

水素貯藏合金의 開發과 應用

Development and Application of Hydrogen Storage Alloys

이 재 영

한국과학기술원 재료공학과

1. 序 論

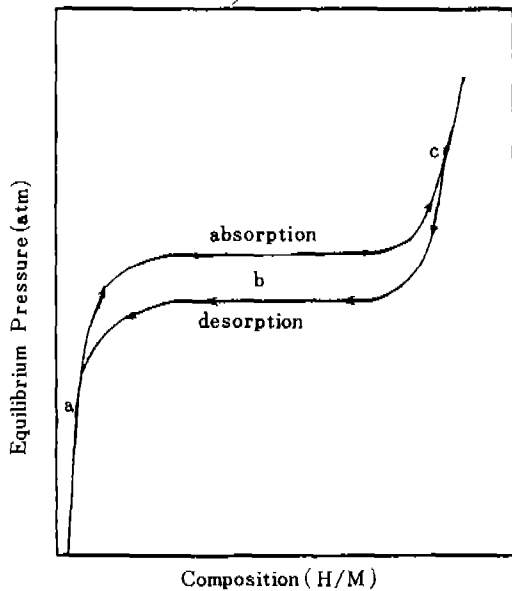
2000년대 초에 현재의 에너지 원인 석유자원의 완전한 고갈이 예상되기 때문에 전세계적으로 대체 에너지 개발이 중요한 과제가 되고 있다¹⁻³⁾. 따라서 미래의 에너지로서 원자력, 풍력, 지력, 조력 등의 대체 에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 원자력 에너지와 태양열 에너지는 이미 널리 이용되고 있다. 그러나 대체 에너지에 대한 연구가 진행됨에 따라 에너지의 저장 및 운반의 문제는 대체 에너지의 실용화 및 효율적인 이용을 위해서 우선적으로 해결되어야 할 과제로 부각되고 있다⁴⁾. 그런데 수소는 열효율이 매우 크고 연소시 공해가 없으며 물을 전기 분해하여 쉽게 얻을 수 있으므로 자원이 무한하며 특히 전기 에너지로의 변환이 용이하여 수소의 저장은 곧 에너지의 저

장을 의미하므로 에너지 저장 매체로서 그 가능성이 크게 인정되어 근래에 수소의 생산, 저장 및 운반에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

본고에서는 수소 저장에 대한 일반적인 개념과 수소를 금속과의 화합물 상태로 저장, 운반하고 이를 분해하여 수소를 회수할 수 있는 수소 저장 재료의 전반적인 성질 및 응용에 대하여 소개하고자 한다.

2. 水素의 貯藏 및 水素貯藏合金의 特性

수소 에너지를 실용화하기 위해서는 수소의 효율적이고 안전한 저장 및 운반의 문제가 우선적으로 해결되어야 한다. 종래의 수소저장 방법으로는 압축가스 상태 및 액화 수소 상태로 저장하는 방법이 있다^{3,4)}. 압축 가스 상태로의 저

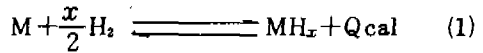


〈그림 1〉 Schematic PCT Curve of a Hydrogen Storage Intermetallic Compound

장은 고압으로 수소를 압축하여 고압용기에 저장하는 방법으로 무거운 용기가 필요하므로 단위 부피당 수소의 저장량이 작고 수소를 고압으로 만들어야 하며 고압으로 인하여 위험성이 매우 크다는 단점이 있다. 액체수소상태로의 저장은 수소의 저장량은 비교적 크지만 수소를 액체상태로 만들기 위한 에너지의 소모가 크고 저장을 위한 부대설비가 필요하다는 문제점들이 있어 경제성이 없는 방법이다⁴⁾.

반면에 금속내에 수소를 주입하여 금속의 수소화합물 상태로 수소를 저장하는 방법은 현재 사용되고 있는 압축기체 상태, 액체수소 상태로 저장하는 방법에 비하여 매우 안전하고 효율적이며 경제적이기 때문에 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

금속의 수소화합물에 수소를 저장하는 법은 금속과 수소 사이의 다음의 가역반응을 이용하는 것이다.



위 반응의 특성은 PCT (Pressure Composition Temperature) 곡선으로 가장 잘 표현된다. 일반적인 PCT 곡선을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 a부분은 금속에 수소가 고용되는 구역으로서 수소압력이 증가함에 따라 고용되는 수소의 양이 증가함을 알 수 있다. b부분은 금속 수소화합물이 수소고용체와 평형을 이루는 2상 공존구역으로 금속내의 수소농도가 증가 하더라도 평형 수소압력이 변화하지 않는다. 이 평형 수소압력을 Plateau 압력이라고 한다. 일반적으로 Plateau의 길이는 수소를 가역적으로 흡수, 방출시킬 수 있는 수소저장용량을 나타낸다. 따라서 (1)식의 정반응은 Plateau 압력보다 높은 압력의 수소를 가했을 때 진행되어 수소는 금속내에 흡수된다. 반면에 역반응, 즉 수소의 방출반응은 Plateau 압력보다 낮은 수소 압력상태에서 진행된다. 실제로 이 Plateau 압력은 그림 1 b구역에 나타낸 것처럼 수소의 흡수 및 방출시의 평형수소압력이 다르게 나타난다. 이것을 금속 수소화합물에 있어서의 Hysteresis 현상이라 한다. 그런데 이 현상은 금속에서 수소화합물로의 상변태시의 이용되는 비가역적인 에너지 손실을 나타내므로 수소의 저장의 효율을 낮추는 요인이 된다. 이 Plateau 압력의 온도 의존은 다음의 식으로 표현된다.

$$\ln P_{eq} = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (2)$$

ΔH 와 ΔS 는 (1) 반응의 반응 Enthalpy와 Entropy의 변화이다.

PCT 곡선으로부터 알 수 있는 수소 저장 합금으로서의 조건은 다음과 같다.

- (1) Plateau 압력이 적당해야 한다.
- (2) 수소의 저장 용량이 커야 한다.
- (3) Hysteresis가 작고 Plateau 구역이 경사 지지 않아야 한다.

그밖의 고려되어야 할 중요한 조건들은 다음

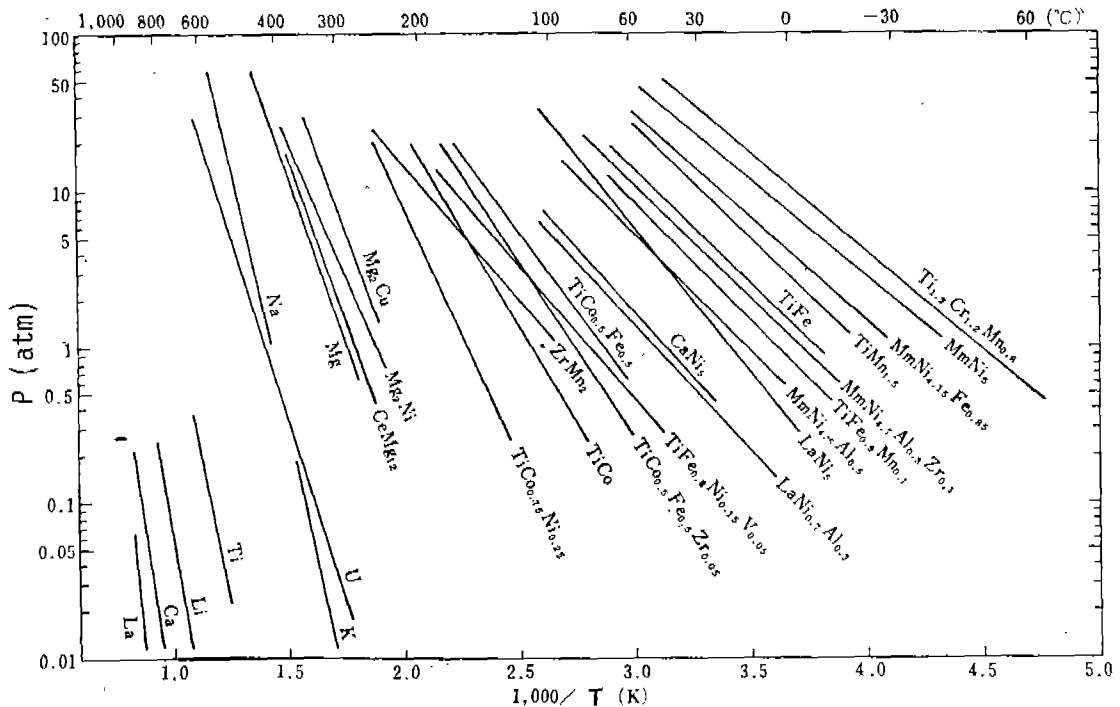
과 같다.

- (4) 수소의 흡수, 방출 속도가 빨라야 한다.
- (5) 최초의 수소의 흡수를 위한 합금의 전처리 과정 (Activation)이 용이하여야 한다.
- (6) 재료자원이 풍부하고 가격이 저렴해야 한다.
- (7) 수소의 흡수-방출 사이클에 의한 수소화 반응 특성의 저하 (Degradation)가 작아야 한다.
- (8) 수소 가스에 미량 포함되어 있는 불순물 가스에 대한 저항성이 우수해야 한다.

지금까지 알려진 수소화합물을 형성하는 재료는 순금속계와 금속간 화합물계로 크게 나눌 수 있다. Ti, Mg, Zr 등의 순금속은 수소 흡수량이 크고 평형 수소압력이 낮아 수소를 쉽게 흡수할 수 있지만 일단 형성된 수소화합물을 분해시키기 어려워 실용적으로 사용되기 어려우나⁵⁻⁷⁾ LaNi₅, FeTi 등과 같은 금속간 화합물계는 Plateau 압력이 적당하다는 등의 앞서의 조건을 만족시켜 주는 합금들이 많다⁸⁻¹⁰⁾. 그림 2에 여

러 순금속과 금속간 화합물의 수소화합물의 온도에 따른 Plateau 압력의 변화를 나타내었다. 지금까지의 연구결과, 유망한 수소저장 합금으로는 LaNi₅^{8, 11)}, FeTi^{9, 12)}, Mg₂Ni^{10, 13)} 등이 제시되었다. FeTi은 수소 저장용량이 크고 수소의 흡수, 방출속도가 빠르고 제조비용이 저렴하나 Activation하기 위해서는 400°C 정도의 고온에서 가열하여야 하는 문제점이 있으며¹⁴⁾ Mg₂Ni는 수소저장용량은 월등하게 크나 수소화합물은 분해온도가 높고 특히 수소의 흡수 및 방출속도가 현저히 느리다는 문제점이 있다¹³⁾.

LaNi₅는 수소 저장용량이 매우 크고 수소의 흡수 및 방출속도가 뛰어나며 Activation이 용이하고 수소내의 미량의 불순물 가스에 대한 저항성이 좋으나 제조비용이 비싸며 고순도의 수소를 사용하여 흡수-방출 사이클을 반복하면 수소화 반응특성들이 크게 저하되는 문제점이 있다.¹⁵⁾ 따라서 보다 나은 수소저장합금을 개발하



〈그림 2〉 Van't Hoff Plot of Various Metal Hydride

기 위해서 각 합금들에 Mn, Al, Mn 등의 제 3의 합금원소를 치환하거나 TiMn₂, TiCr₂ 등과 같은 새로운 합금계에 대한 연구가 진행되고 있다.

3. 水素貯藏合金의 應用

금속 수소화합물은 수소의 저장 이외에도, 그 자체의 여러 특성에 의하여 다음과 같은 용도에 응용할 수 있다.

가. 燃料로서의 水素의 利用

수소를 연료로 사용하는 자동차, 버스 및 트럭 등이 벤즈 등에 의하여 개발되었다^{16, 17)}. 그림 3에 벤즈사에 의하여 개발된 수소연료 자동차의 모형을 나타내었다. 이들은 가솔린 엔진에 비하여 성능은 다소 떨어지나 앞으로 더욱 개선될 여지가 크다. 실제로 수소만을 연료로 사용할 경우보다 수소와 가솔린을 함께 사용한 경우에서 보다 좋은 결과를 얻었으며 최고 속도가 시속 185km에 이르렀다. 연료로 사용되는 수소를 저장하는 합금의 수소화합물의 분해는 자동차의 배기 가스 열을 이용하므로 에너지를 절

약하고 배기 가스는 수소의 연소에 의해 발생하는 수증기이므로 공해가 없는 장점들이 있다.

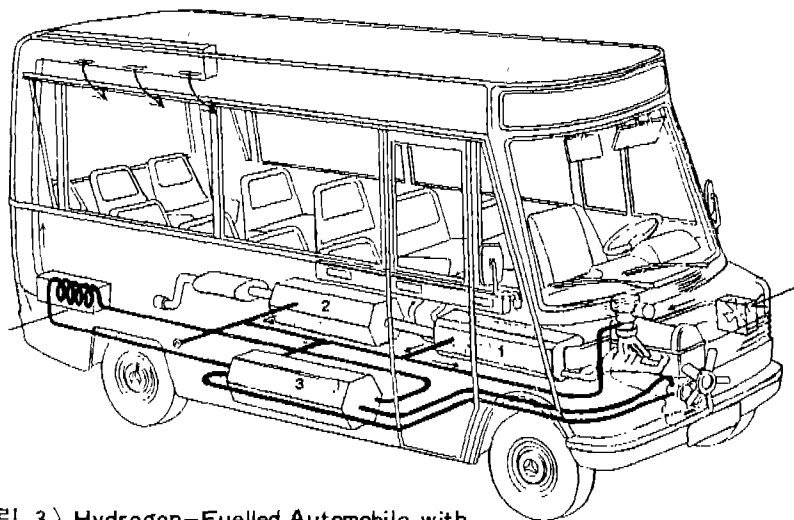
나. 水素의 정제 및 混合가스로 부터의 分離

금속 수소화합물은 수소만을 선택적으로 흡수하므로 수소가 포함되어 있는 혼합 가스로부터 수소만을 분리할 수 있으며 더 나아가 수소내에 존재하는 불순물 가스를 제거하여 반도체 제조 산업에서는 없어서는 안되는 고순도의 수소를 제조할 수 있다.

그림 4에 수소화합물을 이용한 수소의 분리 및 정제장치를 개략적으로 나타내었다. Separation 단계에서는 찬물을 흘려 주어 금속에 수소만을 선택적으로 흡수시키고 남아 있는 불순물 가스는 제거한 후에 뜨거운 물을 흘려 주어 고순도의 정제된 수소를 방출시킨다. KFA Jülich에서는 FeTi를 이용하여 99.9999% 이상의 순도를 갖는 수소를 얻었으며 Fe_xTiNi_{1-x} 합금을 이용하여 10~50% H₂가 포함되어 있는 혼합 가스로부터 수소를 분리하였다¹⁸⁾.

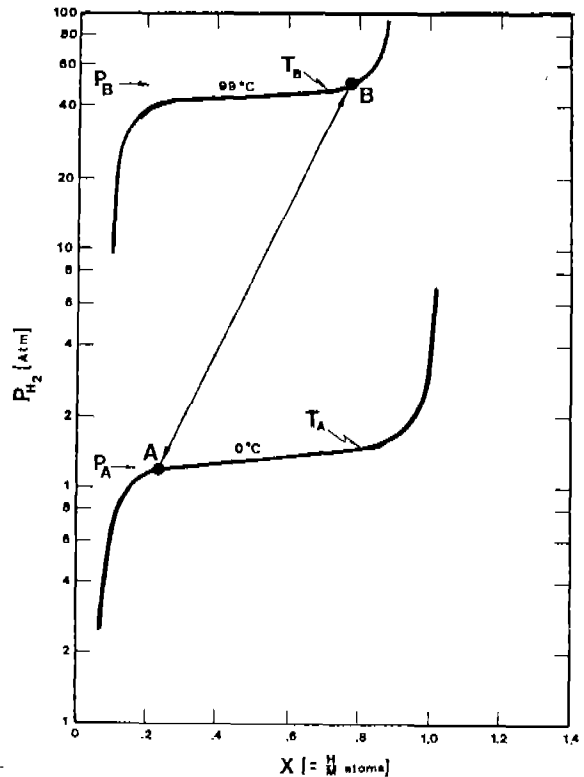
다. 케미컬 콤프레서

LaNi₅와 같은 합금은 고용체와 수소화합물의



〈그림 3〉 Hydrogen-Fuelled Automobile with Three Tanks Filled with Metal Hydride

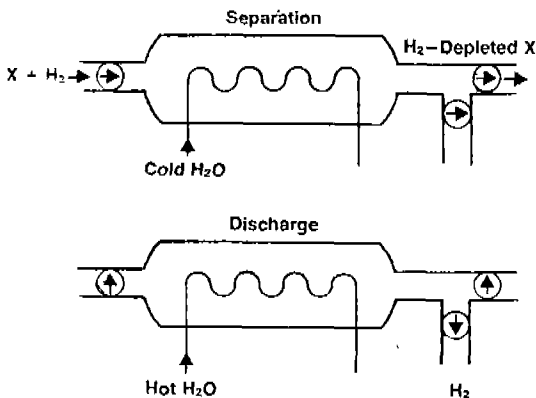
2상 공존구역이 매우 크고 거의 수직에 가까운 상경계를 갖고 있으며 Plateau 압력은 온도의 변화에 매우 민감하게 반응하여 0℃에서 1.2기압 정도에서 99℃에서 45기압으로 변화한다. 이러한 특징으로 인하여 LaNi₅를 이용, 저온 저압에서 수소를 흡수시킨 후 수소화합물을 고온으로 가열하면 고압으로 수소를 방출하는 것이 가능해진다. 그림 5에서와 같이 0℃의 LaNi₅에 수소가 흡수됨에 따라 금속내의 흡수된 수소량은 A에서 B로 이동한다. 수소의 흡수가 완전히 이루어진 후에 99℃로 수소화합물을 가열하면 금속에 흡수되었던 수소가 방출되어 45기압의 압력을 얻을 수 있다¹⁹⁾. 이때 수소화합물의 가열온도를 변화시켜 원하는 압력을 얻을 수 있다. 따라서 대기압보다 약간 높은 압력으로 99.9999% 이상의 고순도 수소를 필요로 하는 반도체 산업 및 5기압의 압력을 필요로 하는 식용유합성 등에 이용할 수 있다. 수소화합물을 이용한 Compressor는 재래의 기계식 Compressor에 비하여 성능이 우수하고 진동과 소음이 없으며 유지가 용이하며 산업폐열과 같은 저급의 에너지를 활용할 수 있다는 장점들이 있어 수소저장합금의 실용화 가능성이 매우 높은 분야중의 하나이다.



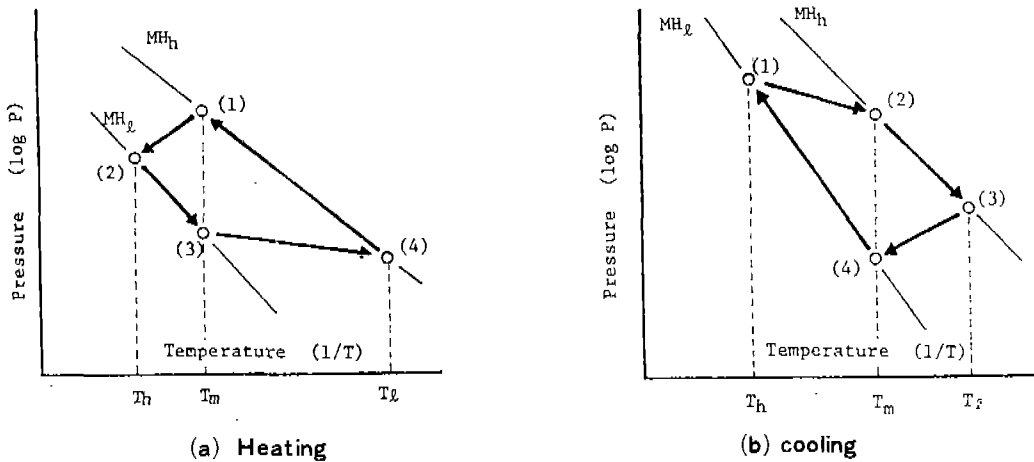
〈그림 5〉 Van't Hoff Plot of LaNi₅H₂ Showing Principle of Thermal Compressor Using Metal Hydride

라. 히트 펌프

전술한 Compressor와 함께 금속 수소화합물을 이용한 Heat Pump는 실용화 가능성이 가장 큰 분야로서 (1)의 반응식에 나타낸 바와 같이 수소화합물의 형성 및 분해반응이 각각 발열 및 흡열반응이므로 이 반응열을 이용하여 가정, 자동차 등의 냉방 및 난방에 사용될 수 있다²⁰⁻²²⁾. 특히 수소화합물의 분해시에 필요한 열원으로서 는 공장폐열, 석탄열 또는 태양열 등의 저급 에너지를 사용할 수 있기 때문에 고가의 전기 에너지를 사용하는 기존의 Freon Heat Pump 보다 에너지 절약의 측면에서 보다 효과적일 뿐만 아니라 수소화합물을 이용한 Heat Pump는 0℃ 이하의 온도에서도 사용할 수 있다.



〈그림 4〉 Hydrogen Separation/Purification Using Metal Hydride



(a) Heating (b) cooling
 <그림 6> Schematic Diagram of Metal Hydride Heat Pump Cycle

그림 6에 두가지의 서로 다른 금속 수소화합물을 이용한 Heat Pump의 난방 및 냉방 사이클을 나타내었다. 그림 6의 난방의 경우 (A)를 예로하여 원리를 살펴 보면 다음과 같다. 처음에 반응 용기 I에 들어있는 금속은 수소화합물의 상태로 반응용기 II에 들어 있는 금속은 수소를 흡수하지 않은 상태로 존재하고 두 반응용기가 연결되어 있다고 하면

1 단계 (a→b)

저급 에너지의 열원으로부터 열량을 공급받아 반응용기 I을 T_h 로 가열하고 반응용기 II를 T_m 의 온도로 유지하면 반응용기 I의 수소화합물은 분해하여 수소를 방출하고 이 수소는 두 반응용기 사이를 연결하는 통로를 따라 반응용기 II로 이동하여 반응용기 II에서는 수소화반응이 진행된다. 그런데 이 반응은 발열반응이므로 T_m 의 온도에서 외부로 Q_2 의 열을 발생한다.

2 단계 (b→c, a→b)

반응용기 I에 열량을 공급하는 저급 에너지원과 반응 용기간의 연결통로를 차단하고 각각의 반응용기의 온도를 각각 T_m 과 T_f 의 상태로 낮춘다.

3 단계 (c→d)

반응용기 II에서는 저온의 열원으로부터 Q_3 를 받아 들여 수소화합물을 분해하고 이때 분해

된 수소는 연결통로를 차단하고 각각의 반응용기의 온도를 각각 T_m 과 T_f 의 상태로 낮춘다.

3 단계 (c→d)

반응용기 II에서는 저온의 열원으로부터 Q_3 를 받아 들여 수소화합물을 분해하고 이때 분해된 수소는 연결통로를 따라 이동하여 반응용기 I에서는 수소화 반응이 진행된다. 이 반응도 발열 반응이므로 외부로 Q_4 의 열을 방출하게 된다.

4 단계 (b→a, c→b)

반응용기들의 온도는 각각 T_h 와 T_m 으로 가열한다.

이와 같은 사이클을 계속적으로 반복하면 T_m 의 온도에서 Q_2 와 Q_4 의 열이 계속적으로 외부로 방출되어 난방을 하게 된다. 그림 6의 (B)의 경우도 이와 유사한 방법으로 사이클을 반복하면 냉방을 할 수 있다. 이 수소화합물을 이용한 Heat Pump에 대한 연구는 활발히 진행중에 있으며 미국의 Argonne 국립연구소의 HYCSOS와 같은 실험실용 Heat Pump가 제작되기는 하였으나 아직 상품으로 생산되지는 않고 있다.

4. 그밖의 應用

금속과 수소와의 반응이 가역적이기 때문에 수소를 연료로 하는 전지²³⁾의 개발이 진행되고

있으며 금속과 수소의 가역 반응성과 평형 수소 압력의 온도 의존성을 이용한 온도 제어 및 팽창을 제어하는 금속 수소화합물 Sensor 로서의 개발도 진행되고 있다. 또한 금속과 수소의 가역반응성과 금속내의 수소화 반응이 지극히 고활성인 것을 이용하여 유기화학의 촉매로서의 연구도 진행되고 있다. 그밖에 열저장²⁴⁾, 수소의 동소체의 분리 및 핵융합로의 Shielding 및 Control 등에 이용할 수 있다²⁵⁾.

6. 結 論

지금까지 가역적으로 수소를 흡수, 방출하는 수소화합물에 대한 기본적인 사항과 현황 및 미래의 잠재적인 응용에 대하여 알아보았다. 이 신소재는 앞으로 미래의 수소산업의 기술 뿐만 아니라 많은 분야에서 특히 에너지 산업분야에서 중요한 역할을 할 것이다.

Reference

- (1) W. E. Winsche, K. C. Hoffman and F. J. Salzano, *Science*, 180, 1325 (1973)
- (2) D. G. Gregory, *Sci. Am.*, 228, 13 (1973)
- (3) G. G. Libowitz, *Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage*, Norway, 1977, Pergamon, Oxford (1978)
- (4) E. L. Huston, *Proc. WHEC V*, Toronto, Canada, Pergamon, 1171 (1984)
- (5) D. L. Douglass in *Hydrides for Energy Storage* Edited by A. F. Andreson and A. J. Maeland, Pergamon, N. Y., 1978
- (6) B. Vigeholm, J. Kj øller and H. Larsen, *J. Less-Common Metals*, 74 (1980) 341
- (7) F. G. Eisenberg, D. A. Zagnolli and J. J. Sheridan III, *J. Less-Common Metals*
- (8) J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuipers and H. C. A. M. Bruning, *Philips Res. Rep.*, 25, 133 (1970)
- (9) G. G. Libowitz and G. D. Sandrock, *J. of Less-Common Metals*, 73/74 (1980)
- (10) K. Nomura, E. Akiba and S. Ono, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 3, 295 (1981)
- (11) H. Zijlstra and F. F. Westendrop, *Sol. State Commun.* 7, 857, (1961)
- (12) W. E. Wallace, T. Schober and S. Suda, *J. Less-Common Metals*, 88/89, (1982)
- (13) J. J. Reilly and R. H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.* 7, 2254 (1968)
- (14) L. Schlapbach and T. Reisterer, *Appl. Phys* A32, 169, (1983)
- (15) 박 종만, Ms thesis in KAIST (1986)
- (16) R. L. Wooley and H. M. Simons, *Fuels and Lubricants Meeting*, St. Louis, Missouri, S. A. E. 76050 (June 1976)
- (17) H. Buchner and H. Sauffer, 4th Int. Symp. on Automotive Propulsion Systems Arlington, Virginia (1977)
- (18) K. H. Klatt, S. Pietz and H. Wenzl, *Institute Für Festkörperforschung, KFA, Jülich, West Germany Report 770921*
- (19) R. L. Cohen and J. H. Wernick, *Science*, 214 1081 (1981)
- (20) I. Sheft, D. M. Gruen G. J. Lamich, L. M. Carison A. E. Knox, J. M. Nixon and Mendelsohn, *Proc. Int. Symp. on Hydride for Energy Storage*, Geilo, Norway 551 (1977)
- (21) T. Nishizaki, K. Miyamoto and K. Yoshida, *J. Less Common Metals*, 89, 559 (1983)
- (22) S. Suda, *Proc. 5th WMEC*, Toronto, Canada, Vol. 3, 1327 (1984)
- (23) H. Ewe, E. W. Justi and K. Stephan, *Energy Conversion* 13, 109, (1973)
- (24) G. Alefeld, *Energie*, 27, 180 (1975)
- (25) G. Alefeld, *Hydrogen in Metals II*, *Top. Appl. Phys.*, Vol. 29, 1, Edited by G. Alefeld and J. Völk, Springer-Verlag (1978)