

MEA（膜／電極接合体）の分析

小野 卓男

ユーザーベネフィット

- ◆ 燃料電池などのMEA（膜／電極接合体）を使用する工業製品の性能劣化の挙動を解析できます。
- ◆ MEAのコストダウン、長寿命化および高安定性に向けた研究開発や品質向上に活用できます。

■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、代表的な市販品としてNafion™があります。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。

今回、電子線マイクロアナライザEPMA™（EPMA-8050G）を使用して、MEAの使用前の新品と性能劣化品を比較評価した分析例を紹介します。

■MEAの表面分析

分析対象のMEAの構造図を図1に示します。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。

このMEAの陽極側の表面をマッピング分析した結果を図2に示します。左が新品、右が性能劣化品（NG品）です。新品とNG品は同じ条件で測定しており、相対的に強度値で比較できます。Ptの分布をみると、NG品では強度が下がっています。イオノマーの成分（スルホン酸）であるSは、NG品で強度が高くなっています。CとOは特に格子部において強度が高くなっていますが、逆にFは格子部において強度が低下していることから、CとOはコンタミネーションの付着や表面の酸化による影響が考えられます。

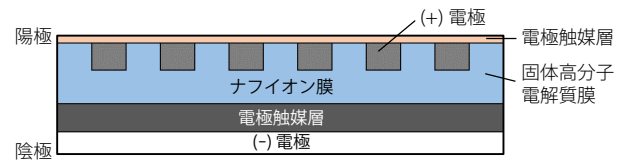


図1 MEAの構造図

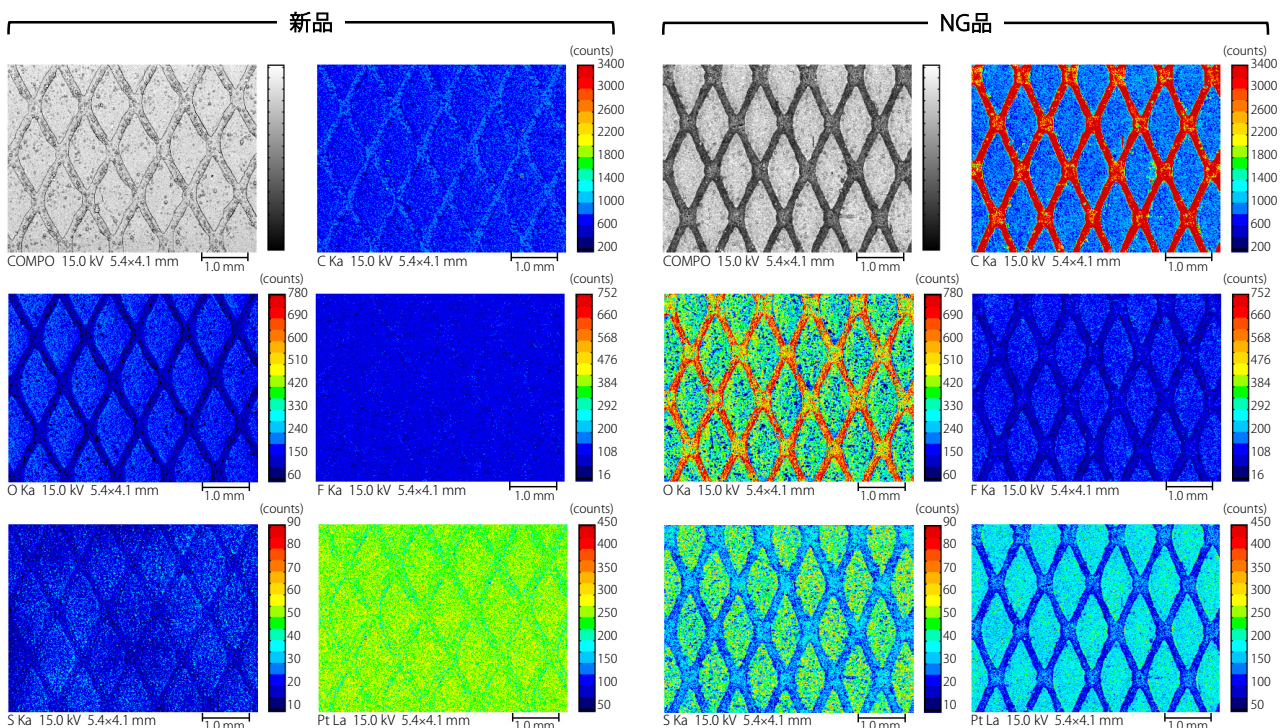


図2 MEA表面のマッピング分析（左：新品、右：NG品）

■ MEAの断面分析（広範囲）

表面分析の結果の要因を探るため、新品とNG品でそれぞれの樹脂包埋による断面試料を作製して観察し（図3）、500×140μmの領域でマッピング分析をしました（図4）。

まず図3や図4の反射電子による組成像（COMPO）を比較すると、陽極側の固体高分子電解質膜の上にある電極触媒層は、新品においては比較的均一な厚さですが、NG品においては厚さが不均一なところが多く表面の起伏が大きい傾向がみられます。Sを比較すると、固体高分子電解質膜はNG品において強度が一般的に低く、逆に電極触媒層では

NG品において強度が高い傾向がみられることから、Sは固体高分子電解質膜から電極触媒層へ向かって移動していると推測されます。Ptを比較すると、NG品ではTiが主元素である(+)電極の周囲に沿って、電極触媒層から固体高分子電解質膜の内部に向かって濃化している傾向がみられます。また、電極触媒層内を注目すると、新品ではPtの分布が比較的細かく分散していますが、NG品では偏った分布になっている傾向がみられます。これらから、Ptは拡散や凝集といった現象が起きていると推測されます。

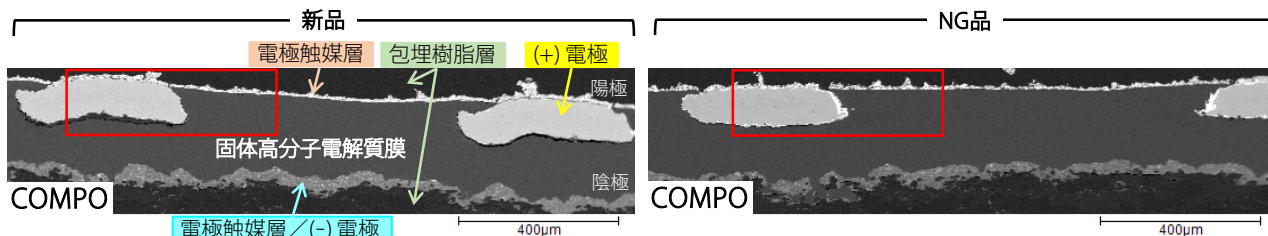


図3 MEA断面の組成像（左：新品、右：NG品）

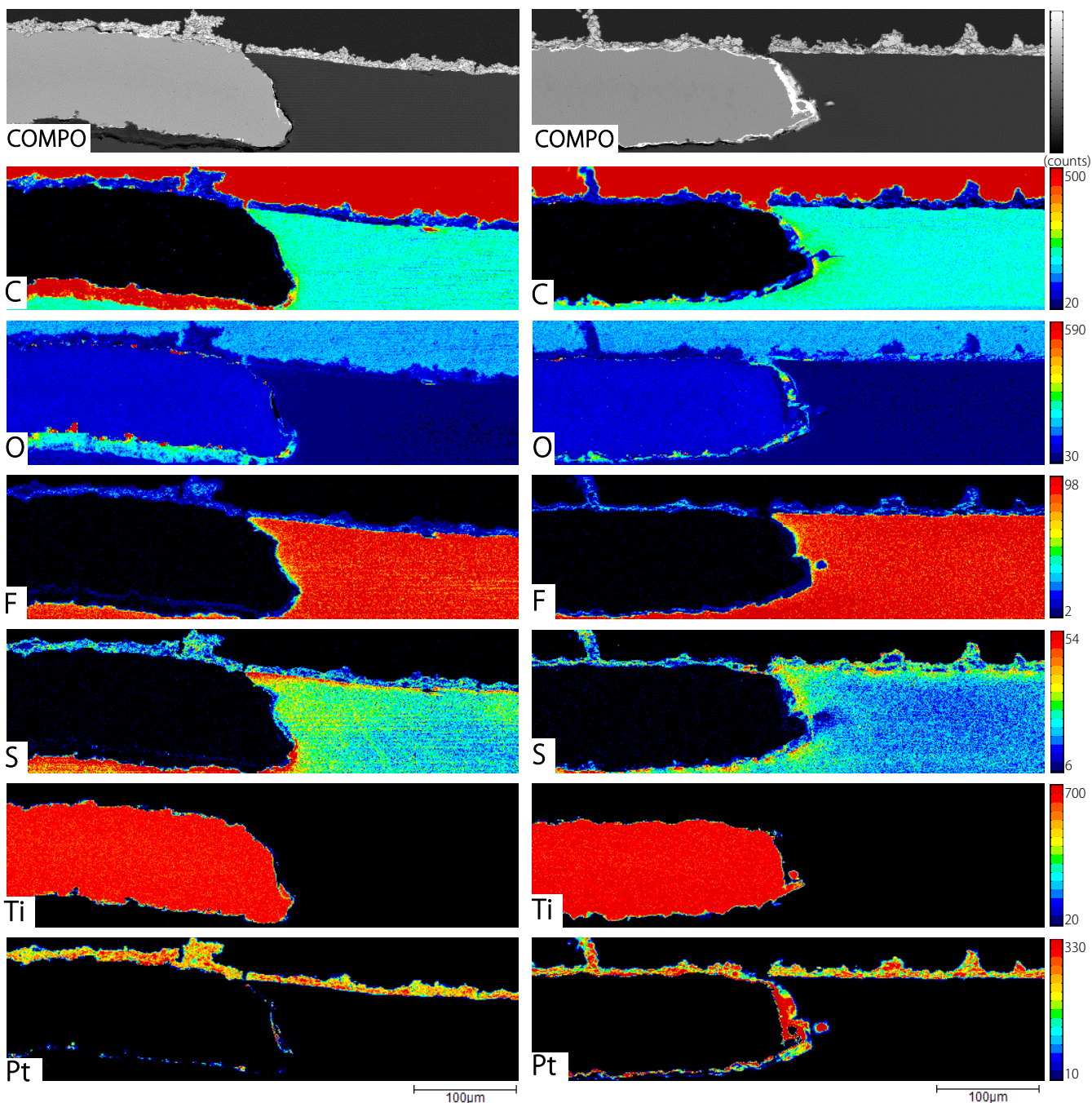


図4 MEA断面（広範囲）のマッピング分析（左：新品、右：NG品）

■ MEAの断面分析（電極触媒層）

次にMEAの電極触媒層に注目して150×45 μmの領域でマッピング分析した結果を図5に示します。

まず電極触媒層におけるOとPtの分布に注目します。新品ではOの分布があまりみられません、NG品ではPtの分布に合わせてO強度が高くなっていることがわかります。Ptの溶解や粗大化に伴う凝集過程で酸化が進行している可能性が考えられます。

次に電極触媒層におけるSの分布に注目します。NG品では、新品に比べて全体的にSの強度が上がっており、固体高分子電解質膜から電極触媒層を通して表面側に向かって拡散していると考えられます。SとPtの分布の重ね合わせ像（Overlay）で新品とNG品を比較すると、Sの強度が高くPt強度が低い赤のエリアが電極触媒層の表面側で顕著に増え

ていることがわかります。

一方、固体高分子電解質膜だけでなく電極触媒層にもイオノマー成分として存在するFの分布にも注目します。電極触媒層において、新品では比較的均一に分布していたのに対し、NG品ではPtの凝集により偏析している傾向はみられますが、Sのような大きな強度変化はみられず局所的な偏析にとどまっています。

これらから、NG品では小さなPt粒子が溶解して大きな粒子上で析出することで粗大化が進行しPt粒子の表面積が減少したため、触媒の劣化原因になったと考えられます。また、固体高分子電解質膜の成分の末端であるスルホン酸基（-SO₃H）が解離してSが電極触媒層に侵入し、さらにPt粒子の凝集により表面へ移動しながら外部への脱離が進行している可能性が考えられます。

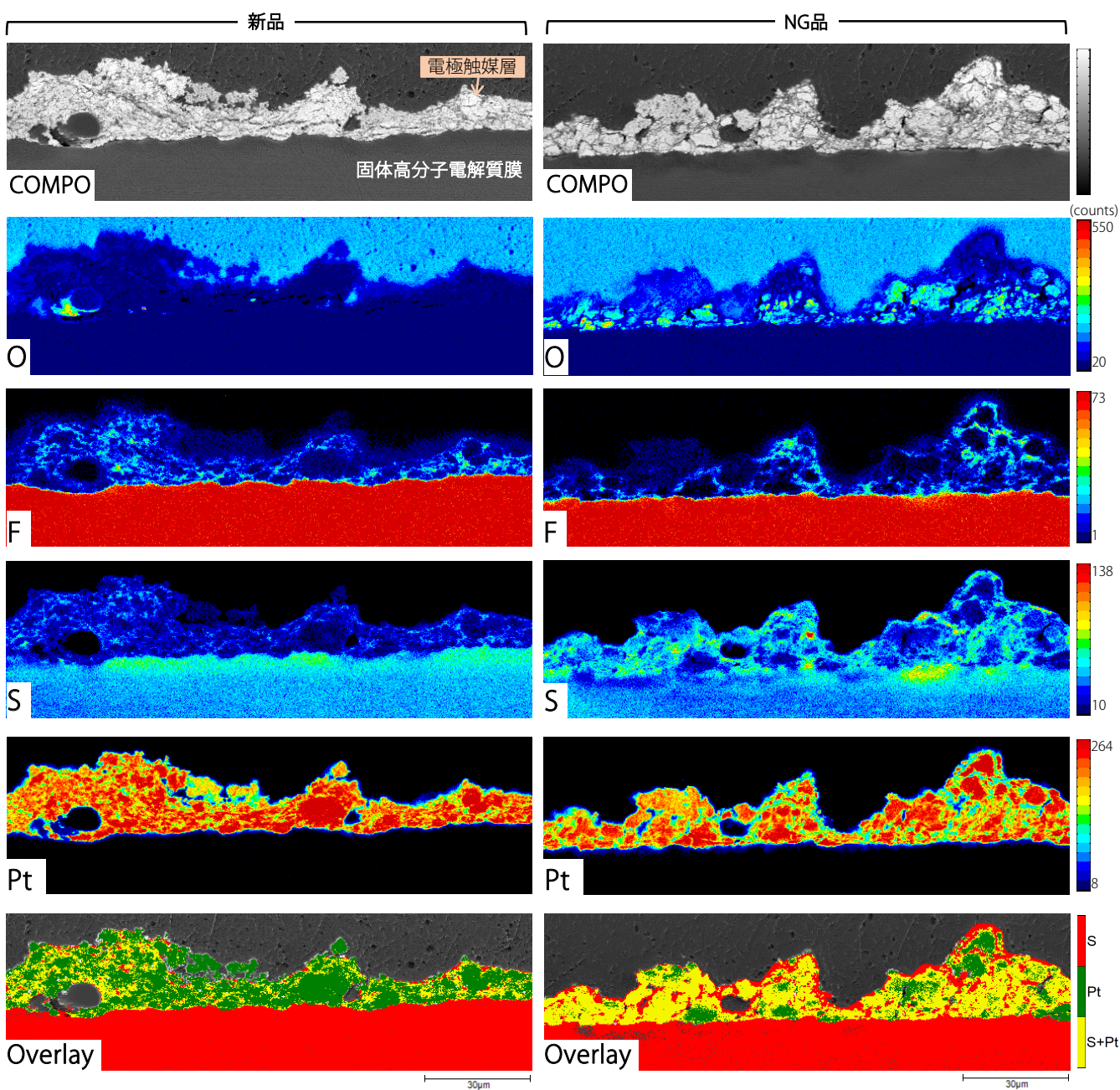


図5 MEA断面（電極触媒層）のマッピング分析（左：新品、右：NG品）

■ MEAの断面分析（電極触媒層の一部拡大）

図5の電極触媒層の一部をさらに拡大してマッピング分析した結果を図6に示します。加速電圧は10 kVで、24×18 μmの領域で測定しました。

図5でみられたように、Oの分布は、NG品においてPtが凝集した部位で強度が高く、逆にFはPtが凝集した部位の隙間に偏析している様子がわかります。SはNG品において全体的にSの強度が上がリ、特に表面側に向かって偏析が進んでいる傾向がみられます。PtはNG品において分布が偏析しており、Ptの溶解や粗大化に伴って凝集が進行していると推測されます。SとPtの分布の重ね合わせ像（Overlay）では、新品においてはSまたはPtがリッチなエリア（赤または緑）が比較的均一に分散しているのに対して、NG品においてはこれらが偏析し、特にSが表面側に濃化している様子が明瞭にわかります。

■ まとめ

EPMAのマッピング分析により、MEAの新品とNG品の表面と断面の元素分布を比較しました。陽極表面では、NG品の方がSの強度が高く、Ptの強度が低くなっている傾向がみられました。これらの要因を探るため断面試料を作製して比較すると、PtはNG品において (+) 電極の周囲に沿って電極触媒層から内部に向かって拡散・濃化していることがわかりました。さらに電極触媒層の断面を拡大すると、Ptは溶解や粗大化により凝集や酸化が進行し、Sは固体高分子電解質膜の成分の末端であるスルホン酸基 (-SO₃H) が解離して表面側に向かって移動・濃化していることがわかりました。

このように、高感度高分解能EPMAを用いたマッピング分析により、MEAの組成や各層の強度分布の変化を捉えることで性能劣化解析の評価ができますので、MEAの研究開発や品質向上などの場面でご活用いただけます。

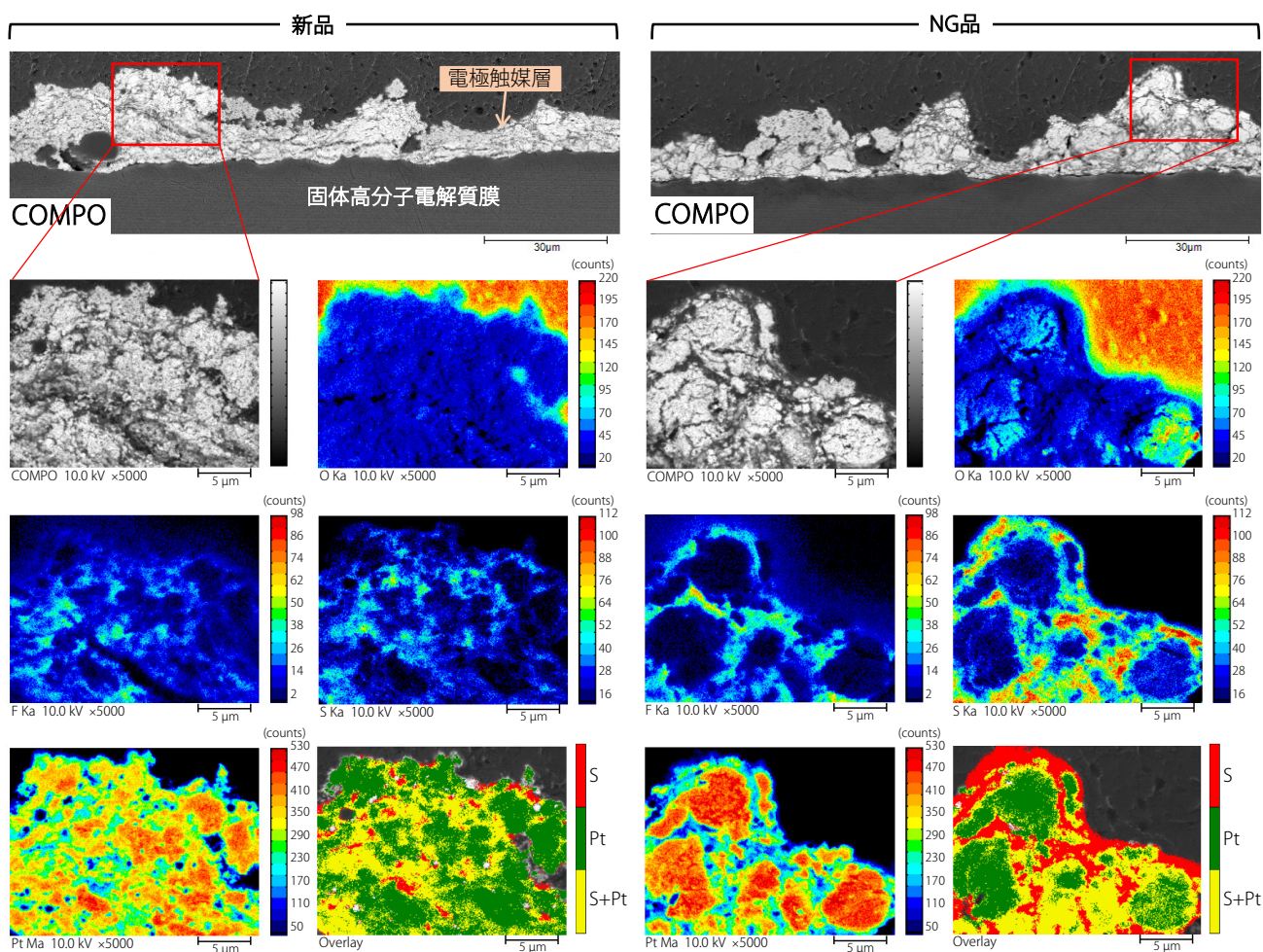


図6 MEA断面（図5の一部拡大）のマッピング分析（左：新品、右：NG品）

EPMAは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Nafionは、The Chemours Company FC, LLC.の商標または登録商標です。

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

01-00019-JP 初版発行：2021年3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。

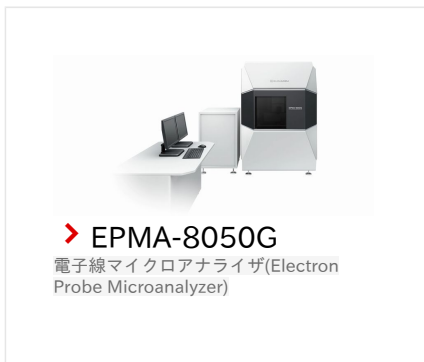
本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



関連分野

▶ 新エネルギー

▶ 石油・化学工業

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ