

來日の 에너지—水素—
——技術開發 現況과 問題(Ⅱ)——

尹 景 錫

韓國科學技術研究所

Energy of Tomorrow—Hydrogen—(Ⅱ)

Kyung-Suk Yun

Korea Institute of Science and Technology,

Seoul 132, Korea

4-2. 熱化學法

에서 $\Delta H = 68.3 \text{ Kcal/g} \cdot \text{mol}$, $\Delta G = 56.7 \text{ Kcal/g} \cdot \text{mol}$, $T\Delta S = -11.6 \text{ Kcal/g} \cdot \text{mol}$ 의 값을 갖는 물의 熱分解反應은 吸熱反應이어서 常溫常壓 다. ΔG 가 陰의 값을 나타내기 시작하는 것은

Table 4. Nuclear reactor coolant temperatures²⁸⁾

Reactor Type	Coolant	Reactor Core Coolant Exit Temperature, °C
BWR(boiling water reactor, 1957 technology, Vallecitos)	Water	250~325
PWR(pressurized water reactors, 1957 technology, Shippingport, submarines)	Water	275~350
LIGR(low temperature, gas cooled reactor. 1963 technology, Windscale, Great Britain)	Carbon dioxide	350~575
BWR/SH(boiling water reactor with superheat, current technology)	Water	450~575
LMFBR(liquid metal, fast breeder reactor: experimental)	Liquid sodium	450~625
GCFBR(gas cooled, fast breeder reactor: experimental)	Helium	500~700
HTGT(high temperature, gas cooled reactor: 1967 technology, Peach Bottom)	Helium	780~900
HTGR-Otto (same as above with Otto fueling scheme, experimental, Germany)	Helium	900~1,000
UHTGR(same as above, 1969 experiments, LASL)	Helium	1,000~1,300
Rover(nuclear rocket power plant, 1970 to 1972, LASL or Aerojet Westinghouse NERVA Project)	Hydrogen	2,000~2,500

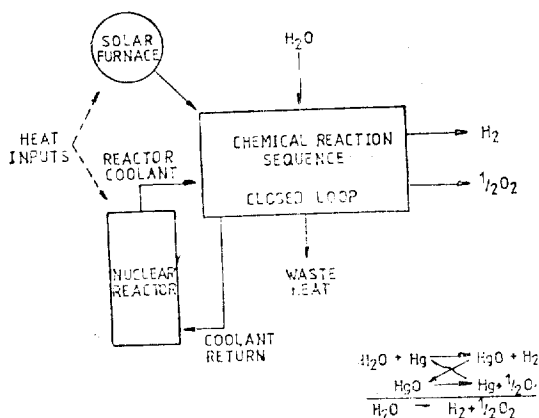


Fig. 13. Thermochemical hydrogen production⁶⁰⁾

$T = 4,700^{\circ}\text{K}$ 에서 부터이며 $T = 20,000^{\circ}\text{C}$ 에서는 겨우 1%의 수소가 물 분자와 평형상태에 있게 된다. 따라서 물을 직접 열분해한다는 것은 장치의材質 뿐 아니라熱源에 있어서도 不可態함을 알 수 있다.

現在 熱化學反應에 利用될 熱源으로 考慮되고 있는 것은 Fig. 13에 도식적으로 표시된 바와 같이 太陽爐와 原子爐인데 前者는 clean energy라는 장점은 있으나 기후와 지리적 조건 등 技術的 利用에는 아직 여러가지 障礙요인이 있어서 原子爐의 利用이 가장 可能視되고 있다.

Table 4에 제시된 바와 같이 現在 技術의 利用 可能한 것은 HTGR로서 gas coolant의 온도가 900°C 미만이다.^{27,28)} 이와 같이 비교적 낮은 溫度의 熱源을 利用하기 위해서는 물 분해 반응을 여러 단계의 化學反應으로 나누어 反應 溫度를 낮추어야 하며 이 反應에 참여하는 물 이외의 物質은 消耗됨이 없이 再使用되는 소위 closed cycle system의 開發이 要求된다.

이러한 熱化學反應 周期의 樣式은 反應媒介體인 物質(XY)에 따라 多樣하지만 그 基本的 反應주기에는 一般的으로 다음과 같이 分類할 수 있다.

1. 加水分解 反應 $\text{H}_2\text{O} + \text{XY} \longrightarrow \text{H}_2\text{Y} + \text{XO}$
2. 水水發生 反應 $\text{H}_2\text{Y} + \text{Y}' \longrightarrow \text{YY}' + \text{H}_2$
3. 酸素發生 反應 $\text{XO} + \text{X}' \longrightarrow \text{XX}' + \frac{1}{2}\text{O}_2$

4. 再生反應 $\text{XX}' + \text{YY}' \longrightarrow \text{XY} + \text{X}' + \text{Y}'$

以上과 같이 일반적으로 四段階로 分類되지만 경우에 따라서는 三段階도 될 수 있고 또는 五段階가 넘는 反應周期도 있다. 熱化學反應의 基本的 研究方向은 먼저 化學反應의 段階를 줄이고 反應溫度를 낮추는데 있지만 그외에 carnot cycle과 흡사한 熱損失을 줄이기 위해 各 段階의 反應溫度가 비슷하던가 아니면 下向式的 周期가 바람직하며 값싼 媒介物質 및 完全回收, 腐蝕성이 높은 中間物質 抑制, 熱效率의 上昇등을 들 수 있다.

지금까지 제시된 反應周期은 40여종이 넘지만 大部分 開發初期에 있으며 이것을 다시 分類하면 Halide Processes, Reverse Deacon Process, Metal Processes 등 三種으로 大別할 수 있다.

(1) Halide Processes^{28~31)}

이 方法은 그 反應周期가 할로젠 化合物에 근거를 두며 그 開發研究는 주로 이태리 Ispra의 Euratone에서 진행중이다. 그중 9가지의 Cycle을 Table 5에 수록하였다.

이중에서 가장 主意를 모은 周期는 Mark 1로서 最高反應溫度가 730°C 에서 HTGR의 첫 冷却劑의 온도인 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 의 利用에 적합하다. 뿐만 아니라 모든 反應物質의 分離가 용이하며 副產物은 周期內의 적당한 곳에 再投入이 可能하다. 그러나 水銀이 高價이며 同時에 汚染源이 될 수 있고 HBr의 높은 腐蝕性으로 인하여 裝置의 腐蝕이 問題되고 있다. 에너지 效率은 49.3%로 되어있으나 18%에 不過하다고 보는 학자들도 있다.

Mark 1B는 Mark 1을 補完한 것으로 第二段階의 反應을 二分하여 反應溫度를 250°C 에서 120°C 로 낮추었다. Mark 1C는 水銀대신에 Cu_2O 를 使用한 것이 特徵이며 이에 따라 酸素發生의 反應溫度가 600°C 에서 900°C 로 상승했으며 이에 따라 周期가 三段階로 줄었고 反應溫度가 약간 상승했으나 第三段階가 固體反應이라는 長點이었다.

Mark 5는 加水分解反應에 炭素化合物을 使用하는 것이 特徵이며 이에 따라 溫度가 약간 低

Table 5. Halide proesses

	Temperature, °C
(1) Mark 1 (Euratom)	
$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$	730
$2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	250
$\text{HgBr}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	200
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$	600
(2) Mark 1B(Euratom)	
$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$	730
$2\text{HBr} + \text{Hg}_2\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	120
$\text{HgBr}_2 + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Br}_2$	120
$\text{HgBr}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	200
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$	600
(3) Mark 1C(Euratom)	
$2\text{CaBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{HBr}$	730
$4\text{HBr} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	100
$2\text{CuBr}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	100
$2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	900
(4) Mark 1S(Euatom)	
$\text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrO} + 2\text{HBr}$	800
$2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	200
$\text{SrO} + \text{HgBr}_2 \rightarrow \text{SrBr}_2 + \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$	500
(5) Mark 5(Euratom)	
$\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{HBr}$	600
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	900
$2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	200
$\text{HgBr}_2 + \text{CaO} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaBr}_2(\text{aq}) + \text{HgO}$	200
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$	600
(6) Mark 7(Euratom)	
$6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$	650
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	350
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 18\text{HCl} \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	120
$6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2$	420
$3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{HCl} + 3/2\text{O}_2$	800
(7) Mark 8(Euratom)	
$6\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$	700
$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} \rightarrow 6\text{MnCl}_2 + 3\text{MnO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	100
$3\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	900
(8) Mark 9(Euatom)	
$6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$	650
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 + 12\text{HCl} \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	150~200

$6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2$	420
(9) Agnes(G.E.)	
$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$	450~750
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	100~110
$2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$	300
$\text{Cl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	50~90
$\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$	350

下되었으나 CaCO_3 분해가 高温反應이다. Mark 7 은 새로히 開發된 鐵-鹽素周期의 하나로 鹽化鐵(II)의 加水分解反應을 原理로 한다. 同系의 周期로서 Mark 7A 와 Mark 7B 가 開發되어 있는데 이들은 HCl 대신에 Cl_2 를 使用하는 것이 특징이다. Mark 9 는 酸素發生反應에 Fe_3O_4 를 직접 chlorination 하여 三段階의 周期로 簡素化하였다. Mark 8 는 MnCl_2 의 加水分解가 特徵이며 아직 그 反應이 確實히 밝혀지지 않았다.

Table 6. Reverse Deacon processes

	Temperature, °C
(1) Vanadium Chloride Process (Allison Div., G.M.)	
$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	800
$2\text{VCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{H}_2$	25
$4\text{VCl}_3 \rightarrow 2\text{VCl}_4 + 2\text{VCl}_2$	700
$2\text{VCl}_4 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$	25
(2) Mark 3(Euratom)	
$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	800
$2\text{VOCl} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{VOCl}_2 + \text{H}_2$	170
$4\text{VOCl}_2 \rightarrow 2\text{VOCl} + 2\text{VOCl}_3$	600
$2\text{VOCl}_3 \rightarrow 2\text{VOCl}_2 + \text{Cl}_2$	200
(3) Mark 4(Euratom)	
$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	800
$2\text{HCl} + \text{S} + 2\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{FeCl}_3$	100
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{S}_2$	800
$2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$	420
(4) Mark 6(Euratom)	
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	800
$2\text{HCl} + 2\text{CrCl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2$	170
$2\text{CrCl}_3 + 2\text{FeCl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_2 + 2\text{FeCl}_3$	700
$2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$	350

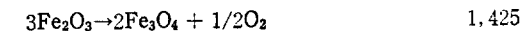
最終의 Agnes 周期은 GE에서 開發된 것으로 대체로 低溫反應이어서 太陽熱利用이 可能視되며 裝置의 腐蝕問題가 輕한 것으로 보고 있다. 이 周期의 에너지 效率은 41%로 보고되어 있다.

(2) Reverse Deacon Processes^{32~33)}

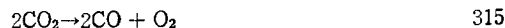
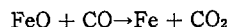
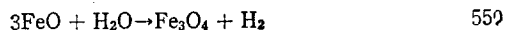
이 方法은 鹽素가스와 물이 反應하여 鹽酸과 酸素를 만드는 反應을 原理로 하는 것으로 이의 逆反應은 Deacon 反應이라 하여 이미 오래전부터 鹽素의 工業的 生産法으로 알려져 있다. Deacon 反應은 높은 溫度에서 그 平衡이 酸素와 鹽酸쪽으로 이동하게 되므로 이에 연유하여 Reverse Deacon Process의 이름이 붙여지게 되었다. 이 系列의 反應周期도 여러 種類가 研究 開發되고 있으며 그 代表的인 周期과 研究機關은 Table 6에 수록하였다.

첫번째의 Vanadium Chloride Process는 1964년에 처음으로 Funk와 Reinstrom에 의해 제창된 것으로 가스分離을 위한 에너지 消耗量까지 포함하여 에너지效率 18%로 發表되어 있다. Vanadium chloride 이외에 같은 元素周期에 속하는 tantalum chloride로의 대체도 考慮되고 있으나 별 成果가 없는 것으로 알려졌다.

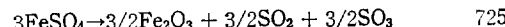
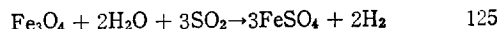
Mark 3은 De Beni에 의해 제창된 것으로 vanadium chloride 대신에 vanadium oxychloride를 使用하는 것을 特徵으로 한다. 이로 인한 利點은 oxychloride의 低親水性을 들고 있다. Mark 4는 第二段階 反應에서 S와 FeCl₂가 참여하는 것을 特徵으로 하며 Mark 6은 熱力學的 계산에 기초를 둔 것으로 第二段階의 chromium chloride가 固體이므로 용융액에서 反應된다. 그외에 Mark 6을 補完한 Mark 6C의 경우에는 CuCl₂ 使用하여 FeCl₃의 直接分解의 난점을 피하고자 하였다.



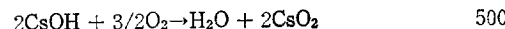
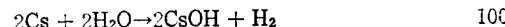
(2) Carbon Dioxide-Iron Process (IGT)



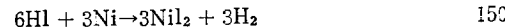
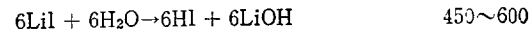
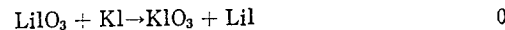
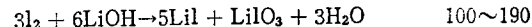
(3) Sulfur Dioxide-Iron Process (IGT)



(4) Cesium Process (Aerojet)



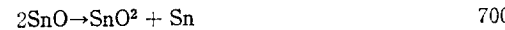
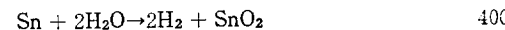
(5) Catherine Process (G.E.)



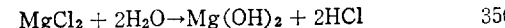
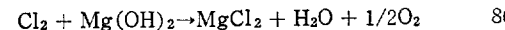
(6) Lithium Nitrate Process (Argonne National Lab.)



(7) Tin Oxide Process (Gaz de France)



(8) Beulah Process (G.E.)



(9) Mark 2 (Euatom)

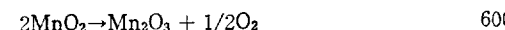
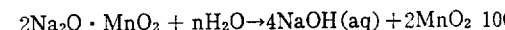
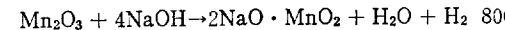


Table 7. Metal Processes

	Temperature, °C
(1) Carbon-Iron Process (Euratom)	
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	700
$\text{CO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{C} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	250

(3) Metal Process^{33~37)}

이 방법은 원래 Steam-Iron Process에서 水素가 發生하는 현상을 이용한 것으로 Tabal 7에서 보는바와 같이 系列의 反應週期는 매우 多樣하다.

첫번째의 炭素-酸化鐵週期는 De Beni와 Marchetti에 의해 제안된 것으로 反應週期가 簡單한 長點은 있으나 現在까지는 酸化鐵分解에 利用 가능한 熱源의 溫度範圍를 벗어나므로 이에 대한 研究는 現在 中斷되었다.

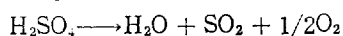
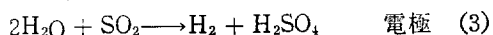
(2)의 CO₂ - Fe 反應週期는 IGT(Institute of Gas Technology)에서 제창한 것으로 가장 문제시 되는 것은 CO₂ 分解反應으로 이를 위한 化學用原子爐 開發이 關건이 된다.

(3)의 SO₂ - Fe 反應週기도 IGT에서 開發된 것으로 長點은 있으나 비교적 높은 反應溫度(925°C)로 인하여 (4)의 Cs-反應週期(1200°C)와 더불어 현재로서는 實用化가 技術적으로 의문시 된다.

(5)의 Catherin週期는 比較的 低溫反應이지만 反應段階가 많은것이 短點으로 지적되며 이에 비해 같은 요오드週期인 ANL(Argonne National Laboratories)의 LiNO₂ - I₂週期가 보다 높은 가능성을 갖고 있다.

(7)의 tin oxide週期는 簡單한 것이 특징이지만 第二段階 反應이 1,700°C의 높은 溫度를 필요로 하므로 現在로서는 利用이 不可能하고 (8)은 五段階反應으로 Cu, Cl₂, Mg을 순환시킨다. (8)의 마지막 2段階는 Agnes週기와 同一한 것으로 에너지 效率이 57%로 보다 높은 것으로 나와 있다.

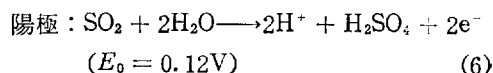
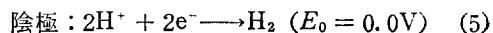
이 외에도 무수히 많은 방법이 제시되고 있으나 그중에서 특기할 것은 Westing House의 sulfur週기를 들 수 있다.



$$T > 1,000^\circ\text{K} \quad (4)$$

이 週期의 特徵은 電解法과 熱分解法을 並行하는 것이다. SO₂는 水溶液電解槽에서 陽極의 復極作用(depolarization)을 하므로 標準電解電

壓이 0.12V로 水電解電壓 1.23V에 비해 소요 전력이 10%程度에 불과하다.



이와같이 낮은 電壓에서의 水素發生은 이 週期の 에너지 效率을 크게 높여주게 되므로 지금까지 제시된 어느 週期보다 가장 經濟性이 높은 것으로 評價되고 있다.

이와함께 技術과 經濟的인 側面에서 可能性이 있다고 보는것은 前述한 諸週期중에서 Euratom의 Mark 9, GE의 Agnes週期, IGT에서 새로히 제시한 週期 A-2로서 모두 Fe - Cl₂ 系列의 유사한 週期들이다.

5. 水素의 輸送・貯藏技術

水素의 輸送・貯藏技術은 氣體, 液體, 固體의 세가지 方法으로 大別할 수 있다. 氣體形態로서의 水素의 輸送・貯藏技術은 既存의 氣體燃料과 關連된 技術의 延長이라 할 수 있으나 高壓水素의 경우는 金屬材料의 水素脆性에 關한 問題가 解決되어야 한다.

液化水素는 美國에서 이미 宇宙 로켓트用 燃料로 사용한 바 있어서 液體水素의 輸送・貯藏技術은 어느정도 開發되어 있다 하겠다. 現在 世界에서 가장 큰 液化機의 液化能力은 하루 60t 程度이고 1kg 當 10~14kwh의 電力이 必要하다. 따라서 現在의 液化水素는 高價일 수밖에 없으나 그 經濟性은 앞으로 에너지의 코스트와 冷凍産業의 發達形態에 따라 크게 左右될 것이다.

그러나 大量의 民生用 에너지로서는 液化水素나 高壓水素는 取扱上의 安全性問題로 인하여 不適合하여서 小規模의 輸送・貯藏도 可能한 새로운 方法이 開發되어야 한다. 이러한 面에서 固體水素는 金屬에 水素를 吸藏하였다가 必要時에 放出하여 利用할 수 있으므로 가장 기대되는 新技術이다.

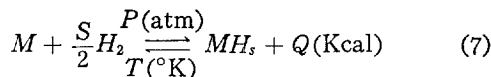
5-1. 金屬水素化物(metal hydride)³⁸⁾

大部分의 金屬은 適當한 溫度와 壓力下에서

水素와 反應하여 金屬水素化合物을 만든다. 알칼리와 알칼리土類金屬(Mg 除外)의 水素化合物은 塩形水素化合物(saline hydride)이라 칭하며 水素는 H^- 形態로 結合된 이온結合이어서 원래의 金屬性質이 없어진다.

이와 반대로 金屬의 性質을 그대로 維持하는 것을 金屬形水素化合物(metallic hydride)이라 하며 대체로 IIIa - V IIIa 族의 遷移金屬(Eu, Yb 제외)의 水素化合物이 이에 속한다. 이 중간에 위치한 水素化合物은 共有性水素化合物(covalent hydride)라 하며 I_b - V_b 族 金屬의 水素化合物로서 沸點이 낮아 常溫에서 氣體 또는 液體形態의 化合物을 만드는 特徵이 있다.

金屬(M)의 水素化反應은 一般적으로 溫度(T)와 水素가스壓(P)에 左右된다.



이 反應의 進行은 Fig. 14에 나타낸 바와 같이 一定한 溫度에서 가스壓과 組成의 等溫線關係를 이루므로 水素는 먼저 金屬에 溶解되는 상

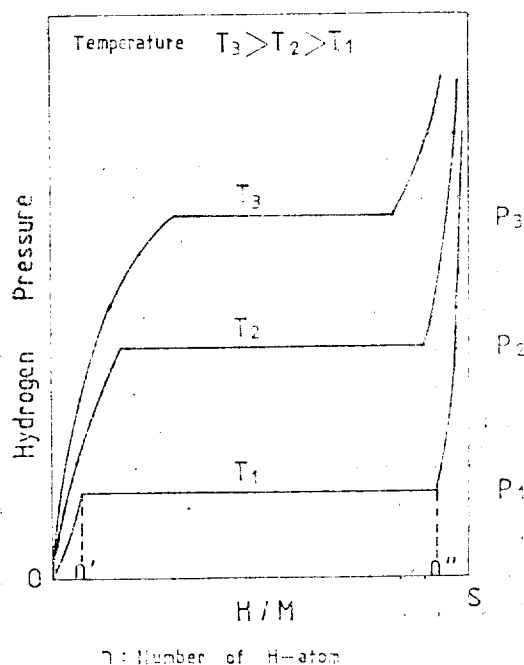


Fig. 14. Pressure-composition isotherms for metal-hydrogen system⁶²⁾

태를 이룬다($0 - n'$ 範圍). 이 固體溶液(MHn')이 水素로 飽和되면 非化學量的(nonstoichiometric) 水素化合物(MHn'')을 形成하기 시작하며 이 때에는 水素의 平衡壓이 一定한 상태를 유지하게 된다($n' - n''$ 범위). 이 範圍를 지나서는 水素壓이 다시 增加하게 되며 水素化合物의 組成은 化學量的 化合物(stoichiometric compound), MH_S 에 가깝게 된다. 경우에 따라서는 水素壓의 제 2의 水平範圍가 나타나기도 하지만 이것은 水素化合物의 또다른 相이 있음을 보여주는 것으로 상세한 記述은 여기서는 피하겠다.

金屬水素化合物 MH_S 의 分解時의 enthalpy ΔH_d° 는 一般적으로 다음과 같은 關係式으로 표시된다.

$$\ln P_{H_2}(atm) = \frac{2}{S} \frac{\Delta H_d^{\circ}}{RT} + C \quad (8)$$

여기서 R 은 氣體常數, C 는 積分常數를 각각 나타낸다. 이 式에서 水素壓 $\ln P_{H_2}$ 와 온도 T^{-1} 과 正比例 關係에 있으므로 그 比例常數가 곧 ΔH_d° 가 된다. 이 式을 유도함에 있어서 $n' \approx 0$,

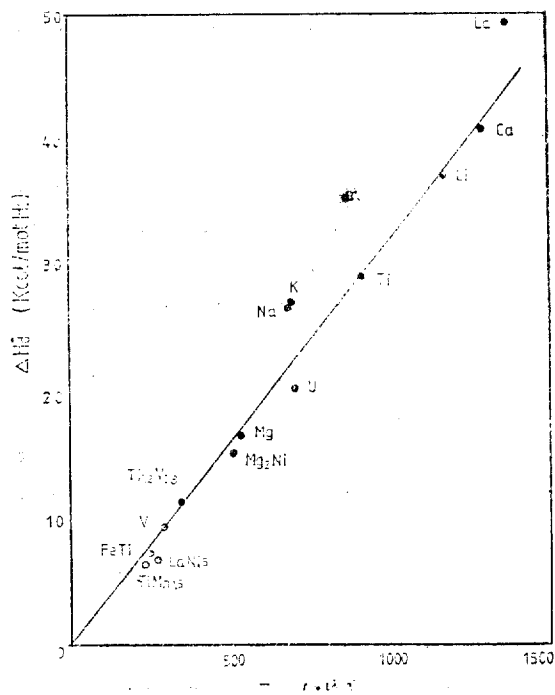


Fig. 15. 分解反應의 enthalpy 變化와 平衡分解壓과의 關係³⁹⁾

Table 8. Enthalpies of decomposition

金 屬-金 屬 水 素 化 物	ΔH_d°		
	kcal/mol·H ₂	kcal/g·metal	kcal/cc·metal
Li-LiH	37.6	2.71	1.44
Na-NaH	27.0	0.58	0.56
K-KH	27.6	0.35	0.30
Mg-MgH ₂	17.8	0.73	1.27
Ca-CaH ₂	41.7	1.04	1.61
Sr-SrH ₂	42.3	0.48	1.25
Ba-BaH ₂	40.9	0.30	1.05
La-LaH ₂	~50	~0.36	~2.2
La-LaH _{2.75}	40.1	0.40	2.46
U-UH ₃	20.4	0.09	1.62
Th-ThH ₂	~35	~0.15	~1.7
Zr	29.6	0.62	2.79
Ti-TiH ₂	38.9	0.43	2.75
VH _{0.95} -VH _{2.0}	9.6	0.10	0.60
Pd-PdH _{0.56}	8.9	0.023	0.276
FeTiH _{0.1} -FeTiH _{1.95}	~7.5	~0.07	~0.4
Mg ₂ NiH _{0.3} -Mg ₂ NiH _{4.2}	15.4	0.28	1.2
LaNi ₅ -LaNi ₅ H ₆	~7	~0.048	~0.41
TiMn _{1.5} H _{0.5} -TiMn _{1.5} H _{2.47}	6.8	0.052	
Ti _{0.2} V _{0.5} H _{0.5} -Ti _{0.2} V _{0.8} H _{1.6}	11.5	0.091	
TiCo-TiCoH _{1.4}	13.8	0.09	
TiCo _{0.5} Mn _{0.5} -TiCo _{0.5} Mn _{0.5} H _{1.7}	11.2	0.09	

$n'' \sim s$, 그리고 ΔH_d° 가 온도변화에 무관함을條件으로 하고 있으나 大部分의 金屬水素化物은 이 관계식을 따르고 있음이 實驗으로 證明되고 있다.

Table 8은 各種 金屬水素化物의 ΔH_d° 를 수록하였다. 알칼리土類, 稀土類金屬과 같이 比較的 이온結合性이 강한 水素化物의 ΔH_d° 는 대체로 큰 반면에 鐵族에 속하는 金屬結合性水素化物은 일반적으로 작다. 또 Fig. 15는 各種 金屬水素化物의 T_1 과 ΔH_d° 의 관계를 나타내고 있는데 大部分의 水素化物이 一直線에 놓여 있다.³⁹⁾ 이 直線의 式은 대략 $\Delta H_d^\circ \sim 32Ti$ 이다.⁴⁰⁾

5-2. 金屬水素化物의 利用⁴¹⁾

金屬水素化物을 實際에너지의 貯藏手段으로 利用하기 위해서는 경우에 따라 다르지만 대체

로 다음과 같은 몇가지 條件이 充足되어야 한다.

첫째, 結合·分解反應이 容易하여야 한다. ZrH_2 나 TiH_2 와 같이 熱力學的으로 安定된 化合物은 比較的 低溫($\leq 300^\circ C$)에서 分解되지 않으므로 一般的으로 利用可能性이 높지 못하다 하겠다. 둘째로 水素化合物과 에너지變換機 간의 溫度-壓力 關係가 相互 適正範圍內에 있어야 한다. 實際로 水素化合物의 分解에는 水素燃燒機에서 排出되는 廢熱을 利用하는 것이 合理的이므로 水素化合物과 燃燒機사이의 溫度-壓力特性이 重要하다. 예를들면 MgH_2 는 內燃機關의 水素供給源으로는 適合하겠으나 廢熱이 $15^\circ C$ 정도에 불과한 燃料電池에는 使用이 어렵고 이와 반대로 $FeTiH_x$ 와 같이 比較的 不安定한 水素化合物은 內燃機關보다는 燃料電池의 水素供給源으로 適合하다 하겠다.

이외의 條件으로는 費用, 安全性, 反應速度,

Table 9. Comparison of hydrogen storage media⁴¹⁾

Medium	Maximum Effective H Storage Capacity		Energy Density Heat of Combustion ^a (higher)	
	by wt%	by vol, g/ml	cal/g	cal/ml of vol
MgH ₂ ^b	7.0	0.101	2,373	3,423
Mg ₂ NiH ₄	3.16	0.081	1,071	2,745
VH ₂	2.07		701	
FeTiH _{1.95}	1.75	0.096	593	3,245
TiFe _{0.7} Mn _{0.2} H _{1.9}	1.72	~0.09	583	~3,050
LaNi ₅ H _{7.0}	1.37	~0.089	464	~3,051
R.E.Ni ₅ H _{6.5} ^c	1.35	~0.09	458	~3,050
Liquid H ₂	100	0.07	33,900	2,373
Gaseous H ₂ (100atm. press)	100	0.007	33,900	244
N-Octane			11,400	8,020

a. Refers to H only in metal hydrides.
b. starting alloy 94% Mg 6% Ni.
c. R.E. refers to mischmetal, a commercial rare earth alloy.

Table 10. Energy density Comparison automotive power sources actual and proposed⁴¹⁾

Power Source	Energy Density whr/kg	Conversion Efficiency %	Net whr/kg	Ref.
Pb/acid Battery				
Present	30	70	21.0	27
Advanced	50	70	35.0	27
Li/MS Battery	150	70	105	27
FeTiH _{1.7} ^{a,b}	516 ^c	30	154	
Mg ₂ NiH ₄ ^{a,b}	1,121 ^c	30	336	
MgH ₂ (10% Ni) ^{a,b}	2,555 ^c	30	767	
Gasoline ^a	12,880 ^c	23	2,962	

a. No allowance for container weight.
b. Based on available hydrogen
i.e., FeTiH_{1.7}→FeTiH_{0.1}
Mg₂NiH₄→Mg₂NiH_{0.3}
MgH₂ →MgH_{0.05}
c. Based on lower heat of combustion

可逆性, 무게, 化學的 및 物理的 安定性 등을 들 수 있겠으나 上述한 바와 같이 그 用途에 따라 다르게 되므로 그 重要性은 相對인 것이라 하겠다. 예를들면 單純한 水素貯藏用으로는 水素化合物의 무게가 별로 重要하지 않으나 自動車用 動力源으로서의 큰 問題가 된다.

現在 開發된 金屬水素化合物 중에서 技術의 利用可能性이 높을 것으로 기대되는 몇몇의 水素貯藏能力과 에너지 密度를 Table 9에 比較 수록하였다.

(1) 自動車用 金屬水素化物^{42~44)}

自動車用 水素供給源으로서 MgH_2 와 $FeTiH_x$ 가 가장 有望한 것으로 알려져 있다. MgH_2 는 Table 9에서 나타낸 바와같이 單位重量當 水素含有率(7wt.%)이 그 어떤 金屬水素化物보다 가장 높은 長點이 있으나 水素分解溫度가 $300^\circ C$ 以上으로 比較的 높은 것이 問題가 되어 있다. 反面에 $FeTiH_x$ 는 常溫에서 水素分解壓이 1atm 以上이고 ΔH_d° 도 낮아서 自動車용으로 가장 適合하지만 水素含有率(1.75wt.%)이 낮은 것이 큰 흠이다. 그러나 Table 10에서 보는 바와같이 $FeTiH_x$ 도 기존의 여러 에너지源에 比較하여 에너지密度가 낮은 것은 아니어서 美國의 Billings Energy Corp 이나 西獨의 Daimler Benz 社에서는 $FeTiH_x$ 를 水素燃料의 貯藏手段으로 使用하여 水素를 燃料로 하는 中·小型 버스를 製作하여 試驗中에 있다.

(2) 平均負荷(Load Leveling)^{45~47)}

金屬水素化物을 利用한 電力→電解水素→輸送・貯藏→變換에 의한 電力의 貯藏方法은 發電所의 負荷調整手段으로 관심을 모으고 있다. 이에 대한 全工程은 이미 美國의 PSE & G(Public Service Electric & Gas Co.)에서 그 利用可能性을 實証한 바 있으며 이 工程의 flow diagram 은 Fig. 16에 나타낸 바와 같다. 이 方法에 의한 off-peak 電力에 의한 電解水素를 5~35atm 으로 壓축하여 $FeTiH_x$ 에 貯藏하였다가 on-peak

에 分解水素를 燃料電池에 의하여 電氣로 다시 變換한다는 것이다. 水素貯藏에 使用한 $FeTi$ 의 총 무게는 400kg, 水素貯藏能力은 $6.4kgH_2$ 였으며 하루에 한번씩 貯藏-分解의 周期가 되도록 設計되었다. 그러나 前述한 바와같이 $FeTiH_x$ 는 低溫에서 分解되므로($\sim 45^\circ C$) 燃料電池에서 排出되는 $160^\circ C$ 의 높은 溫度가 廢熱로 放出되는 短點이 있다. 이 廢熱을 利用하기 위하여 $FeTi$ 대신에 보다 安定性이 높은 $TiFe_{0.7}Mn_{0.2}$ 를 開發利用하여 容量 26MW 의 負荷調整 시스템을 건설 계획중에 있다. 兩 시스템의 性能을 Table 11에 比較하였다.

이 밖에도 金屬水素化物은 蓄熱,^{48,49)} 熱펌프,^{50,51)} 또는 水素壓축機 等^{52,54)} 많은 利用方法이 提案되었고 또 實驗中에 있다.

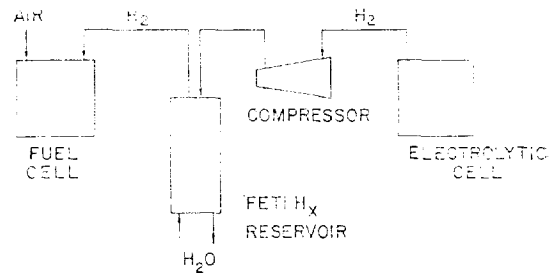


Fig. 16. Flow diagram of peak sharing demonstration plant built by Public Service Electric and Gas Corp⁴³⁾

Table 11. Comparison of ferro-titanium alloy storage systems⁴¹⁾

	Full Scale Plant		
	PSE & G Demonstration	Current Design	Advanced Design
Alloy	FeTi	FeTi	TiFe _{0.7} Mn _{0.2}
wt% Hydrogen Stored	1.57	1.15	1.60
Charging Press. atm.	35	30	10
Discharge Press. atm	2	2	2
Hot Fluid Temp. °C	45	160	160
Cold Fluid Temp. °C	17	30	30

6. 世界 主要國家의 水素에너지 開發 現況^{55~62)}

유럽에서의 水素問題研究는 주로 Ispra(Italy)의 JRC(Joint Research Centre)에서 관장하며 그 財政的 支援은 EEC를 통하여 받는다. JRC의 主研究分野는 熱化學的 水素生産法이며 最近에는 HBr의 電解와 H₂SO₄의 熱分解를 통한 水素·酸素 生産의 閉周期(Mark 13)를 開發하였다.

西獨에서도 熱化學法을 研究하고 있으나 主로 原子炉의 高溫을 利用하는 方法이며 Lurgi社는 水電解槽, Daimler-Benz社는 水素自動車 開發에 各各 주력하고 있다. 특히 最近에는 美國의 DOE(Department of Energy)와 西獨의 BMFT(Bundes Ministerium der Forschung und Technologie)와의 水素에너지에 關한 共同研究計劃을 마련하고 있다.

이태리와 스위스에서도 De. Nora Corp.과 Brown Boveri社를 中心으로하여 알칼리電解槽를 開發하며 政府支援에 의한 研究도 수행하고 있다.

불란서에서는 가까운 장래에 水素를 工業적으로 利用할 計劃下에 電解槽의 開發은 물론 水素 輸送用 pipeline 建設과 大單位 地下貯藏을 위한 建設計劃을 마련하고 있다.

화란에서는 LaNi5와 같은 稀土類金屬 水素化合物을 처음으로 開發하였고 IEA(International Energy Agency)와 電解水素에 關해서도 共同研究를 수행중에 있다.

日本에서는 1974년 "Sunshine Project"를 마련하고 廣大한 分野에 걸쳐 水素에너지 시스템이 研究中에 있다. 특히 太陽에너지를 利用한 水素生産에 力點을 두고 있으며 最近에는 半導體電壓을 使用한 물의 光電解可能性을 제시하여 世界의 主目を 끈 바도 있다. 그밖에 太陽의 熱 에너지와 光에너지를 同時に 利用하는 複合方法도 새로이 開發되었다.

캐나다에서는 政府와 Noranda Corp. 그리고 美國의 Electrolyzer Corp.과 共同으로 풍부한

水力資源을 利用하여 電解水素를 生産하여 美國에 販賣할 計劃이 세워져 있다.

브라질에서도 아마존강의 풍부한 水力資源을 水素生産에 利用할 計劃이며 GCR(Gas Company of Rio)에서 현재 供給하는 都市가스中 50%에 해당하는 水素를 電解水素로 대체할 計劃이다. 이 計劃을 위하여 미국의 DOE와 브라질政府間의 對話가 進行되고 있다.

美國에서는 水素에너지 研究가 1970년부터 本格化하였다 할 수 있으며 大部分 DOE의 財政的 支援을 받고 있다. 水素에너지 研究를 하는 主要 産業界는 PSE & G를 비롯하여 Northeast Utilities, Niagara Mohawk Power Corp., Southern California Edison Co., Americam Gas Ass. 등을 들 수 있으며 水素의 輸送 貯藏, 電解槽, pipeline, hydride bed, 熱料電池 等 廣範한 研究가 進行되며 EPRI(Electric Power Research Institute)에서는 發電所의 負荷調整을 위한 水素에너지 시스템을 主로 하여 연구한 바 있다.

Table 12에서는 世界主要國의 水素에너지 研究機關과 産業體를 열거하였다.

Table 12. 世界主要國의 水素에너지 研究機關과 産業體

研究開發項目	研究機關 및 産業體	國 名
1. 製造技術		
(1) 電氣分解 (KOH)	Brookhaven National Lab. Teledyne Energy Systems Inc. Pintach-Bamag CJB Developments Ltd. De Nora Corp. Brown Boveri AB Atomenergi Electrolyser Corp. of Canada Ltd. Noranda Corp. Agency of Ind. Sci. & Tech.	U.S.A. " Germany U.K. Italy Switzerl. Sweden
(固體樹旨)	General Electric Co. Studiecentrum Voor Kernenergie.	Canada " Japan U.S.A. Belgium

(固體酸物)	CJB Developments Ltd.	U.K.	NASA	"
	De Nora Impianti	Italy	NBS	"
	Westinghouse Electric Co.	U.S.A.	Lockheed Missiles & Space Co.	"
	Brookhaven National Lab.	"	Union Carbide Corp.	"
(2) 熱化學法	Dornier System Gmbtl	Germany	United Aircraft Res. Lab.	"
	Lurgi Gmbtl	"	Philips Research Lab.	Netherland
	JRC (Ispra)	Italy	Daimler-Benz. A.G.	Germany
	Gaz de France	France	Brookhaven National Lab.	U.S.A.
	Kernforschung Gmbtl, Karlsruhe	Germany	Sandia Laboratories	"
	Tech Univ. Aachen	"	東工試	Japan
	Los Alamos Scientific Lab.	U.S.A.	大工試	"
	General Atomic Co.	"	Battelle, Geneve	Switzerland
	EPRI	"		
	Institute of Gas Technology	"		
	Lawrence Livermore Lab.	"		
	Angonne National Lab.	U.S.A.		
	Oak Ridge National Lab.	"		
	General Motors Corp.	"		
	Sulphur Development Inst.	Canada		
	Chem. Ind. Research Inst.	Japan		
(3) 電解一熱化學	Hitachi Ltd.	"		
	AIST	"		
	Mitsubishi Heavy Ind. Ltd.	"		
	其他 熱化學法 本文 参照			
	Westinghouse Electric Corp.	U.S.A.		
	Los Alamos Sci. Lab.	"		
	Kernforschungsanlage, Jülich	Germany		
	Yokohama National Univ,	Japan		
	Allied Chemical Corp.	U.S.A.		
	Lincoln Lab(MIT)	"		
(4) 熱化學—光化學	Brown Univ.	"		
	New Mexico State Univ.	"		
	University of Tokyo	Japan		
	KIST	Korea		
(5) 光電解法	Lawrence Berkeley Lab.	U.S.A.		
	General Atomic Co.	U.S.A.		
(6) 光合成法	Electrotechnical Lab.	Japan		
(7) 直接熱分解				
2. 輸送貯藏技術 (液化水素)	Air Products and Chemicals, Inc.	U.S.A.		
	Airco Industrial Gases	"		
			3. 利用技術	
			(1) 平均負荷	
			PSE & G Co.	U.S.A.
			Niagara Mohawk Power Co.	"
			SJT Consultants Ltd.	Canada
			Central Electricity Generating	U.K.
			GM Corp.	U.S.A.
			Ford Motors Co.	"
			Chrysler Corp.	"
			Billings Energy Res. Corp.	"
			Daimler-Benz AG.	Germany
			自動車研究所	Japan
			Engelhard Industries	U.S.A.
			Energy Research Corp.	"
			G.E. Co.	"
			NASA	"
			United Aircraft Corp.	"
			大工試	Japan
			電總研	"
			電氣工業會	"
			NASA	U.S.A.
			NBS	"
			Air Products and Chemicals Inc.	"
			Lawrence Berkeley Lab.	"
			Los Alamos Sci. Lab.	"
			Brookhaven National Lab.	U.S.A.
			東工試	Japan
			NASA	U.S.A.
			GE Co.	"
			IGT	"
			電總研	Japan
			5. 水素에너지 시스템	

表에 기재된 研究機關 이외에도 무수히 많으나 紙面關係로 省略하였고 특히 水素利用技術 중에서 燃燒, 엔진, 터빈, 材料, 化工原料 등 分野에 관한 技術現況과 研究機關도 省略했음을 말해둔다.

7. 結 語

以上과 같이 水素에너지 시스템에 있어서 水素의 製造法과 輸送・貯藏・利用技術 등을 중심으로 考察하여 보았으나 그 規模가 원래 巨大한 것이어서 全般的인 記述은 不可能하였다. 특히 水素의 利用技術中에서 燃燒, 엔진, 터빈, 航空・宇宙用 로켓트, 燃料電池, 材料 등 諸分野에 관한 技術現況은 省略하였다.

將來의 本格的인 水素經濟의 到來는 化石類에너지의 需給事情과 그 밖에 여러 要因에 關係되겠지만 대체로 1990 年代부터 部分的으로 始作하여 西紀 2000 年初부터 本格化할 것으로 내다 보고 있다. 그러나 무엇보다 原子力利用技術이나 新에너지源等 一次에너지源의 開發이 先行되어야 하며 이와함께 새로운 Energy Total System에 관한 綜合的 研究도 並行되어야 한다. 특히 우리나라와 같은 에너지 貧國에서는 長期的 眼目에서의 水素에너지政策의 早期樹立과 이를 위한 開發研究에 積極的 支援이 必要하며 에너지 關連事業體의 緊密한 協助도 아울러 要求된다.

참고 문헌

27. R.N. Quade and A.T. McMain, "Hydrogen Production with a High-Temperature, Gas Cooled Reactor(HTGR), in Hydrogen Energy, Veziroglu, T.N., Ed., 137-54, New York, Plenum Press, 1975.
28. J.B. Pangborn and D.P. Gregory, "Nuclear Energy Requirements for Hydrogen Production from Water," paper presented at the Ninth IECEC., San Francisco, Aug. 1974.
29. G. De Beni and C. Marchetti, "Mark 1, a Chemical Process to Decompose Water Using Nuclear Heat," Symposium on Non-fossil Chemical Fuels, ACS 163rd National Meeting, Boston, Massachusetts, April 10 ~14, 1972.
30. "Hydrogen Production from Water Using Nuclear Heat," Report No.3, EURIC-IS/35/73e.
31. R.H. Wentorf and R.E. Hanneman, "Thermochemical Hydrogen Generation," GE Co. Corporate Research and Development Report No. 73CRD222, July 1973.
32. J.E. Funk and R.M. Reinstrom, "System Study of Hydrogen Generation by Thermal Energy," Vol. 2, Supplement A, of Energy Depot. Electrolysis Systems Study, Final Report TID 20441, Allison Division of GM Report EDR 3714, U.S. Atomic Energy Commission, Washington D.C., June 1964.
33. G. DeBeni and Marchetti, "Hydrogen, Key to the Energy Market," Euro Spectra, Vol. 9, No. 2, p.46~50, June 1970.
34. C.G. Von Fredersdorf, Conceptual Process for Hydrogen and Oxygen Production from Nuclear Decomposition of Carbon Dioxide," memorandum to Project 5~128, Sponsors' Committee, IGT, Chicago, Illinois, Oct. 30, 1959.
35. A.R. Miller and H. Jaffe, "Process for Producing Hydrogen from Water Using an Alkali Metal," U.S. Patent 3,490,871, January 20, 1970.
36. B.M. Abraham and Schreiner, "A Low Temperature Thermal Process for the Decomposition of Water," Science, 180, 959 (1973).
37. D. Souriau, "Utilization of the Heat Energy of Nuclear Reactors," German Patent 2,221,509, November 16, 1972.
38. A.J. Maeland, "Survey of the Different Types of Hydrides," in Hydrides for Energy Storage, Ed. by A.F. Andersen and A.J. Maeland, Proceedings of an International Symposium, held in Geilo, Norway, 14~19 August 1977, 9, 19.
39. 總合エネルギー構座, エネルギー變換懇話會編 Vol.4. エネルギー蓄積・輸送工學オーム社 1980. p.180.

40. 小野, 大開: セラミックス, 14, 4. p.339. (昭 54).
41. J.J. Reilly, "Applications of Metal Hydrides," in Hydrides for Energy Storage, Ed. by A.F. Andersen and A.J. Maeland, Proceedings of an International Symposium held is Geilo, Norway, 14~19, August 1977. p.527.
42. K. Hoffman, W.E. Winsche, R.H. Wiswall, J.J. Reilly, T.V. Sheehan and C.H. Waide, "Metal Hydrides as a Source of Fuel for Vehicular Propulsion," Int. Automotive Eng. Congress, Detroit, S.A.E. 690232. (1969).
43. J.J. Reilly, K.C. Hoffman, G. Strickland, R.H. Wiswall, "Iron Titanium Hydride as a Source of Hydrogen Fuel for Stationary and Automotive Applications, 26th Annual Proceedings Power Sources Conf., Atlantic City, New Jersey (1974).
44. R.L. Wooley and H.M. Simons, "Hydrogen Storage in Vehicles-an Operational Comparison of Alternative Prototypes," Fuels and Lubricants Meeting, St. Louis, Missouri, S.A.F. 76050, (June 1976).
45. J.M. Burger, P.A. Lewis, R.J. Isler, F.J. Salzano and J.M. King, Energy Storage for Utilities via Hydrogen Systems," Proceedings 9th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., San Francisco, Calif. (August 1974).
46. A. Beaufrere, F.J. Salzano, R. Isler, and W.Yu, Hydrogen Storage via FeTi for a 26MW Peaking Electric Plant," Proceedings 1st World Hydrogen Energy, Conf., Miami Beach Fla., Univ. of Miami(March 1976).
47. J.J. Reilly and J. Johnson, "Titanium Alloy Hydrides and Their Applications," *ibid.*
48. W. Winsche, Intermittent Power Source, U.S. Patent 3,504,494 (April 7, 1970).
49. G.G. Libowitz, "Metal Hydrides for Thermal Energy Storage," Proceedings 9th Intersociety Conversion Energy Conf., San Francisco, Calif. (August 1974).
50. D.M. Gruen, R.L. McBeth, M. Mendelsohn, J.M. Nixon, F. Schreiner, and I. Sheft. Hycos: A Solar Heating, Cooling and Energy Conversion System Based on Metal Hydrides, Proceedings 11th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., stateline, Nevada (1976).
51. G.G. Libowitz and Z. Blank, An Evaluation of the Use of Metal Hydrides for Solar Thermal Energy Storage," *ibid.*
52. J.J. Reilly, A. Holtz and R.H. Wiswall, Jr., "A New Laboratory Pump for Intermediate Pressures, Rev. Sci. Instrum. 42, 10, 1495(1971).
53. H.H. Van Mal. "A LaNi₅ Hydride Thermal Compressor, Int. Symp. on Hydride for Energy Storage, Geilo, Norway(1977).
54. J.R. Dowell, F.J. Salzano, Wen-Shi Yu, J.S. Milau, "A High Efficiency Power Cycle Using Metal Hydride Compressors USERDA Report B.N. 250447, Brookhaven Notional Laboratory, Upton, New York (1975).
55. F.J. Salzano, A. Mezzina, M. Beller, G. Strickland and S. Srinivasan, "Hydrogen Technology: AN Overview," BNL 25760, *ibid* (1979).
56. P.M. Kohn, "Processes Hydrogen New for High Fly Hopes," Chemical Eng. March 14, 1977, p.86.
57. N.P. Chopey, "Tomorrow's Hydrogen Economy: Still Needing Its Big Push," Chem. Eng. April 26, 1976, p.51.
58. D.P. Gregory, "Energy Topics: A. Periodic Supplement to IGT Highlights December 20, 1976.
59. D.A. Mathis, "Hydrogen Technology for Energy," Energy Technology Review No. 9, Noyes Data Corp. Park Ridge, New Jersey, 1976.
60. M.S. Casper, "Hydrogen Manufacture by Electrolysis Thermal Decomposition and Unusual Techniques," Chemical Technology Review No. 102, Energ Technology Review No. 21, Noyes Data, Corp., Park Ridge, New Jersey, 1978.
61. J. O'M Bockris, "Energy The Solar-Hydrogen Alternative, The Architectural Press,

Condon 1976.

62. 新エネルギー技術研究開発計画(サンシャイン計画), 財団法人 日本産業技術振興協会, 昭和 49年.
63. D.P. Gregory, D.Y.C. Ng & G.M. Long in The Electrochemistry of Cleaner Environments, ed. J. O'M Bockris, Plenum Press, New York, 1972.