磁気共鳴画像法による固体高分子電解質膜内の
水分子の濃度分布測定と輸送係数の算出*伊藤 衡平^{*1}, 小川 邦康^{*2}Investigation of Water Molecule Concentration Distribution
and Transport Coefficient in Solid Polymer Electrolyte Membrane
by Magnetic Resonance ImagingKohei ITO^{*3} and Kuniyasu OGAWA^{*3} Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology,
1-1 Hibarigaoka, Tempaku, Toyohashi-shi, Aichi, 441-8580 Japan

The performance of electrochemical cells, such as fuel cells, which use solid polymer membranes as electrolytes, is strongly dependent on the water molecule concentration in the membrane. Hence, it is important to understand the transport mechanism and concentration distribution of water molecules in the solid polymer electrolyte (SPE) membrane. In this study, the concentration distribution of water molecules and its time evolution in the SPE membrane were measured by magnetic resonance imaging with 100 μ m space and 15 s time resolutions. In the experiment in which the moistened membrane was taken to be the initial state, the diffusion coefficient of water molecules in the SPE membrane was estimated to be 0.8×10^{-10} m²/s. In the experiment in which the dried membrane was taken to be the initial state, the fast transport of water molecules, which seems to be caused by the advection effect, was observed, and its equivalent diffusion coefficient was estimated to be 5×10^{-10} m²/s.

Key Words: Diffusion, Mass Transfer, Porous Media, Solid Polymer Electrolyte Membrane, Water Molecule, Transport Mechanics, Nuclear Magnetic Resonance, Heavy Water

1. はじめに

固体高分子電解質膜(SPE 膜)は取り扱いが容易で、イオン伝導性が高く、この膜を利用した電気化学機器(燃料電池、水電解水素製造セル⁽¹⁾、空調機⁽²⁾)には高い効率と小型・簡便化が期待できる。SPE 膜はナノスケールの微細孔体⁽³⁾で、電気化学機器として動作する時には、微細孔内を水素イオンがアノードからカソードに移動する。SPE 膜を利用した電気化学機器の性能は、一つには、膜内の水素イオンの移動、すなわち膜内の水素イオンの導電性に左右される。このイオンの導電性は膜の湿潤状態に著しく影響を受ける⁽⁴⁾。ゆえに、SPE 膜機器の性能は膜の湿潤状態に左右される。このような SPE 膜機器の特徴から、更なる高性能化に向けて、膜内水分子の輸送機構の正確な理解と、膜の適切な湿潤制御が課題となっている。SPE 膜を使う燃料電池の場合、起動特性や過渡応答などの非定常特性が今

後特に重要となり、比較的遅いと考えられている膜内水分子の輸送機構を解明する必要がある。

これまでに幾つかの輸送モデルが提案^(5,6)され、膜内水分子の質量流束が与えられている。同時に拡散係数などの物性値の実験的⁽⁴⁾、あるいは理論的⁽⁷⁾な調査も進められている。整備されつつある輸送モデルと物性値に基づいて SPE 膜型燃料電池の特性を数値解析し、解析から得た電流-電圧特性とその実測値を比較⁽⁸⁾し、輸送モデルが検証されている。しかしこのような検証法は間接的で、また不明確なフィッティングパラメータも含まれていることから、より直接的な膜内水分子の輸送モデルの検証法が必要とされている。

直接的な検証を行なうには、膜内水分子の濃度分布とその時間変化を実測する必要がある。しかし SPE 膜は 100 μ m 程度と薄く、多孔体であることから、光学的、またはプローブによる測定は難しい。そこで本研究では非侵襲な医療診断法として使用されている磁気共鳴画像法(MRI)を利用して、SPE 膜内の水分子濃度分布とその時間変化の測定を試みた。更に、濃度分布に基づいて輸送現象を考察し、輸送係数を算出した。SPE 膜内の水分子を測定対象とする本研究では、医療診断 MRI 測定に比べ、高い空間分解能や微小な信号

* 原稿受付 2000 年 6 月 26 日。

^{*1} 正員、豊橋技術科学大学電気電子工学系(☎441-8580 豊橋市天伯町ひばりが丘 1-1)。^{*2} 正員、慶應義塾大学理工学部(☎223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)。

E-mail: kohei@eee.tut.ac.jp

の検出が要求される。また、SPE 膜内水分子の核磁気共鳴(NMR)周波数や、縦・横緩和時間が自身の濃度に依存する⁽⁹⁾ことから、NMR 信号の強度分布を濃度分布に対応させる通常の MRI 測定法は本研究に適用しがたい。そこで本研究では、この NMR 周波数の濃度依性を逆に利用し、膜の各断面で NMR スペクトルを測定する Chemical Shift Imaging (CSI)法により膜内水分子の濃度分布とその時間変化を求めた。更に、軽水(H_2O)と物理化学的性質がほぼ等しく MRI で分離可能な重水(D_2O)を膜内に拡散、浸透させ、バルクの H_2O からの不必要な信号を抑えた。このような工夫により高い空間分解能と S/N を実現し、膜内水分子の濃度分布測定を可能にした。また、重水を使うことで、膜の湿潤状態を決めた拡散係数の測定も可能にした。

以下では流束がゼロとなる壁面、重水が供給される流路を境界条件とした膜内水分子の非定常濃度分布を、測定原理と伴に報告する。膜の初期状態を湿潤、あるいは乾燥とし、その後重水を供給する 2 つの非定常実験を行う。湿潤の場合には、膜の湿潤状態($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ 濃度)が一定なので、 H_2O 分子中の H 原子からの核磁気共鳴(NMR)信号強度をもとに膜内の H_2O 濃度を求める。これに対し乾燥の場合には、時空間的に湿潤状態($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ 濃度)が変化するので、本研究で提案する H 原子の NMR 周波数の湿潤状態依存性を利用して膜内の H_2O 濃度を求める。得られた濃度分布とその時間発展から、等価的な拡散係数も報告する。乾燥膜を初期条件とした実験では、膜内水分子の拡散のみならず、移流的な流れも示される。

2 測定方法

2.1 SPE 膜セル 図 1 に示すセルを準備し、SPE 膜内に水分子の濃度分布をつくった。図中 $z=①$ 側の膜界面は固体壁と接し、 z 方向の質量流束がゼロとなる。 $z=⑤$ 側では膜が流路に接する。膜の初期状態は一樣に乾燥、あるいは十分に湿潤とした。初期濃度を含水量(スルホン酸基一個あたりの水分子数 $[\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}]$)で表すと、湿潤の場合には 18、乾燥の場合には 2 程度となる⁽⁹⁾。MRI 測定技術の一つである CSI 法により、膜の各断面($z=①\sim⑤$)の NMR スペクトルを測り、次節で示す様に、信号強度や中心周波数を水分子濃度に変換して膜内水分子の濃度分布を得た。

流路には、図 1 に示す様に、軽水の代わりに重水を流して S/N 比を向上させた。重水(D_2O)は水素原子の NMR 信号を発信しないので、軽水を使う場合⁽¹⁰⁾に問題であったバルクの水の水素原子からの NMR 信号が排除できた。その結果 S/N が向上し、高精度な測定が

可能となった。流路内 H_2O の濃度が膜内 H_2O の濃度比べて十分に小さくなるよう、実験中流路に重水を流し続けた。

2.2 膜、セル、及び MRI の仕様 SPE 膜内の水分子の移動は膜の汚染状態に著しく依存するため、以下の様に注意深く洗浄した。特別に試作した $500\mu\text{m}$ 厚の SPE 膜(フレミオン膜、旭硝子製、イオン交換容量 1.0 meq/g)をセラミック製のハサミで $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ に切り取り、 80°C の $3\text{wt}\%\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液の中に 1 時間浸し、純水($0.1\mu\text{Scm}^{-1}$ 以下)で洗浄し、室温の 1N-HCl 水溶液の中に 30 分間浸し、純水で再度洗浄した。その後デジゲータ内に膜を一日以上放置し、これを乾燥膜の実験で用いた。湿潤膜の実験では、一日以上軽水に浸した膜を用いた。

セル材料にはアクリル樹脂を使用した。アクリル樹脂を構成するの水素の T_2 緩和時間は膜内水分子のそれと比べて短く、膜内水分子の水素からの信号のみを

Fig.1 Schema of SPE membrane cell.

Fig.2 Schema of experimental apparatus. The SPE membrane cell is located at the center of the MRI magnet.

選択的に受信できるため、アクリル樹脂は NMR 測定に影響を与えない。セルの組み立てにはアクリルボンドとポリカーボネート製のねじを使用した。

微細管に封入した TMS 溶液(MERCK 社製)、及び SPE 膜セルを、図 2 の様に MRI 装置(VARIAN UNITY INOVA 300/150 SWB, 7.05T、内径 150mm 縦型超伝導磁石、内径 ϕ 25mm RF コイル)内に設置した。位置を決め、シムを調整し、チューブ(TIGON®チューブ)を使って MRI 装置の外からセル流路に重水を流量約 1mL/min(流速 2cm/s)で送った。注水直後から SPE 膜の各断面の NMR スペクトルを測定した。実験中セル温度は約 20℃であった。

膜厚方向の各位置における NMR スペクトルを測定するので、厚さ方向の空間分解能、及び NMR スペクトルの周波数分解能が重要である。本実験で使用した MRI 装置の測定視野(FOV)は、膜厚方向に 1.6mm、周波数方向に 8kHz であり、それぞれを 16、1024pixels の解像度で測定できる。従って、空間分解能は $1.6/16=100\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、周波数分解能は $8000/1024=7.8\text{Hz}/\text{pixel}$ となる。

濃度分布の時間発展を追うので、時間分解能も重要である。RF パルスを照射してから NMR エコー信号を受信する時の時間(TE: 0.017s)、パルスシーケンスの周期(TR: 0.100s)、及び積算回数(nt: 1~4 回)から、時間分解能(空間一次元、周波数一次元の 2 次元 CSI 画像採取時間)はおおよそ 15s であった。

膜厚、及び膜内の水分子の輸送速さを考慮すると、設定した「 $100\mu\text{m}$ の空間分解能と 15s の時間分解能」は、十分に高い分解能とは言えない。しかしノイズの混入による測定値のばらつきをある範囲内に抑えるよう S/N 比を確保するには、測定領域を広げ、積算回数を増やす必要がある。そこで本研究では、MRI 装置の限界分解能より大きい「 $100\mu\text{m}$ 空間分解能、15s 時間分解能」を測定条件として選んだ。更に、拡散・浸透の代表時間を長くし、より信頼のおける測定となるよう膜厚を通常よりも厚くした。膜の厚さは $500\mu\text{m}$ であり、現状の技術で合成できる限界に近い。

2.3 測定原理

2.3.1 湿潤膜を初期状態とする非定常実験 十分に軽水で湿潤した膜($18[\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}]$)を初期状態とする実験では、実験中、湿潤状態($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ 濃度)が膜厚方向に一定である。しかし流路に重水を流し続けるので、図 1 に示す様に重水が流路から膜に、軽水が膜から流路に移動し、軽水、及び重水分子の濃度分布が生じる。湿潤膜を初期状態とする実験では、このように膜厚方向に湿潤状態が一定で、軽水と重水が相互拡散する結

果生じる軽水濃度分布を MRI 装置で測定する。湿潤状態が変化しなければ、NMR 周波数および縦・横緩和時間も変化しない。従って、この測定では膜の各断面の NMR スペクトルを測り、各断面位置での H 原子の NMR 信号強度を H_2O 分子の濃度に比例させて膜内 H_2O 分子濃度の分布を算出できる。

図 3 は 240 秒後の NMR スペクトルであり、図中の 5 本の線はそれぞれ図 1 に示す SPE 膜の各断面部分($z=①\sim⑤$)のスペクトルに対応する。縦軸は $t=0$ における膜内水分子のスペクトルピークで無次元化したスケールである。横軸は無次元化した NMR 周波数[ppm]である。微細管に封入したテトラメチルシアン(TMS)溶液からの NMR 周波数を基準に、MRI 装置固有の周波数で除したスケールである。すなわち、横軸は、

$$\frac{\text{SPE膜内の水分子のNMR周波数}[\text{Hz}]-\text{TMSのNMR周波数}[\text{Hz}]}{\text{MRI装置固有のNMR周波数}[\text{Hz}]} \times 10^6 \quad [\text{ppm}]$$

である。従って、周波数 0[ppm]付近に TMS 溶液からの NMR 信号が示される。TMS の NMR スペクトルはバルクの水や膜内の水分子と異なり、安定した鋭いピークを有するので、NMR 周波数の基準として、ドリフトする NMR 周波数の補正に使用される。

周波数 5.2[ppm]付近のピークが膜内水分子の信号である。 D_2O の膜内への移動と H_2O の流路への排出にともない流路側から H_2O 濃度が減少する。そのため流路側 $z=⑤$ の NMR スペクトルが一番小さく、 $z=①$ の壁面側に向かってスペクトルが大きくなる。各断面 NMR スペクトル強度を H_2O 濃度に対応させて H_2O 濃度分布が得られる。NMR 強度から濃度への変換は、これらが線形の関係にあり、初期状態の NMR 強度が軽水分子 100%($18[\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}]$)に相当すると仮定して行なった。

Fig.3 NMR spectrum at each position of z after 240 seconds in the case of the initially wet membrane experiment.

Fig.4 Counter line of NMR spectrum at each position of z after 26 seconds in the case of the initially dry membrane experiment.

2.3.2 乾燥膜を初期状態とする非定常実験 乾燥した膜、すなわち膜内に軽水分子が僅かに残った状態を初期状態とする実験では、重水を流路に流すと、膜に重水が浸透し、湿潤状態($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ 濃度)が膜厚方向に時々刻々大きく変化する。このように湿潤状態($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ 濃度)が変化する場合、NMR 周波数や縦・横緩和時間も変化するので、従来の NMR 信号強度と濃度の比例関係を利用する方法で濃度分布は得られない。そこで本研究では、膜内水分子の NMR 周波数が湿潤状態に依存する性質⁽⁹⁾に着目し、この性質を利用して膜内水分子の濃度分布を測定する。すなわち、膜の各断面の NMR スペクトルを測定し、各断面の周波数を湿潤状態($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ 濃度)に対応させて、膜厚方向の湿潤状態濃度分布を求める。図 4 は、実験開始 26 秒後における各断面の NMR スペクトルの等高線プロットである。縦軸は図 3 の横軸と同じ NMR 周波数[ppm]であり、横軸は図 1 に示す膜厚方向 z の位置である。 $z=⑤$ 側から D_2O が膜内に供給され、膜厚方向に湿潤状態($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ 濃度)分布が生じ、周波数の変化が見られる。周波数から濃度への変換は、これらが線形関係にあると仮定し、文献(9)のデータから比例係数を求めて行なった。

2.4 重水と軽水の性質 本研究では D_2O 分子が SPE 膜内を H_2O 分子と同じように移動すると仮定し、軽水の代わりに重水を使用した。 H_2O と D_2O の自己拡散係数や粘性などの物性が 20%程度の範囲で等しい⁽¹¹⁾ことから、20%程度の範囲で D_2O が SPE 膜を H_2O と同じように移動すると考えられる。

実験中、膜内で D_2O と H_2O が混合し、水素原子がお互いに交換し、 $\text{HDO}^{(12)}$ が生じ、 H_2O と HDO からの NMR 信号が検出される。これら H_2O と HDO の共鳴周波数は 0.1ppm 程度⁽¹³⁾の差でほぼ一致し、お互いの水素原子は高速に交換することから、 HDO が膜内水分子の濃度分布測定に及ぼす影響は少ないと考えられる。

3 測定誤差

測定した膜内の水分子濃度には(1)微弱な NMR 信号に混入したノイズによる測定誤差、(2)磁場の不均一性による測定誤差、(3)NMR 信号強度や周波数を水分子濃度に換算する際の解析誤差、の 3 つの誤差が含まれる。以下では、これらの誤差の大きさを検討する。

3.1 ノイズによる測定誤差 乾燥膜の非定常実験では膜内水分子の NMR 周波数のシフト量から、湿潤の場合には NMR 信号強度から水分子濃度を求める。そのため MRI 装置の性能として、周波数シフト量と信号強度の分解能が重要である。使用した MRI パルスシーケンスの CSI2D の周波数シフト量の分解能は 0.1ppm、信号強度の分解能は最大信号強度に対して 10ppm である。含水率に換算すると、それぞれ 0.04、0.00001[$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$]に相当する。膜が湿潤した状態で 18、乾燥した状態で 2[$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$]程度になることから、含水率、すなわち水分子濃度に対する MRI 装置の分解能は十分だと言える。

一方で、高い空間、及び時間分解能も必要である。本測定ではこれらを優先したために、NMR 信号に混入するノイズの影響を避けられない。例えば膜が一様に湿潤している定常条件下で、水分子濃度を測定すると、上述の MRI 装置の分解能を超えてノイズによるデータのばらつきが見られた。従って、「ノイズによる測定誤差は、同一条件下で多数回測定し、測定結果を統計的に処理して得られる標準偏差として評価する」ことにした。

NMR 信号強度の標準偏差は、膜を一様に湿潤し、この状態を保ち、繰り返し測定して得られる。強度を膜の $z=③$ (図 1 参照)における平均値で規格化すると、図 5 に示す様に、標準偏差が最大約 9%となる。湿潤膜の非定常実験では、NMR 信号強度と水分子濃度を 1 対 1 に対応させるので、水分子濃度の値に誤差が 9%含まれる。

NMR 周波数のシフト量の標準偏差は、膜を一様に乾燥し、繰り返し測定して得られる。周波数の基準を湿潤膜のピーク周波数とし、シフト量を膜の $z=③$ (図 1 参照)における平均値で規格化すると、図 6 に示す様

Fig.5 Averaged values and standard deviations of NMR intensity at each position of z, obtained from 40 repetitions of sampling under steady condition of homogeneously wet membrane.

Fig.6 Averaged values and standard deviations of NMR frequency at each position of z, obtained from 40 repetitions of sampling under steady condition of homogeneously dry membrane.

に、平均値に対してばらつきが最大 6%となった。乾燥膜の非定常実験では、周波数シフトと水分子濃度を 1 対 1 に対応させるので、水分子濃度の値に誤差が 6% 含まれる。

3.2 磁場の不均一性にともなう測定誤差 図 5 からわかるように、一様に湿潤しているにも関わらず、膜厚方向に平均値が一致しない。これは、膜を支持するセルの形状や材質に伴う磁場の不均一さに起因すると考えられる。図 5 の NMR 強度の平均値の膜厚方向に対する変動から、湿潤膜の非定常実験では、磁場の不均一性に伴う誤差が約 20%程度含まれる。一方、図 6 から NMR 周波数のシフト量の平均値は膜厚方向

にほぼ一定である。従って、乾燥膜の非定常実験では磁場の不均一性の影響は小さく、測定誤差がほとんど含まれないと考えられる。なお同図から、測定試料である膜は、製造過程において均一に製作されたと判断される。

3.3 解析の誤差 湿潤膜の非定常実験の場合、2.3.1 項で述べた様に、NMR 周波数や縦・横緩和時間は時空間的に一定なので、NMR 信号強度と水分子濃度との比例関係を使って膜内の水分子濃度を求めた。この比例関係は文献⁽¹⁴⁾から妥当であり、湿潤膜の非定常実験での解析誤差は十分に小さいと考えられる。

乾燥膜の非定常実験の場合、2.3.2 項で述べた様に、膜内水分子の NMR 周波数が湿潤状態に依存し、かつ線形関係にあると仮定して濃度分布を求めた。しかしこの線形性は自明でなく、乾燥膜の非定常実験には、解析誤差が含まれる可能性がある。

以上 3 章で示した誤差をまとめると、表 1 となる。本表を踏まえ、膜内水分子濃度分布の測定結果を次章で論じる。

4 測定結果と考察

4.1 湿潤膜の場合 軽水で湿潤した膜をセルに組み込み、流路に重水を流し、2.3.1 項で示した測定原理に基づき得られた H_2O 濃度分布を図 7 に示す。図中には、第 3 章で導いた誤差の和(29%)も示す。水平軸は膜厚方向、垂直軸は H_2O の割合を示す。 H_2O と D_2O 分子を合わせた濃度は $18[(H_2O+D_2O)/SO_3H]$ 程度で常に一定であるが、 D_2O の膜内への移動と H_2O の流路への排出にともない流路側($z=500\mu m$)から H_2O 分子の割合がゆっくりと減少した。

湿潤膜実験の初期、及び境界条件に対応させて一次元非定常拡散方程式を数値解析した。すなわち、膜が含水率 $18[H_2O/SO_3H]$ で一様に湿った状態を初期条件に、 $z=0\mu m$ では質量流束が 0、 $z=500\mu m$ では重水濃度が $18[D_2O/SO_3H]$ となる境界条件を使い、拡散方程式を差分法で解いた。拡散方程式における質量流束は拡散のみとした。図 8 に示す様に、拡散係数を $0.8 \times 10^{-10} [m^2/s]$ とした解析結果が、およそ実験結果に対応した。得られた拡散係数を、他の研究者

Table 1 Summary of Errors [%].

experimental condition	cause for error		
	noise picked in MRI device	non-uniformity of magnetic field	conversion from NMR signal into concentration
initially wet membrane	9	20	0
initially dry membrane	6	0	?

Fig.7 Concentration distribution and its evolution in the case of the initially wet membrane experiment.

Fig.8 Numerical analysis of water molecule diffusion for the initially wet membrane experiment.

Fig.9 Comparison of water molecule diffusivities in SPE membranes.

(15, 16, 17)のデータと共に図9にプロットする。本研究の湿潤膜の実験から得た拡散係数は活量1上にプロットされる。他の研究者の膜と厳密には異なるため、また他の研究者が膜内湿潤状態と周囲環境との平衡を仮定

Fig.10 Concentration distribution and its evolution in the case of the initially dry membrane experiment.

Fig.11 Numerical analysis of water molecule diffusion for the initially dry membrane experiment.

したために幾分ばらつきがあるが、およそその一致はみられる。本研究の様にMRIを使って拡散係数を求める方法では、膜の湿潤状態も同時に得られ、膜の湿潤状態を揃えた拡散係数の比較が可能で、この点にMRIを使う優位性があると考えられる。

4.2 乾燥膜の場合 乾燥した膜をセルに組み込み、流路に重水を流し、2.3.2項で示した測定原理に基づき得られた湿潤状態($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ 濃度)分布を図10に示す。図中には、第3章で導いた誤差の和(6%)も示す。 D_2O 注水前($t=0$)には含水率が膜厚方向にほぼ一定であるが、時間の経過とともに重水を注水した $z=500\mu\text{m}$ 側から D_2O が膜内に移動し、湿潤状態($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ 濃度)分布が生じる。

湿潤膜の場合と同様にして、拡散方程式を数値解析した。初期条件は、膜厚方向に一樣に乾燥していることから、含水率を2で一樣とした。境界条件は、 $z=0\mu\text{m}$ で質量流束を0、 $z=500\mu\text{m}$ で含水率を18とした。図11に示す様に、拡散係数を $5.0\times 10^{-10}[\text{m}^2/\text{s}]$ とした解析結果が、およそ実験結果に対応した。

乾燥膜の実験で見積った拡散係数 $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ は、図 9 に示す他の研究者の値に較べて数倍大きい。この理由として拡散のみならず、浸透現象のような移流による輸送が考えられる。図 11 で示した様に、拡散項のみを考慮した拡散方程式から得られた濃度分布は下に凸型となる。一方、実験結果の図 10 には、初期の段階 $t=13, 26\text{s}$ において、上に凸の分布が明確に見られる。その後やや下に凸な分布が見られる。これらのことから、初め水分子は移流の効果により素早く移動し、その後、拡散的にゆっくりと移動したと考えられる。従って、本実験で見積った乾燥膜の場合の拡散係数は、移流と拡散をあわせた等価的な拡散係数と考えられる。一方、他の研究者は定常的な方法で拡散係数を測定したことから、浸透現象がある程度進んだあとの比較的遅い拡散による輸送を見たものと考えられる。

なお乾燥膜の非定常実験で見られた凸型のプロファイルは再現良く現れるが、見積もった拡散係数 $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ には、今後さらなる検討を要する。2.3.2 項にも示したように、NMR 信号の生データから水分子濃度への変換に「NMR 周波数が膜内水分子濃度に比例する」と仮定した。数値解析の境界条件に、乾燥膜がバルクの重水と接する界面 $z=500 \mu\text{m}$ で、含水率が初期 ($t=0$) に 2、次の瞬間 ($t>0$) には無限大のスピードで 18 になると仮定した。すなわち膜界面の物質移動抵抗が 0 と仮定した。測定結果と数値解析結果を比較して見積もった拡散係数には、これらの仮定が前提となっている。今後は、これらの仮定の妥当性を検討する必要がある。

湿潤膜の実験では他の研究者と同程度の拡散係数が見られた。乾燥膜の実験では濃度分布の早い発展が見られ、そのプロファイルから SPE 膜内の水分子の輸送は移流と拡散からなると考察した。SPE 膜を使った燃料電池は、電気自動車用電源としてなど起動停止回数の多い、負荷変動の激しい条件下での使用が想定され、応答性が重要である。膜内水分子の移動は燃料電池システムのなかで比較的遅い現象の一つであり、今後は本研究で得た知見、すなわち膜内水分子の移流と拡散による輸送を考慮して正確に応答性を検討する予定である。このような検討を進めると共に、本研究の測定法を生かして、SPE 膜に電流を流すセル、すなわち燃料電池セルや水電解セルを MRI 内に設置し、電気化学機器として定常動作時の、あるいは過渡応答時の膜内水分子分布を測定する予定である。

5. まとめ

固体高分子電解質(SPE)膜内の水分子輸送現象を磁

気共鳴イメージングで捉え、以下の点を明らかにした。

- (1) 初期状態を湿潤、あるいは乾燥とした SPE 膜に重水を浸透させ、膜の各断面の NMR スペクトルの強度や中心周波数を測定し、SPE 膜内の H_2O 濃度分布や湿潤状態($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ 濃度)の分布を、 $100 \mu\text{m}$ の空間、 15s の時間分解能で求めることができた。
- (2) 湿潤膜を初期条件とした実験では、水分子と重水分子の相互拡散が見られ、拡散係数を $0.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もることができた。
- (3) 乾燥膜を初期条件とした実験では、初期段階で移流的な、その後拡散的な水分子輸送が見られ、等価的な拡散係数を $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もることができた。

本研究では、東京工業大学炭素循環素材研究センターの MRI 装置を使用した。SPE 膜を旭硝子(株)中央研究所の下平哲司氏から御提供頂いた。また、豊橋技術科学大学の日比美彦技官にセルの設計、製作を協力して頂いた。以上の関係各位に感謝の意を表する。

- (1) 村上俊夫, 彦坂猛, 荒永忠生, 恩田和夫, 伊藤衡平, 電気学会論文誌, **120-B**(2000), 256
- (2) 川上恵美, 川西孝志, 山内四郎, 中谷元, 望月哲夫, 土江瑛, 花田武明, 電気学会全国大会講演論文集, **6**(1998), 346
- (3) Mark W. Verbrugge and Robert F. Hill, J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 893-899
- (4) Thomas A. Zawodzinski, Jr., Charles Derouin, Susan Radzinski, Ruth J. Sherman, Van T. Smith, Thomas E. Springer and Shimshon Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 1041-1047
- (5) Tatsuhiko Okada, Gang Xie and Yoshikazu Tanabe, J. Electroanalytical Chemistry, **413**(1996), 49-65
- (6) Dawn M. Bernardi and Mark W. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., **139**(1992), 2477-2491
- (7) 陣内亮典, 岡崎健, Thermal Science & Engineering, **8**(2000), 1-9
- (8) Dawn M. Bernardi and Mark V. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., **139**(1992), 2477-2491
- (9) S. Wasmus, A. Valeriu, G. D. Mateescu, D. A. Tryk, and R. F. Savinell, Solid State Ionics, **80**(1995), 87-92
- (10) 伊藤衡平, 小川邦康, 日本伝熱シンポジウム講演論文集, **3**(1999), 211-212
- (11) 上平恒著, 「水の分子工学」, 65-68, 講談社, 1998
- (12) 久保田昌治ほか, 「新しい水の化学と利用技術」, サイエンスフォーラム
- (13) W. ケンズ著, 「やさしい最新の NMR 入門」, 倍風館
- (14) 石田信昭, 狩野広美, 第 3 回 NMR マイクロイメージング研究会講演要旨集, (1998), 6
- (15) Trung V. Nguyen and Ralph E. White, J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 2180
- (16) T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., **138**(1991), 2337
- (17) H. R. Zelsmann, J. Appl. Polymer Sec., **41**(1990), 1673-1684