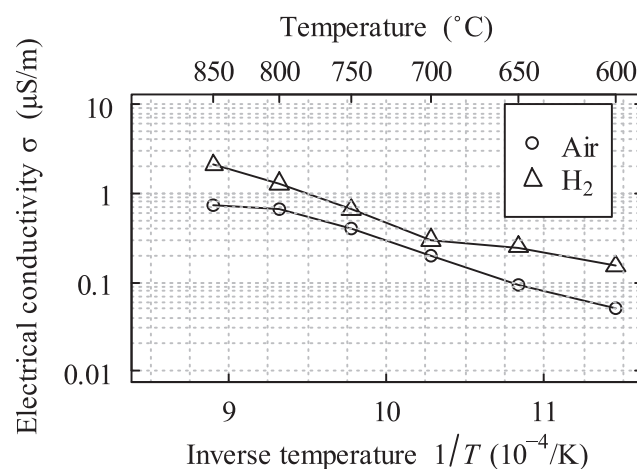


図 4 空気および水素圧力 0.05 MPaG、500 V での電気伝導度の温度依存性

Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity at 500 V in air and hydrogen at 0.05 MPaG.

温度の依存性を示す。水素導入時の電気伝導度は空気に比べて全温度範囲で大きくなっている。また、傾きの大きさは活性化エネルギーに相当するが、水素導入時には700℃付近を境に傾きが変化して高温側で増していることが分かる。これより、この温度で導電メカニズムが変化したことが推察される。

2.3 部分放電および絶縁破壊への影響

600℃、700℃、800℃での空気と水素ガス供給圧力に対する部分放電開始電圧及び絶縁破壊電圧をそれぞれ図5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0.16 kV、絶縁破壊電圧は0.22 kV 空気に比べて低くなった。温度を800℃まで上げていくと、空気において部分放電開始および絶縁破壊両電圧値は低下した。また水素において、600℃と700℃ではそれほど大きな差は見られないものの、800℃になると両者の電圧値が低下した。一方、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のに対し、空気では増加した。0.15 MPaGでは、600℃の部分放電開始電圧は空気に対して0.45 kV、絶縁破壊電圧は0.54 kVと最も低くなった。空気において両電圧値が増加したのは、窒素および酸素ともに水素に比べて常温では絶縁破壊強度が高いとされており、高温でも同様の傾向であったためと考えられる。酸素の影響を把握することを目的として、窒素のみを導入して圧力に対する各温度での両電圧を測定した。それらの結果を図5に示す。空気の場合と同様に圧力が上昇するに従って、両電圧の増加が認められた。しかし、空気に対して両電圧の絶対値は全測定温度条件に亘って低下していることが窺える。常温での絶縁破壊強度は、概ね窒素>空気>酸素>水素と言われているが³⁾、高温領域では逆に酸素の存在が絶縁破壊強度を高めていることを表している。空気での圧力上昇に伴う両電圧の上昇は、加圧そのものおよびリークガス流量増加による冷却の効果が推測される。逆に水素での圧力上昇で両電圧が低下する結果は、次節で説明するリーク流量増加に伴う燃焼反応が大きく寄与したものと考察される。

2.4 水素による電気絶縁への影響

上記2.2節と2.3節で示したように水素供給時には、空気に対して高温になるほど、絶縁抵抗、部分放電開始電圧、絶縁破壊電圧の低下が認められた。これは、無機材料と金属材料との熱膨張率の違いにより、温度が高くなると両材料間に隙間が生じて水素が漏れ、水素燃焼反応が発生したためと推測できる。水素供給時における試験体の主絶縁外側沿面部の写真を図6に示す。600℃、0.05MPaGにおいて、

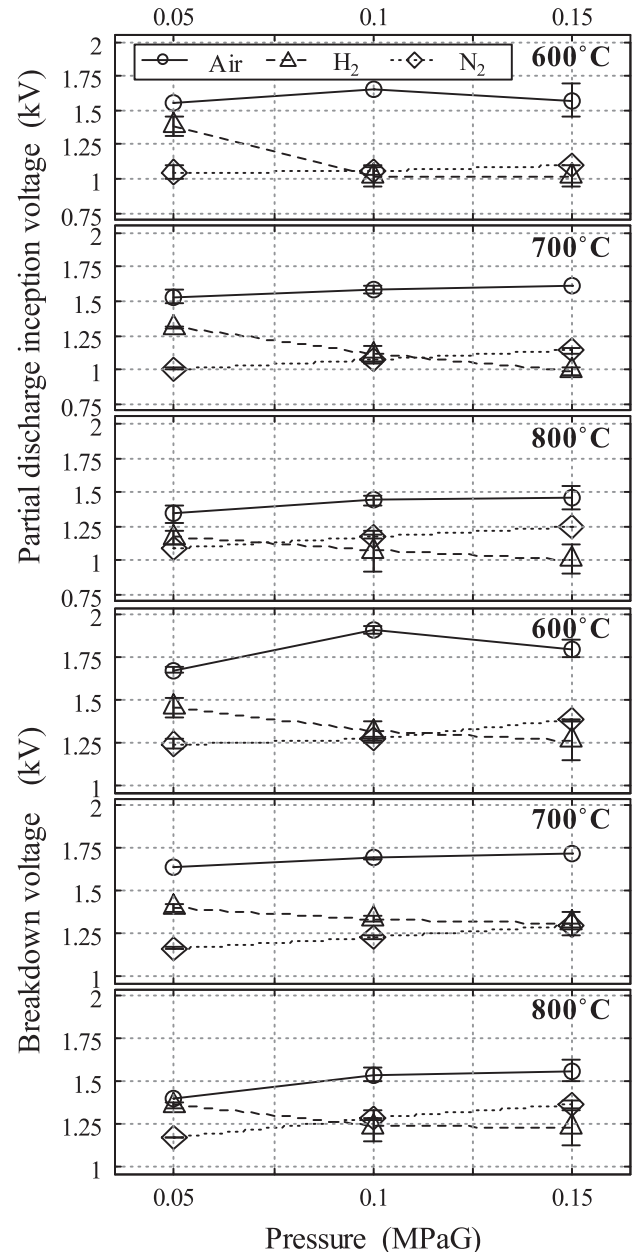


図5 部分放電開始電圧と絶縁破壊電圧の空気、水素および窒素圧力依存性

Fig. 5 Air, hydrogen and nitrogen pressure independence of partial discharge inception voltage and breakdown voltage.

主絶縁（白い部分）の周りが赤く輝炎を生じていることから、水素燃焼反応が起きていることが明らかである。また、供給ガス圧力を上げて水素流量が増すに従って無機材料の赤くなる領域が広がっている。水素の自然発火温度は580～600℃とされており、それ以上の温度で水素火炎を生じることが間違いない⁴⁾。よって、600℃以上での絶縁抵抗、部分放電開始電圧、絶縁破壊電圧の低下は、主に水素燃焼反応による当該箇所での局所的な温度上昇が原因と考えられる。700℃になると水素火炎が沿面全体に広がっている。

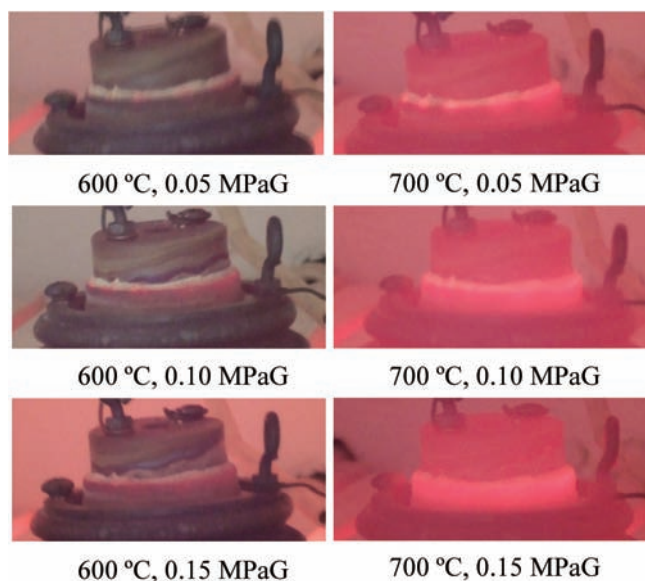


図6 水素供給時の外部絶縁沿面部周辺の写真

Fig. 6 Photographs of outside of insulation surface when hydrogen is supplied to a test specimen.

これは温度上昇に伴って金属と無機材料の熱膨張差によって、隙間やひび割れの更なる拡大により水素のリーク量が増加したためと考えられる。水素の火炎は 1500 °C 以上で一部がプラズマ状態になって導電性を高める可能性がある⁴⁾。図3で示した 700 °C での顕著な漏れ電流値の増大は、そのようなメカニズムが起因したと推察される。800 °C に関しては 700 °C での状況と大差がないため図示しないが、火炎が若干明るくなり、さらに沿面付近の水素火炎が広がっていた。高温になるほど水素リーク量が増し燃焼反応がより大きくなったことを反映している。実機では設定加圧のように高い差圧は生じ難く、本実験で見られた燃焼反応が起こることはないと思われる。だが、シール性が劣ることで同程度の漏洩があれば顕著な悪影響を及ぼすことはあり得ることは指摘しておかなければならない。一方、燃焼により生じた水分、また水素自体も絶縁特性劣化に多少なりとも影響を与えていると考えられる。

3. 水素燃焼反応による絶縁構造への影響

水素リークによる燃焼反応において電気絶縁構造体自体にどのような影響を与えるか観察された知見をまとめる。水素供給の場合の試験後の外部絶縁沿面周辺の写真を図7に示す。試験後には、水素燃焼反応の影響と見られる絶縁端面に金属が溶融したような痕跡の塊ができていた。水素燃焼反応により Ni がその融点 1450 °C⁵⁾ 以上またはそれに近い温度になった可能性を示唆する。通常、SOFC 実機



図7 試験後の外部絶縁沿面部周辺の写真

Fig. 7 Photographs of outside of insulation surface after experiment.



図8 試験後に電極から剥がした主絶縁接触面での水素漏洩箇所(丸印内)

Fig. 8 Hydrogen leak points on primary insulation surface in contact with high-voltage electrode (circles).

では著しいガスリークがないように配慮される。しかしながら、製作や差圧調整の不具合によってリーク量が多い場合や、僅かなリークでも長時間運転で少しずつでも溶融が進む状況では、金属塊が成長して沿面距離を縮めたり、極端には無機材料外周のステンレスと直接接触したりして地絡または短絡する可能性も想起される。

他方、水素ガス供給有無に係わらず試験後には、絶縁面上の一部や近くの配管周りに黒い粉末の落下が目視で確認された。粉末は、Ni やステンレス電極導体表面の酸化物 (NiO 等) ではないかと想像される。酸化物は一般に絶縁体であるが、高温中で水素が触れることで還元され、金属化することも予想される。また、酸化物のままでも誘電率が高ければ、電界集中が生じることで絶縁性を低下させる可能性もあるだろう。SOFC 内では必ず酸化剤であるカソードガスが存在することから、高温に晒されるところでの酸化を完全に防ぐことは現実的ではない。酸化金属粉末が僅かながらでも降り積もることを想定すれば、長期においては絶縁劣化の要因ともなりうる。特に主絶縁沿面に蓄積されることのないよう、そこが重力に対して垂直面となるようにすると、沿面距離に余裕を持たせるなどの対策が不可欠である。

試験後に試験体を解体し、絶縁体を Ni 電極から剥がした接触面を図 8 に示す。写真上部○囲み内に見られるように、水素リークによる痕跡と推測される箇所が観察される。熱膨張によってできた僅かな隙間やひび割れ等から形成した水素流路箇所と考えられる。また、この流路の末端に金属塊が多く発生していた事実も、水素流路であったことの根拠である。以上から、水素燃焼反応が導電体の破損と派生する絶縁性能の低下において、多大な影響を与える懸念が示唆される。

4. 高温型燃料電池での絶縁設計の指針

高温型燃料電池における電気的な主絶縁の環境を模擬し、それぞれの因子が性能に及ぼす影響を詳細に調べた。その結果、高温であること、アノードガスもしくはそれがカソードガスと反応することが絶縁性能の低下要因になると総括される。

SOFC 開発に着目してみると、現行では概ね単セルや小型スタックを用いた材料開発、実証機器としても数百 kW 級である。ここで扱う電圧は高々 DC 100 V 程度なので、絶縁技術に対して真摯に取り組む気運は低いと言わざるをえない。特に燃料電池については、未だ家庭用の小規模出力が主流であることや、電源としての影響度が無視できる程度でしかないことも相俟って、材料と構造以外の性能信頼性にはなかなか目が向いていない。各種実証機製作においても、電気絶縁に関しては経験や勘の範囲で設計されているのが現状であろうと想像される。小容量であればそれでも差し支えないが、大容量であれば別で合理性をもって高信頼かつ安価な方式が求められるはずである。出力大容量化の方向を模索するのであれば、サージ（異常電圧）発生、トラブル波及抑制を踏まえた電気絶縁設計指針の確立が望まれる。

高温対応のために絶縁材料としてはセラミックスなど無機材料しか選択肢がない。無機材料は有機（高分子）材料とは異なり、弾力性がなく脆いことが大きな弱点でもある。実装上は沿面があったり、主材のひび割れが生じたりするため、無機材料は固体絶縁ではなく単なる支持材と見なされるべきである。つまり、主絶縁の機能は雰囲気または固体表面が担っていると考えて良い。雰囲気自身の影響が顕著になるため、例えばそれが弱いとすると、その分を補うだけの絶縁距離の確保を支持材に課す必要がある。アノードガスの存在そのものが絶縁性能低下要因であるとすれば、沿面距離による補完が施されなければならない。一方、カソードガスとの反応による性能低下を回避するには、可

能な限り漏洩が起らないようにすること、起こったとしても反応影響に耐えられるだけの備えが不可欠である。実際の電気絶縁構造は不平等電界にならざるを得ないことを想起すると、耐電圧は必ずしも距離に比例せず長くなるほど破壊電界強度は低下することを考慮する必要がある。

絶縁機能は初期だけでなく、長期に亘っての性能維持が重要であることは言うまでもない。高温動作であることは、様々な不純物の導入と蓄積が指摘されており⁶⁾、電気絶縁性能への関わりも見逃してはならない。高温でのアノードガスの存在は、還元作用によって酸化物で構成する主絶縁材を一部金属化し、導電性を高めたり電界集中要因となったりする可能性も否定はできない。部分放電発生が短時間の内では直接的な劣化要因になるとは考えにくい、高エネルギー粒子の衝突が繰り返されると分子結合を切り離し還元につながる予想も立てられる。これらの現象が生じるか否か、あるとしたらその影響因子と劣化進展速度への関係解明が待たれる。

現時点では関係する知見が不足しており、最適化された絶縁構造を提案することはできない。しかしながら、初期および長期性能に関して、雰囲気と固体無機材料との界面での絶縁耐力強化が最も重要であることは間違いないであろう。沿面を垂直や波形として不純物が降り積もることのないようにする対策も効果はあると予想される。マイカのような層状結晶構造のものを選ぶと、機械的な破損が抑制され、縦方向への高い耐電圧も期待できる。一方で結晶水の存在が高温で消失することによって、長期性能への不安は残されている。絶縁材料および絶縁構造は、コストを含めた施工性、支持材としての機械的強度、メンテナンス性など多面的な優秀さが求められる。また、絶縁劣化に伴い漏れ電流の増加が認められることや、破壊の前駆現象としてカストロフィー的な漏れ電流上昇カーブが観測できることから、運転中に自己電圧を利用して主絶縁での漏れ電流を活線モニターする手法も有効であると考えられる⁷⁾。以上の概念を統合した高温型燃料電池用の電気絶縁設計指針を構築することは、実用化に関して大きく寄与できるものと考えられる。

5. おわりに

本論文では、発電技術として将来性が期待される高温型燃料電池の主絶縁に関し、実環境を模擬してそれぞれの因子が絶縁性能に与える影響を詳しく調査した。その結果、高温とアノードガスの主成分である水素が絶縁性能を低下させることを明らかにした。特にシール材を兼ねる主絶縁内でのガスリークによって、近傍での燃焼反応が大きな絶

縁耐性低下に繋がるばかりでなく、絶縁部と導電部の両方に機械的なダメージを与え絶縁破壊に波及する可能性の事象を掴んだ。実用上期待される高温型燃料電池の大容量化に向け、当該電気絶縁技術について、系統だったデータ蓄積、さらにこれを基盤とした絶縁設計指針の確立が重要であることを言及した。今後はさらに現象の普遍性を解明するべく、より詳細な実験的検討を進めるとともに、高電圧化に対応する課題の抽出とそれらの解決を継続していく。

三菱重工業(株)殿より SOFC に関する情報と実験試料の提供ならびに研究に対する支援を受けた。本研究の一部は文部科学省科学研究費基盤研究 (C) [課題番号: 23561026]の下で実施した。関係各位に深く謝意を表する。

参考文献

- 1) 小林由則、安藤喜昌、加幡達雄、西浦雅則、富田和男、眞竹徳久：究極の高効率火力発電-SOFC（固体酸化物形燃料電池）トリプルコンバインドシステム、三菱重工技報、48-3、16-21（2011）
- 2) 物理学辞典編集委員会：物理学辞典改訂版、培風館（1922）
- 3) W. M. Thornton: The electric strength of gases, measured by corona discharge, Phil. Mag. 28, 666-678（1939）
- 4) 架谷昌信、木村淳一、新井紀男：燃焼の基礎と応用、共立出版（1986）
- 5) 長倉三郎、井口洋夫、江沢洋、岩村秀、佐藤文隆、久保亮五編集：岩波理化学辞典第5版、岩波書店（1998）
- 6) 横川晴美、堀田照久、山地克彦、岸本治夫、倉本浩司、鈴木善三：固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発／基礎的・共通的課題のための研究開発／スタック長期運転並びに起動停止時の信頼性評価、劣化機構の解明、加速試験法の確立 平成22年度成果報告書、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（委託先）独立行政法人産業技術総合研究所（2011）
- 7) 石田政義、池田易行、三井久安、熊沢良二、黒木敏高：マイカ・アルミナ複合絶縁材の高温中での絶縁劣化特性、電気学会論文誌A、115-12、1271-1277(1995)