小型表面コイルを用いた燃料電池用固体高分子電解質膜の 局所含水量測定法*

小川 邦 康^{*1}, 伊 藤 衡 平^{*2}
 拝 師 智 之^{*3}, 菱 田 公 一^{*1}

Local Water-content Measurement of Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Applications Using Planar Surface Coil as a NMR Signal Detector

Kuniyasu OGAWA^{*4}, Kohei ITO,

Tomoyuki HAISHI and Koichi HISHIDA

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio University,
 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 223-8522 Japan

A real-time monitoring method of local water content in polymer electrolyte membrane (PEM) is required to achieve higher current density operation of a polymer electrolyte fuel cell. Based on the T_2 relaxation measurement of nuclear magnetic resonance (NMR), the local water-content sensor consisting of the planar surface coil of 0.8 mm outside diameter and a permanent magnet of 1.0 Tesla was developed. In this research, T_2 (CPMG) relaxation time of PEM was measured by Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) method. The measurement time of CPMG method is 1.1 s. It is found from the result using the solenoidal coil that the T_2 (CPMG) relaxation time of the membrane at 75°C increases with increasing a vapor concentration in N_2 gas. The accuracy of T_2 (CPMG) measurement by two small planar coils of 0.8 mm and 2.0 mm outside diameters was evaluated using $CuSO_4$ solution with the concentrations of 0.1 and 1.2 mmol/l as standard samples. The average and coefficient of variation of T_2 (CPMG) measured by the planar surface coils were evaluated by comparing with the T_2 (CPMG)_{STAND} measured by the standard solenoidal coil. In the case of 2.0 mm planar coil, the average of T_2 (CPMG)_{D=2.0 mm} was equal to T_2 (CPMG)_{STAND} within the accuracy of 6%, and the coefficient of variation was in the range of 0.11 to 0.13. In the case of 0.8 mm planar coil, the average of T_2 (CPMG)_{D=0.8 mm} was longer than T_2 (CPMG)_{STAND} by the factor of 1.32 to 1.54 due to inhomogeneous perturbing magnetic field exposed from the small planar coil, and the coefficient of variation was in the range of 0.14 to 0.16. Furthermore, T_2 (CPMG) measurement of PEM by the planar surface coils was performed. Using the planar surface coil and the obtained relationship between T_2 (CPMG) and water content of PEM, the developed monitoring system can measure local water content in the membrane during 1.1 s.

Key Words: Water Content, Local Measurement, Polymer Electrolyte Membrane, Nuclear Magnetic Resonance, Planar Surface Coil, Relaxation Time

1. 緒 言

燃料電池はクリーンエネルギーシステムを構成する一つの要素技術として期待されている⁽¹⁾⁽³⁾。燃料電池の普及には、負荷電流密度を上げ、機器をコンパクト化して低価格にすることが重要である。セルの負荷電流密度を高く維持し続けるには、発電時において高分子電解質膜(以下では、PEMと略す)の含水量を高く保ってプロトン伝導性を高く維持し、かつ、ガス拡散層や流路でのフラiddiingが起こらぬようにセルの水分管理を適切に行う必要がある⁽¹⁾⁽⁹⁾。

一方で、高い負荷電流密度の発電では電気浸透現象に伴う水分移動量が増加し、PEMの含水量が低下、言い換えれば、PEMが乾燥しやすくなる。乾燥を防ぐために加湿ガスを供給する方法がとられるが、加湿を過剰に行えば、ガス拡散層内での水蒸気凝縮を招き、反応ガスが供給不足となる。これらセル内で生ずるPEMの乾燥や水蒸気凝縮は、燃料ガス濃度や水蒸気濃度が場所によって異なるために一様とはならず、セル内で電流密度の分布ができ⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾、その結果として膜の含水量にも分布が生ずる。したがって、セル全域で高い発電出力を維持し続けるには、運転中にPEMの含水量を局所的にモニタリングし、状況に応じた水分管理がなされなければならない。このために局所的な含水量のモニタリング手法を開発する必要がある。

PEM内の含水量を計測する方法として、中性子ラジオグラフィ⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾や核磁気共鳴画像(略してMRI)計測法⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を用いた例が報告されている。中性子ラジオグ

* 原稿受付 2005年7月5日。

^{*1} 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)。

^{*2} 正員、九州大学大学院工学研究院(☎819-0395 福岡市西区元岡744)。

^{*3} (株)エム・アール・テクノロジー(☎300-2642 つくば市高野169-1)。

E-mail: ogawa@mech.keio.ac.jp

ラフィは短時間で、かつ、高空間分解能での計測が可能ではあるが、放射線利用の制限がある。MRI計測法は水を可視化するには効果的な方法^{(18),(19)}ではあるが、数秒から10秒程度で変化する含水量⁽²⁰⁾⁻⁽²⁵⁾を追えるだけの時間分解能は達成し難い。この理由は、MRI装置で使われる検出コイルは膜全体から核磁気共鳴(略して、NMR)信号を受信しており、空間分布を得るためには空間分割操作をしなければならず、この操作に時間を要するためである。MRI計測法には勾配磁場印加により局所量を計測する手法もあるが、計測体積の微小化は勾配磁場印加装置のデューティを急激に増大させ、さらに、

直径の大きな検出コイルで微弱信号を検出するために信号対雑音比が極度に低下し、信号積算が必要となって計測時間を短縮させることは難しい。

そこで、本研究では、PEMよりも小さい外径0.8mmの小型表面コイルを用いて測定領域を限定し^{(26),(27)}、Carr-Purcell-Meiboom-Gill (略して、CPMG)法^{(28),(29)}で計測されるPEMの T_2 緩和時定数から局所含水量を算出する手法を開発した。この手法では、空間分割操作が不要で、1.1秒で計測ができる。

以下では、まず計測システムと計測手法を概説する。そして、NMR計測に通常用いられる標準的なソレノイドコイルによって計測したPEMの T_2 緩和時定数と含水量の関係、外径0.8mmと2.0mmの二つの小型表面コイルにより計測された硫酸銅水溶液の T_2 緩和時定数と計測の不確かさを示す。さらに、PEM内の含水量計測に小型表面コイルを適用した結果について示し、小型表面コイルによるPEM内含水量の局所・短時間計測への適用性を論じる。

2. 小型表面コイルによるNMR信号検出システム

通常のNMR法では、磁場中に試料を置き、試料全体を覆うコイルから高周波磁場を照射して核スピンを共鳴させ、放出されるNMR信号をコイルで受信して試料全域の原子状態を計測する。一方、本計測では試料よりも小さいコイルを用いて、局所領域のみを共鳴させてNMR信号を受信する。図1には、本研究で用いた局所計測のための小型表面コイルによるNMR信号検出システムを示した。本システムは、磁場を印加する小型磁気回路、高周波信号の変調・検波を行うNMRコンソール、試料への高周波磁場の照射と試料からのNMR信号を受信する小型表面コイルから構成される。

Fig.1 Schematic diagram of the water content measurement system using a planar surface coil and 1.0 Tesla permanent magnet

2.1 小型磁気回路 磁気回路には永久磁石を用いた。この磁石は、磁場強度が1.0 Tesla、正方形でその一辺が320mm、エアギャップが45mmの改良ハルバツハ型磁気回路(株式会社NEOMAX製)である⁽¹⁸⁾。静磁場 H_0 は水平方向にある。この静磁場強度 H_0 での水素原子核 ^1H の共鳴周波数は約43MHzである。

試料は、磁石側面にある横幅45mm、高さ150mmの四角形の試料挿入口から磁石中心に挿入される。この磁石では、磁石中心までの距離が160mmと短く、磁石外側から試料の温調と湿調が容易に制御できる。

2.2 NMRコンソール NMRコンソールには、株式会社エム・アール・テクノロジー社が製作したベースシステム⁽³⁰⁾を高感度化して用いた。

PC制御ユニット内のDDS発振器から43MHzの基準波形が出力され、その波形を変調器で120 μs のパルスに整形した後に増幅器で所定の励起パルス強度に増幅される。この励起パルス波をRF検出コイルから試料に照射して、試料中の核スピンの核磁化を励起させる。励起された核磁化からのNMR信号をRF検出コイルで受信し、基準周波数で検波した後に、AD変換器を通してPCへ取り込まれる。

励起パルスの照射タイミングやその強度、NMR信号の受信タイミングなどは一連の制御命令と共に時系列的に記述され、それはパルスシーケンスと呼ばれる。パルスシーケンスの制御内容とタイミングを変えることで核磁化の運動を制御し、その結果として観測されるNMR信号を取得することができる。本研究では、多数回の励起パルスを核磁化に照射して複数のNMR信号を観測し、試料中の水分子の運動性・拘束状態を表す緩和時定数を算出する。

小型表面コイルを検出コイルとして用いた場合には、

Fig.2 Photograph of the planar surface coil,
(a) Outside diameter of surface coil is 0.8 mm,
(b) Outside diameter of surface coil is 2.0 mm

励起パルス, NMR 信号共に微弱となる。そこで, 検出コイルの送受信切替器としてPINダイオードスイッチ(ディエステクノロジー製DANT-SW-1)を用い, 低ノイズ化と送信時損失の低減を図った。

2.3 小型表面コイル 検出コイルを試料よりも小さくし, 計測領域を制限することで局所計測ができる。コイルは膜状試料にも貼り付けやすいように平面状の表面コイルとした。以下では, 表面コイルの計測領域と, 本計測で用いた小型表面コイルの形状とLC共振回路, コイルの特性について記述する。

2.3.1 表面コイルの計測領域 RF検出コイルは, 核スピンを励起するための高周波磁場の照射と, NMR信号の受信の二つの役割を担っている。このため, コイルの計測領域は高周波磁場の励起強度分布とNMR信号の受信感度分布の両方から決められる。平面状の円形表面コイルを用いた場合には, 通常のNMR信号の計測領域はコイル近傍とその内側領域となる^{(26),(27)}。

本計測では, 後述するように, 複数の励起パルスを照射してエコーと呼ばれるNMR信号を取得するが, 多数回のエコーが有意に観測されるためには十分に調整された励起強度が核磁化に照射されなければならない。このため, 表面コイルを用いた場合の計測領域は, 通常のNMR計測領域よりも狭く制限され, コイルの内側で, かつ, その深さが半径程度となる^{(26),(27)}。本計測で用いた小型表面コイルでも同様な領域が計測領域となる。

2.3.2 コイルの形状とLC共振回路 製作した小型表面コイルの例として, 二つの写真を図2に示す。(a)が外径0.8 mm, (b)が外径2.0 mmのコイルである。これらのコイルは直径50 μmのポリウレタン被膜付銅線を「渦巻き状」に3.5回巻き, 形状を保つように30 μm厚の粘性性ポリイミドフィルムで挟み込んで製作した。

NMR計測では, ^1H の共鳴周波数で検出コイルの感度が最大となるようにLC共振回路を構成する。このため

Fig.3 Equivalent circuit of planar surface coil of 0.8 mm outside-diameter

Fig.4 (a) Impedance of the planar surface coil depending on the coil diameter, (b) Quality factor of the planar surface coil depending on the coil diameter

には, コイルを含めたLC共振回路の共振周波数とインピーダンスを調整すると共に, Quality Factor (Q値と略す)をできるだけ大きくする必要がある。図3には, 外形0.8mmの表面コイルを組み合わせた際のLC共振回路の等価回路が示されている。この回路の共振周波数とインピーダンスは, ネットワークアナライザ(Hewlett-Packard 製 3589A+35689A)によって, それぞれ 43MHz と 50 Ω に調整されている。

2.3.3 コイルの特性 検出コイルの特性はインダクタンスとLC共振回路のQ値によって表される。巻数を3.5回に固定し, それらの値がコイル外径によりどのように変化するかを図4(a), (b)に示した。コイルのインダクタンスはLCZメータ(NF回路ブロック製2321)により, コイルのQ値は上記ネットワークアナライザにて反射測定を行い, -6 dBとなる半幅幅から算出した。この図から, コイル外径の増加に従ってインダクタン

Fig.5 (a) Pulse-timing diagram of Hahn-echo sequence, (b) Echo signals obtained by operating Hahn-echo sequence

スとQ値が増加することが分かる。

一般的には、Q値の増加と共に信号対雑音比は向上するが、本計測システムでは高利得アンプからの熱的・電氣的雑音の混入が支配的であり、表面コイルからの雑音混入は比較的少なく、Q値の増加による信号対雑音比の向上は実測されなかった。

2.4 ソレノイド型検出コイル 小型表面コイルでの計測値と比較するために、標準的なソレノイドコイルも用いた。コイルの直径は25mm、長さは38mmであり、測定対象の試料よりも十分に大きい。このようなソレノイドコイルでは内部に挿入された試料の核磁化を均一に励起でき、計測の信頼性が高い。このコイルを以降では標準コイルと呼び、これによる計測結果を基準値とした。コイルのQ値は約300であった。

3. CPMG法と T_2 (CPMG)の算出法

T_2 緩和時定数の代表的な計測法としてHahn法と本研究で用いるCPMG法がある。以下では、手法としての両者の相違をPEM内水分子の核磁化の運動と関連させて記述する。

3.1 T_2 緩和 PEM内の水分子は隣接する分子が作る局所磁場を受け、さらに水分子の熱運動によって水分子は時間的・空間的に変動する磁場中にあり、NMR計測の時間スケールで見れば、 ^1H 核スピンは全て異なる磁場状態に置かれていると言える。核磁化は ^1H 核スピンの動きの総和として表され、核が受ける磁場が不均一であれば局所的に見た核磁化の位相は分散していく。この結果、核磁化の総和として観測されるNMR信号は時間と共に急速に減衰する。この際の核磁化の位相の分散によるNMR信号の減衰は T_2 緩和と呼ばれる。

NMR信号の減衰を抑え、磁場の不均一性を低減させる代表的な方法としてHahn法とCPMG法がある。これらはNMR計測での定量性を向上させる一般的な手法として利用される。以下では、二つの方法とその相違について記述する。

3.2 Hahn法と T_2 (Hahn)緩和時定数 90度励起パル

(a) Pulse train of CPMG method

(b) Echo signal of standard sample (CuSO_4 aq.)

Fig.6 (a) Pulse-timing diagram of CPMG sequence, (b) Multi-echo signals obtained by the standard solenoidal coil and operating CPMG sequence

スから時間 τ だけ経過した後に180度パルスを照射すると、照射の τ 時間後に核磁化の位相が収束し、エコーと呼ばれる一つの強いNMR信号が観測される。この際、180度励起パルスの位相 ϕ_{180° は90度励起パルスの位相 ϕ_{90° と同じとする。この手順によりエコーを取得する方法をHahnエコー法と呼ぶ。図5(a)にはHahnエコー法のシーケンスを、図(b)には取得されるエコーを示した。

二つの励起パルスの時間間隔 τ を7~107msまで順次変えて一連のHahnエコー強度を取得し、 τ と共に減衰する信号強度から T_2 (Hahn)緩和時定数を算出する。Hahnエコー法は、磁石や試料容器などが持つ時間的に変動しない磁場の不均一性を補償することができる。

3.3 CPMG法と T_2 (CPMG)緩和時定数 CPMG法のパルスシーケンスを図6(a)に示した。この方法では、180度励起パルスの位相 ϕ_{180° を90度パルスの位相 ϕ_{90° から90度だけずらし($\phi_{180^\circ} = \phi_{90^\circ} + 90^\circ$)、 2τ (=20ms)の一定時間間隔で多数回180度励起パルスを照射する。CPMG法では、180度励起パルス照射の τ 時間後に一つのエコーが現れ、各回の180度励起パルス照射後に毎回現れる。硫酸銅水溶液を試料とした場合に観測されるエコーを図6(b)に示した。これら一連のエコー強度の減衰から T_2 (CPMG)緩和時定数を算出する。

この方法は、180度励起パルスの照射ごとに核磁化の位相を収束させるため、水分子の熱運動によって局所磁場が時間的に変動しても、さらには、励起磁場 H_1 の強度が完全な180度でなくても位相補償が働き、位相の収束性を高く保つことができるという優位性がある⁽²⁸⁾。

Fig. 7 Schematic drawing of the cell to control vapor concentration in the N_2 carrier gas and temperature

このCPMG法の位相補償機構により、PEM内で比較的自由に運動し、時間的に変動する局所磁場下の水分子（以下では、自由水と呼ぶ）であっても核磁化の位相の収束性は高く維持され、自由水からのエコーが低減することなく計測される。この結果、 T_2 (CPMG)値は、PEMの含水量と共に増加する自由水の量に強く依存する傾向を持つ。

CPMG法の計測時間はエコーの減衰時定数（緩和時定数 T_2 (CPMG)と同義である）に依存する。含水量が5程度のPEMでは数100 msの時定数となる。この時定数が十分に確からしい値として算出されるように計測時間は1.1秒とした。すなわち、CPMG法での含水量計測に要する時間は1.1秒である。

3.4 T_2 (CPMG)の算出法⁽¹⁹⁾ 緩和時定数 T_2 (CPMG)は、位相補償された偶数番目のエコー信号のみを用い、最大信号強度で規格化した後に、対数を取って最小二乗法により算出した。なお、蒸留水の1 Tesla、室温下での T_2 (CPMG)、 T_2 (Hahn)は1～2秒程度である。

CPMG法による T_2 (CPMG)の算出では、NMR信号の相対的な減衰曲線が取得されれば良く、信号強度の基準となる標準試料を必要としない。小型表面コイルでは標準試料をコイル内に置くことが難しく、CPMG法によって T_2 (CPMG)値を求める方法は小型表面コイルに適合した方法と言える。一方、一般的なNMR/MRI計測での水分濃度計測では、計測対象の試料の近くに蒸留水などの標準試料を置き、それと被計測物の信号強度を比較することで定量化を行うと共に、NMR信号の変動を補正している⁽¹⁹⁾。

4. PEMの T_2 (CPMG)値の水蒸気濃度依存性

PEMの含水量の増加と共に、PEM内には比較的自由に運動できる水分子が増加する。この水分子の増加により T_2 (CPMG)値も増加する。本章では、加湿・昇温セル内でPEMの含水量を調整し、標準コイルを用いて計測した T_2 (CPMG)値を示す。第5章で小型表面コイルによりPEMを計測した T_2 (CPMG)値を示し、標準コイルの結果と比較する。

4.1 PEMとその標準化 PEMとして旭硝子株式会社より提供頂いたサンプル膜を用いた。PEMの膜厚は

Fig. 8 The relationship between T_2 (CPMG) relaxation time of the polymer electrolyte membrane at 75°C under 1 Tesla and vapor concentration in N_2 gas and water content of PEM

500 μm である。試料は15 mm $\times$ 15 mmの寸法に切り出して使用した。PEMは80°Cに保持した3%過酸化水素水、イオン交換水、1N塩酸、イオン交換水の順に入れて各1時間攪拌し、標準化処理を行った⁽²⁾。処理後のPEMは室温の蒸留水に浸して保管した。

4.2 PEMの加湿・昇温セル 燃料電池は60～80°C程度で運転される⁽¹⁴⁾。PEMを75°Cに昇温し、所定の水蒸気濃度雰囲気中で加湿するために加湿・昇温セルを製作した。セルの概略図を図7に示す。PEMはセル上部と下部の間に挟まれて保持され、PEMと接する面には加湿窒素ガスが流れる流路を設けた。ガス流路は一流路のサーペインタイト型とした。流路は12.2mm $\times$ 12.0mmの領域に9本あり、一本の流路の幅と深さは共に1.0mm、ピッチは1.4mmである。窒素ガス流量は50ml/minとした。

窒素ガスは室温の初段バブラーで洗浄された後、温調された二段目のバブラーで細孔径10 μm の多孔質ガラス板から噴出させて所定の水蒸気濃度にした。加湿後の窒素ガスが凝縮しないように通過する配管全てを77°Cに保温して、ガスをセルに導入した。一つの実験条件で4時間以上の定常待ちを行ってPEMの含水量を調整した。

セルの温調はセル内に75°Cの液体を流すことで行い、PEMの温度はセル温度と等しいとした。超伝導磁石を用いたMRI装置での計測例⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾に比べて、本研究で用いた加湿・昇温セルが長時間に渡って高い温度を維持でき、供給ガスの水蒸気濃度が高い範囲で制御できるのは、小型磁石を用いたことで保温配管が短くなり、セルと配管の温度管理が容易になったことに因っている。

Table 1 Measurement accuracy of T_2 (CPMG) of 0.1 and 1.2 mmol/l CuSO_4 solution using planar surface coils

Sample	T_2 (CPMG)	Outside diameter of planar surface coil		Standard solenoidal coil
		0.8 mm	2.0 mm	25 mm
1.2 mmol/l CuSO_4 aq.	Average	747 ms	459 ms	485 ms
	(Ratio of average)	(1.54)	(0.946)	(1)
	Standard deviation	118 ms	52 ms	6.1 ms
	Coefficient of variation	0.16	0.11	0.013
0.1 mmol/l CuSO_4 aq.	Average	1700 ms	1370 ms	1290 ms
	(Ratio of average)	(1.32)	(1.062)	(1)
	Standard deviation	232 ms	178 ms	7.5 ms
	Coefficient of variation	0.14	0.13	0.006

Fig. 9 Comparison of T_2 (CPMG) measured by planar surface coils with that by the solenoidal coil

4.3 T_2 (CPMG)値の水蒸気濃度依存性

水蒸気濃度を変え、標準コイルにより PEM の T_2 (CPMG), T_2 (Hahn) を測定した結果を図 8 に示す。横軸には、文献 (31) の式 (7) を適用して算出した PEM の含水量も併記した。しかし、式 (7) はナフィオンを対象とし、膜の温度が 30℃ で、この温度での飽和水蒸気濃度との比から算出される含水量であるために本研究での実験条件とは異なっている。従って、図中の含水量は参考値として記したことに注意されたい。また、 T_2 (CPMG) 値の計測のばらつきは 18～26ms であった。水蒸気濃度の誤差と変動はバブラー温度の変動が主な要因で生じており、その温度変動は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ であり、これに対応する水蒸気濃度の変動は $\pm 2\%$ と算出される。

図より、水蒸気濃度が増加するにつれてほぼ比例的に T_2 (CPMG) 値が増加することが分かる。これより、行った実験の範囲内では、水蒸気濃度の増加が PEM 内の含水量を増加させ、PEM 内の自由に運動できる水分子が増加していると言える。この結果を基にして、 T_2 (CPMG) 値を計測することで PEM 内の含水量を算出することができる。

対比として、Hahn エコー法により計測された T_2 (Hahn) の結果も図 8 に併記した。これより 1.0 Tesla の磁場下では、PEM の T_2 (Hahn) は水蒸気濃度に依存せず、ほぼ一定であり、 T_2 (Hahn) 値を基にした含水量の算出は困難であることが分かる。

5. 小型表面コイルによる T_2 (CPMG) 計測

小型表面コイルにより標準コイルと同等の T_2 (CPMG) 値が計測できることを検証するために、硫酸銅水溶液と PEM を用いて T_2 (CPMG) 計測を行った。

5.1 硫酸銅水溶液の T_2 (CPMG) 測定 硫酸銅水溶液は、硫酸銅の濃度により T_2 (CPMG) を調整でき、時間的に安定した試料であるためコイルの検証を行うには適当な試料である。試料として用いた硫酸銅水溶液の濃

度は 0.1, 1.2 mmol/l の二つである。試料は PEM と同じ形状の容器 (内側寸法 15mm × 15mm × 隙間 0.5mm, 肉厚 0.12mm) 内に封入した。小型表面コイルは試料容器中央に貼り付けられ、コイルと水溶液の距離は 30μm 厚のポリイミドフィルムを含んで 0.15mm であった。

5.2 硫酸銅水溶液の T_2 (CPMG) 値の測定結果 コイル直径が T_2 (CPMG) 緩和定数 T_2 の測定値に与える影響を調べるために、外径が 0.8mm と 2.0mm の二つの小型表面コイルを用いて上記試料の T_2 (CPMG) を計測した。その結果を表 1 と図 9 に示す。表 1 には、上から順に、10～20 回計測して算出した T_2 (CPMG) 値の平均値、括弧内の数字は標準コイルでの T_2 (CPMG) の平均値を基準とした場合の比率、計測のばらつきを表す標準偏差、標準偏差を平均値で除した変動係数を示した。

また、図 9 では横軸に上記試料を同一条件で標準コイルにより計測した T_2 (CPMG) 値をとり、縦軸にそれぞれのコイルで計測された T_2 (CPMG) 値をプロットした。図中の原点から 45 度の角度で引かれた破線は標準コイルと同じ T_2 (CPMG) 値になった場合を表している。図中のエラーバーは表 1 の標準偏差を示した。

表と図から以下のことが分かる。外径 2.0mm のコイルでは標準コイルとほぼ同じ T_2 (CPMG) 値が計測され、その変動係数は 0.11～0.13 であった。一方、外径 0.8mm のコイルでは T_2 (CPMG) の平均値が標準コイルの値と比べて 1.32～1.54 倍に長くなり、その変動係数も 0.14～0.16 と外径 2.0mm のコイルに比べて増加した。

外径 0.8mm での T_2 (CPMG) 値が長くなる理由として、コイル外径に比べて銅線径が無視できない程に太く、励起パルス強度がコイル内側の測定領域内でも不均一となり、180 度励起パルス後の自由誘導減衰波形とエコーが干渉して、見かけ上、 T_2 (CPMG) が長くなったと考えている。励起強度分布の均一性はコイルの外径と

Table 2 Measurement accuracy of T_2 (CPMG) of PEM using planar surface coils

Water content of PEM	T_2 (CPMG) of PEM	Outside diameter of planar surface coil		Standard solenoidal coil
		0.8 mm	2.0 mm	25 mm
14.7 [$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}^+$]	Average	1037 ms	811 ms	764 ms
	(Ratio of average)	(1.28)	(1.06)	(1)
	Standard deviation	70 ms	39 ms	17.4 ms
	Coefficient of variation	0.068	0.044	0.023
7.6 [$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}^+$]	Average	798 ms	531 ms	492 ms
	(Ratio of average)	(1.50)	(1.08)	(1)
	Standard deviation	118 ms	29 ms	5.9 ms
	Coefficient of variation	0.15	0.054	0.012
3.2 [$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}^+$]	Average	—	300 ms	276 ms
	(Ratio of average)	—	(1.09)	(1)
	Standard deviation	—	16 ms	4.9 ms
	Coefficient of variation	—	0.055	0.018

Fig.10 Comparison of T_2 (CPMG) of PEM measured by planar surface coils with that by the solenoidal coil

内径の比などのコイルの幾何形状によって決まり、この影響を受けて小型表面コイルでの T_2 (CPMG)値の増加量は増減すると考えられる。また、コイルの小型化によって計測のばらつきが増加する原因は、計測領域が小さくなってNMR信号強度が低下し、信号対雑音比が低下しているためである。

5.3 PEMの T_2 (CPMG)測定 標準化処理後のPEMを適度に乾燥させ、二枚のカバーガラス(寸法18mm×18mm, 肉厚0.12mm)に挟み、その周囲をポリイミドフィルムで密閉して計測中にPEMの含水量が変わらないようにした。PEMの含水量は十分に乾燥させたPEMの質量を基準とし、それからの水の質量の増加量で算出した。小型表面コイルは試料中央に貼り付けた。計測時の試料温度は23～24℃であった。

5.4 PEMの T_2 (CPMG)値の測定結果 上記試料を同一条件下で標準コイルと外径0.8mm, 2.0mmの小型表面コイルによって計測し、 T_2 (CPMG)値を算出した。その結果を表2と図10に示す。表の記述法は表1と同様である。計測は12～20回行った。また、エラーバーを図中に示したが、記号と重なる場合は左側に記した。また、含水量が3.2のPEMを外径0.8mmのコイルで計測した際には、ノイズに比べて有意なエコー信号が得られず、 T_2 (CPMG)値は算出できなかった。

表と図から、外径2.0mmの小型表面コイルでは、PEMの含水量に関わらず、標準コイルでの値に比べて僅かに大きい T_2 (CPMG)値が計測され、その計測のばらつきは変動係数で0.04～0.06であることが分った。

また、外径0.8mmのコイルでは、硫酸銅水溶液での結果と同様に、 T_2 (CPMG)値が増加し、その比率は含水量に依存して1.28, 1.50であった。この比率はコイルの外径やその幾何形状による励起強度分布の不均一性に主に依存し、同一形状のコイルであれば一定になると考えられる。比率が一定であれば、コイル外径や幾何形

状による補正因子と見なして、小型表面コイルでの T_2 (CPMG)値をこれで除すれば、標準コイルでの計測値に換算できる。また、 T_2 (CPMG)値のばらつきは変動係数で0.068, 0.15であった。硫酸銅水溶液の場合に比べて、外径0.8mmのコイルでの計測のばらつきが大きくなった理由は、PEMからのエコー信号の強度が小さく、信号対雑音比が低下したことにある。

6. 結言

固体高分子電解質膜の局所含水量を短時間で計測することを目的として、外径0.8mmと2.0mmの小型表面コイルを用いた計測システムを開発した。以下に、本研究で得られた結論を示す。

- (1) CPMG法で計測される高分子電解質膜の T_2 (CPMG)緩和時定数は、膜の温度が75℃の時、膜周囲の水蒸気濃度に対して比例的に増加する。この関係を基に T_2 (CPMG)値から含水量が換算できる。
- (2) 外径2.0mmの小型表面コイルで計測された T_2 (CPMG)緩和時定数は標準的なソレノイドコイルでの値(以下、 T_2 (CPMG)_{STAND}と略す)とほぼ等しい。詳細な値は試料毎に以下の結果となった。
 - (2a) 濃度の異なる二つの硫酸銅水溶液で計測された T_2 (CPMG)値は T_2 (CPMG)_{STAND}値とほぼ等しく、その比は0.95～1.06であった。変動係数は0.11～0.13であった。
 - (2b) 室温の高分子電解質膜で計測された T_2 (CPMG)値は T_2 (CPMG)_{STAND}値より僅かに大きく、その比は1.06～1.09であった。変動係数は0.04～0.06であった。
- (3) 外径0.8mmの小型表面コイルで計測された T_2 (CPMG)緩和時定数は T_2 (CPMG)_{STAND}値よりも長くなり、試料毎に以下の結果となった。
 - (3a) 濃度の異なる二つの硫酸銅水溶液で計測された T_2 (CPMG)値は T_2 (CPMG)_{STAND}値に比べて1.32～1.54

倍に長くなった。また、変動係数は0.14~0.16であった。

- (3b) 室温の高分子電解質膜で計測された T_2 (CPMG)値は T_2 (CPMG)_{STAND}値に比べて1.28, 1.50倍に長くなった。また、変動係数は0.068, 0.15であった。ただし、 T_2 (CPMG)_{STAND}値との比率はコイル外径と内径の比などの幾何学形状に依存して増加量が増減する可能性がある。

- (4) 上記(2), (3)に示した小型表面コイルでの局所 T_2 (CPMG)計測の結果に加え、本手法の T_2 (CPMG)の計測時間が1回で1.1秒であることから、本手法は短時間・局所計測を必要とする高分子電解質膜の含水量モニタリングに有効である。

高分子電解質膜は旭硝子株式会社中央研究所の下平哲司氏から提供して頂いた。膜の緩和時定数の計測は慶大榊原浩志郎氏に、PEMの標準化処理を九州大学小池純氏、古賀達郎氏、百々路裕二郎氏に協力して頂いた。NMR計測に適合した加湿・昇温セルは株式会社ヤマトに製作して頂いた。NMR計測では株式会社エム・アールテクノロジーの宇津澤慎氏に協力して頂いた。また、本研究の一部は科学研究費補助金(基盤A, No.16760162)から助成を受けた。ここに記して感謝の意を示す。

参考文献

- (1) Larminie, J. and Dick, A., *Fuel cell Systems Explained*, (2004), pp.94-112, Ohmsha (in Japanese).
- (2) Tamura, H., edit, *Kotai koubunshi-gata nenryou-denchii no subete*, (2003), pp.15-34, NTS book (in Japanese).
- (3) Denki-gakkai Nenryou-denchii unten-sei chousa senmon iinkai hen, *Nenryou denchi hatsuden*, (2002), pp.62, 41, Ohmsha (in Japanese).
- (4) T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.138, No.8, (1991), pp.2334-2341.
- (5) T.V. Nguyen, R.E. White, A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.140-8, (1993), pp. 2178-2186.
- (6) K. Ito, H. Masuda, T. Miyazaki, Y. Kakimoto, T. Masuoka, Investigation of Flooding Phenomena in PEMFC by Two-Phase Flow Numerical Simulation, *The 3rd Int. Conf. on Fuel Cell Sci., Eng. & Tech.* (2005).
- (7) T.A. Zawodzinski Jr., T.E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld, Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, *Solid State Ionics*, Vol.60, (1993), pp.199-211.
- (8) D.R. Morris, X. Sun, Water-Sorption and Transport Properties of Nafion 117 H, *J. Applied Polymer Science*, Vol.50, (1993), pp. 1445-1452.
- (9) M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. B*, Vol.109, (2005), pp.3112-3119.
- (10) Aoli. T., et al., *Transaction of the Institute of Electrical Engineers of Japan, Publication of Power and Energy Society, B*, Vol.122, (2002), pp. 1437-1445.
- (11) Z. Liu, Z. Mao, B. Wu, L. Wang, V.M. Schmidt, Current density distribution in PEFC, *J. Power Sources*, Vol.141, (2005), pp.205-210.
- (12) M. Noponen, T. Mennola, M. Mikkola, T. Hottinen, P. Lund, Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC, *J. Power Sources*, Vol.106, (2002), pp.304-312.
- (13) R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner, In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells, *J. Power Sources*, Vol.129, (2004), pp.238-245.
- (14) D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoi, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging, Part A. Experimental, data treatment, and Quantification, *Electrochimica Acta*, Vol.50, (2005), pp.2603-2614.
- (15) T.A. Trabold, Minichannels in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Heat Transfer Engineering*, Vol.26, No.3, (2005), pp.3-12.
- (16) S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai, Magnetic Resonance Imaging of Water Distribution within a Polymer Electrolyte Membrane in Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.7, No.9, (2004), A269-A272.
- (17) K.W. Feindel, L.P.-A. LaRocque, D. Starke, S.H. Bergens, R.E. Wasylshen, In Situ Observations of Water Production and Distribution in an Operating H₂/O₂ PEM Fuel Cell Assembly Using ¹H NMR Microscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, (2004), pp.11436-11437.
- (18) Kose, K., *NMR Imaging*, (2004), pp.66-83, Kyoritsu Shuppan (in Japanese).
- (19) Kose, K., *Compact MRI*, (2004), pp.11-20, pp.61-87, Kyoritsu Shuppan (in Japanese).
- (20) T. Okada, G. Xie, Y. Tanabe, Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes, *J. Electroanalytical Chemistry*, Vol.413, (1996), pp.49-65.
- (21) T. Okada, G. Xie, Y. Tanabe, Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes, *J. Electroanalytical Chemistry*, Vol.465, (1999), 1-17.
- (22) Ito, K. et al., *Transaction of the Institute of Electrical Engineers of Japan, Publication of Power and Energy Society, B*, Vol.124, No.3, (2004), pp.485-495 (in Japanese).
- (23) F. Chen, Y.-G. Su, C.-Y. Soong, W.-M. Yan, H.-S. Chu, Transient behavior of water transport in the membrane of a PEM fuel cell, *J. Electroanalytical Chemistry*, Vol.566, (2004), pp.85-93.
- (24) Y. Wang, C.-Y. Wang, Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol.50, (2005), pp.1307-1315.
- (25) F.N. Buchi, G.G. Scherer, In-situ resistance measurements of Nafion 117 membranes in polymer electrolyte fuel cell, *J. Electroanalytical Chemistry*, Vol.404, (1996), pp.37-43.
- (26) J. L. Evelhoch, M. G. Crowley and J. H. Ackerman, Signal-to-Noise Optimization and Observed Volume Localization with Circular Surface Coil, *J. Magnetic Resonance*, Vol.56, (1984), pp.110-124.
- (27) A. Haase, W. Hanicke and J. Frahm, The Influence of Experimental Parameters in Surface-Coil NMR, *J. Magnetic Resonance*, Vol.56, (1984), pp.401-412.
- (28) Farrar, T.C. and Becker, E.D., *Pulse and Fourier Transform NMR (Introduction to Theory and Methods)*, (1971), pp.33-38, Yoshioka-Shoten (in Japanese).
- (29) N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, *Phys. Rev.*, Vol.73, (1948), pp.679-712.
- (30) T. Haishi, T. Uematsu, Y. Matsuda, K. Kose, Development of a 1.0T MR Microscope using a Nd-Fe-B Permanent Magnet, *Magnetic Resonance Imaging*, Vol.19, (2001), pp.875-880.
- (31) S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *J. Electrochemical Society*, Vol.147, No.9, (2000), pp.3171-3177.