小型 NMR センサーによる高分子電解質膜中での メタノールの濃度差拡散係数の計測* (第1報, 計測法の開発と測定値の評価)

小川 邦康^{*1}, 拝師 智之^{*2}, 伊藤 衡平^{*3}

Measurement of Methanol Diffusion Coefficient in Polymer Electrode Membrane by Small NMR Sensor (1st Report, Development of Method to Measure Methanol Diffusion Coefficient and Evaluation of Measured Results)

Kuniyasu OGAWA^{*4}, Tomoyuki HAISHI and Kohei ITO

^{*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 method for measuring the diffusion coefficient of methanol in a polymer electrolyte membrane (PEM) was developed using the NMR method. A circular coil of 0.6 mm inside diameter was used as a small NMR sensor. The PEM was inserted in a penetration cell, where methanol solvent is supplied to one side of the PEM and nitrogen gas is supplied to the other side of the PEM. The small NMR sensor was placed on the nitrogen gas side of the PEM. The small NMR sensor detects the NMR signal from the methanol solvent which permeates the PEM. The CH and OH components of the methanol solvent were obtained from the NMR signal by spectral analysis. The methanol concentration in the PEM was determined by the ratio of CH to OH components. The methanol concentration was acquired at intervals of 30 s and was measured for 2 000 s. After 1 500 seconds, the methanol concentration in the PEM reaches a steady state. The final methanol concentration was about 20% of the methanol concentration of the solvent. It assumed that the diffusion phenomenon of methanol in a PEM was a one-dimensional transport phenomenon, and the time-dependent change of methanol concentration was analyzed by parameterizing the diffusion coefficient. The diffusion coefficient of methanol in a PEM was determined by comparison with the measurement result of the time change of methanol concentration and the analysis results. The concentration difference diffusion coefficient of methanol in PEM obtained using this method was $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Key Words: Methanol Permeability, Nuclear Magnetic Resonance, Polymer Electrolyte Membrane

1. 結 言

ダイレクト・メタノール燃料電池 (DMFC) は携帯電子機器の電源として期待されている。DMFC の出力電力は小さいが、燃料供給が容易という特徴がある。一方で、DMFC にはメタノールが固体高分子電解質膜 (PEM) 内を透過し、燃料を浪費させるというメタノール・クロスオーバーの問題がある⁽¹⁾⁽²⁾。さらに、このクロスオーバーは出力電圧を下げ、電池性能を低下させる。

メタノール・クロスオーバーを低く抑えた PEM の開発がメーカーで行われている。その際の膜の透過特性の評価として、直接クロスオーバー量を計測する方法⁽³⁾と、PEM 内のメタノールの濃度差拡散係数によって評価する方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾とがある。前者の評価法では、膜の外側を流れる燃料や空気中のメタノール濃度を計測するのに対し、後者は PEM 内部のメタノール濃度を計測するという相違がある。PEM 内部の計測法では、PEM 表面に塗布された触媒層表面での物質伝達の影響を受けずに、PEM そのもののメタノール浸透性を評価できるという特徴がある。PEM の開発においては PEM 内部でのメタノール浸透性の評価が重要と考え、本研究では PEM 内部の計測を行う。

PEM 内部でのメタノールの濃度差拡散係数を計測する方法として、FTIR-ATR 法⁽⁴⁾とソーレー強制レイリ一散乱法(SFRS)⁽⁵⁾がある。FTIR-ATR 法⁽⁴⁾では、PEM 内

* 原稿受付 2009 年 11 月 11 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} (株)エム・アール・テクノロジー(〒305-0047 つくば市千現 2-1-6 研究支援センター B5)。

^{*3} 正員, 九州大学大学院工学研究院機械工学部門(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。

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

に浸透するメタノール濃度を時系列計測して、メタノールの濃度差拡散係数を求めることができ、SFRS 法⁽⁵⁾では、短時間でメタノールの濃度差拡散係数を計測できることが特徴である。しかし、両方法は光学計測であり、PEM 表面に触媒層を塗布した膜を用いて、発電状態での PEM 内メタノール濃度の計測には展開できない。発電時のクロスオーバー量の評価へと展開するためには、発電電流によって増減する PEM 内メタノール濃度⁽⁹⁾も計測できることが重要となる。

触媒層があっても PEM 内のメタノール濃度が計測できる手法として、核磁気共鳴 (NMR) 法がある。NMR 法で用いる電磁波は触媒層を透過でき、PEM 内部の計測ができる⁽⁶⁾。さらに、NMR 信号の検出コイルを小型化することで、PEM 表面近傍のみの局所計測が可能となる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。この小型検出コイルを小型 NMR センサーと呼ぶ。本研究では、小型 NMR センサーを PEM に密着させて、PEM 内に浸透するメタノールの濃度を時系列で計測し、それを基にしてメタノールの濃度差拡散係数を算出する手法を開発した。ここでは、開発した計測手法と、この方法で測定された PEM の濃度差拡散係数を報告する。

2. 計測原理と計測法

小型 NMR センサーの形状とメタノール濃度の計測原理、およびセンサーが検出する NMR 信号強度の空間分布を以下に記す。

2.1 小型 NMR センサーと計測原理 小型 NMR センサーの写真を図 1 に示す。センサーは内径 ID が 0.6 mm、外径 OD は 1.5 mm、直径 0.05 mm の導線を 8 回巻いた平面状円形コイルである。このコイルを計測対象の試料に密着させて、コイル近傍のみの領域を計測する。

試料に比べて小型のコイルを用いると、通常の NMR 計測で用いられるような試料全体を覆う大型の検出コイルに比べて、NMR 信号を取得する領域が小さくなり、相対的に静磁場の均一性が高くなるという効果が現れる。この効果により、NMR 信号の減衰が穏やかとなり、通常の NMR 計測で行われているような試料の回転がなくても、メタノール水溶液の OH と CH の NMR スペクトルを分離することができる。

本研究では、水素原子核の核磁化を計測対象とする。メタノール水溶液には、酸素に結合した水素 OH と、炭素に結合した水素 CH の二種類がある。両者の化学結合の相違が核磁化の共鳴周波数に数 ppm のわずかな相違を生じさせる。これを化学シフトという⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。こ

Fig. 1 Photograph of the planar surface coil of 0.6 mm ID as a NMR sensor

Fig. 2 CH and OH spectrum of 15 vol% CH₃OH solvent measured by NMR sensor

Fig. 3 CH spectrum of 15 vol% CH₃OH solvent and a fitting curve

れにより、メタノール水溶液中の CH スペクトルを抽出して、メタノール濃度を計測することができる。本研究の特徴は、小型 NMR センサーを PEM の内部計測に適用することで計測領域内の静磁場の均一性が見かけ上、高くなり、PEM 内に含まれる水溶液中の CH と OH のスペクトルを分離できるようになった点、さら

に、小型 NMR センサーの使用により PEM 内の局所メタノール濃度が 10 秒以内という高い時間分解能で繰返し計測でき、連続した時系列データが得られる点にある。

2・2 メタノール水溶液の NMR スペクトル 15 vol% のメタノール水溶液を試料容器に入れ、容器のガラス表面にコイルを固定して NMR 信号を取得した。試料容器は 0.58 mm 厚の亚克力薄板を厚さ 0.16 mm の 2 枚のカバーガラスで挟んで接着して製作した。容器の 0.58 mm の隙間にメタノール水溶液を封入した。

小型 NMR センサーで計測した 15 vol% のメタノール水溶液の NMR スペクトルを図 2 に示す。横軸は周波数のずれを表し、OH の共鳴周波数 42.6 MHz で除して、OH スペクトルの中心をゼロとした「規格化された周波数のずれ⁴⁾」である。縦軸は、実数・虚数成分を持つ NMR 信号を複素フーリエ変換し、位相補正を行って求められた「実数部のフーリエ係数 C_R 」である⁽¹⁾。 C_R の周波数分解能は 0.036 ppm (1.53 Hz) である。

図 2 から、OH と CH のスペクトルが周波数の相違によって分離できていることが分かる。両者の周波数差は 1.5 ppm であった。ただし、OH スペクトルが非常に大きいために OH スペクトルの裾野が CH スペクトルに重なっている。そこで、図 3 に示すように、OH の裾野を指数関数で近似して、CH スペクトルからこの裾野を差し引いて、CH スペクトルのみを抽出した。OH の裾野の指数関数近似は 0.4~0.9 ppm の間の 15 点を用いて行った。OH スペクトルの半値幅は 0.35 ppm であった。この半値幅の範囲で OH、CH スペクトルをそれぞれ積分し、CH と OH スペクトルの面積 S_{CH} 、 S_{OH} を求めた。これをスペクトルの半値幅面積と呼ぶ。両者の比 $R_{CH} = S_{CH} / (S_{OH} + S_{CH})$ を算出した。以下では、 R_{CH} を CH スペクトルの比と呼ぶ。

2・3 メタノール水溶液中での校正 メタノール水溶液のメタノール濃度 $c_{MeOH, vol}$ を 0, 5, 10, 15, 30 vol% と変えて計測した CH スペクトルの比 R_{CH} を図 4 に示す。計測回数はそれぞれの濃度で 24 回である。 R_{CH} の平均値を図に示した。この図では、質量濃度 c_{MeOH} に換算した値も横軸に併記した。この図より、CH スペクトルの比 R_{CH} は質量濃度 c_{MeOH} と正比例の関係にあり、次式で表される。

$$R_{CH} = \alpha c_{MeOH} \quad (1)$$

ここで、 α は $5.75 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。

また、 R_{CH} の標準偏差は 4 つの濃度でほぼ同じであり、0.005~0.008 の範囲内であった。図中には、標準偏差の幅も記した。

Fig. 4 The relationship between methanol concentration c_{MeOH} in solvent and spectrum ratio R_{CH}

Fig. 5 (a) Contour map of FID signal intensity, $\tilde{I}(x, z)$, using NMR sensor of 0.6mm ID

Fig. 5 (b) Normalized FID signal intensity, $\tilde{I}(x=0, z)$, using NMR sensor of 0.6mm ID

図 4 中には、最小自乗法で求めた c_{MeOH} と R_{CH} の直線近似式を記載した。この関係式を用いることで、計

測された CH スペクトルの比 R_{CH} から、質量濃度 c_{MeOH} へと換算することができる。

2・4 小型 NMR センサーの信号強度分布 小型 NMR センサーはセンサー近傍の領域のみから NMR 信号を取得する。その NMR 信号強度分布はコイル直径や膜の厚さを決定するのに必要な因子である。ここでは、図 1 に示した小型 NMR センサーで受信される NMR 信号強度の空間分布を解析した。

受信される NMR 信号強度の空間分布は、円形コイルが作る磁場分布とそれにより放出される NMR 信号、および円形コイルの受信感度分布によって決定される⁽⁸⁾。本研究でも同様な解析手法を用いて、単一の 90 度励起パルスのみによって観察される自由誘導減衰 (FID) 信号の空間分布を解析した。

解析された FID 信号強度の空間分布 $I(x, z)$ を図 5 (a), (b) に示す。コイルの中心軸を z 軸とし、半径方向を x 軸とした。また、信号強度はコイル中心位置 ($x=0, z=0$) での信号強度 $I(0, 0)$ によって規格化して示した。図 5 (a) は FID 信号強度 $\tilde{I}(x, z)$ の等値線図、(b) は z 軸上の FID 信号の強度分布 $\tilde{I}(x=0, z)$ である。これらの図より、コイルは半径 x が 0.5 mm の円形の範囲内で、かつ、深さ z が 0.3 mm 程度以内の領域が $\tilde{I} > 0.5$ の領域となり、主にこの領域内から FID 信号を取得していると言える。

以上より、本計測において、0.5 mm 厚の PEM を用いる場合には、PEM 内部からの FID 信号を取得できると見なすことができる。これより、PEM 外部からメタノール水溶液を供給することで、PEM 内部に浸透するメタノールの FID 信号を時系列的に取得することができると言える。

2・5 PEM と水溶液との計測領域の相違 小型 NMR センサーは PEM に密着して計測される (図 6 参照)。一方、校正式(1)での計測では、メタノール水溶液は 0.16 mm 厚のカバーガラスに覆われているため、カバーガラスに貼り付けられた NMR センサーは水溶液からの NMR 信号を 0.16 mm だけ離れた位置から計測することとなり、信号は低下する。このため、PEM が試料に密着された場合と離れた場合とで FID 信号の強度が異なる。

カバーガラスがない場合とある場合について 2.4 節と同様の方法で信号強度分布を解析し、試料全領域での信号強度の空間分布を積分して、両者の比 β を求めた。この結果、

$$\beta = 1.95 [-] \quad (2)$$

Fig. 6 Schematic draw of methanol penetration cell

であった。これより、PEM からの FID 信号強度は、カバーガラスを隔てた水溶液からの FID 信号強度に比べ、 β 倍だけ大きく計測されることが分かった。

3. 浸透セルと計測装置

小型 NMR センサーを組み込んだ浸透セル、NMR 計測装置と NMR 計測条件を以下に記す。

3・1 浸透セルの流路形状 PEM にメタノール水溶液を供給し、浸透過程を計測する浸透セルの試験部形状を図 6 に示す。小型 NMR センサーは試験部の中央部にあり、PEM に接している。PEM は特別に厚く製作した Flemion を用いた。その膜厚は 500 μ m である。PEM は、上下各 2 本の流路に挟まれ、その流路は幅 2.0 mm、深さ 1.5 mm で、奥行きは 8.0 mm である。

上側流路には窒素ガス (流量 50 ml/min) を、下側流路には所定濃度のメタノール水溶液 (流量 0.35 ml/min) を供給した。浸透セルを図 6 のような構造とした理由は、PEM の片面が空気極、もう片面が燃料極という DMFC の構造を模擬しており、空気極側からメタノールが蒸発できる境界条件とするためである。これにより、メタノール・クロスオーバーが生じている状態と非常に近い条件でのメタノールの濃度差拡散係数が計測できると考えている。また、窒素ガスおよびメタノール水溶液を流路に流している理由は、上部流路内でのガス中の水及びメタノール濃度をほぼゼロに、また、下部流路内でのメタノール水溶液を所定の濃度に保持するためである。

また、メタノールを浸透させる前の PEM には下側流路に蒸留水を流して 1 時間以上待ち、膜の含水量をほぼ一定となるようにした。試験部の温度および供給した蒸留水とメタノール水溶液の温度は、全ての実験において 20~22 $^{\circ}$ C であった。

3.2 NMR 計測システム

NMR 計測システムは株式会社エム・アール・テクノロジーが製作したベースシステム⁽¹²⁾を高感度化して用いた。磁石は永久磁石を用い、株式会社日立金属が製作した磁場強度 1.0 T, エアギャップ 100 mm の改良ハルバツハ型磁気回路である。

3.3 NMR 信号の計測条件

上記の試験部を永久磁石に挿入して、NMR 計測システムにより PEM 内部に浸透した水やメタノールからの FID 信号を取得した。核磁化を励起する 90 度励起パルスのパルス幅は 40 μ s, 励起の繰返時間間隔 TR は 10 s とした。PEM の縦緩和時定数 T_1 は約 1.2 s である。 TR は T_1 の 5 倍以上とした。

FID 信号の取得時間は 0.665 s, AD 変換機のサンプリング速度は 40 μ s, サンプリング点数は 16384 点, FID 信号の積算回数は 1 とした。この信号取得条件から、フーリエ変換時の周波数分解能は 1.53 Hz (0.036 ppm) となる。

PEM 内に浸透した水やメタノールを構成する水素原子核の核磁化の横緩和時定数 T_2^* は 15 ms 程度である。この際のスペクトルは 1 ppm 程度の幅を持つ。一方, PEM そのものを構成する水素原子核も存在する。その核磁化の T_2^* は 1 ms よりもずっと短いため, 本計測条件では FID 信号として観測されない。確認として, 乾燥させた PEM の FID 信号を取得したが, その信号はノイズレベルと同等であり, 有意な信号は見られなかった。また, 浸透セルの下部流路に蒸留水を流して湿潤させた PEM の FID 信号からは OH スペクトルのみが確認でき, 有意な CH スペクトルは見出されなかった。(後述の図 7, 8 を参照) これより, 本計測条件で取得される CH スペクトルは, 下部流路から供給され, PEM に浸透するメタノールが起源であると言える。

4. PEM 内メタノール濃度計測の実験結果

PEM にメタノール水溶液を浸透させた際の CH スペクトルとその時間変化および PEM 内メタノール濃度の計測結果を以下で述べる。

4.1 メタノール供給前後でのスペクトルの変化

浸透セルの下部流路に蒸留水を流し, 上部流路には窒素ガスを流して, その状態を 1 時間以上保持し, 定常状態とみなされる状態において PEM からの FID 信号を取得した。その際のスペクトルを図 7 に示した。図 7 では, 図 3 と同様に, OH スペクトルの裾野を指数

Fig. 7 CH and OH spectrum of PEM without methanol solvent measured by NMR sensor

Fig. 8 CH and OH spectrum of PEM supplied 30 vol% methanol solvent measured by NMR sensor

関数で近似した実線も併記した。この図から, 明確な CH スペクトルが見られないことが分かる。

次に, 下部流路に 30 vol% のメタノール水溶液 (質量濃度で 237 kg/m³) を供給した。供給したメタノール濃度を c_{sup} と記述する。メタノール水溶液を注入した時間 t をゼロ ($t = 0$ s) とした。2000 秒が経過した際のスペクトルを図 8 に示した。CH スペクトルのピークが $\Delta f = 2.22$ ppm の位置に現れることが分かる。メタノール水溶液の CH スペクトルのピーク位置よりも, PEM に浸透したメタノール水溶液のピーク位置は約 0.72 ppm だけ高周波側にずれることが分かる。図 8 には, OH スペクトルの裾野を指数関数で近似した実線も併記した。その近似は 0.86~1.47 ppm の範囲での 18 点を用いて行った。図 7 の近似も同様である。

4.2 CH スペクトルの比 R_{CH} の算出法

前述の 2.2 節と同様な方法により, CH スペクトルの比 R_{CH} を算出した。ただし, PEM から取得された OH スペクト

ルの半値幅は 0.64 ppm と水溶液のそれに比べて広い
ため、0.64 ppm の範囲で積分して CH と OH スペクトル
の半値幅面積 S_{CH} , S_{OH} を求めて、CH スペクトルの比
 R_{CH} を算出した。

また、試料が PEM の場合に得られる CH スペクトル
の比 R_{CH} は小さく、ばらつきが大きい。このため、
時間的に連続する 3 個の R_{CH} 値を平均し、中心の時間
を代表時間とした。したがって、10 秒間隔で 1 点を計
測し、連続する 3 点を平均化するため、本計測での時
間分解能は 30 秒である。

この方法によって算出した CH スペクトルの比 R_{CH}
の時間変化の典型例を図 9 に示す。図 9 は下部流路に
供給したメタノール濃度 c_{sup} が 30 vol% (質量濃度で
237 kg/m³) の時の結果である。この図より、 R_{CH} が $t=0$
以降で増加し、その後、一定値へと漸近していく様子
を見ることができる。この挙動は PEM 内にメタノール
が浸透していく過程を表している。以降で R_{CH} をメタ
ノール濃度に変換する方法について示す。

4・3 PEM 内のメタノール濃度の換算式 計測
されたスペクトルを基にして PEM 内のメタノール濃
度を換算する式を作成した。換算式は、以下のような
仮定をおき、その式の妥当性を検証した。ここではそ
れらについて記述する。

①換算式の仮定

換算式を作成するにあたり、(a)～(c)の仮定をおく。
(a) メタノール水溶液で得られた式(1)の関係式が PEM
内に浸透したメタノール水溶液にも適用できるとする。

この仮定は、メタノール水溶液が PEM 内に浸透し
た場合でも、PEM を構成する高分子からの FID 信号は
計測されず、FID 信号のほとんどは PEM 内に浸透した
水溶液からの信号であることを意味する。この仮定は、
PEM の T_2 緩和時定数が水溶液のそれに比べて十分に
短いことから妥当であるとみなせる。

(b) PEM 内に浸透したメタノールの濃度は OH スペク
トルの半値幅面積の比($S_{OH,PEM} / S_{OH,Liq}$)に、式(1)の関係
式を用いて求められるとする。ここで言う「メタノール
濃度」とは PEM とメタノール水溶液とを含む全体積
において PEM 内に浸透したメタノールの単位体積あ
たりの質量を示す。PEM はメタノール水溶液が浸透す
ると膨潤して体積が増加するため、体積は PEM とメタ
ノール水溶液の両方を含む全体積とした。 $S_{OH,PEM}$ は水
溶液が浸透した状態での PEM 内の OH スペクトルの半
値幅面積を、 $S_{OH,Liq}$ は図 4 で示した 0 vol% の水溶液、
すなわち、蒸留水での OH スペクトルの半値幅面積を
表している。

Fig. 9 Time-dependent change of the ratio between
CH and OH spectrum of PEM, R_{CH} , supplied 30
vol% methanol solvent measured by NMR
sensor

この仮定は、PEM (乾燥状態の PEM の密度は 2000
kg/m³) を多孔質体と考えて、メタノール水溶液が PEM
の隙間に浸透し、単位体積あたりのメタノール水溶液
の量が増加していくという考えの下にある。この考え
を基にして、比($S_{OH,PEM} / S_{OH,Liq}$)は、PEM が乾燥してい
る場合にはゼロに、浸透した PEM 内のメタノール水溶
液の量が増えれば、増加する値となる。したがって、
比($S_{OH,PEM} / S_{OH,Liq}$)は PEM 内に含まれるメタノール水溶
液の体積割合に相当する。その PEM 内に含まれるメタ
ノール水溶液中のメタノール濃度は式(1)を用いて換
算することができる。また、 $S_{OH,Liq}$ は蒸留水の値ではな
く、メタノール水溶液での OH スペクトルの半値幅面
積値とすべきであるが、実際の計測では S_{CH} と S_{OH} の
比 R_{CH} は最大でも 0.1 と S_{CH} の割合が小さいため、蒸留
水の S_{OH} で代表できるものとした。

(c) PEM とカバーガラスに囲われた水溶液との FID 信
号強度の比を表す β が成り立つとする。

②PEM 内含水量の算出による換算式の妥当性

①の仮定(b),(c)の妥当性を PEM 内の含水量、すなわ
ち、PEM 内の水の濃度 $c_{H_2O, PEM}$ を算出することによっ
て示す。PEM 内の水の濃度 $c_{H_2O, PEM}$ を次式により算出
した。

$$c_{H_2O, PEM} = \rho_{H_2O} \times (S_{OH,PEM} / S_{OH,Liq}) / \beta \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad (3)$$

ここで、 ρ_{H_2O} は水の密度であり、998 kg/m³ とした。
 $S_{OH,PEM}$ は PEM に蒸留水を供給した際 ($t < 0$) の OH
スペクトルの半値幅面積である。 $S_{OH,Liq}$ は、図 4 で示し
た、カバーガラス容器の中に入れた蒸留水の OH スペク
トルの半値幅面積である。この妥当性評価では、仮
定(b)で記載したメタノール水溶液の代わりに、蒸留水
を供給しているため、式(1)の関係式に代わって水の密

度 ρ_{H_2O} を用いている。計測は7回行った。この計測では、再現性を確認するために3.1節に記載された操作を繰り返して計測した。

7回の計測値を式(3)に代入して算出した結果、 $c_{H_2O, PEM}$ の平均値は285 kg/m³であった。この値は含水量に換算すると、12.1 H₂O/SO₃H⁺となる。他の実験において、PEM表面上の水滴を紙製ウェスを押し付けて拭き取った際のPEMの含水量は、PEMの乾燥時からの質量増加分を基に算出して、15 H₂O/SO₃H⁺程度であった⁷⁾。両者の値がほぼ同じ値であることから、式(3)により、妥当なPEM内の水の濃度が算出できると言える。

ただし、PEM表面上の水滴を紙製ウェスで拭き、窒素ガスを1時間以上流したとしても、PEMが常に同じ含水量となる保証はない。また、NMR計測ではNMR信号強度のばらつきが大きく、信号強度の絶対値を用いた計測には向いているとは言えない。この原因として、NMR信号がマイクロボルト程度の電圧信号であるために外部からNMRセンサーに入り込むノイズの影響が非常に大きく、さらには、PEMをNMRセンサーに密着させる際にNMRセンサーの位置がわずかにずれ、コイル近傍での磁場の不均一性が毎回同じ状態にはならないなどの試料セッティングの問題などが考えられる。この計測において、OHスペクトルの半値幅面積 $S_{OH, PEM}$ の値のばらつきが大きく、変動係数で57%にも達した。これが主たる原因となって、PEM内の水の濃度 $c_{H_2O, PEM}$ のばらつきも大きくなっている。現段階では、ばらつきが大きくなる原因が、NMR信号のばらつきによるものか、PEMの含水量のばらつきによるものかは特定できていない。いずれにせよ、絶対値計測をNMR計測で行う際には、基準となる校正用試料と共に計測し、校正用試料の信号強度で規格化するなどの改善策が必要となる。

③PEM内のメタノール濃度の換算式

PEM内のメタノール濃度 $c_{MeOH, PEM}$ は、式(3)の ρ_{H_2O} の代わりに校正式(1)を用いて、次式により換算することができる。

$$c_{MeOH, PEM} = \{R_{CH} - R_{CH}(t < 0)\} \frac{S_{OH, PEM}}{S_{OH, Liq}} \frac{1}{\alpha\beta} \quad [kg/m^3] \quad (4)$$

ただし、この式では R_{CH} から $R_{CH}(t < 0)$ を差し引いた値を用いた。 $R_{CH}(t < 0)$ はメタノール水溶液を供給する時間より以前の R_{CH} の値であり、ゼロではない。 $R_{CH}(t < 0)$ はメタノール水溶液の供給前の状態でありながら、OHの裾野の近似式にわずかなずれがあるために、生じてしまう「CHスペクトルのベース値」である。こ

Fig.10 Time-dependent changes of methanol concentration in PEM, $c_{MeOH, PEM}$, supplied methanol solvent of $c_{sup} = 237$ and 119 kg/m³, measured by NMR sensor

Table 1 Methanol concentration in PEM at $t > 1500$ s, $c_{MeOH, PEM}$, ($t > 1500$ s), supplied methanol solvent of $c_{sup} = 237$ and 119 kg/m³, measured by NMR sensor

c_{sup}	$\bar{c}_{MeOH, PEM}(t > 1500 \text{ s})$	Standard deviation
237	43	± 21
119	20	± 6

unit: [kg/m³]

のベース値がゼロとならない理由は、OHの裾野を近似する指数関数の形が不十分なためである。図9から分かるように、 $R_{CH}(t < 0)$ は0.02程度の値をとる。

4・4 PEM内メタノール濃度の時間変化 PEM内のメタノール濃度 $c_{MeOH, PEM}$ を式(4)から算出した。この式での算出の際、 α 、 β は式(1)、(2)の値を用いた。算出したPEM内のメタノール濃度 $c_{MeOH, PEM}$ の時間経過を図10に示す。この図では、下部流路に供給したメタノール濃度 c_{sup} を30 vol% (質量濃度で237 kg/m³)と、15 vol% (質量濃度で119 kg/m³)とした時の結果を示した。実験は再現性を確認するために7回行われた。図10にはその中の代表的な結果を示した。

図10から、メタノール水溶液をPEMに供給した直後からPEM内メタノール濃度 $c_{MeOH, PEM}$ が増加し、 $t = 1500$ s前後でほぼ一定の濃度に漸近することが分かる。この振る舞いは低濃度、高濃度のどちらの濃度でも同じである。また、供給するメタノール濃度 c_{sup} の相違によって漸近する値が異なることが分かる。

$t = 1500 \sim 2000$ s の間で計測された 14 点の PEM 内メタノール濃度 $c_{\text{MeOH, PEM}}$ の統計量は次の通りであった。 c_{sup} が 30 vol% (質量濃度で 237 kg/m^3) では $c_{\text{MeOH, PEM}}$ の標準偏差は 2.7 kg/m^3 , 変動係数で 6.3 % であった。同様に, c_{sup} が 15 vol% (質量濃度で 119 kg/m^3) では標準偏差は 2.3 kg/m^3 , 変動係数で 14.6 % であった。図 10 中には標準偏差の 2 倍の値を幅としたエラーバーを示した。

4・5 $t > 1500$ s での PEM 内メタノールの濃度
PEM 内のメタノール濃度 $c_{\text{MeOH, PEM}}$ は時間 t が 1500 s 以上経過するとほぼ一定の値 $c_{\text{MeOH, PEM}} (t > 1500 \text{ s})$ に漸近する。供給メタノール濃度 c_{sup} によって, それらの値は異なる。表 1 には, c_{sup} が 30 vol% では 7 回, c_{sup} が 15 vol% では 3 回の実験を行って得られた $t > 1500$ s での PEM 内メタノール濃度 $c_{\text{MeOH, PEM}} (t > 1500 \text{ s})$ の平均値と標準偏差を示した。PEM は同一の試料である。

$c_{\text{MeOH, PEM}} (t > 1500 \text{ s})$ の値は, 供給したメタノール濃度 c_{sup} が 30 vol% (質量濃度で 237 kg/m^3) の場合では平均値は 43 kg/m^3 , 標準偏差は 21 kg/m^3 , c_{sup} が 15 vol% (質量濃度で 119 kg/m^3) の場合では平均値は 20 kg/m^3 , 標準偏差は 6 kg/m^3 であった。また, どちらの供給メタノール濃度であっても, $c_{\text{MeOH, PEM}} (t > 1500 \text{ s})$ の値は供給メタノール濃度 c_{sup} の 20 % 弱となった。この結果から, 本計測で測定した範囲では, $t > 1500$ s での PEM 内メタノールの濃度は供給メタノール濃度 c_{sup} にほぼ比例すると言える。

5. PEM 内でのメタノールの濃度差拡散係数

図 10 に示した PEM 内メタノール濃度の時間変化を基にして, PEM 内でのメタノールの濃度差拡散係数を算出することができる。その方法と結果を示す。

5・1 拡散係数の算出法 図 6 に示した本実験での系を z 方向のみの 1 次元拡散現象と仮定する。この仮定は以下の二つの理由から, 第ゼロ近似として妥当であると考えている。一つ目の理由は, 図 6 で示した浸透セルにおいて小型 NMR センサーの反対側で PEM を押えている凸部と PEM との間にはわずかな隙間があり, PEM の濡れ性も良いためにメタノール水溶液が流路に供給されると PEM 表面全体にメタノール水溶液が供給され, 一次元的な浸透現象になると考えている。二つ目の理由は, 図 5 で示した小型 NMR センサーの FID 信号強度分布の等値線において, $\tilde{I} > 0.5$ の等値線が x 軸とほぼ平行にあり, センサーは厚さ方向に一次元的な感度分布を持つと見なせるためである。

はじめの状態では, PEM にメタノールは含まれておらず, 初期濃度 $c_{\text{MeOH, PEM}} (t = 0 \text{ s})$ はゼロである。時間 $t = 0 \text{ s}$ でメタノール水溶液が供給されて, 時間 t と共にメタノールが浸透し, $t > 1500 \text{ s}$ で PEM 内のメタノール濃度はある一定濃度 $c_{\text{MeOH, PEM}} (t > 1500 \text{ s})$ に達する。これら両濃度で PEM 内のメタノール濃度 $c_{\text{MeOH, PEM}}$ を規格化し, 濃度 $\tilde{c}$ とする。本研究では, PEM 内に浸透するメタノール濃度 $\tilde{c}$ を表す式を次式で示す非定常一次元拡散方程式とする。

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = D_{\text{MeOH}} \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2} \quad (5)$$

ここで, D_{MeOH} は PEM 内を浸透するメタノールの濃度差拡散係数である。

初期条件は $t = 0$ で全領域に渡って $\tilde{c} = 0$, 境界条件は, 小型 NMR センサーの位置 z をゼロとして, $z = 0$ において $\partial \tilde{c} / \partial z = 0$, もう一方の PEM の端面はメタノール水溶液が供給される位置 $z = 0.5 \text{ mm}$ であり, そこで $\tilde{c} = 1$ とした。PEM 内を移動するメタノール量は極少量であり, 流路を流れるメタノール水溶液と PEM 表面での間の物質輸送抵抗は無視できるとした。

この境界条件であれば, 方程式(5)には解析解がある⁽¹³⁾。本研究では次式の解析解 $\tilde{c}(z, t)$ を用いた。

$$\tilde{c}(z, t) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp \left\{ -\frac{n\pi^2 D_{\text{MeOH}} t}{(2L)^2} \right\} \sin \left(\frac{n\pi z}{2L} \right), \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (6)$$

ここで, L は PEM の厚さであり, 0.5 mm とした。 n は 101 までを計算した。

また, 2.4 節で示したように, 小型 NMR センサーが計測する領域内ではセンサーの信号強度分布 $\tilde{I}(x, z)$ が存在する。そこで, センサーの中心軸上の $x = 0$ での信号強度分布 $\tilde{I}(x = 0, z)$ と濃度 $\tilde{c}(z, t)$ を掛けて $z = 0 \sim 0.5 \text{ mm}$ の間で積分して, センサーが受信する信号強度 $I_c(t)$ を求めた。信号強度 $\tilde{I}_c(t)$ は時間 t を ∞ とした際の最大値で規格化して示した。

PEM 内を浸透するメタノールの濃度差拡散係数 D_{MeOH} を求めるには, D_{MeOH} をパラメータとして増減させ, 測定結果との残差が最小となる値を D_{MeOH} とした。残差は, t が $0 \sim 1500 \text{ s}$ までに計測された 51 点のデータ値と同じ時間での解析解との差を絶対値にして, それらの総和として求めた。

Fig. 11 Time-dependent changes of normalized methanol concentration in PEM supplied methanol solvent of $c_{\text{sup}} = 237 \text{ kg/m}^3$ and analytical results at diffusion coefficients $D_{\text{MeOH}} = 3.0, 3.5$ and $4.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

5・2 拡散係数の測定結果 図11には、PEM内を浸透するメタノールの濃度差拡散係数 D_{MeOH} を 3.0×10^{-10} , 3.5×10^{-10} , $4.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と変えて解析した場合の信号強度 $\tilde{I}_c(t)$ を示した。この図には、図10で示した c_{sup} が 30 vol% (質量濃度で 237 kg/m^3) での計測結果も合わせて示した。解析値と測定値との相違を示す残差を最小にする D_{MeOH} 値は $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。図から、 $D_{\text{MeOH}} = 3.5 \times 10^{-10}$ とした時に測定値が良く再現されていることが分かる。したがって、両者の比較から、 D_{MeOH} は $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と決定できた。ただし、この決定にあたり、計測値のばらつきが大きく、濃度差拡散係数 D_{MeOH} の値を増減しても残差は大きく変化せず、残差は D_{MeOH} に対して鈍感であったことを付記する。これより、本手法による D_{MeOH} の算出法では、二桁目の値が決定できる限界と考えている。

表2には、再現性を確認するために複数回の実験を行い、同様の方法で算出した濃度差拡散係数 D_{MeOH} の平均値と標準偏差を示した。同一条件での繰返し実験の回数は、 c_{sup} が 30 vol% (質量濃度で 237 kg/m^3) では7回、 c_{sup} が 15 vol% (質量濃度で 119 kg/m^3) では3回である。この結果、 c_{sup} が 30 vol% での平均値 D_{MeOH} は $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、その標準偏差は $0.78 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (変動係数 22%) であった。また、低濃度の $c_{\text{sup}} = 15 \text{ vol\%}$ では平均値 D_{MeOH} は $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、その標準偏差は $1.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ で、その変動係数は 58 % と大きな値となった。本計測法では、低濃度であるほどばらつきが大きくなった。

Table 2 List of Methanol diffusion coefficients in PEM measured by NMR sensor and other methods

c_{sup} [kg/m ³]	$\bar{D}_{\text{MeOH}}$ $\times 10^{-10}$ [m ² /s]	Standard deviation	Method
237	3.5	± 0.78	Present study
119	2.9	± 1.7	Present study
256	4.32	± 0.09	FTIR-ATR ⁽⁴⁾
126	2.80	± 0.57	FTIR-ATR ⁽⁴⁾
126	2.17	± 0.74	SFRS ⁽⁵⁾

本手法による D_{MeOH} 値のばらつきが 20 % 以上となる主な原因は次の二点である。一つは、FID 信号が微弱であるために信号にノイズが含まれ、OH スペクトルの裾野を指数関数で近似して CH スペクトルを抽出する際の「OH のベース部の値」が激しく増減し、その結果、CH スペクトルの値も増減するためである。これは CH と OH のスペクトル面積の比 R_{CH} が 5~10 % 程度の小さな値であり、引き算によって小さな値 S_{CH} を算出していることに起因している。また、もう一つの原因は、4.3 節②でも示したように、PEM の初期状態が一定とならずに、実験回毎に PEM 内含水量の値が増減して、 D_{MeOH} の値が増減していることもある。

他の手法との比較として、FTIR-ATR 法⁽⁴⁾および SFRS⁽⁵⁾による濃度差拡散係数 D_{MeOH} も表2に併記した。ただし、これらの値は PEM 試料と PEM の置かれた状況が異なるために参考値として示した。文献(4),(5)では試料として Nafion117 を用い、本実験では Flemion とを用いている。この点が大きく異なるが、同じフッ素系の PEM であり、 D_{MeOH} は同じ程度の値と考えられる。また、文献(4),(5)での PEM の置かれた状況は、容器内であって、ガスとの接触面はない。一方、本計測では PEM の一面に窒素ガスが流れており、メタノールは蒸発できる状態にある。このように PEM が置かれた状態が異なる。したがって、測定値自体の比較はできないが、本測定値が他の計測法での値とほぼ同じ程度であり、大きく外れていないことが分かる。

本手法での D_{MeOH} 値のばらつきは他の計測法と比較して大きい。この点が本手法の改善すべき点である。本手法において計測値のばらつきを低減させるためには、次の三つの改良を行う必要があると考えている。
①浸透セルの材質や形状を吟味し、小型 NMR センサー周囲での静磁場の不均一性を低減させて、CH と OH

スペクトルの分離を明確にする。これにより、CH スペクトルのみを抽出することが可能となる。

②初期状態での PEM 内含水量を一定にする。これにより、PEM の初期条件を等しくでき、繰返し実験の再現性が向上する。

③計測用 PEM と校正用標準試料の二つを用意し、交互に計測することで、NMR 信号を常に校正する。これにより、NMR 信号強度の絶対値のふらつきを安定化させる。

これらは本計測法を開発する過程において得られた知見および今後の課題として付記する。

6. 結 言

PEM 内を浸透するメタノールの濃度差拡散係数を測定する手法の開発を目的として、NMR 法を測定原理とする小型 NMR センサーを用いて PEM 内のメタノール濃度を時系列で計測した。本開発研究において得られた結論を以下に示す。

- (1) 小型 NMR センサーを組み込み、DMFC の発電状態を模擬した浸透セルを製作した。浸透セルは小型 NMR センサーを PEM の片面に密着させて、その面には窒素ガスを供給し、また PEM のもう一方の面にはメタノール水溶液を供給して、浸透させる。浸透セルを用いて PEM 内に浸透するメタノール濃度を時系列的に計測することができた。PEM は膜厚が 500 μm の Flemion、小型 NMR センサーは内径 0.6 mm のコイルを用いた。
- (2) PEM 内に浸透したメタノールの濃度は 1500 秒が経過すると、ほぼ一定値に達する。供給したメタノール濃度が 30 vol% (質量濃度で 237 kg/m^3) の場合では PEM 内に浸透したメタノールの濃度の平均値は 43 kg/m^3 、標準偏差は 21 kg/m^3 であった。
- (3) PEM 内を浸透するメタノールの濃度差拡散係数は、供給するメタノール水溶液の濃度が 30 vol% (237 kg/m^3) の時に $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。7 回の計測でのその標準偏差は $0.78 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (変動係数 22%) であった。

謝 辞

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。NMR センサー用の計測ソフトウェアは株式会社エクサ橋本征太郎氏に作成して頂いた。また、流路付き試料台は株式会社ヤマトに製作して頂いた。本研究の一部は、独立行政法人科学

技術振興機構「平成 21 年度シーズ発掘試験」から助成を受けた。ここに記して感謝の意を示す。

文 献

- (1) Larminie, J. and Dick, A., *Fuel cell Systems Explained*, (2004), pp.94-112, Ohmsha (in Japanese).
- (2) Nihon Seramikk Kyoukai, *Nenryou denchi zairyuu*, (2007), pp.228-237, Nikkan kougyou shinbun-sya (in Japanese).
- (3) Takasu, H., Yoshitake, Y. and Ishihara, T., *Fuel Cell Characterization Methods*, (2005), pp.163-166, Kagaku-Doujin (in Japanese).
- (4) D. T. Hallinan Jr. and Y. A. Elabd, Diffusion and Sorption of Methanol and Water in Nafion Using Time-Resolved Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, Vol.111, (2007), pp.13221-13230.
- (5) R. Tanaka, J. Hotta and Y. Nagasaka, Development of Soret Forced Rayleigh Scattering Method to Measure Diffusion Coefficient in Polymer Electrolyte Membrane - Measurement using a diamond-window cell, *46th National Heat Transfer Symposium of Japan*, Vol. I, (2009), pp.241-242.
- (6) Y. Yokouchi, K. Ogawa, T. Haishi and K. Ito, Development of a measurement technique for current-density in PEFC using planar surface coil as a NMR signal detector. First report: One-dimensional measurement of current-density generating in PEFC, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, B*, Vol.75, No.752, (2009), pp.839-846 (in Japanese).
- (7) K. Ogawa, K. Ito, T. Haishi and K. Hishida, Local water-content measurement of polymer electrolyte membrane for fuel cell applications using planar surface coil as a NMR signal detector, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, B*, Vol.72, No.716, (2006), pp.1013-1020 (in Japanese).
- (8) K. Ogawa, and T. Haishi, Measurement depth of planar surface coil and adjustment of excitation angle at the NMR measurement, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, B*, Vol.75, No.757, (2009), pp.1862-1869 (in Japanese).
- (9) Akitt, J. W., *NMR and Chemistry - An Introduction to Modern NMR Spectroscopy, Third Edition*, (1992), pp.29-33, Tokyo-Kagaku-Doujin (in Japanese).
- (10) Kose, K., *NMR Imaging*, (2004), pp.34, Kyoritsu-shuppan (in Japanese).
- (11) Akitt, J. W., *NMR and Chemistry - An Introduction to Modern NMR Spectroscopy, Third Edition*, (1992), pp.120-124, Tokyo-Kagaku-Doujin (in Japanese).
- (12) 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.
- (13) Aihara, T., *Dennetsu-kougaku*, (1994), p.33, Shoukabo (in Japanese).