溶融炭酸塩の金電極上における微小領域挙動の直接観察

浅野 浩一*, 河瀬 誠, 麦倉 良啓, 渡辺 隆夫

(財)電力中央研究所横須賀研究所 (〒240-0196 横須賀市長坂 2-6-1)

Microscopic Behavior of Molten Carbonate on Au Electrode

Koichi ASANO,* Makoto KAWASE, Yoshihiro MUGIKURA, and Takao WATANABE

Central Research Institute of Electric Power Industry (2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, 240-0196, Japan)

Received July 12, 1999 ; Accepted January 11, 2000

Cathode polarization is a major factor of voltage loss in molten carbonate fuel cells (MCFCs), and it is caused by oxygen reduction at the cathode. In order to clarify the interaction between the molten carbonate and the cathode in MCFCs, we have attempted to develop the *in situ* micro observation using an environmental scanning electron microscope (E-SEM). We could directly observe the microscopic behavior of the molten carbonate on Au electrode together with the electrochemical measurement. In secondary electron images, we found that there is the thin film of molten carbonate on the electrode partially among the thick film. The thin film area on the electrode drastically changed with potential during the cyclic voltammetry. The thickness of the thin film was about 0.1 μm when the potential is negative to reference electrode. We suggested that the thin film might have strong relations to active area of the cathode reaction.

Key Words : MCFC, Molten Carbonate, Micro Behavior, *In situ* Observation

1 緒 言

溶融炭酸塩型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, 以下 MCFC と略記) の実用化のためには, 低コスト化が重要であり, 性能面から見れば初期電圧のさらなる高電圧化が必要である。また, 寿命面から見ると, MCFC の主たる性能劣化要因はカソード反応抵抗の増加であり, これを低減し, 電池電圧を長期に渡って安定させることが重要となっている。

MCFC の電極では, 多孔質構造 (細孔構造) の電極材に電解質 (溶融炭酸塩) がしみ込んでいるため, 電極反応は, 電極細孔内にできる電極 (固相) | 電解質 (液相) | 供給ガス (気相) の三相界面近傍において, 反応種の気相から液相への溶解→電極表面への拡散→電極反応→生成種の脱離といった素過程を経て進行する。カソードでは, 酸素の還元反応が起こっており, 電極細孔内における電解質分布および挙動は, 三相界面の形成, ひいてはカソード反応に大きく影響を及ぼすと考えられている。

電解質分布に関しては, 電極内の細孔を単純円筒管の集合と仮定し, 各々の円筒管内部の電解質占有状態を考慮した様々なモデルが提案されている^{1,2)}。近年, Selman ら³⁾は, フィルムアグロメレートモデルを適用し, 電極細孔内はサブミクロンオーダーの電解質の薄液膜で覆われているとした。また, Iacovangelo ら⁴⁾は, 電解質含浸前後の電極細孔分布を比較し, 電解質が主にサブミクロン～ミクロンオーダーの細孔中に凝集していることを示した。

電解質挙動に関しては, 電解質溶液内に完全に浸漬したセルや, 一部浸漬したセルに形成される液膜部について研究が行われている。一般に金属が溶融塩に濡れた場合, 金属表面

には液体の薄い膜 (メニスカス) が形成される (Fig. 1)。麦倉ら⁵⁾は, 電池作動条件において電極と電解質が形成するメニスカスを直接観察し, メニスカスの高さが電位に依存することから, カソードで生ずる酸素の還元反応は, 浸漬部よりむしろメニスカスで進行することを示した。

しかしながら, 上記は何れも実電池作動条件における電極細孔内での電解質分布および挙動を十分には説明できていない。これは, MCFC の電池作動温度が約 650℃ と高温であり, かつ予想される電解質液膜が非常に薄いため, これまで直接観察する方法がなかったためである。

本報では, MCFC の作動温度域において電解質 (溶融炭酸塩) 挙動を直接観察するための新しい方法を考案し, その直接可視化技術の検証および微小領域における炭酸塩挙動について検討した。

Fig. 1 Schematic diagram of meniscus and supermeniscus.

2 実験

2.1 電解質挙動の直接観察装置

使用した実験装置の構成概要を Fig. 2 に示す。本研究では、環境制御型電子顕微鏡⁶⁾ (Nikon 社製 environmental SEM-2700: 以下 E-SEM と略記) を初めて熔融炭酸塩の観察に用いた。E-SEM は、検出器に数 100 V のバイアスがかけており、1 次電子の入射により試料表面に発生した 2 次電子は、電界によって引き寄せられ加速される。多少加速された電子は直ちに、ガス分子と衝突しガス分子をイオン化させ、電子を余分に飛び出させる。電子は再び加速され、ガス分子に衝突しイオン化する。この増幅が電界によりカスケード状に行われながら最後に検出器に集められ、2 次電子信号として検出される。E-SEM では、雰囲気ガスそのものが 1 つの検出増幅系として作用するため、通常の SEM とは検出法が異なる。このため、試料室内部の圧力および雰囲気ガス組成を変化させても問題なく観察できる特徴がある。また、2 次電子の増幅過程で発生した正イオンは、電子とは逆の方向へ加速され、非導電性試料に発生したチャージアップを中性化しイオンから分子へと戻る。従って、E-SEM は、高加速電圧下で、非導電性試料を未処理のままチャージフリーの状態ですべて試料表面を観察できる電子顕微鏡である。このような E-SEM の特徴を活かし、炭酸塩を熔融した状態で観察するために、E-SEM チャンバー内には加熱ステージを設けた。さらに電位をかけた場合の熔融塩挙動も同時に観察するため、E-SEM 外部に付属する電気化学測定装置から、リード線をチャンバー内に取り込んだ。

2.2 試料セル

炭酸塩を溶解するための加熱ステージは、電気炉をアルミナセラミック容器で覆った構造とし、試料セルの入った金るつぼをその上に置き加熱した。Fig. 3 に試料セルの略図を示す。試料セルには、以下に示す電気化学測定用の作用極、対極および電位測定極を設けた。また、電極やリード線は、すべて炭酸塩中で安定な金を用いた。

(1) 作用極

作用極は、2 mm 角、200 mesh ($\phi 0.07$ mm) の金ネット (ニラコ製) に金リード ($\phi 0.2$ mm) を取り付け使用した。電極は、炭酸塩を含浸させた多孔質 LiAlO_2 上 (以後、電解質板と略記) に置きセラミックス板にて押さえつけた。

Fig. 2 Experimental apparatus of *in situ* micro observation. A=primary electron, B=secondary electron, C=experimental cell (ref.=Fig. 3).

Fig. 3 Cell configuration. A=working electrode, B=reference electrode, C=counter electrode (Au crucible), D=electrolyte plate, E=Au lead wire.

(2) 対極

対極は、電解質板を設置した金るつぼ全体とした (内径 $\phi 7$ mm, 高さ 1 mm)。

(3) 電位測定極

現在のところ E-SEM チャンバー内には技術的に 2 種類のガス (作用極用、基準電位電極用) を個別に供給できないため、基準電位電極をセル内に組み込むことはできなかった。ただし、作用極-対極間に流れる電流の影響を受けない電位測定極を用意した。電極材は、金リード付きの 2 mm 角、200 mesh の金ネットを使用した。また、チャンバー内のガス分圧変動をなるべく受けないよう電解質板にて電極を挟み、その上からセラミックス板にて電極が動かないように固定した。

(4) 炭酸塩

電解質は、 Li_2CO_3 と K_2CO_3 をモル比で 62:38 に混合した炭酸塩 (約 3 mg) を使用した。これを $\phi 5$ mm, 厚さ 0.5 mm の電解質板にあらかじめ含浸させた。

2.3 電気化学測定装置

本研究では、Solartron 社製ポテンショ/ガルバノスタット 1287 を使用し、ポテンショスタット機能を用いた。測定は、E-SEM チャンバー内から作用極、対極および電位測定極それぞれのリード線を Solartron 1287 に接続し、作用極-対極間の電位、電流値を 3 端子法にて測定した。電気化学測定と同時に E-SEM を用いて電極表面を観察することにより、電極反応を伴う熔融炭酸塩の微小領域挙動を観察した。

2.4 実験前処理

金ネット電極は、実験前、炭酸塩によって濡れていないため、前処理として、試料セルを 550~600°C に加熱し、炭酸塩を熔融した状態で、電圧を作用極-対極間に数回繰り返し印加する操作を行った。

3 結果及び考察

3.1 E-SEM 2 次電子像における熔融炭酸塩の識別

実験前処理中、炭酸塩は、550~600°C の間にすべて熔融することを確認した。Fig. 4 (a) (b) は、前処理を施した後、E-SEM によって電解質板上のネット電極を構成する金細線 ($\phi 0.07$ mm) 表面を観察した 2 次電子 (Secondary Electron: S.E.) 像である。炭酸塩は、650°C, 200 Pa (純炭酸ガス) 中において熔融し、その S.E. 像は、暗く描写された。Au 電極の S.E. 像は、反対に明るく描写されたため、

Fig. 4 Secondary electron (S.E.) images of molten carbonate on a part of Au-mesh electrode at 923 K using conditions of 200 Pa of pure CO₂, 25 keV primary beam energy, and 13 mm working distance.

炭酸塩と電極の見分けを容易に行うことができた。

電極表面は、低倍率 (Fig. 4 (a)) において炭酸塩が溶融した状態で電極表面に濡れているところが観察された。これを高倍率にして観察すると、約 2 μm までの膜厚をもつ溶融塩薄液膜が水滴の様に大小の島状に分布していることがわかった。その観察結果を Fig. 4 (b) に示す。溶融塩薄液膜の膜厚は、Fig. 5 の膜厚測定の様式図に示すように S.E. 像に写る φ70 μm の金細線の直径方向両端部に観察される溶融塩膜厚さ (α μm) とした。Fig. 1 のように金属が溶融炭酸塩に濡れた場合、金属表面にはメニスカスよりさらに薄いサブミクロンオーダーの薄液膜 (スーパーメニスカス) の存在が示唆されている³⁾。スーパーメニスカスは、今まで直接観察されたことはないが、上記電解質薄液膜は、その膜厚オーダーからスーパーメニスカスに相当すると考えられ、本研究において初めてその存在を直接観察することに成功した。

さらに、Fig. 4 (a) の右上角 (○印部) および後で示す Fig. 9 (a) には、Fig. 1 におけるメニスカスが観察されている。以上より、本観察法によってメニスカスからスーパーメニスカスまでを直接観察できることがわかった。また、写真では識別できないが、電解質表面を観察すると、常に電解質が激しく動いており、ゆっくりとだが不規則に電解質薄膜の形状が変わることを確認した。これは、炭酸塩が熱振動により、電極表面を絶えず流動していることを示唆している。

Fig. 5 Schematic diagram of the measured thickness of meniscus or supermeniscus.

3. 2 微小領域における溶融炭酸塩挙動

サイクリックボルタンメトリー測定に伴う溶融炭酸塩挙動を E-SEM によって観察した。Fig. 6 は、炭酸ガス雰囲気下 (200 Pa, 650°C) におけるサイクリックボルタンモグラム (CV) を示す。実験前処理において電圧印加回数を増やしていくと、例えば -0.8 V 付近の電流値は、回数を増やすごとに増大した (Fig. 6 (a)→(c))。これは、溶融した炭酸塩が徐々に電極に馴染んだと考えられる。本報では、この前処理により、-0.8 V 印加時の電流値がほぼ安定する 5 回目を実

Fig. 6 Cyclic voltammograms at Au-mesh electrode in pure CO_2 atmosphere.

験開始点とした。

Fig. 4 (c) (d) は, -0.8 V を印加した際の S.E. 像を示す。CV 測定開始後, 0 V 状態 (Fig. 4 (a)) で観察された炭酸塩薄液膜は, -0.4 V より卑な電位において, 薄液膜に覆われていない電極表面を覆うように徐々に動き始めた。その後, -0.8 V 付近では, 薄液膜は電極表面を覆った。 -0.8 V における S.E. 像を Fig. 4 (c: 低倍率) に示す。この薄液膜の挙動に対し, Fig. 6 では, -0.4 V より卑な電位において, 電流値が急激に増大した。その後, 電位を貴な方向に戻していくと炭酸塩の分布状態 (Fig. 4 (a)) とあまり差異がないため図は省略した) および電流ともに初期の 0 V 状態 (Fig. 4 (a)) に戻った。これにより, 薄液膜の挙動は電位依存性を示し, 薄液膜の面積が電流の増大に何らかの寄与していることがわかった。

そこで, 高倍率における膜の挙動を観察した。 -0.4 V 付近から卑な電位になるに従い膜厚約 $2 \mu\text{m}$ 以下の薄液膜は, その面積を増大させながら約 $0.1 \mu\text{m}$ の膜厚に収束する傾向を示した。その代表的な S.E. 像を Fig. 4 (d: 高倍率) に示す。一方, Fig. 4 (a) ○印で観察された膜厚 $2 \mu\text{m}$ 以上の薄液膜の膜厚は, 膜厚約 $0.1 \mu\text{m}$ の薄液膜の面積変化ほど顕著に変化しなかった (Fig. 4 (a)→Fig. 4 (c)): ○印。しかし, 約 $2 \mu\text{m}$ 以上の薄液膜であっても, その縁にかけて膜厚は薄くなっており, 膜厚約 $0.1 \mu\text{m}$ の薄液膜の増大に合わせて, その面積は見かけ上わずかに増大した。

この膜厚約 $2 \mu\text{m}$ より厚い薄液膜は, 先述の光学式カメラで観察されたメニスカス高さの電位依存性に相当すると考えられる⁵⁾。観察されたメニスカス高さの増大は, 電流の増大に依存しており, メニスカス部で電極反応が起こっていると考えられている。しかし, 本観察の結果から, メニスカス高さの増大は, 光学式カメラでは視認できなかった微視的領域におけるスーパーメニスカスの面積の増大に引きずられた, または一部スーパーメニスカスを含んだ測定をした結果と考えられる。

ここで, 本報では, 便宜上, 電位に依存して動く膜厚 $2 \mu\text{m}$ 未満の薄液膜をスーパーメニスカスとし, $2 \mu\text{m}$ 以上の液膜・薄液膜をメニスカスとした。ただし, 上記スーパーメニスカスの膜厚の値は, 一般的に定義されたものではない。実際にメニスカスとスーパーメニスカスとの境界はなく連続

になっているので, 区別ができない。

以上より, Fig. 6 における -0.4 V より卑な電位での急激な電流値の立ち上がりは, 膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ 程度のスーパーメニスカスの面積が増大したためと考えられ, 一定の膜厚を持つスーパーメニスカスが電極反応に有効な活性場 (三相界面) を含んでいることが示唆された。また, 従来, 酸素の炭酸塩への溶解度が低いため, 酸素還元反応場は, サブミクロンオーダーのスーパーメニスカスに覆われた電極表面であると考えられてきた³⁾。本観察結果は, これを支持する結果となった。

3. 3 炭酸塩薄液膜挙動

3. 3. 1 雰囲気ガス依存性 CV 測定中, 酸素の有無による膜挙動変化を観察した。Fig. 7 は, 650°C , 全圧 200 Pa における CV である。Fig. 8 (a)~(d) は, Fig. 7 の酸素の存在する Gas II ($\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2=15/30/55$) 条件下における CV 測定に対応した連続する S.E. 像を示す。スーパーメニスカスの挙動は, Fig. 4 の Gas I (CO_2 100%) 条件下 (Fig. 7 における CO_2 100% の条件下での CV に対応) と比較すると, Gas II の方がスーパーメニスカスの動き始める電位が貴であり, スーパーメニスカスが電極を覆う動きも早くなった。酸素が存在する方が炭酸塩の動きが早くなったことは, 炭酸塩が電極に濡れ易くなったことを意味し, 炭酸塩が卑な電位において, 酸素が存在しない状態よりも接触角が小さくなることに一致する⁷⁾。また, Fig. 7 では, 酸素が存在するため酸素還元電流が生じたことを示している。この理由として, ①酸素の存在により, 反応速度が増大したこと, ②炭酸塩がより早く電極を覆うことにより, 同電位における反応面積がより広がったことが考えられる。

3. 3. 2 炭酸塩量依存性 スーパーメニスカス挙動の炭酸塩量依存性について検討した。炭酸塩量は, 電解質板への炭酸塩の初期含浸量を通常の 2 倍, 約 6 mg に調製した炭酸塩量 (A) と通常量に調整した炭酸塩量 (B) (約 3 mg) を用いた。炭酸塩量 (A) の S.E. 像を Fig. 9 に示す。Fig. 9 (a) では, 炭酸塩が初期状態においてかなり電極を覆っており, 部分的にメニスカスの大きな塊が観察された。

実際に -0.8 V の電圧を印加した際, 炭酸塩量 (B) (Fig. 4 (d)) では, 炭酸塩薄液膜の拡がり方は遅く, 膜として電極表面を覆いきれていないが, 炭酸塩量 (A) (Fig. 9 (b)) では, 電極表面に沿って手前側のほうが, 放出される 2 次電子

Fig. 7 Cyclic voltammograms at Au-mesh electrode in various atmospheres.

Fig. 8 S.E. images of molten carbonate on a part of Au-mesh electrode at 923 K using conditions of 200 Pa of high $P(\text{O}_2)$ gas ($\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 15/30/55\%$), 25 keV primary beam energy, and 13 mm working distance.

Fig. 9 S.E. images of large amount of molten carbonate on a part of Au-mesh electrode at 923 K using conditions of 200 Pa of pure CO_2 , 25 keV primary beam energy, and 13 mm working distance.

量が多く、少し明るくなって見にくい、炭酸塩が電極表面を覆い尽くしていた。Fig. 10は、炭酸塩量 (A) (B) における CV を示す。炭酸塩量 (A) の場合、電位は、 -0.8 V 近辺で屈曲し、それ以上電流は流れなくなった (Fig. 10 (b))。一方、炭酸塩量が少ない場合、この屈曲は現れなかった (Fig. 10 (a))。

炭酸塩量 (A) の場合、初期の炭酸塩に覆われていない電極表面が少ないことに加え、スーパーメニスカスは、 -0.8 V 以上で電極表面を覆い尽くしているため、電極反応に有効

な液膜面積を増やすことができなくなる。このため、実質反応面積の増大が不能となり、電流値の増大は横這いとなる。そして、更に供給過多となった炭酸塩によって膜は厚くなり、徐々に有効な反応面積を失ったと考えられる。上記の結果から、良好な電極特性を得るための最適な電解質量の存在が示唆される。実際の MCFC の電極特性に関しても最適な電解質量が存在し、上記の考察と一致する。

Fig. 10 Cyclic voltammograms at Au-mesh electrode in pure CO_2 atmosphere: the effect of amount of molten carbonate (MC).

4 結 論

本報では、電気化学測定装置を付属した環境制御型電子顕微鏡 (E-SEM) を用いて、MCFC の作動温度域において熔融炭酸塩挙動を直接観察するための新しい方法を考案し、その直接可視化技術の検証および微小領域における炭酸塩挙動について検討した。その結果、以下が明らかとなった。

- ①本観察手法によって金電極表面に熔融した炭酸塩を直接観察できたと同時に、熔融炭酸塩が、金電極表面においてメニスカス状態だけでなく、従来存在が示唆されてきたサブミクロンオーダーの薄液膜 (スーパーメニスカス) の状態でも存在することを初めて直接観察した。
- ②サイクリックボルタンメトリー測定に伴う熔融炭酸塩挙動を E-SEM によって観察した結果、 -0.4 V 付近から卑な電位になるに従い膜厚約 $2 \mu\text{m}$ より薄い薄液膜は、その面積を増大させながら厚膜 $0.1 \mu\text{m}$ のスーパーメニスカスに

収束する傾向を示した。同時に、 -0.4 V より卑な電位での急激な電流値の増大が観察された。この電流値の増大は、上記スーパーメニスカスの面積が増大したためと考えられ、このスーパーメニスカスは電極反応に有効な活性場 (三相界面) を含んでいることが示唆された。

- ③CV 測定中、酸素の有無による膜挙動変化を観察した結果、酸素が存在する方が炭酸塩の動きが早くなった。このことは、炭酸塩が電極に濡れ易くなったことを意味し、炭酸塩が 0 V より卑な電位において、酸素が存在しない状態よりも接触角が小さくなることに一致した。
- ④スーパーメニスカス挙動の炭酸塩量依存性について検討した結果、良好な電極特性を得るための最適な電解質量の存在が示唆された。
- ⑤以上、本観察手法を適用することによって、熔融炭酸塩の微小領域挙動の直接観察が可能であることがわかった。今後の観察・測定法の改良によって、微小領域における熔融炭酸塩の物性把握がさらに可能になるものと思われる。

文 献

- 1) B. D. Cahan and J. O'M. Bocris, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1308 (1980).
- 2) C. Y. Yuh and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2062 (1984).
- 3) C. Y. Yuh and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1373 (1992).
- 4) C. D. Iacovangelo and E. C. Jerabec, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 280 (1986).
- 5) Y. Mugikura and J. R. Selman, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **64**, 491 (1996).
- 6) G. D. Danilatos, *Adv. Electr. Electron Phys.*, **71**, 109 (1988).
- 7) Y. Mugikura and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2442 (1996).