

第 125 回定例研究会 資料 II

**水素エネルギー協会第125回定例研究会**

---

## 燃料電池のMRI計測

東京工業大学  
炭素循環エネルギー研究センター

津島 将司

平成20年7月8日




**固体高分子形燃料電池自動車**

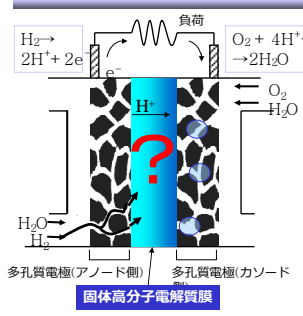
- ・性能
- ・耐久性



平成19年4月26日  
東工大-GM 試乗会イベント・講演会にて撮影

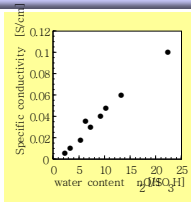



**固体高分子電解質膜のイオン伝導性**



多孔質電極(アノード側)    多孔質電極(カソード)

固体高分子電解質膜



Zawodzinski, T. A et. al. J. Phys. Chem., 95(1991), 6040.

**電解質膜は乾燥すると導電性が低下する**

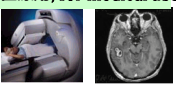
**電解質膜を湿润状態に保つ必要がある**

**燃料電池の水分制御(water management)が重要**

**燃料電池内部の水分移動の基礎的な理解 (実験, 計算) (可視化, 解析, etc)**

**磁気共鳴イメージング (MRI)**

**医療用, for medical use**



**工学応用, for engineering use**

燃料電池

特徴 / Advantages and potential

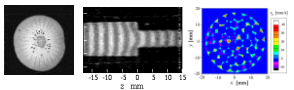

- ・非破壊・非侵襲
- ・光を通さない物体内の可視化
- ・3次元での流体・温度計測

短所 / Disadvantages

- ・強磁場のため磁性材料が使用できない
- ・金属などの導電材料が使用できない

↓

燃料電池への応用

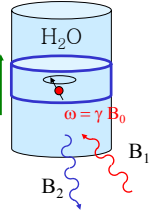
Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

**計測原理の概念**

ラーモア周波数(Larmor Frequency)

0でないスピン(核固有の角運動量)を持つ核( $H_1, C_{13}$ )は静磁場中 $B_0$ で一定の周波数 $w$ で歳差運動する

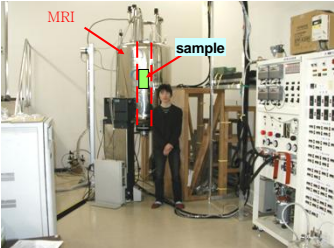
$\omega = \gamma B_0$     ( $\gamma$ : 核磁気回転比)



核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance)現象

周波数 $\omega$ の電磁波を照射すると、エネルギーを吸収し(核磁気共鳴現象)、その後のエネルギーの緩和過程で放出される電磁波を計測。その際、空間に磁場分布を形成すると周波数が空間位置に相当し、分布が計測できる。

### NMRマイクロイメージング (MRI) システム

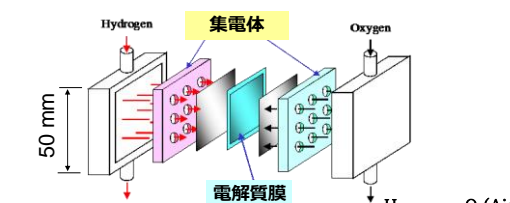


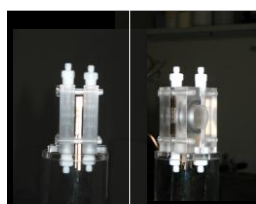

**仕様:**

Unity INOVA 300 SWB  
 磁場強度 7.05テスラ;  
 測定核種  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ;  
 RFコイル内径 57mm,  
 燃料電池計測へ展開

Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

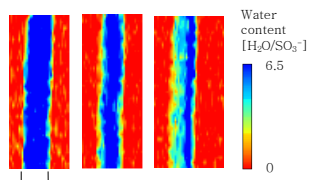
### MR計測用PEFC



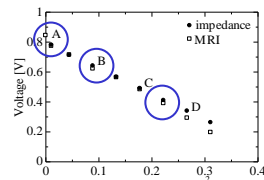



### 定常発電時の膜内水分分布


磁気共鳴イメージング (MRI)により発電時の膜内水分濃度分布計測に成功  
 (Tsushima, S. et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol.7(9), 2004, A269.)



Polymer electrolyte membrane (340 μm)

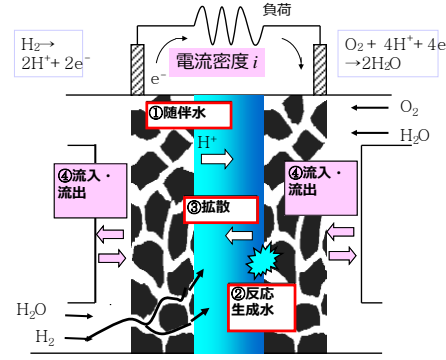


膜内で水分濃度分布が生成

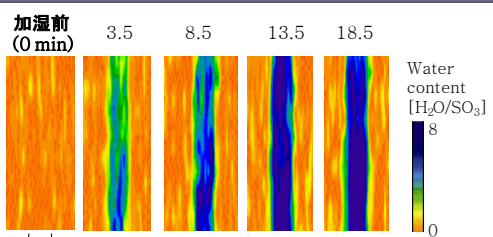


電解質膜内における水分輸送解析手法の開発

### 電解質膜における水分輸送



### 膜の含水過程のMRI計測結果



Polymer electrolyte membrane (340 μm)

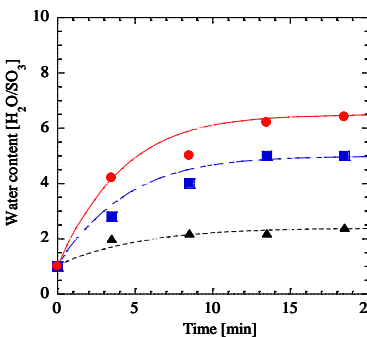
加湿条件

N<sub>2</sub>流量: 200 ml/min  
 水蒸気分圧: 19.9 kPa  
 露点: 60 °C

加湿後、膜が含水していく

Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

### 膜の含水量の時間変化と物質移動 (伝達) 係数の導出

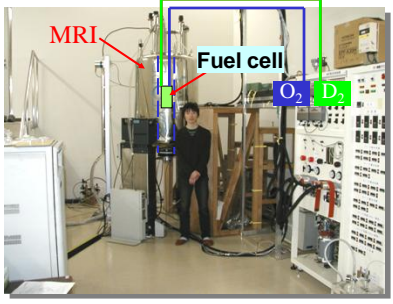


$J_k = k(c_{\max} - c_s)$

物質移動 (伝達) 係数  
 $k=10^{-4}$  cm/s

Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

### 実験装置と方法



**MRI system**

- 7.05 T
- RF coil:  $\phi 57$  mm
- $^1\text{H}$  observed

**実験方法**

- ・電流値一定で燃料を $\text{H}_2$ から $\text{D}_2$ へ切り替え
- ・電解質膜内H核D核の置換過程を計測(150秒毎)

**MRI system**

- 7.05 T
- RF coil:  $\phi 57$  mm
- $^1\text{H}$  observed

**実験方法**

- ・電流値一定で燃料を $\text{H}_2$ から $\text{D}_2$ へ切り替え
- ・電解質膜内H核D核の置換過程を計測(150秒毎)

Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

### 信号の時間変化, MR Image

$\text{H}_2 \rightarrow \text{D}_2$  燃料の切り替え (20 mA/cm<sup>2</sup>)

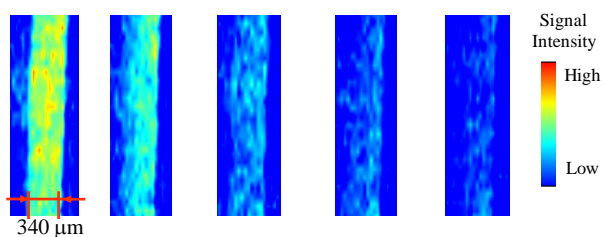
0 sec

150 sec

300 sec

450 sec

600 sec



Signal Intensity  
High  
Low

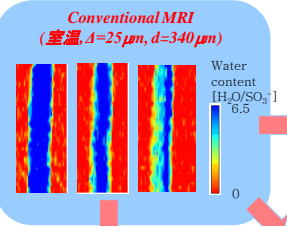
340  $\mu\text{m}$

D<sub>2</sub>供給による電解質膜内のH核とD核の交換を計測

Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

### 磁気共鳴イメージング(MRI)の高度化

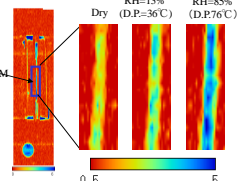
**Conventional MRI**  
(歪歪,  $\Delta = 25 \mu\text{m}$ ,  $d = 340 \mu\text{m}$ )



Water content [H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>] 0

**① 温湿度制御MRI(80°C)**

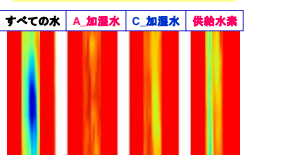
Dry (RH=13%, D.P.=36°C) vs RH=85% (D.P.76°C)



Water content [a.u.] 0.5 5

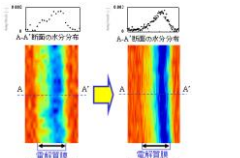
**② 核ラベリングMRI**

すべての水, A. 加湿水, C. 加湿水, 供給水素



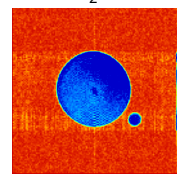
**③ 高空間分解能化**

電極間隔 (膜厚 340 μm) vs 電極間隔 (膜厚 240 μm)

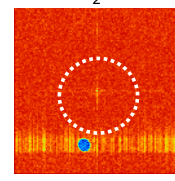


### 核ラベリングMRI開発の目的

H<sub>2</sub>O



D<sub>2</sub>O



MRI 信号強度 [a.u.] 0 4

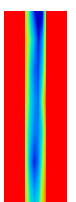
**目的**

- ・水分子核ラベリングMRIによる発電時における加湿・生成水のPEM含水への寄与の分離解析手法の開発
- ・定常状態における加湿・生成水のPEM含水への寄与の分離計測


### 核ラベリングMRI計測結果 (両側加湿)

発電条件 電流密度  $I = 0.15 \text{ A/cm}^2$  セル温度  $T_c = 60^\circ\text{C}$   
 アノード, カソード相対湿度 = 84%RH


全ての水の寄与



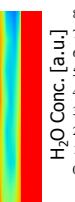
アノード加湿水の寄与

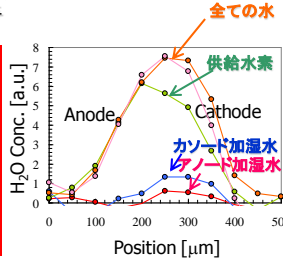


カソード加湿水の寄与



供給水素の寄与





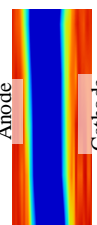
H<sub>2</sub>O Conc. [a.u.] 0 8  
Position [μm] 0 100 200 300 400 500

加湿水は直接的には、あまり電解質膜へ吸収されていない  
生成水の蒸発を防ぐ役割

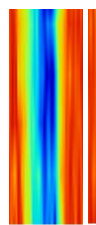
### 電解質膜内水分分布のin-situ高分解能計測

計測条件: Aciplex1104(膜厚: 117μm) through-plane 空間分解能: 10μm

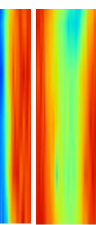
0A/cm<sup>2</sup>  
0.951V



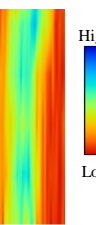
0.1A/cm<sup>2</sup>  
0.615V



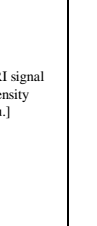
0.2A/cm<sup>2</sup>  
0.482V



0.3A/cm<sup>2</sup>  
0.333V



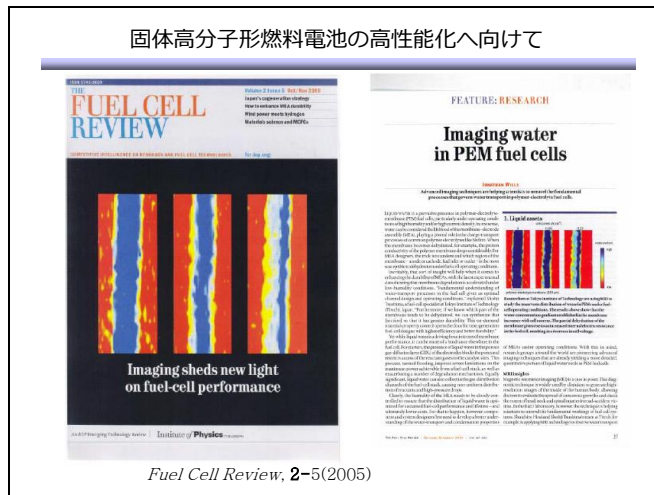
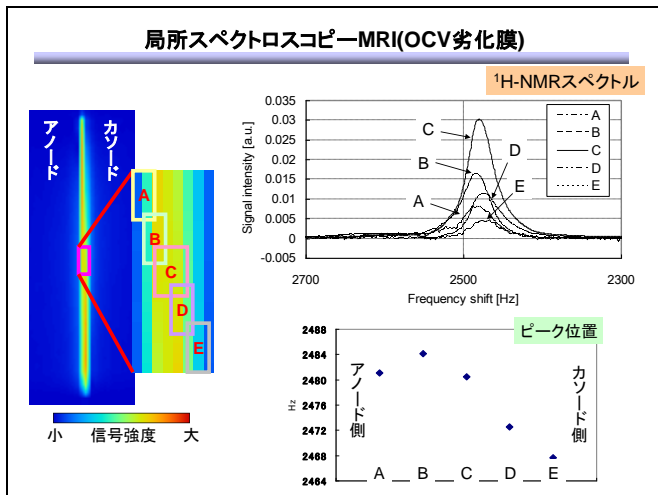
0.4A/cm<sup>2</sup>  
0.150V



Anode Cathode

MRI signal Intensity [a.u.] High Low

高空間分解能化により膜厚117μmの電解質膜における水分濃度分布計測を実現



**MRIが拓く新たな研究開発とアプリケーション**

**電気化学反応場における核磁気共鳴(NMR)計測**

- ・Electrochemical-NMR (EC-NMR)
- ・二次電池(リチウムイオン電池)
- ・めっき
- ・電気化学応用分野におけるNMR, MRI計測

など、従来、計測不可能であった電気化学反応場におけるその場(in-situ)計測を実現する。