

MEA（膜／電極接合体）のXPS分析

二股 佑允

ユーザーベネフィット

- ◆ 粒子触媒の化学状態の僅かな変化を捉え、触媒の劣化について評価することが可能です。
- ◆ MEAの長寿命化および安定性向上のための研究開発に貢献します。

■はじめに

水素イオン伝導性がある固体高分子電解質膜に電極触媒を接合した電気化学デバイスはMEA（Membrane Electrode Assembly：膜／電極接合体）と呼ばれ、燃料電池、水電解水素製造技術、除湿セルなど多方面で活用されています。

固体高分子電解質膜は、テトラフルオロエチレン（CF₂-CF₂）を主鎖とし、末端にスルホン酸基（-SO₃H）を持つ側鎖で構成されます。スルホン酸基は親水性があり加湿すると水分子が満たされます。ここに水素イオンが発生すると水分子と結合してオキソニウムイオン（H₃O⁺）となり、隣の水分子を介して次々と飛び移ることで水素イオンが移動します。また、固体高分子電解質膜の両側にある電極触媒は主にPtが使われ、酸化還元反応を活性化させる働きがあります。

一方で、MEAのコストダウン、長寿命化および高安定性が重要課題になっています。例えば、温度特性などによる電解質膜の化学的安定性の低下や、触媒の凝集による性能劣化などが知られており、これらを抑制するために層構造、各元素の分布および劣化挙動の把握が求められています。

本報告では、X線光電子分光法（XPS）により劣化したMEAの表面分析を行い、電極触媒の成分にどのような変化が見られたかをご紹介します。類似試料を分析したEPMAのデータは、当社のアプリケーションニュースNo. 01-00019-JP（MEA（膜／電極接合体）の分析）をご参照ください。

■分析試料

分析試料は有機系の固体高分子電解質膜を有するMEAを使用しました。図1に光学顕微鏡で撮影したサンプルの外観およびサンプルの構造の模式図を示します。陽極側の表面は電極触媒層に覆われており、触媒のPtとイオノマー（固体高分子電解質膜）の混合物が塗布された状態です。その下は固体高分子電解質膜と、これに埋め込まれた格子状の(+)電極で構成されています。

サンプルは、新品未使用品および特定環境下で長期使用することにより性能が低下した劣化品の2種を使用しました。分析条件は感度と分解能のバランスを重視して設定しました。詳細な条件を表1に示します。いずれのサンプルも分析位置は電極触媒層の下に(+)電極が無い部分としました。

XPS装置はKRATOS ULTRA2（英国名：AXIS Supra）を使用しました。

表1 分析条件

KRATOS ULTRA2	
X-ray Source	Monochromatic Al K α
Pass energy	Wide: 160 eV Narrow: 40 eV
Analytical area	300×700 μ m
Charge Neutralizer	ON
Calibration	C-H =285 eV

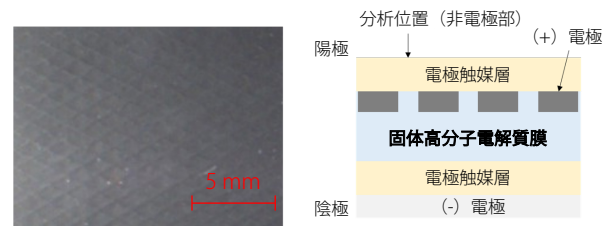


図1 MEAの外観および構造図

■ワイドスキャンの結果

両サンプルのワイドスキャンの結果を図2に示します。検出された元素はF、O、C、Cl、S、Si、Ptであり、ワイドスキャンの結果からは両者の差異は殆ど見受けられないことがわかりました。

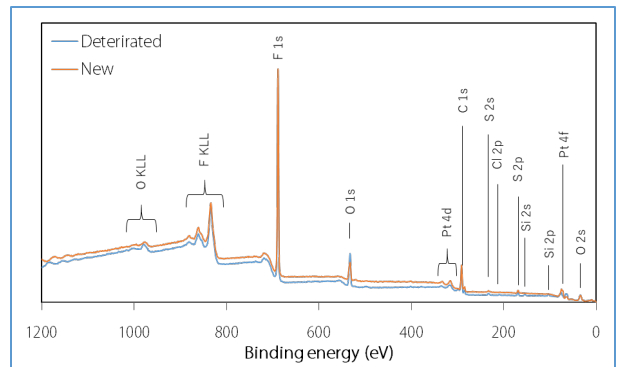


図2 ワイドスキャンの結果

■ナロースキャンの結果

表2に各サンプルのナロースキャンをもとに算出された元素定量結果を、図3にPt 4fスペクトルの比較を示します。表2より、劣化品は長期使用により付着したと思われるClとSiが僅かに検出されていることがわかります。さらに、両サンプル間ではF、O、Ptの定量値に違いが見受けられました。図3より、その中でもPtは新品と劣化品でスペクトル形状に明らかな違いが見られることが確認されました。

表2 元素定量結果

	Atomic conc. [%]						
	F 1s	O 1s	C 1s	Cl 2p	S 2p	Si 2p	Pt 4f
New	59.2	6.7	32.2	0.0	0.9	0.0	1.1
Deteriorated	52.6	11.9	32.3	0.4	0.9	1.4	0.5

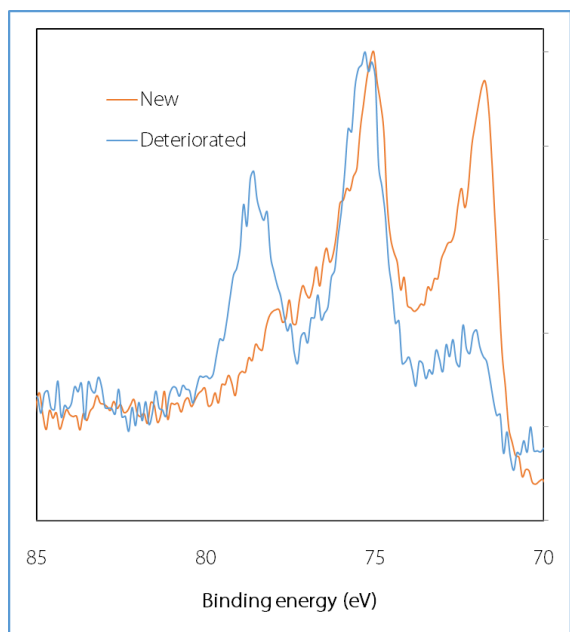


図3 Pt 4fスペクトルの比較

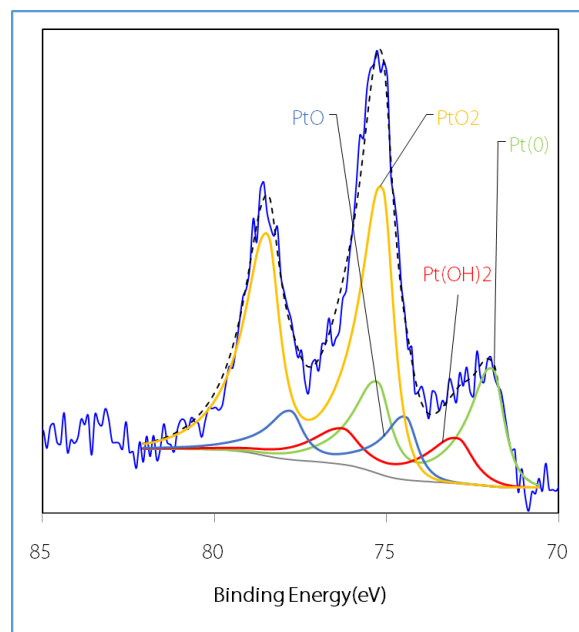


図5 Pt 4fスペクトルの波形分離結果 (劣化品)

■ Pt 4fスペクトルの波形分離結果

次に、Pt 4fスペクトルの波形分離結果を図4および図5に示します。表3に算出した各コンポーネントの比率を示します。図4より、新品の電極触媒層にはPt、PtO、Pt(OH)₂、PtO₂が存在していることがわかりました。また図5より、劣化品では同じ結合状態が存在するものの、サンプル間でコンポーネントの比率に明確な違いがあることがわかります。劣化品はPt(0)が減少している一方で、PtO₂のピークが増加していることが確認されました。この結果は、劣化品において陽極の電極触媒層表面のPtが酸化している可能性を示唆しています。

表3 波形分離における各コンポーネントの割合 (上段：新品、下段：劣化品)

Name	BE [eV]	Ratio[%]
Pt(0)	71.8	50.6
Pt(OH) ₂	72.8	28.8
PtO	74.4	17.5
PtO ₂	75.0	3.1

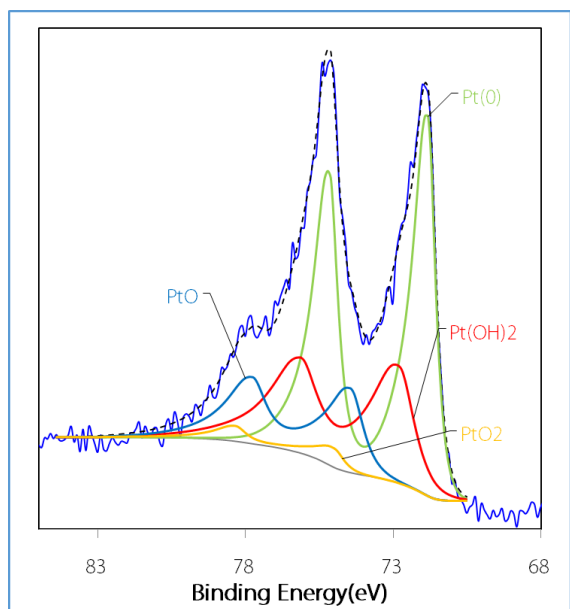


図4 Pt 4fスペクトルの波形分離結果 (新品)

Name	BE [eV]	Ratio[%]
Pt(0)	71.9	22.8
Pt(OH) ₂	72.9	11.4
PtO	74.4	11.8
PtO ₂	75.1	54.0

■ まとめ

XPSにより、新品と劣化品のMEAの分析を行いました。Ptの化学結合状態解析により、劣化品は新品と比較してPt(0)が減少しており、PtO₂の存在割合が増加していることがわかりました。よって劣化品は電極触媒層中のPt触媒の酸化が進行している可能性が示唆されました。

KRATOS ULTRA2は、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00262-JP 初版発行：2021年 11月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2021