



超高圧直流ケーブル用充填剤入りXLPE絶縁材料の考察（その1）

A Study on Filled XLPE Insulation Material for HVDC Cables, Part 1

小野田 貴亮*

Takaaki Onoda

片瀬 大祐

Daisuke Katase

山崎 智

Satoshi Yamasaki

坂口 恭生

Yasuo Sakaguchi

熊田 亜紀子

Akiko Kumada

佐藤 正寛

Masahiro Sato

当社で開発した超高圧直流ケーブルはXLPEに無機充填剤を添加することで、優れた直流特性（常時導体許容温度が90℃、極性反転下での運用が可能）を有していることが高く評価され、国内外の案件に広く採用されている。当社では大学との共同研究を通して、無機充填剤添加による直流特性向上メカニズムの解明に取り組んでいる。今回、その取組の1つとして、直流特性に大きな影響を与えると考えられる電荷のトラップ深さを、XPSやXASといった手法を使用することで評価する新手法を開発したので報告する。

The High Voltage Direct Current (HVDC) cables developed by our company are highly regarded for their excellent direct current (DC) characteristics. These include a permissible conductor temperature of 90°C under normal conditions and the ability to operate under polarity reversal. These characteristics are achieved by adding inorganic fillers to cross-linked polyethylene (XLPE). Our cables are widely adopted in domestic and international projects. Through collaborative research with the university, we are working to understand how adding inorganic fillers improves DC characteristics. As part of these efforts, we report the development of a novel technique for evaluating charge trap depth, which is believed to significantly influence DC characteristics, using approaches such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS).

キーワード：HVDC、XLPEケーブル、ナノコンポジット、絶縁材料

1. 緒言

再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、洋上風力による発電電力の陸地への接続や、その電力を広域で融通するための国家間連系向けに、直流ケーブルの需要が増加している。直流ケーブルの絶縁体としては、漏油の懸念がない架橋ポリエチレン（XLPE）^{*1}の使用が現在の主流である。従来の交流向けXLPEケーブルは、直流電圧印加時に空間電荷蓄積が顕著となり、直流ケーブルの絶縁体を使用する上で多くの問題を有していた。そこで当社は過去より、タルクやクレーなどの無機充填剤の添加に着目し、絶縁体として使用するために種々改良を重ねてきた。この結果、2012年に電源開発(株)に納入した世界初の直流250 kV XLPEケーブルとなった北本直流幹線をはじめ、2019年に北海道電力(株)に納入した長距離トンネル内布設となる直流250 kV XLPEケーブルの北斗今別直流幹線、同じく2019年にNEMO Link Limited社向けにイギリス・スーベルギーをつなぐ世界最高電圧の直流400 kV XLPEケーブルを納入するなど、国内外での実績を重ねている。これらのケーブルの絶縁体には、XLPEに無機充填剤を添加した材料を使用しており、高温運転が可能（常時導体許容温度が90℃）、極性反転下での運用が可能という高い直流特性を有している。また、無機充填剤がXLPE中で凝集して異物欠陥となることを防ぐために、ナノオーダーサイズの充填剤を微分散させて使用する材料技術を蓄積している。

本報告では、当社の直流用XLPEケーブルの直流特性の発現メカニズム解明において重要だと考えられる「電荷トラップ深さ」の評価方法確立の取り組みについて報告する。

2. ポリマーナノコンポジットと直流特性

2-1 ポリマーナノコンポジット

特性改善のために、ポリマー中に粒子径がナノサイズの充填剤を添加した材料は一般に（ポリマー）ナノコンポジットと呼ばれる。ナノコンポジット中では、ポリマーと充填剤とは広大な界面を有しており、比較的少量の充填量でもポリマーの性能を劇的に向上させることが多い。特に、ナノコンポジットがポリマー単体に比較して優れた絶縁破壊強度や耐部分放電特性を有することが明らかとなっていることから、絶縁材料としての関心も高い^{(1),(2)}。直流特性に対しても、ナノコンポジット化による空間電荷^{*2}蓄積の抑制や電気伝導率の低減といった効果が報告されている^{(3),(4)}。

樹脂に種々の無機充填剤を少量添加したナノコンポジットについて、体積抵抗率の比較を図1に示す。ただし、樹脂単体の体積抵抗率を1とした相対値である。A～Cいずれの充填剤を添加した場合でも、樹脂単体と比較して体積抵抗率が向上していることがわかる。さらに、充填剤C添加系で見られるように、同種の充填剤でも、その表面処理を変えることで、体積抵抗率に大きな差が生じることが確認

された。したがって、充填剤や表面処理の種類が直流特性に与える影響を把握することが必要である。

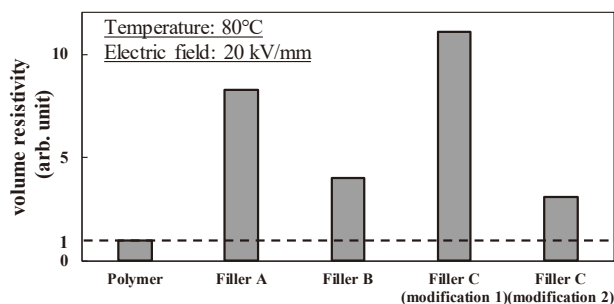


図1 各種ナノコンポジットの体積抵抗率

2-2 電荷トラップ

充填剤添加によって電気伝導特性や空間電荷蓄積特性が変化する理由として、電荷キャリアの経路長が伸びることや、ポリマーの結晶化度などのモルフォロジー^{*3}が変化することなども考えられるが、有力な説明の1つとして、ポリマーと充填剤との界面に形成される「電荷トラップ」が作用するという報告が多くある^{(5), (6)}。

電荷トラップ形成のメカニズムや電荷トラップが電気伝導率や空間電荷蓄積等の電気的特性に与える影響については、複数のモデルが提唱されている。例えば、図2に示すように、ポリマーと充填剤の界面に電荷（正孔／電子）に対するトラップ準位^{*4}が生じ、この準位に電荷がトラップされることで、材料全体の電気伝導率の低下や局所的な電界の緩和が起こると説明される。

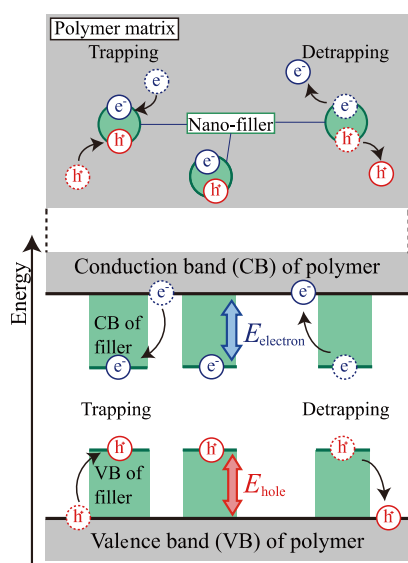


図2 ナノコンポジットの構造とエネルギー準位の模式図

従来、電荷トラップ深さの推定には、熱刺激電流法 (TSDC: thermally stimulated depolarization current) や光誘起電流法 (PSDC: photo-stimulated discharge current) が使われてきた。しかし、これらの手法は、測定時の温度昇降がポリマーの分子構造に与える影響を考慮していないことや、測定結果の帰属が困難なことから、電荷トラップ深さを正確に測定できているという保証はない。

そこで今回、電荷トラップ深さの新しい推定方法として、ポリマーと充填剤の界面の電子準位接続（バンドアラインメント）を評価し、ナノコンポジット中の電荷トラップ深さを評価する手法（X-TDP法：X-ray spectroscopic trap depth profiling）を開発した。

3. 充填材のトラップ深さ評価法の開発

まず、評価に必要な2種類の分析法の原理について簡単に説明した後、電荷トラップ深さの算出法を述べる。

3-1 X線光電子分光法 (XPS)

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) は、物質表面数 nm に存在する原子に対して、電子状態や化学結合状態を分析する手法である。図3にXPSの概略図を示す。物質中の原子内の電子は、それぞれの電子軌道に束縛されており、各元素の各電子軌道に固有の大きさの結合エネルギー E_B を持つが、 E_B より大きいエネルギーを持つX線を照射すると、光電効果により、ある大きさの運動エネルギーを持った光電子として放出される。このとき、次式 (1) のエネルギー保存則が成立する。

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad \dots\dots\dots (1)$$

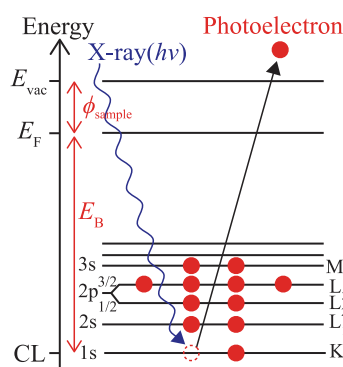


図3 XPSによる結合エネルギー E_B 測定の概要（例： ^{12}Mg の場合）

ここで、 E_K は分光器に入射する光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ はX線のエネルギー、 ϕ は分光器の仕事関数である。XPSでは E_K を検出するが、 $h\nu$ は定数で、 ϕ を金などの標準試料から決定することにより、その電子が試料中で束縛

されていた電子軌道の結合エネルギー E_B を知ることができる。X線を照射しながら E_K の測定範囲を変化させることで、放出された光電子の運動エネルギーとその光電子強度の関係を示すスペクトル分布を得ることができる。

3-2 X線吸収分光法 (XAS)

XAS (X-ray absorption spectroscopy) は、測定試料にX線を照射したとき、試料中の元素の内殻準位の電子がX線の一部を吸収して空軌道に励起される現象を利用して試料の電子状態や化学結合状態を分析する手法である。

図4にXASの概略図を示す。試料に照射するX線のエネルギーを走査すると、内殻電子の結合エネルギー (=内殻準位と最低非占有準位のエネルギー差) に相当するエネルギーでX線の吸収が急激に上昇する。このピークをX線吸収端と呼ぶ。X線吸収端近傍のエネルギーで吸収スペクトルを詳細に計測すると、X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure) と呼ばれる振動構造が観察される。測定には連続的で高輝度なX線を照射できるシンクロトロン光源を使用するのが一般的で、この光源から分光器で必要なエネルギーの光を取り出し、試料に照射する。

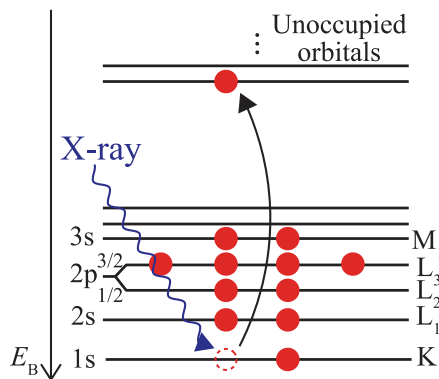


図4 XAS測定の概要 (例: ^{12}Mg の場合)

3-3 電荷トラップ深さの評価 (X-TDP法)

図5にポリマー/充填剤界面での電子準位接続の模式図を示す。電荷トラップ深さとして、正孔トラップ深さ E_{hole} と電子トラップ深さ E_{electron} それぞれを評価する手法について述べる。

(1) 正孔トラップ深さの評価

無機充填剤が形成する正孔トラップ深さ E_{hole} は、ナノコンポジット材料中での、無機充填剤由来の価電子帯上端 (VBM: valence band maximum) と、ポリマー由来のVBMのエネルギーの差として求められる。しかし、ナノコンポジット材料だけでは、ポリマー由来のVBスペクトルと充填剤由来のVBスペクトルの分離は困難である。また、絶縁体試料のXPS測定では試料帯電の影響を受け、エネルギーの絶対値がシフトしてしまう。そこで、ポ

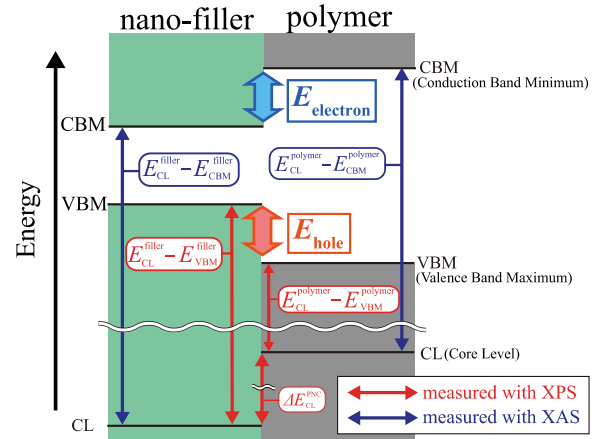


図5 ポリマー/無機充填剤界面の電子準位接続

リマー、無機充填剤それぞれの単体試料から、次式 (2) に示すように正孔トラップ深さを評価する手法を開発した。

$$E_{\text{hole}} = \Delta E_{\text{CL}}^{\text{PNC}} + (E_{\text{CL}}^{\text{polymer}} - E_{\text{VBM}}^{\text{polymer}}) - (E_{\text{CL}}^{\text{filler}} - E_{\text{VBM}}^{\text{filler}}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\Delta E_{\text{CL}}^{\text{PNC}} = E_{\text{CL}}^{\text{PNC}} - E_{\text{CL}}^{\text{PNC}}$ は、ナノコンポジット試料中の無機充填剤の構成原子の内殻準位のエネルギーと、ポリマー構成原子の内殻準位のエネルギーとの差である。同様に、 $E_{\text{CL}}^{\text{polymer}} - E_{\text{VBM}}^{\text{polymer}}$ はポリマー単体の構成原子の内殻準位とVBMのエネルギーとの差、 $E_{\text{CL}}^{\text{filler}} - E_{\text{VBM}}^{\text{filler}}$ はフィラー単体の構成原子の内殻準位とVBMのエネルギー差である。式 (2) からわかるように、本手法では、各試料の内殻準位とVBM、内殻準位同士のエネルギーの差分のみを利用するため、試料帯電によるエネルギーの絶対値のシフトは評価結果に影響しない。

(2) 電子トラップ深さの評価

無機充填剤が形成する電子トラップ深さ E_{electron} は、材料中での無機充填剤由来の伝導帯下端 (CBM: conduction band minimum) と、ポリマー由来のCBMのエネルギーの差として求めることができる。XPSは占有軌道から放出された光電子を測定するため、非占有軌道であるCBMのエネルギーを直接測定することはできない。そこで、XPSとXASの測定結果を組み合わせ、電子トラップ深さを次式 (3) のように評価する手法を開発した。

$$E_{\text{electron}} = \Delta E_{\text{CL}}^{\text{PNC}} + (E_{\text{CL}}^{\text{polymer}} - E_{\text{CBM}}^{\text{polymer}}) - (E_{\text{CL}}^{\text{filler}} - E_{\text{CBM}}^{\text{filler}}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $E_{\text{CL}}^{\text{polymer}} - E_{\text{CBM}}^{\text{polymer}}$ はポリマー単体の構成原子の内殻準位とCBMのエネルギーとの差、 $E_{\text{CL}}^{\text{filler}} - E_{\text{CBM}}^{\text{filler}}$ はフィラー単体の構成原子の内殻準位とCBMのエネルギー差であり、各試料のXAS測定結果を解析することで得られる。

4. 充填材入りLDPEの検討内容

4-1 測定試料、測定条件

X-TDP法により、低密度ポリエチレン（LDPE）中の酸化チタン（ TiO_2 ）が形成する電荷トラップ深さを評価した。

XPSの測定光源には単色化 $\text{AlK } \alpha$ 線（1486.6 eV）を使用し、適宜 Ar イオン銃による帯電中和を施した。

XASは、九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）内のBL17にて軟X線領域で全電子収量法で測定した。（課題番号：SEI2023C-019, SEI2024A-019）

4-2 測定結果

XPS、XASの測定結果より、LDPE/ TiO_2 のナノコンポジット界面における電子準位接続は図6のように求められた。 TiO_2 のVBMのエネルギーがLDPEのVBMのエネルギーよりも高いことから、 TiO_2 はLDPE中で正孔をトラップし得ることがわかり、その深さは0.6 eVと求められた。また、 TiO_2 のCBMのエネルギーはLDPEのCBMのエネルギーよりも低いことから、 TiO_2 はLDPE中で電子をトラップし得ることがわかり、その深さは3.7 eVと求められた。

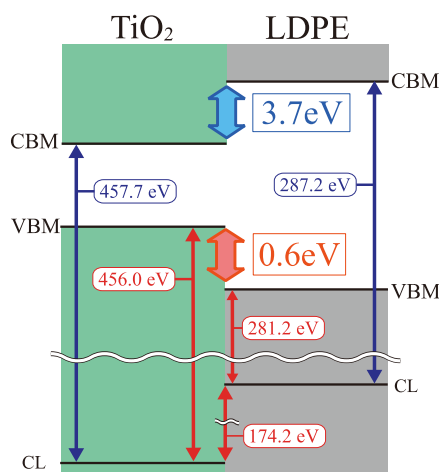


図6 TiO_2 /LDPE ナノコンポジットの電子準位接続

4-3 考 察

今回得られた結果は、 TiO_2 添加により直流の電気伝導率がLDPE単体の場合よりも低下するという報告⁽⁷⁾や空間電荷蓄積が抑制されたという報告^{(8),(9)}と整合の取れるものであり、 TiO_2 の添加による直流特性向上効果の裏付けが取れた。電荷トラップが空間電荷の蓄積を抑制することについて、一般に次の要因が考えられる。一つは、 TiO_2 により形成された電荷トラップが、不純物のイオン化によって生じたイオン性の電荷の移動を阻害することで、局所的な電荷蓄積が抑止され、電極近傍のヘテロ電荷^{*5}密度が減少することである。もう一つは、電極からナノコンポジット中に

注入されたホモ電荷^{*5}が電極とナノコンポジット界面の近傍でフィラーによりトラップされ、界面近傍のホモ電荷密度が大きくなることである。これら二つの要因により電極とナノコンポジット界面の電荷が緩和され、後続の電荷の注入が抑制されたため、ナノコンポジットの空間電荷蓄積が抑制されたと考えられる。

正孔と電子の各トラップ深さを比較すると、電子に対してより深いトラップを形成することから、印加電圧の極性により、電気伝導性や空間電荷の蓄積挙動などマクロな特性に差が生じる可能性が考えられるので、検討を続ける。

更に今回評価した電荷トラップ深さは、原子レベルの現象解明に寄与する第一原理計算の結果とも矛盾しないことを確認した⁽¹⁰⁾。

5. 結 言

当社の直流用XLPEケーブルは無機充填剤の添加により、常時導体許容温度が90℃であること、極性反転下での運用が可能であることなどの非常に優れた直流特性を有しており、国内外の案件への適用実績を重ねている。本稿では、直流用XLPEケーブルにおける特性発現メカニズム解明の一助として重要だと考えられる電荷トラップ深さの評価手法を報告した。今後、本手法を活用し、引き続きメカニズム解明に取り組む。

6. 謝 辞

本報告は東京大学大学院工学系研究科の日高邦彦名誉教授、熊田亜紀子教授、佐藤正寛准教授、梅本貴弘特任准教授との共同研究により行われたものであり、厚く御礼申し上げます。

用語集

※1 架橋ポリエチレン (XLPE)

Cross-Linked Polyethylene：架橋反応によりポリエチレンの分子間結合を高め、耐熱性を改善した樹脂絶縁材料。現在、送電ケーブル用の絶縁体として最も広く使用されている。

※2 空間電荷

絶縁体に電界が印加された際に材料内部に蓄積される電荷。空間電荷が存在すると、局所的に電界が変歪される。

※3 モルフォロジー

高分子材料の形態や微細構造のこと。

※4 準位

原子や分子などの系がとることのできる離散的なエネルギーの値を（エネルギー）準位と呼ぶ。

※5 ヘテロ電荷・ホモ電荷

電極から注入された電荷の極性（正負）と、電極前面に形成される空間電荷の極性が異なる場合にその空間電荷をヘテロ電荷、同一である場合はホモ電荷と呼ぶ。

参考文献

(1) Roy, M., Nelson, J. K., MacCrone, R. K., Schadler, L. S., Reed, C. W., and Keefe, R., "Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface," IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation, vol. 12, no. 4, pp. 629-643 (2005)

(2) Tanaka, T., "Dielectric nanocomposites with insulating properties," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 12, no. 5, pp. 914-928 (2005)

(3) Murakami, Y., Nemoto, M., Okuzumi, S., Masuda, S., Nagao, M., Hozumi, N., Sekiguchi, Y., and Murata, Y., "DC conduction and electrical breakdown of MgO/LDPE nanocomposite," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 15, no. 1, pp. 33-39 (2008)

(4) Hayase, Y., Aoyama, H., Matsui, K., Tanaka, Y., Takada, T., and Murata, Y., "Space charge formation in LDPE/MgO nano-composite film under ultra-high DC electric stress," IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, vol. 126, no. 11, pp. 1084-1089 (2006)

(5) Smith, R. C., Liang, C., Landry, M., Nelson, J. K., and Schadler, L. S., "The mechanisms leading to the useful electrical properties of polymer nanodielectrics," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 15, no. 1, pp. 187-196 (2008)

(6) Li, S., Min, D., Wang, W., and Chen, G., "Linking traps to dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 23, no. 5, pp. 2777-2785 (2016)

(7) Fleming, R. J., Pawlowski, T., Ammala, A., Casey, P. S., and Lawrence, K. A., "Electrical conductivity and space charge in LDPE containing TiO₂/nanoparticles," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 12, no. 4, pp. 745-753 (2005)

(8) Wang, Y., Xiao, K., Wang, C., Yang, L., and Wang, F., "Effect of nanoparticle surface modification and filling concentration on space charge characteristics in TiO₂/XLPE nanocomposites," Journal of Nanomaterials, vol. 1 (2016)

(9) Gao, J. G., Liu, H. S., Lee, T. T., Schachtely, U., Kobayashi, H., and Li, L. L., "Effect of hydrophilic/hydrophobic nanostructured TiO₂ on space charge and breakdown properties of polypropylene," Polymers, vol. 14, no. 14, 2762 (2022)

(10) Katase, D., Onoda, T., Kubo, Y., Uemura, S., Sekiguchi, Y., Umemoto, T., Kumada, A., and Sato, M., "X-Ray Spectroscopic Trap Depth Profiling (X-TDP) for Charge Trap Analysis in Polymer Nanocomposites," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 99, no. 1-1 (2025)

執筆者

小野田貴亮*：エネルギー・電子材料研究所



片瀬 大祐：エネルギー・電子材料研究所



山崎 智：エネルギー・電子材料研究所
グループ長



坂口 恭生：エネルギー・電子材料研究所
部長



熊田亜紀子：東京大学大学院 工学系研究科
教授
博士（工学）



佐藤 正寛：東京大学大学院 工学系研究科
准教授
博士（工学）



*主執筆者