

# PEM 水電解による高圧縮水素エネルギー発生装置

原田宙幸

〒178-0065 東京都練馬区西大泉 2-25-43

## Highly-compressed Hydrogen Energy Generator by PEM Water Electrolysis

Hiroyuki Harada

2-25-43, Nishi-Oizumi, Nerima-ku, Tokyo, Japan 178-0065

By 2030, hydrogen produced by water electrolysis will be widely used for energy. Hydrogen for energy use is required to make the volume smaller by compressing. PEM water electrolysis can generate high-pressure hydrogen, but it has been not popular because of the difficulties of getting high-pressure electrolysis cell.

Highly-compressed Hydrogen Energy Generator (HHEG) has been developed by using the newly invented delta-pressure compensator technology which makes no delta-pressure act on the electrolysis cell stored in high-pressure vessel. The trial HHEG produced with this technology can generate 40MPa, 30Nm<sup>3</sup>/H hydrogen with using a conventional 0.4MPa electrolysis cell.

The data obtained by the operation of the trial HHEG indicate that the electrolysis efficiency depends on the permeation of hydrogen and oxygen into PEM and the permeation is controllable by controlling the solubility of hydrogen and oxygen into PEM. HHEG is very useful technology for 80MPa hydrogen production for hydrogen fuel vehicle.

**Key words:** hydrogen energy, PEM water electrolysis, HHEG, hydrogen permeation, delta-pressure compensator

### 1. はじめに

人と猿の違いは、火を使うことにある。人類が生存する限り、エネルギーを必要とするので、化石燃料に代わる持続的に使えるエネルギーの開発が、これからの人類繁栄の課題である[1]。WETO-H2 報告書によると、2030年以降になると、水素のエネルギー利用が本格化している。主に、風力や太陽光などの再生可能エネルギーや原子力エネルギーなどの非化石エネルギーで発電した電気により水を電気分解して製造した水素が、エネルギーとして使われるようになることである[2]。このような水の電気分解による水素のエネルギー利用では、コストの70~80%を占める電力コストの低減と水の電気分解によるエネルギー用水素製造技術の確立が不可欠である。

世界全体の電力需要は、今後、1次エネルギーの2倍

近い伸び率で増加し、再生可能エネルギーや原子力エネルギーなどの非化石エネルギーによる発電や、石炭ガス化による高効率コンバイン発電など、温暖化対策に効果のある発電設備が増える。これらの発電設備は、需給調整が不得意であり、大量の余剰電力が発生する。この余剰電力が、水の電気分解に必要な安価な電力供給源となり、水素のエネルギー利用が本格化するものと考えられている。

水素のエネルギー利用では、「貯蔵及び輸送の利便性」を確保するため、高圧に圧縮して体積を小さくする必要がある。水の電気分解では、18ccの水が22.4NLの水素と11.2NLの酸素に変化し、体積が大きく膨張するので、密閉空間で水を電気分解することにより、コンプレッサーを用いなくても高圧水素が発生できる。

しかし、これまでの高圧水電解の応用例は少ない[3]。これは、100年以上の商業実績を有しているアルカリ水

電解において、発生した水素と酸素を隔離する隔膜に、アスベストなどの多孔質膜が使用されてきたためである。発生圧力を高くすると、隔膜を透過して危険な濃度の水素と酸素の混合気が生成する。昭和 50 年代のサンシャイン計画でのアルカリ水電解による高圧水素発生実験では、10 気圧程度の発生圧でも、保安管理限界である 1% 以上の濃度の混合気発生が報告されている[3]。

最近、半導体産業などのハイテク工場に広く導入されるようになった PEM 水電解装置では、緻密な高分子膜である PEM が隔膜の役割をしているが、低圧の水電解においても、電流効率は 95~98% 程度であり、1% 以上の水素が隔膜を透過して失われる[4]。透過した水素は、Pt 電極の触媒作用により水に戻るため、得られる水素や酸素の純度は高純度である[5]。このため、PEM 水電解により、高圧の水素や酸素を発生しても、爆発の危険性はない。

しかし、PEM 水電解で用いられる電解セルは、複数の単位セルを積層したフィルタープレスタイプの構造をしており、特別な工夫をしない限り、耐圧は 0.4MPa 程度であり、高圧の水素を発生することはできない[1]。PEM を支える電極を補強したり、シール方法を工夫するなどの考案[6]や、10MPa 以上の高圧水素発生の実験報告[7]があるが、電解セルからの漏洩や電解セル製作の困難さなどが問題となっている。

電解セルを高圧容器に収納して、電解セルを均圧状態に置くと、電解セルを破壊する差圧が作用しなくなるので、実績のある低圧の電解セルを使用して、高圧の水素や酸素を発生することができる[8,9]。しかし、この方法により、耐圧 0.4MPa の電解セルを用いて、40MPa の高圧水素を発生する場合を考えると、 $0.4/40=1\%$  より、 $\pm 1\%$  以内の高精度な圧力制御が必要となる。圧力センサーと流量弁の組み合わせによる公知の圧力制御方法では、このような高精度の圧力制御は難しい。さらに、制御に異常が発生した場合に備えて、安全に降圧できる緊急停止機能も必要となる。

このような差圧制御や緊急停止の問題は、「連通した容器間には、差圧が発生しない」とする原理を応用して解決できる[10,11]。これにより、実績のある低圧の水電解セルを用いて高圧水素を発生できる[12,13]。

本報告は、実績のある 0.4MPa の電解セルを使用して 40MPa、 $30\text{Nm}^3/\text{H}$  の圧縮水素を発生する高圧水電解装置を試作し、その運転データから得た高圧水電解特有の

水素損失量増加や電解電圧増加などについて報告するものである。

## 2. 試作した高圧水電解装置の概要

実験に用いた高圧水電解装置の概要を図 1 に示す。使用した電解セルは、電流密度  $1.5\text{A}/\text{cm}^2$  以下、セル面積  $750\text{cm}^2$  の単位セルを 80 段水平に積層した耐圧 0.4MPa のフィルタープレスタイプの PEM 水電解セルを耐圧 40MPa の高圧容器に収納した日立造船(株)製高圧容器収納型 PEM 水電解セルである。

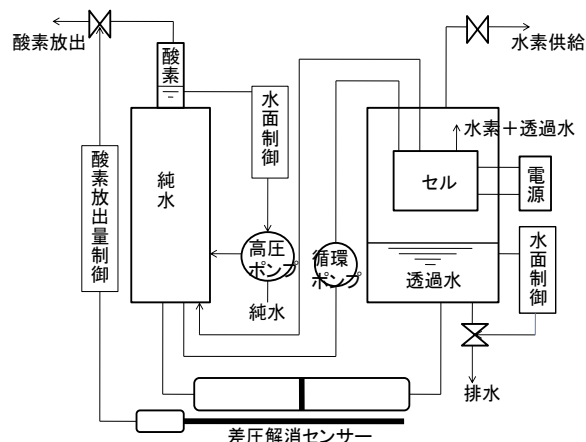


図 1. 装置構成

電解セルは、80 セルが水平に積層され、各セルで発生する水素と透過水を外部に出すための連通した通路が電解セル内に垂直に形成されている。その通路出口を電解セル上部に設けることで、電解を停止すると、電解セル通路内には透過水が充満し、高圧容器内に貯留している水素と電解セル内 PEM との接触を阻止するようにしている。同じように、電解セル酸素側循環水の送水及び戻りの各通路が電解セル内に垂直に形成されており、電解を停止すると、循環水が充満して PEM と酸素との接触を阻止するように上部に配管接続口を設けている。

電解セルの容積を除いた高圧容器内の容積は、 $203.9\text{L}$  である。この容積に、発生した水素と共に高圧容器内に放出される透過水が  $169.4\text{L}$  貯留されるように水面を制御し、水素が貯留される容積を  $34.5\text{L}$  にしている。この容積に、電気分解で発生した水素を貯留して昇圧する。40MPa に昇圧した場合、 $34.5\text{L}$  の容積には、約  $10\text{Nm}^3$  の水素が貯留される。

酸素分離タンクには、70Lの純水が貯留されるように、高圧水ポンプにより純水が補給される。酸素が貯留される部分の容積は、3.7Lであり、40MPaで1.3Nm<sup>3</sup>の酸素が貯留される。酸素分離タンクに貯留されている純水は、循環冷却水として、5.7m<sup>3</sup>/Hの純水が電解セルの酸素側に循環ポンプで供給される。供給された純水の一部は、電気分解で消費されて水素と酸素に変化し、一部は透過水となって水素側に移動するので、約200L/Hの水が消費される。残った循環冷却水は、発生した酸素と共に酸素分離タンクに戻り、酸素を分離して、再び、循環冷却水として使用される。30Nm<sup>3</sup>/Hの水素発生に対して15Nm<sup>3</sup>/H発生する酸素は、40MPaの圧力では約39L/Hに圧縮され、循環冷却水に含まれる酸素の体積割合は0.7%程度になる。

循環冷却水の送水圧により、電解セル内の酸素側は、水素側より最大で60KPa程度圧力が高くなる。このため、ピンホール等の穴があると、酸素側から水素側へ漏洩するが、酸素の体積割合が少ないので、水が漏洩する。また、表面張力により、バブルポイント圧が60KPa以上の穴径のピンホールからは酸素は漏洩しない。表面張力は、圧力が高くなると低下する。40MPaの酸素雰囲気での表面張力は、大気圧に比べて64%程度に低下する[14]。この表面張力での3μm径穴のバブルポイント圧は、約60KPaである。従って、3μm以下の微細なピンホールが存在しても、漏洩には関与しない。

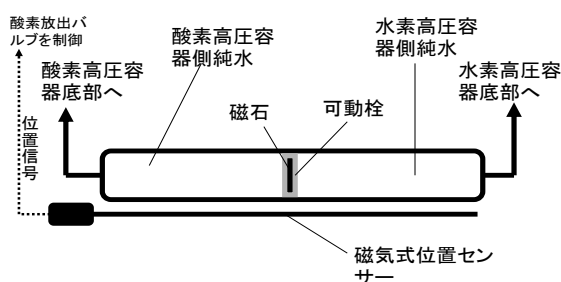


図2 差圧解消センサー

水素が貯留される高圧容器下部と酸素が貯留される酸素分離タンク下部とは、図2に示す差圧解消センサーで連結されており、両方の容器の純水が自由に行き来できるので、水素と酸素の圧力は自動的に同圧になる。差圧解消センサーの水素側と酸素側は、自由に動く可動栓で仕切られており、互いに混合することはない。可動栓には磁石が内蔵されており、外部に配置した磁気式位置セ

ンサーにより可動栓の位置を検知し、可動栓が中央付近に位置するように酸素放出量を制御する。

図3に差圧解消センサーの動作状況を示す。「差圧解消センサー位置」は、-10%程度まで変動することがあるが、概ね0%近傍にとどまっている。位置が大きく変動するのは、40MPa圧力保持運転時と降圧開始時及び大気圧近傍に降圧した時である。「差圧解消センサー位置」の変動量に関わらず、「差圧解消センサー差圧」は±10KPa程度である。このことから、「差圧解消センサー差圧」の発生原因は、可動栓が動き出す時の摩擦抵抗によると考えられる。

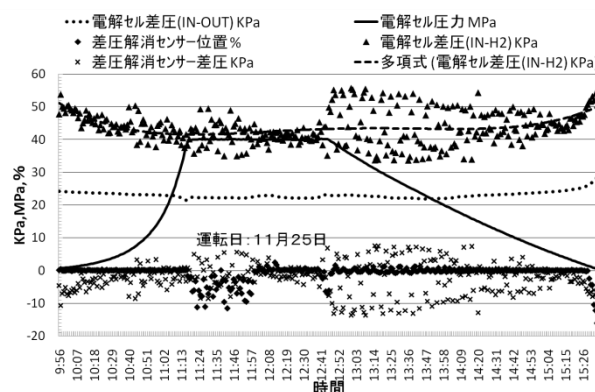


図3 差圧解消センサーの動作状況

電解セル酸素側の循環水供給口と戻り口との間の差圧である「電解セル差圧(IN-OUT)」は、25KPa程度で安定しているが、昇圧時には僅かに減少し、降圧時、(特に、大気圧近くまで降圧した時)に増加する傾向が認められる。圧力が上がると気泡の体積が縮小して通水抵抗が下がり、圧力が下がると気泡体積が大きくなって流水抵抗が増すためと考えられるが、電解セル内に酸素の気泡が滞留することがないとこのような振る舞いは生まれない。

循環水供給口と高圧容器内水素との差圧である「電解セル差圧(IN-OUT)」の変動は、「差圧解消センサー差圧」と同じように降圧中の変動が大きい。その近似曲線は、両端で増えており、「電解セル差圧(IN-OUT)」と同じような傾向があり、電解セル内に気泡が滞留することが考えられる。

図3に示されている各部の差圧の振る舞いから、運転開始から運転停止に至る全運転期間を通じて、電解セルに作用する差圧を60KPa以内に制御できていることが分かる。

可動栓が差圧解消センサーの可動領域内に位置するよ

うに制御できている限り、差圧は解消できるが、何らかの異常により、可動栓が可動領域の端部に達すると、差圧を解消できなくなる。このような異常は、可動領域端部に設けた検出器により速やかに検知し、自動的に電解電流を遮断して電気分解を停止すると共に、差圧解消センサーに並列に設けたバイパス弁及び水素と酸素の緊急放出弁を開放して貯留している水素及び酸素を大気放出して降圧する緊急停止が自動的に作動する。バイパス弁及び水素放出弁、酸素放出弁を常時開型自動弁で構成し、電源を遮断するだけで、装置が自動的に緊急停止する「電源 OFF 安全モード」になっている[15]。

バイパス弁を開放すると、高压容器内の純水と酸素分離タンク内の純水が連通し、両方の容器内の圧力は等しくなるので、水素及び酸素の緊急放出弁からの放出量を制御しなくても、水素と酸素の差圧は自動的に解消される。しかし、水素と酸素の放出量を制御していないので、どちらか一方からの流入は避けられない。このような一方からの流入による混合気発生を防ぐため、酸素分離タンク内の純水貯留量(70L)を水素が貯留される部分の容積(34.5L)より多くし、また、水素が貯留される高压容器内の純水貯留量(169.4L)を酸素が貯留される部分の容積(3.7L)より多くすることで、どちらから流入したとしても、純水が先ず流入し、その純水により、流入された容器内のガスが追い出されてからでないと、流入した側のガスが流入することはないので、混合気が発生することはない。

水の電気分解による 40MPa の高压水素発生は、初めての試みであり、不測の事態により装置が破損することも考えられる。このような場合でも作業者に危害が及ばないようにするため、装置を防御壁内に設置し、作業者が防御壁内に入れるのは、窒素置換が終了して、装置が完全に停止し、電源が遮断された場合だけであり、マニュアルに従って安全確認を終え、防御壁扉を閉めない限り装置電源スイッチは入らない。

2005年12月7日に、本実験に用いた高压水電解装置は、引き渡しのための試運転中に爆発事故を起こしたが、このような自動化による徹底した安全対策により、人災には至らなかった。この事故は、電解セル内での発火が原因である。循環水に含まれる酸素の体積割合が 0.7% と僅かであるので、電解セル内で発火することは考えていなかったが、差圧の振る舞いから推察できるように、

電解セル内に気泡として酸素が滞留していたとすると、発火原因となり得る。電解セル内での発火により圧力が異常に上昇したが、停電でなかったので、「電源 OFF 安全モード」による緊急停止ではなく、予めプログラムされていた自動制御による降圧操作をコンピュータが始めたことと、リリーフ弁が設定圧で吹き止まることを考慮していなかったことが重なり爆発に至った。事故の詳細については、別稿にて報告する。本報告では、40MPa、30Nm<sup>3</sup>/H の高压水電解により得られた運転データについてのみ報告する。

### 3. 高压水電解での電流効率及び電解効率の数式表現

運転データの解析に入る前に、電流効率や電解効率等についての数式表現を整理しておく。電解効率  $E_{\text{eff}}$  は、水の電気分解に使用した単位時間当たりのエネルギー  $W_{\text{el}}$  と、その電気分解で単位時間当たり生成した水素のエネルギー  $W_{\text{H}_2}$  との比として、

$$E_{\text{eff}} = W_{\text{H}_2} / W_{\text{el}} \quad (1)$$

で与えられる。

また、単位時間当たり生成する水素のエネルギー  $W_{\text{H}_2}$  は、単位モル当たりの水素が有するエネルギー  $H_{\text{H}_2}$  と、水の電気分解により生成する水素の生成流量  $N_{\text{H}_2}$  との積として、

$$W_{\text{H}_2} = H_{\text{H}_2} * N_{\text{H}_2} \quad (\text{J} / \text{s}) \quad (2)$$

で与えられる。ここで、単位モル当たりの水素のエネルギー  $H_{\text{H}_2}$  は、水素の高位発熱量  $H_h$  と、水素の圧力が有するエネルギー  $H_p$  との和として、

$$H_{\text{H}_2} = H_h + H_p \quad (\text{J} / \text{mol}) \quad (3)$$

で与えられる。

水素の高位発熱量は、

$$H_h = 286,000 \quad (\text{J} / \text{mol}) \quad (4)$$

で与えられる。

圧力が有するエネルギー  $H_p$  は、

$$H_p = R * T * \ln(P / P_0) \quad (\text{J} / \text{mol}) \quad (5)$$

である。ここで、

$$R = \text{ガス定数, } 8.31510 \quad (\text{J} / \text{mol} * \text{K})$$

$$T = \text{水素の絶対温度(K), } 273.15 + t(^{\circ}\text{C})$$

$$P = \text{水素の圧力 (MPa)}$$

$$P_0 = \text{標準大気圧, } 0.101325 \quad (\text{MPa})$$

である。(4)及び(5)式より、高压水電界で発生した水素の単位モル当たりのエネルギー  $H_{\text{H}_2}$  は、

$$H_{H_2} = 286,000 + R \cdot T \cdot \ln(P/P_0) \quad (\text{J/mol}) \quad (6)$$

となる。(6)式第二項の圧力エネルギーの項は、25°C、40MPa で、14,821 (J/mol) であり、第一項の高位発熱量の5%程度である。

ファラデーの法則により、電解電流 I (A)により理論的に得られる理論水素流量  $N_{H_2F}$  は、

$$N_{H_2F} = I / 2F \quad (\text{mol/s}) \quad (7)$$

で与えられる。ここで、F はファラデー定数であり、

$$F = 96,485 \quad (\text{C/mol})$$

である。

実際に得られる実水素流量  $N_{H_2}$  は、(7)式の理論水素流量  $N_{H_2F}$  より少なくなる。これは、水の分解で生成した水素及び酸素の一部が、PEM 中を対極に透過して水に戻るからである [4,16]。このようにして失われる水素損失流量を  $N_{H_2\text{loss}}$  とすると、実水素流量  $N_{H_2}$  は、

$$N_{H_2} = N_{H_2F} - N_{H_2\text{loss}} \quad (\text{mol/s}) \quad (8)$$

となる。電流効率  $\alpha$  は、実水素流量  $N_{H_2}$  と理論水素流量  $N_{H_2F}$  との比として、

$$\alpha = N_{H_2} / N_{H_2F} \quad (9-1)$$

$$= 1 - N_{H_2\text{loss}} / N_{H_2F} \quad (9-2)$$

$$= 1 - I_{\text{loss}} / I \quad (9-3)$$

$$= 1 - i_{\text{loss}} / i \quad (9-4)$$

で与えられる。ここで、

$$I \quad : \text{電解電流 (A)}$$

$$I_{\text{loss}} \quad : \text{損失電流 (A), } N_{H_2\text{loss}} = I_{\text{loss}} / 2F$$

$$I = I / S \quad : \text{電解電流密度 (A/cm}^2\text{)}$$

$$i_{\text{loss}} = I_{\text{loss}} / S \quad : \text{損失電流密度 (A/cm}^2\text{)}$$

$$S \quad : \text{電解セル面積 (cm}^2\text{)}$$

である。(9-4) 式より、電解電流密度  $i$  を大きくすると、 $i_{\text{loss}} / i$  が小さくなり、電流効率  $\alpha$  が大きくなる。

以上より、生成される水素が有する単位時間当たりのエネルギー  $W_{H_2}$  は、

$$W_{H_2} = (H_h + H_p) \cdot N_{H_2} \quad (\text{J/s}) \quad (10-1)$$

で与えられる。

$N_{H_2} = \alpha \cdot N_{H_2F} = \alpha \cdot I / 2F$  の関係から、

$$\begin{aligned} W_{H_2} &= H_h \cdot (1 + H_p / H_h) \cdot \alpha \cdot I / 2F \\ &= 1.48 \cdot (1 + 2.926 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(P/P_0)) \cdot \alpha \cdot I \end{aligned} \quad (10-2)$$

となる。

$W_{H_2}$  の水素を生成するのに使用した電気エネルギー  $W_{el}$  は、電解電圧  $V$  と電解電流  $I$  とより、

$$W_{el} = V \cdot I \quad (11)$$

で与えられるので、電解効率  $E_{\text{eff}}$  は、(9)式と(10)式より、

$$\begin{aligned} E_{\text{eff}} &= W_{H_2} / W_{el} \\ &= 1.48 \cdot (1 + 2.926 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(P/P_0)) \cdot \alpha \\ &\quad \cdot I / (V \cdot I) \\ &= (1.48 / V) \cdot \alpha \cdot (1 + 2.926 \cdot 10^{-5} \cdot T \\ &\quad \cdot \ln(P/P_0)) \end{aligned} \quad (12)$$

となる。

#### 4. 運転データから電流効率 $\alpha$ や電解効率 $E_{\text{eff}}$ 、水素損失流量 $N_{H_2\text{loss}}$ 等を求める計算手法

次に、運転データから電流効率  $\alpha$  や電解効率  $E_{\text{eff}}$ 、水素損失流量を求める計算手法を示す。運転データは、2秒間隔で記録されており、運転データの解析には、1分毎の平均を用いた。

##### 4-1. 電流効率 $\alpha$ 及び水素損失流量 $N_{H_2\text{loss}}$

電流効率  $\alpha$  及び水素損失流量  $N_{H_2\text{loss}}$  は、理論水素流量  $N_{H_2F}$  と実水素流量  $N_{H_2}$  を、各々、運転データから求めることにより計算できる。

理論水素流量  $N_{H_2F}$  は、運転データとして記録されている電解電流  $I_c$  を用いて、

$$N_{H_2F} = n \cdot (22.4 / 2) \cdot (I_c / F) \cdot 3600 / 1000 \quad (\text{Nm}^3/\text{H}) \quad (13)$$

により計算できる。ここで、 $n$  は電解セル積層数であり、 $n=80$  である。

実際に発生した実水素流量  $N_{H_2}$  は、以下の5項目の水素流量を運転データから個別に求め、その和として求める。

- (1) 外部に供給した外部供給水素流量  $N_{H_2-O}$ 、
  - (2) 水素中酸素濃度を連続監視するためのサンプリング水素流量  $N_{H_2-S}$ 、
  - (3) 透過水に溶解して排出される透過水同伴水素流量  $N_{H_2-E}$ 、
  - (4) 昇圧により高压容器内の水素貯留部に貯留される水素貯留流量  $\Delta N_{H_2-P}$ 、
  - (5) 昇圧により、高压容器内に貯留されている純水に溶解する水素溶解流量  $\Delta N_{H_2-P-S}$ 、
- 実水素流量  $N_{H_2}$  は、これらの和として、

$$N_{H_2} = N_{H_2-O} + N_{H_2-S} + N_{H_2-E} + \Delta N_{H_2-P} + \Delta N_{H_2-P-S} \quad (14)$$

により計算できる。以下に、運転データから各水素流量を求める計算方法について整理する。

(1) 外部供給水素流量  $N_{H_2O}$  : 水素供給配管の流量計の運転データから求まる。

(2) サンプリング水素流量  $N_{H_2S}$  : 60 NL/H の水素をサンプリング配管からサンプリングして水素中の酸素濃度を監視している。サンプリング配管の流量計から求まる。

(3) 透過水同伴水素流量  $N_{H_2E}$  : 透過水流量  $F_T$  を、純水供給流量  $F_S$  と電気分解で消費した純水流量  $F_{ER}$  との差として、

$$F_T = F_S - F_{ER} \quad (15)$$

の関係から計算し、この  $F_T$  に溶解している水素量を既知の溶解率を用いて計算する。

純水供給流量  $F_S$  は、運転データに記録されている。電気分解で消費した純水量  $F_{ER}$  は、運転データの電解セル電流  $I_c$  により、

$$F_{ER} = n * (1/2) * (I_c * \alpha) / 96500 * 3600 * 18 / 1000 \quad (L/H) \quad (16)$$

の関係から求める。ここで、電流効率  $\alpha$  は、 $\alpha=1$  と近似する。電流効率は、電解電流を下げると下がるが、40MPa、30Nm<sup>3</sup>/H の定格運転では、10%程度多く見積もることになる。透過水同伴水素流量  $N_{H_2E}$  は、実水素流量  $N_{H_2}$  の数%程度であるので、このように取り扱っても、大きな影響はない。

(15)及び(16)式より、透過水排水流量  $F_T$  が求まるので、透過水に溶解して排出される透過水同伴水素流量  $N_{H_2E}$  は、

$$N_{H_2E} = (F_T * 1000 / 18) * \chi(P, T) * (22.4 / 1000) \quad (Nm^3/H) \quad (17)$$

により計算できる。ここで、 $\chi(P, T)$  は、圧力  $P$ 、温度  $T$  での水素の純水への溶解率である。化学便覧基礎編 (改訂5版) [17]に掲載されている溶解率を、温度及び圧力に対して補間して使用した。

(4) 水素貯留流量  $\Delta N_{H_2P}$  : 時間  $t$  に、高压容器に貯留される水素貯留量  $N_{H_2P}(t)$  は、

$$N_{H_2P}(t) = (V_{H_2}(t) * P(t) / (Z(P(t), T(t)) * R * T(t)) * (22.4 / 1000) \quad (Nm^3) \quad (18)$$

により計算できる。ここで、

$V_{H_2}(t)$  : 時間  $t$  での高压容器内の水素貯留部容積、高压容器内の水面計測値  $H(t)$  の運転データから、以下のように計算できる。

$$V_{H_2}(t) = 34.5074 * (H(t) - 67) * 1.7568 + 6 \quad (L) \quad (19)$$

$P(t)$  : 時間  $t$  での運転データの貯留水素圧力(MPa)、

$T(t)$  : 時間  $t$  での運転データの貯留水素温度(K)、

$Z(P, T(t))$  : 水素の圧縮係数は、LHF の近似式[18]を用いた。200~400K で 45MPa まで 0.01%の精度があるとしており、NIST Chemistry WebBook の表と比べてもこの範囲では差異はない。

$R$  : ガス定数、 $8.314472 * 10^{-3} \quad (L * MPa / mol * K)$  である。

(18)式より、時間  $t$  での水素貯留量  $N_{H_2P}(t)$  が求まるので、時間  $t_1$  から  $t_2$  での間の昇圧により貯留される水素貯留流量  $\Delta N_{H_2P}(Nm^3/H)$  は、

$$\Delta N_{H_2P} = (N_{H_2P}(t_2) - N_{H_2P}(t_1)) / (t_2 - t_1) \quad (20)$$

により計算できる。

(5) 水素溶解流量  $\Delta N_{H_2PS}$  : 高压容器に一定量貯留されている透過水に溶解する溶解水素量  $N_{H_2PS}(t)$  は、

$$N_{H_2PS}(t) = ((203.9 - V_{H_2}(t)) / 18) * \chi(P(t), T(t)) * (22.4 / 1000) \quad (21)$$

である。

昇圧による貯留水への水素溶解流量  $\Delta N_{H_2PS}$  は、時間  $t_1$  と  $t_2$  での溶解水素量  $N_{H_2PS}(t)$  の差分から、

$$\Delta N_{H_2PS} = (N_{H_2PS}(t_2) - N_{H_2PS}(t_1)) / (t_2 - t_1) \quad (Nm^3/H) \quad (22)$$

として計算できる。

以上より、実水素流量  $N_{H_2}$  が(14)式から求まるので、(13)式の理論水素流量  $N_{H_2}$  との比として、(9-1)式より電流効率  $\alpha$  が求まる。

#### 4-2. 電解効率の計算方法

電流効率  $\alpha$  が求まると、電解効率は、(11)式から、

$$E_{eff} = \alpha * (1.48 / V) * (1 + 2.926 * 10^{-5} * T * \ln(P / P_0)) \quad (23)$$

により計算できる。ここで、

$V$  : 電解電圧、運転データのセル電圧  $V_c$  より、

$$V = V_c / 80 \quad (V)$$

$T$  : 貯留水素ガス温度(K)、水素ガス供給出口温度計で計測

$P$  : 貯留水素圧力  $P$ (MPa)、高压容器内圧力計で計測

$P_0$  : 標準大気圧、0.101325 MPa

である。

#### 4-3. ガス透過係数による水素損失流量の計算方法

PEM などの高分子でできている欠陥のない緻密な非多孔質膜を気体が透過する流量  $N_{loss}$  は、

$$N_{\text{loss}} = (D * S_0 * (\Delta P / d)) * S \\ = P_m * (\Delta P / d) * S \quad (24)$$

で与えられる[4,16,19]。ここで、Dは、気体が膜中を拡散する拡散係数、 $S_0$ 、気体が膜に溶解する溶解率、 $\Delta P$ は膜両端での気体の分圧差、 $d$ は膜厚、 $S$ は膜面積、 $P_m = D * S_0$ はガス透過係数である。

PEMにより隔離されている同圧の水素と酸素の隔膜透過による水素損失流量  $N_{\text{H}_2\text{loss}}$  (理論)は、水素がPEM中を酸素側に透過して酸素側の酸素と反応して水に戻る水素損失流量と、酸素がPEM中を水素側に透過して水素と反応して水に戻る水素損失流量との和となるので、

$$N_{\text{H}_2\text{loss}}(\text{理論}) \\ = (P_m(\text{H}_2) * \Delta P(\text{H}_2) + 2 * P_m(\text{O}_2) * \Delta P(\text{O}_2)) * S / d \\ = (P_m(\text{H}_2) + 2 * P_m(\text{O}_2)) * (\Delta P / d) * S \quad (25)$$

により与えられる。ここで、水素側に透過した酸素が水素と反応する割合は、酸素1モルに対して水素2モルの割合であるので、酸素透過による水素損失流量は、酸素透過量の2倍となる。また、

$\Delta P(\text{H}_2)$  : 水素の分圧=水素の発生圧力、

$\Delta P(\text{O}_2)$  : 酸素の分圧=酸素の発生圧力

$$\Delta P = \Delta P(\text{H}_2) = \Delta P(\text{O}_2)$$

$d$  : PEMの厚さ  $\approx 0.02$  cm

である。

水素及び酸素の透過係数としては、堺ら[16]の含水率102%のNafion117に対する透過係数がある。彼らの用いていた単位は、 $\text{cm}^3 * \text{cm} / \text{cm}^2 * \text{sec} * \text{cmHg}$ であったので、 $\text{Nm}^3 / \text{H} * \text{cm} / \text{cm}^2 * \text{MPa}$ に変換して示すと、

$$P_m(\text{H}_2) \\ = 3.105 * 10^5 * \exp(-2214/T) \quad (\text{Nm}^3 / \text{H} * \text{cm} / \text{cm}^2 * \text{MPa})$$

$$P_m(\text{O}_2) \\ = 3.699 * 10^6 * \exp(-1812/T) \quad (\text{Nm}^3 / \text{H} * \text{cm} / \text{cm}^2 * \text{MPa})$$

となる。

以後、運転データから求めた値と、計算で求めた値を区別するため、運転データには(実験)を、計算には(理論)を付けることとする。

電流効率  $\alpha$ (理論)は、(9-2)式より、

$$\alpha(\text{理論}) = 1 - N_{\text{H}_2\text{loss}}(\text{理論}) / N_{\text{H}_2\text{F}} \quad (26)$$

により計算できる。また、電解効率  $E_{\text{eff}}$ (理論)は、電流効率  $\alpha$ (理論)を用いて、(22)式から求まる。

#### 4-4. 電解電圧の圧力依存性

電解電圧  $V$ は、

$$V = V_0 + V_x + R * I \quad (27)$$

で与えられる[20]。ここで、

$V_0$  : 理論分解電圧

$V_x$  : 過電圧

$R$  : セル抵抗

$I$  : 電解電流

である。

理論分解電圧  $V_0$ は、水素及び酸素の圧力を、各々、 $P_{\text{H}_2}$ 、 $P_{\text{O}_2}$ として、

$$V_0 = V_d + (R * T) / 2F * \\ \ln((P_{\text{H}_2} * P_{\text{O}_2}^{1/2}) / a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (28)$$

で与えられる。ここで、 $V_d$ は標準理論分解電圧、 $P_{\text{H}_2}$ 及び $P_{\text{O}_2}$ は水素及び酸素の圧力、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は溶液の活量であり、溶液と純水の水蒸気圧の比である。PEM水電解では、純水を直接電気分解するので、 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ である。また、 $V_d$ は、

$$V_d = 1.5184 - 1.5421 * 10^{-3} * T + 9.523 * 10^{-5} * T \\ * \ln T + 9.84 * 10^{-8} * T^2 \quad (29)$$

で与えられる。

本実験では、水素と酸素の圧力は等しいので、全圧を  $P$ とし、水蒸気圧を  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると、

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P - P_{\text{H}_2\text{O}} \text{となり、}$$

$$V_0 = V_d + (R * T) / 2F * \ln(P - P_{\text{H}_2\text{O}})^{3/2} \quad (30)$$

となる。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は、 $50^\circ\text{C}$ で12.335 KPaであり、本報告の発生圧に比べて小さいので、無視する。

## 5. 運転データの解析

### 5-1. 電解電圧

図4に温度がほぼ一定( $30^\circ\text{C}$ )で、電流  $I$ のみが変化している40MPaでの運転データのV-I特性を示す。このV-I曲線を1次方程式で近似すると、

$$V = 7.485 * 10^{-4} * I + 1.597 \quad (31)$$

の式が得られる。この式の電流係数から、温度  $30^\circ\text{C}$ での電解セルのセル抵抗  $R$ は、

$$R(30^\circ\text{C}) = 7.485 * 10^{-4} \quad (\Omega) \quad (32)$$

である。

セル抵抗  $R$ は、膜-電極間、電極-給電体間等の接触抵抗や膜、端子、配線などの電気抵抗であり、圧力には依存せず温度のみの関数と仮定できるので、

$$R(T) = R_0 * \text{EXP}(E / T) \quad (33)$$

とする。

30Nm<sup>3</sup>/H、40MPa での水素供給運転では、平均電流 1093A、平均電解温度 40.53℃、平均電解電圧 2.259 V である。一方、(30)式により、これと同じ電流に対応する 30℃での電解電圧は、2.4156 V であるので、これらの値を(33)式に代入して、以下の連立方程式が得られる。

$$2.4156 = R0 * EXP(E/(273.15+30)) * 1093 + 1.597$$

$$2.2593 = R0 * EXP(E/(273.15+40.53)) * 1093 + 1.597$$

これらの方程式より、R0 と E が求まり、セル抵抗 R は、  

$$R(T) = 1.708 * 10^{-6} * EXP(1841.5 / T) \quad (34)$$
 と書くことができる。

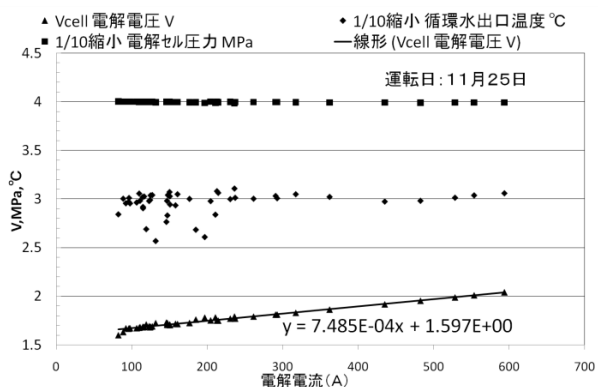


図4. 40MPaでの電解電圧の電流依存性

理論分解電圧  $V_0$  が(30)式で、セル抵抗 R が(34)式で、各々、計算できるので、過電圧  $V_x$  が与えられると、(27)式により電解電圧 V が計算できる。

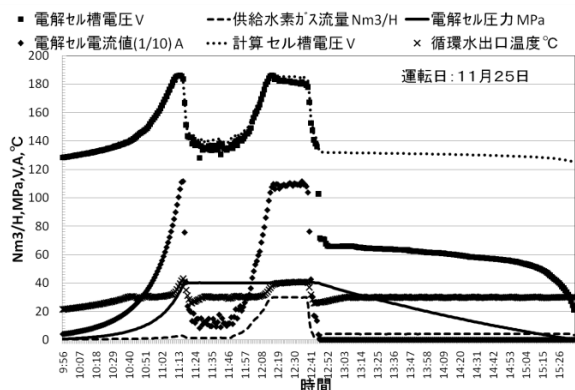


図5. 電解電圧

図5に、過電圧  $V_x = 0.31$  (V)として計算した場合の電解セル槽電圧を、運転データから求めた電解セル槽電圧や電解セル圧力、電解セル電流、循環水出口温度などと共に示す。電解電圧は、スケールを合わせるため、80セルの電解セル全体の電解セル槽電圧で示している。電解

温度は、電解セル出口の循環水温度と等しいと仮定している。電解電流を遮断し、電解を停止した後も電解セル槽電圧が残留しているが、これは、水に溶解した僅かな水素と酸素による燃料電池作用と考えている。計算値にも同じような傾向が認められるが、(27)式の計算には、電池作用を含んでいないので、電解電流 0 での計算値の残留電圧には意味はない。

(27)式による電解電圧の計算には、40MPa での運転データから求めたセル抵抗 R を用いているが、低压から 40 MPa まで、良い一致を示していることから、40 MPa 高压水電解でも、電解電圧の圧力依存性は、(30)式の Nernst の式としてよく知られている理論分解電圧の圧力依存性に従うことが分かる。

### 5-2. 運転データから求めた電流効率及び電解効率について

図6に運転データから求めた電流効率  $\alpha$ (実験)及び電解効率  $E_{eff}$ (実験)と(25)式の計算で求めた電流効率  $\alpha$ (理論)及びそれを用いて計算した電解効率  $E_{eff}$ (理論)とを、理論水素流量  $N_{H_2F}$ 、発生圧力と共に示す。

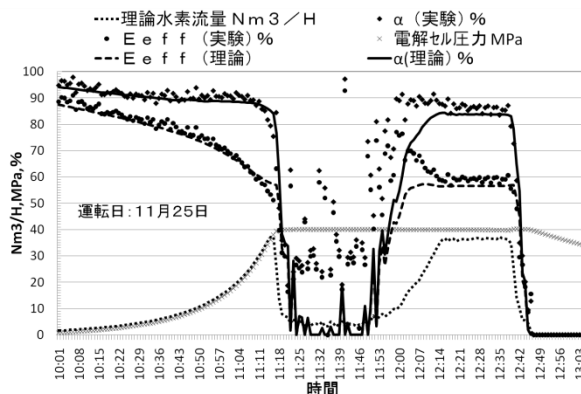


図6. 電解効率  $E_{eff}$  及び電流効率  $\alpha$

電流効率  $\alpha$ (理論)及び電解効率  $E_{eff}$ (理論)は、電流効率  $\alpha$ (実験)及び電解効率  $E_{eff}$ (実験)に比べて少し小さい値になっている。特に、理論水素流量から分かるように、40 MPa、30Nm<sup>3</sup>/H での水素供給運転時には、その差が明確である。

このため、水素の透過係数  $Pm(H_2)$ の定数  $3.105 * 10^{-5}$  及び酸素の透過係数  $Pm(O_2)$ の定数  $3.699 * 10^{-6}$ をフィッティングパラメータにして計算し、計算と実験が一致する場合を図6-1に示す。この時の水素の透過係数  $Pm(H_2)$ の定数は  $3.105 * 10^{-5} / 1.2 = 2.5875 * 10^{-5}$ であり、酸素の



透過係数  $Pm(O_2)$  の定数は  $3.699 \times 10^{-6} / 1.2 = 3.0825 \times 10^{-6}$  である。

電流効率の圧力依存性が、(25)式に従うことから、電流効率の昇圧による低下は、非多孔質膜での「溶解—拡散メカニズム」による透過現象であり、ピンホール等の穴からの漏洩は関与していないと考えられる。電流効率に比べて、電解効率の昇圧に伴う低下が大きいのは、発生する気泡の大きさを制限するため、発生圧力に比例して電解電流を増加して昇圧しているからである。電解電流増加により、(27)式のセル抵抗の項が大きくなり、電解効率が低下する。

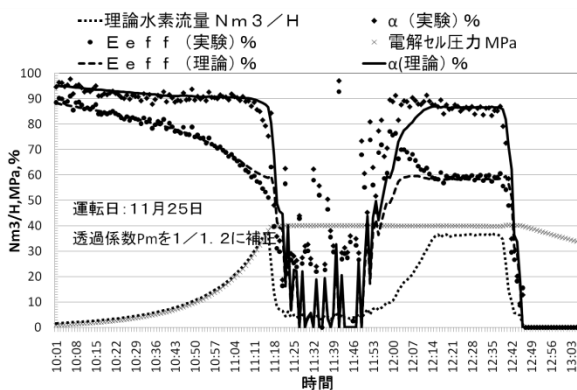


図6-1. 電解効率及び電流効率(透過係数を1/1.2に補正)

40MPa、30Nm<sup>3</sup>/H の水素供給運転での電流効率  $\alpha$ (実験) 及び電解効率  $E_{eff}$ (実験) は、各々、87%、60%である。この時の圧力増加に伴う Nernst の式による電解電圧増加への寄与は、5%程度であり、セル抵抗による30%に比べて小さい。高圧水電解では、昇圧による電解電圧増加を問題にされてきたが、PEM 透過や電極抵抗の方が問題である。

昇圧後の圧力保持運転及び圧力保持運転から供給運転への移行時には、電流効率及び電解効率共に、計算値より運転データの方が大きくなっている。この原因としては、発生量が増えると、実際の電解温度と計測値との差が拡大することや発生した水素及び酸素と PEM との接触面積の変化などが考えられる。

図7に、運転データから求めた水素損失流量  $N_{H2loss}$ (実験) とガス透過係数から計算した水素損失流量  $N_{H2loss}$ (理論) とを、電解セル圧力、循環水出口温度と共に示す。スケールを合わせるため電解セル圧力は1/4に、循環水出口温度は1/3に、各々、縮小して示している。 $N_{loss}$ (理論) が  $N_{loss}$ (実験) に比べて大きいのが分かる。

図7-1に、図6-1と同じ透過係数の補正をした場合を示す。 $N_{loss}$ (理論) と  $N_{loss}$ (実験) の一致性が良くなることから分かる。従って、本報告では、水素の透過係数  $Pm(H_2)$  の定数及び酸素の透過係数  $Pm(O_2)$  の定数を、各々、 $3.105 \cdot 10^{-5} / 1.2 = 2.5875 \cdot 10^{-6}$  及び  $3.699 \cdot 10^{-6} / 1.2 = 3.0825 \cdot 10^{-6}$  に補正した値を用いる。

電気分解を停止して40MPaから降圧を始めると、計算では、圧力降下に伴って、徐々に水素損失量が減少するのに対して、運転データでは、ステップファンクショナルに0になる。これは、電解を停止して酸素及び水素の発生を停止すると、電解セル内に水が充満し、水素及び酸素と PEM との接触を阻害するからである。水素及び酸素と PEM との接触がなくなると、水素及び酸素が PEM に溶解しなくなり、PEM 内を拡散する分子が供給されなくなるので、透過しなくなる。変動の激しい風力や太陽光などの利用では、発電量変動による電解中断は避けられないが、電解を中断して放置しても、保有する高圧水素の損失を防げることが分かる。

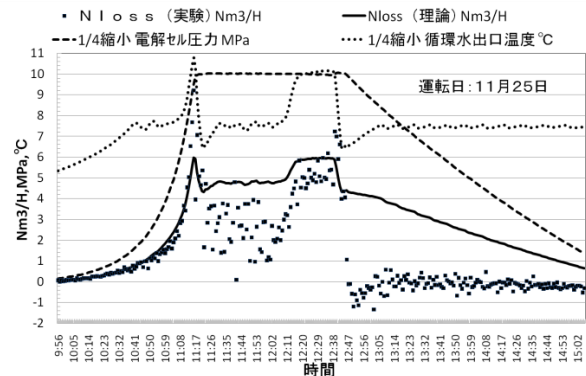


図. 7 水素損失流量

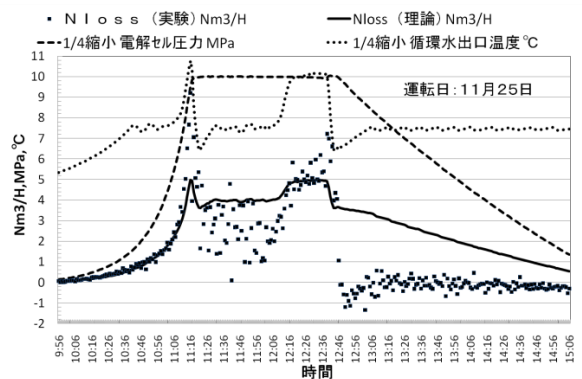


図. 7-1 水素損失流量(透過係数Pmを1/1.2に補正)

発生した水素や酸素と PEM との接触状況は、水素及

び酸素の発生量でも変わる。図 7-1 の 40 MPa での圧力保持運転時と水素供給運転時の  $N_{loss}$ (理論)と  $N_{loss}$ (実験)を比較すると、発生量の少ない圧力保持運転時は  $N_{loss}$ (実験)が  $N_{loss}$ (理論)より少なくなり、発生量の多い水素供給運転時には多くなるので、発生量の違いにより水素損失流量が変化することが示唆される。

実際の電解温度と計測した電解温度との差によっても同じようなことが起こるように考えられるが、発生量が増えて消費電力が増加すると、実際の電解温度と計測した電解温度との差が拡大するため、 $N_{loss}$ (実験)が  $N_{loss}$ (理論)より大きくなるが、発生量が減ると温度差が少なくなるので、 $N_{loss}$ (実験)と  $N_{loss}$ (理論)の差も小さくなるべきであるが、そのような傾向は認められないので、温度差で考えるのは無理がある。

本実験の電解セルは、電解セル面を水平に配置しているので、発生した水素及び酸素は、出口に向かって、PEM 表面に沿って流れるため、発生量が多いと接触面積が増え、その分、水素損失流量が増える傾向があると考えられる。図 3 に示した差圧の発生圧力に対する振る舞いから気泡の滞留が推察できるが、気泡がセル内に滞留すると仮定すると、発生量により PEM と発生する水素及び酸素との接触状況が変わり、このような効果を起し易くなると考えられる。電解セル面を垂直に配置した場合の  $N_{loss}$ (実験)との比較ができれば、この考えの正当性が実証できる。

5-3. 電解効率と電流効率

運転データ解析により、水素損失流量が(24)式により、電解電圧が(26)式により、各々、計算式が求まったので、これらの式を用いて、電解効率及び電流効率の電解電流密度依存性を発生圧力をパラメータにして計算した結果を図 8 に示す。

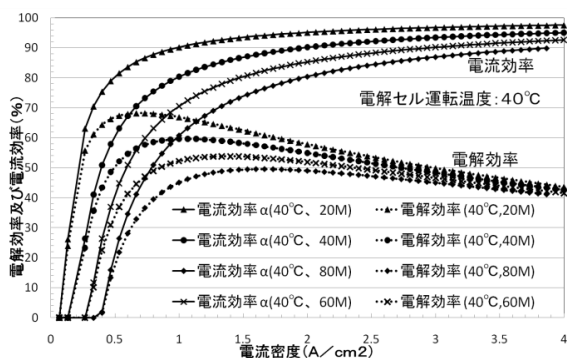


図8. 電解効率及び電流効率の電解電流密度依存性

電流効率は、電解電流密度を大きくすると、大きくなるが、電解効率は、電流密度に対してピークを有しており、一定以上に大きくすると減少することが分かる。用いた電解セルは、 $1.5 \text{ A/cm}^2$  の設計であったが、40 MPa 発生では、 $1 \text{ A/cm}^2$  弱の電流密度で運転する方が電解効率が良くなる事が分かる。また、80 MPa では、 $1.5 \text{ A/cm}^2$  が最適であり、電解効率は、50%に低下する。

この電解セルの抵抗を 1/2 に低下できた場合の電解効率及び電流効率を図 9 に示す。40 MPa での電解効率が  $1.2 \text{ A/cm}^2$  程度の電流密度で、68%程度に向上し、80 MPa でも、 $2 \text{ A/cm}^2$  程度で 60%となる。80 MPa での効率 60%は、現在の 40MPa での電解効率と同程度であり、80MPa 高圧水電解実現の可能性が大いにあることが分かる。

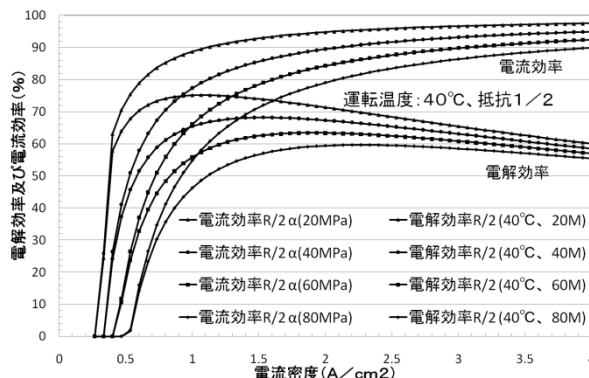


図. 9 セル抵抗が1/2に低減した場合

次に、PEM 透過による水素損失が 1/2 になった場合についての計算結果を図 10 に示す。40MPa では、電流密度を  $1 \text{ A/cm}^2$  以下にして電解効率が 68%に、80MPa では、電流密度  $1 \text{ A/cm}^2$  で電解効率 60%が得られる。

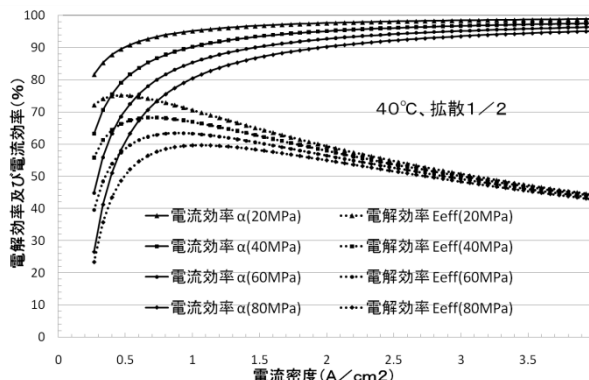


図. 10 セル透過係数が1/2に低減した場合

抵抗を低くした場合と、拡散による透過を少なくした

場合とを比較すると、電解効率がピークになる電流密度が拡散を 1/2 にした方が低くなるが、ピークでの電解効率の大きさそのものは同程度であることが分かる。電解セルが小型化できると、経済的メリットが大きいので、抵抗を少なくして、高電流密度で電解効率が最大になる方が良いように思われる。

図 11 には、抵抗及び透過係数が共に、1/2 に低減した場合を示す。80MPa でも、電流密度 1~1.5A/cm<sup>2</sup> で電解効率 70% が得られる。水素エネルギーの実用化が始まるまでに 20 年以上の時間があるので、これぐらいの目標達成も夢ではないと思われる。

本報告のデータは、40℃以下の運転データであったが、図 12 に、運転温度が 40℃と 80℃の場合の電解効率を示す。80℃では、電解効率のピークが電解電流密度が高い方にシフトするが、電解効率の大きさは、40℃の場合とほとんど変わらないことが分かる。低圧水電解では、電解温度を高くしてセル抵抗を下げることで電解効率を高くする有効な対策と考えられてきたが、高圧水電解では、この常識は通用しない。PEM 透過による水素損失流量が増えるので、電解温度を高くしても、電解効率は向上しないからである。しかし、温度の高い方が、電解効率のピークが高電流密度側にシフトするので、温度の低い場合に比べて、電解セルの小型化や冷却動力の低減が図れるので優位である。

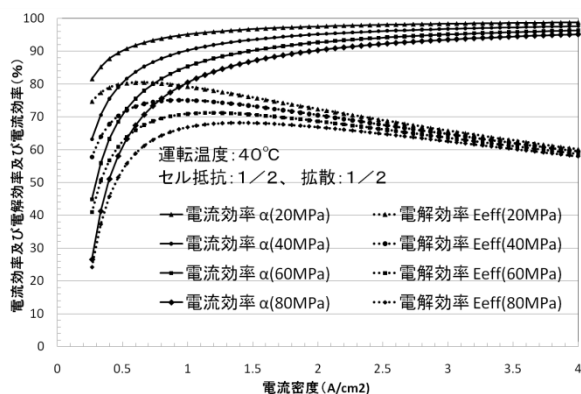


図11. セル抵抗と透過係数が共に1/2に減少した場合

水素損失流量(25)式及び電解効率(27)式は、このように、運転条件に対する電流効率や電解効率の最適化に利用できる。高圧水電解装置の設計や実験での指針として役立つことができる。

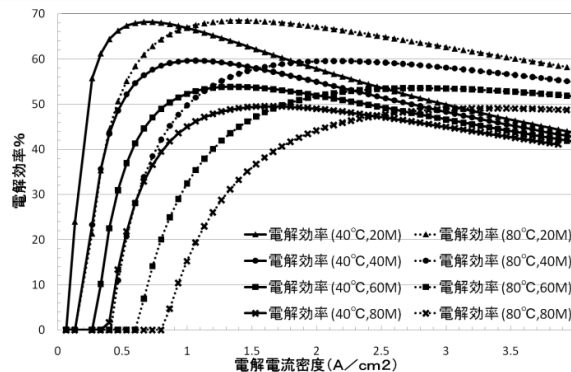


図12. 温度の効果

## 6. さいごに

水素は、水素化合物を分解して製造される 2 次エネルギーであるので、二酸化炭素を発生しないクリーンな 1 次エネルギーで製造して、はじめて、クリーンエネルギーと呼べる。風力や太陽光などのエネルギーは、電気の形態で使われるので、水の電気分解による水素製造が、クリーンな水素エネルギー供給に極めて重要な技術であると言える。

工業用水素は、主に、天然ガス改質で製造されているが、昭和 30 年代までは、水力発電の余剰電力を利用して、水の電気分解により製造されていた。しかし、この時代に用いられていたアルカリ水電解では、発生量の変動の許容範囲が 50~100%などに制限されており、これから開発される太陽光や風力などの自然エネルギーで発電した電力の 0~100%の変動に対応するには、平準化設備を導入しない限り、極めて困難である。しかも、これまでの工業用水素の大半が、自家消費であり、ガソリンスタンドと同じように小規模の装置を数多く分散して配置する必要のある水素ステーションへの配送は新しい課題である。このように水の電気分解による水素製造の歴史は長いですが、エネルギーとしての利用は、ロケットなどを除くと、経験はない。エネルギー用水素の製造技術が存在するとは考えるのは間違いである。

PEM 水電解によるオンサイト高圧水素製造は、配送やコンプレッサー保守等の問題がなく、水素ステーションなどの水素のエネルギー利用に有効な特性を有している。電解効率の面では更なる向上が求められるが、PEM 水電解が工業用に使われるようになったのは最近のことであり、今後の性能向上に期待できる。

今回の 40MPa 高圧水電解装置試作で分かったことを整理すると、(1) 電解セルを高圧容器に収納して、差圧

を制御することにより、実績があるが耐圧の低い電解セルを使用して、40MPaの高圧水素を発生できること、(2) 容器間を連結する差圧解消センサーによる差圧解消方法により、発生圧力に関係なく、電解セルに作用する差圧を60KPa以下に制御できること、(3) 運転データから、ピンホール等の微細な穴からの漏洩は認められないこと、(4) 昇圧による電解電圧の増加は、これまで考えられていたNernstの式に従うこと、(5) 電解電圧の昇圧による増加分は、40MPaでも5%程度であり、セル抵抗による電解電圧上昇分30%に比べれば小さいこと、(6) 高圧水電解では、電解温度を高くしても、電解効率は高くないこと、(7) 水素及び酸素のPEM透過による水素損失は、非多孔質膜の「溶解-拡散による透過メカニズム」に従うこと、(8) 電解セル内の水によりPEMと水素及び酸素との接触を少なくすることで、PEM透過による水素損失流量を少なくできること、(9) 電解セル内が水で充満するようにして、電解停止時の高圧保有水素の透過による損失を防げること、(10) 自動化により、作業者を防壁で装置から完全に隔離する安全対策が有効に機能すること、(11) 電解電圧や電流効率、水素損失流量の解析式が得られたので、今後の開発に対する指針が明確に設定できるようになったこと、等が挙げられる。

#### 参考文献

1. 原田、「21世紀のエネルギー問題と水素」、空気清浄 Vol.37(1)、p.51(1999年1月)
2. World Energy Technology Outlook-WETO H2  
([http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto-h2\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto-h2_en.pdf))
3. 藤巻、「高温高圧アルカリ水溶液電解法による水素の製造」、エネルギー・資源、p.327、Vol.5、No.4(1984)
4. 竹中、他「固体高分子電解質水電解の研究I V. 電流効率とガス純度」、DENKIKAGAKU、p.229、VOL.57、No.3(1989)
5. T.Sasaki, H.Ohnish, M.Nagao, H.Harada, “High-purity Hydrogen and Oxygen Gas Generator(HHOG)”, Proc. of The Symp. on Contamination Control and Defect Reduction in Semiconductor Manufacturing III, ECS Fall Meeting, p.389(1994)
6. Molter et al, “Electrochemical Cell Frame”, US Patent No.6,117,287
7. R.A.Engel, G.S.Chapman, C.E.Chamberlin, and P.A.Lehman, “Development of A High Pressure PEM Electrolyzer : Enabling Seasonal Storage of Renewable Energy”, 15th Annual U.S. Hydrogen Conference, Los Angeles, CA, April 26-30,2004
8. 原田、佐々木「水素酸素ガス発生装置」、特許第3220607号
9. Harada, T.Sasaki, “Hydrogen and oxygen gas generator”, US Patent No. US 5,690,797
10. 原田、「高圧水素製造方法及びその装置」、特許第4010185号
11. Harada, “System and method for generating high pressure hydrogen”, US Patent No. US 7,048,839 B2
12. 原田、戸島、「高圧水素を水の電気分解だけで製造」NIKKEI ELECTRONICS、2004年10月11日号、p.129
13. Hiroyuki Harada Kenske Tojima, Tsutomu Suyama, Motohide Takeda, Teruyuki Nakazawa,, “A New Type of Hydrogen Generator – HHEG (Highly-compressed Hydrogen Energy Generator)”, 2004 Fuel Seminar, Henry B. Gonzales Convention Center, San Antonio TX, Nov.1-5, 2004
14. D.Yoo, K.Terasaka and H. Tsuge, “Behavior of Bubble Formation at Elevated Pressure”, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.31, No.1, p.76(1998)の図1から推定
15. 原田、他編著、「半導体製造での安全対策マニュアル」、(リアライズ社、1993年)
16. 堺、他、「固体高分子電解質膜(Nafion)の含水率が気体透過性に及ぼす影響」、大阪工業技術試験所季報、36巻2号、ページ81(1985)
17. 化学便覧基礎編(改訂5版) 日本化学会編(丸善、平成16年2月) p.II-148の表9.30「高圧下での気体の溶解度」を用いた。
18. E.W.Lemmon, M.L.Huber, D.G.Friend, “Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications”, SAE World Congress 2006, Detroit MI, April 3-6, 2006
19. 化学工学会編、化学工学便覧(改訂六版) p.925(丸善、平成16年)
20. 電気化学会編、「電気化学便覧第5版」、p.371(丸善、平成13年)