

꿈의 에너지원 수소저장재료

Hydrogen Storage Material as an Dream Energy Resources

권 호 영* · 이 갑 호** · 강 길 구**
H.Y. Kwon · K.H. Lee · K.K. Kang
(199년 월 일 접수, 1997년 12월 12일 채택)

1. 서 론

1973년 OPEC가 원유 수출을 규제하면서 일어난 석유 위기는 국내는 물론 세계에 큰 충격을 주었다. 더욱 석유, 석탄 등의 화석연료 중 석유자원의 고갈에 대한 불안과 화석연료의 연소로 인한 대기오염, 환경파괴에 대한 불안이 증대되었다. 이를 계기로 화석연료를 대신하는 새로운 에너지 자원의 개발과 효율적인 에너지 이용시스템의 개발이 세계 각국에서 착실히 진행되었다. 즉, 에너지 정세의 변화, 지구 환경문제의 대응, 새로운 에너지 기술개발 대책은 절대적으로 필요하고, 21세기의 장기 전망에서 보면, 에너지 문제는 매우 심각한 사태라는 것은 의심할 여지가 없다.

현재의 에너지 시스템은 석유, 석탄, 천연가스 등의 화석연료와 전력의 2가지를 주로 한 복합시스템이고 시대에 따라 비율은 변화하여도 한쪽만의 에너지 형태로는 대응할 수 없는 것이다. 즉, 선진국의 고도의 경제활동에 따라 과다한 석유연료의 사용에 의한 지구 환경의 문제로 도시의 대기오염, 산성비 및 이산화탄소에 의한 지구 온난화 등이 대두됨에 따라 지구환경을 파

괴하지 않는 깨끗한 에너지에 큰 관심이 모아지고 있다. 이 문제는 화석연료를 사용하는 한 해결할 수 없고, 장기간의 지구적 규모에서의 대책이 필요하게 되었다.

앞으로 에너지 소비는 화석연료의 비율이 감소하는 대신 태양열, 지열, 풍력 등의 재생 가능한 자연에너지나 원자로, 고속증식로 등에서의 핵에너지가 점하는 비율이 증가하게 될 것이다. 이런 에너지 소비는 일반적으로 에너지를 열의 형태로 공급하여 이것을 다시 전지에너지로 변환시켜 이용하는 것이다. 이런 에너지의 효율적인 이용관점에서 열 및 전지에너지의 저장, 수송이 가능하도록 프로세스의 개발이 요구되고 있다. 에너지의 효율적인 이용과 지구 환경문제와 관련하여 화석연료를 대체하는 깨끗한 에너지로서 주목을 받는 것이 수소에너지이다. 우리 사회가 유한자원인 석유에 의존하고, 유한공간인 지구상에 있는 한 석유대체에너지의 개발의 필요성과 중요성을 더할 나위도 없다.

수소는 물을 전기분해하거나 열분해에 의해 제조되고 이 수소를 고압 기체수소, 액체수소 또는 금속수소화물로서 저장, 수송하며 필요에 따라 수소를 연소하여 열에너지로, 내연기관을

* 충남전문대학 산업안전과

** 충남대학교 공과대학 금속공학과

이용하여 기계에너지로 또는 연료전지를 사용하여 전기에너지로 변환시켜 이용할 수 있으며 수소는 다시 물로 되돌아간다. 이런 수소는 에너지 변환매체로서 매우 우수므로 이용효율이 높은 수소에너지 시스템의 개발이 필요하고 유효적절한 에너지변환·저장기술을 확립하는 것이 매우 중요하다. 수소를 이용한 수소저장함금은 단순히 수소저장능력 뿐만 아니라 에너지의 변환기능 및 새로운 기능성 재료로서 인식되어 재료의 개발과 이용기술의 개발이 세계각국에서 활발하게 진행되고 있다^{1,2)}.

수소저장합금은 1964년 미국의 브룩크헤이븐 국립연구소의 Reilly와 Wiswall에 의해 Mg_2Ni 가 개발된 이래 La-Ni, Ti-Fe, Ti-Mn, Ca-Ni, Zr-Mn계 등의 많은 2원계 금속간화합물을 이용하는 수소저장합금 계획적으로 연구 진행되어오고 있다.^{1,2)}.

수소는 원료가 풍부한 물로 태양에너지자를 이용하여 물을 전기분해시켜면 무진장하게 제조될 수 있다. 수소는 기존의 액체수소 및 수소봄베를 이용하여 저장하는 방법이 이용되지만, 액체수소는 제조를 위해 고순도 수소가 필요하며 수소 kg당 10~14 kWh의 전력이 필요하고 발열을 억제하기 어렵기 때문에 단열성이 높은 용기를 필요로 한다는 등 취급이 복잡하고, 수소봄베는 고압수소를 안전하게 저장하기 위해 안전을 위해 두꺼운 경강 용기를 사용할 필요가 있으므로, 용기중량이 증가하여 가격이 높다는 문제점이 있다는 등 경제적인 면, 저장능력 및 안전면에 문제가 있고 수소에너지로의 이용도가 뒤떨어진다. 그러나 수소저장합금에 저장된 수소는 표준상태 수소가스의 약 1,000배의 수소밀도와 액화수소이상의 수소밀도로 수소를 저장할 수 있으며 중량당 수소 수송용량이 매우 크다. 또한 특별한 내압용기를 필요로 하지 않고 장시간 안전하게 저장이 가능하며 방출시킨 수소는 고순도라는 잇점을 갖고 있다. 따라서 수소저장합금과 조합하면 에너지원으로서 저장과 수송 뿐만 아니라 태양열, 폐열 등의 잠열이나 냉난방 시스템으로의 이용 등 광범위한 활용이 가능하다.

우수한 수소저장합금의 개발 및 이용 시스템

의 개발이 이루어지면 수소는 앞으로의 에너지 자원으로서도, 지구환경보전면에서 매우 유효하고, 현재의 화석연료 주체의 에너지 시스템은 크게 혁신하여 닥아온 21세기는 깨끗한 수소에너지의 시대가 올 것으로 기대된다.

본 보고서에서는 21세기의 새로운 청정한 에너지원으로서의 수소저장합금에 대하여 그 특징을 알아보고, 응용면에서 고찰하고자 한다.

2. 본 토론

수소는 주기율표상의 첫번째 원소이고 제일 간단한 전자구조(1s 궤도에 1개의 전자)를 갖고 있다. 수소는 다른 모든 원소와 반응하여 각종의 수소화물 또는 수소화합물을 만드는데 금속은 수소와 반응하여 금속수소화물을 만든다. 특히 Pd, Ti, Zr, V 및 희토류금속은 다량의 수소와 반응하여 금속격자간에 수소원자를 많이 저장하여 금속수소화물로 된다.

여기서 300°C 이하에서 가역적으로 다량의 수소를 저장, 방출하는 수소저장합금의 조건¹⁾은

- 1) 기체수소나 액체수소보다도 높은 수소밀도를 갖고 수소를 저장할 수 있는 것
 - 2) 상온과 대기압 부근에서 수소와 빨리 반응하여 수소를 저장할 수 있는 것
 - 3) 수소를 저장한 금속수소화물을 적당한 가열 또는 감압에 의해 용이하게 수소를 방출할 수 있는 것이다.

이런 수소저장합금은 가역적으로 수소를 저장, 방출하는 능력을 갖고 수소화 반응속도도 빠르고 저장시에는 발열, 방출시에는 흡열을 수반한다. 즉, 수소저장합금(M)과 수소(H_2)의 반응은 먼저 수소기체 분자가 합금표면에 흡착하고, 표면에서 $H_2 \rightarrow 2H$ 와 같은 원자 모양의 수소로 분해하여 고용체(MH_x)를 형성한다. 이 고용체(MH_x)는 다시 수소(H_2)와 반응하여 수소화물(MH_x)을 생성한다. 이 반응은

$$\frac{2}{(y-x)} \text{MH}_x + \text{H}_2 \leftrightarrow \frac{2}{(y-x)} \text{MH}_y \dots\dots\dots (1)$$

이 반응은 Gibbs법칙에 따라 온도가 일정하면 일정 압력에서 진행한다. 식(1)의 평형수소압

(P_{H_2})과 온도 사이에는 근사적으로 Van't Hoff 식이 성립한다.

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \dots \dots \dots (2)$$

Table 1에 각종 수소 및 각종 수소화물의 수소밀도와 수소의 함유량을 나타냈다¹⁾.

2.1 수소저장과 방출기구

수소는 금속 또는 합금중에 어떻게 저장되고 어떠한 상태로 금속수소화물을 형성하는가? 또 어떤 금속이 수소를 저장하기 쉽고 방출능력이 높은 것일까? 수소를 가역적으로 출입시킬 때 수소는 왜 금속 중을 통과하기 쉬운 것일까?

이에 대해 예를 들어보면 사파상자 안에 테니스공 또는 골프공을 함께 빙틈없이 채운 상태에서 콩을 넣으면, 공과 공사이에 상당한 양이 들어간다. 테니스공은 금속원자, 골프공은 합금원자로 혼합된 다른 종류의 금속원자이고, 콩은 원자중 가장 작은 입자인 수소이다. Fig. 1에 나타냈듯이 수소 H_2 가 금속과 접촉하면 금속표면에 흡착되고 분자상으로 물리흡착한 수소의 H-H결합이 절단되어 원자상의 수소(H)로 분리되어 금속원자와 금속원자사이의 틈으로 들어가 내부로 확산한다. 이렇게 금속원자 사이에 수소원자가 일정 농도 이상 채워진 부분은 금속수소화물로 상변화한다. 수소의 방출반응은 이 반대로 수소원자가 금속표면에서 수소분자로 되어 방출된다.

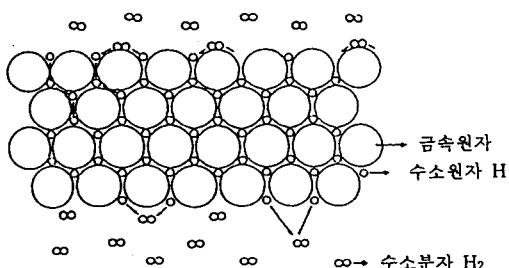


Fig. 1 수소가 저장과 방출되는 모양

금속원자를 호스트, 수소원자를 게스트라고 보면 금속 또는 합금에 의한 수소의 저장과 방출은 일종의 호스트-게스트 현상이라고 볼 수 있다. 금속결정격자는 면심입방격자, 체심입방격

Table 1 각종 수소 및 각종 금속수소화물의 수소밀도와 수소함유량¹⁾

저 장 매체	수소밀도 ($10^{22}\text{Atoms}/\text{cm}^3$)	수소함유율 (wt%)
표준상태에서의 수소가스	5.4×10^{-3}	100.0
액체수소 (20K)	4.2	100.0
고체수소 (4K)	5.3	100.0
MgH ₂	6.6	7.6
UiH ₂	8.3	1.3
TiH ₂	9.1	4.0
VH ₂	10.5	3.8
ZrH ₂	7.3	2.2
LaH ₃	6.9	2.1
Mg ₂ NiH ₄	5.6	3.6
TiFeH _{1.9}	5.7	1.8
LaNi ₅ H ₆	6.2	1.4
MnNi ₅ H ₆	5.7	1.4
MnNi _{4.5} Mn _{0.5} H ₆	6.1	1.5
MnNi _{4.5} Mn _{0.5} H _{4.9}	4.8	1.2
수소봄 배 (150기압)	0.8	1.2*

*봄배(47ℓ)의 중량에 대하여

자, 육방최밀충진의 각각의 격자 중심에 “틈”이 존재한다. 금속원자 6개에 둘러싸인 6배위의 팔면체격자간 위치와 금속원자 4개에 둘러싸인 4배위의 사면체격자간위치³⁾가 Fig. 2에서 보듯이 수소의 지정석이 된다.

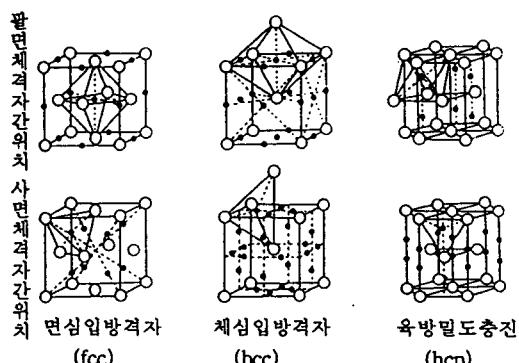


Fig. 2 금속격자중의 격자간 위치
(○ 금속원자, ● 수소원자)

2.2 수소의 확산기구

안정한 수소화물을 생성하는 경우에 수소원자는 금속원자구가 만든 틈으로 확산되어 격자간 위치에 가득차게 된다. 금속격자간에 도달한

수소원자는 스스로 진동하지 않아도, 금속중에 위치하고, 낮은 온도를 받아도 떨어져 나오지 않는다. 그러나 이 수소화물도 고온하에서는 금속격자간이 팽창할 때 이 격자간 위치에 머무르고 있는 수소원자와 진동을 크게 하여 틈에서 쉽게 빠져나와 금속 밖으로 방출하게 된다.

이런 수소원자가 금속원자구간의 터널을 통과하는 것을 가정하여 Fig. 3과 같이 나타냈다. 즉 금속 자체를 구성하는 금속원자는 일정하게 정해진 위치에 남아서 미진동을 반복한다. 이 격자간에 침입한 수소원자는 격자간의 진동과 반대의 진동을 반복하고 있다. 그러나 중량급의 금속원자의 진동은 경량의 수소원자에 반대로 움직이고 격자간에 존재하는 수소원자만이 요동하게 된다.

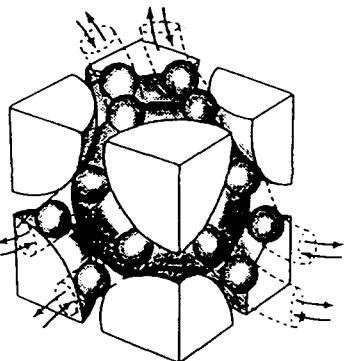
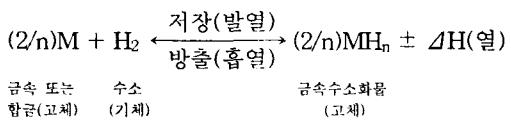


Fig. 3 금속구간의 수소의 확산

2.3 수소의 평형상태도 조절

합금 또는 합금의 저장반응의 평형상태는 다음의 식(3)과 같이 된다.



..... (3)

반응식의 수치 n은 합금의 수소저장량을 나타내고, 이 값의 높고 낮음이 합금의 반응에 있어서 중요하다. 또 이 값은 일반적으로 정수를 나타내지만, 정수가 아닌 경우도 많다. 이 반응식에서 화살표가 양쪽 방향을 나타내는데 이것은 이 반응이 가역적이다라는 것을 나타낸다.

또 수소가스의 압력이 평형압력 이상이면, 반응은 금속수소화물을 형성하는 우측 \rightarrow 의 방향으로 진행하고, 반응열 ΔH 를 수반한다. 또 수소가스의 압력이 평형압력보다 낮으면, 금속수소화물은 반응열 ΔH 가 흡열을 수반하면서 분해하는 좌측 \leftarrow 의 방향으로 진행한다. 즉 수소가스의 압력과 온도에 의해 반응방향이 결정된다.

이런 합금의 수소저장반응의 평형상태는 먼저 수소와 직접 접촉하는 합금의 표면적을 크게 하면 반응을 빠르게 하므로 적당한 크기로 분쇄하여 이용한다. 분쇄한 합금을 스테인레스의 내암용기 중에 넣고 적당한 온도와 압력의 수소가스와 반응시킨다. 반응의 조건은 합금의 종류에 따라 다르지만, 각 합금의 조건에 맞는 가압 또는 감압, 온도의 증감 등에 따라 수소를 저장하거나 방출하는 작용을 반복하여 가역적으로 수소를 저장 및 방출하는 활성한 수소저장합금이 된다.

2.4 수소화물의 안정성^{1,2)}

일반적으로 수소저장합금은 성분 금속으로서 수소화 반응열이 큰 발열형의 금속을 주축으로 이용하고, 수소화 반응열이 작은 천이금속으로 적당하게 회석시키는 것이 필요하다. 결국 합금은 수소와 화합하기 쉬운 금속과 어려운 금속의 조합으로 구성되어 전자를 A, 후자를 B로 나타내면 AB_n 로 나타낼 수 있다. 예를 들면 La-Ni 합금에서는 A금속은 La이고, B금속은 Ni이다. 또 n은 5가 된다. 이런 합금은 일정조성비로 화합하고 있으므로 금속간화합물이라고 부른다. Fig. 4에 AB_5 형 합금과 AB_5H_6 수소화물의 구조를 나타냈다.

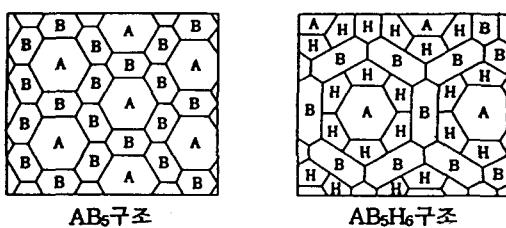


Fig. 4 AB_5 형 합금과 AB_5H_6 수소화물의 구조의 모형도⁴⁾

또한 수소저장합금의 수소화물의 안정성을

예측할 수 있는 “안정성 역전의 법칙(Rule of Reversed Stability)”을 살펴보자. 이것은 1972년 필립스연구소의 Miedema가 제창한 것으로 “합금의 안정성이 낮을 때 이것을 수소화하여 생성하는 수소화물은 보다 안정하게 된다”라는 것이다. 여기서 안정이라는 의미는 반응열 ΔH 가 마이너스의 값이고, 절대값이 크다는 것으로 수소화물의 분해온도가 높다는 것이다. 금속간화합물 AB_n 에 수소분자가 m 개가 저장된다면, 금속수소화물 AB_nH_{2m} 이 생성된다. 이 때 수소원자 H는 금속원자 A와 결합하기 쉽기 때문에 금속원자 A를 둘러싸서 배치하여 금속원자 A와 금속원자 B사이에 수소원자 H가 위치하게 되어 금속수소화물 AB_nH_{2m} 이 형성된다. 이렇게 하여 AB_n 은 파괴되고 AH_m 과 B_nH_m 으로 생성하게 된다. 여기서 금속간화합물의 수소화반응열 ΔH 는 식(6)과 같이 나타낸다.

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m) - \Delta H(AB_n) \\ (AB_nH_{2m}\text{의 반응열}) \quad (AH_m\text{의 반응열}) \quad (B_nH_m\text{의 반응열}) \quad (AB_n\text{의 반응열})$$

$\Delta H(AB_n)$ 은 금속 A와 B_n 에서 금속간화합물 AB_n 이 될 때의 반응열이다. 열량은 각각 분자 1몰당으로 나타냈다. 또 AH_m 의 반응열은 마이너스의 큰 값을 나타내고, B_nH_m 의 반응열은 플러스의 작은 값이 된다. 따라서 두 가지 합은 합금의 종류에 따라 큰 차이가 나게 되는데 AB_nH_{2m} 은 금속간화합물 AB_n 의 반응열크기에 따라 결정된다. 결국 식(6)의 우측의 $\Delta H(AB_n)$ 의 반응열이 크게 될 때 안정한 화합물이 되고, 좌측 $\Delta H(AB_nH_{2m})$ 의 값은 마이너스의 작은 값을 나타내어 불안정하게 되는 것이다.

2.5 수소저장합금의 에너지변환 기능

수소의 저장과 수송은 현 단계에서는 고압가스 봄베나 대용량 탱크에 채우거나 또는 액체상태로 하여 저장하고 있다. 그러나 봄베에 채우기 위해서는 고압을 필요하므로 안전성면에서 문제가 있고, 또 액화를 위해서는 많은 에너지와 고가의 설비투자를 필요로 하기 때문에 효율이 좋은 방법이라고는 볼 수 없다. 이 때문에 주목받는 것이 수소저장합금으로 수소가스를 흡입시켜서 저장, 수송시키는 방법이다. 이것은 합금이 수소와 반응하여 금속수소화물이라는 형태

로 수소를 저장하고, 가열하면 수소를 방출하는 특이한 성질을 이용한 것이다.

수소저장합금이 수소에너지를 효율적으로 저장하는 방법으로서 주목받는 것은 합금이 다량의 수소를 축적하고 수소화물로 되어 보다 안전하게 수소와 용기를 일체화시켜 저장한다는 것이다. 이렇게 하면 체적당의 수소밀도를 크게 할 수 있다. 이 때문에 수소저장합금을 에너지저장 재료라고 하는 것이다.

1980년대에 들어서 수소저장합금을 이용하여 축열장치, 히트펌프, 냉난방장치, 콤프레샤, 니켈-수소 2차전지 등의 기술개발이 계속 진행되어 오고 있다. 수소저장합금이 에너지 변환재료로서 요구되는 성질¹¹⁾은 다음과 같다.

- 1) 활성화가 용이한 것
- 2) 수소저장량이 큰 것
- 3) 조작온도에 적합한 반응열을 갖는 것
- 4) Plateau영역의 폭이 넓고 경사가 작은 것. 조작온도에 대하여 해리압이 0.2~0.5MPa인 것
- 5) 저장, 해리 과정간의 평형수소압의 차 즉, 히스테리시스가 작은 것
- 6) 수소의 저장, 방출속도가 빠른 것
- 7) 산소, 일산화탄소, 수분 등의 불순물에 대하여 화학적으로 강한 것
- 8) 양호한 열전도성을 갖는 것
- 9) 합금의 미분화가 용이하고 내구성이 우수한 것
- 10) 합금이 경제적인 것

에너지 변환재료로서의 합금의 특성은 수소화물의 생성열에 관계하고 있는데 열저장용으로서 이용되는 합금의 수소화물 반응열은 큰 것이 요구되고, 수소를 저장할 때는 합금의 반응열은 작은 것이 요구된다.

일반적으로 화학반응은 열의 흡열반응을 수반하고, 필연적으로 열-화학에너지 변환기능을 갖고 있다. 또 화학반응은 압력이라는 형태로 에너지를 방출시킬 수 있고, 압력은 물질의 증기압 또는 평형분해압의 형태로 화학에너지로 직접 변환된다. 따라서 압력을 기계에너지로 변환시킬 수 있으므로 화학반응은 열, 기계에너지 변환기능을 갖는다고 말할 수 있다. 또 열에너지를 기계에너ジー로 변환하는 방법으로서는 열기

관, 엔진, 터빈 등에 이용하여 변환할 수 있고, 화학에너지를 열에너지로 변환시킬 수 있다.

에너지 변환 시스템 중에서 제일 중요한 과제인 열, 화학에너지변환을 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5(1)에 나타낸 화학반응 사이클은 크로스사이클인 것이 요구되는데, 이 반응사이클은 열을 저장하고 수송하면서 분배하는 기능을 갖고 있다. Fig. 5(2)는 열에너지를 사용하는 물에서 수소를 얻는 열-화학사이클을 표시한 것이다. 수소를 연소시키면, 241.8 kJ/mol 이라는 큰 열이 발생한다. 수소에너지의 연구개발은 이 화학반응 사이클과 발열량을 겨냥한 것이지만, 물의 생성과 분해의 가역반응은 단단계 반응을 이용하기 때문에 장치를 만드는데 가격이 매우 높아 반응사이클은 단순한 것이 요구된다. Fig. 5(3)은 La-Ni합금을 이용하여 수소와 반응시켜 열을 얻는 것이다. 또 역반응에서 La-Ni수소화물에 열을 가하여 수소를 방출시켜 에너지 변환사이클을 나타낸 것이다. 이런 화학반응이 일어나는 제일 단순한 반응사이클은 가역반응으로 수소저장합금의 수소화반응은 가역성이 우수하다. 또 반응속도도 매우 빠르고, 반응열이 크다는 점도 주목할 만하다.

여기서 수소저장합금과 수소와의 가역반응을 축열반응으로 이용하는 것도 가능하다. 합금의 수소화물은 일정온도와 압력의 수소를 대량으로 방출하는 성질을 갖고 있으며 이 수소의 압력은 온도가 높고 고압이다. 그래서 낮은 온도에서 합금으로 저장시킨 수소를 높은 온도에서 방출하여 고압의 수소를 얻을 수 있다.

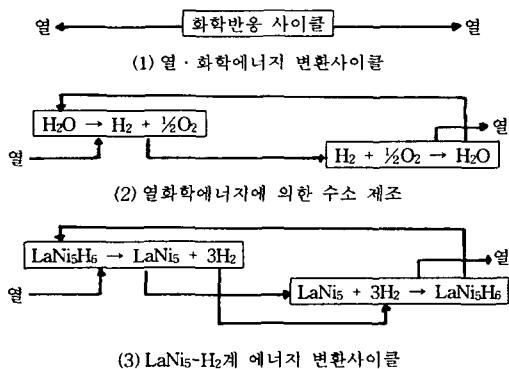


Fig. 5 화학반응을 이용한 열과 화학에너지 변환사이클

Table 2에 열의 저장과 변환에 이용할 수 있는 수소저장합금을 나타내었다¹⁾.

Table 2 열의 저장 · 변환에 이용될 수 있는 수소저장합금

온도범 위(°C)	열 원			합금 분류	이용 가능한 수소저장합금
	형태	구체 예	온도(°C)		
-50~0	냉열	LNG 등의 냉열	-30~0	Ti계	Ti ₂ Cr ₁₂ Mn ₉ Ti ₂ CrMn
					LaNi ₅ , LaNi _{4.7} Al _{0.3} , MnNi _{4.5} Al _{0.5} , MnNi _{4.5} Fe _{0.5} LnNi ₅
					Zr계 Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Fe _{0.05} V _{0.15} Cr _{0.1}) ₂
					TiFe, TiFe _{0.2} Mn _{0.2} , Ti _{0.8} Zr _{0.2} Cr _{0.2} Mn _{1.2} , FeTi _{1.13} ~19wt% Fe ₇ Ti ₀ O ₃
0~100	온과수	고온수 중저온수	60~80 30~60	Ca계	CaNi ₅ , Ca(9.1wt%)-Ni (85.1)-Mm(5.0)- Al(10.79)
					LaNi _{4.5} Al _{0.5} , LaNi _{4.3} Al _{0.7}
					TiFe _{0.2} Ni _{0.15} V _{0.05} , Ti _{1.1} Fe _{0.2} Ni _{0.2} Zr _{0.05} TiCo _{0.5} Fe _{0.5} V _{0.05}
					Mg계 Mg ₂ Ni
100~ 200	폐가스	중저온가스 (열풍로 가스, 연통 가스 등)	150~200	회토 류계	LaNi _{4.5} Al _{0.5} , LaNi _{4.3} Al _{0.7}
					TiFe _{0.2} Ni _{0.15} V _{0.05} , Ti _{1.1} Fe _{0.2} Ni _{0.2} Zr _{0.05} TiCo _{0.5} Fe _{0.5} V _{0.05}
≤300	폐가스	중저온가스	200~400	Mg계	Mg ₂ Ni

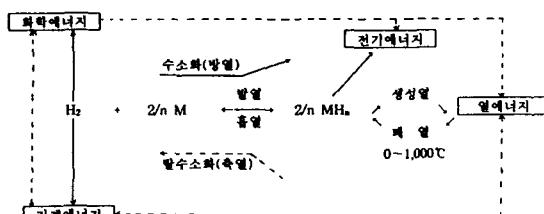
Fig. 6 수소저장합금의 에너지 변환기능
M: 금속 또는 합금 MH_n: 금속수소화물

Fig. 6에 어떤 종류의 금속 또는 합금을 적당한 온도와 평형분해압인 높은 수소압력하에서 반응시키면 수소를 저장하여 수소화물을 생성하고, 동시에 발열을 수반하는 에너지 변환기능을 나타낸 것이다. 이것은 수소를 이용한 화학에너

지에서 열에너지로 변환하는 것이다. 역으로 이 수소화물에 열을 가하여 분해반응을 시키면, 수소는 평형해리압에 상당한 압력으로 방출된다. 이 경우 공급한 열은 금속수소화물의 분해반응으로 이용하여 수소 형태로 저장한다.

또한 Table 3에 각 수소저장합금의 성능을 나타냈다¹⁾.

Table 3 수소저장합금의 성능

합금 수소화물	수소저장량 (wt%)	해리압 (MPa)	반응열 (kJ/molH ₂)
Mg ₂ NiH ₄₀	3.6	0.1(250°C)	-64.6
CaNi ₅ H ₄₀	1.2	0.04(30°C)	-33.5
MgCaH _{3.72}	5.5	0.5(350°C)	-72.8
LaNi ₅ H ₆₀	1.4	0.4(50°C)	-30.1
MmNi ₅ H _{5.3}	1.4	3.4(50°C)	-26.4
Mm _{0.5} Ca _{0.5} Ni ₅ H _{5.6}	1.3	1.9(50°C)	-31.8
MmNi _{4.5} Al _{0.5} H _{4.9}	1.2	0.5(50°C)	-29.7
LaNi _{4.6} Al _{0.4} H _{5.5}	1.3	0.2(80°C)	-38.1
TiFeH _{1.9}	1.8	1.0(50°C)	-23.0
TiFe _{0.8} Mn _{0.15} H _{1.9}	1.8	0.5(40°C)	-
TiCoH _{1.4}	1.3	0.1(130°C)	-57.7
TiCo _{0.5} Mn _{0.5} H _{1.7}	1.6	0.1(90°C)	-46.9
TiCo _{0.5} F _{0.5} H _{1.2}	1.1	0.1(70°C)	-42.3
TiMn _{1.5} H _{2.47}	1.8	0.5-0.8(20°C)	-28.5
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Gr _{0.8} Mn _{0.2} H _{3.0}	1.8	0.4(20°C)	-28.9
TiCr _{1.8} H _{3.6}	2.4	0.2-5(-78°C)	-
Ti _{1.2} Cr _{1.2} Mn _{0.8} H _{3.2}	2.0	0.7(-10°C)	-25.5
ZrMn ₂ H _{3.46}	1.7	0.1(210°C)	-38.9
V _{0.8} Ti _{0.2} H _{1.6}	3.1	0.3-1(100°C)	-49.4

Mm: 희토류금속혼합물

3. 결론

이상과 같이 수소저장합금은 화석연료에 의한 대기오염으로 발생하는 지구환경문제에 대응 할 수 있는 청정한 에너지원으로서 세계의 주목 을 받고 있으며, 이 수소에너지 시스템을 실용화하기 위해서 수소의 제조와 수송, 저장, 이용 등의 기술개발이 과제로 남아있다. 수소의 저장으로서는 고압봄베나 액체수소로서의 저장은 장기저장 수단으로서 적당하지 않다. 이를 위해서는 수소제조 플랜트에 부속하는 저장시설과 수소수송의 중간기지에 관한 수소시설로, 수소저장합금의 특성을 이용한 경제적이고 효율성이 높은 수소저장용기 시스템의 개발이 필요하다.

이 수소저장용기에서 파이프라인에 의해 수소수송이 적당하지 않는 지역이나 중거리로의 수송이 보다 안전하고 단순화시키는 것이 필요하다.

수소저장합금은 그 이용의 예가 콤프레샤나 히트펌프, 니켈-수소 2차전지 등의 에너지변환 재료로서, 금속수소화물의 형성 및 분해의 가역적인 반응을 이용하여 화학에너지(수소), 열에너지(반응열), 기계에너지(평형수소압), 전기에너지(전력)의 상호변환을 이용하는 것이 가능하다.

또한 수소저장합금을 이용한 미래의 주택에 응용을 살펴본 것이 Fig. 7이다. 폐적한 사회생활을 하기 위해서 열에너지의 손실없이 현재의 도시가스나 가솔린에 대신하는 연료로서 수소가 등장한다. 각 가정에서는 소형의 고체전해질 수소저장장치나 수소-공기 연료전지가 구비되어 있고, 수소의 자가발생과 수소에 의해 자가발전이 이루어지게 된다. 여기서 얻은 수소는 수소저장합금을 이용하여 수소저장탱크에 저장한다.

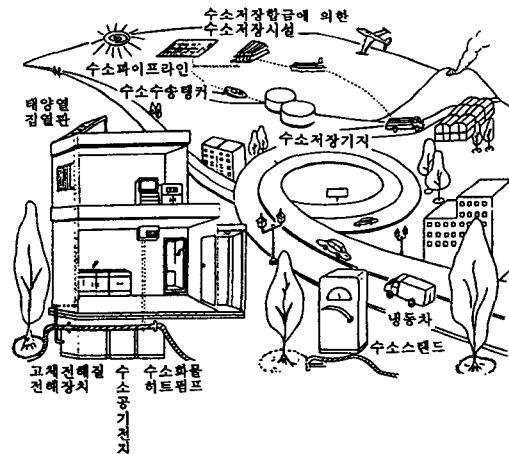


Fig. 7 미래주택 및 생활환경 상황

또한 필요에 따라 태양열 및 자가발전의 전력을 보조에너지로 하여 수소와 수소저장합금을 이용한 가정용 히트펌프를 작동시켜 냉난방, 금탕장치, 오븐, 수소저장합금을 이용한 압력 센서, 천정의 자동개폐장치, 자동문, 수소전지에 의해 코드레스기기의 사용, 수소저장합금의 냉각반응을 이용한 냉방차, 수소가스에 의한 라이터 등 응용면은 무한하다. 더 나아가 태양전지와 수소전지의 조합에 의해 가로등 및 전광판이

제작되고 있다. 자동차는 수소저장합금재료 탱크를 탑재하여 주행하면 배기가스는 깨끗한 공기가 방출된다. 맑은 하늘에는 수소저장합금 용기를 기체의 일부로 한 비행기 수소를 연료로 하여 비행하는 날이 머지 않아 올 것이다.

참 고 문 현

- 1) 大角泰章; 水素吸藏合金の話; アグネ叢書

(1990).

- 2) 若尾慎二郎; 水素吸藏合金(1993).
- 3) V.A. Yartys et. al., Int. J. Hydrogen Energy 7, 957(1982).
- 4) H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema; Hydrogen Absorption in LaNi_5 and Related Compounds, J. Less-Common Metals, 35(1), 65(1974).