

MEA (膜 / 电极接合体) 的分析

01-00019-CN

小野 卓男

对用户的好处

- ◆ 可对燃料电池等使用 MEA (膜 / 电极接合体) 的工业产品的性能劣化行为进行表征。
- ◆ 可为降低 MEA 成本、延长使用寿命并提高稳定性的研发和质量改进提供指导。

简介

在具有氢离子传导性的固体高分子电解质膜上接合电极触媒的电气化学设备被称为 MEA (Membrane Electrode Assembly: 膜 / 电极接合体), 广泛应用于燃料电池、水电解氢制造技术、除湿电池等多种领域。

固体高分子电解质膜以四氟乙烯 (CF₂-CF₂) 为主链, 由末端具有磺酸基 (-SO₃H) 的侧链构成, 代表性市售产品有氟树脂类材料。磺酸基具有亲水性, 加湿后充满水分子。此时若产生氢离子, 则与水分子结合, 形成水合氢离子 (H₃O⁺), 通过相邻的水分子相继跳向其它地方, 实现氢离子移动。此外, 固体高分子电解质膜两侧的电极触媒主要采用 Pt, 具有催化氧化还原反应的作用。另一方面, 降低 MEA 成本、延长使用寿命及提高稳定性已成为重要课题。例如, 已知的问题包括电解质膜的化学稳定性因温度特性等降低, 因触媒凝聚出现性能劣化, 为抑制这些问题, 要求掌握层结构、各元素的分布及劣化行为。

本文使用电子探针显微分析仪 EPMA™ (EPMA-8050G), 分别对 MEA 的未使用新品和性能劣化品进行了表征。

MEA 的表面分析

分析对象 MEA 的结构示意图如图 1 所示。阳极表面覆盖有电极触媒层, 处于涂抹触媒 Pt 和离子交换高分子 (固体高分子电解质膜) 混合物的状态。其下部由固体高分子电解质膜及嵌入的格子状 (+) 电极构成。

此 MEA 阳极表面的元素面分析结果如图 2 所示。左侧为新品, 右侧为性能劣化品 (不合格品)。以相同条件测试新品和不合格品, 可通过相对强度值进行比较。从 Pt 分布来看, 不合格品的强度有所下降。不合格品离子交换高分子的组分 (磺酸) S 强度升高。C 和 P 在格子部分的强度升高, 而 F 在格子部分的强度却降低; 不合格品中 C、O 强度的升高, 推测应是表面污染及氧化所致。

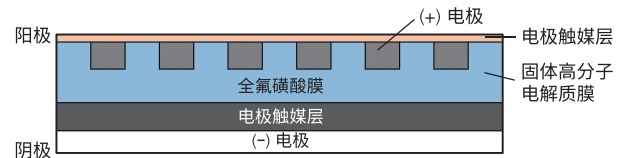


图 1 MEA 的结构图

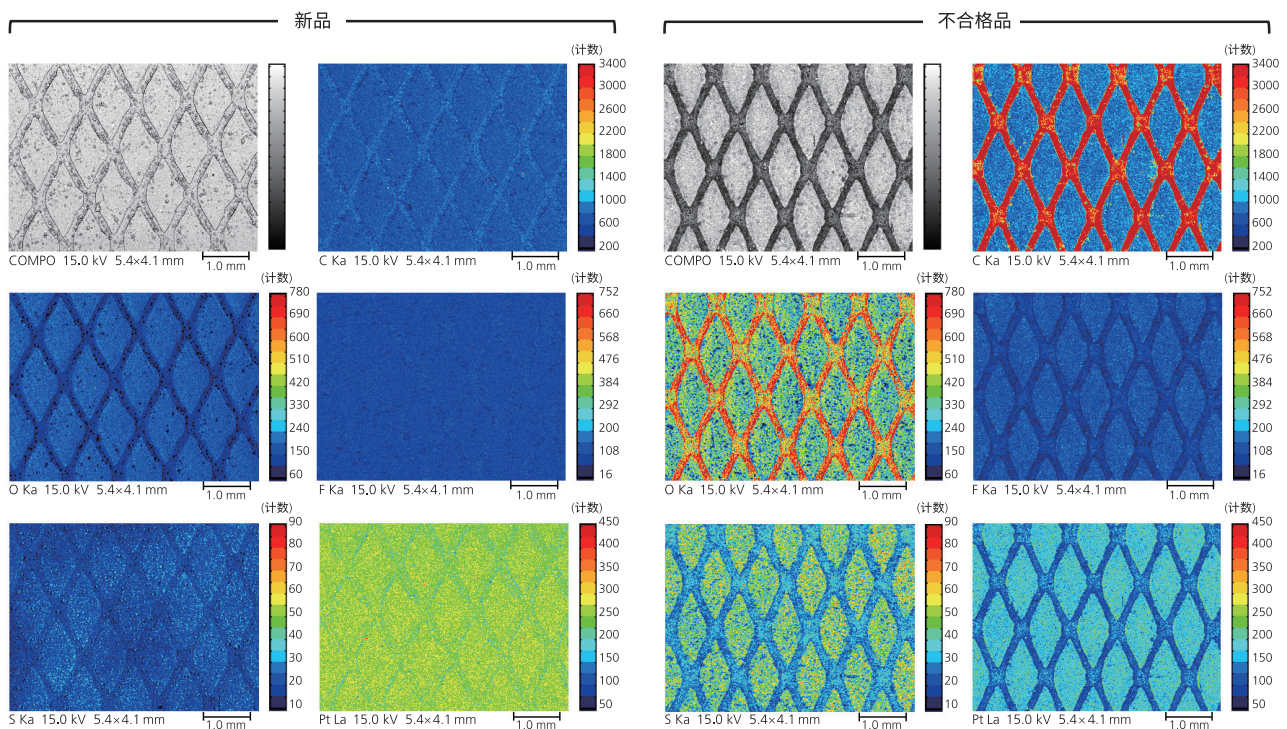


图 2 MEA 表面的元素面分析 (左: 新品, 右: 不合格品)

MEA 的横截面分析 (大范围)

为探求造成上述结果的原因，利用树脂镶嵌分别制作新品和不合格品的横截面样品（图 3），在 $500 \times 140 \mu\text{m}$ 的范围内进行了元素面分析（图 4）。

对比图 3 和图 4 的背散射电子像（COMPO），发现新品中位于阳极侧固体高分子电解质膜上方的电极触媒层厚度比较均匀，而不合格品的厚度多处不均，表面起伏较大。相较新品，不合格品中固体高分子电解质膜中 S 元素强度整体偏低，而电极触

媒层中 S 元素强度较高，据此可推测 S 从固体高分子电解质膜向电极触媒层迁移。

不合格品中，沿以 Ti 为主要元素的 (+) 电极外缘，Pt 元素从电极触媒层向固体高分子电解质膜的内部富集。此外，关注电极触媒层内可发现，新品中 Pt 的分布较为均匀，而不合格品的分布则有偏析，据此可推测 Pt 发生了扩散和偏聚现象。

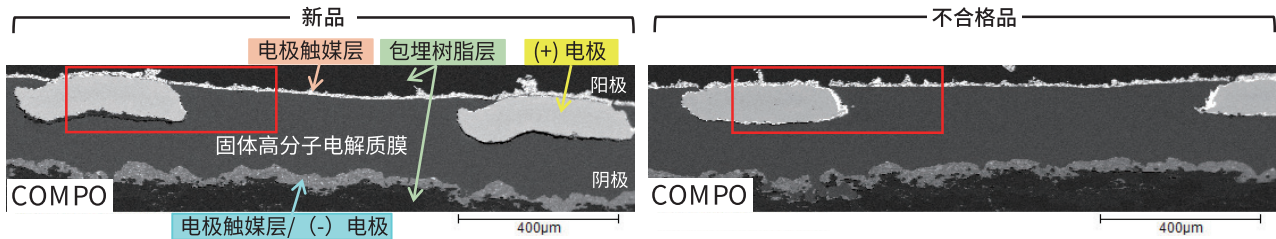


图 3 MEA 横截面的成分图像 (左: 新品, 右: 不合格品)

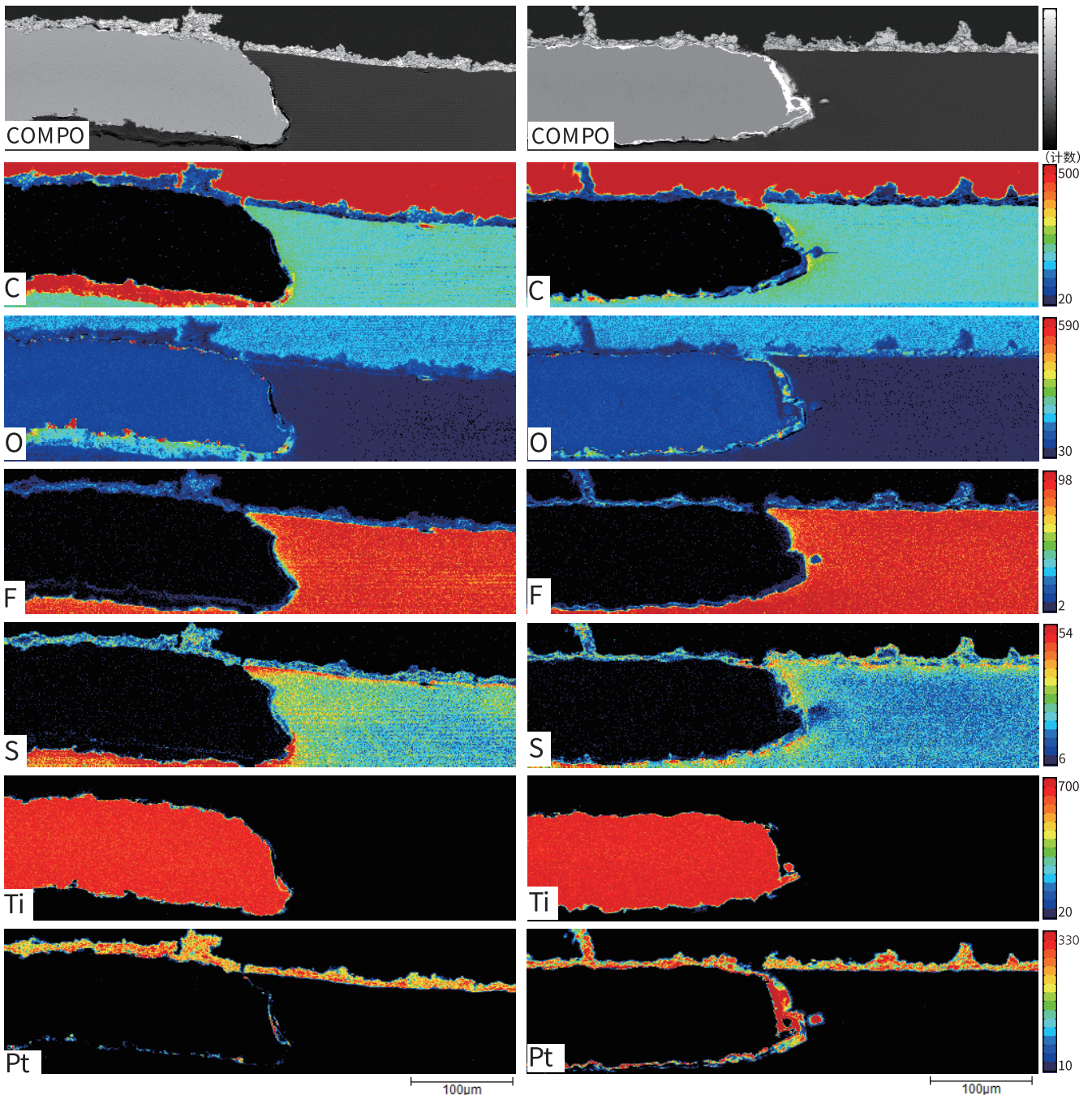


图 4 MEA 横截面 (大范围) 的映射分析 (左: 新品, 右: 不合格品)

MEA 的横截面分析 (电极触媒层)

下面介绍 MEA 的电极触媒层, 在 $150 \times 45 \mu\text{m}$ 范围内进行元素面分析, 结果如图 5 所示。

首先关注电极触媒层中 O 和 Pt 的分布。新品中几乎看不到 O 的分布, 而不合格品中则可见到 O 随 Pt 的分布, 强度有所增强, 这可能是由于伴随 Pt 溶解和粗大化的过程中发生了氧化。

其次, 注意电极触媒层中 S 的分布。相比新品, 不合格品的整体 S 强度有所增强, 可认为是通过电极触媒层, S 从固体高分子电解质膜向表面侧进行了扩散。通过 S 和 Pt 分布的叠加图像 (Overlay) 比较新品和不合格品, 可发现电极触媒层表面侧中, S 的强度增强、Pt 的强度减弱的红色区域明显增加。

另一方面, 也要注意 F 的分布, 不仅是固体高分子电解质膜, 电极触媒层中也存在离子交联高分子组分。电极触媒层中, 新品的分布较为均匀, 而不合格品则由于 Pt 的偏聚而出现偏析, 但并未发现类似 S 的较大强度变化, 仅停留在局部偏析。

综上所述, 触媒的劣化原因可认为是由于不合格品中 Pt 小粒子溶解后析出在大粒子上, 发生粗大化, Pt 粒子表面积减少。此外, 还可能是固体高分子电解质膜组分末端的磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 解离, S 侵入电极触媒层, 由于 Pt 粒子偏聚而进一步向表面扩散, 同时向外部脱离。

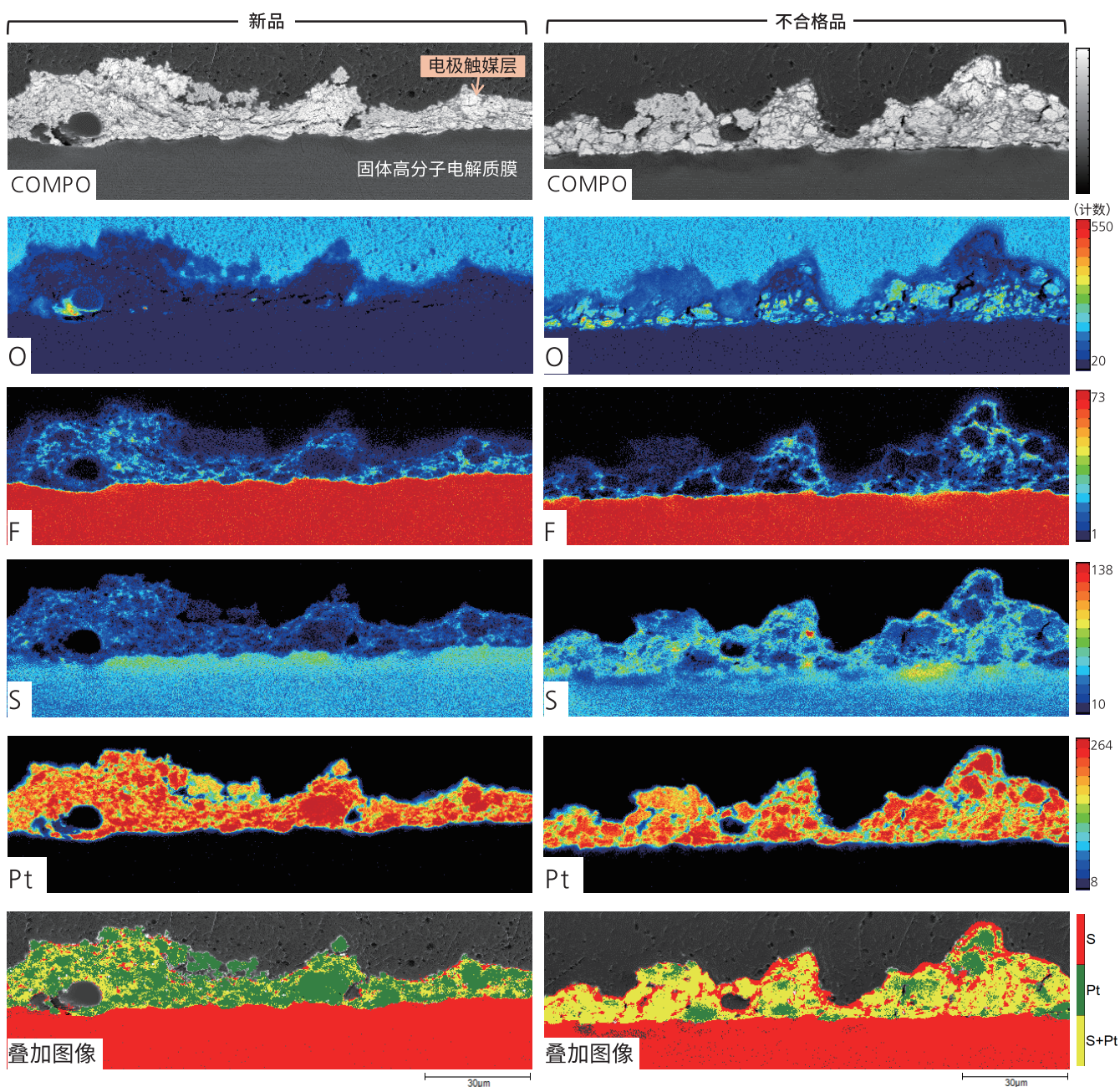


图 5 MEA 横截面 (电极触媒层) 的映射分析 (左: 新品, 右: 不合格品)

MEA 的横截面分析（电极触媒层部分放大）

将图 5 中电极触媒层的部分放大倍数，进行元素面分析，结果如图 6 所示。以 10 kV 的加速电压，在 24×18μm 的范围内进行测定。

如图 6 所示，在不合格品 Pt 偏聚的部位上，O 的分布强度较高，而 F 则在 Pt 偏聚的部位之间出现偏析。可发现在不合格品中，S 的整体强度增强，特别是在表面侧偏析增强。而在不合格品中，Pt 的分布出现偏析，可推测是由于 Pt 溶解和粗大化而出现偏聚。S 和 Pt 分布的叠加图像（Overlay）中，发现新品的 S 或 Pt 较多的区域（红色或绿色）分布比较均匀，而不合格品则有偏析，特别是 S 明显向表面侧富集。

结论

利用 EPMA 元素面分析，比较了 MEA 新品与不合格品的表面与横截面的元素分布差异。发现在阳极表面，不合格品的 S 强度更高，Pt 的强度偏低。为探索其中的主要原因，制备了横截面样品并进行了比较，发现不合格品中 Pt 沿 (+) 电极周围，从电极触媒层向内部扩散、富集。在更大倍数下，进一步对电极触媒层的横截面进行分析，发现 Pt 因溶解和粗大化出现偏聚和氧化，固体高分子电解质膜组分末端的磺酸基 (-SO₃H) 解离，S 向表面侧扩散、富集。

综上所述，利用兼具高灵敏度及高分辨率 EPMA 的元素面分析功能，对 MEA 的成分和各层强度分布的变化进行表征，可为性能劣化分析提供科学可靠的指导，类似的工作可拓展用于 MEA 研发或质量改进等方面。

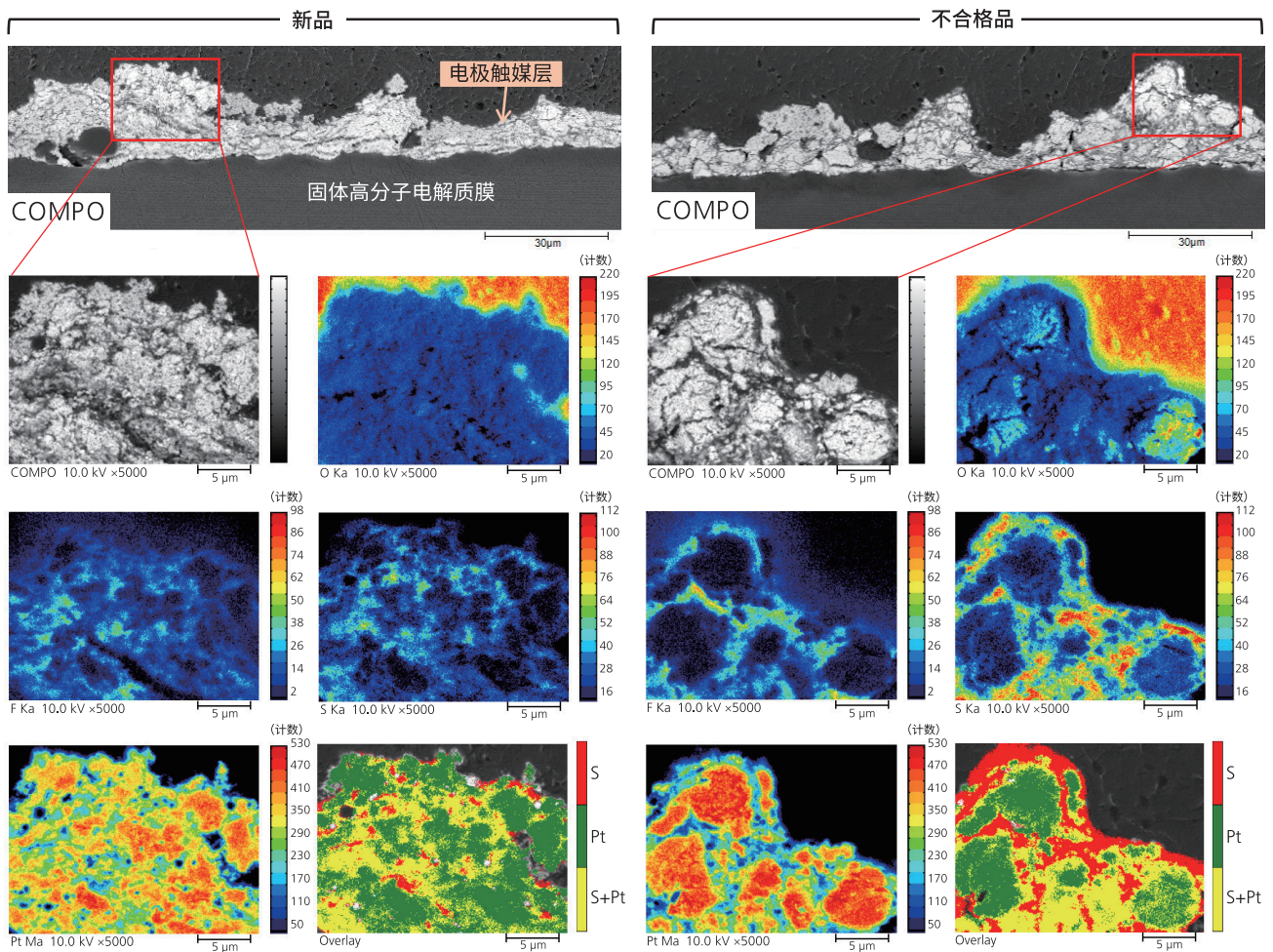


图 6 MEA 横截面（图 5 部分扩大）的映射分析（左：新品，右：不合格品）

EPMA 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。
Nafion 是 The Chemours Company FC, LLC. 的商标或注册商标。

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

※本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
※本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2021 年 3 月