리튬계 수소저장재료의 연구개발 동향

심재동 · 심재혁^{†*} · 하헌필*

한국과학기술정보연구원, *한국과학기술연구원

Trend in Research and Development of Lithium Complex Hydrides for Hydrogen Storage

Jae-Dong Shim, Jae-Hyeok Shim^{†*} and Heon-Phil Ha*

Korea Institute of Science and Technology Information

*Korea Institute of Science and Technology

(2012년 2월 7일 접수 : 2012년 2월 20일 최종수정 : 2012년 2월 21일 채택)

Abstract Hydrogen is in the spotlight as an alternative next generation energy source for the replacement of fossil fuels because it has high specific energy density and emits almost no pollution, with zero CO₂ emission. In order to use hydrogen safely, reliable storage and transportation methods are required. Recently, solid hydrogen storage systems using metal hydrides have been under extensive development for application to fuel cell vehicles and fuel cells of MCFC and SOFC. For the practical use of hydrogen on a commercial basis, hydrogen storage materials should satisfy several requirements such as 1) hydrogen storage capacity of more than 6.5wt.% H₂, moderate hydrogen release temperature below 100°C, 3) cyclic reversibility of hydrogen absorption/desorption, 4) non toxicity and low price. Among the candidate materials, Li based metal hydrides are known to be promising materials with high practical potential in view of the above requirements. This paper reviews the characteristics and recent R&D trends of Li based complex hydrides, Li-alanates, Li-borohydrides, and Li-amides/imides.

Key words hydrogen storage material, lithium complex hydride, lithium alanate, lithium borohydride, lithium amide/imide.

1. 서 론

석탄, 천연가스, 석유 등 현재 사용되고 있는 화석연료는 자원고갈 문제와 함께 기후변화, 공해물질 배출의 문제를 안고 있어 화석연료에 대체하는 녹색에너지기술의 하나로서 수소에너지의 이용이 주목되고 있다. 수소는 지구상에 풍부하게 존재할 뿐만 아니라 단위 체적당 에너지 밀도가 높고 연소에 의한 공해물질의 발생이 없으므로 차세대 청정에너지원으로 최근 수소의 효율적 이용에 관한 연구개발이 세계적으로 전개되고 있다. 수소에너지의 이용에는 폭발 위험이 있는 수소를 안전하게 저장하고 수송할 수 있는 수단이 필요하며 여기에는 고압용기에 의한 고압가스 저장법, 단열용기에 의한 액화수소 저장법, 수소저장재료(metal hydride)를 이용하는 방법 등이 있다. 고압가스법과 액화수소법은 실용기술로서 확립되어 있으나 고압화 또는 극저온화(20K)가 필요하므로 효율적인 이용이 곤란하고 특히 안정성을 보장하기 어려

운 문제가 있으므로 수소에너지의 대량보급을 위한 방법으로는 부적합하다. 수소저장재료는 수소의 흡수↔방출 반복 사이클에 따른 재료성능의 열화, 낮은 수소저장용량, 높은 작동온도 등 개선해야 할 문제 등이 있으나 고압용기가 불필요하며, 고순도 수소를 이용할 수 있는 장점이 있다. 따라서 미국, 유럽, 일본에서는 차세대 연료전지 자동차(FCV)나 연료전지 시스템(MCFC, SOFC)에 적용하기 위한 수소저장재료의 개발과 이용법에 관한 연구개발이 국책적으로 추진되고 있다.

수소저장재료란 $M(\text{합금, 금속화합물}) + H_2 \rightleftharpoons MH_2(\text{금속 수소화물}) + Q$ 와 같은 수소의 흡수반응과 방출반응을 가역적으로 수행하는 재료를 말한다. 즉 수소를 흡수하여 금속수소화물(metal hydride)의 형태로 저장하고 수소화물이 분해하여 수소를 방출하며 수소화물의 형성시에는 반응열(Q)이 방출되고 분해 시에는 반응열을 흡수하므로 가열과 감압에 의해 수소를 방출한다. 수소저장재료로서의 조건으로는 수소의 흡수량이 많고, 흡수/방출 반응속도가 빠르며 가역반응에 따른 열역학적 안정성이 우수해야 한다. 지금까지 알려져 있는 수소저장재료는 합금계와 착수소화물계로 대별된다. 합금계에는 희토류계(LaNi₅, MmNi₅

[†]Corresponding author

E-Mail : jdshim@kist.re.kr (J. -H. Shim)

등), Laves계(ZrV_2 , $ZrMn_2$ 등), 티타늄계($TiNi$, $TiFe$ 등), 마그네슘계(Mg_2Ni , $MgNi_2$ 등) 등이 개발되어 있으나 수소저장량, 수소방출속도, 작동온도 등의 한계로 인하여 희토류계 수소저장합금이 Ni-MH (Metal Hydride) 2차전지의 음극재료로 이용되는 정도로서 실용화는 크게 진전되지 못하고 있다. 최근 수소저장합금이 갖는 한계를 극복할 수 있는 재료로서 Li, Na, B, Al 등 I, II, III족 경금속 착음이온($[AlH_4]^-$, $[BH_4]^-$, $[NH_2]^-$ 등)염인 alanate, borohydride, amide/imide와 같은 착수소화물(complex hydride)의 이용 가능성이 주목되고 있다. 이들 착수소화물은 수소원자가 착음이온 중의 금속원자와 공유결합을 하고 있으며 금속원자 한 개당 결합하고 있는 수소원자수가 많아 구조적으로 수소저장능력이 합금의 경우보다 크며 가벼운 것이 특징이다.

미국의 DOE에서는 자동차용 수소저장재료의 조건으로서 i) 수소 저장용량 6.5 wt% 이상, ii) 수소방출 온도 60~120°C, iii) 저가격, iv) 무독성 등을 제시하고 있으며 전술한 착수소화물 중에는 이와 같은 조건을 만족하는 여러 가지 후보재료가 출현하고 있다. 본고에서는 가장 가능성이 큰 것으로 전망되는 Li계 착수소화물 수소저장재료로서 리튬알루미늄수소화물(Li-alanate, $LiAlH_4$), 리튬붕소수소화물(Li-borohydride, $LiBH_4$), 리튬 질소수소화물(Li-amide, $LiNH_2$)의 수소 흡수/방출 특성에 관한 최근의 연구 성과를 소개한다.

2. 리튬 알루미늄수소화물($LiAlH_4$)

$LiAlH_4$ 는 수소저장 특성을 갖는 대표적인 알라네이트(alanate) 화합물로서 이론적인 수소용량은 10.54%(특기값 없는 한 wt%를 의미 함)이나 실질적인 수소저장 용량은 7.9%로 보고 되고 있다. 결정구조는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Al원자가 4면체 구조의 $[AlH_4]^-$ 이온을 형성하고 있는 4개의 수소원자에 둘러싸여 있으며 Li원자는 $[AlH_4]^-$ 4면체 중의 하나의 중수소(D: deuterium)와 결합하고 있다.¹⁾

$LiAlH_4$ 의 분해반응은 (1), (2), (3)식과 같이 $LiAlH_4 \rightarrow Li_3AlH_6 \rightarrow LiH \rightarrow LiAl$ 의 3단계 반응을 통하여 일어난다.^{2,3)}

(1)식의 1단계 수소방출반응은 160~180°C에서 일어나며 $\Delta H = -9 \text{ kJ/mol.H}_2$ 의 발열반응으로 2.4%의 수소를 방출한다. 그러나 역반응인 $Li_3AlH_6 \rightarrow LiAlH_4$ 의 수소흡수반응은 흡열반응으로 엔트로피가 $\Delta S < 0$ 이므로 매우 높

Fig. 1. The crystal structure of $LiAlD_4$: AlD_4 tetrahedra are linked via Li atoms(●).¹⁾

은 수소 압력을 가하지 않는다면 일어나지 않는다. (2)식의 2단계 반응은 $\Delta H = 36 \text{ kJ/mol.H}_2$ 의 흡열반응으로 5.5%의 수소를 방출하며 열역학적으로는 역반응이 가능할 것으로 판단된다. (3)식의 3단계 반응은 400°C근방의 고온에서 일어나므로 실용적이지 못하다. 이와 같은 열역학적 제한 때문에 $LiAlH_4$ 는 수소저장재료로 주목받지 못하였으나 Bogdanovic and Schwickardi⁴⁾에 의해 Na-alanate의 수소 흡수/방출 반응에 대한 $TiCl_3$ 의 촉매효과가 발표된 것을 계기로 하여 $LiAlH_4$ 에 대해서도 촉매첨가의 유효성에 관한 연구결과가 많이 보고 되고 있다. Balema들⁵⁾은 $LiAlH_4$ 에 $TiCl_3$ 를 3 mol% 첨가한 시료를 불밀에서 처리하면 5분 만에 (4)식의 기계화학적 반응(mechanochemical reaction)에 의하여 Li_3AlH_6 와 Al 및 H_2 로 쉽게 분해하는 것을 확인하고, 이는 밀링과정에서 (5)식의 반응으로 생성된 극미세 Al_3Ti 나노결정상이 분해반응의 촉매역할을 하기 때문이라고 보고하고 있다. Fig. 2은 순수한 $LiAlH_4$ 시료와 Al_3Ti 를 도핑하여 7.5시간 밀링한 시료의 열분석(DTA) 결과로서 Al_3Ti 도핑시료는 120~150°C(max. 132°C)에서 $LiAlH_4$ 의 분해반응에 수반하는 발열효과가 나타나며 순수한 $LiAlH_4$ 의 발열효과가 나타나는 온도(178~220°C, max. 188°C)보다 약 50°C 낮아지고 있다. Resan들⁶⁾의 연구에서는 $TiCl_3$ 와 $TiCl_4$ 를 첨가하면 1단계 반응이 생략되고 2단계 수소방출 온도가 낮아짐을 보고하고 있다. 최근에는 Nb_2O_5 나노입자의 촉매효과도 보고 되고 있다. Rafi들⁷⁾은 Nb_2O_5 와 Cr_2O_3 나노입자는 마이크로 입자보다 촉매효과가 현저하여 $LiAlH_4$ 의 탈수소화 반응의 활성화 에너지와 엔탈피를 감소시키며, 특히 Nb_2O_5 나노입자의 경우에는 Fig. 3에서와 같이 1~2 mol% 첨가에 의하여 193°C에서 약 6.9 wt%의

Fig. 2. DTA Traces of LiAlH_4 ball-milled in the presence of 3 mol% Al_3Ti for 7.5h(a), the starting LiAlH_4 (b) and Li_3AlH_6 prepared mechanochemically(c).⁵⁾

수소방출이 가능함을 보고하고 있다.

한편 전술한 바와 같이 $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiAlH}_4$ 의 수소흡수 반응(rehydrogenation)은 흡열반응으로 자발적으로는 일어나지 않으며 Jang들⁸⁾의 열역학 계산에 의하면 10^4 bar 이상의 고압에서 일어난다. 따라서 Shim들⁹⁻¹¹⁾은 이론적인 수소저장용량은 LiAlH_4 보다 적은 5.6%이지만 Li_3AlH_6 에 주목하여 이의 분해반응에 미치는 TiCl_3 와 TiAl_3 의 촉매 효과를 보고하고 있다. 즉 Li_3AlH_6 의 분해개시온도는 Fig. 4(a)에서와 같이 촉매 무첨가의 190°C 에서 $160^{\circ}\text{C}(\text{TiAl}_3)$ 및 $130^{\circ}\text{C}(\text{TiCl}_3)$ 로 낮아지고, 수소방출량은 촉매 무첨가의 4.8%에서 촉매의 첨가에서는 4.5%(TiAl_3)와 4.0%(TiCl_3)로 다소 저하하나 분해속도는 Fig. 4(b)에서와 같이 촉매의 첨가에 의하여 크게 개선되고 있음을 보고하고 있다.

LiAlH_4 는 1947년에 LiH 를 AlCl_3 의 에테르 용액과 반응시켜 최초로 합성되었다. 그러나 이 방법은 제조비가 비싸 Li_3AlH_6 , LiH 및 Al 로부터 5단계 물리화학적 경로를 통하여 합성하는 방법,¹²⁾ LiH 와 Al 을 수소분위기에서 반응시켜 중간생성물을 만든 후 이를 다시 분리하여 LiAlH_4 를 얻는 저에너지 합성법,¹³⁾ Al 과 LiH 의 기계화학적 합성방법^{5,14)}등이 제안되고 있다. Kojima들¹⁴⁾은 Al 과 LiH 의 1 : 1 혼합물에 TiCl_3 를 5 wt% 도핑하여 1 MPa의 수소압

Fig. 3. The catalytic activity of (a) Nb_2O_5 and (b) Cr_2O_3 nanoparticles on hydrogen desorption of LiAlH_4 .⁷⁾

Fig. 4. DSC curves of Li_3AlH_6 with and without catalysis (a) and amount of hydrogen released from $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow$ during thermal decomposition at 150°C (b).^{9,11)}

Fig. 5. The effect of TiCl_3 loadings ($\text{Ti}/\text{Al} = 0\sim 2.0\%$) on yields of LiAlH_4 .¹⁵⁾

력에서 유성 볼밀(planetary ball mill)을 이용하여 기계 화학적으로 합성한 LiAlH_4 의 분해개시 온도는 결정의 미세화에 의하여 420K에서 373K로 낮아진다고 보고하고 있다. 또 최근 Liu들¹⁵⁾은 Fig. 5에서와 같이 매우 적은 양 ($\text{Ti}/\text{Al} = 0.05\sim 0.2$)의 TiCl_3 의 첨가로도 $\text{LiH} + \text{Al} \rightarrow \text{LiAlH}_4$ 반응 회수율은 95%이상을 달성하고 있다.

3. 리튬 붕소수소화물(LiBH_4)

LiBH_4 는 $\text{LiH} + \text{B}$ 로 분해하는데 따른 이론적인 수소용량이 13.9 wt.%로 높은 매우 유망한 수소저장재료로서 연료전지차(FCV)의 수소저장용으로 많이 연구되고 있다. Züttel들¹⁶⁾은 순수한 LiBH_4 과 SiO_2 촉매를 배합한 시료에 대하여 Fig. 6과 같은 분해곡선을 얻고 이로부터 수소 방출반응은 다음과 같은 3단계 소반응(elementary reaction) 과정에 의하여 진행한다고 보고하고 있다.

Fig. 6. Thermal decomposition spectra of LiBH_4 under evacuation with a heating rate of 2 Kmin^{-1} . (a) pure LiBH_4 , (b) mixed SiO_2 as catalyst.¹⁶⁾

순수한 LiBH_4 는 분해온도가 370°C (수소 1 기압 기준)로 높고, 수소흡수온도도 600°C (수소 150 기압 기준)로 높기 때문에 LiBH_4 의 분해온도 저하와 수소방출량의 증대를 위한 연구로서 촉매첨가를 위시한 여러 가지 방법이 보고되고 있다. 대표적인 사례로서 SiO_2 촉매첨가,¹⁶⁾ 전기음성도가 큰 원소에 의한 음이온의 일부 대체,^{17,18)} $\text{LiH} + 0.5\text{MgB}_2 + 0.03\text{TiCl}_3$ 복합체 이용,¹⁹⁾ 산화물이나 염화물 첨가,²⁰⁾ Pt나노입자 분산 Pt-LiCoO_2 첨가방법,²¹⁾ LiBH_4 나노입자를 카본다공체에 담지시키는 방법,²²⁾ NbF_5 의 도핑효과,²³⁾ $\text{LiBH}_4\text{-MH}_x$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Y}, \text{Ce}$)복합체의 이용^{24,25)} 등이 있으며 이들의 개요를 Table 1에 요약하였다. LiBH_4 에 관해서는 국내에서도 연구가 적극적으로 이루어져 왔다. 특히 $\text{LiBH}_4\text{-MH}_2$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Ca}$)복합체에서는 $6\text{LiBH}_4 + \text{MH}_2 \rightarrow 6\text{LiH} + \text{MB}_6 + 10\text{H}_2$ 반응에 의하여 생성된 MB_6 가 수소화 반응을 촉진시켜 Fig. 7과 같이 초기의 수소방출량은 6.1 wt%(Ce)와 9.4 wt%(Ca)로서 이론치에 거의 접근하며 2번째 사이클의 탈수소곡선도 첫 번째와 거의 일치하는 거동을 보여 수소의 흡수와 방출이 가역적으

Table 1. Examples on improvement of hydriding/dehydriding behaviors of LiBH_4 .

ref. source	methods	effect
A. Züttel ¹⁶⁾	25% $\text{LiBH}_4 + 75\%\text{SiO}_2$ mixture ball milling at 523K	9% H_2 desorption
S Orimo ^{17,18)}	partial substitution of anion by large electronegativity element, Mg, Cu	destabilization of hydride
J.J Vajo ¹⁹⁾	$\text{LiH} + 0.5\text{MgB}_2 + 0.03\text{TiCl}_3$ mixture mechanically milled at 350°C , 100bar H_2	7.84% H_2 absorption 6.94% H_2 desorption
M. Au ²⁰⁾	addition of catalysts : V_2O_5 , SnO_2 , ZrO_2 , TiCl_3	lowered dehydriding temp. increased H_2 desorption
Y. kojima ²¹⁾	nano Pt dispersed LiCoO_2 catalyst	100% of stoichiometric H_2 amount
Y. Zang ²²⁾	nano-sized LiBH_4 supported in porous carbon	14% H_2 desorption(600°C) 6% H_2 absorption(350°C)
J. H Lim ²³⁾	$6\text{LiBH}_4 + \text{CaH}_2 + 0.2\text{NbF}_5$ mixture ball milling	9.1% H_2 desorption at $200\sim 400^\circ\text{C}$
S.A Jin ^{24,25)}	$6\text{LiBH}_4 + \text{MH}_2$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Ca}$) + 0.2TiCl_3 ball milling	6.1%(Ce), 9.4%(Ca) H_2 desorption reversibility

Fig. 7. Weight loss of $\text{LiBH}_4\text{-MH}_2$ ($M = \text{Ce, Ca}$) composites under the heating rate of 5 K/min. χ_1 and χ_2 are denote 1st and 2nd dehydrogenation respectively; (a) Ce system and (b) Ca system.²⁴⁾

Fig. 8. Hydrogen production profile for the reaction of LiBH_4 with water using different catalysts at 296K.²¹⁾

로 진행되었음을 보여준다.

LiBH_4 의 분해를 촉진하는 또 다른 효과적인 방법은 (9)식 및 (10)식의 가수분해 반응을 이용하는 것이다. Kojima 등²¹⁾은 (10)식의 반응으로 8.6 wt%의 수소발생을 실현하고, 이 반응을 연료전지에 이용하는 경우에는 생성된 물을 LiBH_4 에 공급하면 수소발생 용량은 37 wt%에 달한다고 보고하였다. 이들의 연구에서 가수분해에 의한 수소발생 속도는 Fig. 8에서와 같이 LiCoO_2 에 Pt(1.5 wt%)를 코팅한 촉매를 이용하면 $\text{LiCoO}_2 + \text{Pt}$ 의 단순혼합보다 수소발생 속도가 현저하게 상승하여 1200초에서 수소발생량이 화학양론치에 도달한다. 또 일본 산업기술종합연구소(AIST)의 「자동차 탑재가능 Li계 수소저장재료의 연구」에서는 가전자 제어와 후술하는 리튬 아마이드(LiNH_2)와의 복합화에 의하여 LiBH_4 의 불안정화를 이루

Fig. 9. Dehydration behavior of $\text{LiBH}_4 + 2\text{LiNH}_2$.²⁶⁾

어 Fig. 9 같이 수소저장량 8 wt%와 수소방출 온도의 저온화에 성공하고 있다.²⁶⁾

4. 리튬 질소수소화물($\text{LiNH}_2/\text{Li}_2\text{NH}$)

리튬아미드(LiNH_2)나 리튬이미드(Li_2NH)와 같은 Li-N-H계 리튬 질소수소화물은 수소저장용량이 크고 반응온도가 전술한 analate나 borohydride보다 낮기 때문에 최근 많은 연구가 이루어지고 있다. Chen 등²⁷⁾에 의하면 Li_3N 은 Fig. 10과 같이 100°C에서 수소흡수를 시작하여 170~210°C에서 중량이 급격히 증가하여 255°C로 유지하면 1

Fig. 10. Weight variation during hydrogen absorption and desorption processes over Li_3N .²⁷⁾

Table 2. Summary of interaction between lithium amide and hydride.

sample	peak max temp(°C)	products		weight loss(wt%)	
		gaseous	solid	TG	calcd
LiNH ₂	374	NH ₃ , N ₂ , H ₂	Li ₂ NH	~36	37
LiNH ₂ -LiH	269	H ₂	Li ₂ NH	~6.0	6.5
Li ₂ NH-2LiH	245	H ₂	Li _{2.2} NH _{0.8} /Li ₃ N*	6.5/9.6*	7.0/10.3*

*after heating to 430°C

시간 30분 후에 총중량이 약 9.3 wt%나 증가한다. 수소의 흡수로 생성되는 Li₂NH와 LiNH₂는 (11)식과 같이 LiH를 매개로 하는 가역반응으로 상호 전환된다. 그러나 (11)식의 1단계 반응은 엔탈피가 $\Delta H = 148 \text{ kJ/mol.H}_2$ 로 매우 높기때문에 수소를 흡수하는 가역반응을 이용하는 것은 곤란하므로 실용적으로는 2단계 반응이 주목되고 있다. Chen²⁸⁾에 의하면 순수한 LiNH₂, LiNH₂-LiH(몰비 1/1) 및 LiNH₂-2LiH(몰비 1/2)의 분해에서는 Table 2와 같이 이론치에 거의 일치하는 중량감소가 있으며 특히 LiNH₂-2LiH계에서는 320°C이하에서 6.5 wt%의 수소가 방출된다.

LiNH₂와 LiH가 직접 반응하여 수소를 발생시키는 반응(12)는 LiNH₂가 분해하는 반응(13)과 LiH와 NH₃가 반응하여 LiNH₂를 생성하는 반응(14)의 과정을 거쳐 일어나며 반응(14)에서 생성된 LiNH₂는 다시 분해하므로 모든 반응은 LiNH₂와 LiH가 완전히 Li₂NH와 H₂로 될 때까지 지속된다.²⁹⁾

Fig. 11은 285°C에서 LiNH₂ + LiH 혼합물의 수소흡수/방출 사이클을 나타낸 것으로서 수소흡수 속도는 약 5분 내에 이론저장 용량에 달할 정도로 매우 빠르나 방출속도는 느리게 진행되어 완전한 방출까지는 2.5시간 이

Fig. 11. Isothermal Hydrogen uptake/release cycles of the LiNH₂ + LiH mixture at 285°C.³⁰⁾

상이 경과하며 불완전한 방출 때문에 수소의 흡수량은 약 4.4 wt.%로 이론치보다 적은 양을 나타내고 있다. Shaw³⁰⁾의 반응모델에 의하면 Fig. 12와 같이 LiNH₂의 외곽에 반응생성물인 Li₂NH층(shell)이 형성되므로 LiNH₂/Li₂NH의 반응 계면에서 Li₂NH층을 통한 NH₃의 확산속도가 전체반응속도를 지배한다. 반응말기에는 새로 생성된 LiH와 NH₃사이의 직접적인 반응이 일어나고 LiNH₂는 계속적으로 감소한다.

LiNH₂의 분해반응 속도와 반응온도의 개선(저온화)에 있어서도 촉매를 첨가하는 방법이 많이 시도되고 있다. Ichikawa³¹⁾는 LiNH₂와 LiH의 혼합물에 Ni, Fe, Ti와 같은 천이금속을 촉매로 첨가하여 기계적 밀링으로 나노사이즈까지 분쇄하는 방법을 제시하고 있다. 또 Hiroshima 대학에서는 LiNH₂와 LiH의 1:1 혼합물에 TiCl₃촉매를 첨가하고 H₂분위기에서 밀링하는 방법으로 Fig. 13에서

Fig. 12. Schematic of the hydrogen release pathway of the LiNH₂ + LiH mixture.³⁰⁾

Fig. 13. Dehydrogenation of $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ mixture doped with TiCl_3 catalyst prepared by mechano-chemical process.³²⁾

Fig. 14. Dehydriding reactions of LiNH_2 with/without Mg substitution, upon heating at the rate of 10 K/min in Argon.³⁵⁾

와 같이 6 wt.%의 수소흡수, 신속한 반응, 반응의 저온화(흡수 180°C, 방출 220°C), 반복적인 가역반응 특성 등 양호한 결과를 얻고 있다.³²⁾ 이 외에 특허기술로서 Toyota 중앙연구소에서는 LiNH_2 와 LiH 를 몰비 1:1로 배합한 혼합물에 분쇄가 용이한 LiNiO_2 나 LiCoO_2 와 같은 산화물 촉매를 1~5 mol% 첨가하여 150°C에서 수소흡수량 3.6~4.5%, 수소방출량 3.5~4.0 wt.%를 달성하고 있으며,³³⁾ Taiheiyo Cement사는 CrCl_3 촉매를 첨가하여 유성볼밀에서 밀링하는 방법으로 250°C 이하에서 5 wt.%이상의 수소방출량을 얻고 있다.³⁴⁾

LiNH_2 에서 Li의 일부를 전기음성도가 큰 Ca나 Mg원

Fig. 15. Improvement of dehydriding capacity by nano structure control based on the reaction of $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 12\text{LiH} \leftrightarrow 4\text{Li}_3\text{N} + \text{Mg}_3\text{N}_2 + 12\text{H}_2$.²⁶⁾

자로 치환하면 Li^+ 와 $[\text{NH}_2]^-$ 의 결합이 약해져서 수소방출 온도가 낮아지므로 Li-Mg-N-H계 및 Li-Ca-N-H계 아미드도 자동차 연료전지용 수소저장재료로 연구되고 있다. Fig. 14는 LiNH_2 (+ LiH)에서 Li에 대한 Mg농도(x)를 x=0, 10, 30 at% 치환한 경우의 수소방출반응을 나타낸 것으로서 Mg치환이 없는 경우에는 약 550K 근방에서 수소방출이 시작되나 x=30 at%에서는 수소방출온도가 370K로 크게 낮아진다.³⁵⁾ 이와 같은 치환효과는 LiBH_4 에서도 마찬가지로 나타난다.³⁶⁾ Li-Mg-N-H계는 마그네슘 아미드($\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$)와 LiH 로 구성되며 Li/Mg의 원자비가 1/2, 3/8 및 1/4 일 때 Li-Mg계 아미드의 수소흡수 및 방출반응은 (15)~(17)식과 같이 진행된다.

$\text{LiH}/\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 비가 증가할수록 수소용량은 5.6 wt%에서 9.1 wt%로 증가하나 농도가 낮아질수록 중간 생성물인 이 미드상이 안정하기 때문에 수소방출이 완료되는 온도는 150°C에서 500°C 이상의 고온으로 된다.³⁷⁾ 일본 산업기술종합연구소(AIST)의 「자동차 탑재가능 Li계 수소저장재료의 연구」에서 Orimo²⁶⁾는 미세구조를 제어하여 Fig. 15에서와 같이 종래의 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 보다 분해온도를 크게 낮춘 신규 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 를 개발하고 (17)식의 합성으로 수소저장량 9.1 wt%를 달성하고 있다. 또 Hiroshima대학에서

는 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 와 LiH 를 3:8로 배합한 혼합물을 볼밀을 이용하여 결정입도를 10 nm로 제어하여 수소흡수량 5.5 wt%, 수소방출온도 150°C를 달성하고 있다.³⁸⁾

5. 향후의 전망과 과제

화석연료에 의한 공해물질의 배출과 지구온난화 문제에 대응한 대체에너지로서 수소에너지의 이용이 부각되고 있으며 폭발성이 강한 수소를 안전하게 저장, 공급 및 운반하는 수단으로서 수소저장재료가 주목되어 이에 관한 개발연구가 세계적으로 추진되고 있다. 현재 수소에너지의 이용을 위한 연구개발이 가장 활발하게 전개되고 있는 분야는 연료전지(fuel cell)에서 동력을 얻는 전기자동차(FCV, fuel cell vehicle)로서, 미국(DOE)은 연료전지의 내구성 5000시간 달성(2015년)과 2020년 FCV 보급을 목표로 하고 있고, 유럽연합은 자동차용 수소연료전지의 누적판매 대수(2020년)를 100만~500만대로 제시하고 있으며, 일본은 FCV의 양산(2015년)과 함께 수소스테이션을 현재의 14개소에서 100개소로 증가시킬 계획으로 있다. 이와 같은 FCV의 실용화 계획은 다분히 수소저장재료의 이용을 전제하는 것으로 볼 수 있으므로 본고에서 소개한 리튬 알루미늄수소화물(LiAlH_4), 리튬 붕소수소화물(LiBH_4), 리튬 질소수소화물(LiNH_2) 등의 수소저장재료는 FCV의 실용화에 중요한 관건이 되고 있다.

수소저장재료의 FCV담재를 위해서 미국의 DOE는 수소저장용량 6.5% 이상, 수소방출온도 100°C 이하를 목표로 하고 있으며, 국제에너지기구(IEA)는 5 wt%의 수소를 80°C에서 흡수/방출하는 재료개발을 목표로 하고 있다. 일본 산업기술종합연구소(AIST)에서는 수소저장량 5.5 wt% 이상을 150°C이하에서 흡수, 방출하는 Mg 아미드(amide)계 재료를 개발하였다. DOE나 IEA에서 목표로 설정한 수소용량은 LiAlH_4 , LiBH_4 , LiNH_2 등에서 촉매첨가, 구조제어, 복합화 등을 통해서 실험실적으로는 이미 달성되고 있으나 수소방출온도 100°C이하는 아직 보고되지 않고 있다. 앞으로 Li계 수소저장재료에 대한 연구개발은 alanate계, borohydride계 및 amide/imide계를 중심으로 하여 나노구조화와 함께 재료의 복합화가 적극적으로 이용될 것이다. 예를 들면 Na계와 Li계 알라네이트의 복합화, Li 보로하이드라이드와 MH_2 의 복합화, LiH 와 아미드계의 복합화 등이 기대된다. 현재까지 Li계 수소저장재료에 관한 연구는 수소흡수/방출에 관한 반응특성의 규명, 반응속도의 증대와 반응온도 저하에 관한 촉매효과, 수소용량 증대를 위한 재료설계와 구조제어 등에 치중되어 왔다. 앞으로는 실용화의 측면에서 ① 가역효율의 증대, ② 온도, 압력 등 반응조건의 최적화, ④ 재료성능의 내구성 평가, ⑤ 수소저장 디바이스의 설계

등에 관한 연구도 본격적으로 추진되어야 할 것이다.

감사의 글

본해설논문은 한국과학기술정보연구원의 미래유망기술분석 보고서인 「리튬계 수소저장재료」의 내용을 발췌, 보완하여 작성된 것으로서 동연구원의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Sklar and B. Post, *Inorg. Chem.*, **6**, 669 (1967).
2. R. Ehrlich, A. R. Young II, G. Rice, J. Dvorak, P. Shapiro and H. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 858 (1966).
3. Y. Kojima, Y. Kawai, T. Haga, M. Matsumoto and A. Koiwai, *J. Alloy. Comp.*, **441**, 189 (2007).
4. B. Bogdanovic and M. Schwickardi, *J. Alloy. Comp.*, **253-254**, 1 (1997).
5. V. P. Balema, J. W. Wiench, K. W. Dennis, M. Pruski and V. K. Pecharsky, *J. Alloy. Comp.*, **329**, 108 (2001).
6. M. Resan, M. D. Hampton, J. K. Lomness and D. K. Slatery, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 1413 (2005).
7. R.-ud-din, Q. Xuanhui, L. Ping, L. Zhang and M. Ahmad, *J. Phys. Chem. C*, **115**(26), 13088 (2011).
8. J. W. Jang, J. H. Shim, Y. W. Cho and B. -J. Lee, *J. Alloy. Comp.*, **420**, 286 (2006).
9. J. H. Shim, G. J. Lee and Y. W. Cho, *J. Alloy. Comp.*, **417**, 69 (2006).
10. J. H. Shim, G. J. Lee and Y. W. Cho, *J. Alloy. Comp.*, **419**, 176 (2006).
11. J. H. Shim, G. J. Lee, B. J. Lee, Y. J. Oh and Y. W. Cho, *Catal. Today*, **120**, 292 (2007).
12. J. Graetz, J. Wegrzyn and J. J. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17790 (2008).
13. J. Wang, A. D. Ebner and J. A. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5949 (2006).
14. D. S. Easton, J. H. Schneibel and S. A. Speakman, *J. Alloy. Comp.*, **398**, 245 (2005).
15. X. Liu, H. W. Langmi, S. D. Beattie, F. F. Azenwi, G. S. McGrady and C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**(39), 15593 (2011).
16. A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron and Ch. Emmenegger, *J. Alloy. Comp.*, **356-357**, 515 (2003).
17. Y. Nakamori and S. Orimo, *J. Alloy. Comp.*, **370**, 271 (2004).
18. K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo, *J. Alloy. Comp.*, **404-406**, 140 (2005).
19. J. J. Vajo, S. L. Skeith and F. Mertens, *J. Phys. Chem. B*, **109**(9), 3719 (2005).
20. M. Au and A. Jurgensen, *J. Phys. Chem. B*, **110**(13), 7062 (2006).
21. Y. Kojima, K. Suzuki and Y. Kawai, *J. Power Sourc.*,

- 155, 325 (2006).
22. Y. Zhang, W. S. Zhang, A. Q. Wang, L. X. Sun, M. Q. Fan, H. L. Chu, J. C. Sun and T. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 3976 (2007).
23. J. H. Lim, J. H. Shim, Y. S. Lee, Y. W. Cho and J. Lee, *Scripta Mater.*, **59**, 1251 (2008).
24. S. A. Jin, Y. S. Lee, J. H. Shim and Y. W. Cho, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9520 (2008).
25. J. H. Shim, J. H. Lim, S. Rather, Y. S. Lee, D. Reed, Y. Kim, D. Book and Y. W. Cho, *J. Phys. Chem. Letters*, **1**, 59 (2010).
26. Study on Lithium system hydrogen storage materials for fuel cell vehicle (in Japanese) on the web. Retrieved Feb. 1, 2012 from <http://www.nedo.go.jp/content/100091322.pdf>
27. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K. L. Tan, *Nature*, **420**, 302 (2002).
28. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K. L. Tan, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10967 (2003).
29. Y. H. Hu and E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 9737 (2003).
30. L. L. Shaw, W. Osborn, T. Markmaitree and X. Wan, *J. Power Sourc.*, **177**, 500 (2008).
31. T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada and H. Fujii, *J. Alloy. Comp.*, **365**, 271 (2004).
32. Development of hydrogen storage function (in Japanese) on the web. Retrieved Feb. 1, 2012 from <http://www.hiroshima-u.ac.jp/gakujutsu/kenkyu/hydrogen>
33. Japanese patent 2005-186058 (in Japanese).
34. Japanese patent 2010-265149 (in Japanese).
35. S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, T. Noritake and S. Towata, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, **79**, 1765 (2004).
36. S. Orimo, Y. Nakamori and A. Züttel, *Mater. Sci. Eng. B*, **108**, 51 (2004).
37. T. Ichikawa, K. Tokoyoda, H. Leng and H. Fujii, *J. Alloy. Comp.*, **400**, 245 (2005).
38. Li-Mg-N-H system materials for hydrogen storage (In Japanese) on the web. Retrieved Feb. 1, 2012 from <http://www.chugoku.meti.go.jp/junkan/sozairyoku/1006.pdf>