

— 中性子小角散乱は生きたままをみる分析技術— 作動状態の燃料電池の内部を可視化する

原子力機構 小泉 智

平成20~21年度 NEDO固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発
「物質輸送現象可視化技術」

「中性子超小角散乱・イメージング結合技術」

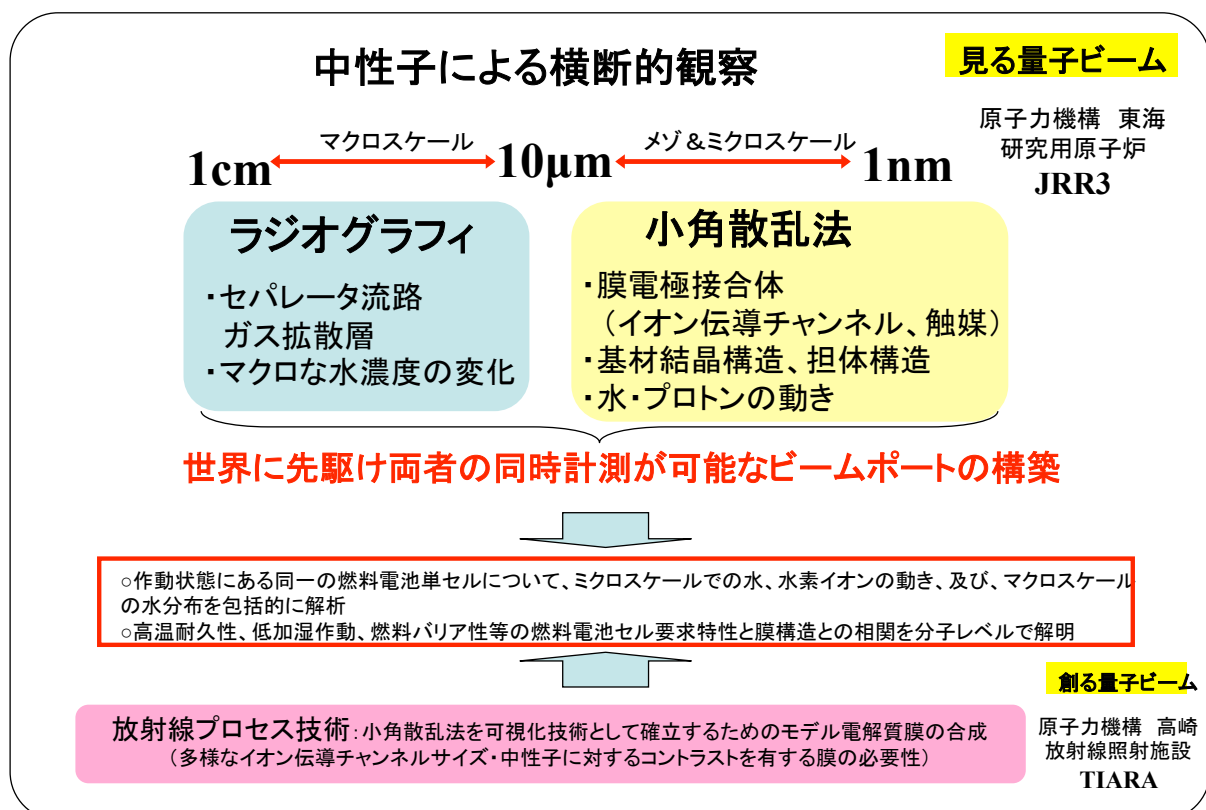
日本原子力研究開発機構

プトラアナンダ 山口大輔 岩瀬裕希 橋本竹治

前川康成 八巻徹也 澤田真一

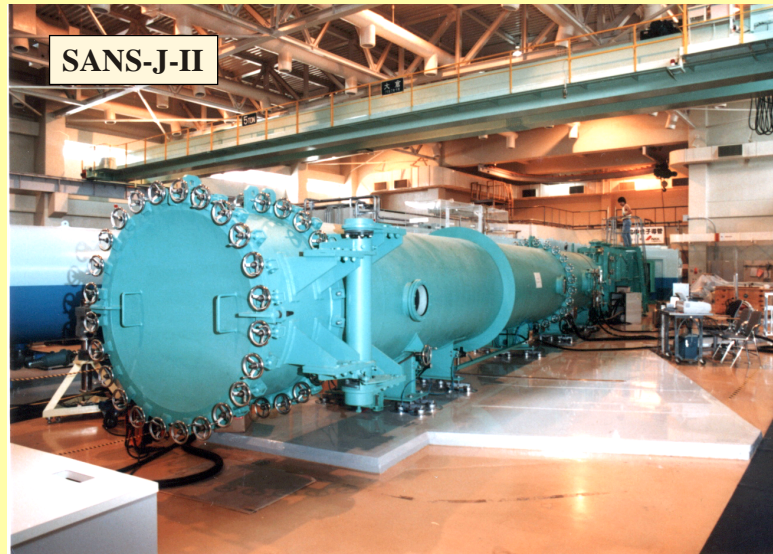
外部研究協力員 東北大 川勝年洋、大同大学 堀美知郎

1-4 中性子超小角散乱・イメージング結合技術の開発



研究設備

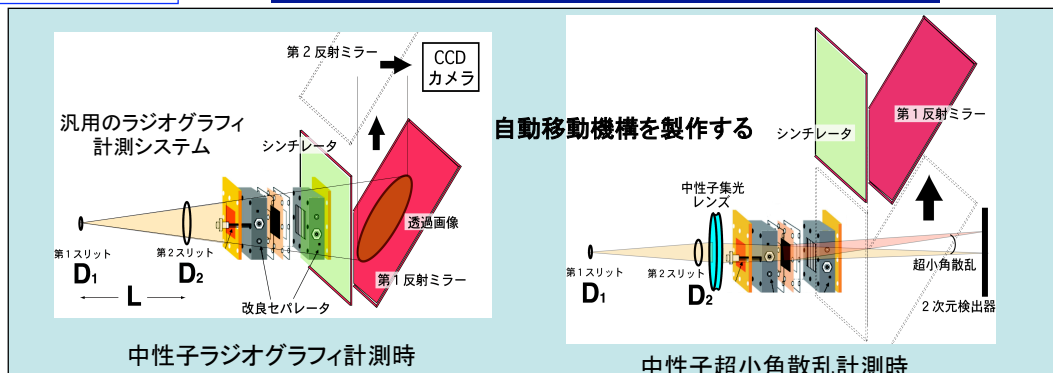
日本原子力研究開発機構 研究用原子炉JRR3 集光型・偏極中性子超小角散乱装置 (SANS-J-II)



オングストロームから数マイクロメートルの
広範な空間スケールを満遍なくその場観測

研究開発の内容

-中性子超小角散乱と中性子ラジオグラフィの融合-



同時計測システム概要

- ・既存の冷中性子超小角散乱装置 (SANS-J-II)の試料位置に上下スライド可能な移動機構を備えた汎用のラジオグラフィ用の画像カメラシステムを設置

本計測システムの特長

- ・長いコリメータを活かしたラジオグラフィの位置分解能の向上
- ・装置に付随した速度選別機・中性子偏極素子の活用によりラジオグラフィの画像コントラストを可変にする

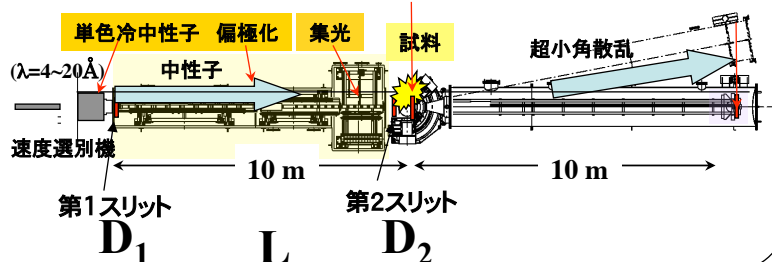
SANS-J-II since 2005

C-3-2 (Cold Neutron)@JRR3

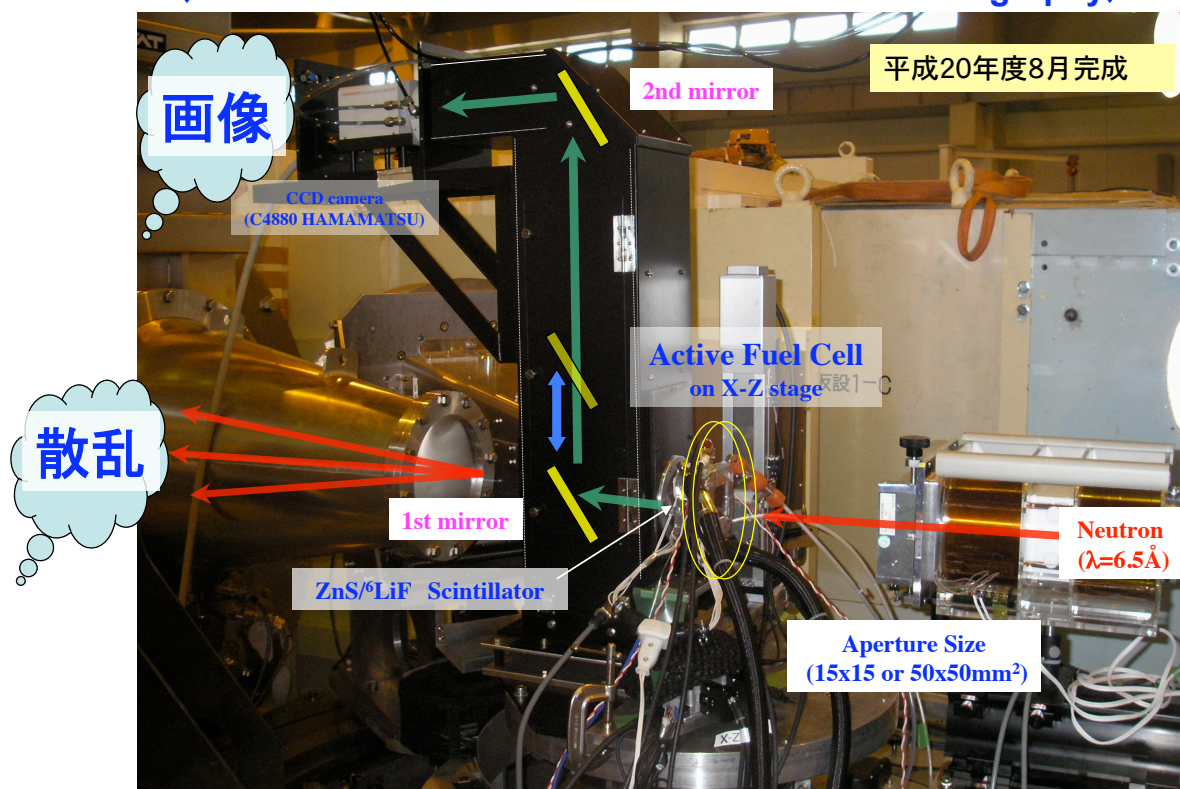
Flux: 10^8 n/cm²/sec

ラジオグラフィ設置位置

小角散乱検出位置

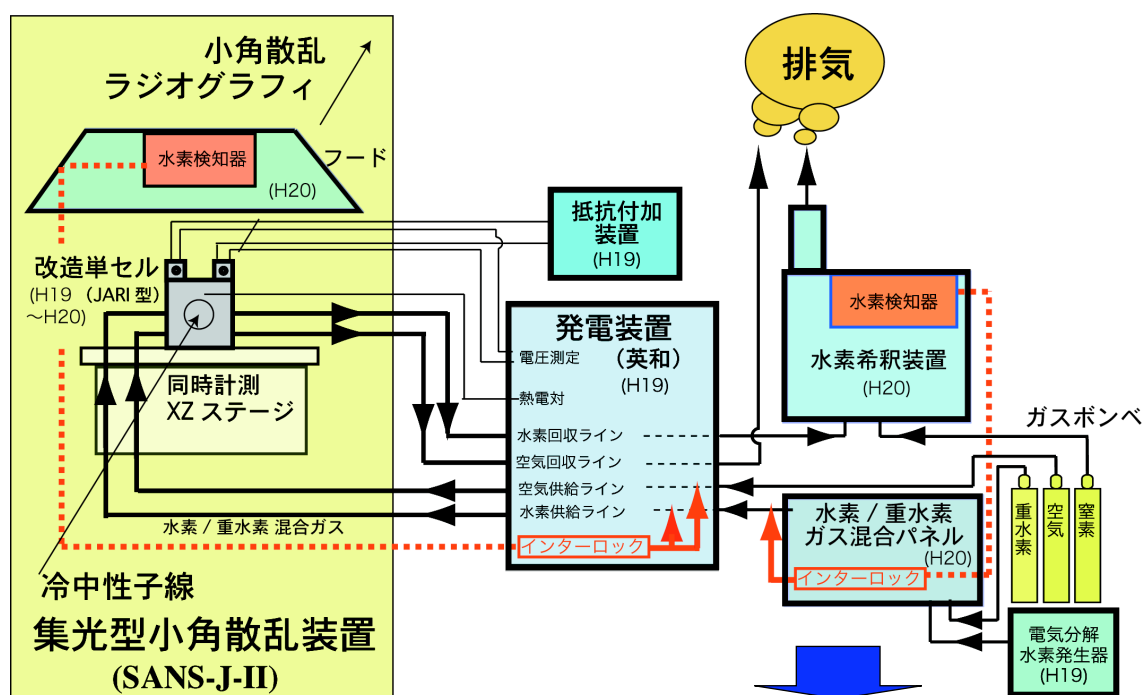


Neutron Imaging System on SANS-J-II (Monochromatic & Polarized Cold Neutron Radiography)



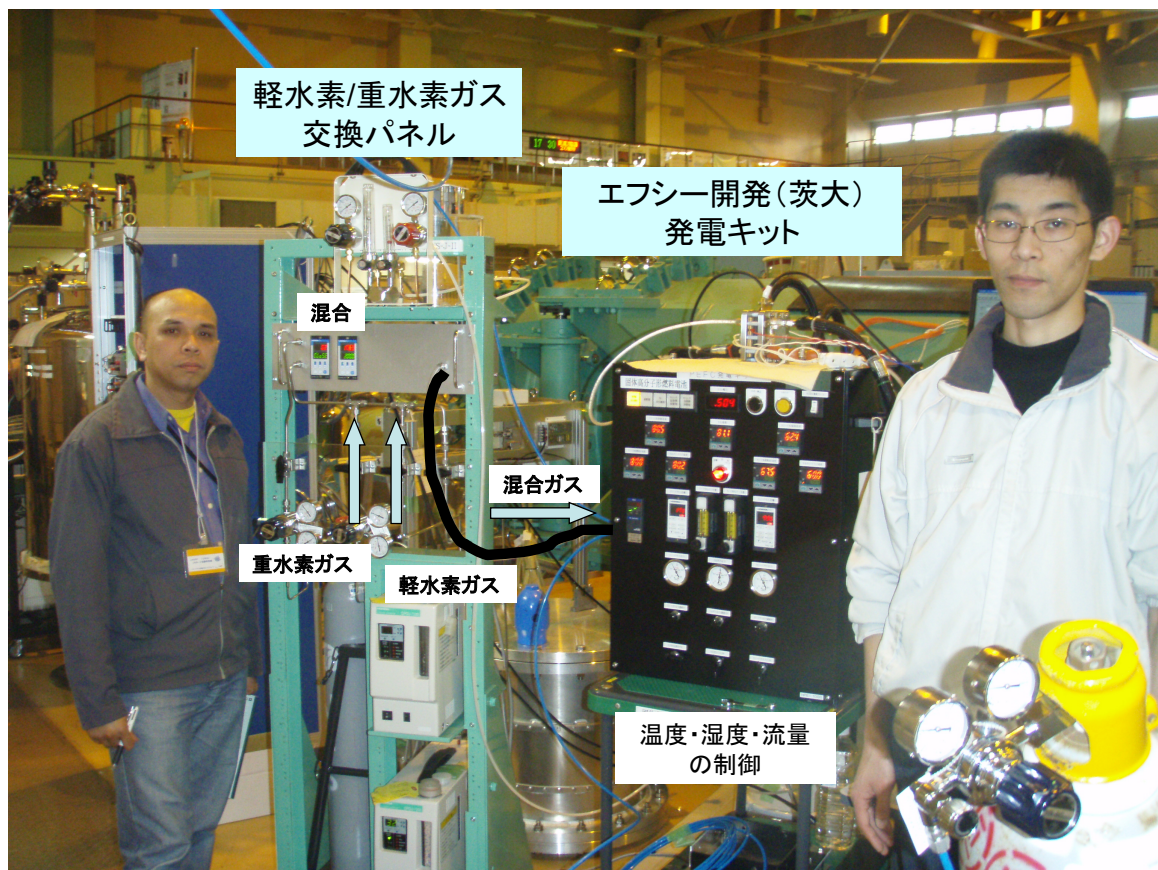
同時計測 システム概要図

平成20年度8月完成



燃料: 同位体で入れ替え

MEA構造&水プロトンダイナミクスの解析

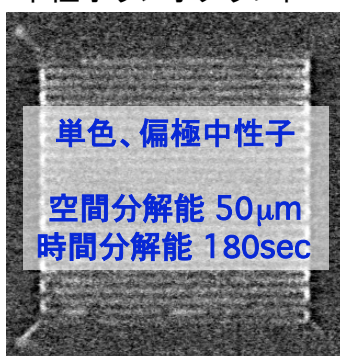


JARI型燃料電池単セル（英和社製） 小角散乱単セルへの改良

結果:透過率:改良前 0.01 改良後 0.86 $\lambda=6.5\text{\AA}$

平成20年度8月完成

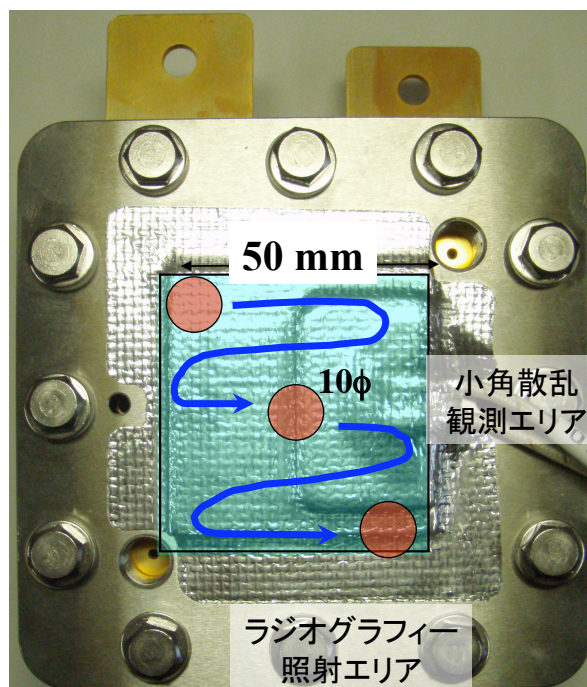
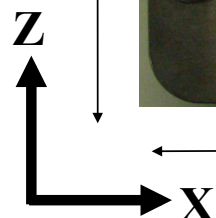
中性子ラジオグラフィー



中性子小角散乱
時間分解能 30 sec
軽水素・重水素のコントラスト

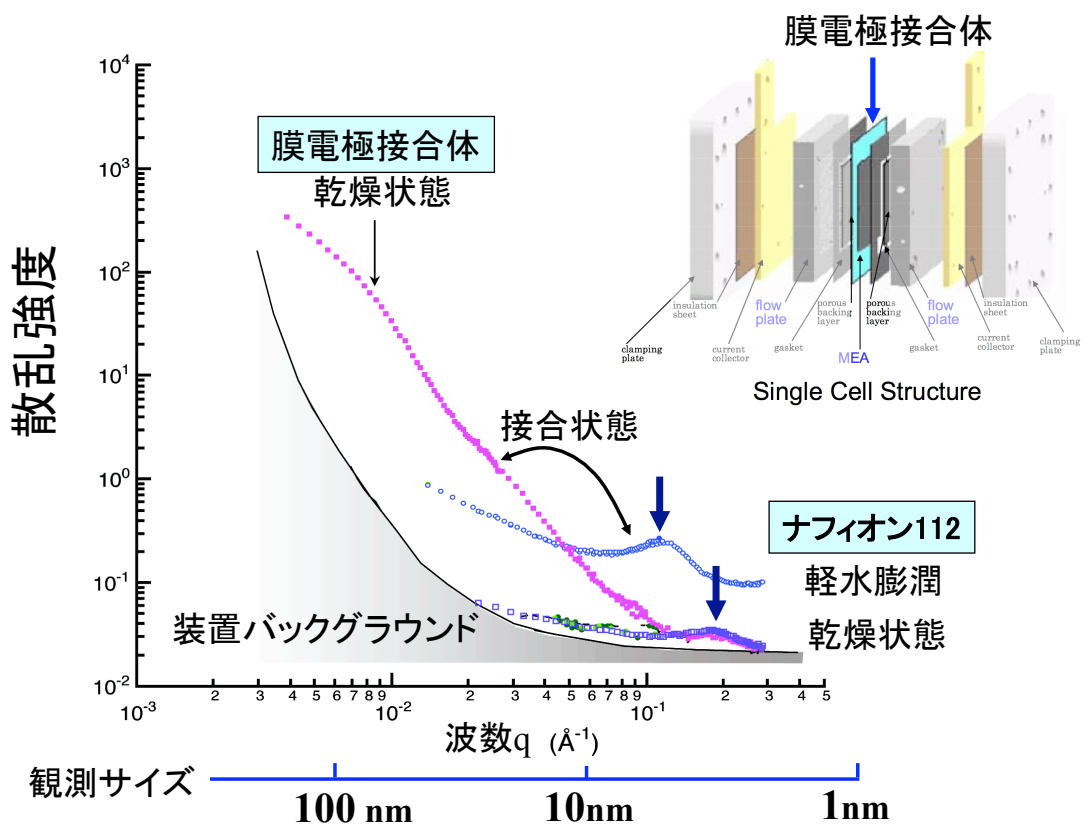
XZ-自動ステージ

中性子小角散乱装置
(SANS-J-II)の測定と
同期させる

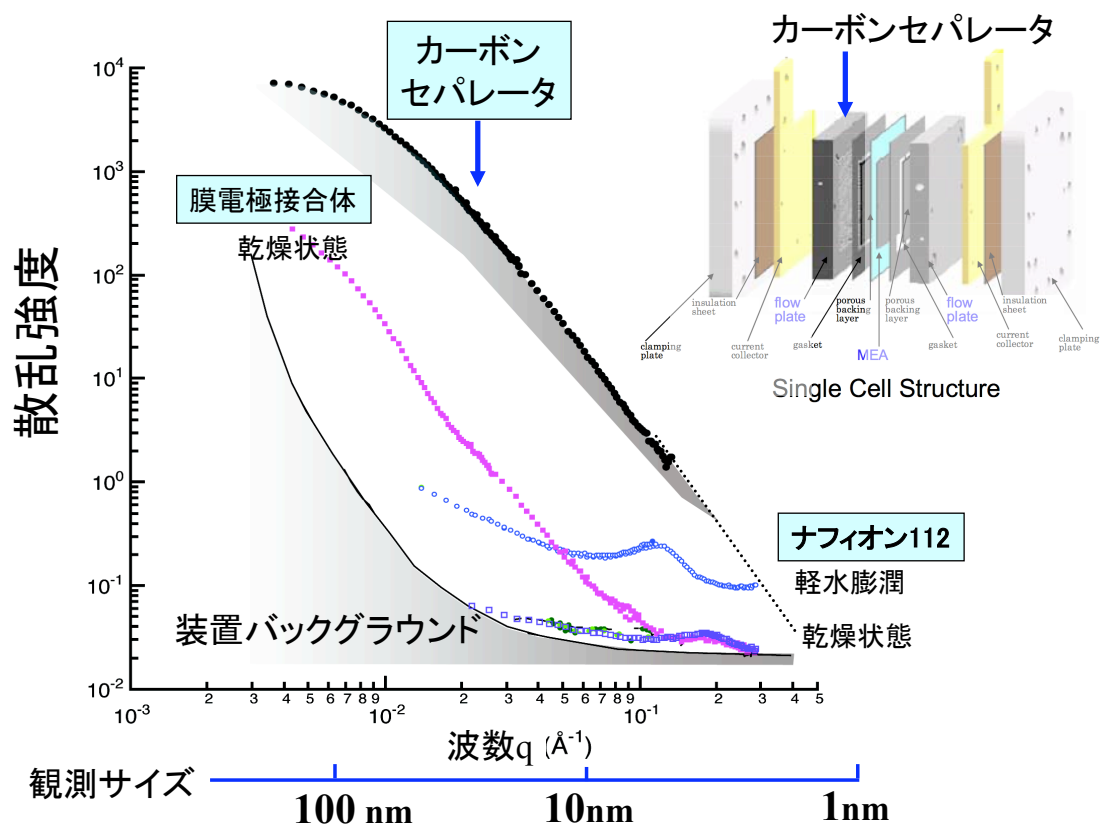


110 mm

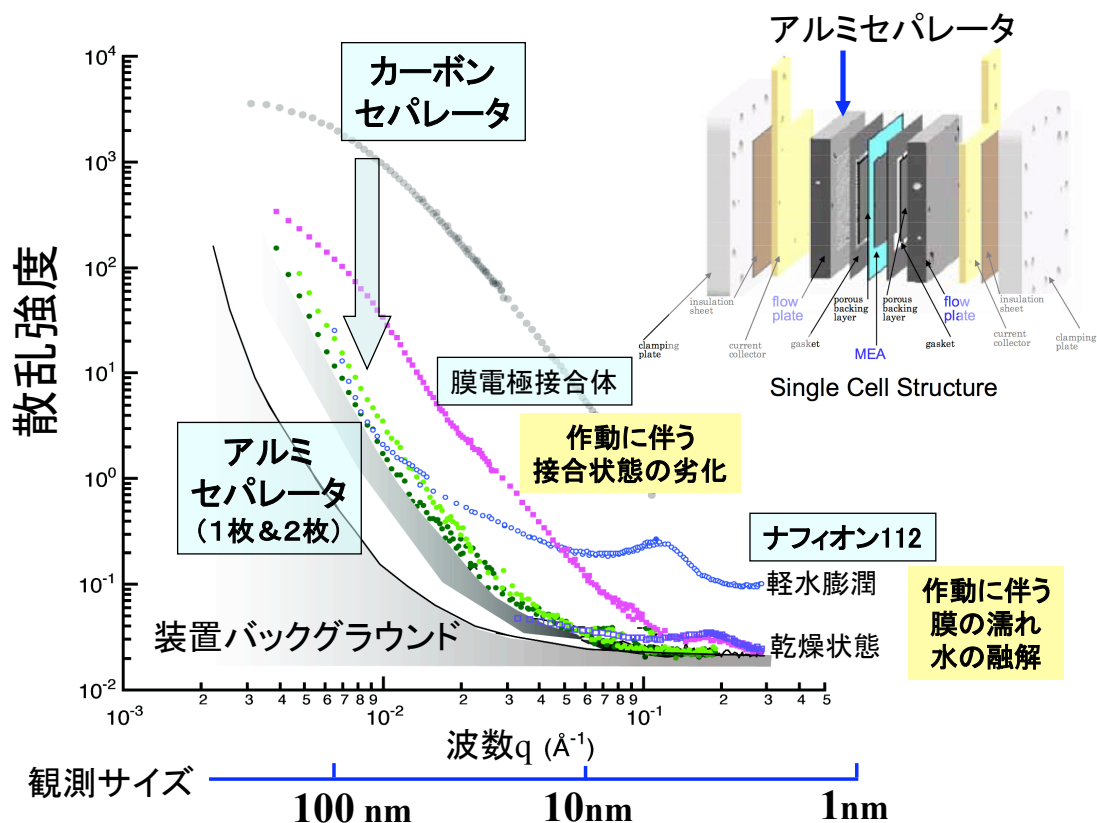
同時計測用燃料電池単セル 予備実験結果



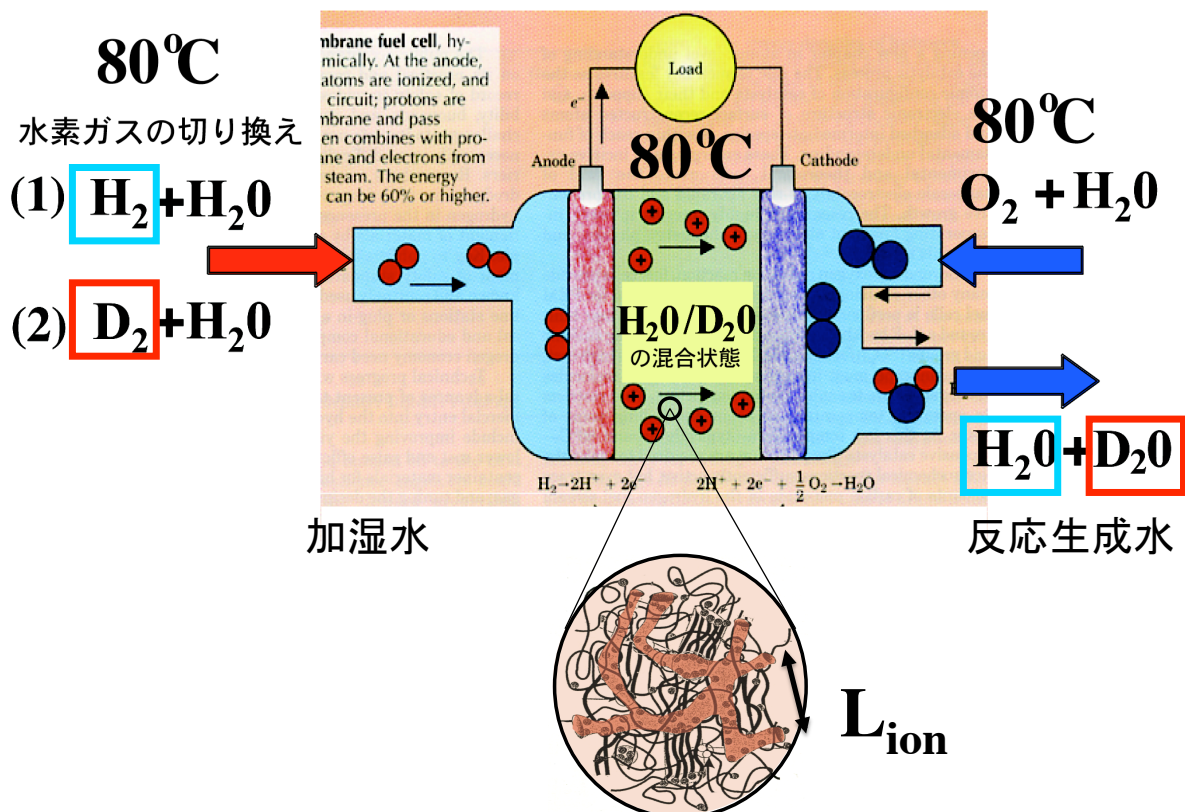
同時計測用燃料電池単セル 予備実験結果



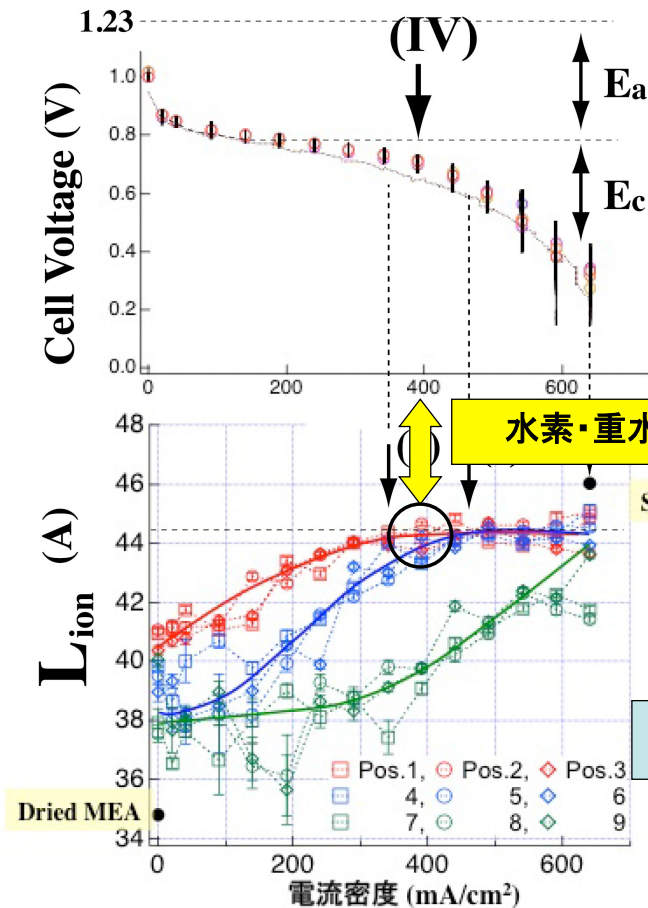
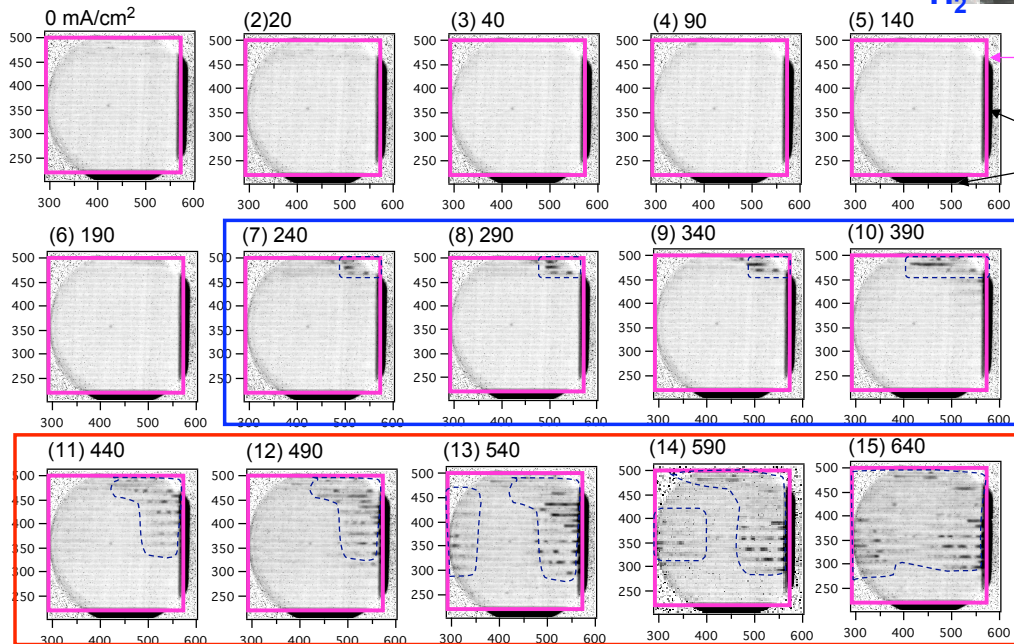
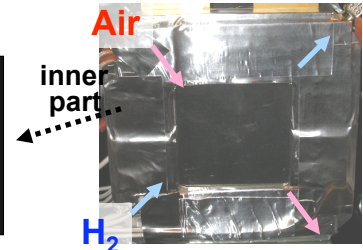
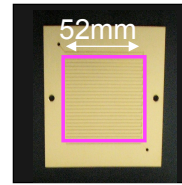
同時計測用燃料電池単セル 予備実験結果



水素・重水素 ガス交換実験 (at $400\text{mA}/\text{cm}^2$)



作動状態単セルのその場観察 中性子ラジオグラフィーの結果



(a)

MEAの濡れと発電特性

(b)

水素・重水素 ガス交換実験

小角散乱ピーク位置

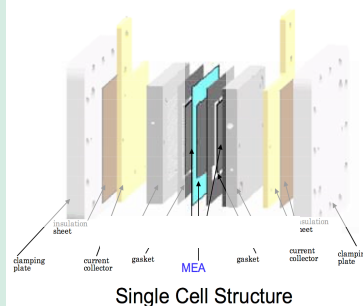
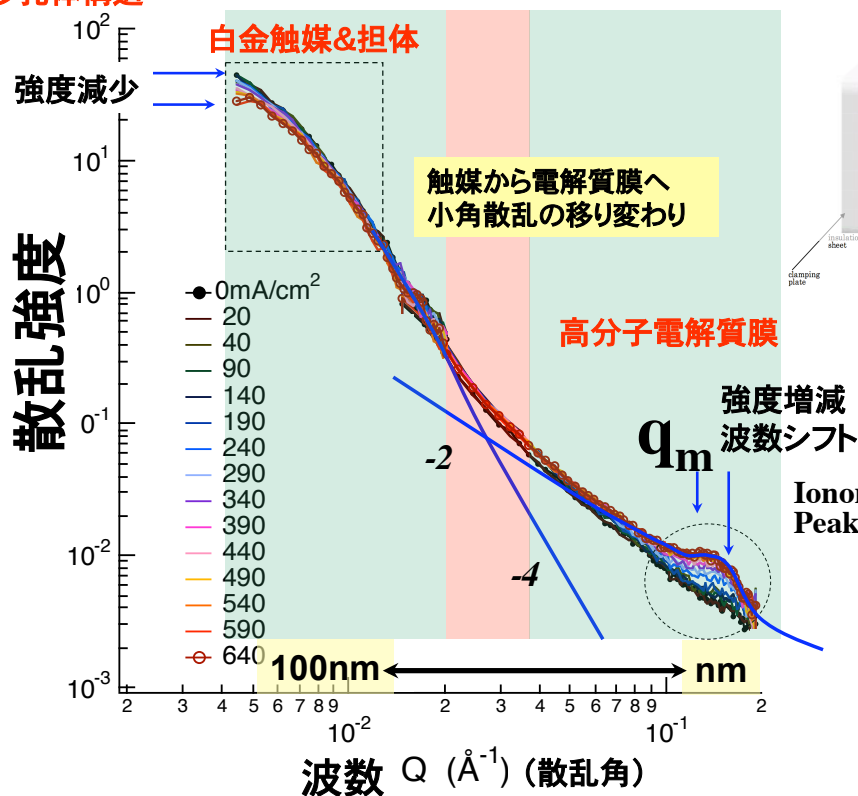
チャンネルサイズが10%増大

電解質膜中の水分量と対応

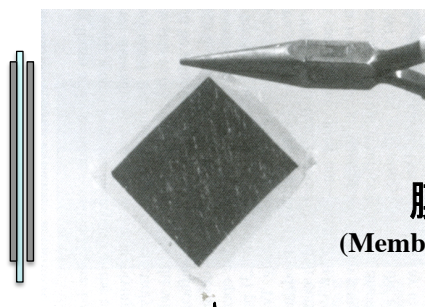
作動状態単セルのその場観察 中性子小角散乱の結果

ガス拡散層
多孔体構造

$$I(0) \propto n_c [\Delta\rho_1 V_1]^2$$



$$L_{ion} = \frac{2\pi}{q_m}$$



膜電極接合体
(Membrane Electrode Assembly)

電極触媒部

高分子電解質膜

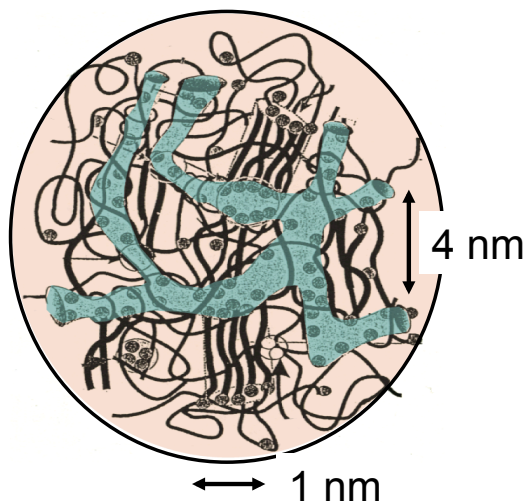
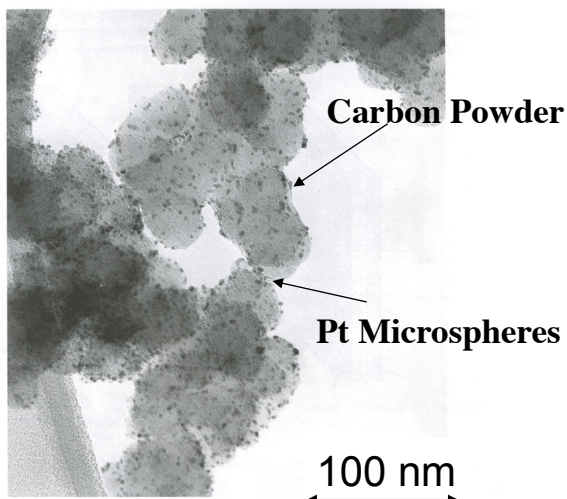
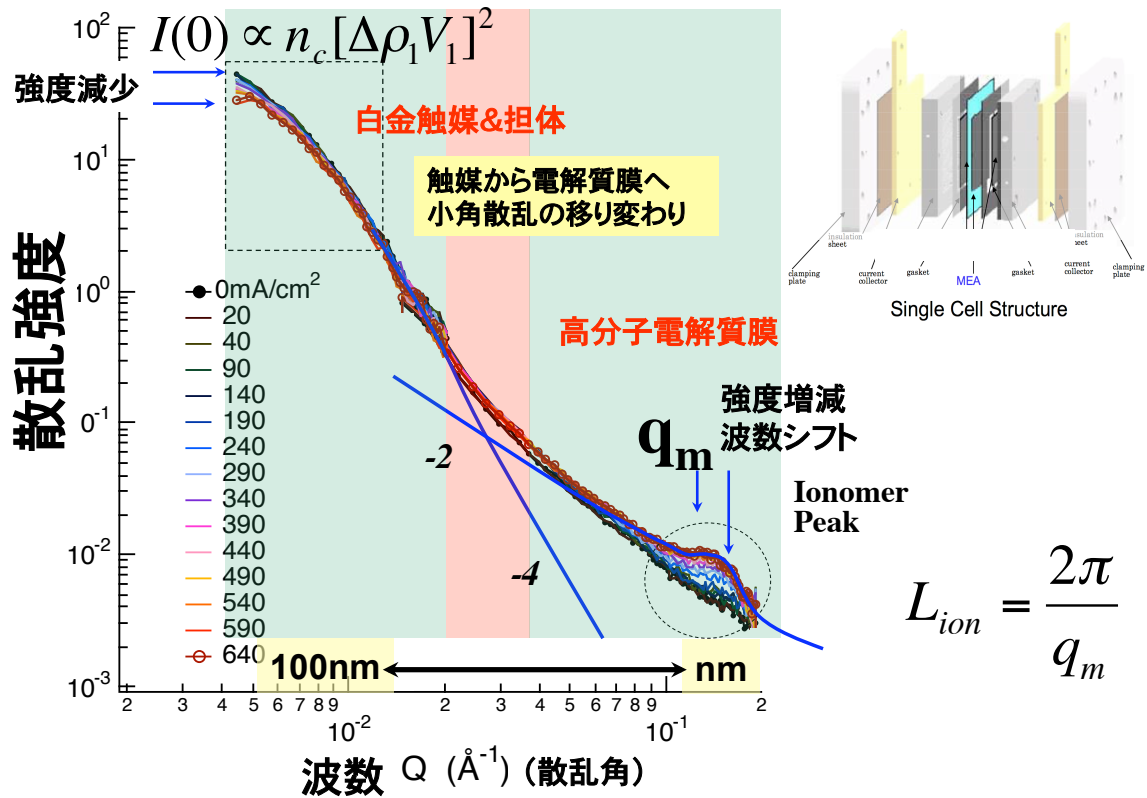


Figure 1.6 TEM image of fuel cell catalyst. The black specks are the catalyst particles finely divided over a carbon support. The structure clearly has a large surface area. (Reproduced by kind permission of Johnson Matthey Plc.)

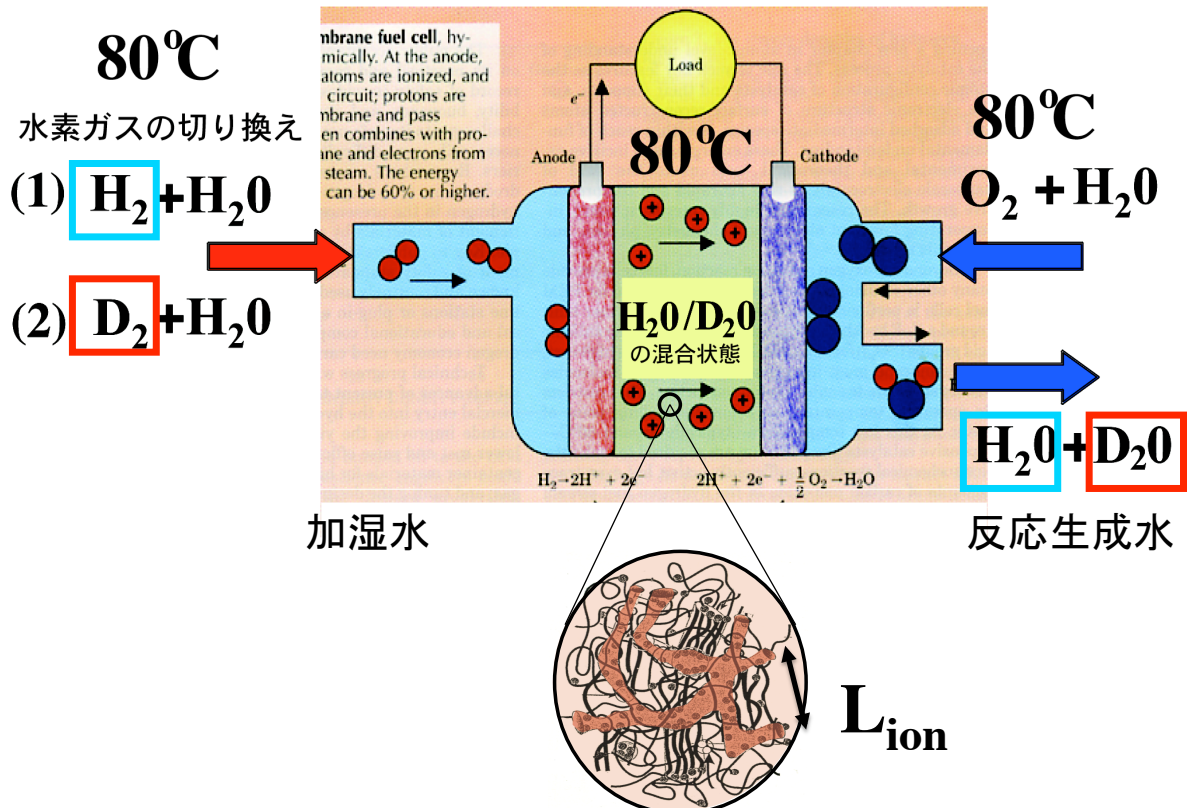
作動状態単セルのその場観察

中性子小角散乱の結果

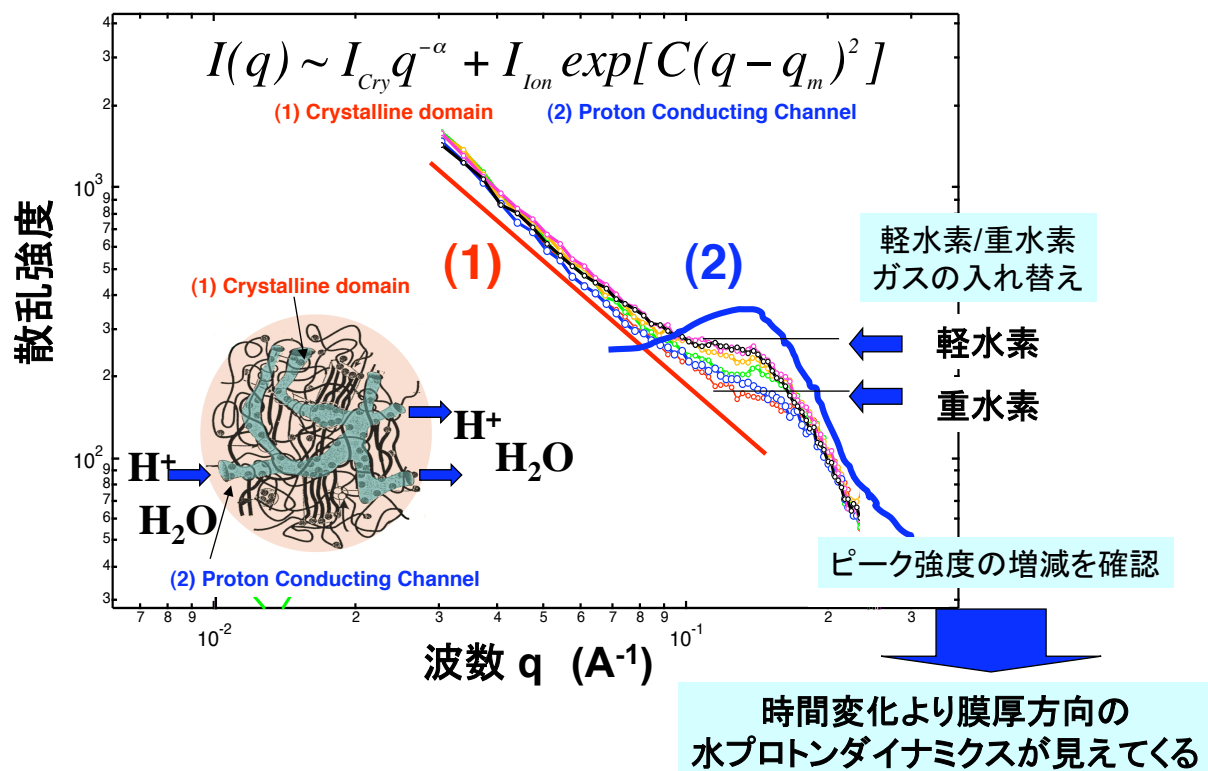


$$L_{ion} = \frac{2\pi}{q_m}$$

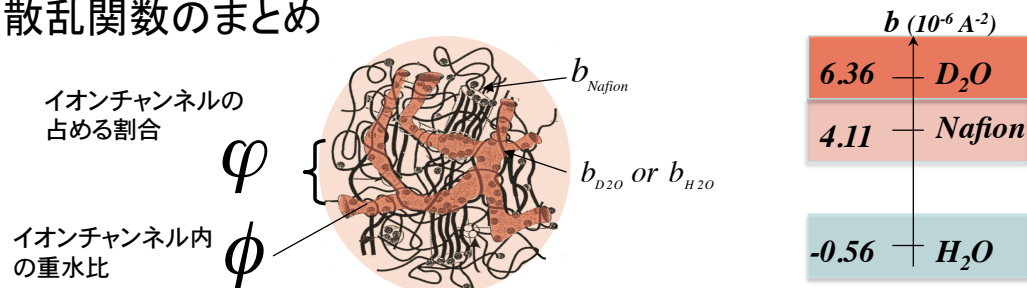
水素・重水素 ガス交換実験 (at 400 mA/cm^2)



水素・重水素 ガス交換実験 (at 400mA/cm²)



散乱関数のまとめ



$$I(q) \sim I_{Cry} q^{-\alpha} + I_{Ion} \exp[C(q - q_m)^2]$$

(1) Crystalline Domain

第1項は変化なし

(2) Proton Conducting Channel

$$= b_v^2 \varphi (1 - \varphi)$$

第2項の散乱強度の変化はコントラスト変化に由来

$$b_v = \phi b_{D_2O} + (1 - \phi) b_{H_2O} - b_{Nafion}$$

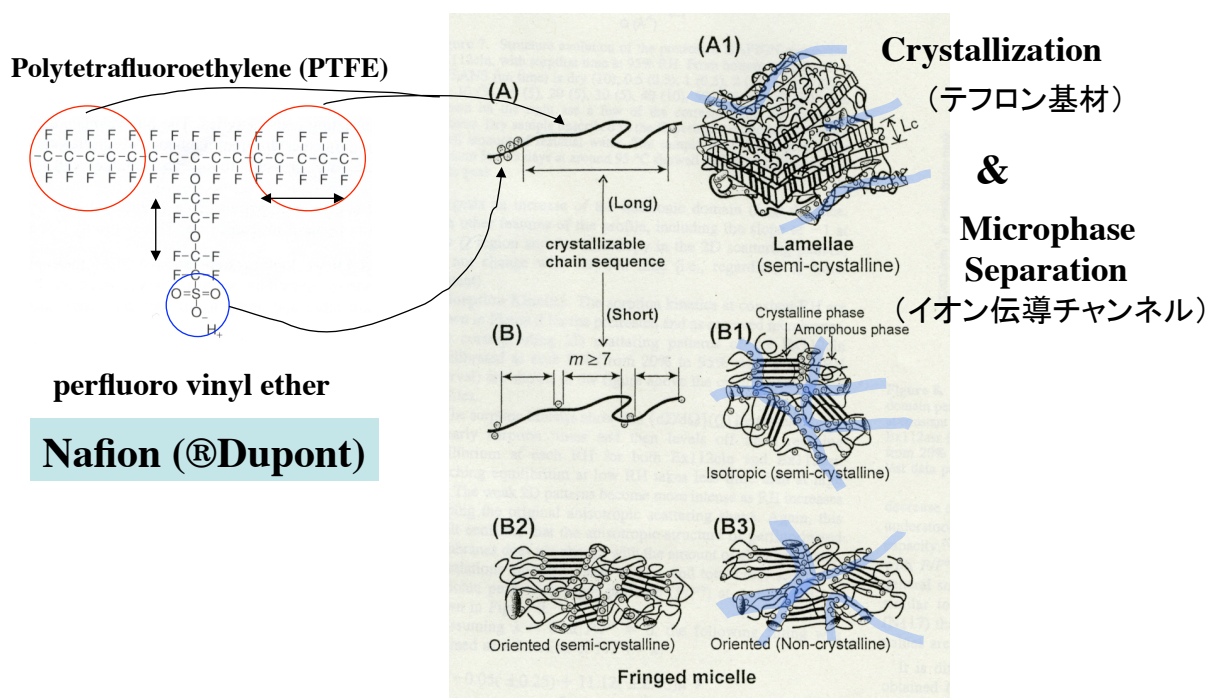
イオンチャンネル内の軽水/重水の平均散乱長

散乱関数のまとめ (I)

$$I(q) \sim I_{\text{Cry}} q^{-\alpha} + I_{\text{lon}} \exp[C(q - q_m)^2]$$

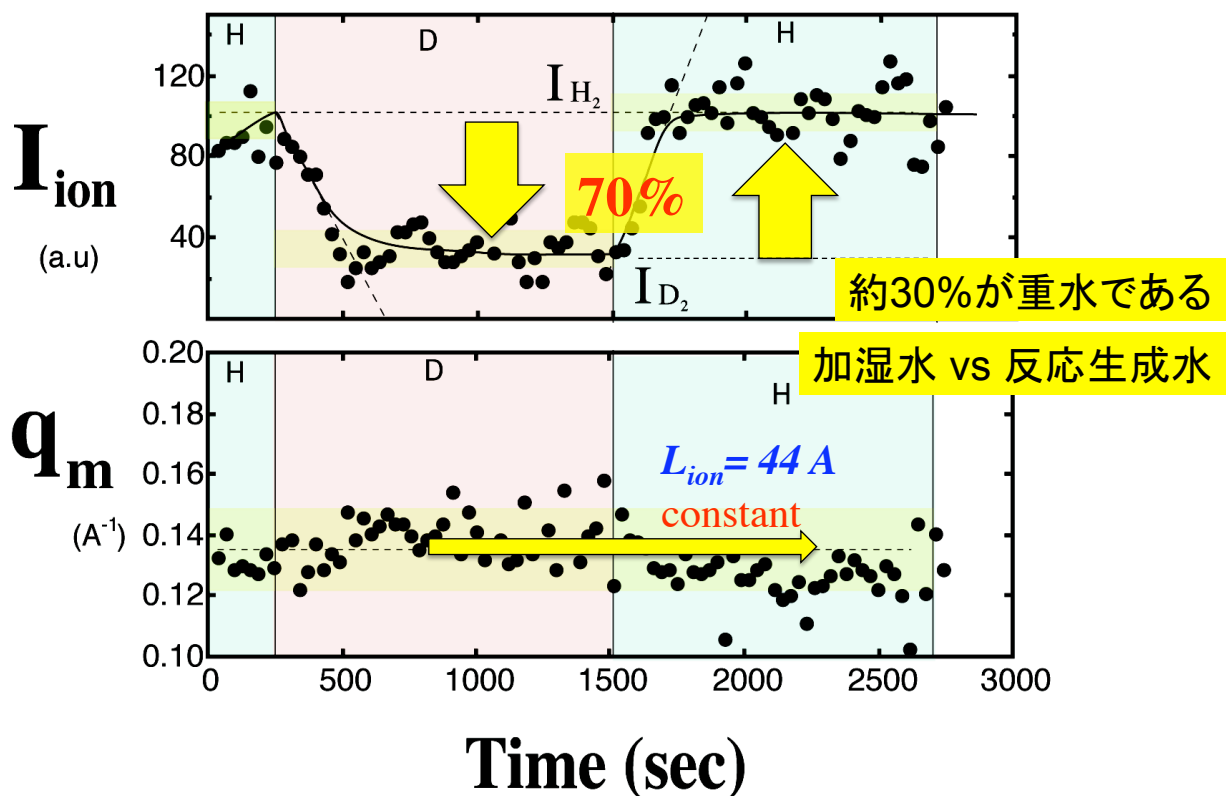
(1) Crystalline domain

(2) Proton Conducting Channel

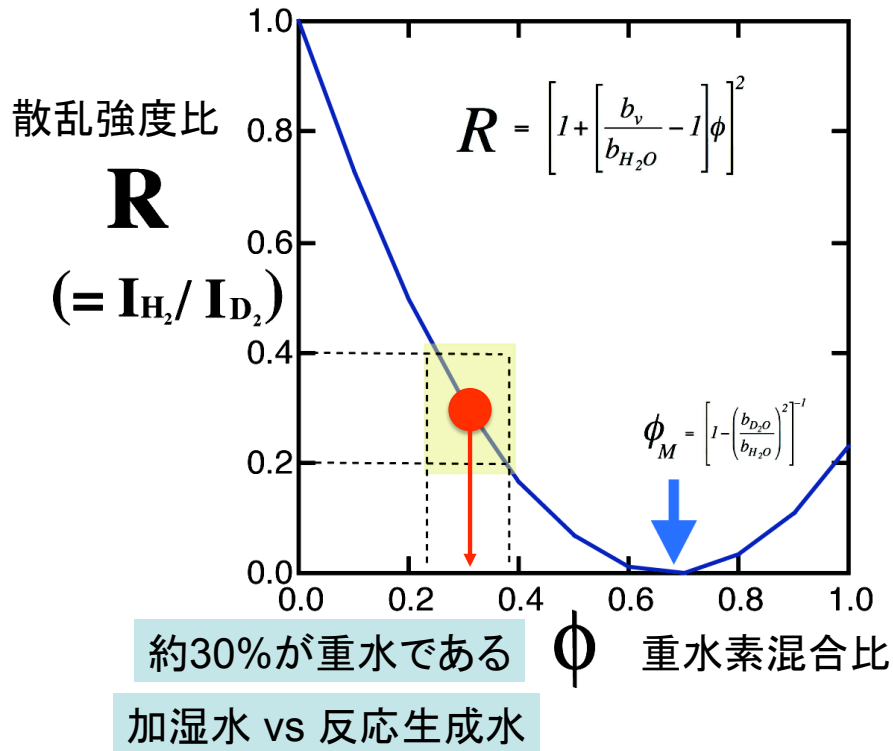


Kim et al. *Macromolecules* Vol. 39, No.14, 2006

散乱極大の強度(I_{ion})と位置(q_m)の時間変化



ガス交換後の散乱強度比から重水素の混合比を決定！



水・プロトンの動きを見る時分割中性子小角散乱

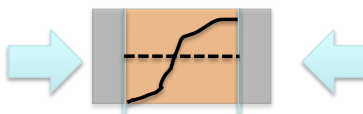
水素・プロトンの拡散

中性子に対するコントラスト変化

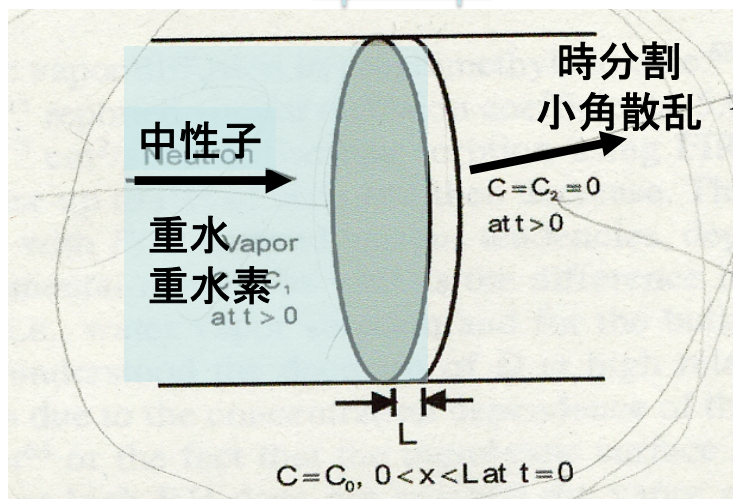
散乱強度の時間変化

拡散係数

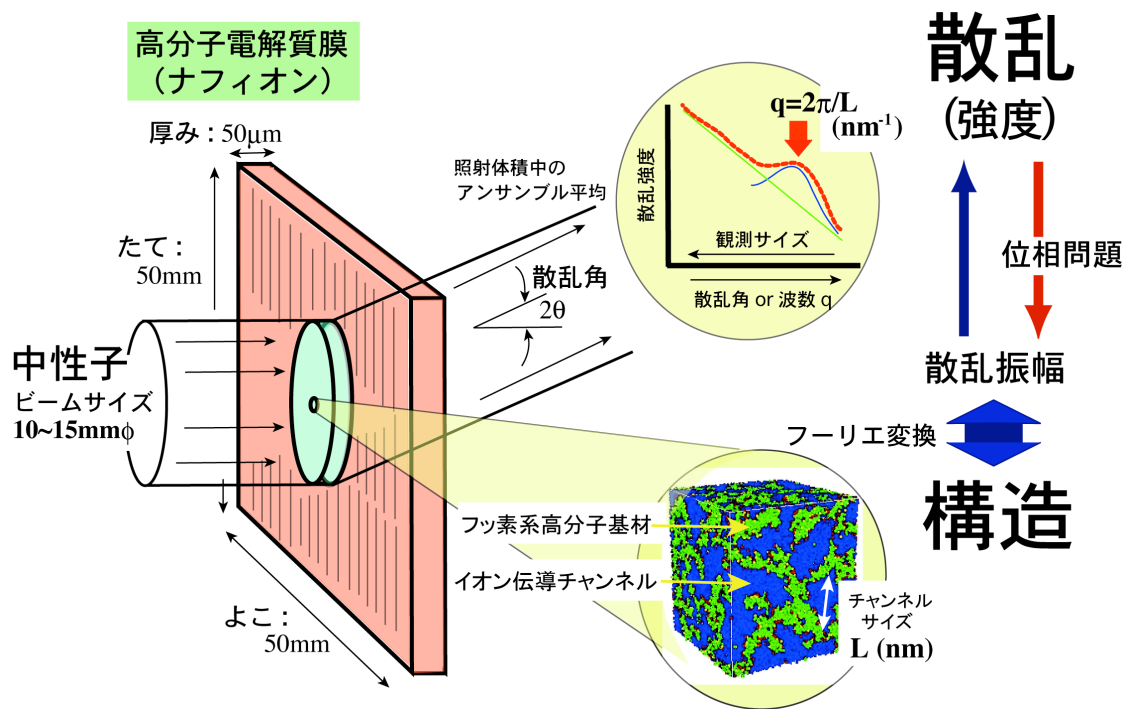
アノード加湿水
水素



カソード加湿水
生成水



次世代散乱実験の課題： 散乱データを実画像で可視化



H21以降の計画 燃料電池可視化技術開発で 中性子散乱実験学とソフトマター計算機科学の新しい連携

中性子小角散乱実験

(原子力機構 先端基礎研究センター)

コントラスト変調法による精密構造解析
部分散乱関数展開

$$S^{\text{exp}}(q) = \sum_{i,j} S^{\text{exp}}_{ij}(q)$$

喪失した位相情報をコントラストの多様性
で補い情報量を復活

計算機科学

(東北大学川勝年洋先生)

ソフトマター場の理論をMEM法のもとで
散乱実験結果に最適化

$$F = \sum_{i,j} \int dq \left\{ \alpha S_{ij}(q; H) \ln S_{ij}(q; H) + (S_{ij}(q; H) - S_{ij}^{\text{exp}}(q))^2 \right\}$$

H: ハミルトニアン

ソフトマターの個性を加味した場の理論

自己無撞着場理論, 粒子散逸法, GL
量子化学計算(水和) & RMC法

マイクロ～メゾスケールの物質内部を可視化

膜電極接合体(触媒+電解質膜)

含水率6.3wt%のイオンチャンネル予測

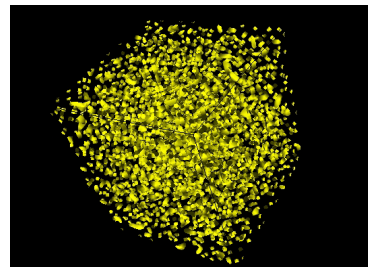
東北大 理学研究科 川勝年洋先生

シミュレータ名:

OCTAシステム動的自己無撞着場理論による界面シミュレータ

SUSHI(Simulation Utilities for Soft and Hard Interfaces)

<http://octa.jp/>



実空間イメージ

実験との比較

