



수소의 저장기술 및 기술개발 현황

이 글에서는 수소의 저장기술에 대한 전반적인 기술의 개요 및 연구개발 현황을 소개한다.

글 · 심 규 성 / 한국에너지기술연구원, 책임연구원
e-mail · kssim@kier.re.kr

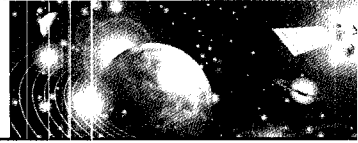
지구의 환경보존과 에너지원의 효율적인 이용을 위해서는 기존의 화석에너지 시스템을 환경친화적인 청정에너지 시스템으로 전환하여야 하며, 특히 화석에너지의 고갈에 대한 궁극적 해결책으로 신재생에너지를 이용하여 수소를 에너지 매체로 사용하고자 하는 기술개발의 중요성이 증대되고 있다. 이에 따라 수소의 제조와 저장분야를 포함한 수소에너지 이용기술의 확보는 미래 21세기 에너지안보 및 국가 경쟁력을 결정하는 중요한 요소가 될 것이다.

또한 미래의 에너지원이며, 에너지 매체로서 수소의 제조, 저장 및 이용 등에 대한 기술개발은 청정에너지의 이용을 활성화시킴으로써 장차 국가발전뿐만 아니라 인류의 지속적인 생존에 중요한 의미를 갖는 분야라고 할 수 있을 것이다. 이와 같은 수소에너지를 사용하게 될 수소에너지 시스템에서 수소의 저장기술은 수소의 제조 및 이용기술을 연결하는 기술로 효율적인 에너지체계를 구축하는 중요한 기술의 하나이다.

앞서 서술한 바와 같이 수소는 현재 인류가 당면하고 있는 환경문제 및 화석연료의 가격 상승이나 고갈을 예상할 때 궁극적인 미래의 청정에너지원이며, 이차 에너지로서 주목을 받고 있다. 수소가 이차 에너지로서 전기와는 다른 최대의 특징은 저장이 가능하다는 점이며, 특히 중량당 에너지 밀도가 높다는 이점을 갖고 있다. 수소에너지는 전기에너지와 비

교하면 경제적이고 효율적인 에너지의 저장 및 수송수단을 가지고 있는 등 여러 가지로 우수한 특징을 지니고 있다. 전력수송의 상업적인 거리한계는 300km이며, 100만 볼트급의 초고압 송전에서도 1,000km 정도이다. 천연가스의 파이프라인 수송은 최장 4,000km까지 가능하다. 수소는 천연가스와 같이 파이프라인으로 수송이 가능하며, LNG와 같이 액화시켜 탱커로 대용량을 수송할 수도 있다.

수소에너지 시스템을 실용화하기 위해서는 안전한 수소의 저장기술 개발이 중요한 과제이다. 수소는 가장 가벼운 연료이고, 중량당의 에너지 밀도는 가솔린, 액화천연가스나 액화석유가스에 비해 매우 높다. 수소는 비등점이 -252.6°C 로 상온, 상압에서는 기체이며, 체적당 저장이 가능한 에너지량은 다른 연료에 비하여 낮다. 따라서 에너지의 손실을 최소화하기 위해서는 체적당 저장이 가능한 수소의 밀도를 크게 하는 필요하다. 현재 기체, 액체 및 수소저장합금에 의한 수소의 저장과 수송기술이 각기 개발되어 실용화 또는 상용화되고 있다. 아직까지는 고압 기체에 의한 저장기술과 액화에 의한 액체수소 저장기술이 가장 널리 상용화되어 사용되고 있다. 고압수소의 경우 사용압력이 150기압 내외의 고압이며, 최근 연료전지 자동차용으로 35MPa 압력의 저장탱크가 실용화 단계에 있다. 이같은 고압저장은 안전성이 항시 문제



로 대두되고 있으므로 3MPa 이하의 압력으로 저장이 가능한 수소저장합금으로의 저장기술도 꾸준히 연구 개발되고 있으며, 화합물을 이용한 저장기술 등 새로운 기술개발도 지속적으로 추진되고 있다.

이 글에서는 수소의 저장기술에 대한 전반적인 기술의 개요 및 연구개발 현황을 소개한다.

수소의 저장기술 개요

기체수소의 고압저장

현재 수소의 저장은 대부분 기체상태로 행해진다. 제한된 체적의 용기에 다량의 수소를 채우기 위해서는 고압으로 저장하며, 고정식에는 원통형 또는 구형의 대용량 탱크에 3MPa 정도의 압력으로, 저장과 수송용에는 실린더 또는 튜브트레일러에 15~20MPa 압력으로 저장하여 사용하고 있다. 이 때문에 얇고 가벼운 강재 용기가 필요하며, 이 결과 용기의 총중량이 증가하고 코스트도 증가한다. 고압 수소저장용 실린더는 12 내지 15MPa의 압력으로, 40ℓ와 47ℓ인 용기를 사용하므로 수소를 약 5 내지 7m³를 저장하게 되며, 용기의 총중량은 대략 55kg이다. 이 때문에 다른 연료에 비해 체적 및 질량당의 에너지밀도는 작다. 용기의 무게를 감소시키기 위해 강 또는 알루미늄만으로 제작된 Type I 용기를 대체하여 금속이나 비금속(고밀도 폴리에틸렌)의 라이너에 복합재(탄소섬유나 유리섬유)를 감아서 만든 Type II, III, IV의 용기들이 차례로 개발되어, 보다 높은 압력에서도 용기무게를 감소시키고 있다.

액체수소의 저장

수소를 -253°C의 극저온으로 액화시키면

상압에서의 기체수소에 비해 체적은 1/800로 할 수 있다. 액체수소 온도에서는 헬륨과 수소를 제외한 모든 기체가 고체상태이므로 수소 액화공정에 들어가기 전에 원료 수소에 함유되어 있는 불순물의 총량을 0.1ppm 이하로 제거하여야 한다.

액체수소를 만들기 위해서는 수소 1kg당 액화공정에서 10~14kW의 전력을 필요로 한다. 또한 액체수소는 증발이 용이하고, 단열성이 높은 특수한 용기에만 저장할 수 있으므로 저장과 이용에 많은 비용이 소요된다. 액화수소 저장탱크는 액화수소 저장용기와 같이 내조와 외조의 이중구조로 되어 있으며, 단열방법으로는 퍼얼라이트 충전 진공단열 또는 적층 진공단열(알루미늄박과 glass fiber) 방법이 사용된다. 재질은 오스티나이트계 스테인리스강(SUS-304)으로 용량 1,000~100,000ℓ의 원통형과 구형이 가장 많이 사용되고 있다. 용기의 단열성능은 액체수소를 장기간 저장할 경우 기화손실을 줄이는 데 큰 역할을 하므로, 내용기와 외용기 사이를 적층 진공단열 한 용기들이 개발되고 있으며, 내용기와 외용기는 이동시 진동과 충격에 대해서도 충분히 견딜 수 있는 구조로 되어 있다.

공업적인 규모의 액화는 미국의 경우 1950년대 말부터, 유럽은 1966년, 일본은 1978년에 시작되었으며, 이는 액체수소가 우주개발용 로켓의 연료로 사용되기 시작되면서부터이다. 1970년대에 들어서 미국의 우주개발이 일단락되면서 공업용 수소가스 시장에 액체수소가 등장하였으며, 현재 공업용 수소가스의 90%가 액체수소로 공급되고 있다.

수소저장합금에 의한 저장

어떤 종류의 금속이나 합금은 수소와 반응



하여 수소저장합금을 만들며, 이때 저장되는 수소의 양은 단위 체적당 액체수소와 동등하거나 그 이상의 밀도로 수소를 저장한다. 단위체적(1cm³)당 수소의 저장량을 비교하면, 20MPa인 고압수소보다 수소저장합금은 5배 정도의 수소를 더 저장하고 있다.⁽¹⁾ 수소원자는 모든 원자들 가운데 제일 작은 원자이고, 제일 간단한 전자구조(1s궤도에 1개의 전자)를 갖고 있다. 이 때문에 수소는 모든 다른 원소와 반응하여 각종의 수소화물 또는 수소화합물을 만든다. 특히 금속이 수소와 반응하여 수소저장합금(metal hydride)을 생성한다는 것은 오래 전부터 알려졌다.

많은 수소저장합금은 액체수소 이상의 밀도로 수소를 저장할 수 있으며, 고압가스로 수소를 저장하는 것보다 저장효율 향상이 기대되어 수소저장용으로 수소저장합금의 개발이 이루어지고 있다. 일반적으로 수소를 흡수하는 반응은 발열반응이며, 수소를 방출하는 반응은 흡열반응이다. 이들 반응은 수소의 압력과 관계가 있으므로 온도 및 압력을 조절하여 수소를 저장하거나 저장된 수소를 다시 방출시킬 수 있다. 표 1은 기체, 액체, 고체수소와 수소저장합금의 밀도와 수소함량을 비교한 것이다.

표 1 기체, 액체, 고체수소와 수소저장합금의 밀도와 수소 함량

매체	밀도(gr/cm ³)	수소 함량(wt%)	원자수 H/cm ³ (10 ²³)
수소(액체)	0.07	100	4.2
수소(기체, 150atm, 20°C)	0.012	100	0.38
암모니아(액체)	0.6	17.7	6.5
MgH ₂	1.4	7.6	6.7
TiH ₂	3.8	4.0	9.1
VH ₂	2.9	2.0	11.37
Mg ₂ NiH ₄	2.6	3.6	5.6
FeTiH _{1.95}	6.1	1.52	5.5
LaNi ₅ H ₆	8.25	1.37	6.76

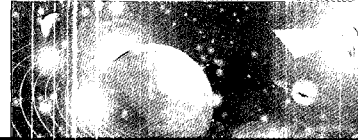
기타 저장기술

앞서 살펴본 고압기체 및 액체수소 의한 수소 저장기술은 기존에 상용화되어 있는 기술이며, 수소저장합금에 의한 수소저장은 실용화 단계에 있다. 기타 저장기술로는 장차 실용화 가능한 기술로 암모니아, 메탄올, cyclohexane, decaline, NaAlH₄, NaBH₄ 등의 화합물에 의한 저장, 제올라이트에 저장, 카본나노튜브에 저장 등 여러 가지 방법들이 연구개발 되고 있으며, 이들 기술의 연구개발 현황에 대하여는 다음에 서술하였다.

수소의 저장기술 연구개발 현황

초고압 기체저장

현재 가장 널리 사용되고 있는 고압 기체수소 저장방법은 수소실린더라는 내압용기를 사용하여 수소를 15MPa 내외로 저장하는 것이다. 보다 많은 양의 수소를 기체상태로 저장하기 위하여 철강재료를 사용할 경우, 고압에 견디기 위해서는 두께가 두꺼워져 무겁게 되므로 철강재가 아닌 복합재료를 이용하여 35MPa 이상까지 저장할 수 있는 초고압 저장기술이 연구 개발되고 있다. Thiokol Propulsion의 Kunz 등은⁽¹⁾ 미국 DOE의 지원으로 연료전지 자동차용으로 사용될 수 있는 차량 탑재용 고압 수소저장탱크를 개발하고 있다. 플라스틱 라이너로 처리된 고강도 카본 화이버 복합체 고압 용기는 무게가 가벼움으로 차량 탑재용 수소저장탱크로 적합한 것으로



로 평가되고 있다. 이 저장용기는 17.9 gallon의 부피로 수소 3.4lb를 저장할 수 있으며, 사용압력은 5,000psi(약 35MPa)이다. 이 용기의 최소 파열압력은 11,250psi로 설계되었는데, 실험결과 사용압력에 2.25의 안전성 계수(safety factor)를 초과하는 11,600 및 12,150psi에서 파열되어 그 안전성을 입증하였다. 미국의 Quantum 사, 기타 독일 및 일본 등의 여러 회사들도 주로 연료전지 자동차에 사용할 수 있는 350~700 기압의 초고압 수소저장 용기의 개발에 참여하고 있다.

수소저장합금에 의한 저장

수소저장합금에 의한 수소저장기술은 실용화 단계에 있으며, 현재는 보다 많은 양의 수소를 저장할 수 있는 합금의 개발에 노력을 기울이고 있다. 가장 널리 사용되는 LaNi계 및 FeTi계 합금의 수소저장량은 1~2wt%에 불과하지만, Mg계 합금의 수소저장량은 5~7wt%에 달하고 있다. 그러나 Mg계 수소저장합금은 수소의 흡수/방출속도가 LaNi계 및 FeTi계 합금보다 훨씬 느릴 뿐만 아니라 전체적으로 상온이 아닌 높은 온도의 영역에서 수소의 흡수/방출이 일어나므로 이들의 반응성을 높이고, 흡수/방출 온도를 낮추는 연구가 진행되고 있다.

화합물에 의한 저장

1) 암모니아로 저장

수소와 질소를 사산화철과 알루미늄의 혼합축매에서 200~1,000기압과 400~700°C 온도

에서 반응시키면 암모니아(NH₃)를 얻을 수 있다.



암모니아는 1기압, -33.3°C에서 액화가 가능하므로 LPG와 같이 쉽게 액체로 저장할 수 있다. 따라서 대량의 수소를 석유 대체 수단으로 이용할 경우에는 쉽게 액화되어 수송이 용이한 암모니아의 형태로 수소를 저장, 수송하고 수요처에서 이를 다시 수소와 질소로 분해시켜 수소를 이용할 수 있다. 그러나 암모니아의 가장 큰 문제점은 인체에 대한 독성이다. 표 2에 이용 가능한 수소저장화합물과 수소저장용량을 비교하였다.

2) 메탄올로 저장

메탄올(CH₃OH)은 천연가스, 석탄 및 바이오매스 등과 같은 탄소화합물로부터 쉽게 만들 수 있으므로 중요한 에너지 매체로 생각되고 있다. 환경문제와 관련하여 메탄올을 연료로 사용하는 자동차는 가솔린차에 비하여 이산화탄소를 30%나 적게 방출하므로 메탄올을 직접 연료로 사용할 수 있다. 최근 활발히 연구 개발되고 있는 연료전지 자동차에서는 수소원으로 메탄올 분해방법이 고려되고 있

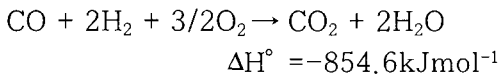
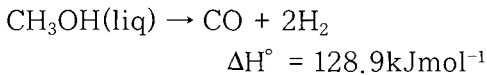
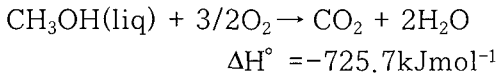
표 2 이용 가능한 수소저장화합물

수소저장화합물	wt%	수소저장화합물	wt%
Ammonia(NH ₃)	17.6	Mg(BH ₄) ₂	14.8
Cyclohexane(C ₆ H ₁₂)	7.1*	Ca(AlH ₂) ₂	7.7
Methyl cyclohexane(C ₇ H ₁₄)	6.1*	Ca(BH ₄) ₂	11.4
Decaline(C ₁₀ H ₁₈)	7.2*	NaAlH ₄	7.5
H ₃ BNH ₃	19.5	NaBH ₄	10.5
LiAlH ₄	10.5	Ti(BH ₄) ₃	12.9
LiBH ₄	18.2	Ti(AlH ₂) ₂	9.3
Al(BH ₄) ₃	20.0	Zr(BH ₄) ₃	8.8
LiAl ₂ (BH ₄) ₂	15.2	Fe(BH ₄) ₃	11.9
Mg(AlH ₄) ₂	9.3		

*수소저장량



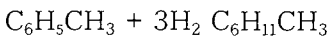
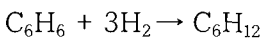
으므로 유용한 수소저장 수단으로 고려되고 있다.^(2,3) 메탄올의 분해반응에 따른 엔탈피는 다음과 같다.



메탄올의 합성 및 분해반응은 촉매를 이용하여 200°C 정도에서 높은 효율로 수행할 수 있다. 한편 액체 메탄올은 일산화탄소와 수소의 혼합물로 이용되므로 메탄올의 분해반응을 자동차의 배가스를 폐열로 이용할 경우 약 18%의 엔탈피 효율증대를 기대할 수 있다. 또한 메탄올은 액체이므로 기존의 연료 시스템에 호환되어 사용할 수 있으며, 저장과 수송이 용이하므로 수소의 저장과 수송수단으로 활용이 기대되고 있다.

3) Cyclohexane 및 Methyl cyclohexane 으로 저장

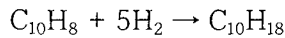
Benzene(C₆H₆)을 수소화 반응시키면 다음 식과 같이 하나의 벤젠분자에 세 개 분자의 수소를 결합시킨 cyclohexane(C₆H₁₂)을 얻을 수 있으며, toluene(C₆H₅CH₃)으로부터는 methyl cyclohexane (C₆H₁₁CH₃)을 얻을 수 있으므로 많은 양의 수소를 저장할 수 있다.^(4~6)



Benzene/cyclohexane 및 Toluene/methyl cyclohexane의 수소화/탈수소화 변환반응은 적절한 촉매로 수행이 가능하나 메탄올/일산화탄소+수소의 변환반응에 비하여 반응온도가 높다.

4) Decaline으로 저장

Decaline(C₁₀H₁₈)은 다음식과 같이 naphthalene(C₁₀H₁₈)의 수소화 반응으로 얻을 수 있으며, 1분자의 데카린에 5분자의 수소를 저장할 수 있다.

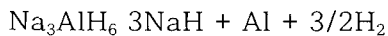


Naphthalene의 수소화 촉매반응은 Weitecamp에 의해 대규모로 기술적인 연구 개발이 이루어졌으며,⁽⁷⁾ decaline으로부터 촉매에 의한 탈수소화로 수소발생 반응온도는 200°C 정도로 연구개발이 이루어지고 있다.⁽⁸⁾

5) NaAlH₄로 저장

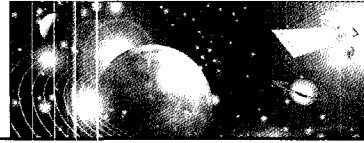
Bogdanovic 등은⁽⁹⁾ NaAlH₄와 같은 알칼리금속 수소화물이 TiCl과 같은 촉매물질과 함께 있을 경우 쉽게 수소를 방출하고 흡수하는 것을 보였다. 또한 이에 앞서 Ashby와 Kobetz가⁽¹⁰⁾ 1966년에 NaAlH₄의 합성과 분해과정에서 Na₃AlH₆라는 중간 상태가 존재함을 밝힌 바 있다. Sandia National Laboratories의 Thomas 등은⁽¹¹⁾ 미국 DOE의 지원으로 이와 같은 알칼리금속 수소화물을 이용하여 수소저장 매체로 이용하는 연구를 수행하고 있다.

알칼리금속 수소화물은 일반 금속수소화물과는 구조와 특성이 다른 것으로 알려지고 있으며, 알칼리금속 수소화물의 수소방출과정은 Na₃AlH₆라는 중간상태를 거쳐 화합물의 분해가 일어나면서 수소가 방출하는 것으로 설명되고 있다. 이를 화학식으로 나타내면 다음과 같다.

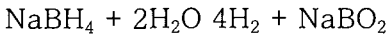


6) NaBH₄로 저장

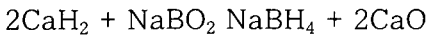
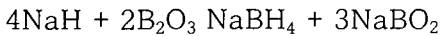
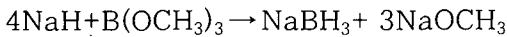
미국의 Millenium Cell에서 개발하여 실



용화 연구를 수행 중이며, NaBH_4 의 수용액에 촉매를 접촉하여 수소를 생성시키고 있으며, 아래의 반응식에서와 같이 10.8wt% 수소발생이 가능하다. 그러나 실제로는 35wt% NaBH_4 , 3wt% NaOH 및 62wt% H_2O 수용액에서 7.7wt%의 수소를 발생시킬 수 있다.⁽¹²⁾

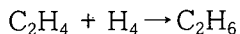
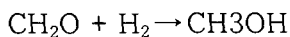
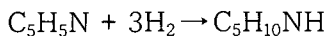
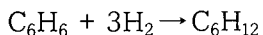
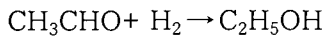
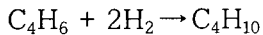
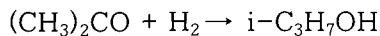
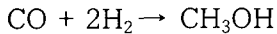


한편 NaBH_4 의 제조방법 및 사용된 수용액중 NaBO_2 의 재생은 다음식과 같이 이루어질 수 있으며, 이들에 대한 연구도 수행되고 있다.⁽¹³⁾



7) 기타 화합물로 저장

이와 같이 수소를 화합물의 형태로 변화시켜 저장하는 것에는 많은 화학반응들이 고려되고 있으며, 앞서의 수소저장 화합물을 포함한 다른 화합물들로서는 아래와 같은 반응들을 이용하여 수소를 화합물의 형태로 저장할 수 있을 것으로 고려되고 있다.



제올라이트에 저장

제올라이트는 구조적 특성인 3차원 골격구조를 가지고 있으므로 이들의 미세 결정체들

은 전체부피의 약 50%가 빈 공간(void volume)인 동공(cavity)으로 구성되어 있고, 이들 동공들은 3차원으로 연결되어 각종 분자 차원의 입구(opening)를 가진 channel과 window들을 형성하므로 분자체로서도 현재 많이 사용되고 있다.⁽¹⁴⁾ 이러한 제올라이트의 물리화학적 특성과 분말이라는 물리적인 특성을 이용하여 수소의 저장 시스템으로 활용하고자 하는 연구들이 1960년대 초부터 시작되었는데, 미국의 Sandia Laboratory에서는 제올라이트와 함께 구조화합물을 이용한 연구가 진행되고 있으며,⁽¹⁵⁾ 이스라엘의 Weizmann Institute에서는 합성 제올라이트 A를 이용한 수소의 캡슐화가 연구 중에 있다.⁽¹⁶⁾

제올라이트의 동공들은 분자차원의 크기이므로 수소기체 분자들을 고농도로 저장할 수 있어서 수소기체의 안전한 취급 및 정량과 미량의 사용을 가능하게 하고, 저장시 수반되는 분리효과로 고순도 수소기체를 얻을 수 있다. 또한 제올라이트 동공에의 수소저장은 제올라이트 동공들의 연결통로이며, 구성요소인 동공창문의 미세 조정으로 분자체 효과에 의한 수소분자의 출입을 통제할 수 있고, 정밀한 화학적 pore engineering과 더불어 창문을 구성하는 화학결합들의 열적 진동성과 미세조정을 위해 도입된 화학종들의 열적 운동성을 이용한 창문 크기의 동적 조정으로 수소의 선택적 분리회수에 의한 저장을 가능하게 하는 방법으로 알려졌다.

Carbon nanotubes에 의한 수소저장

탄소를 포함하는 기체상태의 화합물이 전기 금속의 표면 위에서 열분해시켜 생성되는 탄소물질을 화학증착(chemical vapor deposition)에 의해 섬유형태의 탄소재료를



얻을 수 있다는 것은 오래 전부터 알려져 왔고, 고배울 전자현미경의 등장으로 그 구조와 성장 메커니즘에 대한 본격적인 연구가 시작되었다.^(17,18)

카본나노튜브는 그래파이트 면(graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, sp^2 결합구조를 갖는다. 이 그래파이트 면이 말리는 각도 및 형태에 따라서 전기적으로 도체 또는 반도체의 특성을 보인다. 또한 카본나노튜브는 벽을 이루고 있는 결합의 수자에 따라서 단일벽 나노튜브(SWNT, Single-Walled NanoTube) 또는 다중벽 나노튜브(MWNT, Multi-Walled NanoTube)로 구분하고, 아울러 단일벽 나노튜브가 여러 개로 뭉쳐있는 형태를 다발형 나노튜브(rope nanotube)라고 부른다.

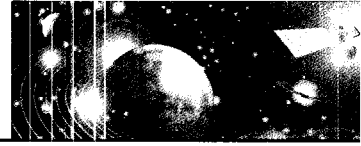
Dillon 등은 1997년에 Nature 저널에 SWNT를 아주 소량 함유하고 있는 탄소재료를 이용한 실험에서 약 5~10wt%의 수소저장 특성을 갖는다고 발표하였다.⁽¹⁹⁾ 이 결과는 그 후 나노튜브를 수소저장에 이용하려는 연구에 많은 연구 방향을 제시해 주었다. 또한 이들은 정제된 나노튜브를 사용하여 나노튜브의 끝을 open시킨 후 실험하여 실제로 3.5~4.5wt%의 수소가 저장된다고 보고하였다. Ye 등은 아크 방법으로 합성한 나노튜브를 정제한 후 Sievert 방법(PCT)을 이용하여 80K 근처의 저온과 12Mpa 이상의 고압을 걸어줄 경우 8wt%의 수소가 저장된다는 보고를 하였다. 그들은 40기압 이상의 고압에서 나노튜브의 상전이가 일어나고 이때 번들 형태의 나노튜브의 표면적이 증가하면서 이 사이로 수소가 물리흡착 하는 것으로 설명하였다.⁽²⁰⁾

Liu 등은 상온에서 SWNT가 수소저장 특성을 보임을 나타낸다는 결과를 처음으로 발

표하였는데, 그들은 정제하지 않은 합성된 그 대로의 시료에는 약 2.4 wt%의 수소가 저장되지만, 산처리를 통해서 2.8wt%, 열처리를 통해서 4.2wt%의 수소가 저장됨을 PCT 실험을 통하여 확인하고 나노튜브의 표면처리가 수소저장을 용이하게 하는 역할을 할 것으로 예측하였다.⁽²¹⁾ 지금까지 발표된 연구결과들을 가지고 이론적으로 접근한 계산에 있어서도 SWNT가 DOE 목표를 만족할 수 있다는 연구 결과들이 많이 발표되고 있다. Wu 등은 촉매분해 방법으로 제조한 MWNT를 열중량(thermogravimetry) 방법으로 수소저장 실험을 한 결과 0.25wt%의 수소저장이 가능하다고 보고하였다.⁽²²⁾ MWNT의 경우 일반적으로 CVD 방법으로 제조한 경우가 많기 때문에 수소저장에 이용하기보다는 전자소자 등에 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있고, 따라서 다른 탄소재료에 비해 비교적연구결과가 적은 편이다. 또한 지금까지 발표된 MWNT의 수소저장 실험결과를 고찰해 보면 나노구조 탄소재료 중 가장 작은 양의 수소저장을 한다고 발표되었다. 그러나 최근 번들 형태의 MWNT 등을 이용하여 3.4wt%까지 수소가 저장된다는 보고를 한 실험도 발표되었다. SWNT와 마찬가지로 bundle 형태로 이루어진 MWNT도 수소저장 매체로서 가능성은 있을 것으로 보인다.

카본나노튜브 등 각종 탄소재의 수소저장에 대한 연구는 지속적으로 이루어지고 있지만, 수소저장 메커니즘은 아직도 명확히 밝혀진 상태는 아니다. 따라서 카본 나노구조체에서의 수소저장 메커니즘이 먼저 이해되어야 수소 저장량의 증가 방법을 논할 수 있을 것이다.

지금까지 발표된 논문들을 고찰해보면 실험 방법에 따라서 탄소재료에 수소저장량을 증



가시키는 많은 방법들이 제시되고 있다. 먼저 카본나노튜브를 산소 및 이산화탄소 하에서 열처리하면 나노튜브의 캡이 제거되며, 나노튜브의 캡을 제거함으로써 카본나노튜브의 수소저장량을 증가시킬 수 있다는 여러 논문들이 발표되었다. 나노튜브 내에 수소저장량을 증가시키는 또 다른 방법으로는 수직으로 잘 배열된 나노튜브를 합성하는 것이다. 이는 대부분 수소저장량을 설명할 때 흔히 bundle 형태로 존재하는 SWNT의 수소저장량이 상대적으로 MWNT의 경우보다 더 많다고 보고된다는 사실을 설명하는 이유로 많이 인용되어 왔다. 카본나노튜브 내에 수소저장량을 증가시키는 가장 일반적인 방법은 고순도 나노튜브를 사용하는 것이다.

기타 수소저장기술

Slush수소는 수소의 3중점 (13.8K, 7.2kPa)에서 액체수소와 고체수소의 혼합물로 존재한다. Slush수소는 액체수소를 더 냉각함으로써 생성되며, 동결-용해법, 오-가법, 자기냉동법 등으로 제조된다. 50wt%의 고체수소를 함유하는 slush수소는 20K의 액체수소에 비해 체적이 약 15% 감소하고, 엔탈피가 81.7kJ/kg 저하한다. 이 때문에 수소 저장수단으로 slush수소는 액체수소보다 고체적밀도가 되며, boil-off가 억제된다고 하는 이점을 갖는다고 알려져 있다.

수소가스의 지하저장방법은 폐광과 암염공동, 대수층 등의 지하공간에 수소를 압축 저장하는 방법이다. 암염의 공동은 1억 Nm³까지, 대수층은 그 이상의 대규모 저장에 적합한 것으로 알려져 있으며, 천연가스와 헬륨의 저장에 이용되고 있다. 수소가스의 지하저장에 있어서도 실용화 실적이 있는데, 영국의 Teeside에서는 약 55,000m³의 암염혈에

44기압의 압력으로 약 200만 Nm³의 수소가 저장되고 있다. 또한, 수소를 50% 이상 함유하는 도시가스의 지하저장 방법으로도 사용할 수 있다. 이 방법에는 설비투자과 운전비용이 적고, 안정한 온도조건이기 때문에 수소압의 변동이 작으며, 장기보존에도 적합한 등의 이점이 있으나, 지역적인 제한을 받고 있다.

맺음말

수소가 미래의 에너지시스템으로 이용되기 위해서는 수소의 값싼 제조기술의 개발도 중요한 과제이지만 수소를 효율적으로 저장하고 수송할 수 있어야 수소를 이용하는 기술에 연결할 수 있을 것이다. 수소의 저장기술로는 고압저장, 액화저장, 수소저장합금 이용 등 다양한 기술들이 개발되었거나 개발 중에 있으며, 몇 가지 기술은 이미 상용화되어 있다. 최근 수소의 이용기술로 크게 각광을 받고 있는 연료전지의 경우는 장차 미래의 이차에너지로 수소와 전기를 결합시킬 수 있는 수단으로 평가받고 있으며, 화석연료를 신재생에너지로 대체할 수 있는 기반기술이 될 것이다. 특히 수송수단으로 연료전지자동차의 등장은 이동용 수소 저장기술의 개발을 촉진하고 있으나, 아직까지 목표에 도달한 경제적인 수소의 저장기술은 없는 실정이다. 고압이나 액화에 의한 저장과 수송기술은 수소저장밀도가 작고, 고압이나 극저온을 취급하여야 하는 극한기술이며, 취급이 어렵고 안전에 문제가 있으므로, 보다 안전하고 고밀도로 수소를 저장하고 수송할 수 있는 방법이 개발되어야 할 것이다.

참고문헌

- 1) Wasz, M.L., R.B. Schwarz, S.



- Srinivasan, and M.P.S. Kumar, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. n(1995) 393: 237-42
- 2) N. Iwai, J. of Hydrogen Energy Systems, 24 (1999) 62
 - 3) S. Golunski, Platinum Metals Rev., 42 (1998) 2
 - 4) G. Maria, A. Martin, C. Wyss, S. Muller, E. Newson, Chem. Eng. Sci., 51 (1996) 2891
 - 5) E. Newson, Th. Haueter, P. Hottinger, F. von Roth, G. W. H. Scherer, Th. H. Schucan, Hydrogen Energy Progress XI, Stuttgart (1996)
 - 6) O. R. Stool, E. F. Westrum, Jr. G. C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley, New York (1969)
 - 7) A. W. Weikamp, Adv. Catal., 18 (1968) 21
 - 8) S. Hodoshima, Y. Saito, The 5th Korea-Japan Joint Symposium '99 on Hydrogen Energy, Taejon, Nov. (1999)
 - 9) B. Bogdavic and Schwickardi, J. Alloys Comp., 253 (1997) 1
 - 10) E. C. Ashby and P. Kobetz, Inorg. Chem., 5 (1966) 1615
 - 11) G. J. Thomas, S. E. Guthrie, K. Gross, Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-26938 (1999)
 - 12) <http://www.millenniumcell.com/technology/index.html>
 - 13) Y. Kojima, T. Haga, Int. J. Hydrogen Energy, 28 (2003) 989-993
 - 14) Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves: Structure chemistry and use": John Wiley & Sons, New York, N.Y., (1974) 634-641
 - 15) U.S. NTIS Published searches, ps 79-0582 (SAND-75-8040) (1975)
 - 16) D. Fraenkel, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77 (1981) 2041
 - 17) A. Oberin, M. Endo, T. Koyama, J. Crystal Growth, 32 (1976) 335
 - 18) N. M. Rodriguez, J. Mater. Res., 8 (1993) 12
 - 19) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahi, C. H. King, D. S. Bethune, M. J. Heben, Nature, 386 (1997) 377
 - 20) C. Liu, Y. Fan, M. Liu, H. Cong, H. Cheng, M. Dresselhaus, Science 286 (1999)
 - 21) Y. Ye, C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. Rinzler, D. Colbert, K. Smith, R. Smalley, Appl. Phys. Lett. 74, 16 (1999) 2307.
 - 22) X. Wu, P. Chen, J. Lin, K. Tan, Int. J. of Hydrogen Energy 25 (2000) 261

공액구배법(Conjugate Gradient Method)

역문제를 푸는 수치 기법 중의 하나이다. 이 기법은 기울기 정보를 이용해서 해를 찾아내는 방법을 이용하고 있다. 해를 찾아내기 위해서는 계속 반복 계산을 하면서 기울기를 따라 진행해 나아가게 된다. 이 방법의 원리는 해가 있는 곳에서는 기울기가 영이라는 것을 이용하는 것이다. 역문제에 이용되는 방법 중에서 가장 흔히 사용되는 방법이라 할 수 있다.