

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

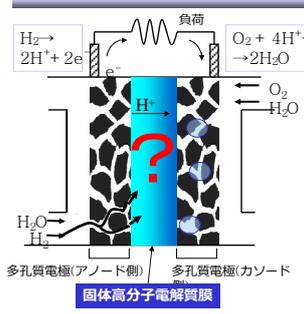
・耐久性



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

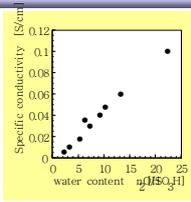



固体高分子電解質膜のイオン伝導性



多孔隙電極(アノード側) 多孔隙電極(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

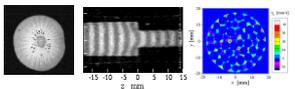
特徴 / Advantages and potential

- ・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



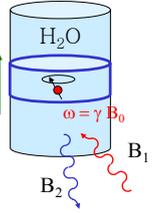

Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

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 ω で歳差運動する

$\omega = \gamma B_0$ (γ : 核磁気回転比)



B_0

$\omega = \gamma B_0$

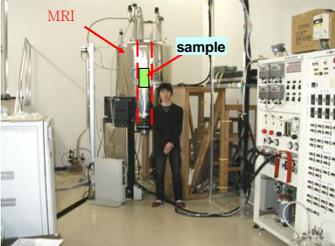
B_1

B_2

核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance)現象

周波数 ω 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

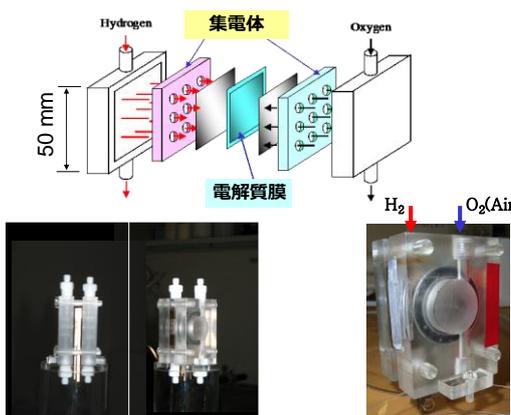


仕様:

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

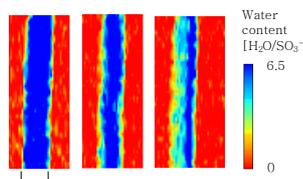
Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology

MR計測用PEFC



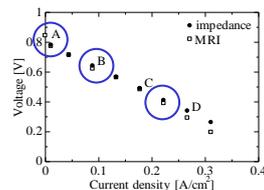
定常発電時の膜内水分分布

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.)



Water content [H₂O/SO₃]
0 to 6.5

Polymer electrolyte membrane (340 μm)



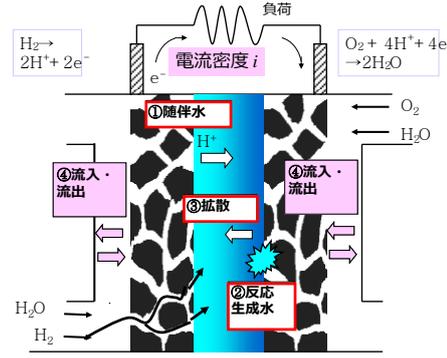
膜内で水分濃度分布が生成

➔

電解質膜内における水分輸送解析手法の開発

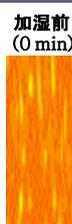
電解質膜水分輸送の解明

電解質膜における水分輸送

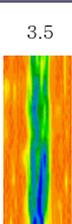


膜の含水過程のMRI計測結果

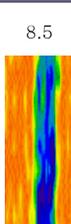
加湿前
(0 min)



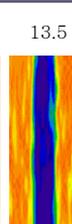
3.5



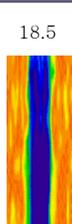
8.5



13.5



18.5



Water content [H₂O/SO₃]
0 to 8

Polymer electrolyte membrane (340 μm)

加湿条件

N₂流量: 200 ml/min

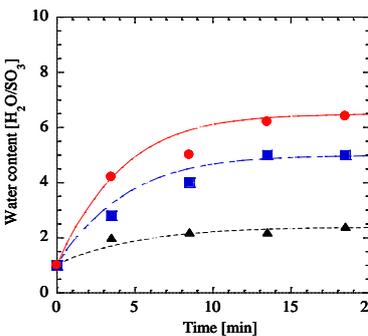
水蒸気分圧: 19.9 kPa

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



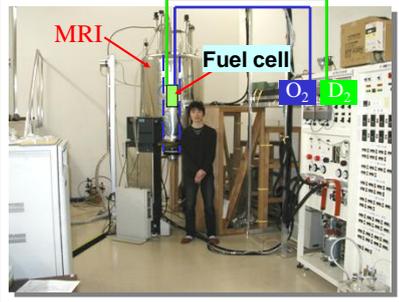
$J_k = k(c_{\max} - c_s)$

物質移動 (伝達) 係数

$k = 10^{-4} \text{ cm/s}$

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
- ^1H observed

実験方法

- ・電流値一定で燃料を H_2 から 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
- ^1H observed

実験方法

- ・電流値一定で燃料を H_2 から 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/cm²)

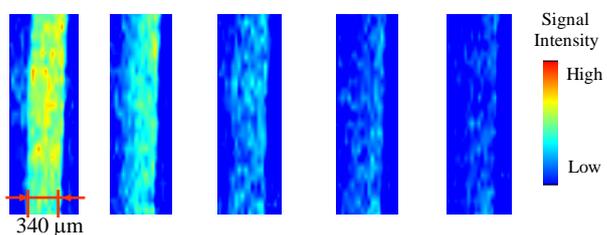
0 sec

150 sec

300 sec

450 sec

600 sec



Signal Intensity
High
Low

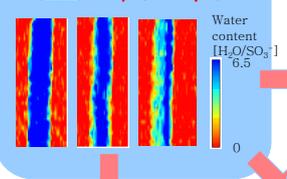
340 μm

D₂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

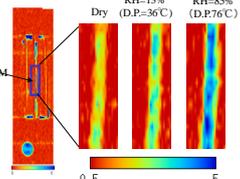
Conventional MRI
(歪歪, $\Delta = 25 \mu\text{m}$, $d = 340 \mu\text{m}$)



Water content [H₂O/SO₂] 0 5

① 温湿度制御MRI(80°C)

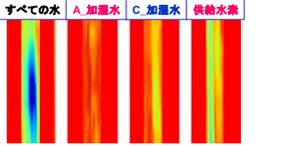
Dry (RH=13%, D.P.=36°C) RH=85% (D.P.76°C)



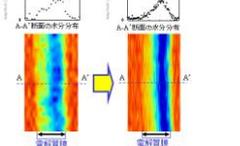
Water content [a.u.] 0.5 5

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



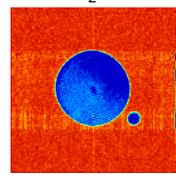
③ 高空間分解能化



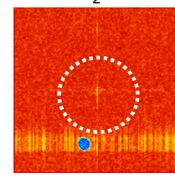
電極位置 (膜厚 340 μm) 電極位置 (膜厚 240 μm)

核ラベリングMRI開発の目的

H₂O



D₂O



MRI 信号強度 [a.u.] 0 4

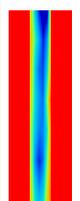
目的

- ・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

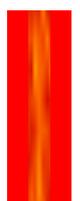
核ラベリングMRI計測結果 (両側加湿)

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



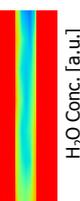
アノード加湿水の寄与

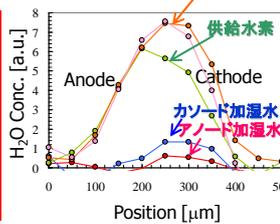


カソード加湿水の寄与



供給水素の寄与





H₂O 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

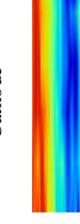
電解質膜内水分分布のin-situ高分解能計測

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

0A/cm²
0.951V



0.1A/cm²
0.615V



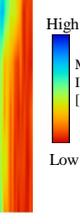
0.2A/cm²
0.482V



0.3A/cm²
0.333V

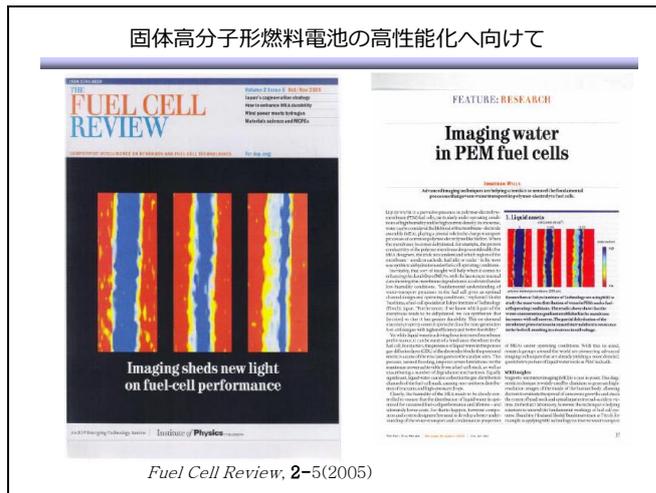
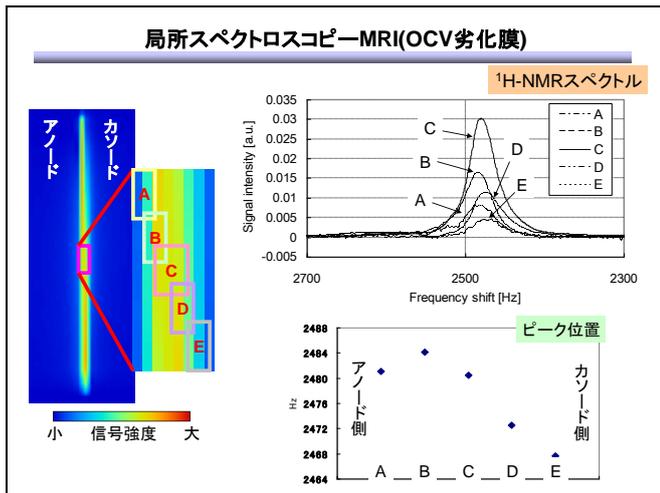


0.4A/cm²
0.150V



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。