

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560212  
 研究課題名（和文） NMRの周波数シフト量から固体高分子形燃料電池の発電電流分布を計測する手法の開発  
 研究課題名（英文） Development of a measurement technique for current density in PEFC from frequency shift of NMR signal  
 研究代表者  
 小川 邦康 (OGAWA KUNIYASU)  
 慶應義塾大学・理工学部・准教授  
 研究者番号：50272703

## 研究成果の概要：

固体高分子形燃料電池(PEFC)の小型化や高出力密度化のためには、高分子電解質膜(PEM)全体で発電電流密度を高く維持することが求められる。本研究では、小型表面コイルをPEFC内のPEMとGDLの間に挿入して、取得したNMR信号から電流値を計測できる手法を開発した。発電時の等価回路をモデル化して磁場解析を行い、計測値と比較をすることで一次元電流分布が推測できることが分かった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱・物質移動

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池の発電電流量を向上させるには、セル全域が発電に有効に寄与していなければならない。セル内では供給ガス濃度の高低、高分子電解質膜の含水量分布、ガス拡散層でのフラッディングを原因とした発電電流の空間分布が生じている。これらの空間分布がある中で、発電電流量を最大にするには、電流が低下している領域を特定し、その原因を取り除く必要がある。

これまでも、燃料電池内の電流分布を計測する方法として、分割電極法や核磁気共鳴画像(Magnetic Resonance Imaging)を用い

たCDI(Current Density Imaging)法が報告されている。分割電極法では、分割電極を組み込んだ電流計測専用の燃料電池セルを製作する必要があり、製作労力を要すると共に、個々の分割電極と拡散層の接触抵抗がばらつくので、実際とは異なる計測結果となる可能性がある。

また、MRIを用いたCDI法では、エコー時間までの間に進行・後退した位相が-からの範囲であれば正しく位相を判定できるが、それ以上では正しく判定できない。このため、大電流を流す燃料電池には適用できない。また、この法は微弱な信号しか得られな

い PEM への適用は難しい。

そこで、計測試料よりも小さい小型表面コイルを計測試料の表面に配置して、試料の局所で取得した NMR 信号から電流値を計測できる手法を開発する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、計測試料よりも小さい小型表面コイルを計測試料の表面に配置して、試料の局所で取得した NMR 信号から電流値を計測できる手法を開発することである。この方法は、試料中を流れる電流によって形成される磁場を、NMR 信号の共鳴周波数シフト量として取得し、電流値を推定する方法である。この方法によって電流計測が可能であることを示すために、燃料電池の解析モデルを作り、燃料電池に流れる電流と周波数シフト量が比例することを解析によって示し、これを元に周波数シフト量から発電電流密度が換算できることを示すことを目的とする。

また、解析結果が妥当であることを示すために、内径 0.6mm の小型コイルにより計測領域を限定し、その領域での周波数シフト量を位相の時間変化として取得し、両者を比較し、本計測法の有効性を示すことも本研究の目的とする。

さらには、燃料電池発電時の等価回路をモデル化して磁場解析を行い、計測値と比較をすることで次元電流分布が推測可能であることを示すことも目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 小型コイル

内径 0.6mm の小型コイルにより計測領域を限定し、その領域での周波数シフト量を位相の時間変化として取得する。

小型コイルは、燃料電池内の PEM と GDL の間に挿入される。発電した電流は、GDL を流れて外部の負荷に接続されている。本研究で用いた燃料電池では、セパレータは集電体としての役割はなく、セパレータに電流は流れない。小型コイルは、GDL を流れる電流の方向に沿って、一次的に配置される。小型コイルは PEM からの NMR 信号を取得し、その NMR 信号の周波数シフト量から、燃料電池の発電電流密度を算出することができる。

### (2) NMR による電流計測法の原理

NMR 信号の共鳴周波数は、計測試料に印加される磁場強度に比例して増減する。また、燃料電池が発電して電流が流れた場合には、燃料電池の周囲にはビオ・サバルの法則から磁場が形成され、その磁場強度は流れる電流  $I$  [A] に比例する。両者を組み合わせ、NMR 信号の周波数シフトから電流値を推定することができる。

NMR 計測を行うためには、予め試料には

磁石によって静磁場  $H_0$  [T] が印加される。さらに、燃料電池の発電によって電流が流れると、燃料電池の周囲には磁場  $H_i$  [T] が形成される。そのため、試料に印加される磁場は磁石による静磁場  $H_0$  と電流により形成される  $H_i$  との和になる。

NMR 信号の共鳴周波数は、計測試料に印加される磁場強度 ( $H_0+H_i$ ) に比例する。このときの比例定数は核磁気回転比 であり、 $^1\text{H}$  の場合には  $= 42.6 \times 10^6 \times 2$  [rad/Ts] である。磁石による静磁場  $H_0$  は一定であるから、共鳴周波数のシフト量 [rad/ms] が生ずる原因は、燃料電池が発電したことにより電流が流れ、それが形成した磁場  $H_i$  である。この時、 $H_i$  は燃料電池に流れる電流  $I$  に比例する。従って、共鳴周波数のシフト量 [rad/ms] を計測することによって、燃料電池に流れる電流値を推定することができる。

また、小型表面コイルを複数配置すれば、共鳴周波数のシフト量 [rad/ms] を位置の関数として得られ、流れている電流の空間分布を計測することができる。

### (3) 等価回路と解析方法

周波数シフト量 [rad/ms] は、燃料電池の形状、挿入された小型コイルの位置、電流に依存する。電流を算出するためには、燃料電池の等価回路を作成し、各コイルの位置での周波数シフト量を元にして、実験で得られた周波数シフト量 [rad/ms] と比較することで、発電電流密度に換算することができる。以下では、燃料電池の等価回路と、磁場の解析方法を示す。

発電された電流は、燃料電池のアノードとカソード双方の電極および GDL に流れるとし、MEA 内部の小型表面コイルの計測領域に形成する磁場を解析する。

MEA 面内で一様に発電している燃料電池を、アノードとカソード間に電源と内部抵抗が一様に分布する等価回路とした。

本件研究で用いた燃料電池では、集電用の電極をアノード側とカソード側で逆の端部に取り付けている。等価回路は、電源から流れ出る電流は一旦カソード上を MEA の面方向へ流れた後に燃料電池から流れ出て負荷の抵抗へ供給されるとしている。アノード側にも同様に電極の面方向へ電流が流れる。

この結果、電源は MEA 内に一様に分布していることから、この電極上で MEA 面方向に流れる電流は、直線的な分布となることが分かった。さらに、この状況下で形成される磁場分布を解析し、周波数シフト量を求めた。

## 4. 研究成果

本研究で行った銅板に通電させた際の磁場解析結果と実験結果の比較、燃料電池の等

価回路による磁場解析結果と実験との比較について以下に示す。

#### (1) 銅板通電時の磁場解析

銅板に一樣に電流が流れていると仮定して、ピオ・サバルの法則を適用して、銅板周囲に生ずる磁場分布を解析した。銅板中心位置に置かれた小型表面コイルの位置での磁場強度を求め、その位置での周波数シフト量 [rad/ms] を求めた。

解析により、銅板の中心 ( $x=0, y=0$ ) を通る  $z$  軸上の磁場強度の分布を算出した。銅板に流れる電流  $I$  [A] を  $-1\text{ A} \sim 1\text{ A}$  と変えて解析し、その際の磁場強度分布から、周波数シフト量 [rad/ms] を換算した。コイルが銅板近傍にある時には、周波数シフト量 [rad/ms] が大きく、離れるに従いならかな分布となることが分かった。

#### (2) 銅板通電時の周波数シフト量の計測結果

内径 0.6mm の小型コイルを銅板上に取り付け、NMR 計測を行った。導電体に流れる電流  $I$  [A] を  $-1\text{ A} \sim 1\text{ A}$  と変えて、周波数シフト量 [rad/ms] を計測した。

解析と実験の両者の比較から、解析結果も計測結果と同様、周波数シフト量は電流と正比例の関係にあり、その値はほぼ等しいことが分かった。この一致により、電流と正比例の関係にある周波数シフト量が本計測法によって計測できると言える。

この解析と実験との比較から、周波数シフト量のずれの比率は約 11% であった。計測では、この程度の測定精度で電流を換算できると考えている。

#### (3) 燃料電池の等価回路と磁場解析

燃料電池の構造に対応した等価回路を仮定し、電流が作る磁場を解析する。本研究で用いた燃料電池は、電流がアノードとカソード双方の電極および GDL に流れるとした。この電流が MEA 内部の小型コイルの計測領域に形成する磁場を解析することで、その磁場による周波数シフト量を算出する。

燃料電池セルの等価回路は、燃料電池が MEA 面内で一樣に発電していると仮定した。これは、燃料電池の全面に水素と酸素が十分に供給され、GDL 内での水滴の凝縮や流路でのフラッシングが生じていない、さらに、温度分布が一樣という条件を想定している。

この等価回路では、電源から流れ出る電流は一旦カソード上を MEA の面方向へ流れた後に燃料電池から出て外部の負荷の抵抗へと供給される。アノード側にも同様に電極の面方向へ電流が流れる。燃料電池内の電源は MEA 内に一樣に分布していることから、この電極上で MEA 面方向に流れる電流は、直線的な分布となる。

この等価回路でアノードとカソード双方の電極に流れる電流が、MEA 内部に形成する磁場を解析し、周波数シフト量

[rad/ms] の分布を算出した。

#### (4) 燃料電池での実験と解析の比較

4 つの小型コイルを燃料電池の GDL と PEM の間に挿入し、燃料電池を発電させて、その周波数シフト量を計測した。

PEM は Nafion117 (外形 40 mm×40 mm, 厚さ 178  $\mu\text{m}$ ) に Pt 触媒層を中央にホットプレスで溶着させた。その寸法は 23 mm × 20 mm である。GDL には厚さが 400  $\mu\text{m}$  のカーボンメッシュを用いた MEA を GDL および燃料供給用流路つきセパレータで挟み込み、GDL と MEA の間に小型表面コイル A ~ D を 4 個配置して燃料電池とした。

発電時の水素の供給流量は 13 ml/min, 空気の供給流量は 48 ml/min とした。セルと供給燃料の温度はすべて室温 (20 ) で発電を行った。発電時の電流密度は 0 A, 0.044 A/cm<sup>2</sup>, 0.088 A/cm<sup>2</sup> であった。

コイル A ~ D によって、三つの電流密度条件で周波数シフト量 [rad/ms] を取得した。これらの計測結果と解析結果とを比較、検討した。

この比較の結果、解析値と計測値とはほぼ一致していることが分かった。これより、本研究で用いた燃料電池セルでは等価回路で仮定したとおり、MEA 面内で一樣に発電していると見なせる。また、その発電電流密度も解析値と同等であることが分かった。

また、触媒層の領域が半分の MEA で電流計測を行い、燃料電池の発電状態が不均一なときにも本手法によって電流の空間分布が推測できることが分かった。

これらの解析と計測結果より、本計測手法によって、燃料電池内の一次元電流分布が計測できることが分かった。

これらの成果は、下記の発表論文等に記載されている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

横内康夫, 小川邦康, 拝師智之, 伊藤 衡平, 核磁気共鳴を利用した小型表面コイルによる PEFC 内の電流分布計測法の開発、第一報: PEFC 発電時の一次元電流分布の計測、日本機械学会論文集 B 編 (掲載決定), 査読あり

小川邦康, NMR・MRI 計測 - 計測原理と燃料電池, ハイドレート水和物の内部計測事例 -, J.HTSJ, Vol.47, No.200, 27-39, 2008, 査読なし

[学会発表] (計 5 件)

Yasuo Yokouchi, Kuniyasu Ogawa, Tomoyuki Haishi and Kohei Ito,

Current Distribution Measurement in PEFC Using NMR Sensors ; Experimental and Theoretical Results under Uniform Electric Power Generation Condition, Proceedings of the Seventh JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, at Sapporo in Oct. 16, 2008, F321, 査読なし

Yasuo YOKOUCHI, Kuniyasu OGAWA, Tomoyuki HAISHI and Kohei ITO, CURRENT DISTRIBUTION MEASUREMENT IN MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY UNDER WATER ELECTROLYSIS CONDITION USING NMR SENSOR, Proceedings of the 2nd International Forum on Heat Transfer September 19, 2008, Tokyo, Japan, p.94 (4 pages), 査読あり

横内康夫、小川邦康、拝師智之、伊藤衡平、  
“ NMR センサーによる燃料電池発電時の電流分布計測 ”、第 45 回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(2008 年 5 月 22 日つくば開催)、Vol. II+III, pp.491-492

横内康夫、小川邦康、拝師智之、伊藤衡平、  
“ 複数 NMR センサーを用いた水電解運転時の MEA 内を流れる電流分布の計測 ”、日本機械学会 2007 年度熱工学コンファレンス講演論文集(京都) No.07-05、(2007 年 11 月 24 日開催)、pp.119-120, 査読なし

横内康夫、小川邦康、拝師智之、伊藤衡平、  
“ 複数 NMR センサーを用いた燃料電池用高分子電解質膜の電流分布計測法の開発 ”、第 11 回 NMR マイクロイメージング研究会講演論文集、(2007)、pp.55-58 (2007 年 8 月 6 日、東京開催)、査読なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：燃料電池システムおよび燃料電池の  
運転方法

発明者：小川邦康、横内康夫、拝師智之、伊藤衡平

権利者：学校法人 慶應義塾

種類：特願

番号：2008-126181

出願年月日：2008 年 5 月 13 日

国内外の別：国内

名称：燃料電池用測定装置および燃料電池システム

発明者：小川邦康、拝師智之、伊藤衡平

権利者：学校法人 慶應義塾

種類：特願

番号：2008-163310

出願年月日：2008 年 6 月 23 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小川 邦康 (OGAWA KUNIYASU)  
慶應義塾大学・理工学部・准教授  
研究者番号：50272703

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし