

# 마그네슘 기지 수소저장합금

임창동, 유봉선, 나영상, 배종수 | 한국기계연구원

## 1. 서론

현재 주된 에너지원으로 사용하고 있는 화석 연료의 경우 연소시 여러 가지 환경 유해 가스를 배출할 뿐만 아니라 21세기 중반 경에는 자원이 고갈되는 현상이 예측되고 있어 새로운 에너지 자원의 확보가 시급히 요구된다. 수소는 연소시 공해를 유발하지 않으며, 중량당 에너지 밀도가 높고, 지구의 70%를 차지하는 물을 분해하여 제조할 수 있어 자원이 무한하다. 또한 대체에너지를 이용하여 용이하게 제조할 수 있으며, 장기 저장이 가능하고 열 및 전기화학적 에너지로의 변환이 용이하여 에너지 변환 효율이 높을 뿐만 아니라 수소의 연소 생성물인 물을 바로 수소 생산의 원료로 사용할 수 있어 자원의 재활용이 가능하다. 이러한 장점으로 인하여 수소는 장기적으로 에너지 문제를 해결할 수 있는 에너지원으로 주목받고 있다. 수소를 대체 에너지원으로 사용하거나 기타 산업 분야에서 응용하기 위한 기술(이하 '수소 에너지 기술')은 크게 수소 제조기술, 저장 및 운송기술, 응용기술로 세분화할 수 있다. 수소는 상온·상압에서 기체로 존재하기 때문에 체적당 에너지 밀도가 매우 낮고 저장·운반이 불편하다는 문제점을 가지고 있기 때문에 사용하기 편리하고 경제적인 수소저장기술을 개발하기 위한 연구가 지속적으로 수행되어 왔다. 본 고에서는 마그네슘계 합금 및 복합재료를 이용하여 수소를 저장하는 기술의 개발 동향에 관해 살펴보고자 한다.

## 2. 수소저장기술의 종류 및 특징

수소저장기술은 압축기체 저장법, 액체수소 저장법, 수소저장소재를 이용하는 방법 등으로 분류할 수 있으며, 표 1에 각각의 수소 저장 방법의 장·단점을 기술하였다<sup>1)</sup>. 압축기체 저장법은 일반적으로 사용되는 방법이지만 저장밀도가 낮은 단점이 있으며, 액체수소 저장법은 압축기체 저장법에 비하여 저장밀도(70g/l)는 크지만 수소를 액화점인 -253°C 이하로 낮추어 저장시켜야 하므로 많은 에너지가 소모되며, 저장 과정에서 기화되지 않도록 단열성이 우수한 극저온 용기를 사용해야 하는 문제점이 있다. 이에 비하여 수소저장소재를 이용하는 방법은 저장밀도가 크며 저장 과정에서 에너지 손실이 상대적으로 작은 장점을 가지고 있다. 이러한 수소저장재료로는 수소저장합금과 탄소 소재 등이 있다.

수소저장합금을 이용하는 방법은 수소저장합금과 수소와의 가역반응을 이용하는 것으로, 온도를 낮추거나 수소압력을 높이면 수소저장합금에 수소가 흡수되고, 반대의 경우에는 수소를 방출하게 되는 반응을 이용하며 수소저장 밀도가 80~100 g/l 로 높고 안전한 것으로 알려져 있다. 또한 수소저장합금을 이용할 경우 연료개질 방식보다 순도가 높은 수소를 공급할 수 있는 장점이 있다. 그러나 수소저장합금을 제품에 적용하기 위해서는 수소저장용량 및 흡·방출 속도를 향상시켜야 한다. 탄소 소재를 이용하는 방법은 최근에 연구개발이 진행되고 있는 방법으로 표면적이 넓고 많은 양의 micro-pore를 포함하는 activated carbon과 carbon nanofiber, SWNT(single wall nanotube) 등에 수소를 흡착시켜 저장하는 방법으로 단위 무게당 수소저장밀도가 5~10wt.%로 현재까지 개발된 다른 수소저장매체보다 훨씬 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 탄소 소재의 경우 상온에서 수소저장용량이 매우 낮은 단점이 있다. 수소저장합금의 종류는 매우 다양하나 실용성이 있는 합금은 표 2에 나타낸 바와 같다<sup>1)</sup>.

AB<sub>2</sub>계 합금은 초기 수소 흡수를 위한 활성화가 용이하고, 수소 흡·방출 조건도 첨가 원소에 따라 다양하게 조절이 가능하며, 수소 가스 또는 전해질 내에서의 사이클 수명도 비교적 높고, La 대신 misch metal을, 그리고 Ni의 일부를 Mn이나 Al, Fe 등으로 대체함으로써 제조비용도 크게 낮출 수 있다. 그러나 이 합금계열은 중량당 수소저장 용량이 다른 합금들에 비해 낮은 편이어서 경량화가 요구되는 연료 전지나 기타 휴대용 수소저장 재료로 사용하는 데에는 한계가 있다.

표 1. 수소 저장 방법과 장·단점

수소 저장 방법		장·단점
압축기체 저장법		<ul style="list-style-type: none"> <li>· 고압(150기압) 가스용기(50리터, 55kg)</li> <li>· 체적당 및 중량당 저장 밀도가 낮다</li> </ul>
액체수소 저장법		<ul style="list-style-type: none"> <li>· -253°C, 상압</li> <li>· 10~14 kw/kg H<sub>2</sub>의 액화 에너지 소모</li> <li>· 증발을 최소화하기 위한 특수 단열용기 필요</li> <li>· 장기 보관시 수소 손실</li> <li>· 체적당 및 중량당 저장 밀도가 높다</li> </ul>
수소저장소재	수소저장합금	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 체적당 수소 저장 밀도가 높다</li> <li>· 중량당 수소 저장 밀도가 낮다</li> <li>· 안전성이 높다</li> <li>· 수소의 순도가 향상된다.</li> <li>· 수소저장합금의 가격이 높다</li> <li>· 저장 횟수가 제한적이다 - 합금의 퇴화</li> </ul>
	탄소 소재	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 저온에서 활성화 탄소의 표면에 수소 흡착</li> <li>· 저온 유지 장치 (77K) 필요</li> <li>· 체적당 및 중량당 저장밀도 낮다</li> </ul>

표 2. 수소저장합금의 종류 및 특성

Alloy System	Typical Alloys	H Storage Capacity (wt.%)	Specific Properties
AB <sub>2</sub>	LaNi <sub>5</sub> , MmNi <sub>5</sub>	1.2 ~ 1.6	low capacity
AB <sub>2</sub>	(Zr, Ti)(Mn, V) <sub>2</sub>	1.7 ~ 2.0	difficult activation
AB	TiFe, TiCo	1.1 ~ 2.0	difficult activation
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni, Mg <sub>2</sub> Cu	2.7 ~ 5.5	high temperature
A	Mg	7.6	too high temperature, slow reaction
BCC Solid Solution	Ti-V-Cr, Ti-V-Mn	1.6 ~ 2.0	slow reaction
Ionic Compound	LiAl	10.6 ~ 21.2	H <sub>2</sub> production by reacting with water

AB<sub>2</sub>계 합금은 AB<sub>2</sub>계 합금에 비해 중량당 수소저장 용량이 40~50% 정도 높아 많은 연구가 이루어져 왔으나 초기 활성화에 300~400°C의 높은 온도가 요구되고, 전극재료로 사용시에도 활성화가 어렵고 쉽게 비활성화되는 경향이 있다. 그러나 합금 원소를 다원화하고, 활성화 특성이 좋은 AB<sub>2</sub>계 합금 분말과 ball milling함으로써 활성화 특성을 개선하였다는 연구 결과가 발표되었다<sup>[2-3]</sup>.

AB계 합금은 중량당 수소저장 용량도 크고 합금 가격도 비교적 낮은 편이나 AB<sub>2</sub>계 합금과 유사하게 활성화가 어렵다는 단점이 있다. TiFe 합금의 Fe 일부를 Ni나 Al 등으로 치환하면 평탄압력(plateau pressure)이 낮아지고 활성화 특성은 개선되나 수소저장 용량이 현저하게 감소하는 경향이 있다. 아직까지 전극용으로는 적합하지 않고 수소자동차 등 수소 가스 저장 탱크용으로 합금 개발 연구가 진행되고 있다.

Mg<sub>2</sub>Ni와 Mg로 대표되는 A<sub>2</sub>B계 합금과 순금속계 합금(A)은 중량당 수소저장 용량이 매우 높고, 합금 가격도 저렴한 편이어서 많은 주목을 받고 있다. 그러나 이 합금들은 수소와 강한 이온 결합을 형성하여 수소화물의 안정성이 높고 수소 확산 속도도 느리기 때문에 상온에서는 수소 흡·방출이 어렵다. Mg는 300°C 이상, Mg<sub>2</sub>Ni는 250°C 이상의 온도에서 수소 흡·방출이 가능하다. 그럼에도 불구하고 높은 수소저장 용량 때문에 수소저장용 또는 2차 전지 전극용으로서의 개발 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 특히 Mg<sub>2</sub>Ni 합금 분말 또는 Mg 분말에 Ni 혹은 탄소 분말을 비화학량론적으로 초과 혼합하여 ball milling함으로써 수소 흡·방출 온도를 낮추고 반응 속도를 향상시킨 연구 결과가 보고되었다<sup>[4]</sup>.

최근 Ti, Cr(Mn), V를 주원소로 하는 BCC 고용체 합금에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>[5-7]</sup>. 이 합금은 최대 수소 고용량이 거의 3wt.%에 육박하는 것으로 알려져 있다. 그러나 흡수된 수소의 상당량(~1wt.%)이 상온에서 방출되지 않아 유효수소저장량은 2wt.% 이하이다. 또한 상온에서의 수소 흡·방출 속도도 AB<sub>2</sub>계나 AB계 합금에 비해 훨씬 느린 것으로 알려져 있다.

알칼리계 수소화물은 강한 이온 결합성으로 인하여 상온에서의 수소 흡·방출이 가역적이지 않으나 물과 반응시키면 많은 양의 수소를 방출한다. 이 때 수소는 수소화물뿐만 아니라 물에서도 방출되기 때문에 중량당 수소저장 용량이 다른 어떤 합금보다도 높다. 그러나 이러한 반응이 비가역적이기 때문에 알칼리 금속의 소모를 감수해야 하며, 따라서 이 수소화물은 특수한 용도에 한정되어 적용될 가능성이 높다. 최근에는 Ni 분말 등을 첨가하여 ball milling함으로써 수소화물의 평탄압력을 상승시켜 수소 흡·방출을 가역적으로 하기 위한 연구가 진행되고 있으나 수소 방출 온도가 200°C 이상으로 높고 수소저장

용량도 현저하게 줄어드는 문제가 있다.

### 3. 마그네슘 기지 수소저장합금의 연구 개발 동향

순수한 마그네슘은 최대 7.6wt.%의 수소를 저장할 수 있어 상용 금속 재료 중 가장 큰 중량당 수소저장용량을 보유하고 있으며, 매장량이 풍부하여 원료 수급이 안정적이고 다른 수소저장합금에 비하여 가격이 저렴하여 수소저장재료로서 적용 가능성이 가장 높은 금속이다. 그러나 수소화물 형성 온도가 높고 수소화물이 매우 안정적이어서 수소의 흡·방출 속도가 느린 문제점으로 인하여 현재까지 실용화가 이루어지지 않고 있다. 그림 1은 마그네슘 기지 수소저장합금의 수소 흡·방출 기구를 개략적으로 나타낸 것이다<sup>6)</sup>. 마그네슘 표면에 물리적으로 흡착된 수소 분자가 단원자 수소로 분해된 후 마그네슘 표면에 화학적으로 흡착된다. 이와 같이 표면에 흡착된 단원자 수소는 확산에 의해 마그네슘 내부로 침투하며, 침투한 단원자 수소는 주로 결정립계나 상경계, 전위 등 확산 속도가 빠른 내부 결함들을 따라 이동하며 마그네슘 원자와 결합하여 MgH<sub>2</sub>를 형성한다. 이와 같이 형성된 수소화물에 지속적으로 수소가 전달됨에 따라 수소화물이 성장하게 되며, 수소 방출은 이러한 일련의 과정들이 역으로 진행되어 일어난다. 수소 흡·방출 속도는 이러한 일련의 과정 중에서 가장 속도가 느린 과정에 의해 결정된다. 그러나 수소 흡·방출 기구에 대한 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고, 율속단계에 대한 논의가 여전히 진행되고 있다. 현재까지 제안된 여러 기구들은 크게 마그네슘 표면에서 수소 분자가 단원자 수소로 분해되는 과정이 율속단계라는 제안과 단원자 수소가 마그네슘 내로 확산하여 마그네슘 원자와 접촉하는 과정이 율속단계라는 제안, 수소 원자와 마그네슘 원자가 반응하여 MgH<sub>2</sub>의 핵을 생성하는 과정이 율속단계라는 제안으로 구분할 수 있으며, 마그네슘 기지 수소저장합금의 느린 흡·방출 속도를 개선하기 위한 연구도 이러한 기구들을 바탕으로 진행되고 있다.

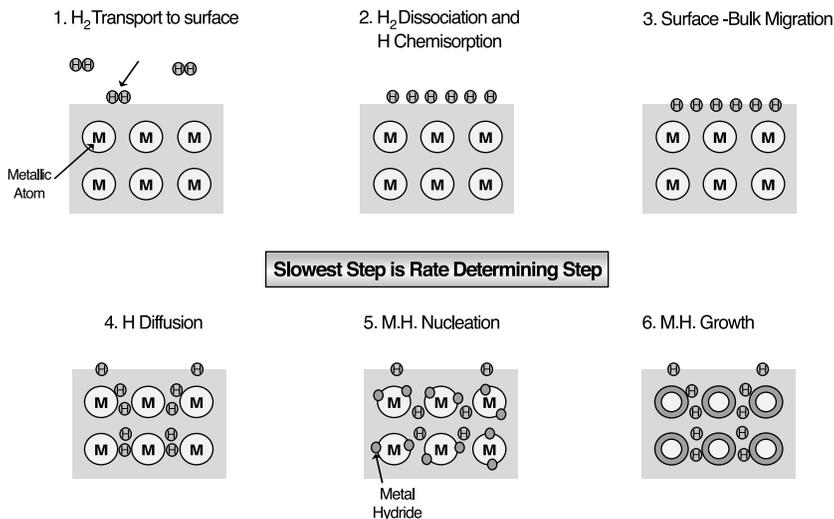


그림 1. 마그네슘기지 수소저장합금의 수소 흡·방출 기구

### 3.1 합금 설계 관련 연구 개발 동향

앞서 언급한 바와 같이 순수한 마그네슘은 매우 안정한 수소화물을 형성하여 수소 흡·방출 속도가 느린 단점이 있다. Reilly 등이<sup>[9]</sup> Mg-Ni 이원계 합금의 경우 수소저장용량은 36wt.%이지만 수소화물 형성 온도 및 흡·방출 속도를 획기적으로 개선할 수 있다는 연구 결과를 발표한 이후 합금 설계를 통해 수소화 반응 특성을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. 합금 설계를 통해 수소화 반응 특성을 개선하기 위한 연구는 크게 순수한 마그네슘에 Ni, Cu, Fe 등의 천이원소나<sup>[9-11]</sup> La, Y 등의 희토류 원소<sup>[12]</sup> 등의 합금 원소를 첨가하는 연구와 Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>3</sub>, TiFe 등의 금속간화합물을 첨가하는 연구<sup>[13-15]</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 첨가하는 연구<sup>[16-18]</sup>로 구분할 수 있다. 표 3은 현재까지 보고된 마그네슘 기지 수소저장합금 및 복합재료를 나타낸 것이다.

표 3. 마그네슘 기지 수소저장합금 및 복합재료

구 분	합 금 계
2원계	Mg-Ni, Mg-V, Mg-Ti, Mg-Nb, Mg-Li, Mg-Al Mg-Co, Mg-Fe, Mg-Mm, Mg-Cu, Mg-Mn
3원계	Mg-Ni-La, Mg-Ni-Ti, Mg-Ni-Ag, Mg-Ni-Y, Mg-Ni-Al, Mg-Ni-Cu, Mg-Ni-Mm, Mg-Ni-Zr, Mg-V-Ti, Mg-Ti-Fe
다원계	Mg-Ni-Y-Al, Mg-Ni-Cu-Mm, Mg-Ni-La-Co, Mg-Ni-T-Y Mg-Ni-Ti-Al, Mg-Ni-Ti-Zr, Mg-Ni-Ti-Mn, Mg-Ni-Zr-Cr Mg-Ni-V-Al, Mg-Ni-Cu-Si-Y, Mg-Ni-Cu-Si-Mm
금속간화합물 첨가	Mg-LaNi <sub>3</sub> , Mg-YNi <sub>3</sub> , Mg-TiFe
산화물 첨가	Mg-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Mg-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg-CeO <sub>2</sub> , Mg-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg-WO <sub>3</sub> , Mg-Ni-Y-Al-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg-Ni-Y-Al-Ag <sub>2</sub> O, Mg-Ni-Y-Al-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Mg-Ni-Y-Al-Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
기타	Mg-Ni + Pd coating, Mg-Ni-Y-Al + Ni-P Mg-Ni-Y-Al + Ni-Pd-P, Mg-Ni-Y-Al + Ni-B, Mg[AlH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>

순수한 마그네슘에 천이금속이나 희토류 금속을 첨가하면 수소저장용량은 감소하나 수소 흡·방출 온도가 감소하고 반응속도가 향상된다. 합금 원소 첨가에 의해 마그네슘의 수소화 반응 특성이 개선되는 기구에 대해서는 아직까지 명확하게 규명되어 있지 않지만, 첨가된 합금 원소가 합금 표면에서 수소 분자가 단원자 수소로 분해되는 과정을 촉진시키는 촉매 역할을 하거나 제 2상을 형성하여 마그네슘 기지와 상경계를 형성함으로써 합금 내부로 침투한 단원자 수소의 빠른 확산 경로를 제공하여 수소화 반응 특성을 개선하는 것으로 보고되고 있다.

그림 2는 반응온도 583K, 수소압력 8 bar 하에서 유지시간에 따른 순수한 마그네슘 및 Mg-Ni 이원계 합금의 수소 흡수량의 변화를 나타낸 것으로<sup>[19]</sup>, 순수한 마그네슘합금의 경우 6분 이상 유지하여도 1wt.% 미만의 수소를 흡수하는 반면에, 10wt.%의 Ni를 첨가한 경우에는 3분 내에 4wt.% 이상의 수소를 흡수한다. 그림 3은 수소화 반응 후의 Mg-Ni 이원계 합금의 미세조직 및 단원자 수소의 확산 경로를 나타낸 것이다<sup>[20]</sup>. 그림 3(a)에 나타낸 바와 같이 Mg-Ni 이원계 합금의 미세조직은 Mg<sub>2</sub>Ni와 MgNi<sub>2</sub> 상 주위를 공정상이 둘러싸고 있는 형상을 나타내고 있으며, 그림 3(b)에 나타낸 바와 같이 표면에서 분해되어

합금 내로 침투한 단위자 수소는 상경계나 결정립계를 따라 빠른 속도로 확산되어  $MgH_2$  또는  $Mg_2NiH_2$  등의 수소화물을 형성한다. 이와 같이 순수한 마그네슘에 천이금속 또는 희토류 원소를 첨가한 경우에는 합금 표면에서 수소 분자가 단위자 수소로 분해되는 과정이 촉진될 뿐만 아니라 합금 내부로 침투한 수소가 빠른 속도로 이동할 있는 확산 경로를 제공함으로써 수소화 반응 속도가 증가한다.

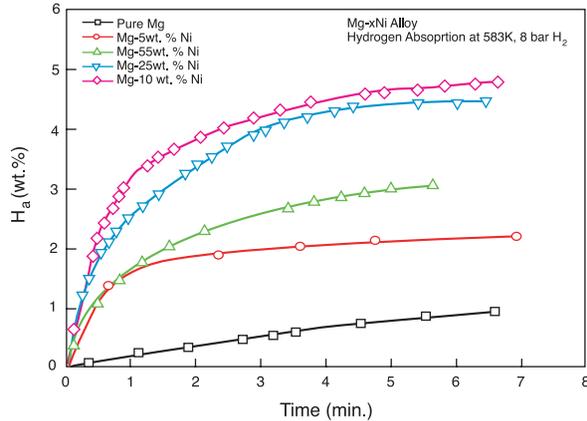


그림 2. 순수한 마그네슘 및 Mg-Ni 이원계 합금의 수소 흡수량의 변화

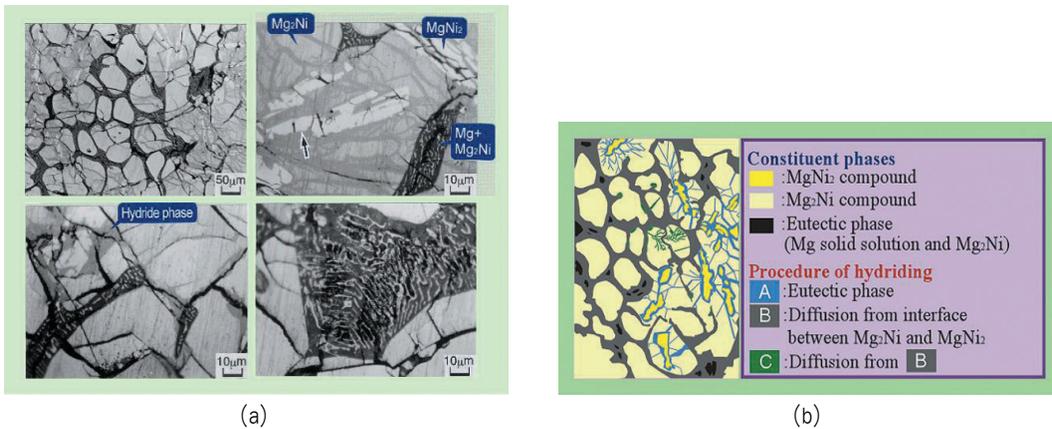


그림 3. (a) 수소화 반응 후 Mg-Ni 이원계 합금의 미세조직 및 (b) 수소 확산 경로

그림 4는 상온에서 Mg-Ni 합금 및 Mg-LaNi<sub>5</sub> 복합재료의 수소 흡수량의 변화를 시간의 함수로 나타낸 것으로<sup>[14]</sup> Mg-Ni 합금의 경우 10분 동안 약 0.6wt.%의 수소를 흡수하는데 반하여 Mg-50wt.%LaNi<sub>5</sub> 복합재료의 경우에는 2.0wt.% 이상의 수소를 흡수한다. Mg-LaNi<sub>5</sub> 복합재료의 경우 수소 흡·방출 사이클에 의해 금속간화합물인 LaNi<sub>5</sub>가 수소와 반응하여 LaHx의 안정한 수소화물을 형성하며 이때 분해된 Ni은 Mg와 반응하여 Mg<sub>2</sub>Ni 상을 형성한다. 따라서 수소를 방출한 후 복합재료 내에 존재하는 상은 Mg + LaHx + Mg<sub>2</sub>Ni 상이며 Mg와 Mg<sub>2</sub>Ni 상이 수소 흡·방출 사이클 중에 가역적인 수소화물을 형성하는데

반하여 LaHx는 매우 안정하여 이후의 사이클에서도 분해되지 않고 존재한다. 이러한 LaHx 상은 흡착된 수소 분자가 단원자 수소로 분해되는 과정을 촉진하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다<sup>[14]</sup>. 그림 5는 Mg-LaNi<sub>5</sub> 복합재료에서의 수소 흡수 반응을 개략적으로 나타낸 것으로<sup>[21]</sup>, LaHx 및 Mg<sub>2</sub>Ni 표면에 흡착된 수소 분자가 단원자 수소로 분해된 후 인접한 마그네슘 결정립 내로 확산하여 수소화물을 형성하는 것을 나타내고 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 순수한 마그네슘에 금속간화합물을 첨가하는 경우에 수소 흡·방출 속도가 증가하는 이유는 천이금속이나 희토류 원소를 첨가하는 경우와 유사하게 금속간화합물 표면에서 수소 분자가 단원자 수소로 분해되는 과정이 촉진되며, 마그네슘 기지와 금속간화합물 사이의 상경계가 수소가 빠르게 이동할 수 있는 경로를 제공하기 때문인 것으로 판단된다.

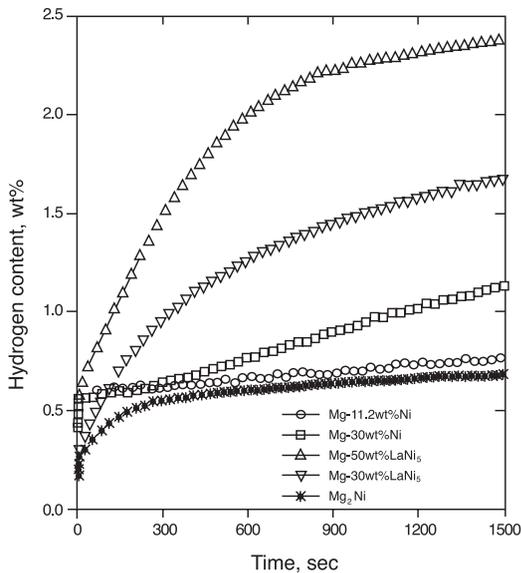


그림 4. Mg-Ni 합금 및 Mg-LaNi<sub>5</sub> 복합재료의 시간에 따른 수소 흡수량의 변화 (상온)

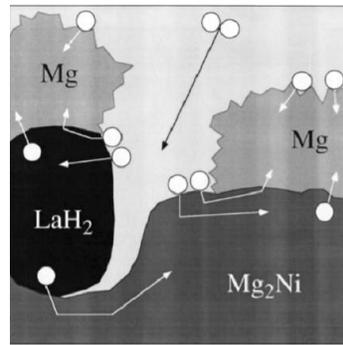


그림 5. Mg-LaNi<sub>5</sub> 복합재료의 수소 흡수 반응

그림 6은 순수한 마그네슘에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 첨가한 후 mechanical grinding한 Mg-Oxide 복합재료의 시간에 따른 수소 흡수량의 변화를 나타낸 것이다<sup>[18]</sup>. 그림 2에 나타낸 Mg-Ni 이원계 합금의 경우 583K에서 4wt.% 이상의 수소를 흡수하기 위해서는 4분 이상의 시간이 소요된 반면에 산화물을 첨가한 경우에는 573K에서 30초 만에 4wt.% 이상의 수소를 흡수한다. Mechanical grinding (MG) 공정을 이용하여 제조한 Mg-Oxide 복합재료의 수소화 반응 특성이 우수한 것은 산화물의 높은 기계적 강도로 인하여 MG시에 마그네슘 분말이 보다 미세한 분말

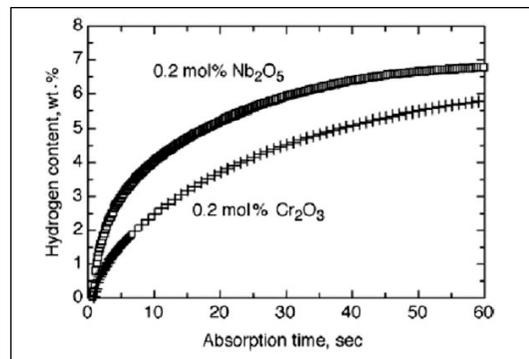


그림 6. Mg-Oxide 복합재료의 시간에 따른 수소 흡수량의 변화 (573K, 8.4 bar H<sub>2</sub>)

로 파쇄되고 분말 내의 결정립 또한 매우 미세해지기 때문이다. 한편 MG시에 산화물은 마그네슘 분말 표면에 미세한 입자 형태로 고르게 분산되며, 마그네슘 기지에 비하여 산화물에 흡착된 수소 분자가 보다 용이하게 단원자 수소로 분해됨으로써 수소 흡수 속도가 증가한다. 산화물 중에서도 최외각 전자수가 많은 천이금속이나 희토류 금속 산화물을 첨가한 경우 보다 우수한 수소화 반응 특성을 나타내는데, 이는 산화물 표면에 흡착된 수소 분자와의 전자 교환이 보다 용이하여 수소 분자가 단원자 수소로 분해 되는 과정이 촉진되기 때문이다<sup>[16]</sup>.

### 3.2 합금 제조공정 관련 연구 개발 동향

Mg계 수소저장합금에 대한 연구 개발 초기 단계에서는 주로 주조 공정을 이용하여 bulk 형태의 합금을 제조하였으나, 비표면적이 큰 분말 형태가 월등하게 우수한 수소화 반응 특성을 나타낸다는 연구 결과가 보고된 이후로 대부분의 수소저장재료는 mechanical grinding 공정을 이용하여 제조되고 있다. 1990년대 초에는 수소 분위기 하에서 ball milling을 행하여 미세한 분말 제조와 함께 in-situ 반응을 통하여 수소화물을 생성시키는 reactive mechanical grinding (RMG) 공정을 이용하여 Mg계

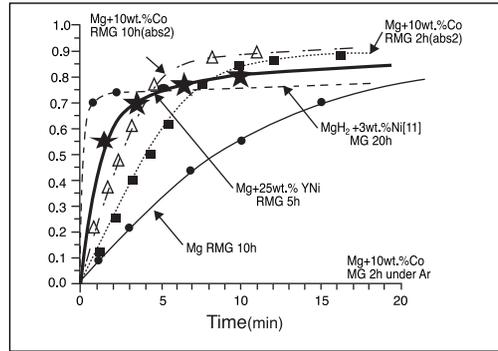


그림 7. 여러 가지 Mg계 수소저장재료의 수소화 반응 거동 (573K, 1.1MPa H<sub>2</sub>)

수소저장합금 분말을 제조하였으며<sup>[17]</sup>, 1990년대 중반부터는 연소합성법<sup>[22]</sup>, MA+Diffusion Synthesis 등의 공정을 이용한 분말 제조 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 rapid solidification process (RSP), gas atomization 등의 방법을 이용하여 나노결정 및 비정질상을 이용한 Mg계 수소저장합금을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다<sup>[23]</sup>.

그림 7은 MG 및 RMG 공정을 이용하여 제조한 여러 가지 Mg계 수소저장합금의 수소화 반응 거동을 측정된 결과를 나타낸 것으로<sup>[24]</sup>, 동일한 조성의 Mg+10wt.%Co 합금에 대하여 동일한 시간 동안 MG를 행한 경우보다 RMG 행한 경우 수소화 반응 속도가 현저하게 향상되었다. 이는 수소 분위기하에서의 MG시에 형성된 MgH<sub>2</sub>가 Mg에 비하여 취성이 강하므로 분말의 크기를 보다 미세하게 분쇄할 뿐만 아니라 분말 내부에 보다 많은 결함을 생성시켜 수소 원자의 확산이 빠르게 이루어지기 때문이다.

그림 8은 수소 분위기 하에서 연소 반응을 이용하여 Mg계 수소화물을 제조하는 장치의 개략도를 나타낸 것으로<sup>[22]</sup>, 일반적인 주조 공정을 이용하여 Mg-TM (TM: 천이금속) 또는 Mg-RE (RE: 희토류 원소) 합금을 제조할 경우 마그네슘과 첨가 원소간의 큰 용점 차이로 인하여 마그네슘이 증발하는 문제점을 보완한 공정이다. 아울러 MG시 ball 또는 vessel로부터 혼입되는 불순물의 영향을 배제할 수 있어 고순도의 수소화물 제조에 적합한 공정이다.

그림 9는 melt spinning 공정을 이용하여 급속응고한 Mg-15wt.%Ni 합금을 573K에서 열처리한 시험편의 미세조직 및 수소화 반응 거동을 나타낸 것으로<sup>[23]</sup>, ~100nm 정도의 미세한 α-Mg 및 Mg<sub>2</sub>Ni 상이 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있으며, 이로 인하여 수소화 반응 속도가 일반 주조재에 비하여 현저하

게 향상되었다. 수소저장합금의 대량 생산 측면에서 최근에 급속응고법을 이용하여 제조한 Mg계 비정질 합금의 수소화 거동에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

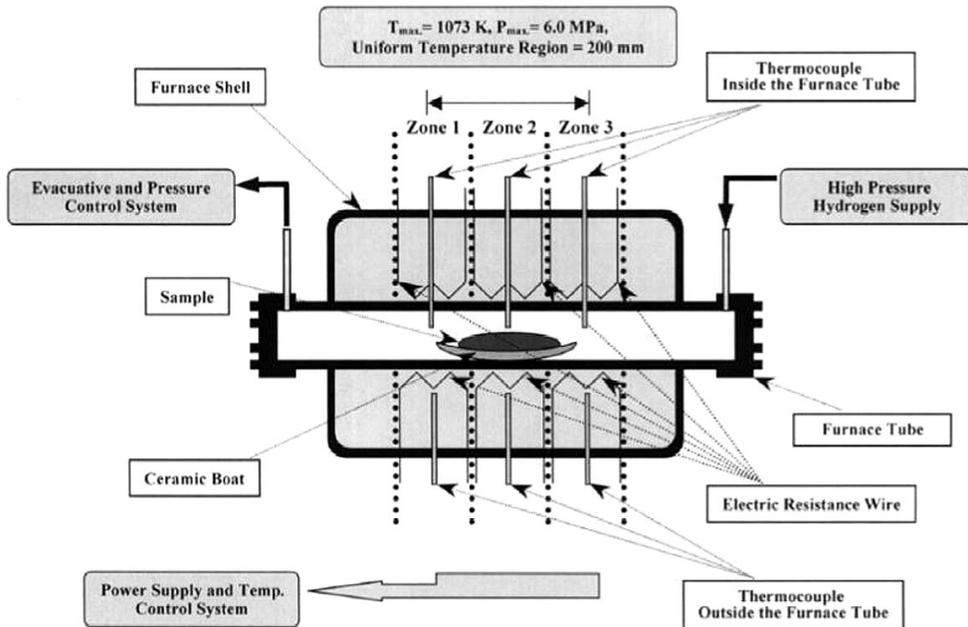


그림 8. 수소 분위기 하에서의 연소합성 반응을 위한 장치의 개략도

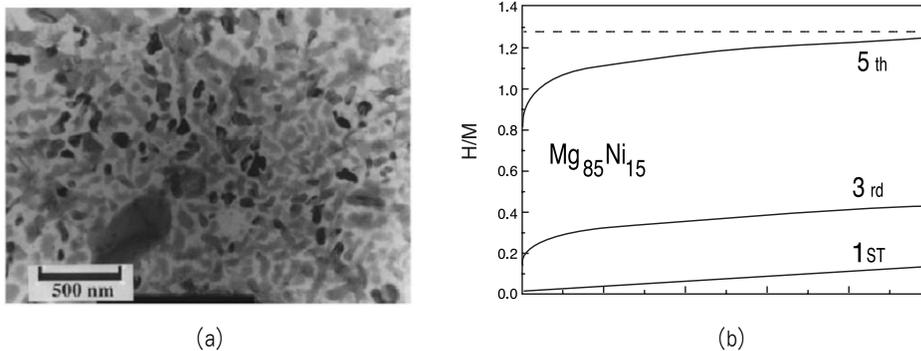


그림 9. 급속응고한 후 결정화 열처리를 행한 Mg-15wt.%Ni 합금의 (a) 미세조직 및 (b) 수소화 거동

#### 4. 마그네슘 기지 수소저장합금의 응용 연구 동향

Mg계 수소저장합금은 표 4에 나타난 바와 같이 수소저장합금의 수소저장성을 이용하는 방법, 수소저장합금이 수소를 흡수, 방출할 때 발생하는 열량을 이용하는 방법, 수소를 에너지원으로 이용하는 방법,

수소의 선택적 흡·방출 특성을 이용하는 방법 등을 통하여 여러 분야에 적용할 수 있다.

표 4. 수소저장합금의 적용 분야

Application	Examples of Application
Hydrogen Storage	· hydrogen storage tank for fuel cell, H <sub>2</sub> -car · storage of deuterium and tritium
Energy Transformation	· heat pump, heat storage equipment · chemical engine, H <sub>2</sub> compressor
Separation of Hydrogen	· separation of hydrogen, deuterium and tritium
Electrode Material	· Ni-MH battery
Catalytic Material	· hydrogenation reaction of organic compound
Sensor	· temperature sensor, temperature switch, hydrogen sensor

아직 실용화가 이루어지고 있지는 않지만 가장 주목을 받고 있는 적용 분야는 휴대용 소형 연료전지의 수소저장용기 분야이다. 수소저장합금이 휴대용 연료전지의 수소저장용기로서 실용성을 갖추기 위해서는 수소저장용량이 최소 3wt.%를 넘어야 하나 아직까지는 이러한 특성을 만족하는 수소저장합금의 개발은 보그 되지 않고 있다. 현재 휴대용 연료전지의 수소저장합금으로는 수소저장용량이 큰 Mg계 합금과 BCC 고용체 합금 및 이온화합물(알칼리금속화합물)이 가장 실용화 가능성이 높은 합금으로 인식되어 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 연소시 환경 유해성 가스를 대량 방출하는 화석연료를 주 에너지원으로 사용하고 있는 자동차의 경우, 현재 직면해 있는 화석연료의 고갈 및 환경오염 문제를 해결하기 위한 방안의 하나로 그림 10과 같이 수소 에너지를 이용하는 방법을 개발하기 위한 연구가 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다. 따라서 현재 세계 각국이 추진하고 있는 차세대 자동차에 적용 가능한 연료전지용 수소저장합금을 개발할 경우 경제적·사회적으로 매우 큰 파급 효과를 나타낼 것으로 예상된다.

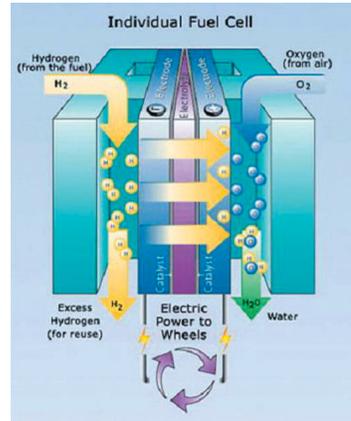


그림 10. 자동차용 연료전지의 개략도

휴대용 연료 전지 외에 Mg계 수소저장합금의 적용이 가능한 적용 분야로는 열저장 시스템, heat pump 및 thermal sensor 등이 있다. 열저장시스템은 수소저장합금의 열-화학에너지 변환 기능을 이용한 것으로 평형특성이 다른 2 종류의 수소저장합금, 즉 열저장매체로서의 수소저장합금과 수소저장매체로서의 수소저장합금으로 구성되어 있으며, 전자에서 후자로 수소가 이동하면 열이 저장되고, 반대로 후자에서 전자로 이동하면 열을 방출한다. 이 원리를 이용하면 산업 현장에서 방출되는 폐열을 금속수소화물에 공급하여 이 폐열이 금속수소화물의 분해열로 작용하여 열에너지를 수소라는 화학에너지로 저장할 수 있다.

금속수소화물 열펌프는 오존층을 파괴하는 기존의 프레온 가스를 대체할 수 있다는 점에서 많은 흥미

를 끌고 있으며, 열가동형과 전기가동형으로 구분할 수 있다. 열가동형은 평탄 압력이 다른 2 종류의 수소저장합금을 사용하며 온도에 의해 수소 흡·방출을 유도한다. 따라서 폐열을 이용할 수 있다는 장점이 있으나, 효율이 낮고 조작이 불편하다는 단점이 있다. 전기가동형은 같은 종류 또는 다른 종류의 수소저장합금을 사용하며 전기 모터로 수소가스를 압출 또는 pumping함으로써 수소 흡·방출을 유도한다. 열가동형보다 조작성은 간편하나 기존의 프레온가스 열펌프에 비해 효율이 떨어진다. 열가동형과 전기가동형 모두 분말 상태의 수소저장합금을 이용하기 때문에 열전달을 빠르게 하기 위한 반응관(reactor) 설계가 매우 중요하다. 금속수소화물 열펌프는 냉방과 난방에 모두 적용할 수 있어, 대형 냉동 시스템이나 가정용·공업용 냉·난방 시스템에 적용이 예상된다.

그림 11은 Mg계 수소저장재료의 적용 분야를 나타낸 것이다.

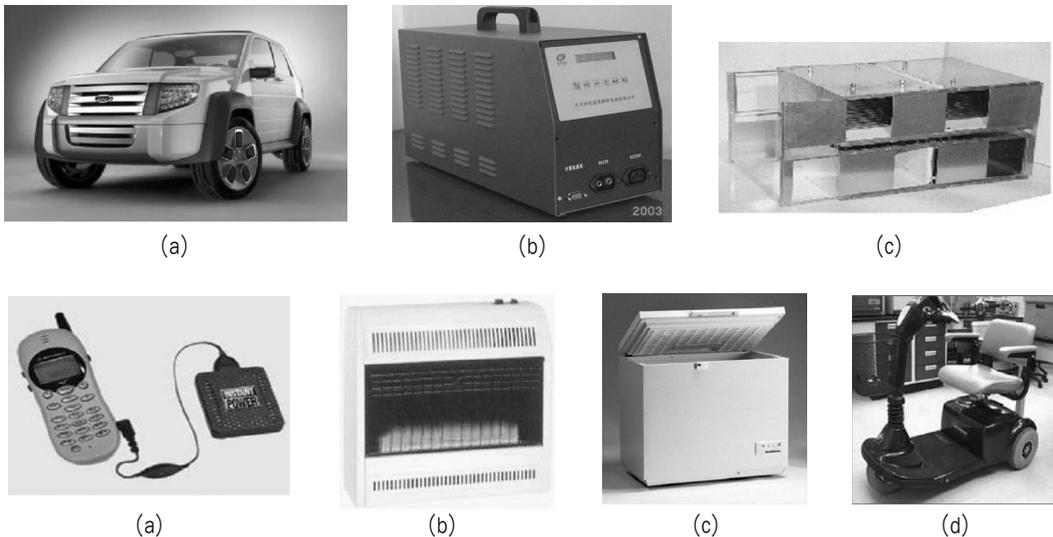


그림 11. Mg계 수소저장재료의 적용 분야; (a) H<sub>2</sub>-car (b) fuel cell (c) air conditioner system for vehicle (d) back-up kit for cellular phone (e) H<sub>2</sub>-heater (f) H<sub>2</sub>-refrigerator (g) H<sub>2</sub>-personal electric vehicle

## 5. 결 론

수소는 현재 사용되고 있는 화석 연료를 대체할 미래의 주요한 에너지원으로 세계 각국이 수소를 에너지원으로 활용하기 위해 막대한 연구비를 투자하고 있다. 에너지원의 대부분을 수입에 의존하고 있는 국내 실정을 고려하면 독자적인 수소에너지 이용기술의 개발이 필수적으로 요구되며, 특히 여러 가지 방법에 의해 생산된 수소를 안전하게 저장, 이송할 수 있는 수단의 개발이 절실하게 요구된다. Mg계 수소저장재료는 중량당 수소저장용량이 가장 커서 미래의 수소저장재료로서 적용 가능성이 매우 크지만 실용화를 위해서는 높은 수소 흡·방출 온도 및 느린 반응속도 등의 문제점을 해결하여야 한다. Mg계

수소저장재료의 수소화 반응 특성을 개선하기 위하여 합금 설계 및 공정 개선 등의 다양한 방법들이 연구 개발되고 있으나, 실용화가 가능한 연구 결과는 보고되고 있지 않다. 그러나 그동안의 지속적인 연구 개발을 통하여 실용화에 근접한 Mg계 수소저장재료의 개발이 보고되고 있으며, 수소저장재료로서 Mg계 합금 및 복합재료의 여러 가지 장점으로 인하여 Mg계 수소저장재료 개발 및 실용화를 위한 연구가 지속될 것으로 예상되므로 향후의 기술개발 동향을 주시할 필요가 있다.

## 감사의 글

본고는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 작성되었습니다.

## 참 고 문 헌

- [1] 박충년, "수소 저장 합금", 재료마당, 15권, 34 (2002).
- [2] D.-M. Kim, K.-J. Jang and J.-Y. Lee, "A Review on the Development of AB<sub>2</sub>-type Zr-based Laves Phase Hydrogen Storage Alloys for Ni-MH Rechargeable Batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology," J. Alloys and Compound, Vol. 293-295, 583 (1999).
- [3] S.-M. Lee, J.-S. Yu, P.-S. Lee and J.-Y. Lee, "Characteristics of Surface-modified Metal Hydride Electrode with Flake Ni by the Ball-milling Process," J. Alloys and Compound, Vol. 330-332, 835 (2002).
- [4] H. Imamura, S. Tabata, N. Shigetomi, Y. Takesue and Y. Sakata, "Composites for Hydrogen Storage by Mechanical Grinding of Graphite Carbon and Magnesium," J. Alloys and Compound, Vol. 330-332, 579 (2002).
- [5] S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park and E. Akiba, "The Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Cr-V Alloys," J. Alloys and Compound, Vol. 288, 294 (1999).
- [6] S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park and E. Akiba, "Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Zr-Cr-V Alloys," J. Alloys and Compound, Vol. 289, 244 (1999).
- [7] T. Tamura, Y. Tominaga, K. Matsumoto, T. Fuda, T. Kuriwa, A. Kamegawa and H. Takamura, "Protium Absorption Properties of Ti-V-Cr-Mn Alloys with a b.c.c. Structure," J. Alloys and Compound, Vol. 330-332, 522 (2002).
- [8] J.F. Fernandez and C.R. Sanchez, "Rate Determining Step in the Absorption and Desorption of Hydrogen by Magnesium," J. Alloys and Compound, Vol. 340, 189 (2002).
- [9] J.J. Reilly and R.H. Wiswall, "The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>," Inorganic Chem., Vol. 7, 2254 (1968).
- [10] A. Karty, J.G.-Genossar, P.S. Rudman, "Hydriding and Dehydriding Kinetics of Mg in Mg/ MgCu

- Eutectic Alloy: Pressure Sweep Method," J. Appl. Phys., Vol. 50, 7200 (1979).
- [11] J.-L. Bobet, E. Akiba, Y. Nakamura and B. Darriet, "Study of Mg-M (M=Co, Ni and Fe) Mixture Elaborated by Reactive Mechanical Alloying: Hydrogen Sorption Properties," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 25, 987 (2000).
- [12] N.E. Tran, M.A. Imam and C.R. Feng, "Evaluation of Hydrogen Storage Characteristics of Magnesium-Misch Metal Alloys," J. Alloys and Compound, Vol. 359, 225 (2003).
- [13] L. Guoxian, W. Erde and F. Shoushi, "Hydrogen Absorption and Desorption Characteristics of Mechanically Milled Mg-35wt.%FeTi<sub>2</sub> Powders," J. Alloys and Compound, Vol. 223, 111 (1995).
- [14] G. Lian, S. Boly, J. Huot, A. Van Neste and R. Schulz, "Hydrogen Absorption Properties of a Mechanically Milled Mg-50wt.% LaNi<sub>5</sub> Composites," J. Alloys and Compound, Vol. 268, 302 (1998).
- [15] M. Khrussanova, J.-L. Bobet, M. Terzieva, B. Chevalier, D. Radev, P. Peshev and B. Darriet, "Hydrogen Storage Characteristics of Magnesium Mechanically Alloyed with YNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x=0, 1, 3) Intermetallics," J. Alloys and Compound, Vol. 307, 283 (2000).
- [16] W. Oelerich, T. Klassen and R. Bormann, "Metal Oxides as Catalysts for Improved Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Mg-based Materials," J. Alloys and Compound, Vol. 315, 237 (2001).
- [17] M.Y. Song, J.-L. Bobet and B. Darriet, "Improvement in Hydrogen Sorption Properties of Mg by Reactive Mechanical Grinding with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>," J. Alloys and Compound, Vol. 340, 256 (2002).
- [18] G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann, "Fast Hydrogen Sorption Kinetics of Nano-crystalline Mg using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Catalyst," Scripta mater., Vol. 49, 213 (2003).
- [19] M.Y. Song, "Effects of Mechanical Alloying on the Hydrogen Storage Characteristics of Mg -xwt.%Ni (x=0, 5, 10, 25 and 55) Mixtures," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, 221 (1995).
- [20] H. Okumura, unpublished work.
- [21] K.J. Gross, D. Chartouni, E. Leroy, A. Zuttel and L. Schlapbach, "Mechanically Milled Mg Composites for Hydrogen Storage : the Relationship between Morphology and Kinetics," J. Alloys and Compound, Vol. 268, 302 (1998).
- [22] L. Li, T. Akiyama and J.-I. Yagi, "Hydrogen Storage Alloy Mg<sub>2</sub>NiH<sub>2</sub> Hydride by Hydriding Combustion Synthesis from Powder of Mixture Metal," J. Alloys and Compound, Vol. 308, 98 (2000).
- [23] K. Tanaka, Y. Kanda, M. Furuhashi, K. Saito, K. Kuroda and H. Saka, "Improvement of Hydrogen Storage Properties of Melt-spun Mg-Ni-RE Alloys by Nanocrystallization," J. Alloys and Compound, Vol. 293-295, 521 (1999).
- [24] J.-L. Bobet, B. Chevalier and B. Darriet, "Effect of Reactive Mechanical Grinding on Chemical and Hydrogen Sorption Properties of the Mg+10wt.% Co Mixture," J. Alloys and Compound, Vol. 330-332, 738 (2002).



임 창 동

- 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원
- 관심분야 : 경량재료, 에너지재료
- e-mail : cdyim03@kmail.kimm.re.kr



유 봉 선

- 한국기계연구원 재료연구부 책임연구원
- 관심분야 : 연속주조, 성형기공
- e-mail : bsyou@kmail.kimm.re.kr



나 영 상

- 한국기계연구원 표면연구부 선임연구원
- 관심분야 : 에너지재료, 미세성형기술
- e-mail : nys1664@kmail.kimm.re.kr



배 종 수

- 한국기계연구원 재료연구부 책임연구원
- 관심분야 : 에너지재료, 나노분말합성
- E-mail : jsbae@kmail.kimm.re.kr