

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5170686号
(P5170686)

(45) 発行日 平成25年3月27日(2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 24/08 (2006.01)
 GO 1 N 24/08 5 1 O Z
 GO 1 N 24/08 5 1 O F

請求項の数 14 (全 65 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|-----------|----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-537406 (P2008-537406) | (73) 特許権者 | 899000079 |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年9月28日 (2007.9.28) | | 学校法人慶應義塾 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2007/001055 | | 東京都港区三田2丁目15番45号 |
| (87) 国際公開番号 | W02008/041361 | (74) 代理人 | 100110928 |
| (87) 国際公開日 | 平成20年4月10日 (2008.4.10) | | 弁理士 速水 進治 |
| 審査請求日 | 平成22年9月28日 (2010.9.28) | (72) 発明者 | 小川 邦康 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2006-268976 (P2006-268976) | | 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 |
| (32) 優先日 | 平成18年9月29日 (2006.9.29) | (72) 発明者 | 拝師 智之 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 茨城県つくば市春日3-4-19-101 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2007-126039 (P2007-126039) | (72) 発明者 | 伊藤 衡平 |
| (32) 優先日 | 平成19年5月10日 (2007.5.10) | | 福岡県前原市波多江駅北2-16-15ルーヴァンNA207号室 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2007-200654 (P2007-200654) | 審査官 | 田中 洋介 |
| (32) 優先日 | 平成19年8月1日 (2007.8.1) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 核磁気共鳴法を用いた測定装置および測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

核磁気共鳴法を用いて試料の特定箇所の電流を局所的に測定する装置であって、
 前記試料に対して静磁場を印加する静磁場印加部と、
 前記試料に対して励起用振動磁場を印加するとともに、前記試料の特定箇所が発生した核磁気共鳴信号を取得する、前記試料よりも小さい小型RFコイルと、
 前記小型RFコイルで取得された前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、前記差分から、前記試料の前記特定箇所の電流を算出する電流算出部と、
 を備える測定装置。

【請求項2】

請求項1に記載の測定装置において、
 前記核磁気共鳴信号の実部および虚部を検波する検波部をさらに備え、
 前記電流算出部が、前記検波部で検波された前記実部および前記虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出する、測定装置。

【請求項3】

請求項1または2に記載の測定装置において、
 複数の前記小型RFコイルを備え、
 前記複数の小型RFコイルが、前記試料の複数箇所に対し、前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記核磁気共鳴信号を取得し、

10

20

前記電流算出部が、前記試料の前記複数箇所における電流を算出するように構成された、測定装置。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の測定装置において、前記試料が膜である、測定装置。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の測定装置において、

前記小型 R F コイルが、パルス状の前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記励起用振動磁場に対応する F I D 信号を取得し、

前記電流算出部が、前記 F I D 信号の実部および虚部を取得する、測定装置。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の測定装置において、

前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号に基づいて、前記試料中のプロトン性溶媒の量を算出する溶媒量算出部と、

前記試料の電流を測定する第一測定モードと前記試料中のプロトン性溶媒の量を測定する第二測定モードとを切り替える切替部と、

をさらに備え、

前記第一測定モードにあるとき、前記電流算出部が、前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分に基づく前記試料の前記特定箇所の電流の算出を実行し、

前記第二測定モードにあるとき、前記溶媒量算出部が、前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号に基づく前記試料中の前記特定箇所におけるプロトン性溶媒の量の算出を実行する、測定装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の測定装置において、

前記試料に対して勾配磁場を印加する勾配磁場印加部と、

前記小型 R F コイルで取得された核磁気共鳴信号に基づいて、前記試料中のプロトン性溶媒の易動性を算出する易動性算出部と、

前記試料の電流を測定する第一測定モードと前記試料中のプロトン性溶媒の易動性を測定する第三測定モードとを切り替える切替部と、

をさらに備え、

前記第三測定モードにおいて、

前記小型 R F コイルが、前記試料に前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記励起用振動磁場および前記勾配磁場に対応する核磁気共鳴信号を取得し、

前記易動性算出部が、異なる勾配磁場に対応して得られた前記核磁気共鳴信号の情報に基づいて、前記試料の前記特定箇所の前記易動性を算出する、測定装置。

【請求項 8】

核磁気共鳴法を用いて燃料電池の固体高分子電解質膜の面内の電流の分布を取得する装置であって、

前記固体高分子電解質膜に対して静磁場を印加する静磁場印加部と、

前記固体高分子電解質膜に対して励起用振動磁場を印加するとともに、前記固体高分子電解質膜の特定箇所が発生した核磁気共鳴信号を取得する、前記固体高分子電解質膜よりも小さい、複数の小型 R F コイルと、

前記複数の小型 R F コイルについて、前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、前記差分から、前記固体高分子電解質膜の面内の電流分布を取得する電流分布取得部と、

を備える測定装置。

【請求項 9】

核磁気共鳴法を用いて試料の特定箇所の電流を局所的に測定する方法であって、

静磁場に置かれた前記試料の特定箇所に対し、前記試料より小さい小型 R F コイルを用いて、励起用振動磁場を印加するとともに、前記特定箇所が発生した核磁気共鳴信号を取

10

20

30

40

50

得する第一ステップと、

前記第一ステップで取得した前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、前記差分から、前記試料の前記特定箇所の電流を求める第二ステップと、

を含む、測定方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の測定方法において、

前記第二ステップにおいて、前記核磁気共鳴信号の実部および虚部を検波し、前記実部および前記虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出する、測定方法。

10

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の測定方法において、

前記第一ステップにおいて、前記小型 R F コイルがパルス状の前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記励起用振動磁場に対応する F I D 信号を取得し、

前記第二ステップにおいて、前記 F I D 信号の実部および虚部を検波し、前記実部および前記虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出する、測定方法。

【請求項 12】

請求項 9 または 10 に記載の測定方法において、

前記第一ステップにおいて、前記小型 R F コイルが、

(a) 90°パルス、および、

(b) (a) のパルスの時間 経過後に印加される 180°パルス

を含むパルスシーケンスで、前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記励起用振動磁場に対応するエコー信号を取得し、

前記第二ステップにおいて、前記エコー信号の実部および虚部を検波し、前記実部および前記虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出する、測定方法。

20

【請求項 13】

請求項 9 乃至 12 いずれかに記載の測定方法において、

前記試料の特定箇所に対して励起用振動磁場および勾配磁場を印加するとともに、前記特定箇所で発生した核磁気共鳴信号を取得する第三ステップと、

前記第一ステップで得られた核磁気共鳴信号の情報と、前記第三ステップで得られた核磁気共鳴信号の情報とに基づいて、前記試料の前記特定箇所の易動性を算出する第四ステップと、

をさらに含み、

前記第一ステップおよび前記第三ステップにおいて、前記小型 R F コイルを用いて前記試料の前記特定箇所に局所的な磁場を印加するとともに、前記特定箇所から核磁気共鳴信号を取得し、

前記第一ステップにおいて、前記試料に対する勾配磁場の印加を所定のパルスシーケンスにしたがって実行し、

前記第三ステップにおいて、前記第一ステップと異なる大きさの前記勾配磁場の印加を所定のパルスシーケンスにしたがって実行する、測定方法。

30

40

【請求項 14】

請求項 9 乃至 13 いずれかに記載の測定方法において、

前記第一ステップにおいて、前記小型 R F コイルが、

(a) 90°パルス、

(b) (a) のパルスの時間 経過後に印加される 180°パルス、および

(c) (b) のパルスの時間 2 経過後からはじまり、時間 2 の間隔で印加される n 個の 180°パルス (n は自然数である。)

を含むパルスシーケンスで、前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記 (a) のパ

50

ルスに対応する F I D 信号または前記 (b) もしくは前記 (c) のパルスに対応するエコー信号を取得し、

前記第二ステップにおいて、

前記 (a) のパルスに対応する F I D 信号または前記 (b) もしくは前記 (c) のパルスに対応するエコー信号の実部および虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出するとともに、

前記 (b) および前記 (c) のパルスに対応する複数のエコー信号の強度から、 T_2 緩和時定数を算出し、算出した前記 T_2 緩和時定数から、前記試料中の特定箇所におけるプロトン性溶媒の量を算出する、測定方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、核磁気共鳴法を用いた測定装置および測定方法に関し、特に、核磁気共鳴法を用いて試料の特定箇所の電流を測定する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

試料の面方向電流分布を計測する従来の方法として、非特許文献 1 および 2 に記載の方法がある。

【0003】

非特許文献 1 には、燃料電池の面方向電流分布を計測する際に、電極を分割して「分割電極」とし、個々を絶縁して、一つの分割電極ごとに流れる電流を計測する方法が記載されている。

20

【0004】

また、非特許文献 2 には、ホール素子を利用して磁場の強度を計測する方法が記載されている。ここで、ホール素子は、素子に印加された磁場強度に応じて素子の電気抵抗が変化する特性を持つ素子である。非特許文献 2 においては、このホール素子を燃料電池に近づけ、空間的に走査することで、磁場強度の空間マップを計測し、それを逆問題として解析して、電流分布を求める方法が提案されている。

【非特許文献 1】恩田和夫他 5 名、「固体高分子燃料電池の膜物性測定と電流分布の解析 / 測定」、第 13 回燃料電池シンポジウム講演予稿集、2006 年、p. 234 - 237

30

【非特許文献 2】泉政明、後藤雄治、「固体高分子形燃料電池の計測技術とモデリングに関する研究開発」、NEDO 燃料電池・水素技術開発中間報告会要旨集、平成 17 年 12 月 27 日発表、p. 39 - 40

【発明の開示】

【0005】

ところが、上述した非特許文献 1 および 2 に記載の方法は、それぞれ、以下の点で改善の余地があった。

【0006】

まず、非特許文献 1 に記載の分割電極法においては、分割電極を組み込んだ燃料電池セルを製作する必要があり、計測するための装置で実測するため、分割電極を用いていない実機とは異なる計測結果となる可能性があり、実験データの信頼性の点で改善の余地があった。また、新しいセルを設計、製作するごとに、分割電極も設計、製作し直さなければならず、開発コストが増加する点でも、実用的ではなかった。

40

【0007】

また、非特許文献 2 に記載のホール素子を用いた方法では、電極中に電流が流れることで発生する磁場を計測しているが、この磁場強度は地磁気の強さにほぼ等しく、微弱な値である。このような微弱な磁場強度を正確に計測するには、ホール素子が高い分解能と高い再現性を持つことを要求される。

【0008】

また、たとえば燃料電池の計測にホール素子を用いようとした場合、ホール素子は温度

50

変化にも敏感であり、発熱を伴う燃料電池の内部やその周囲に設置してホール素子で磁場を計測するには、各温度で計測されたホール素子に流れる電流または抵抗値と印加した磁場強度との関係を予め校正曲線として素子の非線形性を補正できるように準備し、燃料電池に適用した際のホール素子自体の温度を非常に高い精度で計測した上で、校正曲線から磁場を算出するという非常に手間がかかる手法をとらねばならない。さらに、真のホール素子温度を計測することが困難であるという問題もあった。

【 0 0 0 9 】

これらのことから、ホールセンサを用いる方法は、検討されてはいるものの、未だ研究段階にあり、実用化には遠い水準のものであった。

【 0 0 1 0 】

以上のように、従来技術では、試料の面内の電流分布を局所的に測定することは困難であった。

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、

核磁気共鳴法を用いて試料の特定箇所の電流を局所的に測定する装置であって、

前記試料に対して静磁場を印加する静磁場印加部と、

前記試料に対して励起用振動磁場を印加するとともに、前記試料の特定箇所で発生した核磁気共鳴信号を取得する、前記試料よりも小さい小型 R F コイルと、

前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、前記差分から、前記試料の前記特定箇所の電流を算出する電流算出部と、

を備える測定装置が提供される。

【 0 0 1 2 】

また、本発明によれば、

核磁気共鳴法を用いて燃料電池の固体高分子電解質膜の面内の電流の分布を取得する装置であって、

前記固体高分子電解質膜に対して静磁場を印加する静磁場印加部と、

前記固体高分子電解質膜に対して励起用振動磁場を印加するとともに、前記固体高分子電解質膜の特定箇所で発生した核磁気共鳴信号を取得する、前記固体高分子電解質膜よりも小さい、複数の小型 R F コイルと、

前記複数の小型 R F コイルについて、前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、前記差分から、前記固体高分子電解質膜の面内の電流分布を取得する電流分布取得部と、

を備える測定装置が提供される。

【 0 0 1 3 】

また、本発明によれば、

核磁気共鳴法を用いて試料の特定箇所の電流を局所的に測定する方法であって、

静磁場に置かれた前記試料の特定箇所に対し、前記試料より小さい小型 R F コイルを用いて、励起用振動磁場を印加するとともに、前記特定箇所で発生した核磁気共鳴信号を取得する第一ステップと、

前記第一ステップで取得した前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、前記差分から、前記試料の前記特定箇所の電流を求める第二ステップと、

を含む、測定方法が提供される。

【 0 0 1 4 】

本発明においては、試料より小さい小型 R F コイルを用いて、局所的に励起用振動磁場を印加するとともに、励起用振動磁場を印加した箇所から発せられる核磁気共鳴信号を取得し、得られた核磁気共鳴信号から試料の特定箇所における電流を求める。小型 R F コイルにより測定対象となる部位を限定して励起用振動磁場を与えることにより、試料の所定の領域における局所的な電流を短時間で測定することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

また、電流を求める際に、周波数分解能の高い核磁気共鳴信号を用いることにより、測定精度を向上させることができる。また、核磁気共鳴信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、差分から電流を求めることにより、非特許文献2を参照して前述したホール素子を用いた測定のような絶対値を用いる方法に比べて、温度環境などの素子周囲の環境変化による影響や、校正曲線の必要性を低減させることができるため、測定精度をより一層向上させることができる。

【 0 0 1 6 】

ここで、核磁気共鳴信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分は、具体的には、下記(i)に対する下記(ii)として求めることができる。

(i) 励起用振動磁場としてRF発振器が持っている(記憶している)「電流が流れていない時の基準となる周波数」

(ii) 「電流が流れて形成される磁場により核磁気共鳴信号の周波数が増減する量」

上記(ii)は、たとえば位相の変化量として計測される。

【 0 0 1 7 】

このとき、電流が流れていない時に磁石のみで作られる静磁場の下での核磁気共鳴信号の周波数に等しく合わせた励起用振動磁場の周波数がまずあり、電流が流れたことで作られた磁場と磁石によってもともと印加されている静磁場の両方の磁場の下で計測された核磁気共鳴信号の周波数との間に差が生ずることを利用して、電流が流れた場合と流れていない場合の位相差から周波数差を計測する。

【 0 0 1 8 】

なお、本明細書において、「静磁場」は、核磁気共鳴信号および電流の取得を安定的に行うことが可能な程度に時間的に安定な磁場であれば、完全に安定な磁場でなくてもよく、その範囲内で多少の変動があってもよい。

【 0 0 1 9 】

また、本発明において、求められた電流を空間的な分布として表現するために、電流が流れている面積で除して、電流密度として表現することもできる。

【 0 0 2 0 】

本発明の測定装置は、前記核磁気共鳴信号の実部および虚部を検波する検波部をさらに備えてもよく、前記電流算出部が、前記検波部で検波された前記実部および前記虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出してもよい。

また、本発明の測定方法において、前記第二ステップにおいて、前記核磁気共鳴信号の実部および虚部を検波し、前記実部および前記虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出することもできる。

これにより、周波数の差分をより簡便で確実に求められる。

【 0 0 2 1 】

なお、ある時間間隔での位相の変化量を単位時間あたりに換算すると周波数の差となる観点では、検波された実部および虚部を用いて、励起用振動磁場を基準とした時の核磁気共鳴信号のある時間間隔での位相の変化量、または、両者の周波数の差を算出してもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明において、試料の種類毎に、核磁気共鳴信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分と電流との相関関係を示す情報、たとえば検量線データを保有する記憶部を備え、前記電流算出部が、前記記憶部から測定対象の試料に対応する前記情報を取得し、該情報に基づいて電流を算出する構成としてもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明において測定対象となる試料は、たとえば膜とすることができる。このとき、膜中の局所的な電流を把握することが可能となる。

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

50

また、本発明の測定装置が複数の前記小型RFコイルを備え、前記複数の小型RFコイルが、前記試料の複数箇所に対し、前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記核磁気共鳴信号を取得し、前記電流算出部が、前記試料の前記複数箇所における電流を算出するように構成されていてもよい。

【0025】

こうすることにより、簡易な構成で電流の多点同時測定が可能となる。また、たとえば試料が膜であれば、膜の電流分布に関する情報が得られる。複数の小型RFコイルの配置は任意であり、測定対象の形状等に応じてアレイ化することができる。

【0026】

ここで、小型RFコイルは、たとえばパルス状の前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記励起用振動磁場に対応するFID (Free Induction decay: 自由誘導減衰) 信号を取得し、前記電流算出部が、前記FID信号の実部および虚部を取得することができる。また、このとき、ノイズに比べて有意なFID信号が取得できる程度の励起パルスで磁化ベクトルが励起されていればよく、励起パルスが磁化ベクトルを励起させる角度(静磁場方向を基準として傾ける角度)は任意である。

この角度を任意とすることで、 T_1 緩和時間数に関わる磁化ベクトルの回復時間を短くすることもでき、より短時間の繰り返し時間で励起パルスを照射できて、電流分布の短時間計測が可能となる。

【0027】

また、小型RFコイルは、たとえば励起用振動磁場を以下のシーケンスで印加するとともに、当該励起用振動磁場に対応するエコー信号を取得することもできる。

(a) 90°パルス、および、

(b) (a) のパルスの時間 経過後に印加される180°パルス。

【0028】

励起用振動磁場を上記(a)および(b)を含むパルスシーケンスとし、電流算出部が、エコー信号の実部および虚部を取得するスピンエコー法を用いることにより、エコー信号の位相を収束させることができる。また、後述するように磁場の不均一性に起因する測定誤差を効果的に低減させることができる。このため、核磁気共鳴信号の実部および虚部の測定精度をさらに向上させることができる。たとえば、前記第二ステップにおいて、前記エコー信号の実部および虚部を検波し、前記実部および前記虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出してもよい。

【0029】

なお、本明細書において、「FID信号」および「エコー信号」は、励起用振動磁場に対応するとともに実部および虚部の検波が可能な核磁気共鳴信号として機能する信号であればよい。

【0030】

また、本発明における「パルスシーケンス」とは、励起用振動磁場を印加する時刻とその間隔とを設定するタイミングダイアグラムを規定するシーケンスである。ここで、タイミングダイアグラムは、時系列的に必要な操作を行う手順表も含んでいる。

【0031】

また、上記パルスシーケンスに加え、90°パルス(a)より時間 だけ前の時刻に、180°パルスを印加するステップを加えた別のシーケンスを実行するようにしてもよい。90°パルス(a)で取得したNMR信号の強度と、180°パルス(b)での時間を適宜選んで取得したNMR信号の強度とを比較することで、RFコイルから照射する励起用振動磁場の強度が、正確に90°、180°に対応しているかを判断することができる。二つのパルスの強度が1対2の関係、または照射エネルギーが1対4、またはパルス印加時間が1対2の関係にあり、磁化ベクトルをそれぞれ90°および180°に励起することが測定値の確からしさと再現性を向上させる重要な要因となる。この結果、装置の異常または調整の未熟さにより二つのパルスの関係が不適切になった場合でも、測定を行う前の段階で異常を検知でき、測定値をより確からしいものとするすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

また、本発明において、前記小型 R F コイルに前記励起用振動磁場を発生させる R F 信号を生成する R F 信号生成部と、前記小型 R F コイルにより取得されたエコー信号を検出するとともに、該エコー信号を前記電流算出部に送出するエコー信号検出部と、前記小型 R F コイル、前記 R F 信号生成部および前記エコー信号検出部を接続する分岐部に設けられ、前記小型 R F コイルと前記 R F 信号生成部とが接続された状態と、前記小型 R F コイルと前記エコー信号検出部とが接続された状態とを切り替えるスイッチ回路と、をさらに備える構成とすることができる。

【 0 0 3 3 】

こうすることにより、小型 R F コイルから試料に印加される励起用高周波パルス信号の損失を低減し、この結果、 90° パルスおよび 180° パルスのパルス角を正確に制御することが可能となる。

10

【 0 0 3 4 】

また、励起用振動磁場のパルスシーケンスは、以下の (a) (b) および (c) を含む構成とすることもできる。

(a) 90° パルス、

(b) (a) のパルスの時間 経過後に印加される 180° パルス、および

(c) (b) のパルスの時間 2 経過後からはじまり、時間 2 の間隔で印加される n 個の 180° パルス。

なお、n は自然数である。

20

【 0 0 3 5 】

上記 (a) ~ (c) からなるパルスシーケンスを用いることにより、(b) または (c) のパルスに対応するエコー信号を用いて試料の特定箇所電流を測定するとともに、(b) および (c) のパルスに対応する複数のエコー信号を用いて当該特定箇所における試料中のプロトン性溶媒量を測定することができる。

【 0 0 3 6 】

このとき、本発明の測定装置が、小型 R F コイルで取得された核磁気共鳴信号に基づいて、前記試料中のプロトン性溶媒の量を算出する溶媒量算出部と、前記試料の電流を測定する第一測定モードと前記試料中のプロトン性溶媒の量を測定する第二測定モードとを切り替える切替部と、をさらに備え、前記第一測定モードにあるとき、前記電流算出部が、前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分に基づく前記試料の前記特定箇所電流の算出を実行し、前記第二測定モードにあるとき、前記溶媒量算出部が、前記小型 R F コイルで取得された前記核磁気共鳴信号に基づく前記試料中の前記特定箇所におけるプロトン性溶媒の量の算出を実行する構成とすることができる。

30

【 0 0 3 7 】

このようにすれば、第一および第二測定モードの切り替えにより、電流の測定に加えて試料中の局所的なプロトン性溶媒量を短時間で測定することが可能となる。

【 0 0 3 8 】

さらに具体的には、第二測定モードにおいて、前記小型 R F コイルが、前記励起用振動磁場に対応するエコー信号を取得し、前記溶媒量算出部が、前記エコー信号の強度から、 T_2 緩和時定数を算出し、算出した前記 T_2 緩和時定数から、前記試料中の特定箇所における前記プロトン性溶媒の量を算出することもできる。

40

【 0 0 3 9 】

このように、本発明の測定方法において、一つの測定装置における一度のパルスシーケンスにより、試料の特定箇所について二つの物理量を測定することもできる。たとえば、本発明において、前記第一ステップにおいて、前記小型 R F コイルが、前記 (a)、(b) および (c) を含むパルスシーケンスで、前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記 (a) のパルスに対応する F I D 信号または前記 (b) もしくは前記 (c) のパルスに対応するエコー信号を取得し、前記第二ステップにおいて、前記 (a) のパルスに対応す

50

る F I D 信号または前記 (b) もしくは前記 (c) のパルスに対応するエコー信号の実部および虚部を用いて前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分を算出するとともに、前記 (b) および前記 (c) のパルスに対応する複数のエコー信号の強度から、前記 T_2 緩和時定数を算出し、算出した前記 T_2 緩和時定数から、前記試料中の前記特定箇所におけるプロトン性溶媒の量を算出することもできる。さらに具体的には、上記 (b) における 1 回目のパルス対応信号で電流を測定し、その後の (c) における n 回のパルス対応信号群を利用して水分量を測定することができる。

なお、二つの物理量の測定は、同時に行われる構成であってもよいし、交互等の異なるタイミングで行われる構成であってもよい。たとえば、前記第二ステップにおいて、前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分の算出のためのエコー信号の取得と、 T_2 緩和時定数の算出のためのエコー信号の取得とを、交互に行ってもよい。また、前記第二ステップにおいて、前記核磁気共鳴信号の周波数と前記励起用振動磁場の周波数との差分の算出のためのエコー信号の取得と、 T_2 緩和時定数の算出のためのエコー信号の取得とを、同時に行ってもよい。

【 0 0 4 0 】

上記構成においては、小型 R F コイルを用いて、(i) 局所的に励起用振動磁場を印加するとともに、(i i) 励起用振動磁場を印加した箇所から発せられるエコー信号を取得し、得られたエコー信号から T_2 緩和時定数 (横緩和時定数) を求め、これに基づいて水分量を測定する。小型 R F コイルにより測定対象となる部位を限定してパルスエコー法を適用しているため、局所的な水分量を短時間で測定することができる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明において、 90° パルスが第 1 位相にあり、n 個の前記 180° パルスが、前記第 1 位相と 90° ずれた第 2 位相にあるようにすることができる。実際の測定系においては、静磁場および励起用振動磁場の磁場不均一性が発生し、これが T_2 緩和時定数の測定誤差の要因となることがある。上記構成のパルスシーケンスは、 180° パルスとして上記第 1 位相と 90° ずれた第 2 位相にあるものを用いているため、 180° パルスを印加することで、核磁化が回転座標系において反転し、これにより、上記磁場不均一性由来する測定誤差要因が解消される。第 2 位相 180° パルスは、周期的に印加されるので、そのたびに測定誤差要因が解消されるので、正確な T_2 緩和時定数を確実に得ることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明において、複数の前記小型 R F コイルを設け、前記第二測定モードにおいて、試料の複数箇所に対し、励起用振動磁場を印加するとともに前記励起用振動磁場に対応するエコー信号を取得し、前記試料の複数箇所に対し T_2 緩和時定数を算出し、前記 T_2 緩和時定数に基づいて、前記試料の前記複数箇所における水分量を求める構成としてもよい。さらに、上記複数箇所における水分量を求めた後、前記試料の前記複数箇所における水分量に基づいて前記試料の水分量分布を提示する構成としてもよい。

【 0 0 4 3 】

さらに、本発明の測定装置において、試料に対して勾配磁場を印加する勾配磁場印加部と、前記小型 R F コイルで取得された核磁気共鳴信号に基づいて、前記試料中のプロトン性溶媒の易動性を算出する易動性算出部と、前記試料の電流を測定する第一測定モードと前記試料中のプロトン性溶媒の易動性を測定する第三測定モードとを切り替える切替部と、をさらに備え、前記第三測定モードにおいて、前記小型 R F コイルが、前記試料に前記励起用振動磁場を印加するとともに、前記励起用振動磁場および前記勾配磁場に対応する核磁気共鳴信号を取得し、前記易動性算出部が、異なる勾配磁場に対応して得られた前記核磁気共鳴信号の情報に基づいて、前記試料の前記特定箇所の前記易動性を算出してよい。

【 0 0 4 4 】

また、本発明の測定方法において、前記試料の特定箇所に対して励起用振動磁場および勾配磁場を印加するとともに、前記特定箇所が発生した核磁気共鳴信号を取得する第三ス

10

20

30

40

50

テップと、前記第一ステップで得られた核磁気共鳴信号の情報と、前記第三ステップで得られた核磁気共鳴信号の情報とに基づいて、前記試料の前記特定箇所の易動性を算出する第四ステップと、をさらに含み、前記第一ステップおよび前記第三ステップにおいて、前記小型RFコイルを用いて前記試料の特定箇所に局所的な磁場を印加するとともに、前記特定箇所から核磁気共鳴信号を取得し、前記第一ステップにおいて、前記試料に対する勾配磁場の印加を所定のパルスシーケンスにしたがって実行し、前記第三ステップにおいて、前記第一ステップと異なる大きさの前記勾配磁場の印加を所定のパルスシーケンスにしたがって実行することもできる。

【0045】

このようにすれば、第一および第三測定モードの切り替えにより、電流の測定に加えて試料中の特定箇所におけるプロトン性溶媒の易動性についても測定することが可能となる。

10

【0046】

また、上記構成においては、小型RFコイルを用いて、(i)局所的に励起用振動磁場および勾配磁場を印加するとともに、(ii)励起用振動磁場および勾配用磁場を印加した箇所から発せられる核磁気共鳴信号を取得し、異なる勾配磁場に対応して得られたNMR信号から試料の特定箇所における易動性を測定する。小型RFコイルにより測定対象となる部位を限定してスピンエコー法および勾配磁場NMR法を適用しているため、試料の所定の領域におけるプロトン性溶媒の局所的な易動性を短時間で測定することができる。

【0047】

なお、本発明により測定される「易動性」とは、試料中におけるプロトン性溶媒の移動のしやすさを表す物性値をいう。こうした物性値としては、自己拡散係数、および移動度(移動速度)等のパラメータが挙げられる。本発明によれば、これらのいずれかのパラメータが得られる。

20

【0048】

また、本発明において、「異なる勾配磁場」とは、一方の勾配磁場がゼロ、つまり勾配磁場を印加せずに行った測定である場合も含む。たとえば、前記第一ステップを勾配磁場を印加せずに行ってもよい。

【0049】

また、本発明において、勾配磁場印加部は、種々の態様を採り得る。たとえば、小型RFコイルから離間して配置された勾配磁場印加コイルとすることができ、小型RFコイルと同一平面内に設けられた平面型コイルとしてもよい。また、小型RFコイルを挟んで配置された一対の勾配磁場印加コイルとしてもよい。あるいは、これらの構成を任意に組み合わせたものとしてもよい。

30

【0050】

たとえば、本発明において、前記一対の勾配磁場印加コイルの平面形状が略半月状であって、半月の弦同士を前記小型RFコイル側に向けて対向配置された構成としてもよい。こうすることにより、省スペース化を図りつつ、高精度の局所的測定が可能となる。なお、本明細書において、略半月状とは、一対の平面コイルが弦状の直線領域を有し、これらに対向配置することにより、直線領域に垂直な方向に傾斜する勾配磁場を試料に印加することが可能な構成であることをいい、このような勾配磁場の印加が可能であれば、コイルの月型の平面形状が半月より大きくても小さくてもよい。

40

【0051】

本発明において、試料は固体またはゲルからなるマトリクスを含んでいてもよい。このとき、溶媒量算出部および易動性算出部は、それぞれ、マトリクス中に含まれるプロトン性溶媒の量および易動性を算出する構成とすることができる。このような試料として、水分を含有する膜、たとえば、燃料電池等に用いられる固体電解質膜等が挙げられる。

【0052】

また、本発明において、電流に加えて試料中の特定箇所におけるプロトン性溶媒の量もしくは易動性が測定可能な構成とすることにより、試料の特定箇所で生じている現象を多

50

角的に把握することが可能となる。特に、燃料電池の固体電解質膜の測定に適用した場合、発電状態における電流とプロトン性溶媒の存在状態を的確に把握することができる。

【0053】

また、本明細書において、プロトン性溶媒とは、自分自身で解離してプロトンを生じる溶媒をいう。プロトン性溶媒としては、たとえば、水；メタノールおよびエタノール等のアルコール；酢酸等のカルボン酸；フェノール；および液体アンモニアが挙げられる。このうち、水やアルコールは本発明における易動性または溶媒量をさらに安定的に測定可能な溶媒である。

10

【0054】

なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本発明の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本発明の態様として有効である。

【0055】

以上説明したように、本発明によれば、試料の特定箇所の電流を局所的に測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】実施形態における電流の測定手順を示すフローチャートである。

【図2】CPMG法の補償機能を説明する図である。

20

【図3】実施形態における水分量の測定手順を示すフローチャートである。

【図4】スピニング法によりNMR信号を取得する原理を説明するための図である。

【図5】自己拡散係数計測のパルスシーケンスの例を示す図である。

【図6】実施形態における自己拡散係数の測定手順を示すフローチャートである。

【図7】実施形態における測定装置の概略構成を示す図である。

【図8】実施形態における測定装置の励起用振動磁場の印加およびNMR信号の検出を行うLC回路の一例を示す図である。

【図9】実施形態における測定装置のスイッチ部の構成を示す図である。

【図10】NMR信号の位相差のずれを説明する図である。

【図11】実施形態における測定装置の複数の小型RFコイルの配置例を示す斜視図である。

30

【図12】実施形態における測定装置の出力部の構成を示す図である。

【図13】実施形態における測定装置の概略構成を示す図である。

【図14】実施形態における測定装置の制御部の構成を示す図である。

【図15】実施形態における測定手順を示すフローチャートである。

【図16】実施形態における測定装置の概略構成を示す図である。

【図17】実施形態における測定装置のGコイルの構成を示す図である。

【図18】実施形態における測定手順を示すフローチャートである。

【図19】実施形態における測定装置の概略構成を示す図である。

【図20】実施例における電流の測定方法を説明する図である。

40

【図21】実施例で用いた試料を示す図である。

【図22】実施例におけるエコー信号を示す図である。

【図23】実施例における位相差の時間変化を示す図である。

【図24】実施例におけるエコー信号を示す図である。

【図25】実施例における位相差の時間変化を示す図である。

【図26】実施例におけるエコー信号を示す図である。

【図27】実施例における位相差の時間変化を示す図である。

【図28】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。

【図29】実施例におけるエコー信号を示す図である。

【図30】実施例における位相差の時間変化を示す図である。

50

- 【図 3 1】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。
- 【図 3 2】実施例における電流の測定方法を説明する図である。
- 【図 3 3】実施例における電流の測定装置の構成の一部を示す図である。
- 【図 3 4】実施例における電流の測定方法を説明する図である。
- 【図 3 5】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。
- 【図 3 6】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。
- 【図 3 7】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。
- 【図 3 8】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。
- 【図 3 9】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。
- 【図 4 0】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。 10
- 【図 4 1】実施形態における測定装置の構成を示す図である。
- 【図 4 2】実施例における F I D 信号の時間変化を示す図である。
- 【図 4 3】実施例における位相差の時間変化を示す図である。
- 【図 4 4】実施例における位相差の時間変化を説明する図である。
- 【図 4 5】実施例における F I D 信号の時間変化を示す図である。
- 【図 4 6】実施例における位相差の時間変化を示す図である。
- 【図 4 7】実施例における位相差の時間変化を示す図である。
- 【図 4 8】実施例における F I D 信号の時間変化を示す図である。
- 【図 4 9】実施例における位相差の時間変化を示す図である。
- 【図 5 0】実施例における位相差の時間変化を示す図である。 20
- 【図 5 1】実施例における F I D 信号の時間変化を示す図である。
- 【図 5 2】実施例における位相差の時間変化を示す図である。
- 【図 5 3】実施例における位相差の時間変化を示す図である。
- 【図 5 4】実施例における電流と周波数シフトとの関係を示す図である。
- 【図 5 5】実施例における解析に用いた静磁場 H_0 および磁場 H_1 の方向を示す図である。
- 【図 5 6】実施例における磁場解析における銅板、R F 検出コイルと水試料の位置を示す斜視図である。
- 【図 5 7】実施例における磁場解析に用いた座標系を示す図である。
- 【図 5 8】実施例における解析結果を示す図である。
- 【図 5 9】実施例における周波数シフト量 と電流 I との関係を示す図である。 30
- 【図 6 0】実施例で用いた小型表面コイルの構成を示す図である。
- 【図 6 1】実施例における電流 I と周波数シフト量 との関係を示す図である。
- 【図 6 2】実施例における M E A の概略構成を示す断面図である。
- 【図 6 3】実施例における集電極および P E M を流れる電流を示す図である。
- 【図 6 4】実施例における周波数シフト量 の解析結果を示す図である。
- 【図 6 5】実施例で用いた小型表面コイルの構成を示す図である。
- 【図 6 6】実施例においてカーボンメッシュ上に置かれたコイルを示す図である。
- 【図 6 7】実施例における周波数シフト量 の測定結果を示す図である。
- 【図 6 8】本実施例における解析に用いた M E A の概略構成を示す断面図である。
- 【図 6 9】実施例における周波数シフト量の解析結果を示す図である。 40
- 【図 7 0】実施例における M E A の概略構成を示す断面図である。
- 【図 7 1】実施例における計測と解析により得られた周波数シフトを示す図である。
- 【図 7 2】実施例における M E A と小型コイルの配置を示す断面図である。
- 【図 7 3】実施例における P G S E と C P M G の計測タイミングを示す図である。
- 【図 7 4】実施例の P G S E 計測において、M E A を流れた電流の時間変化を示す図である。
- 【図 7 5】実施例の P G S E 計測において、M E A に印加された電圧の時間変化を示す図である。
- 【図 7 6】実施例の P G S E 計測における周波数シフト量の測定結果と、周波数シフト量の解析結果を示す図である。 50

【図 77】実施例の P G S E 計測における周波数シフト量の時間変化を示す図である。

【図 78】実施例の C P M G 計測におけるアノード側コイルで計測されたエコー信号強度の時間変化を示す図である。

【図 79】実施例の C P M G 計測におけるカソード側コイルで計測されたエコー信号強度の時間変化を示す図である。

【図 80】実施例における P E M 内の含水量と信号強度との関係を示す図である。

【図 81】実施例における M E A の水電解運転時に P E M 内で生じている現象を説明する図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0057】

10

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。なお、すべての図面において、共通の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。

【0058】

(測定原理)

はじめに、後述する実施形態における電流の測定方法の測定原理について、例を挙げて説明する。なお、電流の測定モードを、以下、第一測定モードとも呼ぶ。

【0059】

(A) 電流の測定

図 1 は、電流の測定手順の概要を示すフローチャートである。図 1 においては、以下のステップを順次行い、核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて試料の特定箇所の電流を局所的に測定する。NMR 法においては、磁場中に置かれた原子核のスピン共鳴現象により核磁化の運動を NMR 信号として検出することができる。小型表面コイル (小型 RF コイル) を用いて NMR 信号を計測すれば、コイル周辺部の局所 NMR 計測が可能となる。

20

ステップ 301: 試料を磁石が配置された空間に置き、試料に静磁場を印加する、

ステップ 303: 静磁場に置かれた試料の特定箇所に対し、試料より小さい小型 RF コイルを用いて、励起用振動磁場を印加するとともに、特定箇所で発生した核磁気共鳴 (NMR) 信号を取得する、

ステップ 305: ステップ 303 で取得した核磁気共鳴信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分を算出する、

ステップ 307: ステップ 305 で得られた差分から、試料の特定箇所の電流を求める、および

30

ステップ 309: その後、結果を出力する。

以下、ステップ 303 ~ 307 をそれぞれ詳細に説明する。

【0060】

(i) ステップ 303 (励起用高周波パルスの印加および NMR 信号の取得)

本ステップでは、励起用振動磁場として、試料内の計測対象核に照射する高周波パルスを印加する。また、励起用振動磁場による核磁気共鳴現象によって試料内の計測対象核から放出される NMR 信号を取得する。

【0061】

NMR 信号は、具体的には、励起用高周波パルスに対応するエコー信号である。エコー信号は、ステップ 305 における周波数の差分を確実に求めることができるように、位相が収束していることが好ましい。また、高周波パルスを、エコー信号の位相がそろったようなパルスシーケンスで印加することが好ましい。

40

このようなパルスシーケンスの具体例については、図 4 を参照して後述する。

【0062】

また、NMR 信号は、位相敏感検波方式により、実部と虚部とを分離して検波される。これにより、ステップ 305 における周波数の差分の算出が簡便に行われる。

【0063】

(ii) ステップ 305 (周波数変化の算出)

本ステップでは、ステップ 303 で取得した NMR 信号の周波数と励起用振動磁場の周

50

波数との差分（周波数シフト）を求める。

【0064】

具体的には、位相敏感検波方式により取得されたエコー信号の実部と虚部の \arctan を算出することにより位相差 を求める。そして、周波数シフト を、単位時間あたりの位相差 として換算する。

【0065】

(iii) ステップ307（電流の算出）

本ステップでは、ステップ305で取得した周波数の差分 から、電流を算出する。以下、電流の算出原理を説明する。

【0066】

計測対象に電流が流れれば、ピオ・サバルの法則から電流 j に正比例した磁場 H_j が発生する。そして、その磁場強度は電流が流れた位置と計測位置との距離 r^n (n はべき数) に反比例する。

【0067】

一方、核磁気共鳴現象では、核磁化の共鳴周波数 が磁場強度 H に正比例する。小型検出コイルで磁気共鳴信号を取得している場合には、小型検出コイルが計測している領域の磁場強度 H を核磁気共鳴周波数 として間接的に計測していることになる。

【0068】

磁石が作る空間的にも時間的にも安定した磁場ベクトル H_0 の中で、電流 j を流して磁場ベクトル H_j を作れば、ある位置での磁場強度 H_j は、両者の合成ベクトル ($H_0 + H_j$) で表される。磁場ベクトル H_0 は一定であるから、核磁化の共鳴周波数 が だけ増減した場合には、ある位置での磁場強度 H_j は電流 j と距離 r^n に関係することになる。

【0069】

よって、たとえば試料の特定箇所に流れる電流 j と周波数の差分 との関係を実験的な方法等で予め取得しておくことにより、ステップ305で得られた周波数の差分 から試料に流れた電流 j を求めることができる。

【0070】

さらに、複数の小型コイルを試料に配置して、試料中の複数の位置について核磁化の共鳴周波数の増減 を計測すれば、電流 j とそれが流れた位置 r を逆問題解析によって求めることができる。

【0071】

この際、NMRの検波方式では、ppmオーダの周波数分解能を持ち、これにより高分解能、高感度で磁場強度の変化を捉えることができる。たとえば、励起用振動磁場の周波数が43MHzである場合、10Hz程度の分解能は十分に得られる。

【0072】

以下、上記(i)ステップ303で印加する励起用高周波パルス具体例を示す。

実際の測定においては、試料や装置特性に起因する磁場の不均一が生じ、周波数の差分が正確に得られないことがある。そこで、以下の実施形態においては、スピンエコー法を用い、励起用高周波パルスを、たとえば以下の(a)および(b)を含む複数のパルスからなるパルスシーケンスとする。

(a) 90°パルス、および、

(b) (a)のパルスの時間 経過後に印加される180°パルス

【0073】

上記(a)および(b)のパルスシーケンスに従う励起用振動磁場を印加することにより、エコー信号の位相が収束し、こうした磁場の不均一に起因する測定誤差が効果的に低減される。また、対応するエコー信号の位相のばらつきを抑制することができるため、電流をさらに正確に求めることができる。以下、この理由について図4を参照して説明する。

【0074】

図4において、共鳴励起された磁化ベクトル M_y は時間と共に緩和してゆく。この際に

10

20

30

40

50

実際に観測される磁気共鳴信号の時間変化は、スピン - 格子緩和時定数 T_1 、スピン - スピン緩和時定数 T_2 のみでは表すことができない別の時定数の T_2^* により緩和していく。この様子が図 4 の最下段に信号強度の時間変化として 90° 励起パルスの直後から示されている。一般的に、この波線で示された実際に計測される磁気共鳴信号強度は急速に減衰し、その時定数 T_2^* は T_2 よりも短い。 T_2 緩和による減衰曲線よりも実際に観測される減衰信号が速く減衰してしまう原因は、静磁場マグネットの作る外部静磁場の不均一性、試料の磁氣的性質や形状による試料内磁場の不均一性などにより試料の全体に渡って均一な磁場が確保されていないことによる。このような実際に計測される磁気共鳴信号の時間変化を自由誘導減衰、英語表記では「Free Induction decay」、略した英語表記では「FID」と呼ぶ。

10

【0075】

この試料や装置特性としての磁場の不均一性による位相のずれを補正する方法として「スピンエコー」がある。これは、 90° 励起パルスの 時間後に、その 2 倍の励起パルス強度を持つ 180° 励起パルスを印加して、磁化ベクトル M の位相が $x-y$ 平面上で乱れていく途中でその位相の乱れを反転させ、2 時間後には位相を収束させて T_2 減衰曲線上にのるエコー信号を得るという手法である。

【0076】

なお、静磁場に沿った方向を便宜上 Z 方向としたとき、上記 (b) で印加する 180° 励起パルスとしては、 X 方向でも Y 方向でもどちらの 180° 励起パルスでも使用できる。

20

なお、上記 (b) の時間 2 経過後にさらに 180° パルスを印加し、これに対応するエコー信号を用いて電流計測を行ってもよい。ただし、複数回目のエコー信号を用いて電流計測を行う際には、できるだけ強いエコー信号を観測できるように、 Y 軸方向の 180° 励起パルスを複数回照射することが有効である。その理由は、後述する図 2 (a) ~ 図 2 (d) の磁化ベクトルの動きに示されている。

【0077】

これらの方法を採用することによって、磁化ベクトルの位相を収束させ、できるだけ強いエコー信号を取得することができる。このようなエコー信号であれば、NMR 信号をより高い精度で実部、虚部を検波し、基準周波数からの位相の変化量を確実に求めることができる。

30

【0078】

以上、電流の測定原理を説明した。

つづいて、NMR 法を用いた試料中のプロトン性溶媒量およびプロトン性溶媒量の移動のしやすさ (易動性) の分布の測定原理について、プロトン性溶媒が水である場合を例に挙げて説明する。これらは、第四および第五の実施形態において後述するように、電流の測定装置を用いて測定することができる。なお、以下の説明において、前述した電流測定と共通のステップについては、詳細な説明を適宜省略する。

【0079】

まず、水分量の測定方法を説明する。なお、水分量の測定モードを、以下、第二測定モードとも呼ぶ。

40

(B) 水分量の測定

以下の実施形態では、後述する CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 法により、 T_2 (横) 緩和時定数を算出し、その後、「 T_2 と水分量」の換算表を用いて試料の局所的な水分量を算出し、水分量の分布を把握する。

【0080】

図 3 は、水分量測定の概要を示すフローチャートである。

図 3 に示した水分量測定においても、上述した電流測定と同様に、まず、試料を磁石が配置された空間に置き、試料に静磁場を印加する (S102)。この状態で、試料に対して小型 RF コイルを介して励起用振動磁場 (高周波パルス) を印加し、これに対応する NMR 信号 (エコー信号) を取得する (S104)。

50

【 0 0 8 1 】

次いで、このエコー信号から T_2 緩和時定数を算定する (S 1 0 6)。そして、得られた T_2 緩和時定数から、試料中の局所的含水量を測定する (S 1 0 8)。具体的には、試料中の含水量と T_2 緩和時定数との相関関係を示すデータを取得し、このデータと上記 T_2 緩和時定数とから、試料中の特定箇所における局所的な含水量を求める。その後、結果を出力する (S 1 1 0)。以上の手順 (ステップ 1 0 4 ~ ステップ 1 1 0) を、各小型 R F コイルを介して行なうことで、含水量の分布を把握することができる。

【 0 0 8 2 】

以下、ステップ 1 0 4 ~ ステップ 1 0 8 を具体的に説明する。

(i) ステップ 1 0 4 (励起用高周波パルスの印加および N M R 信号の取得)

ステップ 1 0 4 における励起用高周波パルスは、複数のパルスからなるパルスシーケンスとし、これに対応するエコー信号群を取得するようにすることが好ましい。こうすることにより、 T_2 緩和時定数を正確に求めることができる。

【 0 0 8 3 】

パルスシーケンスは、以下の (a)、(b) および (c) を含むものとするのが好ましい。

(a) 90° パルス、および、

(b) (a) のパルスの時間 t_1 経過後に印加される 180° パルス、および

(c) (b) のパルスの時間 $2t_1$ 経過後からはじまり、時間 $2t_1$ の間隔で印加される n 個の 180° パルス (n は自然数である。)

上記 (a) および (b) は、(A) 電流の測定と共通である。

【 0 0 8 4 】

上記 (a) ~ (c) のパルスシーケンスに従う励起用振動磁場を印加することにより、エコー信号の位相が収束し、こうした磁場の不均一に起因する測定誤差が効果的に低減される。また、対応するエコー信号の位相のばらつきを抑制することができるため、含水量をさらに正確に求めることができる。以下、この理由について図 2 (a) ~ 図 2 (d) を参照して説明する。

【 0 0 8 5 】

静磁場中に置かれた水素原子核は、静磁場に沿った方向 (便宜上、Z 方向とする) に正味の磁化ベクトルを持ち、特定の周波数 (これを共鳴周波数と呼ぶ) の R F 波を Z 軸に垂直な X 軸方向で外部から照射することで磁化ベクトルは Y 軸の正方向に傾斜し、核磁気共鳴信号 (N M R 信号と呼ぶ) を観測することができる。この際、最大強度の N M R 信号を取得するために照射された X 軸方向の励起パルスを 90° パルスと呼ぶ。そして、磁化ベクトルを 90° パルスによって Y 軸の正方向に傾斜させた後、時間後に「 Y 軸方向」に外部から 180° 励起パルスを照射して、磁化ベクトルを「 Y 軸を対称軸として」反転させる。この結果、 $2t_1$ 時間後には磁化ベクトルが Y 軸の「正の方向」上で収束し、大きな振幅を持つ N M R 信号が観測される。

【 0 0 8 6 】

このように磁化ベクトルを「 Y 軸を対称軸として」反転させるため、以下の補償機能が発現する。図 2 (a) ~ 図 2 (d) は、スピンエコー法の補償機能を説明する図である。なお、図で示される座標は、回転座標系である。

【 0 0 8 7 】

試料の中に、静磁場の不均一性が無視できるような小さな領域の核磁化として、P と Q を考える。P における磁場が Q における磁場より強いものとする。このとき、図 2 (a) に示すように、 90° パルスを x' 軸方向へ印加すると、P、Q の核磁化は、回転座標系で同じ場所 (y' 軸) から歳差運動を始め、時間の経過とともに、P の位相が Q の位相より進んだものとなる (図 2 (b))。

【 0 0 8 8 】

そこで、 90° パルスから時間 t_1 経過した時点で y' 軸方向に 180° パルスを印加すると、P、Q の核磁化は y' 軸の周りに 180° 回転し、パルスを印加する前と y' 軸に関

10

20

30

40

50

して対称な配置になる(図2(c))。

【0089】

この配置では、より進んだ位相をもっていた核磁化Pが、逆にQより遅れた位相をもつため、これからさらに時間経過した時刻では、どちらの核磁化も同時にy'軸に達することになる(図2(d))。

【0090】

このような関係は、試料の中のあらゆる領域の核磁化について成り立つため、すべての核磁化は、この時刻にy'軸に集まり、その結果、大きなNMR信号が得られる。

【0091】

以上のように、はじめにx'軸方向へ90°パルスを印加し、次いでy'軸方向に180°パルスを印加することにより、図2(c)で示したように、P、Qの核磁化はx'y'平面内で反転する。この核磁化の反転により、補償機能が良好に発現する。たとえば、(a)磁場の不均一性、(b)RFコイルが照射する励起パルス強度の不均一性等の原因により、P、Qの位置がx'y'平面上方または下方の位置にずれた場合でも、x'y'平面内で核磁化が反転することにより、位相のずれが補償される。

【0092】

以上より、2時間後には磁化ベクトルがY軸の「正の方向」上で収束し、大きな振幅を持つエコー信号が観測される。さらに、上記(c)では、3時間後に磁化ベクトルに「Y軸方向」に外部から180°励起パルスを照射して、再度、Y軸の「正の方向」上で収束させて、4時間後に大きな振幅を持つエコー信号を観測する。さらに、同様の2時間隔で、180°パルスを照射し続ける。この間、2、4、6、・・・の偶数番目のエコー信号のピーク強度を抽出し、ステップ106において指数関数でフィッティングすることで、CPMG法によるT₂(横)緩和時定数を算出することができる。

【0093】

(ii)ステップ106(T₂緩和時定数の算出)

T₂緩和時定数は、図4を参照して前述したスピンエコー法を利用することにより的確に測定することができる。スピンエコーを使用した際のエコー信号の強度S_{SE}は、TR>>TEの場合には、以下の式(A)で表される。

【0094】

【数1】

$$S_{SE} = A \cdot \rho(x, y, z) \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{TR}{T_1}\right) \right\} \cdot \exp\left(-\frac{TE}{T_2}\right) \quad \text{式(A)}$$

【0095】

上記式(A)において、ρは位置(x, y, z)の関数としての対象核種の密度分布、TRは90°励起パルスの繰り返し時間(100msから10s程度)、TEはエコー時間(2、1msから100ms程度)、AはRFコイル検出感度やアンプ等の装置特性を表す定数である。

【0096】

ステップ106では、前述のように、ステップ104で取得されたT₂減衰曲線上にのる複数のエコー信号群(2、4、6、・・・)を指数関数でフィッティングすることで、上記式(A)よりT₂緩和時定数を求めることができる。

【0097】

(iii)ステップ108(水分量の算出)

図3に戻り、ステップ108では、T₂緩和時定数から水分量を算出する。試料中の水分量とT₂緩和時定数とは、正の相関を持ち、水分量の増加につれてT₂緩和時定数が増大する。この相関関係は、試料の種類や形態等により異なるので、あらかじめ、水分濃度がわかっている測定対象試料と同種の試料について検量線を作成しておくことが望ましい。すなわち、水分量が既知の複数の標準試料に対して水分量とT₂緩和時定数との関係を測

10

20

30

40

50

定し、この関係を表す検量線をあらかじめ求めておくことが望ましい。このようにして作成した検量線を参照することで、 T_2 緩和時定数測定値から試料中の水分量を算出することができる。

【0098】

次に、易動性の算出について説明する。なお、易動性の測定モードを、以下、第三測定モードとも呼ぶ。

(C) 易動性の算出

以下の実施形態では、勾配磁場を印加して P G S E (Pulsed-Gradient Spin-Echo) 法による水分子の自己拡散係数を計測することにより、試料の局所的な水分子の易動性を算出し、水分子の易動性の分布を把握する。

10

【0099】

液体分子内の特定の核スピンを磁気共鳴により励起させた後、数 10 m s の間隔において、一对の勾配磁場パルス (パルス状の勾配磁場) を印加すると、その間に個々の原子核がブラウン運動や、拡散により、移動して、核スピンの位相が収束しなくなるため、NMR 信号の強度が低下する。段階的に変化させた勾配磁場パルスと NMR 信号の強度の低下とを関連させることで、特定分子種の自己拡散係数を測定することができる。これが P G S E 法による自己拡散係数の測定原理である。

【0100】

図 5 は、自己拡散係数を計測するために用いる P G S E シーケンスの例を示す図である。図 5 におけるシーケンスでは、図 4 を参照して前述したスピネコーシーケンスに、180°励起パルスを対称軸として、印加時間と強度が等しい一对の勾配磁場パルス G_z を z 方向に加えて、NMR 信号として、たとえばスピネコー信号を取得する。

20

【0101】

得られる NMR 信号のピーク強度 S は、印加するパルス勾配磁場強度 G_z [g a u s s / m]、印加時間 d 、パルス間隔 τ に依存し、以下のような関係式で z 方向の自己拡散係数 D_z [m^2 / s] と関係付けられる。

$$\ln(S/S_0) = -2D_z \tau^2 d G_z^2 \quad (I I)$$

【0102】

上記式 (I I) において、 S_0 は、 $G_z = 0$ とした時の通常の NMR 信号強度を示す。また、 d 、 τ および G_z は、それぞれ、勾配磁場パルスのパルス幅、一对の勾配磁場パルスの時間間隔、および勾配磁場パルスの磁場勾配 (z 方向) を示す。また、 γ は、磁気回転比を示し、核に固有の値である。たとえば、水素原子核 1 H の場合、磁気回転比 42.577×10^2 [$1 / g a u s s \cdot s$] である。

30

【0103】

なお、図 5 には、 $d = 1.5$ m s、 $\tau = 34.5$ m s の場合のシーケンスが例示されている。たとえばこのようなパルスシーケンスで試料に磁場を印加することにより、NMR 信号のピーク強度 S を用いて、自己拡散係数 D_z を安定的に算出することができる。

【0104】

図 6 は、以上のような P G S E 法を用いて試料の特定箇所の易動性を測定するフローチャートであり、以下のステップを含む。

40

はじめに、試料を磁石などによって作られた静磁場中に置き、試料に静磁場を印加する。この状態で、小型 R F コイルを介して、試料に対して所定のパルスシーケンスに従って励起用振動磁場を印加し、小型 R F コイルを介してこれに対応する NMR 信号を取得する (S 2 0 2)。

【0105】

次に、試料中の同じ領域について、励起用振動磁場および勾配磁場を印加し、小型 R F コイルを介してこれに対応する NMR 信号を取得する (S 2 0 4)。

【0106】

なお、図 6 は、ステップ 2 0 2 において勾配磁場は無印加とした場合のフローであるが、ステップ 2 0 2 においてステップ 2 0 4 と異なる大きさの勾配磁場の印加を所定のパル

50

スシーケンスにしたがって実行してもよい。このとき、たとえば、ステップ 202 における勾配磁場の大きさをゼロに近い値とすることが好ましい。

【0107】

つづいて、パルス勾配磁場の勾配を段階的に変えて得られた複数の NMR 信号から自己拡散係数 D を算定する (S206)。なお、ステップ 206 の後、ステップ 206 で算出された自己拡散係数 D に基づいて、試料中の水の他の易動性を示すパラメータを算出してもよい。その後、結果を出力する (S208)。

このような操作 (ステップ 202 ~ ステップ 208) を、各小型 RF コイルを介して行なうことで、自己拡散係数の分布を把握することができる。

【0108】

以下、各ステップの詳細について説明する。

(i) ステップ 202 およびステップ 204 (励起用振動磁場の印加、勾配磁場の印加および NMR 信号の取得)

ステップ 202 およびステップ 204 では、試料に対し励起用振動磁場および勾配磁場を所定のパルスシーケンスにしたがって印加する。励起用振動磁場は、複数のパルスからなるパルスシーケンスであり、勾配磁場は、励起用振動磁場に対応する一対のパルスシーケンスである。

【0109】

勾配磁場については、前述したように、ステップ 202 では勾配磁場をゼロまたはゼロに近い値とし、ステップ 204 では所定の勾配磁場を印加する。

【0110】

また、パルスシーケンスは、以下の (a) ~ (d) からなるものとするのが好ましい。

- (a) 励起用振動磁場の 90° パルス、
- (b) (a) のパルス時間の経過後からはじまり、一定時間 d 印加される、勾配磁場パルス、
- (c) (a) のパルスの時間 経過後に印加される励起用振動磁場の 180° パルス、および、
- (d) (c) のパルス時間の経過後からはじまり、一定時間 d 印加される、勾配磁場パルス。

ただし、ステップ 202 で勾配磁場をゼロとする場合は、上記 (b) のシーケンスを行わない。

【0111】

さらに具体的には、前述した図 5 に示したように、(b) の勾配磁場パルスを印加し終える時間と、(d) の勾配磁場パルスを印加し始める時間とが、(c) の 180° パルス (パルスといっても、 120 マイクロ秒の幅がある。その中心の 60 マイクロ秒を対称軸と考える) から、等しい時間 ($(34.5 \text{ ms} - 1.5 \text{ ms}) / 2 = 16.5 \text{ ms}$) だけ離れた距離となるようにし、さらに、(b) の勾配磁場パルスの印加時間 d と、(d) の勾配磁場パルスの印加時間 d とを共に等しくする ($d = 1.5 \text{ ms}$)。

【0112】

そして、パルスシーケンスに対応する NMR 信号を測定する。NMR 信号のピーク強度 S は、スピンエコー法により測定される。具体的には、図 5 に示したように、2 時間に現れるエコー信号のピーク強度 S を計測する。ピーク強度 S は、2 時間の NMR 信号強度のみではなく、その周辺の時間で計測された NMR 信号強度の平均値としてもよい。この方法により、NMR 信号に含まれるノイズを原因とした測定値のばらつきを低減することができる。

【0113】

このように、勾配磁場を段階的に印加して、磁場勾配を大きくした場合に対応した NMR 信号の低下の程度を検出することにより、試料中のプロトンの自己拡散係数 D が算出される。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

なお、ステップ 2 0 4 では、励起用振動磁場および勾配磁場の印加を所定のパルスシーケンスにしたがって実行するステップ、および、このパルスシーケンスに対応する N M R 信号を取得するステップを、一回または複数回実行する。

【 0 1 1 5 】

(i i) ステップ 2 0 6 (自己拡散係数 D の測定)

ステップ 2 0 6 では、ステップ 2 0 2 およびステップ 2 0 4 で得られた N M R 信号のピーク強度から、試料の特定箇所における水の自己拡散係数 D を求める。プロトンの自己拡散係数 D は、P G S E 法で取得された N M R 信号のピーク強度 S を用いて、前述した式 (I I) で表される。

10

【 0 1 1 6 】

勾配磁場 G を印加しなかった時の N M R 信号のピーク強度 S_0 と勾配磁場 G を印加した場合の N M R 信号のピーク強度 S とから、上記式 (I I) を用いて、試料中のプロトンの自己拡散係数 D を求めることができる。たとえば、試料中の同じ箇所について勾配磁場 G の大きさを変えて測定を行い、 $\ln (S / S_0)$ と $- 2 D \cdot 2 d G^2$ との関係プロットすることにより、プロットの勾配から自己拡散係数 D を求めることができる。

【 0 1 1 7 】

なお、以上に説明した (B) 水分量の測定と (C) 易動性の測定とは、測定モードを切り替えて計測してもよい。また、各測定モードで算出された水分量および水の易動性に基づいて、水分子の移動量の分布を算出することもできる。

20

【 0 1 1 8 】

以下、上述の測定原理を用いて局所的な電流を測定する方法およびこの方法を実現する装置をさらに具体的に説明する。

【 0 1 1 9 】

(第一の実施形態)

図 7 は、本実施形態に係る測定装置 3 0 0 の概略構成を示す図である。なお、測定装置 3 0 0 の各構成要素は、C P U、メモリ、メモリにロードされた本図の構成要素を実現するプログラム等を中心に、ハードウェアとソフトウェアの任意の組合せによって実現される。そして、その実現方法、装置にはいろいろな変形例があることは、当業者には理解されるところである。

30

【 0 1 2 0 】

測定装置 3 0 0 は、N M R 法を用いて試料 1 1 5 の特定箇所の電流を局所的に測定する装置であって、

試料 1 1 5 を載置する試料載置台 1 1 6、

試料 1 1 5 に対して静磁場を印加する静磁場印加部 (磁石 1 1 3)、

試料 1 1 5 に対して励起用振動磁場を印加するとともに、試料 1 1 5 の特定箇所が発生した N M R 信号を取得する、試料 1 1 5 より小さい小型 R F コイル 1 1 4、および、

小型 R F コイル 1 1 4 で取得された N M R 信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分を算出し、当該差分から、試料 1 1 5 の特定箇所の電流を算出する電流算出部 3 0 3 を備える。

40

【 0 1 2 1 】

また、測定装置 3 0 0 は、他に、R F 発振器 1 0 2、変調器 1 0 4、R F 増幅器 1 0 6、プリアンプ 1 1 2、検波器 3 0 1、A / D 変換器 1 1 8、スイッチ部 1 6 1、パルス制御部 1 0 8、計時部 1 2 8、シーケンステーブル 1 2 7、演算部 1 3 0、データ受付部 1 3 1、記憶部 3 0 5、出力部 1 3 5 等を備える。

また、測定装置 3 0 0 は、図 4 1 を参照して後述する構造を備えていてもよい。

【 0 1 2 2 】

試料 1 1 5 は、測定対象となる試料である。試料 1 1 5 は、膜、塊状物質等の固体、液体、寒天、ゼリー状物質等のゲル等、種々の形態のものとすることができる。膜状物質の場合、局所的な水分量の測定結果が安定的に得られる。特に、固体電解質膜等のように、膜

50

中に水分を保持する性質の膜を試料とした場合、測定結果が一層、安定的に得られる。

【0123】

試料載置台116は、試料115を載置する台であり、所定の形状、材質のものを用いることができる。

また、磁石113は、試料115に対して静磁場を印加する(図1のS301)。この静磁場が印加された状態で励起用振動磁場が試料に印加され、電流の測定がなされる。

【0124】

小型RFコイル114は、試料115の特定箇所に対し、励起用振動磁場を印加するとともに、励起用振動磁場に対応するNMR信号を取得する(図1のS303)。NMR信号は、具体的には、励起用振動磁場が核磁気共鳴を発生させるための高周波パルスである。

10

【0125】

試料内部、試料表面または試料近傍に配置される小型RFコイル114は、単数でも複数でもよい。小型RFコイル114を複数個配置する構成については、第二の実施形態で後述する。

【0126】

小型RFコイル114は、試料全体の大きさの1/2以下とすることが好ましく、1/10以下とすることがより好ましい。このようなサイズとすることにより、試料中のプロトン性溶媒の局所的易動性を短時間で正確に測定することが可能となる。なお、試料の大きさとは、たとえば、試料を載置したときの投影面積とすることができ、小型RFコイル114の専有面積を、上記投影面積の好ましくは1/2以下、より好ましくは、1/10以下とすることで、短時間で正確な測定が可能となる。小型RFコイル114の大きさは、たとえば、直径10mm以下とすることが好ましい。

20

【0127】

小型RFコイル114は、たとえば実施例にて後述する図33(a)に示すようなものを用いることができる。図示したような平面型コイルを用いることで、計測領域を限定し、局所的な測定を行うことができる。このような渦巻き型のコイルの計測領域は、たとえば幅がコイルの直径程度、深さがコイル半径程度である。また、このコイルは、通常のソレノイド型コイルと異なり、平面状であるために、平面状の試料の上に貼り付けるだけで、NMR信号を取得することができる。

30

【0128】

また、小型RFコイル114は、平面型の渦巻き型コイルに限られず、種々の形態のものを用いることができる。たとえば、平面型の8の字コイル(パタフライコイル、Double-D型コイル等と呼ばれることもある。)等も利用可能である。8の字コイルは、二つの渦巻き型コイルを含むものであり、磁石の主磁場方向にコイルの渦巻きの軸が平行である場合でも、または、両者に角度がある場合でも、試料からのNMR信号を検知することができる。また、渦巻き型コイルは巻いたコイルの軸方向に感度を有するのに対し、8の字コイルは巻いたコイルと同じ平面内で感度を有する。

【0129】

図7に戻り、小型RFコイル114により印加される振動磁場(励起用振動磁場)は、RF発振器102、変調器104、RF増幅器106、パルス制御部108、スイッチ部161、および小型RFコイル114の連携により生成される。また、本実施形態において、小型RFコイル114に励起用振動磁場を発生させるRFパルスを生成するRFパルス生成部は、RF発振器102、変調器104、RF増幅器106を含んで構成される。RF発振器102から発振した励起用振動磁場は、パルス制御部108による制御に基づいて変調器104にて変調され、パルス形状となる。生成されたRFパルスはRF増幅器106により増幅された後、小型RFコイル114へ送出される。

40

【0130】

なお、基準の周波数は、電流が流れていない状態でのNMR信号の共鳴周波数に合わせておく。この共鳴周波数は、RF発振器102に記憶されている。

50

【 0 1 3 1 】

また、パルス制御部 1 0 8 は、小型 R F コイル 1 1 4 が試料 1 1 5 に印加する励起用振動磁場が上述のパルスシーケンスに従って実行するように、上記の連携を制御する。

【 0 1 3 2 】

パルス制御部 1 0 8 は、シーケンステーブル 1 2 7 および計時部 1 2 8 に接続されており、シーケンステーブル 1 2 7 から取得したシーケンスデータと計時部 1 2 8 での計測時間とに基づいて、高周波パルスを発生させる。シーケンステーブル 1 2 7 には、電流を測定する際の高周波パルスのシーケンスデータが記憶されている。シーケンステーブル 1 2 7 には、具体的には、高周波パルスの発生時刻とその間隔が設定されたタイミングダイアグラムと、タイミングダイアグラムに基づいて印加する高周波パルスの強度が記憶されて

10

【 0 1 3 3 】

小型 R F コイル 1 1 4 は、この R F パルスを試料載置台 1 1 6 上に載置される試料 1 1 5 の特定箇所に印加する。そして、印加された R F パルスの N M R 信号を小型 R F コイル 1 1 4 が取得する。N M R 信号は、たとえば励起用振動磁場に対応するエコー信号である。エコー信号の周波数は、電流が流れて形成される磁場により、上述した基準の周波数から変化する。このため、周波数の変化量（差分）と電流値との関係を予め取得しておくことにより、測定されたエコー信号の周波数の差分から、試料 1 1 5 を流れる電流が求められる。周波数の差分は、ある時間間隔での位相の変化量を単位時間あたりに換算することにより求められる。

20

【 0 1 3 4 】

小型 R F コイル 1 1 4 が試料 1 1 5 に印加する励起用振動磁場は、たとえば、
(a) 9 0 ° パルス、および、
(b) (a) のパルスの時間 経過後に印加される 1 8 0 ° パルス
からなるパルスシーケンスとする。

【 0 1 3 5 】

なお、小型 R F コイル 1 1 4 を用いる場合、上記 (a) および (b) の励起パルス強度の調整が困難となる場合がある。たとえば、測定対象の領域、つまり小型 R F コイル 1 1 4 で囲まれた領域のうち、中央部と周縁部とで励起のされかたに差異が生じてしまい、全体を均一の励起角度となるように、つまり (a) および (b) における励起磁場の強度比

30

が一定となるように励起することが困難となる場合がある。(a) および (b) における励起角度比がばらつくと、適切なスピンエコー信号の取得ができず、電流の正確な計測が困難となる。

【 0 1 3 6 】

そこで、このような場合には、パルス制御部 1 0 8 が、上記パルスシーケンスに加え、9 0 ° パルス (a) より時間 だけ前の時刻に、1 8 0 ° パルスを印加するステップを加えた別のシーケンスを実行するようにする。そして、これら 2 つのシーケンスに対応する 1 8 0 ° パルス (b) の減衰曲線の挙動を比較することにより、9 0 ° パルス (a) および 1 8 0 ° パルス (b) の励起パルス強度が正確であるか否かを判別できる。この結果、装置の異常等により励起パルス強度がずれた場合でも、測定を行う前の段階で異常を検知でき、測定値をより正確なものとすることができる。また、(a) 9 0 ° パルスが第 1 位相にあり、(b) 1 8 0 ° パルスが、第 1 位相と 9 0 ° ずれた第 2 位相にある構成とすることもできる。

40

【 0 1 3 7 】

次に、N M R 信号の検出について説明する。

N M R 信号検出部は、小型 R F コイル 1 1 4 で取得した N M R 信号を検出し、この N M R 信号を演算部 1 3 0 に送出する。N M R 信号検出部は、プリアンプ 1 1 2、検波器 3 0 1 および A / D 変換器 1 1 8 を含んで構成される。検出された N M R 信号は、プリアンプ 1 1 2 により増幅された後、検波器 3 0 1 へ送出される。

【 0 1 3 8 】

50

検波器 301 は、位相敏感検波法により、NMR 信号の実部および虚部を検波するように構成されている。検波器 301 において取得した NMR 波形が実部と虚部に正確に分離するために、復調の元となる基本波の \sin 波と \cos 波の位相差が正確に 90 度になるように、厳密に調整することが好ましい。二つの基本波が厳密に 90 度の位相差となるように調整することにより、後述する実部と虚部の \tan^{-1} を用いた位相差の算出をさらに正確に行うことができる。なお、復調の元となる基準波は、たとえば図 41 を参照して後述する 90°ハイブリッドによって作られる。

【0139】

検波器 301 は、検波した実部と虚部を A/D 変換器 118 へ送出する。A/D 変換器 118 は NMR 信号を A/D 変換した後、データ受付部 131 に送出する。電流算出部 303 を備える演算部 130 は、データ受付部 131 に送出されたデータを取得する。

10

【0140】

以上、励起用振動磁場の印加および NMR 信号の検出について述べたが、これらは、小型コイルを含む LC 回路により実現することができる。

図 8 は、このような LC 回路の一例を示す図である。図 8 においては、共振回路のコイル部（インダクタンス部）は、直径 1.4 mm の小型 RF コイルとしている。核磁気共鳴（NMR）法においては、磁場中に置かれた原子核のスピンの共鳴現象により核磁化の運動を NMR 信号として検出することで原子数密度とスピン緩和時定数を計測することができる。1 Tesla の磁場中でのスピン共鳴周波数は約 43 MHz であり、その周波数帯を高感度に選択的に検出するために、図 8 に示すような LC 共振回路が用いられる。

20

【0141】

図 7 に戻り、スイッチ部 161 は、小型 RF コイル 114、RF 増幅器 106 およびリアンプ 112 を接続する分岐部に設けられており、

小型 RF コイル 114 と RF 信号生成部（RF 増幅器 106）とが接続された第 1 状態、および、

小型 RF コイル 114 と NMR 信号検出部（検波器 301）とが接続された第 2 状態を切り替える機能を有する。つまり、スイッチ部 161 は、「送受信切り替えスイッチ」の役目を果たす。この役目は、RF power - amp で増幅された励起パルスが小型 RF コイル 114 に伝送する際には、受信系のリアンプ 112 を切り離して大電圧から保護し、励起後に NMR 信号を受信する際には、RF 増幅器 106 から漏れてくる増幅用大型トランジスタが発するノイズを受信系のリアンプ 112 に伝送しないように遮断することである。小型 RF コイル 114 を用いて計測する場合には、微弱な信号を取り扱うため、以下の理由でスイッチ部 161 が必要となる。一方、小型 RF コイル 114 を用いない大型計測システムでは、「クロスダイオード」を用いれば充分に対処ができる。なお、クロスダイオードは、所定値以上の電圧が印加された際にオン状態となり、所定値未満の場合にはオフ状態となるダイオードである。

30

【0142】

小型 RF コイル 114 を用いる場合に特に「送受信切り替えスイッチ」すなわちスイッチ部 161 が必要な理由は以下の通りである。

(i) 本計測システムの小型コイルで検出できる試料体積は、大型コイルに比べて小さくなる。この検出可能な試料体積は、おおよそ、(コイルの内側面積 × コイル半径の深さ) である。体積に比例して減少する微弱な NMR 信号を、低ノイズ、高感度で計測するためには、送信系において、RF 増幅器 106 の増幅用大型トランジスタから漏れてくるノイズを遮断することが必要となる。また、受信系では高感度のリアンプ 112 を使用する必要がある。高感度のリアンプ 112 の使用に当たっては、送信時に小型コイルに送られる大電圧の励起パルスからリアンプ 112 を保護できるように、リアンプ 112 を切断しなければならない。

40

(ii) 試料体積内の核磁化を励起する際に、適切な励起パルスパワーで、具体的には、90 度パルスと 180 度パルスの強度が 1 対 2 の関係、または照射エネルギーが 1 対 4、またはパルス印加時間が 1 対 2 の関係になるように、核磁化を励起する必要がある。励起

50

パルスパワーの調整を適切に行うことができないと、目標としているスピネコー法のパルス系列とならず、その結果、適切なスピネコー信号の取得ができないために、易動度の計測の信頼性が低下する。この現象は、従来のクロスダイオードを用いて、小型コイルの送受信切り替えを行う際には顕著に現れる。大型コイルでは、励起パルス強度が非常に大きく、クロスダイオードでの損失が無視できるほど小さいとみなせるが、小型コイルの場合には、励起パルス強度が大型コイルのそれよりも小さいために、クロスダイオードでの損失が無視できない。このため、適切な励起パルス強度とするためには損失が極力少ない「送受信切り替えスイッチ」が必要となる。

【 0 1 4 3 】

上記分岐部にスイッチ部 1 6 1 を設けることにより、小型 R F コイル 1 1 4 から試料 1 1 5 に印加される励起用振動磁場信号の損失を低減し、この結果、90°パルスおよび180°パルスのパルス角を正確に制御することが可能となる。パルス角の正確な制御は、スピネコー法における補償効果を確実に得る上で重要な技術的課題であり、本実施形態では、かかる課題をスイッチ部 1 6 1 の配設により解決している。

【 0 1 4 4 】

また、局所計測のための R F 検出コイルは微小化し、NMR 受信時の低ノイズ化が、計測の確からしさを確実なものとするためには重要な因子となる。NMR 信号を受信する際に、プリアンプ 1 1 2 に入り込むノイズには、R F 波の送信系が主にあり、励起用パルスを増幅する R F 増幅器 1 0 6 からの「R F 波の漏れ」や「大電力増幅器が発するノイズ」がある。NMR 信号の受信時には、送信側から漏れてくる励起波をスイッチ部 1 6 1 で確実に遮断し、低ノイズで NMR 信号を受信する必要がある。本実施形態では、かかる課題についても、スイッチ部 1 6 1 の配設により解決している。

【 0 1 4 5 】

スイッチ部 1 6 1 は、種々の構成を採用することができる。図 9 はスイッチ部 1 6 1 の構成の一例を示す回路図である。

【 0 1 4 6 】

以上、試料周辺の装置構成について説明した。つづいて、NMR 信号の処理ブロックについて説明する。

図 7 に戻り、検波器 3 0 1 で検波された NMR 信号（エコー信号）の実部および虚部は、データ受付部 1 3 1 により取得されて、演算部 1 3 0 に送出される。演算部 1 3 0 は、電流算出部 3 0 3 を有する。電流算出部 3 0 3 は、検波器 3 0 1 で検波されたエコー信号の実部および虚部を取得し、これらを用いてエコー信号と励起用振動磁場との位相差を算出し、この位相差から、エコー信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分（周波数シフト量）を算出する（図 1 の S 3 0 5 ）。

【 0 1 4 7 】

具体的には、検波された実部と虚部より $\tan^{-1} (Re / Img)$ を算出する。この値は、NMR 信号の位相差 [rad] に相当する。は、図 10 に示すように、時間的に変化しない周波数で進行する基準波（位相 θ_0 ）と、計測した NMR 信号との位相の差である。ここで、基準の周波数は、電流が流れていない状態での NMR 信号の共鳴周波数に予め設定しておく。

【 0 1 4 8 】

電流算出部 3 0 3 は、得られた位相差の単位時間あたりの変化量から、を得る。そして、と電流との関係を参照することにより、測定箇所における試料 1 1 5 の電流の値を算出する（図 1 の S 3 0 7 ）。なお、電流算出部 3 0 3 は、得られた電流値を電流が流れている面積で除して、電流密度を算出してもよい。

【 0 1 4 9 】

ここで、測定装置 3 0 0 は、試料 1 1 5 の種類毎に、電流と周波数の差分との相関関係を示す情報を保有する記憶部 3 0 5 を備えている。記憶部 3 0 5 には、たとえば、実験的に得られた周波数の差分と電流との対応付けのデータが格納されている。これは、さらに具体的には周波数の差分と電流との検量線データである。演算部 1 3 0 中の電流

10

20

30

40

50

算出部 303 は、記憶部 305 から測定対象の試料に対応する検量線データを取得し、これに基づいて周波数の差分 に対応する電流を算出する。

【0150】

電流算出部 303 にて算出された電流は、出力部 135 によりユーザに提示される（図 1 の S309）。提示の形式は様々な態様が可能であり、ディスプレイ上の表示、プリンタ出力、ファイル出力等、特に制限はない。

【0151】

図 41 は、図 7 に示した測定装置 300 における RF 発振器 102、変調器 104、RF 増幅器 106、パルス制御部 108、スイッチ部 161、小型 RF コイル 114、プリアンプ 112、検波器 301 および A/D 変換器 118 の連携についてさらに詳細な構成の例を示す図である。なお、この構成は、後述する図 13 および図 16 に示す測定装置にも適用できる。

10

【0152】

図 41 において、変調器 104 は、ミキサー 177、ミキサー 179 および合成器 181 を含んで構成される。検波器 301 は、ミキサー 183、ミキサー 185 および分配器 187 を含んで構成される。A/D 変換器 118 は、第一 A/D 変換器 189 および第二 A/D 変換器 191 を備える。

【0153】

また、図 41 においては、RF 発振器 102 と変調器 104 との間に、90°ハイブリッド 171 および分配器 173 がさらにこの順に配置され、90°ハイブリッド 171 と検波器 301 との間にさらに分配器 175 が配置されている。

20

【0154】

この構成において、RF 発振器 102 から出力される波形を 90°ハイブリッド 171 によって、同一周波数だが 90°だけ位相が異なる二つの波形とする。この二つの基準波形を元にして、NMR 信号が検波され、Real と Imaginary 成分となる。

【0155】

ここで、90°ハイブリッド 171 から出力されている二つの波形は、具体的には sin 波、cos 波であり、二つの波形が精度良く直交していることが位相を求める上で重要な点である。

【0156】

なお、図 41 において、A/D 変換器 118 での信号の名前が Real および Imaginary と付けられているが、これは便宜上の表現であり、Imaginary と Real と逆になっても構わない。逆になった場合は、arctan で求められる位相が ±90° だけずれるだけであり、時間と共に増減する「位相の変化量」を求める際には問題とはならない。

30

【0157】

また、第四および第五の実施形態で後述する水分量や易動性を求める際に必要となる「NMR 信号の強度」は、取得された Real と Imaginary の成分を基に、 $(\text{Real}^2 + \text{Imaginary}^2)^{-1/2}$ によってその強度に変換すればよい。すなわち、この演算は図 10 の円の半径を求めていることに相当する。

40

【0158】

次に、本実施形態の作用効果を説明する。

本実施形態のように小型表面コイルを用いると、計測領域が小さいために、計測領域内の静磁場均一性が高くなり、エコー信号が非常に長い時間に渡って観測できる。これにより、高い周波数分解能で周波数シフト量を計測することができる。

【0159】

また、スピンエコー法を用いて NMR 信号の位相を収束させることにより、エコー信号の位相を収束させて小型 RF コイル 114 で取得することができる。これにより、エコー信号の実部と虚部の検波およびこれらを用いた位相差 の算出をさらに正確に行うこと

50

ができる。なお、本実施形態および本明細書の他の実施形態における周波数シフト量の測定には、スピンエコー法を用いなくてもよく、周波数シフト量は、単純な F I D (Free Induction Decay) から算出することもできる。スピンエコー法の方が、F I D よりも計測領域が小さく制限されるので、F I D よりも静磁場の均一性をさらに高めることができる。

【 0 1 6 0 】

また、電流の計測の際に、小型 R F コイル 1 1 4 に代えて大きなソレノイドコイルで試料全体を計測することを試みると、静磁場の均一性が悪くなり、F I D は短く、エコーは短く、鋭いピークの形となる。このため、大きなソレノイドコイルで行うのには、磁場の均一性から困難が伴う。これに対し、本実施形態では小型 R F コイル 1 1 4 を用いるため、十分な磁場の均一性が得られる。

10

【 0 1 6 1 】

また、化学シフト法において、大きなソレノイドコイルを用い、勾配磁場を印加して特定の局所のみを励起して、N M R 信号の周波数シフト量を計測することも可能ではある。これに対し、小型表面コイルでは、計測領域がコイルの形状によって制限されているので、局所励起のために勾配磁場を用いる必要はない。このため、装置構成を簡略化できる。

【 0 1 6 2 】

また、非特許文献 2 を参照して前述したホール素子を用いる場合、センサの抵抗値と温度の二つの物理量を測定する必要があるのに対し、本実施形態の方法では、核磁気共鳴信号から得られる周波数を取得すればよいため、一つの物理量の計測で済む点で、簡便な方法である。

20

【 0 1 6 3 】

また、小型表面コイルを用いた N M R 計測では、棒状磁石を用いて静磁場を作ってもよく、センサ部が小さく、装置内に容易に設置できる電流計測プローブとして用いることもできる。また、第四および第五の実施形態で後述するように、高分子膜等の試料内の「含水量」「水分子の易動度」についても、ほぼ同時に、同じ場所で局所計測することができる。

【 0 1 6 4 】

本実施形態および以降の実施形態は、たとえば、燃料電池の固体電解質膜の局所的な電流の測定に適用することができる。

30

なお、以上の実施形態の方法で測定される電流 j が燃料電池が発電している状態で流れる電流であっても、直流電圧を印加して水電解運転している場合の電流であっても、磁場を形成させる原理は同じである。よって、共鳴周波数の増減を計測することで、燃料電池の発電時と水電解運転時の空間的な電流を把握することができる。

【 0 1 6 5 】

固体高分子電解質膜を用いた燃料電池では、ガスの供給状態や触媒の劣化、高分子電解質膜のイオン伝導性によって発電状態が変化する。水素利用率を高くした場合には、ガス供給口近くでは水素濃度が高く、その場所での発電電流が大きい。一方、ガス出口近くでは水素濃度が低く、発電電流も小さくなる。これは「物質輸送損失」が大きくなるためである。

40

【 0 1 6 6 】

また、燃料電池の触媒が劣化すれば、「活性化損失」が大きくなり、発電電流が低下する。Pt 触媒は燃料電池の起動、停止などの過渡変動時によって劣化し、それには空間的な不均一性を生ずる。また、高分子電解質膜の含水量に依存してイオン伝導性は増減し、「オーム損失」が変化して、発電電流が増減する。この損失は含水量の空間的な分布に依存するために、電流も一枚の高分子電解質膜の中であっても空間的な分布を持つことになる。

【 0 1 6 7 】

燃料電池発電では、上記の「物質輸送損失」、「活性化損失」、「オーム損失」が重なって最終的に出力される電流と電圧が決まり、電池の性能となる。燃料電池の出力端子が

50

ら出力される電流は電流計によって容易に計測できるが、その電流値は、平面状の「M E A (Membrane Electrode Assembly) の総和」であり、空間的な分布を持つ電流を平面全体で積分した値である。電池性能を向上させる際に必要な電池内部の情報は、場所ごとに異なってしまう発電状態であり、場所ごとに異なる電流である。さらに、場所ごとに含水量や水分子の移動性や、ガス濃度をも計測できれば、電池内部で生じている現象をより詳細に把握することができる。

【0168】

電流のM E A面内での空間分布が計測できれば、場所ごとの発電状態が分かり、空間的に「物質輸送損失」、「活性化損失」、「オーム損失」がどのような状態にあるのか、具体的には、ガス供給濃度や水素利用率、ガス供給圧力、加湿量、膜の含水量を変えたときにどの場所での発電状態が増減して、その結果としての電池性能が増減したのかを詳細に調べることができる。これによって、電池性能を向上させるための技術的指針を得ることができる。電流のM E A面内での空間分布を計測することは、高性能の燃料電池を開発する上で必要とされている。

10

【0169】

本実施形態によれば、共鳴周波数の増減を計測することで、燃料電池の空間的な電流を把握することができる。

【0170】

なお、測定装置300においては、電流の測定に加えて、C P M G法を用いて T_2 緩和時定数を得ることができ、これにより試料中の水分量を算出できる。

20

また、測定装置300に、勾配磁場コイルをさらに設け、試料に適宜勾配磁場を印加することにより、勾配磁場を印加したP G S E法を用いることで対象分子の易動度を計測することができる。

これらの測定については、後述する第四および第五の実施形態においてそれぞれ説明する。

【0171】

(第二の実施形態)

第一の実施形態に記載の測定装置300は、複数の小型R Fコイル114を有していてもよい。本実施形態では、複数の小型R Fコイル114は、試料115の複数箇所に対し、励起用振動磁場を印加するとともに、核磁気共鳴信号を取得する。また、電流算出部303は、試料115の複数箇所における電流を算出するように構成される。

30

図11は、複数の小型R Fコイル114の配置例を示す斜視図である。

【0172】

装置内に複数の小型R Fコイル114を設けることにより、試料115中の電流分布を測定することが可能となる。この場合、試料115の表面に沿って2次元的に配置すれば、試料表面における2次元の電流分布を求めることができる。また、試料115中に3次元的に配置すれば、試料中における3次元の電流分布を求めることができる。

【0173】

たとえば、演算部130が、電流算出部303における電流の算出結果に基づき、試料115中の電流分布を算出する電流分布算出部(不図示)を備えていてもよい。これにより、試料の複数箇所に対して、励起用振動磁場の印加およびこれに対応するN M R信号の取得を行うことができる。電流分布算出部(不図示)は、試料中の複数箇所における電流に基づき、試料中の電流分布を算出する。出力部135は、この分布を出力する。

40

【0174】

また、本実施形態において、出力部135を図12の構成としてもよい。図12において、出力部135は、電流算出部303で算出した、複数の小型R Fコイル114(図11)の測定領域毎の電流を取得する測定データ取得部135Aと、取得した電流を同一画面の区画された領域に表示する表示部135Bとを有する。

【0175】

表示部135Bでは、図11に示すように、小型R Fコイル114の配置位置に応じて

50

、画面が複数の領域に区画されている。各領域は、各小型RFコイル114の測定領域の電流に応じて、所定の色が表示される。

【0176】

このように、表示部135Bの各領域に各小型RFコイル114の測定領域の電流に応じた色を表示することで、各小型RFコイル114での計測位置と、電流との関係を直感的に把握することができる。これにより、使用者にとって使い勝手のよい測定装置とすることができる。

【0177】

さらに、表示部135Bの複数の領域を、それぞれ、上下二つに分割し、一方(たとえば上半分)に電流を示すとともに、下半分に該当箇所における試料115中の水分量を示してもよい。試料115中の水分量の測定については、第四の実施形態で後述する。

10

【0178】

また、第一の実施形態に記載の測定装置300は、核磁気共鳴法を用いて燃料電池の固体高分子電解質膜の面内の電流の分布を取得する装置であってもよい。このとき、試料115は、燃料電池の固体高分子電解質膜である。また、電流分布取得部(電流分布算出部)が、複数の小型RFコイル114について、小型RFコイル114で取得された核磁気共鳴信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分(周波数シフト量)を算出し、から、固体高分子電解質膜の面内の電流分布を取得する。

【0179】

また、測定装置300が燃料電池用の測定装置である場合、固体高分子電解質膜またはMEA(Membrane Electrode Assembly)の面内の複数の領域について、を取得することにより、燃料電池の動作状態の診断が可能となる。たとえば、各領域において、を測定し、理論的な解析値と比較したときに、特定の測定箇所でのみの測定値が解析値と異なる挙動を示した場合には、当該特定の箇所において、MEAに不具合が生じている可能性がある。また、複数の測定箇所について、を所定の時間間隔で測定したとき、複数の測定箇所全体での測定値と解析値とのずれが大きくなった場合には、MEA全体における出力の低下が生じている可能性がある。

20

なお、MEAの面内の複数の領域におけるの取得方法については、後述する実施例でさらに具体的に示す。

【0180】

(第三の実施形態)

測定装置300(図7)において、複数の小型RFコイル114を設けることにより、以下の手順で周波数シフト量の計測精度をさらに高めることができる。

30

【0181】

ここで、第一の実施形態で前述した電流計測法を用いる場合、たとえば実施例で後述するように、始めに「電流なし(電流を流さない状態)での水分子の核磁気共鳴の周波数(これを基準周波数と呼ぶ)」を決め、その後「電流を流した場合の核磁気共鳴周波数のシフト量」を求めている。

【0182】

この方法では、基準周波数が時間的に変動しない(一定の)場合(たとえば、磁石として超伝導磁石や電磁石などを用いた場合)には基準周波数は計測の一番初めに取得するだけでよく、その後は電流を流した場合の計測のみを行っていればよい。この場合には、電流の時間変動や過渡応答が計測しやすいという利点がある。

40

【0183】

一方、磁石として永久磁石を用いた場合には、磁石の温度が変動することによって磁場強度が時間的に変動してしまう場合がある。磁場強度が変動する場合には、基準周波数が時間的に一定とはいえない。

【0184】

このような変動する磁場(基準周波数)の場合には、「基準周波数が変わらないと見なせる程度に短い時間間隔で、電流なしとありの場合でのNMR信号を計測して、両者の差

50

から、周波数シフト量を求める」という方法が考えられる。たとえば、後述する実施例においては、この方法を選択し、その時間間隔は10秒とした。

【0185】

ところが、たとえば以上の実施形態を燃料電池の計測に用いる場合、燃料電池は発電を始めて電流を流し始めても、直ちに定常状態にはならず、定常状態に達するまでに数秒から数分程度を要することがある。また、負荷が変動したり、ガス供給が変動したり、ガス拡散層での水分凝縮が起きるような「ゆっくり生ずる現象」での電流計測には適用が難しい場合がある。その理由は、上述した「基準周波数が一定と見なせる程度の短い時間間隔での、電流なしとありのNMR計測」ができなくなるからである。

【0186】

そこで、本実施形態においては、下記(i)および(ii)を組み合わせ、電流なしの場合の基準周波数を推算し、それによって周波数シフト量を算出する。

(i) 複数のRFコイルを用いる。一つのコイルは計測したい位置に、もう一つのRFコイルは、「電流が作る磁場の影響が無視できる程度に燃料電池から離れた位置」に置く。

(ii) 「永久磁石内での磁場分布(核磁気共鳴周波数)は空間全体で一様に上下するだけであり、ある一点の場所で核磁気共鳴周波数の変動を計測していれば、他の場所の核磁気共鳴周波数はその変動分だけ上下させれば推測可能である。」という現象を用いる。

【0187】

また、本実施形態では、複数の小型RFコイル114を以下のように配置する。ここでは、燃料電池の発電についての測定の場合を例に示すが、以下の方法は、試料115の種類に特に制限なく適用できる。

(コイル1) 一つ目の小型RFコイル114: 燃料電池から少し離れた場所(電流による磁場の影響が無視できる場所)にRFコイルを置き、コイルがNMR信号を受信できる場所に基準周波数を計測するための試料115を置いて、磁石内での核磁気共鳴周波数を計測する。これは「基準周波数のモニター用RFコイルとサンプル」の役目をする。

(コイル2) 残りの複数の小型RFコイル114: 試料115の計測したい位置に配置する。

【0188】

そして、複数コイルでのNMR信号受信が可能なシステムを用いて測定を行う。

(i) 始めに「電流を流さない状態」でのNMR信号を、すべての小型RFコイル114(コイル1およびコイル2)で受信し、磁場分布(核磁気共鳴周波数分布)を得ておく。

(i-1) 上記コイル1での共鳴周波数を $monitor(t=0)$ とする。tは時刻である。

(i-2) 上記コイル2が置かれた位置xでの核磁気共鳴関数を $(t=0, x)$ とする。

(ii) 燃料電池での発電を始め、「電流を流した状態」でのNMR信号をすべての小型RFコイル114(コイル1およびコイル2)で受信する。その時刻はt1である。

(iii) (i)で取得したNMR信号から、基準周波数の変動量を $\Delta f(t1)$ を求める。

時刻t1での変動量 $\Delta f(t1)$ は、

$$monitor(t1) - monitor(t=0)$$
 である。

(iv) この変動量 $\Delta f(t1)$ を用いて、コイル2のコイル位置での「電流がない場合の基準周波数」を、下記式より推算する。

$$no-current(t1, x) = f(t1, x) + \Delta f(t1)$$
 (v) 「電流がある場合に実際にコイル2で計測されたNMR信号の周波数」を $current(t1, x)$ とする。

電流がある場合の周波数シフト量 $\Delta f(t1, x)$ は、

$$\Delta f(t1, x) = current(t1, x) - no-current(t1, x)$$
 で算出できる。以上により得られた $\Delta f(t1, x)$ を基に、電流分布を解析すればよい。

【0189】

本実施形態により、第一の実施形態に加えて、以下の作用効果が得られる。

10

20

30

40

50

すなわち、コイル1とコイル2についてNMR信号を同時刻に計測することで、基準周波数をより正確に推算することができる。これにより、周波数シフト量 $(t1, x)$ の計測精度を高めることができる。このため、たとえば燃料電池の測定に用いる際に、燃料電池を「短時間で電流なしとあり」とを切り替えて計測する必要がなくなる。これにより、より実際の発電状況での計測ができる。

【0190】

なお、コイル1とコイル2について、同時に計測しなくてもよい。たとえばコイル1およびコイル2を交互に切り替えて、計測してもよい。コイルの置かれた位置に依存した「電流なし」の場合の基準周波数 $no-current(t1, x)$ をある程度の精度で推測できればよい。

10

【0191】

以上、第一～第三の実施形態では、試料の局所的な電流の測定について説明した。

以下の実施形態では、試料の局所的な電流に加えて、試料中のプロトン性溶媒の量または易動性を測定する方法および装置について説明する。なお、以下の実施形態は、第一～第三の実施形態のいずれにも適用可能である。

【0192】

(第四の実施形態)

本実施形態においては、小型検出コイルで取得した局所の磁気共鳴信号を用いて、電流および水分量を測定する。

【0193】

図13は、本実施形態の測定装置の概略構成を示す図である。図13に示した装置の基本構成は、図7に示した測定装置300と同様であるが、演算部130に、溶媒情報算出部309が設けられている点が異なる。また、図7のパルス制御部108に代えて制御部307が設けられている点が異なる。

20

【0194】

溶媒情報算出部309は、試料115中に含まれる溶媒に関する情報を算出し、本実施形態では、水分量算出部132を含む。水分量算出部132は、小型RFコイル114で取得されたNMR信号に基づいて、試料115中のプロトン性溶媒(水)の量を算出する。

【0195】

図14は、図13に示した装置の制御部307の構成を示す図である。

図14において、制御部307は、前述したパルス制御部108に加えて、試料115の電流を測定する第一測定モードと試料115中の水分量を測定する第二測定モードとを切り替える切替部(モード切替制御部169)を含む。モード切替制御部169に接続された操作信号受付部129は、作業者の測定モードの要求を受け付ける。そして、操作信号受付部129が、この要求をモード切替制御部169に送出する。

30

【0196】

第一測定モードにおいては、以上の実施形態で前述した手順で、試料115の電流測定が行われる。つまり、電流算出部303が、小型RFコイル114で取得されたNMR信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分に基づく試料115の特定箇所の電流の算出を実行する。

40

【0197】

また、第二測定モードにおいては、小型RFコイル114が、励起用振動磁場に対応するNMR信号(エコー信号)を取得し、溶媒量算出部132(水分量算出部132)が、小型RFコイル114で取得されたエコー信号に基づく試料115中のプロトン性溶媒(水)の量の算出を実行する。水分量算出部132は、具体的には、エコー信号の強度から、 T_2 緩和時定数を算出し、算出した T_2 緩和時定数から、試料115中の特定箇所におけるプロトン性溶媒の量を算出する。

【0198】

本実施形態では、たとえば、第一および第二測定モードに共通のパルスシーケンスが用

50

いられる。

すなわち、小型RFコイル114は、以下の(a)~(c)を含むパルスシーケンスで、励起用振動磁場を印加する。

(a) 90°パルス、

(b) (a)のパルスの時間 経過後に印加される180°パルス、および

(c) (b)のパルスの時間 2 経過後からはじまり、時間 2 の間隔で印加されるn個の180°パルス(nは自然数である。)

【0199】

そして、第一測定モードにおいては、小型RFコイル114が、上記(b)または(c)のパルスに対応するエコー信号を取得する。このとき、上記(b)のパルスに対応するエコー信号が最も大きい強度となるため、このエコー信号を用いることが好ましい。また、電流算出部303が、エコー信号の実部および虚部を取得して、電流を算出する。

10

【0200】

一方、第二測定モードにおいては、小型RFコイル114が、上記(b)および(c)のパルスに対応する複数のエコー信号を取得する。また、水分量算出部132が、これらの複数のエコー信号の強度から、 T_2 緩和時定数を算出する。

【0201】

図15は、電流および水分量の測定手順の例を示すフローチャートである。この測定方法は、以下のステップを含む。

ステップ301(ステップ102)：試料115に静磁場を印加する、

20

ステップ303(ステップ104)：小型RFコイル114を介して、上記(a)~(c)を含むパルスシーケンスで、励起用振動磁場を印加し、これに対応するエコー信号を取得する、

ステップ305：ステップ303で取得した上記(b)または(c)のパルスに対応するエコー信号の実部および虚部を用いて、エコー信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分を算出する、

ステップ307：ステップ305で得られた差分から、試料の特定箇所の電流を求める、

ステップ106：ステップ303で取得した上記(b)および(c)のパルスに対応する複数のエコー信号の強度から T_2 緩和時定数を算定する、

ステップ108：ステップ106で算出した T_2 緩和時定数から、試料中の局所的な水分量を測定する、

30

ステップ309(ステップ110)：その後、結果を出力する。

【0202】

ステップ303(ステップ104)において、核磁気共鳴信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分の算出のためのエコー信号の取得と、 T_2 緩和時定数の算出のためのエコー信号の取得とを、同時に行ってもよい。たとえば、周波数の差分の算出と T_2 緩和時定数を算定に、いずれも上記(b)のパルスを使うとき、ステップ303(ステップ104)において、上記(b)および(c)のパルスに対応するエコー信号を取得する。そして、ステップ305では、上記(b)のパルスに対応するエコー信号の実部および虚部を用いて周波数の差分を算出する。ステップ307では、上記(b)および(c)のパルスに対応する複数のエコー信号の強度から T_2 緩和時定数を算定する。なお、周波数の差分の算出と T_2 緩和時定数を算定に、いずれも上記(c)のパルスを使うこともできる。

40

【0203】

本実施形態によれば、共通のパルスシーケンスを用いた一連の測定により、一つの装置で膜等の試料115の局所的な電流だけでなく、含水量を合わせて計測できる。このため、発電または水電解運転時の試料115の状態をより一層詳細に把握することができる。

【0204】

なお、本実施形態において、小型RFコイル114は、電流測定(第一測定モード)のパルスと、水分量測定(第二測定モード)のパルスとを交互に複数回繰り返すパルスシーケンスで励起用振動磁場を印加することもできる。つまり、核磁気共鳴信号の周波数と励

50

起用振動磁場の周波数との差分の算出のためのエコー信号の取得と、 T_2 緩和時定数の算出のためのエコー信号の取得とを、交互に行うこともできる。このようにすれば、試料 115 の局所的な電流および含水量の測定をさらに安定的に行うことができる。

【0205】

(第五の実施形態)

本実施形態においては、小型検出コイルで取得した局所の磁気共鳴信号を用いて、電流、水分量ならびに水の易動性を測定する。

【0206】

図16は、本実施形態の測定装置の概略構成を示す図である。図16に示した装置の基本構成は、図13に示した測定装置と同様であるが、演算部130の溶媒情報算出部309が、さらに易動性算出部133を備え、また、演算部130中に移動量算出部134が設けられている点異なる。また、図16に示した装置は、図7および図13に示した装置に加えて、試料115に対して勾配磁場を印加する勾配磁場印加部(一对のGコイル151)および一对のGコイル151にパルス電流を供給する電流駆動用電源159をさらに備える。

10

【0207】

一对のGコイル151は、小型RFコイル114から離間して配置された勾配磁場印加コイルである。一对のGコイル151は、図17に示すように、試料115に勾配磁場を印加できるように配置される。Gコイル151は、一つの小型RFコイル114に対して、2つ配置され、小型RFコイル114を挟んで対向配置されている。

20

【0208】

Gコイル151の形状は、種々のものを採用し得るが、本実施形態では平板状コイルを用いる。Gコイル151は、本実施形態では、図17に示すように半月状である。なお、図17では、一つの試料115に複数の小型RFコイル114を設け、各小型RFコイル114に対して一对のGコイル151を配置する場合が例示されている。Gコイル151は、試料115の表面に対し平行に配置される。

【0209】

また、Gコイル151は、小型RFコイル114よりも上方に配置されている。これにより、小型RFコイル114の中心軸上に、y軸方向に磁場の勾配を持つ勾配磁場を形成することができる。

30

【0210】

小型RFコイル114と一方のGコイル151との間、小型RFコイル114と他方のGコイル151との間には、図示しない遮蔽シールドが設けられている。この遮蔽シールドにより、Gコイル151からのノイズが、小型RFコイル114に影響するのを防止している。遮蔽シールドは、ノイズの通過を防止し、かつ、磁場が通過できるような厚さとなっている。

【0211】

なお、電流、水分量および自己拡散係数を計測する際には、小型RFコイル114のみを試料115に接触させる。

【0212】

図16に戻り、易動性算出部133は、異なる勾配磁場に対応して得られた小型RFコイル114で取得されたNMR信号に基づいて、試料115中のプロトン性溶媒(水)の易動性を算出する。

40

【0213】

また、移動量算出部134は、水分量算出部132にて算出した水分量、易動性算出部133にて算出した自己拡散係数に基づいて、水分子の移動量を算出する。移動量算出部134は、たとえば、水分子の移動量を算出するためのパラメータが記憶されたパラメータ記憶部と、このパラメータ記憶部に記憶された算出式を読み出して、水分子の移動量を算出する移動量計算部とを備える。

【0214】

50

パラメータ記憶部には、各試料 1 1 5 の種類ごとに、自己拡散係数と、水分量とから水分子の移動量を算出するための算出式が記憶されている。この算出式に基づいて、移動量計算部にて、移動量を算出することができる。

【 0 2 1 5 】

また、本実施形態において、制御部 3 0 7 中のモード切替制御部 1 6 9 が、試料 1 1 5 の電流を測定する第一測定モード、試料 1 1 5 中の水分量を測定する第二測定モード、および試料 1 1 5 中の水の易動性を測定する第三測定モードを切り替える。

【 0 2 1 6 】

第三測定モードにおいては、小型 R F コイル 1 1 4 が、試料 1 1 5 に励起用振動磁場を印加するとともに、励起用振動磁場および勾配磁場に対応する核磁気共鳴信号を取得する。また、易動性算出部 1 3 3 が、異なる勾配磁場に対応して得られた核磁気共鳴信号の情報に基づいて、試料 1 1 5 の特定箇所の易動性を算出する。

10

【 0 2 1 7 】

また、第三測定モードにおいては、小型 R F コイル 1 1 4 は、以下の (a) ~ (d) を含むパルスシーケンスで、励起用振動磁場を印加する。

(a) 励起用振動磁場の 9 0 ° パルス、

(b) (a) のパルス時間の経過後からはじまり、一定時間 d 印加される、勾配磁場パルス、

(c) (a) のパルスの時間 経過後に印加される励起用振動磁場の 1 8 0 ° パルス、および、

20

(d) (c) のパルス時間の経過後からはじまり、一定時間 d 印加される、勾配磁場パルス。

【 0 2 1 8 】

なお、上記 (b) で印加される勾配磁場がゼロであってもよい。また、(a) 9 0 ° パルスが第 1 位相にあり、(c) 1 8 0 ° パルスが、第 1 位相と 9 0 ° ずれた第 2 位相にある構成として、スピン - スピンに基づく N M R 信号のピーク強度と試料 1 1 5 中の水の自己拡散係数 D との相関関係を取得することもできる。

【 0 2 1 9 】

図 1 8 は、電流および易動性の測定手順の例を示すフローチャートである。図 1 8 は、上記パルスシーケンスのうち、(b) で印加する勾配磁場をゼロとした例であり、以下のステップを含む。

30

ステップ 3 0 1 (ステップ 1 0 2) : 試料 1 1 5 に静磁場を印加する、

ステップ 3 0 3 (ステップ 2 0 2) : 勾配磁場をゼロとし、上記 (a) ~ (d) を含むパルスシーケンスで、励起用振動磁場を印加し、これに対応するエコー信号を取得する (第一ステップ) 、

ステップ 3 0 5 : ステップ 3 0 3 で取得した (d) のパルスに対応するエコー信号の実部および虚部を用いて、エコー信号の周波数と励起用振動磁場の周波数との差分を算出する、

ステップ 3 0 7 : ステップ 3 0 5 で得られた差分から、試料の特定箇所の電流を求める (第二ステップ) 、

40

ステップ 2 0 4 : 勾配磁場をゼロでない所定の大きさとし、上記 (a) ~ (d) を含むパルスシーケンスで、励起用振動磁場を印加し、これに対応するエコー信号を取得する (第三ステップ) 、

ステップ 2 0 6 : ステップ 2 0 2 およびステップ 2 0 4 で得られた N M R 信号のピーク強度から、上記式 (I I) を用いて、試料 1 1 5 の特定箇所の水の自己拡散係数 D を求める (第四ステップ) 、

ステップ 3 0 9 (ステップ 2 0 8) : その後、結果を出力する。

【 0 2 2 0 】

この手順においては、ステップ 2 0 2 の勾配磁場をゼロとすることにより、一連の測定で電流と自己拡散係数 D を求めることができる。

50

【0221】

なお、図16に示した装置においても、たとえば図15を参照して前述した手順により、一度の測定で試料115の電流と水分量とを求めることができる。

【0222】

本実施形態においては、膜等の試料115の局所的な電流に加えて、含水量と水分子の易動度も合わせて計測できる。このため、発電または水電解運転時の膜内の状態をより一層詳細に把握することができる。

【0223】

また、以上の三つの計測方法を組み合わせることで、たとえば、燃料電池内の「電流分布」と、高分子電解質膜内の「水分量」と「水分子の易動度」とを同時または交互に計測することができる。これらを統合させた計測は、燃料電池の統合モニタリング方法として有用であり、燃料電池の性能向上を目指した開発現場に新たな計測を提供し、NMRセンサの適用範囲を拡大させる装置として効果的である。

【0224】

以上の実施形態によれば、たとえば以下の作用効果を得ることも可能となる。

小型検出コイルが受信するNMR信号の周波数シフト量から、燃料電池などの試料に流れる電流量を換算することができる。その際、一つの小型検出コイルであっても、試料に流れる電流が均一であれば、周波数シフト量から容易に電流量を換算することができる。

また、実機の単セルに小型検出コイルを複数組み込み、高分子膜からのNMR信号を取得して、電流が流れた時に生ずるNMR信号の周波数シフト量から、電流分布を換算することが可能となる。これにより、複数コイルで電流分布を効果的に計測することが可能となる。

また、燃料電池用高分子膜の「局所水分量」と「水分子の局所易動度」と「電流分布」を同一の装置で、同一の場所で、同一センサで局所計測する。三つの量を数秒ごとに交互に計測することでほぼ同時に両者の値を取得することができる（同一装置、同一位置、ほぼ同時刻）。

また、水分量と水分子の移動度と電流を数秒以内に計測する短時間計測が可能となる。

また、高分子膜の表面に貼り付けるだけで、かつ電磁波を用いた非侵襲計測を行う。

また、燃料電池の発電を行いながらも、水分量と水分子の易動度と電流分布を計測できる。

また、高分子膜の状態を「水分含有量」と「水分子の易動度」と「電流分布」の多様な情報から把握でき、燃料電池内での発電状態または水電解状態を監視し、最も発電効率が高くなるように制御するためのモニタリングが可能となる。

また、「磁石・勾配磁場コイル一体型の棒状局所計測センサ」では、燃料電池セル内に容易にセンサを設置でき、しかも、RF検出コイル部のみが被計測領域にあればよく、ガス供給などを阻害することなく、計測することができる（図19）。

また、磁石とコイルを一体型にすることで装置構成によるNMR法の適用性の制限が解決され、高分子膜の計測以外の食品管理やプロセス管理などにも適用範囲を広げることができる。

【0225】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【0226】

たとえば、以上の実施形態においては、電流を計測する際にスピンエコー法を用いて周波数シフト量を測定する場合を例に説明したが、実施例で後述するように、周波数シフト量は、単純なFID (Free Induction Decay) から算出することもできる。FIDを用いる場合、たとえば小型RFコイル114が、

(a) 90°パルス

を印加してこれに対応するFID信号を取得し、電流算出部303が、FID信号の実部および虚部を取得して、位相の変化量から電流を求めてもよい。こうすれば、90°パル

10

20

30

40

50

スのみで計測できるため、励起パルスの繰り返し時間を短くでき、短時間で位相の変化量を求められる。また、 90° よりも小さくてももしくは大きくても F I D 信号自体は観測できるため、スピンエコー法に比べて調整を簡略化することができる。

また、電流とともに水分量または水の易動性を測定する場合にも、上記 (a) を含むパルスシーケンスを用ることにより、(a) に対応する F I D 信号から電流を算出することができる。

【実施例】

【0227】

(実施例1)

本実施例では、狭い隙間に水を入れ、その試料に密着させて銅板を置き、銅板に電流を流した際の N M R 信号の周波数変化を計測した。 10

図20は、本実施例の概要を説明する図である。図20に示したように、本実施例では、銅板に電流 j を流して、磁場 H_j を形成させ、その横に置いた水からの N M R 信号の周波数変化を計測する実験を行った。この実験により、電流 j と周波数シフト量 との関係を取得する。銅板は燃料電池を模擬しており、水は燃料電池内の高分子膜を模擬している。

【0228】

試料は、寸法が $18\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ 、厚さ 0.12 mm のカバーガラスを2枚使い、隙間 0.5 mm の間隔を空けて密閉容器とし、その中に 2.5 mmol/L の CuSO_4 水溶液を封入した。図21は、本実施例で用いた試料 ($\text{CuSO}_4\text{ aq. } 2.5\text{ mmol/L}$) を示す図である。試料のすぐ下に、寸法が $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 、厚さ 0.05 mm の銅板を置いた。この銅板には、直流安定化電源を用いて定常的な電流 j を流すことができる。銅板では電流 j は面内を一様に流れるとみなすことができる。 20

【0229】

N M R 信号は 90° 励起パルスと 180° 励起パルスの間隔を 5 ms に設定し、エコー時間が 10 ms としてエコー信号を計測した。このシーケンスでは、 180° 励起パルスの前後には 1 ms の時間だけ勾配磁場を印加して、 90° および 180° 励起パルス直後の N M R 信号が、エコー信号と干渉しないようにした。

【0230】

電流 j がゼロの時のエコー信号を図22に示す。N M R 信号は位相敏感検波方式で検波され、実部、虚部の二つの信号を取得した。図22では、実部および虚部を、それぞれ「Real」と「Imag」で示した。 90° 励起パルスは $\text{time} = 5\text{ ms}$ で照射した。図中の「Power」は実部と虚部から信号強度を算出したものである。この「Power」の形から、 $\text{time} = 15\text{ ms}$ でエコーがピークをとることが分かる。 30

【0231】

実部 Re と虚部 Im を基に $\tan^{-1}(\text{Re}/\text{Im})$ をとって、N M R 信号の位相差 $[\text{rad}]$ を算出した。位相の基準は N M R 装置が持つ発振器からの基準波であり、この周波数は N M R 信号の共鳴周波数に予め合わせた。時間的に変化しない基準波 (位相 θ_0) と、計測した N M R 信号との位相の差を $\Delta\theta$ とした。この実部と虚部と位相差の関係を図10に示した。 40

【0232】

また、図23には、図22の上記 $\tan^{-1}(\text{Re}/\text{Im})$ から算出した位相差 $\Delta\theta$ を示した。ただし、この図では、エコー信号が観測される時間の 13 ms から 17 ms の間だけが示されている。

【0233】

図23から、位相差 $\Delta\theta$ が時間的にほぼ一定 (真横の線) であり、電流 j がゼロの場合には、基準波と一定の位相差で N M R 信号が回転していることが分かる。

【0234】

次に、電流 j が 0.80 A の時に計測されたエコー信号を図24に、これを基に計算した位相差 $\Delta\theta$ を図25に示す。パルスシーケンスは電流 j がゼロの時と同じである。 50

【0235】

図24のエコー信号では、図22とは異なり、NMR信号の実部と虚部が振動し、周波数が基準波からずれている様子が分かる。エコー信号の領域では、実部が先で、その後に虚部が振動している。

【0236】

図25には、図24の $\tan^{-1}(\text{Re}/\text{Im}g)$ を求めることにより算出した位相差を示した。この図では、時間が経過すると共に、位相差が増加(右上がりの直線)し、基準波からNMR信号の位相が時間の経過と共に進んでいく様子を見ることができる。本来、位相差は時間と共に増加するような右上がりの一本の直線になると思われるが、位相は $-$ から $+$ までの 2π の範囲で表現されるため、その範囲を超えてしまうと、 2π だけずれた不連続な線として見える。これが $t_{\text{ime}} = 14.6 \text{ ms}$ のところから $-$ へ不連続に移行する理由である。

10

【0237】

さらに、電流 j を逆方向に流して、 -0.80 A の時に計測されたエコー信号を図26に、これを基に計算した位相差を図27に示す。

【0238】

図26のエコー信号では、図24とは実部、虚部のNMR信号が反転して(虚部が先)に下方方向へ)振動し、逆方向に周波数が基準波からずれている様子が分かる。

【0239】

図27には、図26の $\tan^{-1}(\text{Re}/\text{Im}g)$ を求めることにより算出した位相差を図示した。この図では、図25とは全く逆に、時間の経過と共に位相差が減少(右下がりの直線)し、基準波からNMR信号の位相が時間の経過と共に遅れていく様子を見ることができる。

20

【0240】

銅板に流す電流 j を -0.80 A から $+0.80 \text{ A}$ として、 0.20 A 刻みで実験した結果を図28に示す。この図の縦軸では、 1 ms の間に変化するNMR信号の位相差を「NMR信号の周波数シフト量 $[\text{rad}/\text{ms}]$ 」として定義して示した。この「周波数シフト量 $[\text{rad}/\text{ms}]$ 」は、図23、図25、および図27の「位相差の傾き」に相当し、位相差のグラフを最小自乗法で直線近似して、その勾配から算出した。

30

【0241】

このグラフより、銅板に流した電流 j と周波数シフト量 $[\text{rad}/\text{ms}]$ は正比例の関係にあることが分かる。この結果を用いれば、シフト量 $[\text{rad}/\text{ms}]$ を計測することで銅板に流した電流 j を逆算することができる。

【0242】

NMR信号の周波数を時間の経過に従って増減させる要因は、銅板に流す電流 j のみではなく、永久磁石の場合には磁場強度の増減もある。永久磁石の温度が増減すれば、それに反比例するように、磁場強度も増減する。このため、周波数シフトの計測には、時間的に安定した磁場が必要である。

【0243】

しかし、永久磁石は熱容量が大きく、急激な温度変化による周波数変化は1分程度の時間であれば、無視できる。このため、NMR信号の周波数シフト量を精度良く計測するには、電流がゼロの時のNMR信号を取得して、その際の基準波との位相差($j=0$)を予め求めておき、その後(本実験では10秒後)に、電流 j を印加して、電流が流れた時の位相差(j)を求めて、電流により実質的に生じた位相差を(j) - ($j=0$)で求めれば良い。燃料電池の計測では、負荷を変えて、電流を変化させたときの位相差を計測すればよい。この方法により、位相差をより高精度で計測することができる。

40

【0244】

また、この方法は、基準波の周波数がNMR信号の真の共鳴周波数から少しずれた状態に設定されてしまった場合にも、引き算をすることで、この「ずれ」を相殺できる特徴が

50

ある。

【0245】

(実施例2)

本実施例では、MEA (Membrane Electrode Assembly) を用いた水電解運転時の電流 j と周波数シフト量 (j) との関係を検証した。

MEA は PEM (Polymer Electrolyte Membrane) に電極を接合したものである。ここで用いたMEAは、旭硝子社製の高分子電解質膜に、アノード側にPtとIrを、カソード側にPtを無電解めっきして製作した。MEAの寸法は17mm×15mm角、500μm厚さである。

【0246】

MEAは標準化処理をして、実験直前にイオン交換水から引き上げ、適度に水を拭き取った。水電解運転直前のMEAの T_2 (CPMG)緩和時定数からMEAの含水量は約10 [H₂O / SO₃⁻H⁺]であった。

【0247】

小型表面コイルとPt電極がついたポリカーボネイトセルにMEAを挟み、通電した。両電極間に印加した電圧は2~3.5Vで、電流 j は0.10~0.30Aであった。この通電で、MEAはPEM内に含まれる水を分解し、水素と酸素を放出する。この実験では、水電解中に水は供給していない(無加湿条件)。セルの温度は24℃であった。

【0248】

MEAに電流 j を0.30A流した時に計測されたエコー信号を図29に、これを基に計算した位相差を図30に示す。図29および図30より、MEAから取得されたエコー信号では、位相差が時間と共に僅かであるが、進んでいくことが分かる。

【0249】

MEAに流す電流 j を0.0Aから+0.30Aとして、0.10A刻みで実験し、MEAに流した電流 j と周波数シフト量 [rad/ms] の関係を図31に示す。この結果の整理の方法は図28と同じである。

【0250】

図31より、MEAに流した電流 j と周波数シフト量 [rad/ms] はほぼ正比例の関係にあることが分かる。この結果を用いれば、シフト量 [rad/ms] を計測することでMEAに流した電流 j を逆算することができる。

【0251】

なお、図28と図31を比較すると、同じ電流 j を流しても、銅板の場合とMEAの場合ではその周波数シフト量が約4分の1程度に小さいことが分かる。この理由は、銅板を通電する場合には、電流は一樣に流れていると考えられるが、MEAでは表面にめっきされたPt触媒電極、(Pt+Ir)触媒電極の電気伝導率が不均一であるために、電流は一樣に流れていないと推測される。このため、MEAの電流が小さい部分を小型表面コイルが計測しており、周波数シフト量が小さくなったと推察される。

【0252】

この計測方法の計測精度をさらに向上させる方法としては、均一な電気伝導率のMEAを使用して、電流と周波数シフト量を計測し、校正曲線を作成する方法が挙げられる。また、複数の小型表面コイルをMEAの複数の位置に設置して、周波数シフト量の面内分布を計測し、これを基に電流分布を逆問題として解くことでより正確な電流分布を取得してもよい。

【0253】

(実施例3)

本実施例では、近接した領域に2つの小型コイルを配置して測定を行った際に、それぞれの領域に対応した周波数シフト量が測定され、それぞれの領域に対応した電流値が測定可能であることを確認した。

【0254】

具体的には、二つの小型RFコイルを用い、二つの銅板の上に置かれた水試料のNMR

10

20

30

40

50

を計測した。この際、二つの銅板に流す電流値 I_1 、 I_2 を個別に変え、二つのコイルで同時に取得した NMR 信号の周波数シフト量が電流値 I_1 、 I_2 とどのような関係にあるかを実験的に求めた。

【0255】

装置の全体概要を図32に示す。計測対象の水が2枚のカバーガラス(15mm×15mm)に挟まれ、0.5mmの厚さで密封されている。その下に2枚の銅板が密着して置かれ、それらの寸法は19mm×9mmである。銅板はそれぞれ定電流電源につながれており、個別に電流量 I_1 、 I_2 (図中 j_1 、 j_2) を制御することができる。

【0256】

試料の上には直径1.3mm、3回巻きの小型表面コイルが2つ置かれ、二つのコイルの中心間隔は6mmである。二つのコイルは共に試料に密着している。これらを1 Teslaの永久磁石内に挿入し、二つのコイルで同時に励起パルス照射して、同時にNMR信号を取得した。

10

【0257】

本実施例で用いたコイルや装置を図33(a)~図33(c)に示す。図33(a)は、本実施例で用いた小型表面コイルを示す図である。図33(b)は、本実施例で用いた一組のポリカーボネイト製ホルダーを示す図である。また、図33(c)は、本実施例で用いたRFコイルホルダーを示す図である。

【0258】

また、図34は、永久磁石が試料に印加している静磁場 H_0 と、銅板に電流を流して作られる磁場 H_1 の方向を示す図である。銅板に正の方向(図中矢印の方向)に電流 I_1 、 I_2 が流れれば、静磁場 H_0 と同じ方向の磁場 H_j が試料に印加され、周波数シフト量は増加する。

20

【0259】

この際、電流 I_1 を流すことで、小型コイル1よりも離れた位置にある小型コイル2の周囲にも弱い磁場が形成され、小型コイル2の周波数も若干だけシフトする。同様に、電流 I_2 を流せば、小型コイル1の周囲に弱い磁場ができて、周波数がシフトする。このように、電流によって形成される磁場は、電流が流れている銅板の周囲だけでなく、離れた位置にある小型表面コイルでも周波数をシフトさせる。そこで、図32に示した寸法でコイルが置かれた時、電流 I_1 、 I_2 と周波数シフト量とがどのような関係にあるのかを把握し、周波数シフト量を計測することで、電流 I_1 、 I_2 が逆算できるかどうかを検証する必要がある。

30

そこで、電流 I_1 、 I_2 をそれぞれ独立に変えてNMR信号を取得し、周波数シフト量が電流 I_1 、 I_2 によってどのような依存性を持つのかを計測した。

【0260】

本実施例で用いたNMR信号の計測パルスシーケンスと、周波数シフト量の算出方法は、実施例1の方法に準じた。

【0261】

(電流 $I_2 = 0.0$ A の際の電流 I_1 と二つのコイルでの周波数シフト量)

電流 $I_2 = 0.0$ A とした場合に、電流 I_1 を 0.2 A 刻みで変えて計測した二つのコイルでの周波数シフト量を図35に示す。この結果より、コイル1の周波数シフト量は電流 I_1 に正比例し、一定の正の勾配で増加することが分かる。一方、コイル2の周波数シフト量は電流 I_1 と逆比例し、一定の負の勾配で減少し、その勾配の大きさはコイル1の勾配よりも小さな値であることが分かる。この結果は、コイル2から遠い位置にある電流 I_1 に対しても周波数シフトを生じるが、コイル2の周波数シフト量は「鈍感である」と言える。

40

【0262】

(電流 $I_2 = 0.4$ A の際の電流 I_1 と二つのコイルでの周波数シフト量)

次に、電流 I_2 を 0.4 A とした場合に、コイル1と2での周波数シフトがどのようになるかを計測した。電流 I_1 を 0.2 A 刻みで変えて計測した二つのコイルでの周波数シ

50

フト量を図36に示す。この結果より、コイル1の周波数シフト量は、図35とほぼ等しい結果となり、電流 I_1 に正比例し、その勾配は図35と同じであるが、グラフでは、0.7だけ下にずれた直線となっている。つまり、周波数シフトの絶対値は約0.7 rad/msだけ小さな値となった。一方、コイル2の周波数シフト量は、図35に比べて、約3.92 rad/msだけ大きな値となっているが、電流 I_1 と逆比例し、その勾配が負で、しかもその勾配がほぼ同じあることが分かる。このコイル2の周波数シフト量は、図35での電流 $I_1 = 0.4$ Aでのコイル1の周波数シフト量(4.02 rad/ms)にほぼ等しい。

【0263】

この結果から、電流 I_2 を流したことで、コイル1の周波数シフトは0.7 rad/msだけ小さく、コイル2の周波数シフト量は約3.92 rad/msだけ大きくなったと言える。それ以外の相違はない。

10

【0264】

(電流 $I_2 = -0.4$ Aの際の電流 I_1 と二つのコイルでの周波数シフト量)

次に、電流 I_2 を負の値、-0.4 Aとした場合に、コイル1と2での周波数シフトがどのようになるかを計測した。図36と同様に、電流 I_1 を0.2 A刻みで変えて計測した二つのコイルでの周波数シフト量を図37に示す。

【0265】

この結果は、図36で見られた上下のズレが逆になっただけである。-0.4 Aの電流 I_2 を流したことで、コイル1の周波数シフトは0.7 rad/msだけ大きく、コイル2の周波数シフト量は約3.8 rad/msだけ小さくなったことが分かる。それ以外の相違はない。

20

【0266】

(電流 $I_1 = 0.0$ Aの際の電流 I_2 と二つのコイルでの周波数シフト量)

今度は、電流 I_1 をゼロとし、電流 I_2 を0.4 A刻みで変えて計測した。二つのコイルでの周波数シフト量を図38に示す。

銅板の形状は1、2で対称であり、コイル1、2の位置もポリカーボネイトセルの中心軸から等しい距離にあるため、計測結果(図38)は図35のコイル1と2を入れ替えた結果と一致する。

【0267】

(電流 $I_1 = 0.4$ Aの際の電流 I_2 と二つのコイルでの周波数シフト量)

次に、電流 $I_1 = 0.4$ Aとし、電流 I_2 を0.4 A刻みで変えて計測した。二つのコイルでの周波数シフト量を図39に示す。この計測結果(図39)も図36のコイル1と2を入れ替えた結果と一致する。

30

【0268】

(電流 $I_1 = -0.4$ Aの際の電流 I_2 と二つのコイルでの周波数シフト量)

次に、電流 I_1 を負の-0.4 Aとし、電流 I_2 を0.4 A刻みで変えて計測した。二つのコイルでの周波数シフト量を図40に示す。この計測結果(図40)も図37のコイル1と2を入れ替えた結果と一致する。

【0269】

(周波数シフト量から電流量の換算方法)

以上の実験結果から、一つの試料に複数のコイルを配置した際に、それぞれの領域に対応した周波数シフト量が測定され、それぞれのコイルにおける周波数シフト量から、電流分布の逆算が可能であることがわかる。

なお、計測対象に電流分布があり、複数個所の小型表面コイルを用いてNMR信号の周波数シフト量から電流量を換算する方法は、以下の二通りがあると考えられる。

(i) 第ゼロ近似として「周波数シフト量はコイルが置かれた近傍の電流量に比例する」と見なして算出する方法

(ii) 電流分布を仮定し、電流と磁場の関係(ビオ・サバールの法則)を用いて、複数個所の周波数シフト量がすべてつじつまの合うように電流分布を「逆問題」として解く方

40

50

法

【0270】

上記(i)は、上記の計測結果から、コイル近くの電流量に周波数シフト量が強く依存することを利用する方法である。

また、上記(ii)において逆問題を解く際には、全電流量の値、たとえば、 $I_1 + I_2$ が必要であるが、これは容易に計測できる。この方法によれば、より一層正確な電流分布の算出が期待できる。

【0271】

(実施例4)

上述した実施例3では、スピンエコー法を用いて2つの小型コイルを配置した時の電流値を測定した。具体的には、ある時間間隔でのエコー信号の位相変化量(周波数シフト量と同等)から電流を求めていた。

【0272】

しかし、NMR信号はエコー信号に限るわけではなく、FID信号からであっても、全く同様な方法により、電流を計測することができる。

【0273】

そこで、本実施例では、2つの小型コイルを配置した時の電流値をFID信号により測定できることを確認した。

【0274】

本実施例においても、実施例3と同様に、図32および図34を参照して前述した装置を用いた。

【0275】

なお、本実施例では、図32および図34中左側の銅板にのみ電流量 I_1 を流し、もう一方の右側の銅板には電流を流さない状態(電流量 $I_2 = 0$)で計測を行った。そして、電流 I_2 をゼロとし、電流値 I_1 のみを変えてNMR信号(FID)を取得し、周波数シフト量が電流 I_1 によってどのような依存性を持つのかを計測した。

【0276】

本実施例で用いたNMR信号の計測パルスシーケンスでは、 $40 \mu s$ の幅を持つ矩形波状の励起パルスを10秒間に1度照射し、その励起パルスの強度は磁化ベクトルを 90° だけ励起するように調整されている。

以下、図中左側の小型表面コイル1で取得したFID信号の解析結果を示す。

【0277】

(電流 $I_1 = 0.0 A$ の際のFID波形と位相の変化量(周波数シフト量))

電流 $I_1 = 0.0 A$ の際に取得されたFID波形を図42に示す。この際のFIDは、 T_2^* 緩和時定数によって減衰する波形を示す。FIDは横軸の $time = 20 ms$ まで有意に観測できていることが分かる。

【0278】

図42を基に、 $\arctan(\text{Real} / \text{Imaginary})$ を算出して得られたFIDの位相を図43に示す。 $time = 15 ms$ までのFIDからは、位相がそれほど分散することなく算出できることが分かる。

【0279】

また、図43を基にして、FIDの位相(5点の平均値)の時間経過を横軸の $5.4 ms$ から $8.3 ms$ まで図示したものが図44である。図44より、電流 $I_1 = 0.0 A$ では、位相は時間に対してほとんど一定の値をとることがわかる。

【0280】

(電流 $I_1 = 0.40 A$ の際のFID波形と位相の変化量(周波数シフト量))

電流 $I_1 = 0.40 A$ の際に取得されたFID波形を図45に示す。この場合に観測されるFIDは、電流を流したことにより静磁場の不均一性が強くなり、横軸が $time = 12 ms$ 辺りでほとんど信号が見えなくなる。これより、図42に比べて、図45のFIDはより短い T_2^* 緩和時定数によって減衰する波形となる。

10

20

30

40

50

【0281】

図45を基に、 $\arctan(\text{Real}/\text{Imaginary})$ を算出して得られたFIDの位相を図46に示す。図46を見ると、 $\text{time} = 10\text{ms}$ あたりまでは位相が有意に計算できているが、それ以降の位相は分散が大きく、有意な位相が算出できているとは言えない。電流を流すことにより、静磁場の不均一性が増し、FID信号が強く観測できる時間が短くなっていることが分かる。

【0282】

FID信号とエコー信号で観測し、位相変化量を算出する際の相違は以下の点にある。すなわち、FIDでは T_2^* 緩和時定数の増減によって「位相が有意に算出できるNMR信号の観測時間が電流量によって増減」し、一方、エコー信号の場合には、それがほぼ一定である。得られたNMR信号を解析する観点からは、エコー信号のように「位相が解析できるようなNMR信号が観測できている時間が一定である」方が好ましい。

10

【0283】

図46を基にして、電流 $I_1 = 0.40\text{A}$ の際のFID波形の位相の変化量を図47に示す。図44に示した電流 $I_1 = 0.0\text{A}$ の位相の変化に比較して、図47では位相の変化量の勾配が大きくなっていることが分かる。

【0284】

図43と図46を基にして、実施例1の方法に準じてFIDの位相の時間経過から「ある時間の間で位相が変化する量(周波数シフト量)」を算出した。電流 $I_1 = 0.40\text{A}$ の際のFID波形から算出された「ある時間間隔での位相の変化量」つまりは 4.17rad/ms であった。

20

【0285】

(電流 $I_1 = 0.80\text{A}$ の際のFID波形と位相の変化量(周波数シフト量))

電流 I_1 を 0.80A に増加させた際に取得されたFID波形を図48に示す。この場合に観測されるFIDは、さらに大きい電流を流したことにより静磁場の不均一性がより一層強くなり、横軸が $\text{time} = 9\text{ms}$ 辺りでほとんど信号が見えなくなる。これより、図42や図45に比べて、図48のFIDはより短い T_2^* 緩和時定数によって減衰する波形となる。

【0286】

また、先の方法と同様に、図48を基に $\arctan(\text{Real}/\text{Imaginary})$ を算出して得られたFIDの位相を図49に示す。図49では、 $\text{time} = 8.5\text{ms}$ 程度までしか位相が有意に計算できないことが分かる。それ以降の位相は分散が大きく、有意な位相が算出できていない。

30

【0287】

図49を基にして、電流 $I_1 = 0.80\text{A}$ の際のFID波形の位相の変化量を図50に示す。図44および図47の位相の変化量に比較して、図50では位相の変化量の勾配が大きくなっていることが分かる。

【0288】

図50のFIDの位相の時間経過を基にして、電流 $I_1 = 0.80\text{A}$ の際のFID波形から算出された「ある時間間隔での位相の変化量」つまりは 8.01rad/ms であった。

40

【0289】

(電流 $I_1 = -0.40\text{A}$ の際のFID波形と位相の変化量(周波数シフト量))

次に、電流を流す方向を逆にして、電流 $I_1 = -0.40\text{A}$ の際に取得されたFID波形を図51に示す。この場合に観測されるFIDは、電流が逆方向に流れ、磁場方向が逆になったことで、RealとImaginary波形の進行が、図45と比べて、逆転していることが分かる。

【0290】

図51を基に、 $\arctan(\text{Real}/\text{Imaginary})$ を算出して得られたFIDの位相を図52に示す。この図では、位相が時間と共に後退(負の勾配で進行)して

50

いくことが分かる。

【0291】

図52を基にして、電流 $I_1 = -0.40 \text{ A}$ の際の F I D 波形の位相の変化量を図53に示す。図47の電流 $I_1 = 0.40 \text{ A}$ の位相の変化量の勾配が正で進行していくのに比較して、図53では位相の変化量の勾配が負になっていることが分かる。

【0292】

図53の F I D の位相の時間経過を基にして、電流 $I_1 = -0.40 \text{ A}$ の際の F I D 波形から算出された「ある時間間隔での位相の変化量」つまり $\Delta\phi$ は -4.19 rad/ms であった。

【0293】

(電流 I_1 と「ある時間間隔での位相の変化量(周波数シフト量)」の関係)

電流 $I_2 = 0.0 \text{ A}$ とした場合に、電流 I_1 を 0.2 A 刻みで変えて計測した小型表面コイル1での周波数シフト量を図54に示す。この結果より、コイル1の周波数シフト量は電流 I_1 に正比例していることが分かる。

【0294】

また、本実施例および実施例3の結果より、電流による「ある時間間隔での位相の変化量(周波数シフト量)」は、電流値に対して F I D でもエコー信号でもほぼ同じ変化量となることが分かる。

具体的には、図35のコイル1での周波数シフト量と図54のそれとを比較すれば、両者の直線はほぼ同じ勾配で、縦軸との交点の値も同じであることが分かる。これより、F I D であっても、エコー信号であっても、電流に対する周波数シフト量はほぼ同じであり、どちらか一方の方法で電流と周波数シフト量との関係式(校正式)を作成しておけば、方法に区別なく、周波数シフト量から電流値を算出する際に用いることができる。

【0295】

(実施例5)

本実施例では、一枚の銅板に電流を流した際に形成される磁場と、それによって生ずる N M R 信号の周波数シフト量を解析した。そして、解析で得られた周波数シフト量と、実測された周波数シフト量がよく一致していることを確認した。

【0296】

(実施例5-1)

以下の方法で、一枚の銅板に電流を流した際に形成される磁場と、それによって生ずる N M R 信号の周波数シフト量を解析した。なお、試料は ^1H の水とした。

【0297】

はじめに、解析原理を説明する。

導電体に電流 I が流れると、ビオ・サバルの法則から導電体の周囲に磁場 H_i が形成される。その磁場強度は電流 I に比例する。この磁場を解析によって求める。

【0298】

N M R 計測では、磁石によって、試料に静磁場 H_0 を印加する。図55は、静磁場 H_0 および後述する磁場 H_i の方向を示す図である。

また、導電体はその静磁場内に置かれ、電流 I が、図55中、左から右に流れるとする。この電流により、導電体の周囲には磁場 H_i が形成される。

この結果、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 との和となる。

【0299】

さらに、N M R 信号の周波数 $\nu [\text{Hz}]$ は、次式のように、磁場強度 $H [\text{gauss}]$ に比例する。

$$\begin{aligned} \nu &= \gamma H \\ &= \gamma (H_0 + H_i) \end{aligned}$$

上記式中、 γ は核磁気回転比 $[\text{Hz/gauss}]$ であり、水素原子核 ^1H の場合には、 4260 Hz/gauss である。

10

20

30

40

50

【 0 3 0 0 】

上記式より、本実施例では、導電体に電流 I が流れることによって増減する磁場 H_i を、周波数シフト量 [Hz] として求める。

【 0 3 0 1 】

図 5 6 は、本実施例の磁場解析における銅板、RF 検出コイルおよび水試料の位置を示す斜視図である。

図 5 6 において、導電体に流れる電流 I が作る磁場 H_i は、ビオ・サバルの法則に基づいて算出することができる。具体的には、導電体が真空中（透磁率が $4 \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ ）に置かれた場合に、導電体が位置 (x_p, y_p, z_p) に作る磁場 $H_i(x_p, y_p, z_p)$ は、下記式で表される。なお、図 5 7 は、下記式における座標系を示す図である。

10

【 0 3 0 2 】

【数 2】

$$H_i(r) = \frac{I}{4\pi} \int_C \frac{t(r') \times (r - r')}{|r - r'|^3} ds \quad [\text{A/m}]$$

20

【 0 3 0 3 】

上記式中の記号は、それぞれ、以下を示す。

H_i : 位置 r での磁場の強さ [A / m] (ベクトル)

r : 空間中の点 P の位置 (x_p, y_p, z_p) [m] (ベクトル)

r' : コイル上の点 Q の位置 (x_q, y_q, z_q) [m] (ベクトル)

I : 電流 [A] (スカラー)

t : 電流が流れる方向を表す単位ベクトル (銅板では一様に図中上向きである。) [-] (ベクトル)

【 0 3 0 4 】

また、上記式の積分を実行する際には、以下のような近似計算法を用いて数値的に算出した。

30

すなわち、銅板は長方形であり、電流は銅板内を一様に流れるとして、銅板を小さな要素に分割し、その要素には等しく分割された電流量が流れると仮定した。具体的には、点 Q の小さな要素があり、その要素ごとに電流が流れ、それら複数の点 Q の要素が点 P に磁場を作ることになる。この点 P の磁場は、上記式を用いて、点 Q のすべての要素を積分することで計算した。

本解析では、銅板の長手方向 (図 5 7 中、 L 方向) を均等に 64 分割、幅方向 (図 5 7 中、 W 方向) を均等に 32 分割した。

【 0 3 0 5 】

以上の前提に基づき、電流 I [A] が流れる際に、銅板中心 ($x_p = 0 \text{ mm}$ 、 $y_p = 0 \text{ mm}$) 上に形成される x 方向の磁場 H_x の z 方向分布を解析した。

40

【 0 3 0 6 】

図 5 8 は、解析結果を示す図である。図 5 8 では、電流 I を、 -1 [A]、 -0.5 [A]、 0 [A]、 0.5 [A] および 1 [A] と変化させた際の結果を示している。また、図 5 8 において、縦軸の周波数シフト量の単位は、[rad / ms] である。さらに、後述する実施例 5 - 2 の実験結果と対照するため、Hz に 2 を掛けて rad に換算し、 s を 1000 で除して ms に換算した。

また、図 5 8 中に矢印で示した「計測位置」は、RF 検出コイルが計測する水試料の位置であり、 $z_p = 0.45 \text{ mm}$ である。図 5 8 より、この位置の周波数シフト量の分布はほとんど平らになっている。銅板近傍は非常に急峻な分布であるが、銅板からわずか

50

に離れるだけで、その分布はほぼ平らになっていることが分かる。この平らな領域が計測領域となる。この領域の周波数シフト量が電流の大きさによって増減する。この周波数シフト量を計測することで、電流を逆算することができる。

【0307】

図59は、RF検出コイルが計測する水試料の位置での周波数シフト量と電流Iとの関係を示す図である。図59より、両者の関係は正比例の関係にあることがわかる。また、周波数シフト量から電流Iが容易に換算できることがわかる。

【0308】

(実施例5-2)

本実施例では、小型表面コイルを用いて周波数シフト量を計測し、実施例5-1の結果と比較した。

10

【0309】

銅板、RF検出コイル、水試料(純水)を、図55に示した位置関係となるように配置して、銅板に流れる電流Iと周波数シフト量との関係を計測した。

なお、小型表面コイルとして、ポリウレタン皮膜の線径50 μ mの銅線を用い、これを外径1.3mmで渦巻状に3回平面状に巻いて製作した。図60は、本実施例で作製した小型表面コイルを示す図である。

NMR計測システムとしては、エム・アール・テクノロジー社製のベースシステムを高感度化して用いた。また、磁石は、NEOMAX社製の磁場強度1.0T es l a、エアギャップ45mmの改良ハルバッハ型磁気回路を用いた。

20

【0310】

図61は、銅板に流した電流I[A]と、計測した周波数シフト量[rad/ms]との関係を示す図である。なお、図61には、図59の磁場解析の結果から求められた関係(実線)も合わせて示した。

図61より、本実施例の計測値が、実施例5-1の解析値によく一致しているのが分かる。従って、銅板の電流値(-1A~1A)に対応したNMR信号の周波数シフト量が実験で計測できており、両者の関係が正比例の関係にあることが分かる。

【0311】

(実施例6)

本実施例では、MEAを水電解運転する際の周波数シフト量の多点計測を行った。

30

【0312】

(実施例6-1)

本実施例では、後述する実施例6-2における実測に先立ち、MEAを一次元的な等価回路でモデル化した際の磁場の解析を行った。

【0313】

図62は、本実施例における解析に用いたMEAの概略構成を示す断面図である。図62に示したように、MEAは、電極と高分子電解質膜の集合体であり、高分子電解質膜(PEM)が上下の集電体で挟まれた構造である。

【0314】

本実施例の解析では、MEAの寸法を23mm \times 20mm角、厚さ356 μ mとした。また、集電体は、厚さ300 μ mのカーボンメッシュとした。

40

高分子電解質膜の一方の面に、PtとIrを無電解めっきしてアノード側触媒層とした。また、高分子電解質膜の他方の面に、触媒としてPtを無電解めっきして、カソード側触媒層とした。

本実施例の磁場解析では、電気抵抗の大きい触媒層には電流が流れず、電流は集電体を流れると仮定した。

【0315】

RF検出コイルは内径0.6mm、5回巻きのものを用いた。コイルの位置は、MEAの中心を原点として、x=-4.4mmおよび2.1mmの二箇所である。コイルの間隔は6.5mmである。コイルの深さ方向の計測領域はコイル直径の5分の1程度であり、

50

P E M表面から0 . 1 m m程度の円盤状の領域内である。

【0316】

図62において、R F検出コイルは、カーボンメッシュの下側（電解質膜側）に埋め込まれ、M E Aの内部にある触媒付きP E Mに接している。また、R F検出コイルはすぐ上部のカーボンメッシュと、下部のもう一つのカーボンメッシュに挟まれている。このような二枚の導電体を作る磁場は、図55で扱ったような、一枚の導電体の場合とは異なる。

【0317】

すなわち、図62において、M E Aを水電解運転で動作させる状態を考える。M E Aのアノード側集電極（集電体）を陽極に、カソード側集電極を陰極として、直流電圧を印加し、電流Iを流す。アノード側集電極に流れる電流を I_1 、カソード側集電極に流れる電流を I_2 とする。

10

【0318】

この状態で集電極とP E Mを流れる電流を図63のように仮定した。すなわち、アノード側集電極の左端部に電流が供給され、カソード側ではアノード側と逆側端から電流が流れ出ると仮定した。

さらに、P E M内をプロトンが一様に透過し、P E M面内の全領域で等しい抵抗値を持つと仮定した。

この仮定に基づくと、アノード側集電極およびカソード側集電極に流れる電流分布はx方向に対してどちらも共に直線的に減少または増加する分布となる。これをM E Aの等価回路と仮定した。

20

【0319】

以上の前提のもと、本実施例では、電源から供給される電流Iが1 . 2 Aの時に、P E M内に形成される磁場を実施例5に記載された方法によって解析し、小型表面コイルが置かれた位置でのN M R信号の周波数シフト量を算出した。

【0320】

図64は、図63に示した断面a - aと断面b - bの位置に対して解析した周波数シフト量を示す図である。図64において、横軸は、周波数シフト($r a d / m s$)を示し、縦軸は、P E Mの厚さ方向の位置z (m m)を示す。コイルは最上端に置かれており、縦軸のz位置は、 $z = - 1 7 8 \mu m$ でP E Mの最上端(P t + I r側)となり、 $z = 1 7 8 \mu m$ で最下端(P r側)となる。

30

【0321】

図64より、R F検出コイルAが置かれた位置($x = 2 . 1 m m$)でのz軸方向(P E Mの厚さ方向)の周波数シフト量(実線)、および、R F検出コイルBが置かれた位置($x = - 4 . 4 m m$)でのz軸方向の周波数シフト量(破線)がわかる。

図64より、R F検出コイルAが置かれた位置での周波数シフト量、すなわち断面a - a(図63)での周波数シフト量は、上側から下側に向かって約 $6 r a d / m s$ から約 $1 r a d / m s$ へと減少していく。断面a - aでは、上側集電極に流れる電流 I_1 (at section a - a)が、下側集電極に流れる電流 I_2 (at section a - a)よりも大きい($I_1 > I_2$)。

【0322】

40

一方、R F検出コイルBが置かれた位置、すなわち断面b - b(図63)では、反対に、下側集電極に流れる電流 I_2 (at section b - b)が、上側集電極に流れる電流 I_1 (at section b - b)よりも大きい($I_2 > I_1$)。その結果、断面b - bでの周波数シフト量は、断面a - aでの周波数シフト量とは逆符号となる。また、断面b - bでの周波数シフト量は、P E Mの上側から下側に向かって約 $0 r a d / m s$ から約 $- 4 r a d / m s$ へと減少していく。

【0323】

(実施例6 - 2)

本実施例では、図62に示したM E Aを水電解運転した際の周波数シフト量分布を計測し、実施例6 - 1の解析結果と比較した。

50

(M E A)

旭硝子社製の高分子電解質膜の一方の面(アノード側)にPtとIrを無電解めっきし、他方の面(カソード側)にPtを無電解めっきして、MEAを製作した。MEAの寸法は23mm×20mm角、厚さ356μmとした。

【0324】

図62に示したように、得られたMEAを、厚さ300μmのカーボンメッシュ(ジャパンゴアテックス社製)で挟み込んだ。なお、カーボンメッシュとMEAを挟む際には、厚さ0.03mmのPt電極箔も共に挟みつけた。

【0325】

電源からの電流は、導線からPt電極箔、カーボンメッシュ、MEA、カーボンメッシュ、Pt電極箔、導線をこの順に流れて、電源に戻る。

10

水電解運転時の印加電圧は約3V、電流密度は0.26A/cm²であった。水電解運転時のMEAの温度は室温程度であった。なお、本実施例では、MEAへの水蒸気供給は行っていない。

【0326】

(小型表面コイル)

本実施例では、NMR計測用表面コイルとして、内径0.6mmのものを用いた。カーボンメッシュに小さな穴を開けて、そこにコイルのリード部を通して、コイルをカーボンメッシュの上に固定させた。

図65は、本実施例で用いたコイルを示す図である。小型表面コイルは、ポリウレタン皮膜の線径40μmの銅線を内径0.6mmで渦巻状に5回平面状に巻いて製作した。このコイルはスターエンジニアリング社で製作された。

20

また、図66は、本実施例でカーボンメッシュ上に置かれたコイルを示す図である。

【0327】

本実施例においても、実施例6-1と同様に、コイルAの中心位置をx=2.1mmとし、コイルBの中心位置x=-4.4mmとした。位置xの原点はMEAの中心とした。

【0328】

(計測結果)

周波数シフト量は、実施例1に記載の方法に準じて求めた。図67に、電流値を1.2Aとした時にコイルAおよびBで計測された周波数シフト量を示した。

30

図67中、コイルAでの周波数シフト量を白抜き四角()で示し、コイルBでの周波数シフト量を白抜き三角()で示した。コイルの深さ方向の計測領域はコイル直径の5分の1程度であるから、PEM表面から0.1mm程度の幅を持った領域となる。この幅は図67中にバーとして記した。

【0329】

また、図67より、コイルAおよびBで計測された周波数シフト量は、それぞれ、実施例6-1での解析結果と同符号となった。また、実施例6-1と同様に、コイルAおよびBで計測された周波数シフト量は、互いに逆符号となり、解析値と計測値で同一の関係が得られた。

本実施例により、運転中の燃料電池に対応する系においても、周波数シフト量を多点測定することができた。この方法を用いることにより、燃料電池のMEA中の電流の局所分布を知ることが可能となる。

40

【0330】

(実施例7)

(水電解運転時の周波数シフト量の計測)

NMRによる電流計測法を、PEMに電極を接合したMEA(Membrane Electrode Assembly)に適用し、水電解運転時のPEMでNMR信号の周波数シフト量を計測した。また、その妥当性を確認するために磁場解析もあわせて行い、計測結果と比較を行った。

【0331】

(MEAの等価回路)

50

計測値と比較して計測の妥当性を確認するために、MEA内の磁場解析を行い、その磁場によって増減するNMR信号の周波数シフト量を算出した。磁場解析は、図68に示すように、MEAのアノード端部に電流が供給され、カソード逆側端から電流が流れ出る電極配置で行った。この解析では、PEM内をプロトンが一樣に透過し、PEM内の全領域で等しい抵抗値を持つとし、さらに、PEMのアノード側、カソード側にある電極に電流が流れて、閉回路を構成すると仮定した。この仮定に基づくと、アノード側電極に流れる電流 I_1 は位置 x と共に直線的に減少する電流分布に、反対に、カソード電極を流れる電流 I_2 は位置 x と共に直線的に増加する電流分布となる。アノード電極とカソード電極に流れる電流がPEM内部に磁場を形成する。この磁場強度分布 H_i をビオ・サバルの法則を用いて解析し、さらに、その磁場強度からNMR信号の周波数シフト量を算出した。位置 x の原点はPEMの中心とした。

10

【0332】

4つのセンサー位置で解析された周波数シフト量の z 方向分布を図69に示す。センサーAの位置($x = -7.5 \text{ mm}$)ではアノード側の電流 I_1 が、カソード側の電流 I_2 よりも大きく、その結果として、周波数シフト量は正の値となる。反対に、センサーDの位置($x = 7.5 \text{ mm}$)では、カソード側の電流 I_2 が、アノード側の電流 I_1 よりも大きく、その場合の周波数シフト量はセンサーAとは逆の負の値となる。両者の中間に位置するセンサーB、Cはその中間の周波数シフト量なる。

【0333】

(MEAの水電解運転とセンサー位置)

20

水電解運転に用いたMEAは、高分子電解質膜のアノード側にPtとIrを、カソード側にPtを無電解めっきして製作した。MEAの寸法は $23 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 角、 $356 \mu\text{m}$ 厚さである。

【0334】

このMEAを、図70に示すようにGDL (Gas Diffusion Layer)として厚さ $300 \mu\text{m}$ のカーボンメッシュで挟み込み、Pt電極を通して安定化電源から電流を供給する。GDLとMEA間の接触抵抗を均一に近づけるために、GDLとMEAが均一に接触するようにクッション材を用いて正負の電極両側から圧力をかけて接触させる構造とした。印加電圧は約 3 V で電流密度は 0.26 A/cm^2 であった。

【0335】

30

NMR計測用表面コイルは内径 0.6 mm 、線径 0.04 mm の銅線を5回巻いたものを用い、MEAとカーボンメッシュ間に 5 mm 間隔で4個配置した。表面コイルの線材にはポリウレタンコーティングがほどこされており、カーボンメッシュとは絶縁された状態にある。コイルの深さ方向の計測領域はコイル直径の5分の1程度であり、PEM表面から 0.1 mm 程度の深さの円盤状の領域である。このコイルが計測しているNMR信号の周波数の代表値はこの円盤の中心であるとみなし、その深さは 0.05 mm と考えた。

【0336】

(周波数シフト量の計測結果)

計測された周波数シフト量と、解析から求められた周波数シフト量の x 方向分布を図71に示す。この図の横軸は位置 x とし、各センサーの位置に対応する。また、縦軸は周波数シフト量を表す。図中の(黒塗りの四角)が、センサーA~Dの位置 x での周波数シフト量の計測値を示す。また、実線は、(MEAの等価回路)の項で示した解析方法を用い、さらにGDLの厚みまで考慮して算出した周波数シフト量を示している。この際、周波数シフト量は、アノード表面位置($z = 178 \mu\text{m}$)からコイルの計測中心までの距離 0.05 mm だけPEM内部に入った位置($z = 128 \mu\text{m}$)での値とした。

40

【0337】

図71より、センサーAからDに向けて周波数シフト量は順次低下し、実線の解析値との計測値はほぼ一致していることが分かる。また、AとDでは周波数シフト量が逆符号になっていることが分かる。これより、MEA表面に流れる電流分布に対応したNMR信号の周波数シフト量を捉えることができていることがわかる。

50

また、センサー C、D では解析値よりも実験値が僅かに大きい、この原因は、カーボンメッシュと M E A が空間的に均一な接触抵抗で接合しておらず、電流分布に僅かな偏りがあったためであると考えている。

【 0 3 3 8 】

(実施例 8)

本実施例では、燃料電池内の G D L と P E M の間に小型表面コイルを挿入して、燃料電池を水電解運転した際の電流値を N M R の周波数シフト量から計測するとともに、P E M 内含水量も計測した。水を供給せずに水電解運転すれば、P E M は徐々に乾燥し、電流は徐々に低下する。本実施例では、この場合の電流と含水量の空間分布を時系列的に計測した。

10

【 0 3 3 9 】

周波数シフト量と含水量を交互に計測するための実験として、ここでは、実施例 7 と同様の M E A と小型コイルを用いて、水電解運転時の周波数シフト量と含水量の計測を行った。図 7 2 は、本実施例における M E A と小型コイルの配置を示す図である。図 7 2 に示したように、小型コイルは P E M と G D L との間に挿入されており、その数はアノード側に 3 つ、カソード側に 1 つである。

【 0 3 4 0 】

なお、本実施例では、静磁場 H_0 の向きが実施例 7 とは逆である。磁石内にセルを設置する際に、静磁場の方向が逆向きになるように、セルの向きを反転させて設置した。これにより、実施例 7 で計測された周波数シフト量の符号は逆転する。たとえば、センサー A の場合の周波数シフト量の絶対値は同じであるが、符号がマイナスとなる。

20

【 0 3 4 1 】

M E A は実験直前まで蒸留水に浸されており、実験直前にキムワイプで表面の水をふき取って、適度な含水量とした。このように処理された際の M E A の含水量は、実施例 2 で前述したように、 $10 [H_2O / SO_3^- H^+]$ 程度である。本実験でも、含水量は $10 [H_2O / SO_3^- H^+]$ 程度と考えられる。

【 0 3 4 2 】

(水電解運転と計測手順)

周波数シフト量の計測は、実施例 7 と同様の P G S E 法で、含水量は C P M G 法で計測した。図 7 3 は、水電解運転を開始した (電圧を印加した) 時間をゼロとした時の、本実施例における P G S E と C P M G の計測タイミングを示す図である。

30

【 0 3 4 3 】

図 7 3 に示したように、本実施例では、P G S E 計測と C P M G 計測とを交互に繰り返した。具体的には、P G S E 計測では 1 回でスピンエコー信号を取得した。C P M G では 5 回の同じ計測を行って、エコー信号を得た。C P M G 計測では 5 回計測を行い、得られた 2 番目のエコー信号強度を 5 回分平均して、それを計測値とした。1 回の P G S E と 5 回の C P M G を一つのセットとして、このセットを繰り返した。T R は 5 秒とし、この一つのセットの計測に要する時間は 30 秒である。電圧を印加してから、6 セット分の計測を行った。C P M G 計測では $2 = 20 \text{ ms}$ とした。1 回の計測でエコー信号を取得している時間は 1 秒とした。

40

【 0 3 4 4 】

ここで、P G S E で得られたエコー信号から周波数シフト量を算出するためには、M E A に電圧を印加する前に取得されたエコー信号が必要である。そこで、本実施例では、図 7 3 に示したように、電圧を印加する前から一連の計測を開始し (図中の「O f f」)、基準のエコー信号として用いた。この際、磁石の温度が時間とともに上昇または降下して、静磁場強度が増減し、N M R 信号の周波数が変化する場合がある。本計測では、その周波数の変化量は 1 時間で約 100 Hz であった。今回行った 150 秒 という実験時間で変化する周波数は数 Hz 程度であり、電流によって増減する周波数シフト量 (約 1 kHz) に比べて、十分に小さい。このため、基準の周波数は電圧を印加する前に取得された値 (エコー信号波形) と同様であるとみなすことができる。ここでは、この仮定を置いて、周

50

波数シフト量を求めた。

【0345】

なお、上述の実験状態とは異なり、周波数が時間的に増減する場合には、MEAに電流が流れることで形成される磁場の影響を受けない場所にNMR検出コイルを設置し、このNMR周波数を計測して、これを基準周波数として用いることで、静磁場強度の時間変化を相殺することができる。

【0346】

MEAに印加する電圧は最大で3.4V、電流の最大値は1.2Aと直流電源を設定して、MEAを水電解運転した。図74は、MEAを流れた電流の時間変化を示す図である。また、図75は、MEAに印加された電圧の時間変化を示す図である。

10

【0347】

図74および図75に示したように、MEAに電圧を印加した直後から約10秒程度は1.2Aの電流が流れた。この際の電流密度は 0.25 A/cm^2 であった。約10秒が経過した後は、MEAへの印加電圧が3.4Vに達し、それと同時に電流が0.8A程度まで減少した。そして、その後、徐々に電流が0.5A程度まで低下した。

【0348】

本実施例では、約30秒の時間間隔でPGSE計測が6回行われており、それは図74中に矢印で示した時間(PGSE#1~#6)に対応する。このように、電流が低下して行く状態での周波数シフト量の計測を行った。一方、CPMGはPGSEの間で5回計測された。

20

【0349】

(計測結果と磁場解析から求められた周波数シフト量との比較)

図76は、PGSE#1と#4(図74)での計測から3つのセンサーA、CおよびDで求められた周波数シフト量を示す図である。図76は、前述の実施例7で示した図71と同様に、横軸をセンサーの位置x、縦軸を周波数シフト量として記述されている。図76において、(黒塗りの四角)のプロットは、PGSE#1(電流は1.2A)で計測された周波数シフト量を示している。また、(黒塗りの三角)のプロットは、PGSE#4(電流は0.6A)で計測された周波数シフト量を示している。また、図中の実線と一点鎖線は、実施例7と同様の磁場解析によって算出した解析値である。

30

【0350】

図76に示した結果は、図71の結果と比較して、周波数シフト量の符合が異なっているが、この理由は、静磁場方向を逆方向にしたためである。GDLを流れる電流の方向は同じでありながら、静磁場方向が逆になれば、周波数シフト量の符号は逆転する。静磁場の方向を計測者が把握できていれば、問題とはならない。

【0351】

図76より、計測値と解析値は1.2Aと0.6Aの両方共に良く一致していることが分かる。電流が減少すれば、それだけ周波数シフト量が低下し、それがセンサーの位置に依存していることがわかる。また、計測値と解析値が一致することから、解析で仮定したように、この水電解実験ではMEAにはほぼ一様に電流が流れている状態が達成できると推測することができる。

40

【0352】

また、図77は、PGSE#1から#6までの計測によって得られた周波数シフト量の時間変化を示す図である。図77においても、3つのセンサーA、C、Dの計測値と解析値を示した。この図からも、計測値と解析値とが良く一致している。よって、MEAを流れる電流が1.2Aから0.6Aに過渡的に減少していく状況であっても、MEAには一様に電流が流れている状態が保たれていると推測できる。

【0353】

(PEM内の含水量の計測結果)

次に、CPMG計測によってPEM内の含水量を計測した結果を説明する。

MEAに直流電圧を印加した時間をゼロとし、アノード側(センサーA、C、D)で取

50

得されたエコー信号強度の時間変化を図78に、カソード側(センサーE)で取得されたエコー信号強度の時間変化を図79に示す。ここで、エコー信号強度は、CPMG法を用いて2番目に観測されたエコー信号の強度であり、さらに、5回のCPMG計測を行った際の平均信号強度である。また、縦軸の値は、電流印加前に計測した4セットの平均信号強度で規格化されている。

【0354】

図80に示すように、別の実験からPEM内の含水量が多いほど信号強度は強くなるが、両者の関係は、厳密には、単純な正比例の関係にはない。しかし、本実施例では、簡単のために、両者が正の相関にあり、ほぼ信号強度が含水量に正比例していると仮定する。

【0355】

図78に示したように、電流を流して水電解を開始するとアノード側のセンサーAでは含水量が減少し、電流をゼロに戻すと元の含水量に戻った。一方、センサーCおよびDではほぼ一定の含水量であった。

【0356】

これに対し、カソード側では一旦含水量が増加して、その後はゆっくりと減少していく様子が見られた。センサーAおよびEは、図72に示したように、ほぼ相対する位置にある。

【0357】

図81は、MEAの水電解運転時にPEM内で生じている現象を説明する図である。図81に示したように、PEM内では電気浸透流によって水がカソード側に移動し、さらにアノード側では電気分解によって水が分解しているために、アノード側の含水量が減少する。一方、カソード側では、電気浸透流によって一旦は含水量が増加する。しかし、水電解が継続すれば、電気分解によってPEM全体の含水量が減少するために、結局はカソード側であっても時間と共に徐々に含水量が減少していくと考えられる。

【0358】

本実施例では150秒の水電解運転を行ったが、この電流量で分解された水の量はPEM内に含まれている水の量の数%程度と計算された。このため、アノード側、カソード側の含水量の増減は主に電気浸透流によって起きていると考えられる。また、水電解を停止した後は、PEM内の含水量は僅かに減少した含水量の状態になると考えられる。

【0359】

ここで得られた図78と図79の結果から、センサーは上述の現象を捉えて、アノード側では減少し、カソード側では一旦増加し、その後、減少して、水電解停止後にはほぼ元の含水量と同じ程度に戻ったという結果を示したと言える。

【0360】

なお、本実施例では、PGSE法による周波数シフトの測定とCPMG法による水分量の測定を交互に行う例を示したが、周波数シフトの測定と水分量の測定とを共通のパルスシーケンスにより同時に行ってもよい。

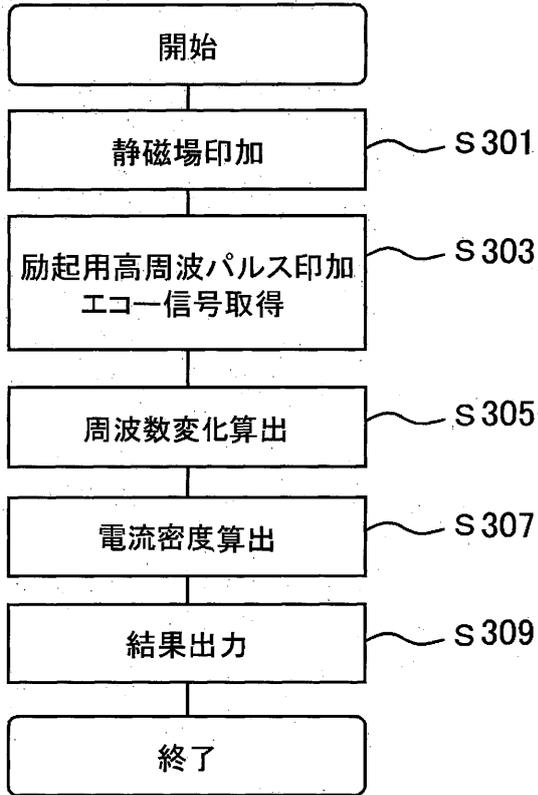
また、本実施例では、周波数シフトの測定装置により水分量の測定を行った例を示したが、周波数シフトの測定装置により、水の易動性を測定することもできる。

10

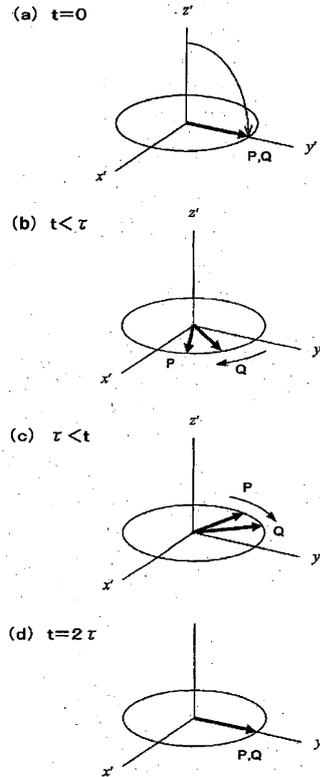
20

30

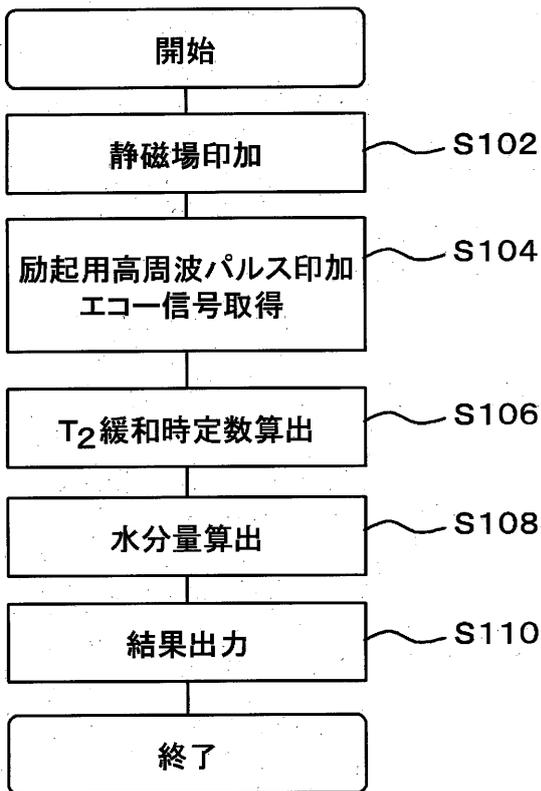
【図1】



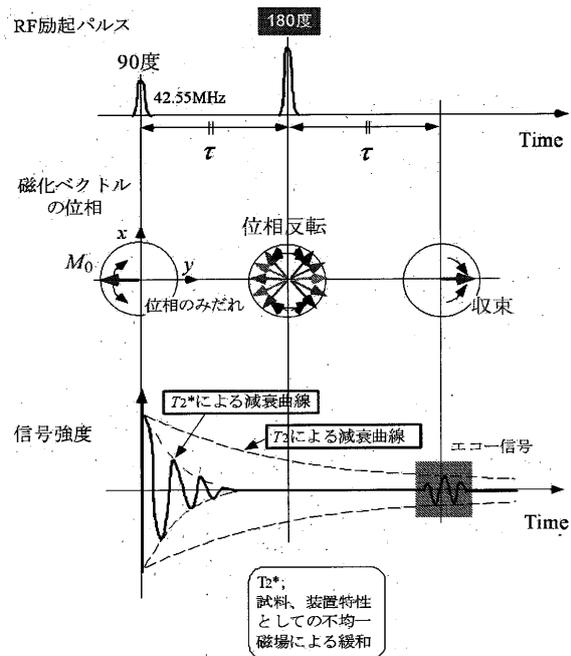
【図2】



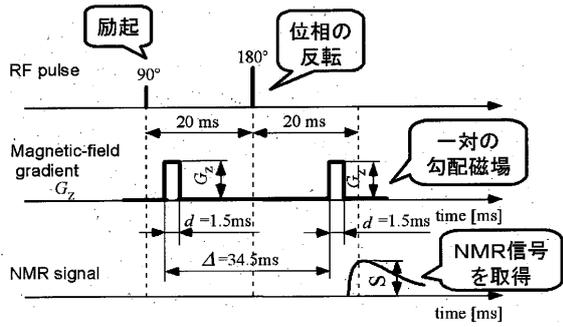
【図3】



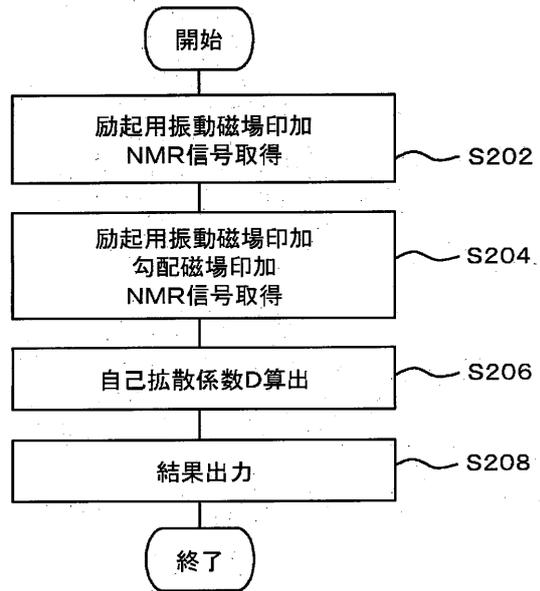
【図4】



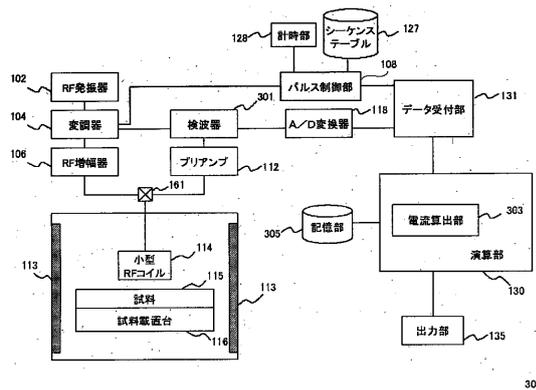
【図5】



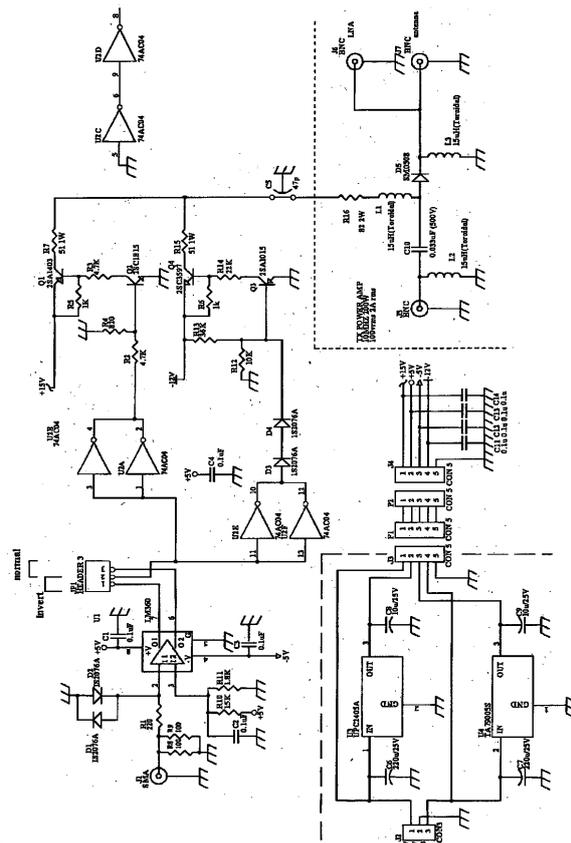
【図6】



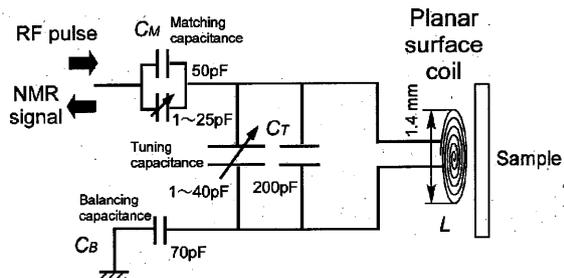
【図7】



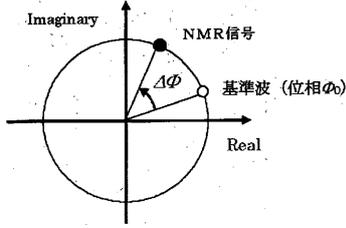
【図9】



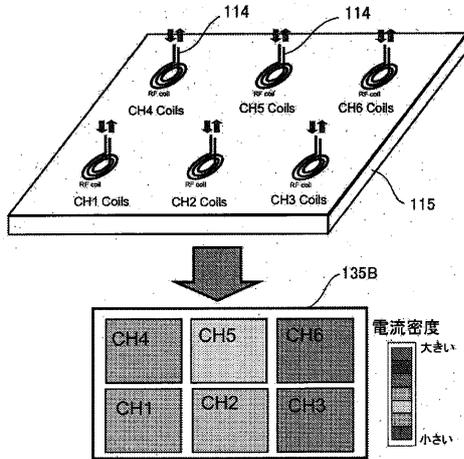
【図8】



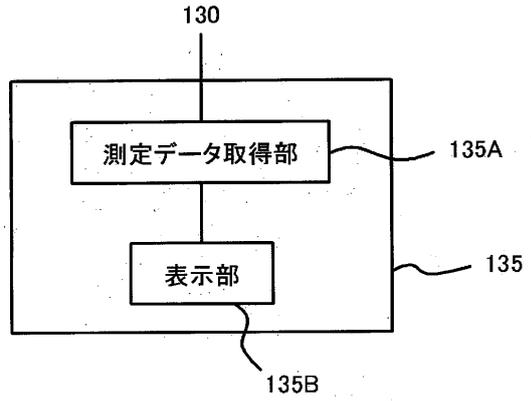
【図10】



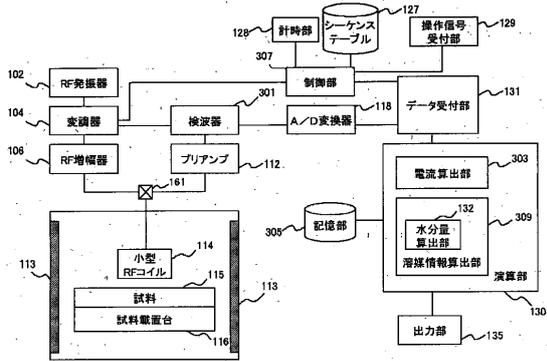
【図11】



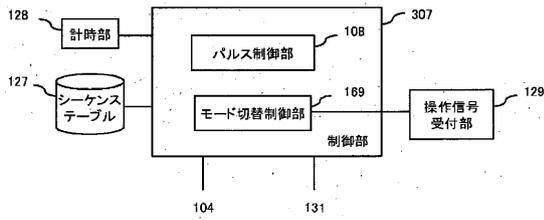
【図12】



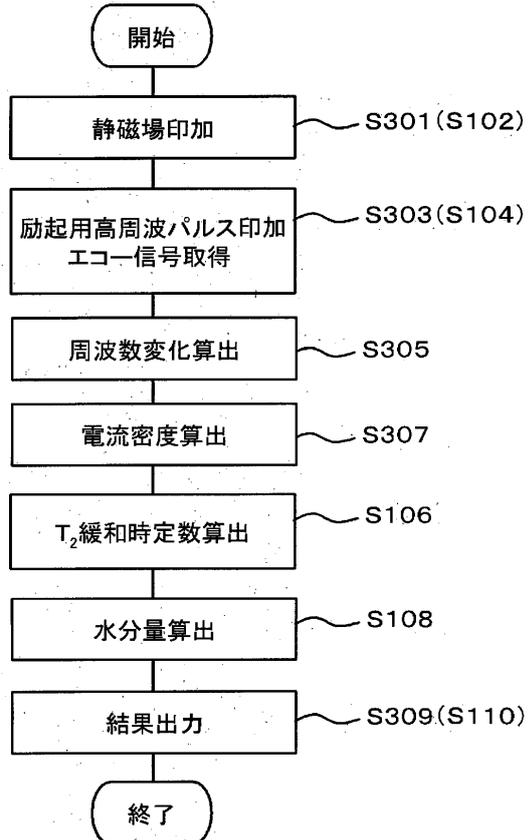
【図13】



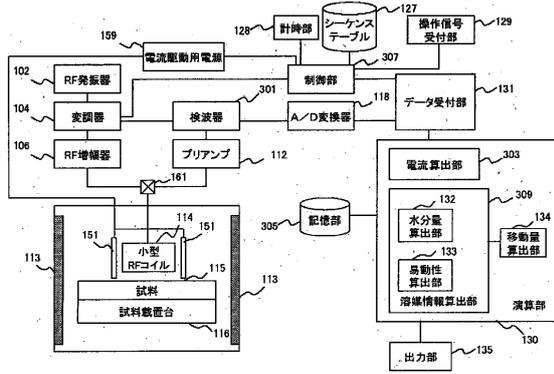
【図14】



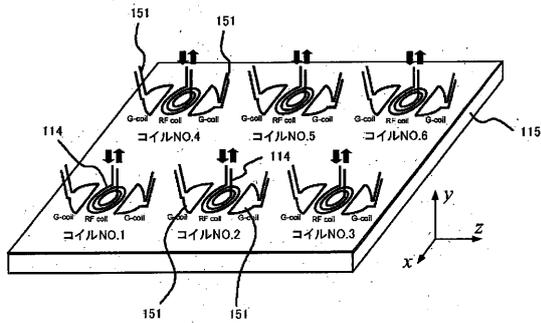
【図15】



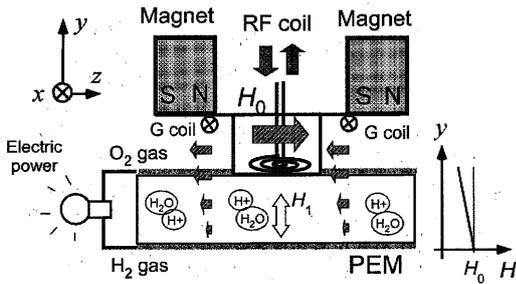
【図16】



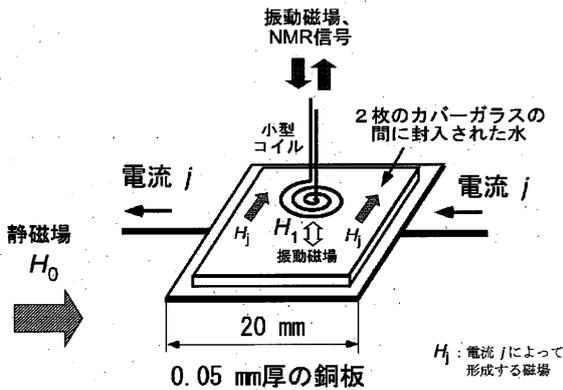
【図17】



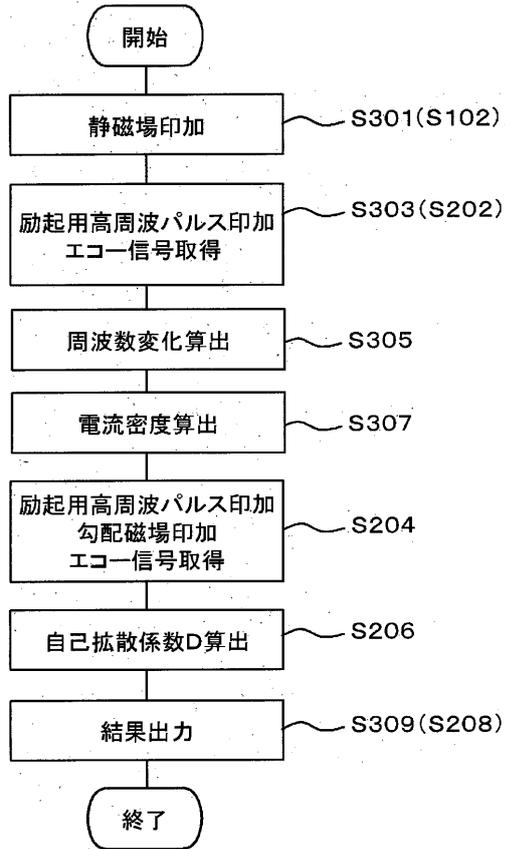
【図19】



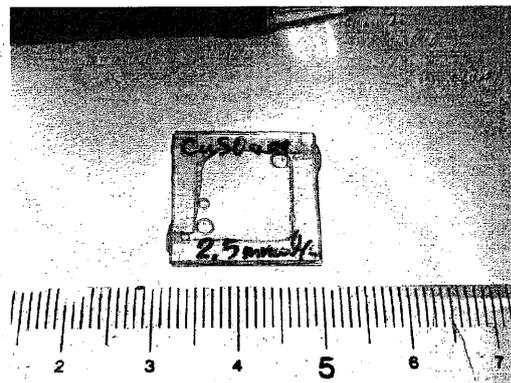
【図20】



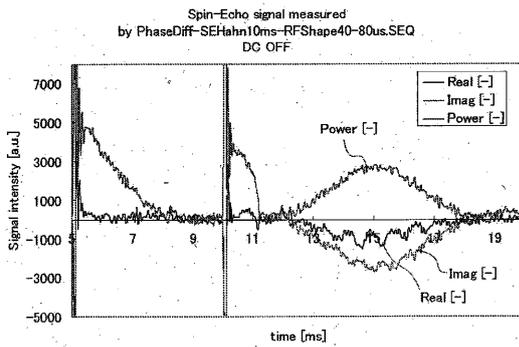
【図18】



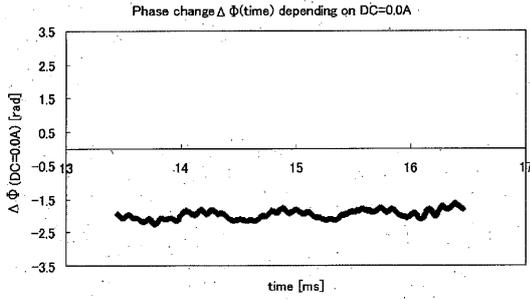
【図21】



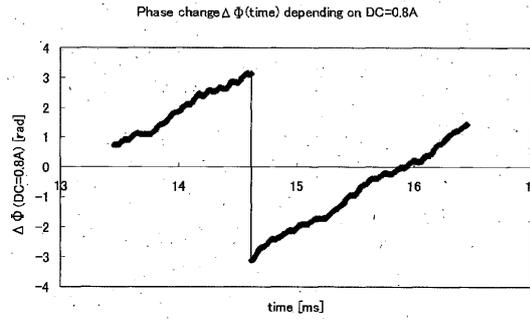
【図22】



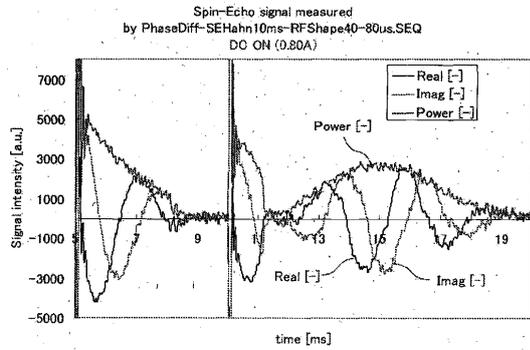
【 2 3 】



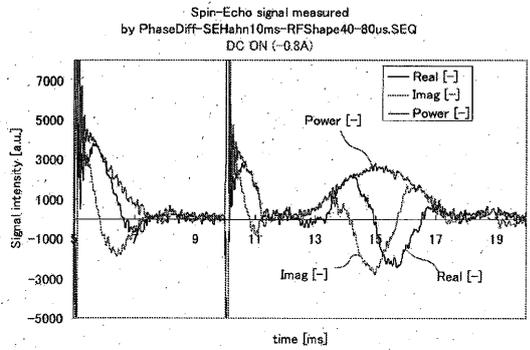
【 2 5 】



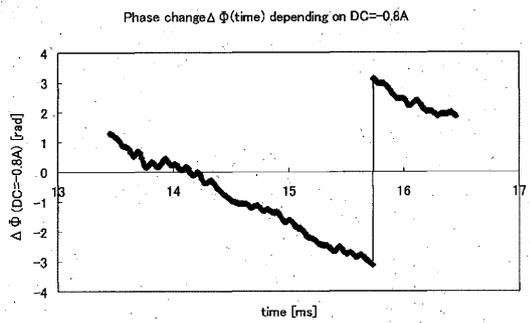
【 2 4 】



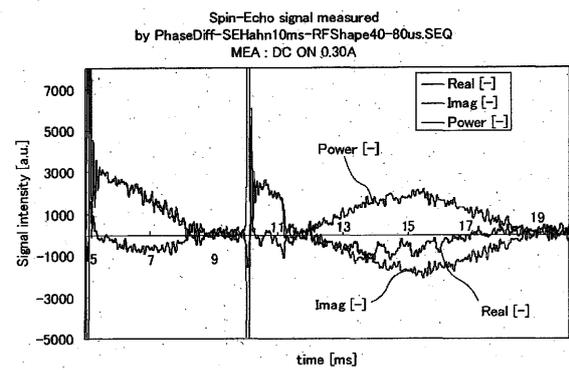
【 2 6 】



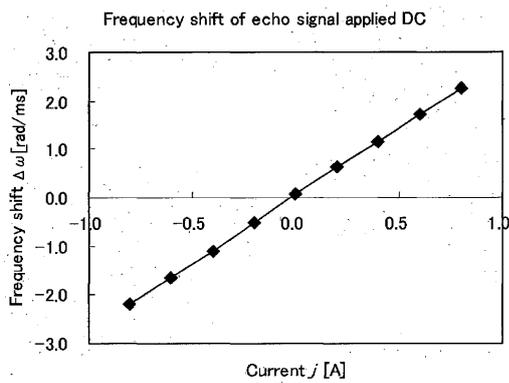
【 2 7 】



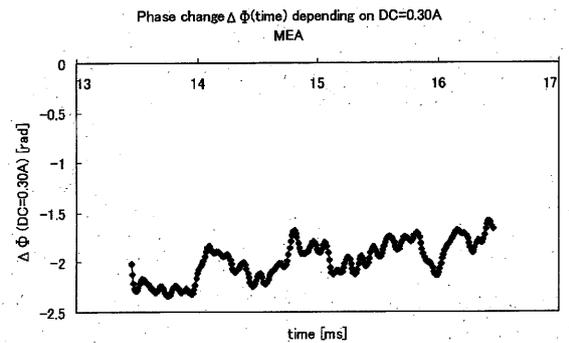
【 2 9 】



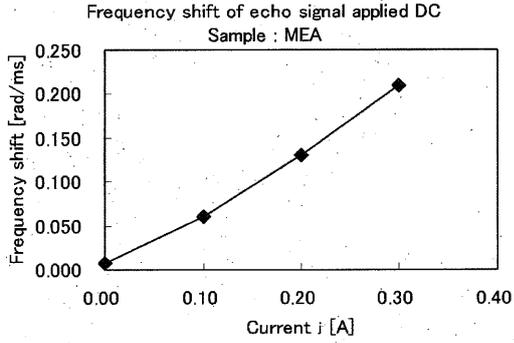
【 2 8 】



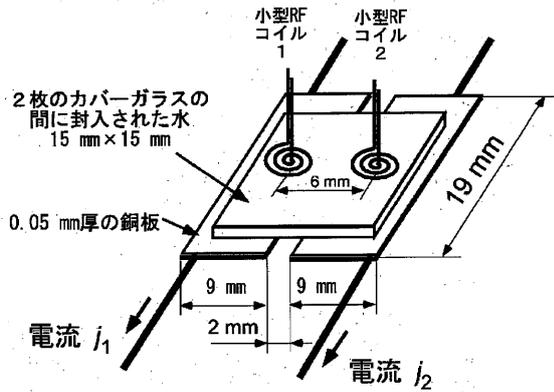
【 3 0 】



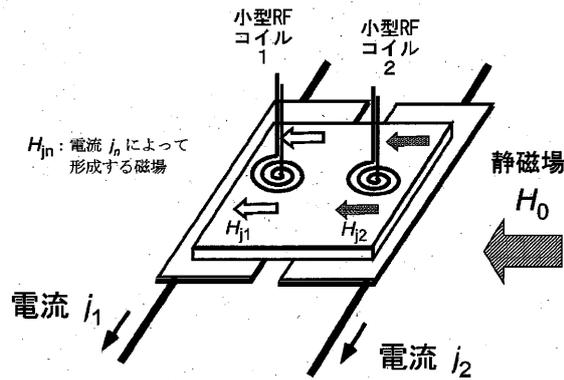
【 図 3 1 】



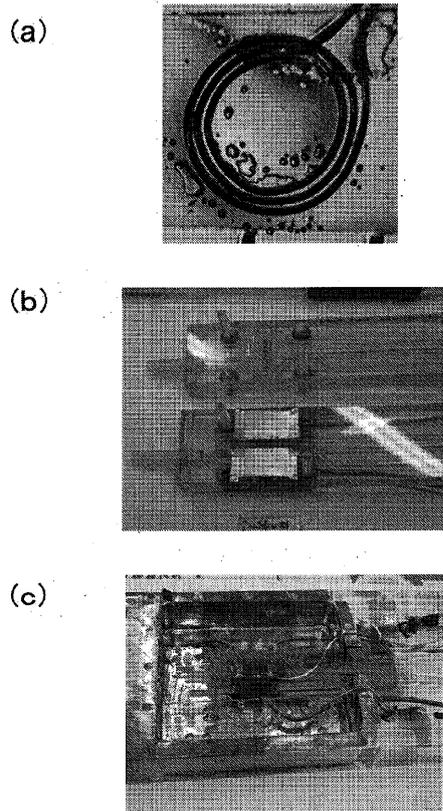
【 図 3 2 】



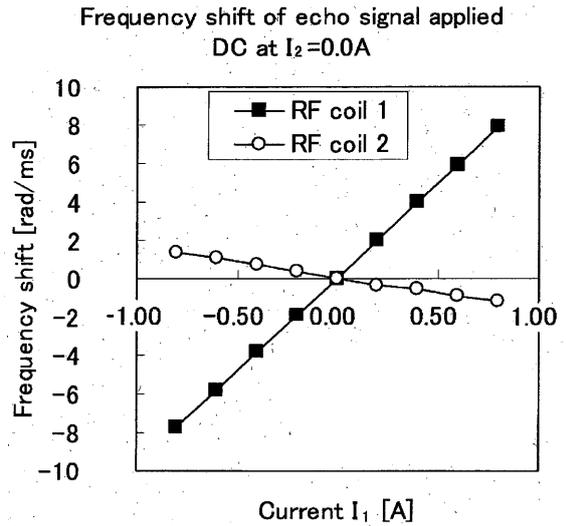
【 図 3 4 】



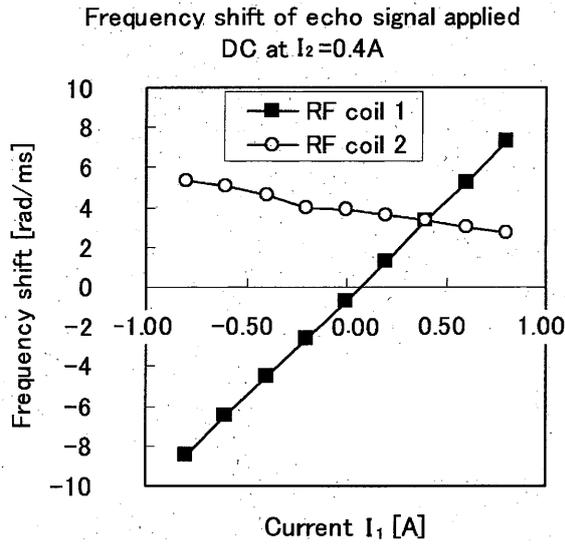
【 図 3 3 】



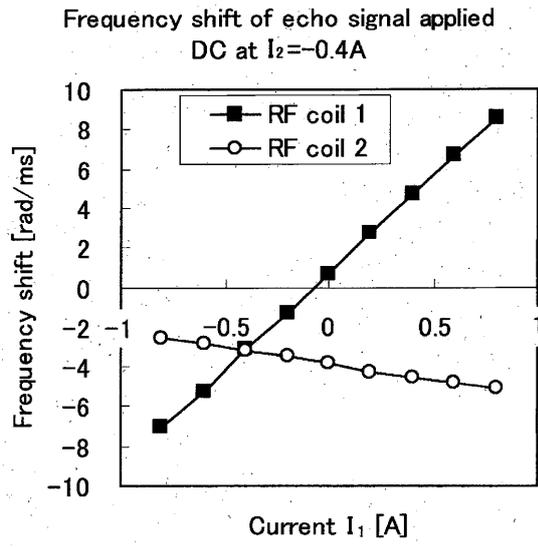
【 図 3 5 】



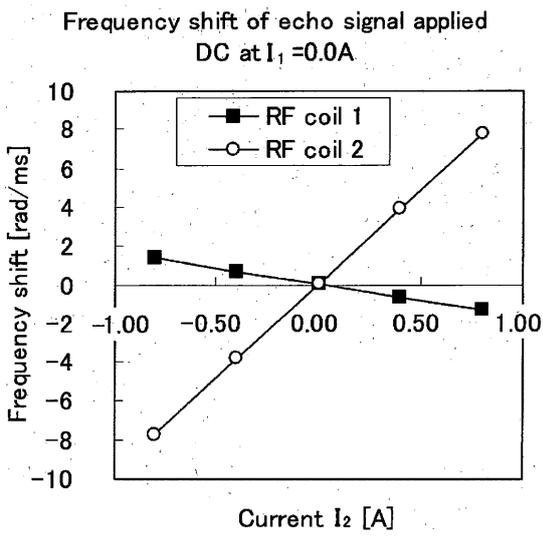
【 3 6 】



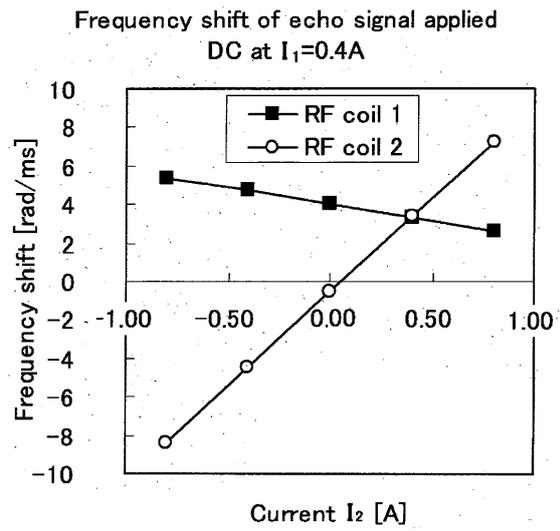
【 3 7 】



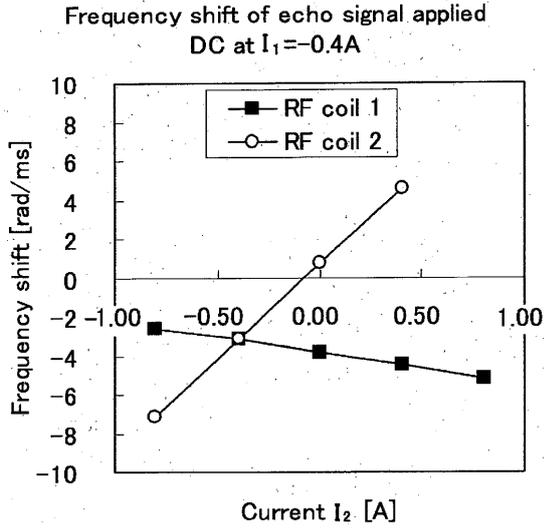
【 3 8 】



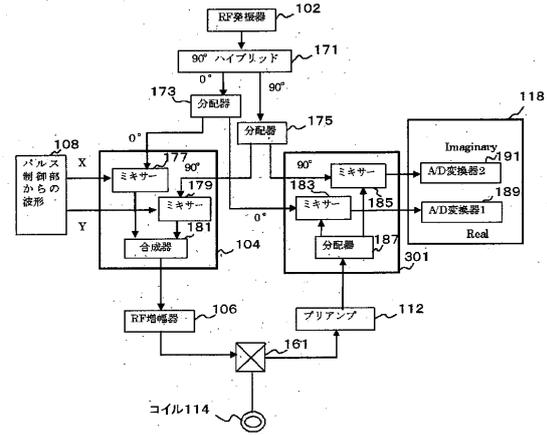
【 3 9 】



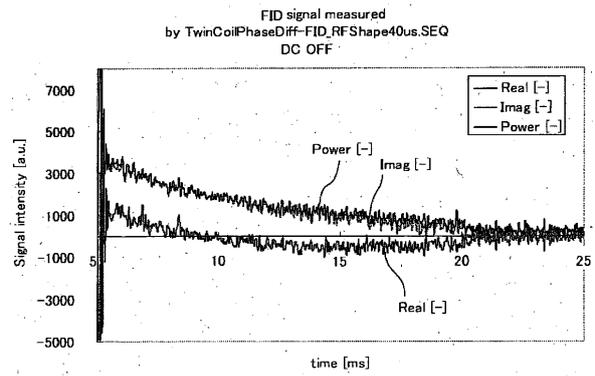
【 図 4 0 】



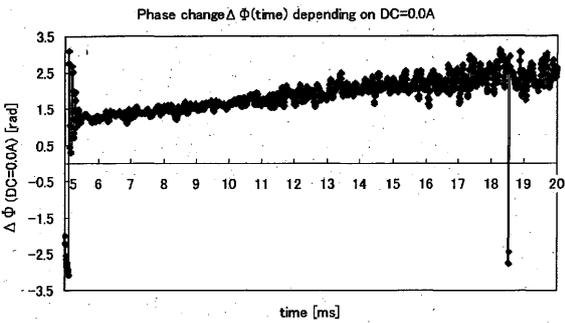
【 図 4 1 】



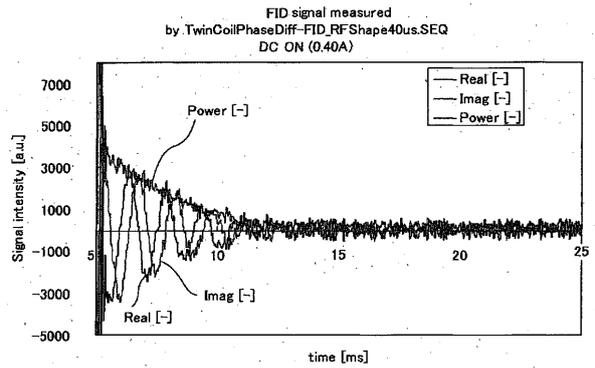
【 図 4 2 】



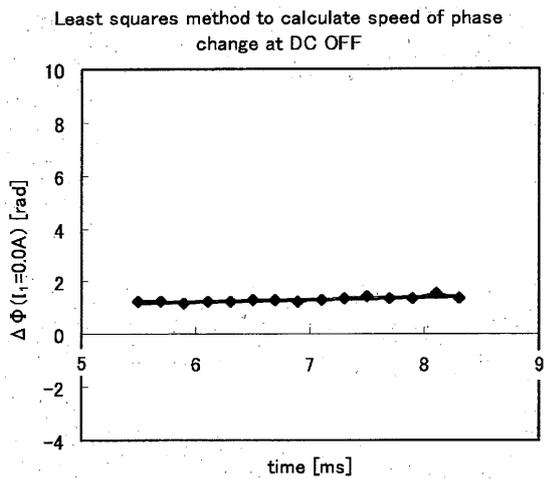
【 図 4 3 】



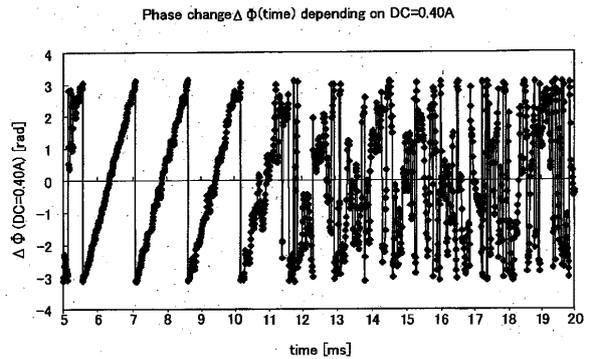
【 図 4 5 】



【 図 4 4 】

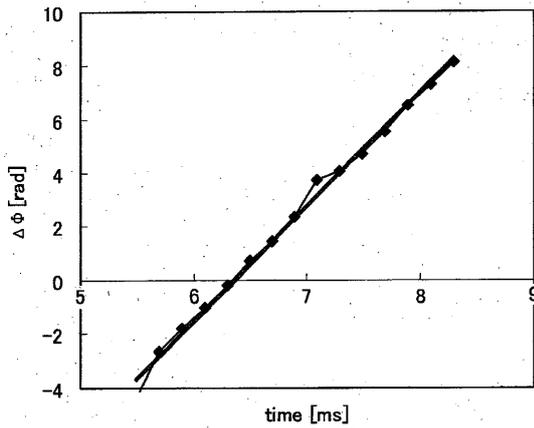


【 図 4 6 】



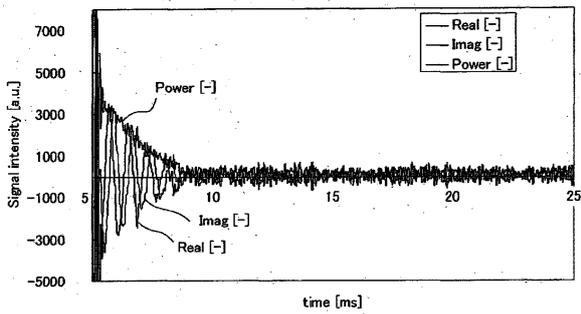
【 47 】

Least squares method to calculate speed of phase change at $I_1=0.40A$



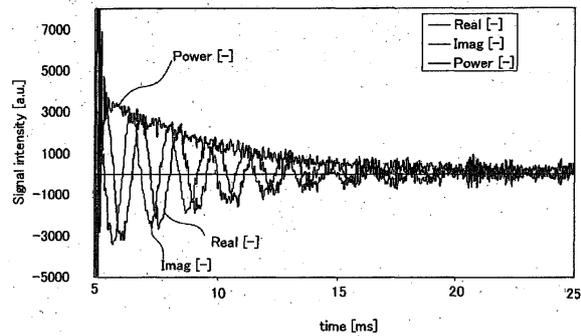
【 48 】

FID signal measured by TwinCoilPhaseDiff-FID_RFShape40us.SEQ DC ON (0.80A)



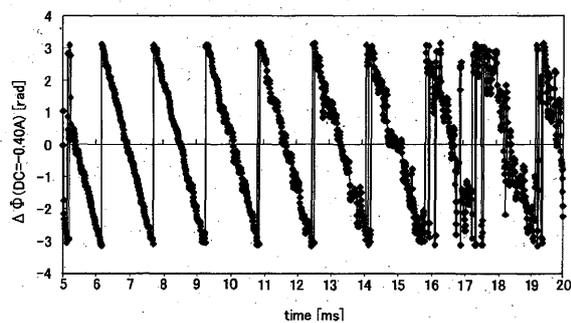
【 51 】

FID signal measured by TwinCoilPhaseDiff-FID_RFShape40us.SEQ DC ON (-0.40A)



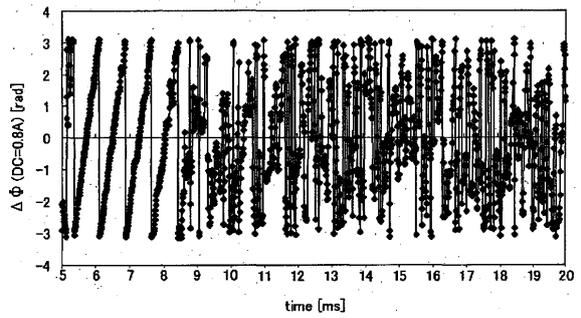
【 52 】

Phase change $\Delta\phi(\text{time})$ depending on DC=-0.40A



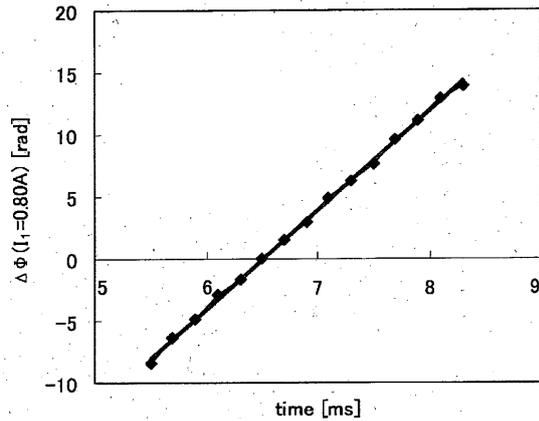
【 49 】

Phase change $\Delta\phi(\text{time})$ depending on DC=0.80A



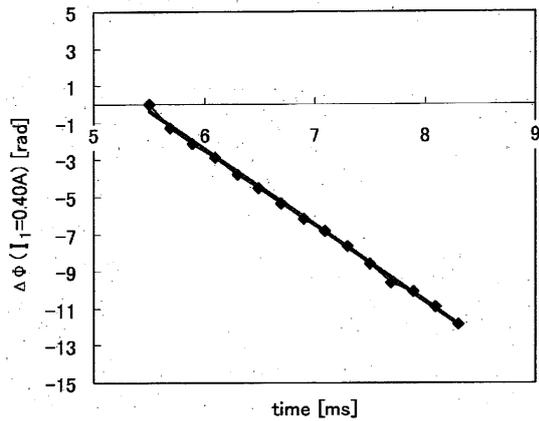
【 50 】

Least squares method to calculate speed of phase change at $I_1=0.80A$

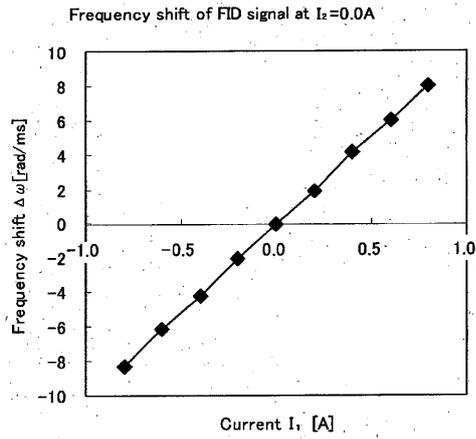


【 53 】

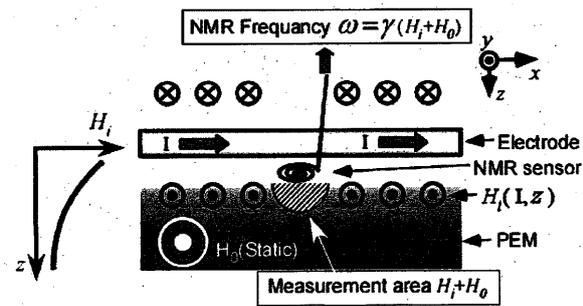
Least squares method to calculate speed of phase change at $I_1=-0.40A$



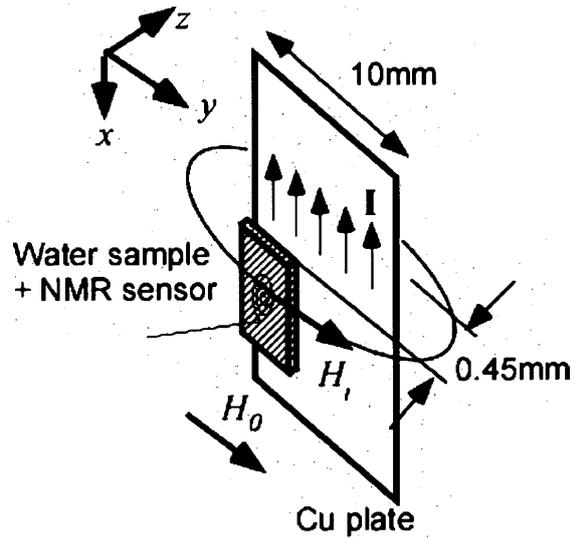
【 5 4 】



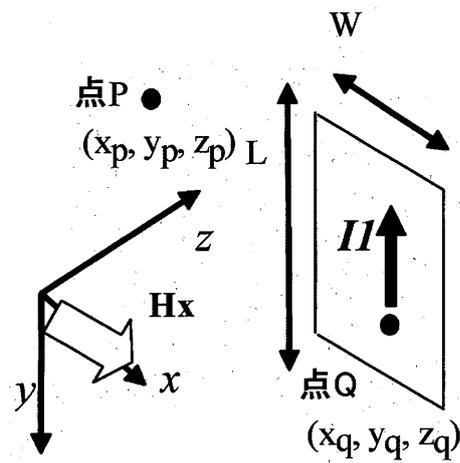
【 5 5 】



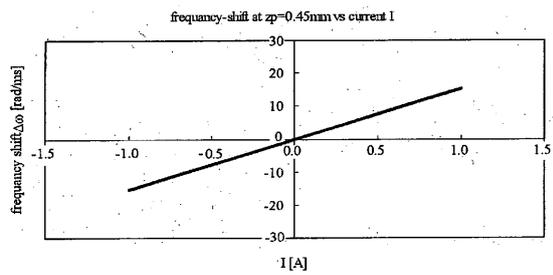
【 5 6 】



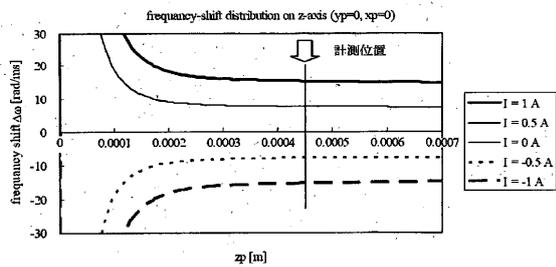
【 5 7 】



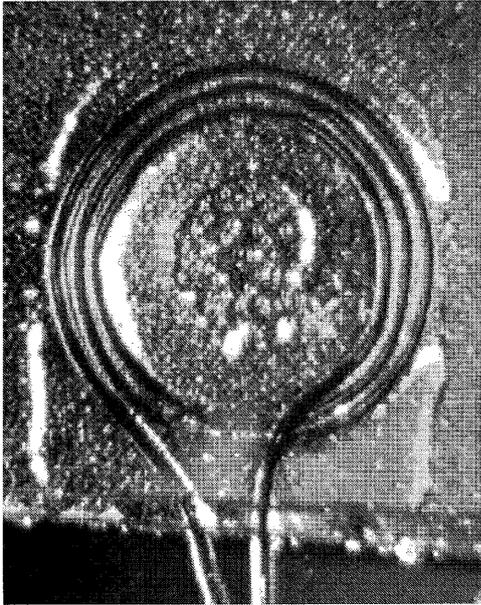
【 5 9 】



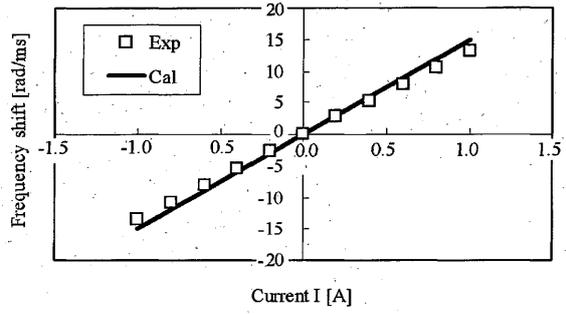
【 5 8 】



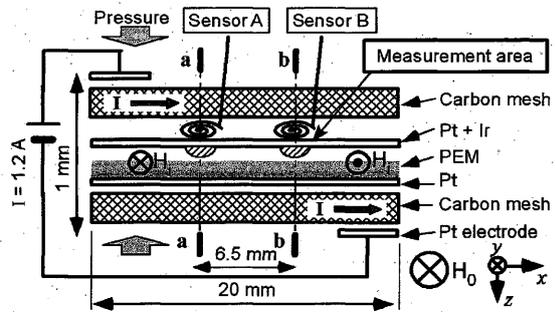
【 60 】



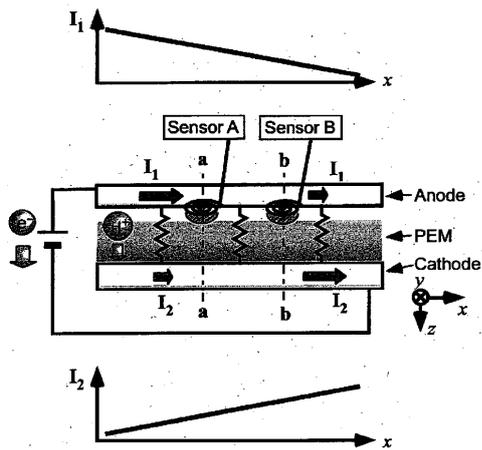
【 61 】



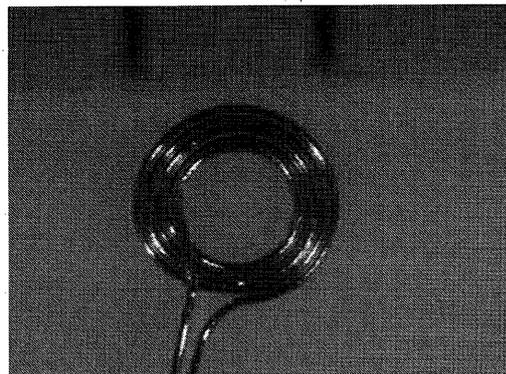
【 62 】



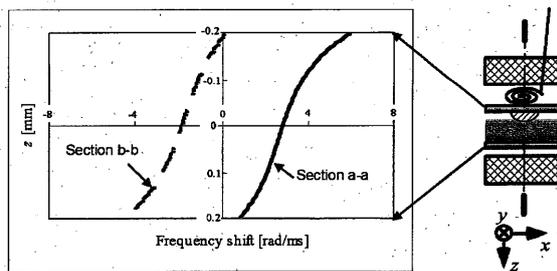
【 63 】



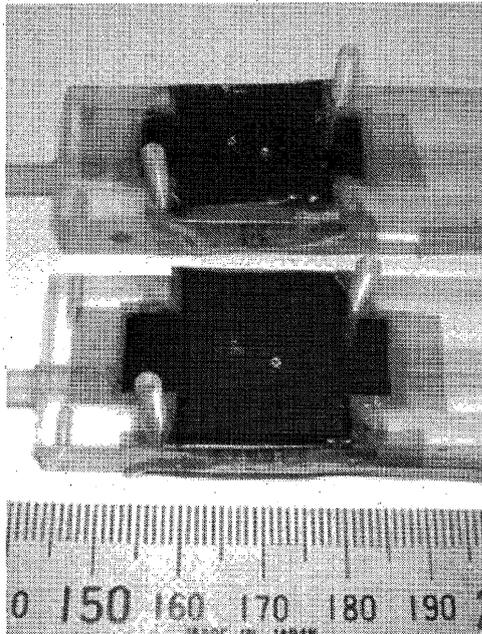
【 65 】



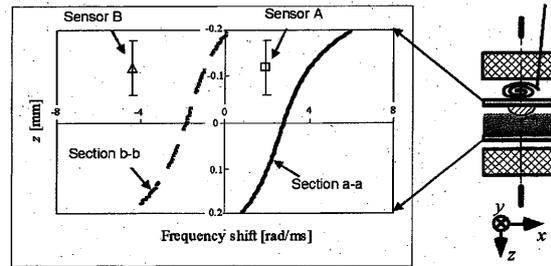
【 64 】



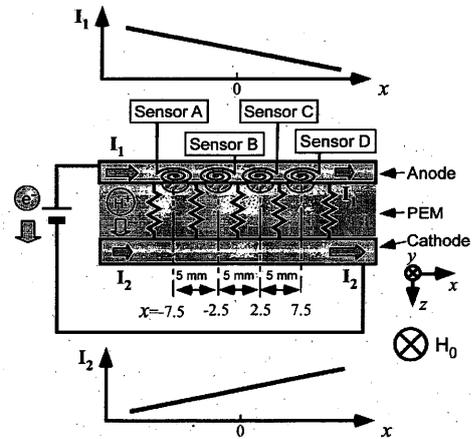
【 66 】



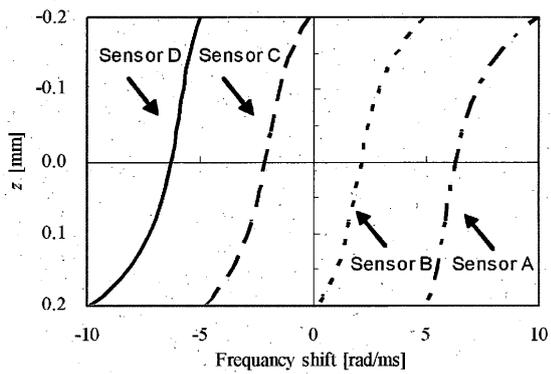
【 67 】



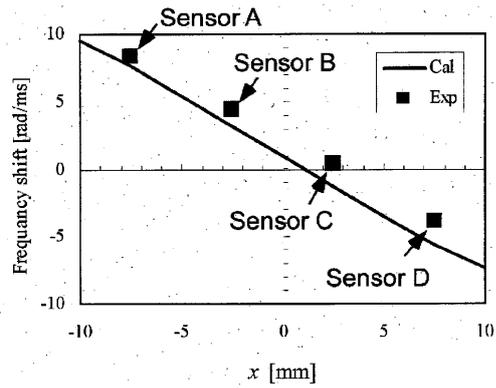
【 68 】



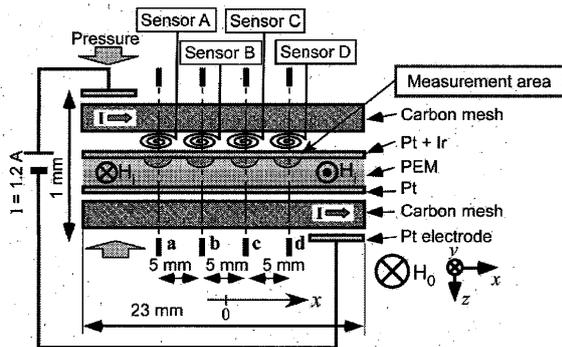
【 69 】



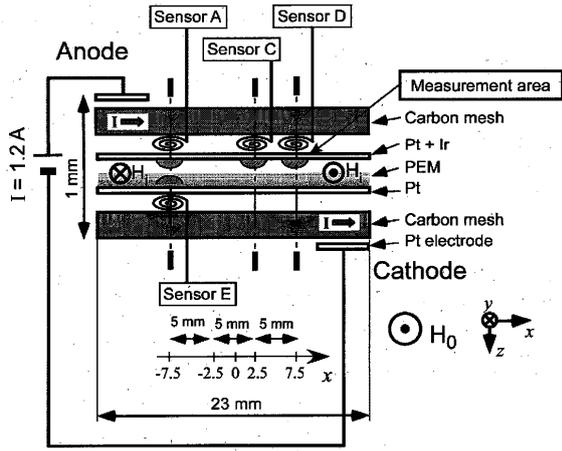
【 71 】



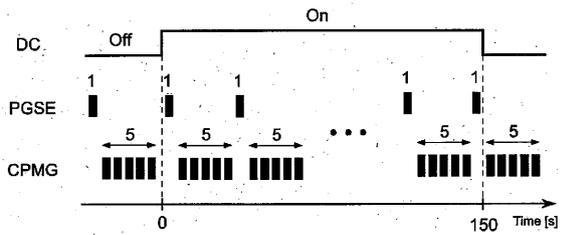
【 70 】



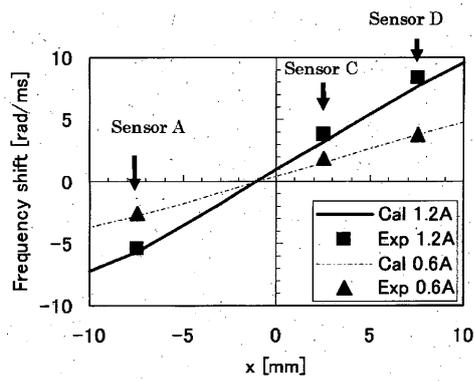
【 7 2 】



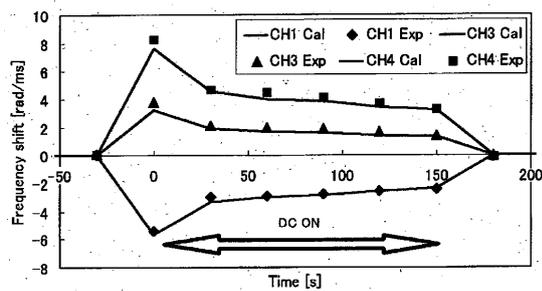
【 7 3 】



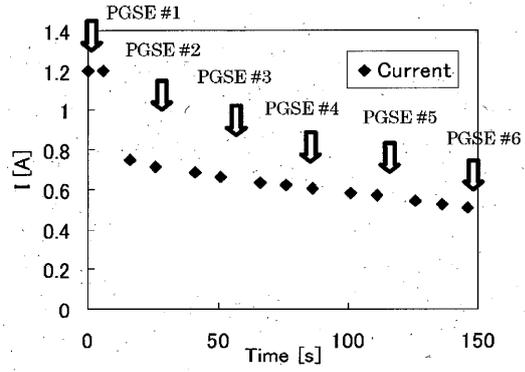
【 7 6 】



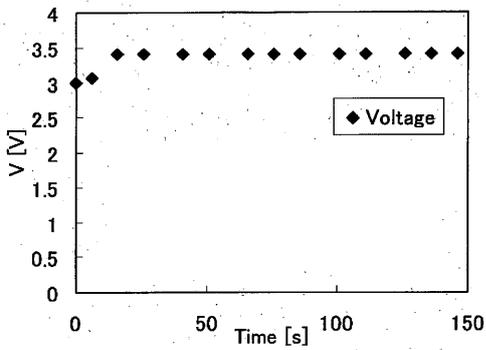
【 7 7 】



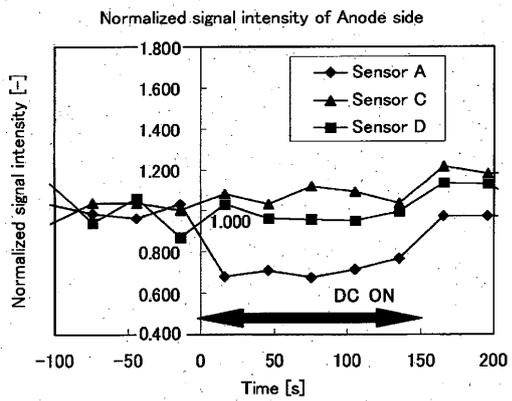
【 7 4 】



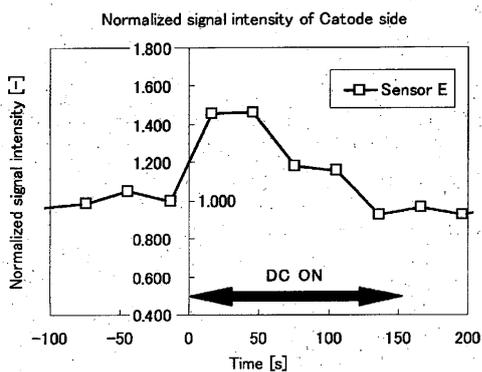
【 7 5 】



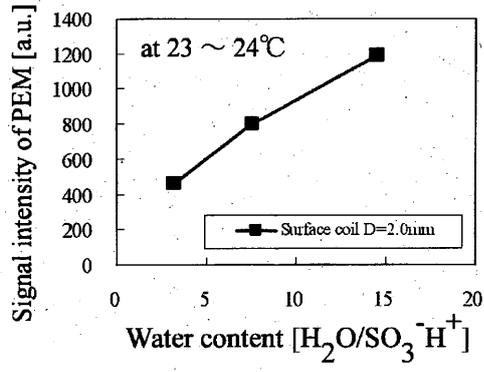
【 7 8 】



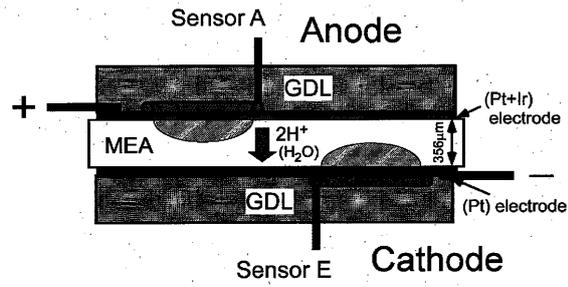
【 7 9 】



【 8 0 】



【 8 1 】



フロントページの続き

(出願人による申告)平成18年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/次世代技術開発/PEMFCの高電流密度化~PEM内水分子の濃度・流束測定の新技術、ガス拡散層内の水詰り可視化観察、及び気液二相流シミュレーションの融合による取組~」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

- (56)参考文献 特開昭60-190846(JP,A)
特開2007-121037(JP,A)
特開2007-051990(JP,A)
G.C.Scott et al., Sensitivity of Magnetic-Resonance Current-Density Imaging, Journal of Magnetic Resonance, 1992年, Vol.97, pp.235-254
小川邦康 他, マルチNMRセンサーによる固体高分子電解質膜内含水量分布のリアルタイム計測, 第10回NMRマイクロイメージング研究会 講演要旨集, 2006年 7月, pp.32-35
小川邦康 他, マルチNMRセンサーによる水電界運転時のPEM内含水量の分布計測, 熱工学コンファレンス講演論文集, 2006年11月23日, No.06-2, pp.245-246
小川邦康 他, 小型表面コイルによる燃料電池用固体高分子電解質膜内の水分子の局所自己拡散係数, 熱工学コンファレンス講演論文集, 2005年11月 2日, No.05-17, pp.237-238
畑田寛久 他, FEMに基づいたMRI撮像時の脳内RF電磁界分布, 日本応用磁気学会誌, 2005年 3月 1日, Vol.29 No.3, pp.364-367
Bogdan Buhai et al., Dissimilar Electro-Osmotic Flow and Ionic Current Recirculation Patterns in Porous Media Detected by NMR Mapping Experiments, Physical Review Letters, 2006年, Vol.96 No.17, pp.174501-1~174501-4
WEICHUAN CHIAO et al., The Absolute Measurement of the Ampere by Means of NMR, IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, 1980年, Vol.IM-29 No.4, pp.238-242

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 24/00-24/14

G01R 33/20-33/64

G01R 19/00-19/32

A61B 5/055

JSTPlus/JST7580(JDreamII)