

수소 에너지 저장기술 및 개발 동향

홍 현선, 이경섭, 강계명
고등기술연구원 플랜트 엔지니어링 센터,
한양대학교 공과대학 신소재공학부,
서울산업대학교 신소재공학과

1. 수소에너지 저장기술

재생에너지를 이용하여 얻은 수소는 자연 환경 파괴 없이 무한정 유지되는 에너지 시스템에 있어서 중요한 역할을 하는 환경 친화적 에너지원이라 할 수 있다. 또한 수소는 물 같은 풍부한 자원을 이용한 생산과 저장 및 수송의 용이성, 수송기 연료로서의 사용 가능성, 에너지 변환 특성 등의 장점을 갖고 있어 미래의 청정 2차 에너지원으로 주목받고 있다. 그림 1은 일반 건전지 크기 정도의 작은 병에 검정색 분말이 들어있는 것을 보여주고 있다. 병 안에 들어있는 물질은 $\langle \text{Mg-5\%Ni} \rangle$ 즉, 니켈을 5%함유한 마그네슘 합금이다. 이 분말의 중량은 불과 100 g밖에 안되지만 380 °C 에서 3 기압 이상의 수소가스에 닿게 하면 수소가스를 80 l (리터)나 흡수하게 된다. 이 온도를 유지해 두면 흡수한 수소를 그대로 언제까지나 저장해둘 수 있는 것이다. 또한 필요한 때에 다시 가열

하든지 압력을 주면 수소를 방출한다. 이것이 차세대 수소저장기술 중 하나인 Mg계 수소저장합금이다.

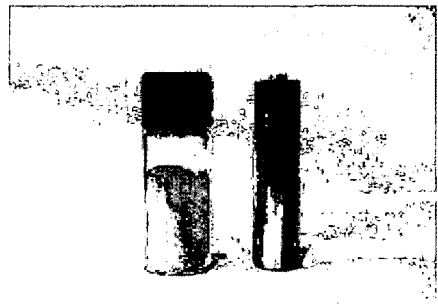


Fig 1. 수소저장합금 분말

현재 세계 각국에서는 화석연료를 대신하는 새로운 에너지자원의 개발과 에너지 유효시스템의 개발이 착실히 진행되고 있다. 이는 장기적 관점에서 화석연료에 기반을 둔 에너지 수급은 자원고갈이나 환경 문제와 같은 심각한 문제에 직면하게 될 것이라는 예상 때문이다. 미래의 에너지

소비는 화석연료의 비율이 큰 폭으로 감소하고, 대체에너지로서 태양열, 지열, 풍력 등의 재생이 가능하고, 공해가 없는 청정에너지 비율이 증가하게 될 것이다. 특히 이러한 에너지의 유용한 이용을 위해서는 열이나, 기타 저장하기 어려운 저급의 에너지를 효과적으로 저장, 수송이 가능하도록 에너지를 변환시켜 이용하는 프로세스의 개발이 요구되고 있다. 이러한 에너지의 효율적 저장 방법에는 여러 가지가 있으나, 수소를 에너지 저장 매체로 사용할 경우, 열효율이 크고, 공해가 없으며, 연료전지 등을 통해 쉽게 전기로 환원될 수 있는 장점을 가지고 있다. 현재로서는 수소의 저장과 수송은 기체상태로 압력을 주어 탱크나 봄베에 넣는 방식으로 하고 있다. 그러나 고압으로 하기 때문에 안전성이 문제이다. 액체수소로 만들어서 운반하는 방법도 있지만, 20K까지 냉각시키는 에너지가 필요하며, 저장에는 값비싼 초저온 용기가 필요하다. 그러나 위에서 말한바와 같이 수소저장합금을 통한 수소저장방법은 다른 여타의 방법에 비해서 안전하고 효율적이며, 보다 경제적이기 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 본고에서는 수소저장합금을 비롯하여 여러 종류의 수소에너지 저장기술에 관하여 소개하고 이에 대한 이해를 돕기 위해서 간략하게 설명하고자 한다.

2. 상용화된 액화수소 압축 및 저장기술

수소를 기체상태로 보관 하기 위해서는 압축 하여 저장탱크에 보관하여야 한다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 고압 기체수소 저장방법은 수소를 150 bar 내외로 저장하는 것이다. 압축 용기에 따라서 내부 압력을 더 높게 하여 보다 더 많은 수소를 저장할 수 있다. 특히 고강도 스틸, 파이버 강화 알루미늄, 탄소/그라파이트로 특수 제작된 용기를 사용하면, 압축용기의 내부압력이 600(스틸)~700(파이버) bar 까지 수소기체를 저장할 수 있다. 그림 2는 복합재료로 만든 고압 기체 수소 저장용기와 자동차 충전용 액화수소 저장용기를 보여주고 있다. 현재 보통 50리터 용기에 200~250 bar 까지 압축되어 저장할 수 있으며, 세계에서 가장 큰 용기(1500 m³)의 경우 12~16 bar로 저장압력이 매우 낮다. 즉 용기의 무게에 비해서 낮은 저장밀도를 가지며 무엇보다도 높은 압력으로 인한 폭발의 위험성이 높다는 것이 가장 큰 문제점이라 할 수 있다. 액체 저장법은 수소를 극저온으로 액화 시키므로, 상압의 기체수소에 비해 체적은 1/800으로 할 수 있다. 즉 액체수소의 밀도는 상온에서 수소압축 압력을 900 bar 이하로 유지하였을 때 71 kg/m³이다. 그러나 수소를 액화하기 위해서는 -250 ℃의 낮은 온도가 필요하므로 액체수소 1 kg을 얻기 위해서는 10~14 kW의 많은 전력을 소모하게 된다. 또한 액체수소를 저장하기 위하여서는 극저온용 단열용기가 필요하여 따라서 그 저장시스템이 거대하고 복잡하게 되고 제조단가의 상승으로 인한 경제성의 문제점을 가진다.

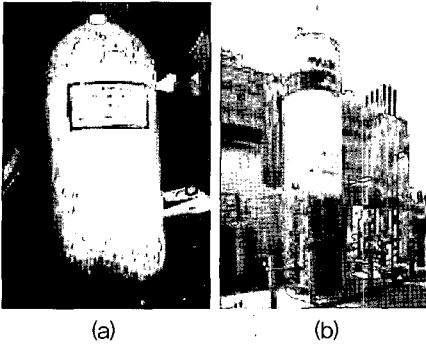


Fig 2. (a) 복합재료로 만든 고압 기체수소 저장용기
(b) 자동차 충전용 액화수소 저장용기

2-1. 액화 원리

우리 주위에서 기체의 온도를 내리고 압력을 올리면 액체가 되는 것은, 수증기로 체험하고 있다. 기체의 분자와 분자 사이의 거리가 작아지고, 서로 간의 분자인력이 작용하여, 열에너지에 의해 자유롭게 운동하기 어려워지고, 따라서 인력이 커져서 액화한다. 어느 기체를 액화하는데 필요한 에너지를 H 로 한다. 즉,

$$H = W + (-Q) \quad (1)$$

라는 표현으로 나타낸 일(량) W 와 냉열 $-Q$ 가 필요하게 된다.

일량 W 는 구하기 쉽고, 기체를 압축하거나 하기 위한 일에 쓰인다. 한편 $-Q$ 는 기체를 냉각하기 위한 냉열이다. '마이너스 열'이라고도 말한다. 식 1에서는 $-Q$ 가 존재하기 위해서, 일량 W 가 작아지다가 없어지는 것처럼도 보이지만, 그것은 기체의

비등점(액화가 시작되는 온도)이 기온이상인 경우에 한정된 것으로, 수소나 메탄 등의 저온연료액화의 경우에는 거꾸로 냉각이라는 조작을 하지 않으면 안 된다.

기온과 기온보다 더 낮은 온도라는 두 가지 상태에서는, 동일한 것으로는 분명히 기온 상태인 쪽이 큰 에너지를 가지고 있다. 그렇지만 환경에 대해 할 수 있는 일의 양, 액셀기는 계속 낮은 온도 상태인 쪽이었다. 거꾸로 말하자면, 식 1에서 우변의 액셀기는 W 보다, $-Q$ 에 상당할 만큼 커졌다. 즉, 압축할 만큼(W)의 에너지로는 액화할 수 없고, 동시에 냉각할 만큼($-Q$)의 작업으로도 액체를 얻을 수 없다. 이 두개가 동시에 협력하지 않으면 안 된다. 마치 물을 분해하는데 자유에너지와 열에너지 둘 다의 협력이 반드시 필요했던 것과 똑 같이 생각할 수 있다.

2-2. 대표적인 저온연료

현재 석유대체 에너지로 등장한 유력한 1차 에너지로 LNG(액화천연가스)가 있다. LNG는 영하 162.3℃에서 액체가 되고, 액체수소보다는 높은 온도이나, 에너지·시스템으로서는 완전히 같은 것으로 취급 가능하다. 또, 에틸렌은 영하 220℃에서 액체가 되며, 수소나 메탄과 유사하다. 수소에너지·시스템이 보급했을 때 LNG 시스템, 에틸렌·시스템에 준한 형태로 액체수소의 이용이 이루어진다.

단순하게 메탄과 수소의 액화에 필요한 에너지량은 다음과 같다. 메탄은 $-Q$ 와 W 의 합이 2.055이고, 수소는 16.037이다.

-Q는 W보다도 2배 이상의 무게를 가졌으나, -Q와 W가 대등한 무게라 하고, 액화 효율이 메탄도 수소도 대략 3분의 1로 생각한다면, 메탄액화 에너지(전력으로 생각하면 무방)는 1.9 kW H/kg이고, 수소는 14.46 kW H/kg이 된다. 실제의 경우, 메탄은 그 수치보다 작고, 수소는 거의 수치와 비슷하다.

일본에서는 1 kW/h당 30엔으로, 액화 원가만으로는 1 kg당 434엔이 조금 안 된다. 게다가 1 kg의 수소는 11.9제곱미터(표준상태에서)에 상당하므로, 수소 1제곱미터를 액화하는 것만으로 액화원가만으로 계산한 전력요금도 36엔 47전이나 된다. 여기에 제반 경비와 수소기체의 가격을 더하면, 일본에서는 LNG와는 비교할 수 없을 정도로 비싸진다. 원칙적으로 가정에 배송되는 LPG는 칼로리 등가로 정해지는데, 1제곱미터 당 450엔 정도이다(1987년 3월). 가솔린과 경합하기 위해서는 수소원가, 전력요금 등의 대폭 인하가 전제되어야만 한다. 수소에너지를 현실화 하더라도, 일반적으로는 기체상태로 이용되고, 로켓 등 부가가치가 높은 연료에만 액체수소가 사용될 가능성이 있다.

2-3. 액체수소의 용기

액체수소와 같은 저온의 액체저장은, 액체가 기화해 버리지 않도록 높은 단열성이 요구된다.

1. 내부 용기(액체가 들어있는 것)와 외벽 사이를 단열봉으로 격리하여, 열

전도에 의한 저온의 일실(逸失열이 달아남)도 막는다.

2. 내부용기와 외벽 사이를 진공으로 하여 대류에 의한 저온 일실을 방지하며, 이를 엄중히 유지한다.
3. 내부용기와 외벽의 진공부분의 벽면을 완전하게 전반사 도금으로 하여, 열방사에 의한 저온 일실도 방지하도록 한다.

실제로 Dewar 병으로는 3000~10만 리터의 횡형 용기 혹은 종형용기가 프랑스나 미국에서 제작되고 있으나, 실험실의 소형 용기 외에는 고진공을 만드는 것은 강도상 어려운 일이다.

2-4. 액체수소의 수송

액체수소의 운송은 해상수송, 열차, 탱크로리에 의한 지상수송, 공장내부에서의 파이프라인수송 등 어느 것이나 LNG와 완전히 같게 할 수 있고, 실제로 하고 있다. LNG의 경우와 비교하면 온도는 보다 낮고, 분자가 작아서 wetting이 쉬우며, 인화되기도 쉽기 때문에, 보다 충분한 안전대비가 필요하다. 그렇지만 원칙적으로 LNG로서는 이 정도로 충분히 괜찮고, 액체수소에서는 더욱 엄중하게 하지 않으면 안 되는 기술상의 차이는 존재하지는 않는다. 이런 저온액체의 수송에서는 진공단열을 시행한 저장용기를 설치한 수송 이동체를 사용하기 때문에, 다음의 모든 점에서 주의할 기을이지 않으면 안 된다.

1. 수송 도중에 기화한 수소 등을 대기로 방출해서는 안된다.
2. 수송 이동체의 구조를 특히 튼튼하게 하여, 충돌 등의 사고 시에도 쉽게 부서지지 않도록 한다.
3. 정전기 발생이나 발화원이 될 만한 것은 철저히 피한다.

1번은 저온연료에 있어서는 특히 중요한 요소이다. 그 이유는 제일 먼저 기화한 기체는 착화하기 쉬운 연료이고, 이제 막 기화한 기체의 온도도 아주 낮은 온도이어서, 이것들에 닿는 공기가 액체가 되어 버리는 것 등을 예로 들 수 있다. 기화가스를 공기 중에 방출하는 것은 역으로 공기가 저장용기 중으로 침투하여 그 중의 수분이 얼어붙어, 기화기체의 출구를 막아서 사고로 이어질 가능성도 있기 때문이다. 이와 같은 이유로, 수송 중의 기화수소는 수기압의 압력용기에 넣어서 운반되는 시스템이 이용되고 있다. 프랑스의 엘리큐드사의 액체수소 탱크로리의 사양은 4만2천리터, 압력 4기압이다. 여전히 컨테이너는 배와 지상의 연결 수송을 가능하게 한 편리한 수단으로, 국제규격이 정해진 20형, 40형이 있다. 각각의 충전 액체 용량은 1만7천리터와 3만 7천 리터이다. 일본에서는 사키에서 미야켄이나 조지마의 우주센터까지 액체수소를 운송하는데, 2500리터의 소형 컨테이너를 이용하고 있다. 파이프라인에 의한 액체수소 수송은 전에도 다루었지만, 공장 부지 내 정도의 가까운 거리가 아니고서는 기화손실이 커서 불리하다. 트

레일이나 화물차에 의한 액체수소 수송의 경우에는 수송비의 70%가 기화손실로 인한 것이다. 이에 필적하는 혹은 그 이하의 기화손실로 제어할 수 있는 파이프라인을 통한 수송을 위해서는 진공단열 파이프라인이 필요한데, 고액의 투자를 요한다. 하지만, 20 K이상의 임계온도의 초전도체가 발명되고 실용화된다면, 송전선의 냉각에 액체수소가 이용되고, 액체수소의 비등점을 높이기 위해 압력을 높이게 되지만, 기화한 고압의 수소가스는 연료로서 전력네트워크를 따라서 보낼 수 있게 될 것이다.

3. 차세대 수소저장기술

앞에서 언급한바와 같이 현재 사용되고 있는 수소저장 방식은 높은 압력으로 인한 위험성과 높은 제조 단가, 그리고 낮은 저장밀도로 인해 다른 방식으로의 교체가 요구되고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 보다 효율적이고 안전하며 고용량의 수소저장밀도를 갖는 수소저장기술이어야 한다.

3-1. 수소저장합금

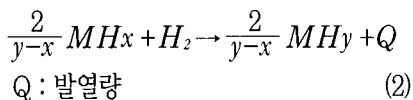
수소저장합금이란, 다량의 수소를 가역적으로 흡수(저장), 방출(사용)할 수 있는 능력을 보유한 합금을 말하며 여기에는 크게 금속계 수소화물을 매체로 하는 Metal Hydride와 알칼리계 수소화물을 매체로 하는 Chemical Hydride로 구분된다.

이러한 합금들의 현실적인 상용화를 위해서는 일반적으로 아래의 조건들을 만족

시켜야 한다. 그러나 현재로서는 이 모든 조건을 만족시키는 수소저장합금은 개발되지 못하였으며 계속적으로 연구가 진행되고 있다.

1. 가격이 저가 이어야 한다 (자원이 풍부하며, 합금이 쉽게 제작 가능한 것).
2. 압력-조성-온도 ($p - c - T$) 특성 중, 수소 함유율이 상온, 상압 (10기압 이하)에서 높아야 한다.
3. 압력-조성-온도 ($p - c - T$) 특성 중, 평탄영역이 크고, 대량의 수소를 흡수 저장할 수 있어야 함.
4. 활성화가 용이해야 한다.
5. 저장용기에 넣어서 수송할 때에는 가벼운 합금이어야 한다.
6. 합금의 열화나 미분(미세분말)화 정도가 적고, 안정해야 한다.
7. 생성열이 작아야 한다.

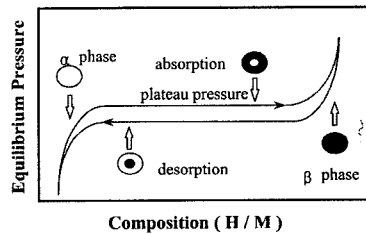
금속이 수소를 흡수, 방출하는 반응은 화학평형반응이며 온도, 압력, 조성의 영향을 받는다. 금속(M)은 적은 양의 수소를 흡수, 고용하여 수소 고용체 상(MH_x)를 먼저 생성하고 다시 수소와 반응하여 금속 수소화물 상(MH_y)를 생성하며 다음 식으로 표시된다.



이 반응은 발열 반응임으로 수소 압력을 높이거나 분위기 온도를 낮추며 수소를 쉽

게 흡장 할 수 있고, 또한 가역반응이라 수소 압력을 낮추거나 분위기 온도를 높이면 수소화물로부터 수소가 방출된다.

평형수소 압력과 조성 및 온도의 관계는 다음 그림 3과 같이 나타난다. 수소의 압력이 점점 증가함에 따라 용해도의 한계를 넘으면서 α상에서 β상 (hydride)으로 변태가 시작되고 두상이 공존하게 된다. 이 구역에서는 수소농도가 증가하더라도 수소의 압력이 변화하지 않고 일정하게 유지되는데 이를 평탄압 (plateau pressure)라고 한다.



$\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta \leftrightarrow \beta$
 α : solid solution β : hydride

Fig 3. 수소의 흡수방출현상

고용체인 α상이 모두 β상으로 변태가 완료되면 수소농도가 더욱 증가함에 따라 다시 수소화물의 고용체를 형성하면서 평형수소 압력은 급격히 증가한다. 수소의 방출과정은 흡수과정의 역으로 일어나며, 수소의 방출과정에서의 평형 수소압력은 흡수과정보다 낮게 나타난다. 이것을 이력 (hysteresis) 현상이라 하며 $p - c - T$ (pressure-composition isotherm) 곡선 상에서 나타나는 곡선의 내부 면적은 에너지 손실과 관계된다. 수소저장 능력은

금속표면의 수소분자가 분해하는 정도에 의존하며, 이는 표면구조, 형상 및 순도의 함수이다. 더 많은 수소를 저장하기 위해 높은 표면적을 갖는 미세 입자가 유리하다.

Metal Hydride계 수소저장합금은 주로 A_2B_6 구조의 결정질 금속간 화합물로서 수소화물의 생성열이 발열형인 것과 흡열형인 금속을 적절히 조합하여 가역적인 수소화 반응을 가능하게 한 것들이 주류를 이루고 있다. 이러한 결정질계의 금속간 화합물은 1960년대 최초 발견된 이래 연구 개발이 지속되어, $LaNi_5$, $MmNi_5$, 등으로 대표되는 AB_5 형, Zr계 Laves AB_2 형, $TiFe$, $TiNi$ 의 AB 형, Mg_2Ni 의 AB_2 형에 이르기 까지 다양한 종류의 합금계가 개발되

었다. 그러나 이러한 합금들은 수소의 저장 및 운반의 용도로 실용화하는 데에는 각기 장점과 단점을 동시에 가지고 있다. 표 1에 수소저장합금의 종류와 합금별 장단점을 나타내었다.

이러한 수소저장합금 중에서도 특히 Mg계 수소저장합금의 경우에는 Mg_2NiH_4 , MgH_2 의 수소화물을 형성하며 3.6 wt%, 7.6 wt%정도의 용량을 가진다. 현재까지 개발된 수소저장합금의 1~2wt% 저장 용량과 비교하여 매우 높은 수치를 보이고 있으나 퇴화현상이나 다른 여러 가지 문제점들로 인해서 현재 상용화하기 힘든 상태에 있다.

Table 1. 수소저장합금의 종류별 장단점

	장 점	단 점	합금성분	수소저장 용량 (wt%)	반응조건
AB_5 type	우수한 활성화 특성 우수한 cycle 특성	값비싼 원재료 작은 용량	$LaNi_5H_{6.0}$ ($MmNi_5$)	1.4	$50^\circ C$, 2 bar,
AB_2 type	높은 용량 넓은 조성범위	값비싼 원재료 초기 활성화 필요	$ZrV_2H_{6.5}$ $ZrMn_2H_{6.5}$	2.3 1.7	$50^\circ C$, 10^{-8} bar $210^\circ C$, 1 bar
AB type	값싸고 풍부한 재료	초기 활성화 필요 작은 방전용량	$TiFeH_{1.9}$	1.8	$50^\circ C$, 10 bar
A_2B type	단위 무게당 높은 수소저장량 값싸고 풍부한 재료	고온 수소 흡·방출	Mg_2NiH_4	3.6	$250^\circ C$, 1 bar

여기에서 퇴화현상이란 수소저장합금에 수소를 흡수시켰다가 방출시키는 사이클

을 반복하면 그림 2의 합금의 수소저장용량, 평탄압력, 평탄영역의 기울기 등 수소

저장특성이 변하는 것이다. 특히 수소저장 용량의 감소는 합금의 사용수명을 제한하는 바람직하지 않는 합금의 퇴화로 간주한다. 합금의 퇴화는 그 퇴화요인에 따라 내부적 퇴화와 외부적 퇴화로 구분된다. 내부적 퇴화는 수소저장합금이 매우안정한 수소화물과 천연금속으로 상 분해를 일으킴으로써 발생한다. 이러한 상분해 현상은 수소저장합금의 수소를 흡수할 때 방출되는 반응열에 의해 그리고 수소 흡수, 방출시 수반되는 격자변형에 의해 촉진된다.

외부적 퇴화는 수소저장합금과 수소가스 중에 존재하는 불순가스와의 반응에 의해 야기 된다. 수소가스 중에서는 O_2 , H_2O , CH_4 , CO_2 , CO 등 미량의 불순가스가 존재한다. 이들 불순 가스는 수소저장합금과의 친화력이 수소의 그것보다 더 강하기 때문에 합금표면에 MO_x , $M(OH)_x$, MCO (M =수소화물 형성 원소) 등의 화합물을 생성하는데 이들 화합물들은 수소저장능력이 없다. 따라서 수소 흡수 방출 사이클링이 반복되면 합금분말이 미세화 되고 표면적이 매우 커져 표면산화로 인한 수소저장 용량의 감소는 증가하게 된다. 일반적으로 수소저장합금이 수소를 흡수할 때 격자부피의 팽창률이 큰 합금일수록 파쇄가 잘 일어나 외부적 퇴화속도가 빠르다. 그래서 이러한 퇴화현상이나 다른 단점들을 보완하고 조금 더 나은 특성을 얻기 위한 노력이 집중되고 있다. 최근 나노 구조에 대한 이해와 나노 입자 제조 기술의 발달에 따라 수소저장합금 개발이 촉진 되고 있다.

나노 구조는 결정립의 크기가 10~20 nm 인 물질로서, 기존 결정물질에 비해 open 구조를 갖는 결정입계가 차지하는 비율이 10~50%로 증가한다. 그러므로 인해 수소 원자가 위치할 수 있는 사이트가 증가해서 수소저장밀도가 증가하고 확산속도의 향상으로 높은 반응속도와 낮은 활성화 에너지를 가진다. 즉 상온상압에서 수소화 반응 온도와 압력조절이 가능하게 된다.

복합상 수소저장합금이란 두가지이상의 다른 계의 금속수소화물이 서로 밀착되어 있는 composite 형태 말하는 것으로서, 일반적으로 우수한 수소저장 능력 및 부식 저항성을 지닌 주성분과 수소 흡수/방출 속도를 향상시키기 위한 표면활성제 역할을 하는 보조성분으로 구성되어 있는 것을 말한다. 그림 4은 이러한 복합상의 원리와 특징을 도식적으로 보여주고 있다. 복합상의 잠재적인 가능성에 대해 여러 경우에서 확인되고 있는 실정이며 계속적으로 연구가 진행 중에 있다. 그리고 비정질 합금의 경우에는 결정질과는 구조적으로 다른 특징을 가지고 있으며, 매우 독특한 물리, 화학적 성질을 나타낸다. 특히 수소저장 반응과 관계되어, 구조적으로 결함이 단 범위 규칙을 가지고 존재하여 결함밀도의 극대화가 가능하여서 수소저장밀도가 증가하고 미분화에 따른 퇴화를 억제, 높은 반응속도, 합금계의 선택과 조성의 조절을 통해서 수소저장량의 큰 감소 없이 반응온도를 낮추는 것이 가능하다

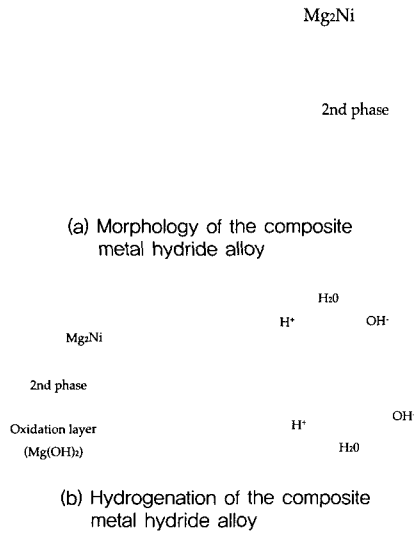


Fig 4. 복합상 수소화물의 기대 효과

1990년대 후반 이후 현재까지 복합상 수소저장합금 개발의 특징은 주로 비교적 높은 수소 저장 능력을 가진 금속간 화합물 Mg_2Ni 을 이용하여 제 2상을 첨가하여 성능을 개선하고자 한 것이다. 즉, 고 수소저장 용량의 Mg_2Ni 와 Ti_2Ni , Mg , $TiNi$ 등의 저용 수소 저장합금을 사용하여 고용량, 낮은 반응 온도의 장점을 모두 이용하고자 하였다. 하지만 아직까지 배터리 전극용 수소저장합금 개발에 국한되어 있어 수소 흡방출 온도 및 압력, kinetic과 복합상 구조, 수소저장 용량에 관한 연구는 전무한 실정이다. 표 2에 금속간 화합물 형태의 복합상에 대하여 정리하였다.

Table 2. 금속간 화합물 형태의 복합상에 대한 선행 연구

종 류	주 성분	보 조 성분	제 조 방법	특 성
$A_2B + A_2B$	Mg_2Ni	Ti_2Ni	기계적합금화 및 소결	수소흡방출 활성화, 상온 방전용량 향상 (165 mAh/g)
AB_2 type + Mg_2Ni	$Zr_{0.9}(Mn_{0.6}Ni_{1.15}V_{0.2}Cr_{0.1})$	Mg_2Ni	기계적합금화	방전특성 향상, 사이클 수명 향상
$MgH_2 + Mg_2Ni$	MgH_2	Mg_2Ni	기계적합금화	수소방출 온도 및 속도 향상
$(AB_2, AB_3) + (AB, LmM_5)$	$ZrCrNi, ZrCrFe, La$ -based hydride	$Mg_xNi_{1-x}(x=0.4, 0.6), LmM_5(Lm=La$ -rich mischmetal)	기계적합금화	$ZrCrNi+5\% -Mg_{0.4}Ni_{0.6}$ 에서 최대 382 mAh/g
$A_2B + V$	Mg_2Ni	V	기계적합금화	수소흡방출 속도 향상, 수소 저장 용량 1.94-2.3 wt%
$A_2B + AB$	Mg_2Ni	$TiNi$	기계적합금화 및 소결	방전용량 380 mAh/g, 수명연장
$A_2B + AB_2$	Mg_2Ni	$ZrV_{0.5}Ni_{1.5}$	기계적합금화 및 소결	방전용량 350 mAh/g, 수명연장

한편, MgH₂ 계 수소저장 합금은 이론 저장 용량이 7.6 wt% 이며 다른 수소저장 합금에 비해 가볍다는 장점을 가지고 있다. 따라서 최근 2000년대에 들어 기계적 합금화법을 이용한 MgH₂ 형태의 수소저장 합금 개발이 Mg₂Ni 복합상 수소 저장 합금과 더불어 주목받고 있다. 특히 MgH₂ 수소저장 합금은 수소저장 이론 밀도가 6.0 wt% 이상이기 때문에 차세대 수소저장 합금으로 각광받을 것으로 기대된다. 하지만 MgH₂ 는 열역학적으로 매우 안정한 물질이기 때문에 Mg을 완전히 MgH₂ 로 변환시키기 위해서는 수소 평탄압 1

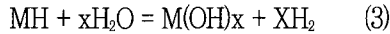
bar, 300 °C에서 50 시간 정도의 반응이 필요해 매우 느린 kinetic을 가지고 있다는 단점을 가지고 있다. 최근 이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로 Ti, V, Fe 등의 금속원소 첨가나 금속간화합물을 이용한 복합상 등이 연구되어, 수소 흡방출 성능 향상 가능성을 제시하고 있다. 그러나 금속원소나 화합물의 경우 모금속인 Mg 보다 무겁기 때문에 중량당 수소 저장량을 낮추는 단점이 있다. 표 3은 이러한 MgH₂ 계 수소저장 합금의 특성을 보여주고 있다.

Table 3. MgH₂ 계 수소저장 합금

종 류	주 성분	보 조 성분	제 조 방법	특 성
MgH ₂ Composite	MgH ₂	La(Ni _{0.7} Fe _{0.3}) ₅ , Pd ₃ Fe, (Fe _{0.8} Mn _{0.2})Ti	기계적합금화	수소 방출 kinetic 향상 및 온도 저하; La(Ni _{0.7} Fe _{0.3}) ₅ : 227 °C Pd ₃ F: 237-287 °C (Fe _{0.8} Mn _{0.2})Ti: 297 °C
		LaNi ₅ (x=10, 20, 30)	아크 용해법	10 bar, 300 에서 수소저장용량 4.25wt%
		35wt% FeTi _{1.2}	기계적 합금화	최대 2.7 wt% 수소 저장 용량
		5 at%V, 5 at%Nb	기계적 합금화	고율특성 개선 및 방전용량 향상 MgH ₂ -5at%V: 5.8 wt% MgH ₂ -5at%Nb: 5.25 wt% at 300 °C
		Ti, V, Mn, Fe, Ni	기계적 합금화	수소 방출 kinetic 향상 및 온도 저하; V & Ti: 250 °C
	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄	[MexOy(Sc ₂ O ₃ , TiO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , V ₂ O ₅ , CuO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Cr ₂ O ₃)]	기계적 합금화	산화물 촉매 역할 kintic 특성 향상

3-2. Chemical Hydride

Chemical Hydride는 알칼리계수소화물의 강한 이온결합성으로 말미암아 상온에서의 수소 흡수, 방출이 가역적이지 않으나 물과 반응시키면 다음과 같은 반응에 의해 많은 양의 수소를 방출한다.



여기서 M은 alkali metal 이고, MHx는 alkali metal hydrides은 $LiAlH_4$, $NaBH_4$, Na_3AlH_6 이다.

위 반응에 의해 방출되는 수소는 수소화물에서만 아니라 물에서도 나오기 때문에 중량당 수소저장 용량이 다른 수소저장합금에 비해서 높다. 이러한 수소저장합금 중에서도 특히 Alanate계 수소저장합금의 경우 Al과 수소와의 직접반응은 고압 하에서도 곤란하고, 제조된 AlH_3 는 불안정하여 제조에 매우 어려움이 많기 때문에 가격이 매우 비싸다는 문제점이 있다. 하지만 AlH_3 는 알칼리계 금속과 반응하여 $LiAlH_4$, $NaAlH_4$ 를 형성하며 이론적 수소저장용량이 10.5 wt%, 7.4 wt%로서 현재 까지 알려진 금속계합금중 가장 높은 수치를 보이고 있다. 그러나 $NaAlH_4$ 의 분해를 위한 평형 수소압은 210 °C에서 25 기압으로서 아직 실제사용에는 어려움이 따른다. 최근 이들 Alanate계 합금의 수소흡수, 방출을 보다 효과적으로 하기위해서 Fe, Ti등 전이금속을 도핑 시키는 연구가 시도되고 있다. 이와 같이 이들 Alanate

계 합금들은 수소함량이 크기 때문에 흥미로운 계이나 특성이 그다지 많이 알려지지 않기 때문에 연구가 시급히 요구되는 분야이다.

3-3. 탄소계 수소저장재료

탄소계 재료는 저온에서 수소를 저장하는 매체로서 1980년 C. Cartepis와 W. Peshka 등이 높은 비표면적을 갖는 "활성화"된 탄소의 저온수소화 특성에 주목한 이후로 연구개발이 본격화되었다. 그 후에 여러 가지 재료가 개발되었으나 여기에서는 요즘 탄소계 수소저장재료 중 가장 주목받고 있는 탄소나노튜브에 대해서 소개하기로 하겠다. 탄소 나노튜브는 직경이 1~100 nm인 튜브형상으로 그림 5에 나타낸 바와 같이 크게 세 가지 형태로 존재하며 체적대비 넓은 표면적을 갖고 있어 보다 많은 수소를 유기결합 형태로 저장할 수 있는 구조로 되어있다. 그래서 10wt% 이상의 수소흡장 능력과 저온(-195 °C~상온)에서도 사용이 가능하여 수소의 저장과 수송도 효율적이다. 그러나 방출능력이 1 wt%이하로 낮고 저온에서 활성화 탄소의 표면에 수소가 흡착되므로 저온유지 장치가 필요하다. 또한 10사이클 이상의 충방전시 방출용량이 감소하여 재연성이 떨어지는데 이것은 사이클이 진행될수록 탄소나노튜브의 파괴가 일어나서 점점 방출용량이 줄어들기 때문으로 추정하고 있다. 따라서 최근에는 방전특성을 향상시키기 위해서 알칼리금속(Li, Na, K)을 도핑하는 시도가 되고 있는데, 이렇게 하면 수소

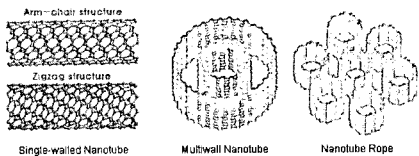


Fig 5. 탄소 나노 튜브

가 탄소나노튜브에 저장될 뿐만 아니라 도핑된 금속과도 결합하여 수소저장용량이 증가하고 금속과의 결합력이 강하여 수소 이온이 삽입/탈리될 때 급격하게 진행되는 반응을 지연시키기 때문이다.

3-4. 제올라이트

제올라이트는 분자체의 일종으로서 $Mn+x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_x-zH_2O$ 로 나타낼 수 있는 결정성 규산알루미늄이다. 이 물질의 구조는 그림 6에 보듯이 종류에 따라 주머니모양이나 관모양의 3차원 골격구조를 가짐으로 인해서 이들 미세결정체들은 전체부피의 약 50%가 빈 공간, 즉 동공으로 이루어져 있으며 관과 창문으로 이루어지는 골격구조의 산소이온에 배워된 양이온의 크기를 조절함으로써 입구의 크기를 조정하여 미세분자들의 물리적인 분리를 가능하게 한다. 이러한 원리로 수소를 저

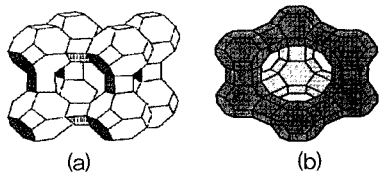


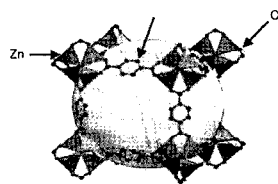
Fig 6. 제올라이트의 구조
(a) 관형 (b) 주머니형

장하는 제올라이트는 일정온도에서 압력에 따라 수소저장량도 증가하나 압력범위가 1000~2000기압 이상일 때 금속 수소화물과 비슷한 양의 수소저장량을 보임으로 경제성의 측면에서는 좀더 향상되어야 한다.

3-5. 유기 수소화물

(Organic hydrides)

수소를 다량 함유한 고분자 유기화합물의 가역적 수소화탈수소화의 반응을 통하여 수소를 저장하는 방법으로 메탄올, 암모니아, 싸이클로헥산, 메틸클로헥산, 레카린등의 화합물이 있다. 예를 들어 금속 촉매하에서 디카린($C_{10}H_{18}$)/나프타레인($C_{10}H_8$)의 수소화탈수소화 반응을 약 180~260 °C 온도에서 7 wt%의 수소흡장용량을 보여주고 있어 유망한 수소저장재료로써 연구가 진행되고 있다 (그림 7). 탄소와 수소만으로 이루어진 탄화수소형태의 액체수소는 순수액체수소보다 부피당 더 많은 수소를 저장할 수 있으나, CO, CO₂와 같은 반응물질을 제거해야하고, 휘발성이 크고, 발화점 및 인화점이 낮아 안정성 문제 등 추가적인 기술개발이 요구되



MOF-5 of composition $Zn_4O(BDC)_3$

Fig 7. 디카린($C_{10}H_{18}$)/네프타레인($C_{10}H_8$)의 수소화탈수소화 반응

고 있다.

이외에도 $Zn_4O(BDC)_3$ ($BDC = 1,4$ -benzenedicarboxylate) 조성의 금속-유기-구성체 (Metal-Organic-Framework)라고 하는 공공이 삼차원으로 연결된 입면체 구조가 78 K에서 4.5 wt%, 상온에서 200 bar의 압력에서 1.0 wt%수소를 흡장할 수 있는 것으로 알려짐으로 해서 높은 비표면적으로 수소의 물리적 흡착이 가능한 새로

운 molecular fuel tank 개념의 재료로 등장하고 있다.

최근에는 Li이나 Ca질화물(Li_3N , Ca_2NH)도 가역적 수소흡장 능력이 보고되고 있어 수소저장재료의 종류가 다양하게 증대 되고 있다. 지금까지 살펴본 수소 저장 기술들을 표 4에 비교하였다. 지속적인 연구로 중량당 수소저장 용량이 개선되어 가고 있는 추세이다.

Table 4. 다양한 수소저장기술의 특성

매 체	저장밀도(wt%)	Energy density (MJ/kg)	Power density (Wh/kg)	수소방출조건
H ₂ Steel cylinder	< 1.0	0.7	186	Flexible
H ₂ composite cylinder	10	70	1860	Flexible
LH ₂	100	24	-	-
MgH ₂ , solid	7.6	-	-	1 atm, 290 °C
Mg ₂ NiH ₄	3.6	2.5	670	1 atm, 250 °C
TiFeH _{1.9}	1.8	1.3	334	10 atm, 50 °C
LaNi ₅ H _{6.7}	1.4	1.0	260	29 atm, 50 °C
TiMnFeH _{1.9}	1.8	1.3	234	5 atm, 40 °C
CaNi ₅ H ₄	1.2	-	-	0.4 atm, 30 °C
CNT	0.1~1.0	-	-	100 atm, -150 °C
NaAlH ₄	5.6	-	-	25 atm, 211 °C
LiAlH ₄	10.8	-	-	-
Zeolite	0.9	-	-	600 atm, 500 °C
C ₁₀ H ₈ /C ₁₀ H ₆	7	-	-	10 atm, 260 °C

4. 결론

에너지 빈국인 우리나라는 에너지 수요의 절대량을 수입에 의존하고 있으며, 오

랜 화석연료의 사용으로 인한 환경파괴라는 난관에 직면해 있다. 이러한 현실을 재고해 볼 때, 미래의 청정 에너지원으로 많은 주목을 받고 있는 수소에너지 개발은

환경문제와 맞물려서 보다 행복하고 풍요로운 미래사회건설이라는 사회적인 열망을 충족시킬 것이다. 이러한 수소에너지 개발을 위하여서는 수소에너지저장기술 확보가 필수 불가결 하다. 앞서 소개한 수소저장재료의 개발 동향은 금속 혹은 비금속등과 같이 제한적 연구 영역에 국한되지 않고 재료과학의 모든 분야에서 상호보완

적이고 복합적인 다양한 재료개발로 확대되고 있는 중이다. 현재 우리나라는 선진국들에 비해 본격적인 연구의 시작은 다소 늦었지만, 국내 여러 연구자들이 총력을 기울인다면 머지않아 수소에너지 저장에 관한 원천기술을 확보할 수 있고, 선진국과 경쟁력 위치에 도달할 것으로 믿는다.