

3. 소형수소저장시스템

소형 수소저장시스템에서는 연료저장(공급) 부분, 촉매반응기(수소발생) 부분, 멤브레인을 이용한 수소기체분리 부분, 그리고 전기를 생산하는 연료전지 스택으로 구분될 수 있다. Sodium borohydride 용액에서 수소발생을 위해 사용되는 촉매는 Ru 촉매로 부터 Pt-Li, Ni, Co를 이용한 다양한 촉매가 개발되고 있다. 표 2에서는 여러 기관에서 개발되고 있는 촉매특성을 비교 분석하였다. 소형수소저장 시스템을 위한 촉매필요량은 매우 소량이기 때문에(약 0.1 g 촉매/W) 촉매가격은 그리 중요한 인자는 아니지만 Disposable Catalyst를 고려한다면 촉매제조 비용이 저렴한 촉매의 사용이 필요할 것이다.

표 2. NaBH₄로부터의 수소생성 관련 촉매개발 현황

기 관	A	B	C	D	E	F
촉 매	Ru, Co, Pt	Ni	Pt-LiCoO ₂	NixB	Ni, Co	CoBxOy
수소발생속도 (ml-H ₂ /min· g-catalyst)	>500	200	500	100	100	>500
제조방법	5% Ru /IRA 400	Fluorination treatment of Mg ₂ Ni	.CO ₂ 초임계법 .상용화된 촉매 개발	Ni, NaBH ₄ 혼합.150°C 진공 상태에서 건조	.Filamentary .SBR Binder	.Supporting on beads .Binding to sheet

Energy storage 기준으로 살펴보면, 수소 1 kg은 33.26 kWh에 해당되며, 1 liter of NaBH₄-30(0.31 kg solid NaBH₄)는 2.2 kWh (7.1 Wh/g NaBH₄)에 해당된다. 즉, 1 liter of NaBH₄-30 wt% 의 경우 66 g의 수소저장을 할 수 있으며, 부피로 환산하면 70°F, 1 atm에서 수소 789 standard liter를 저장할 수 있다.

소형수소저장시스템은 에너지밀도를 향상시키기 위해 NaBH₄의 초기농도를 증가시키고 촉매의 성능 및 수명을 유지하기 위해서는 생성된 부산물인 NaBO₂의 침전물이 생기지 않도록 해야 한다. 이전 연구에서 발표한 NaBH₄/NaBO₂의 용해도 실험식을 사용하여 온도에 따른 연료의 전환율을 초기농도에 따라 나타내었다(표 3 참조). 이론적으로 연료 NaBH₄는 생성물인 NaBO₂의 침전물이 생기지 않기 위해서는 60°C 에서 약 20 wt% 이하이다(그림 1 참조).

표 3. NaBH₄/NaBO₂ 의 용해도 및 Half-life

항 목	실험식(T,°K)
NaBH ₄ solubility (g/100g water)	-261 + 1.05 T
NaBO ₂ solubility (g/100g water)	-245 + 0.915 T
Log(NaBH ₄ Half-life, min)	pH -(0.034T - 1.92)

(참조 : Kojima, Y., et al., "Development of 10kW-scale hydrogen generator using chemical hydride" J. of Power Sources, 125(2004) 22-26)

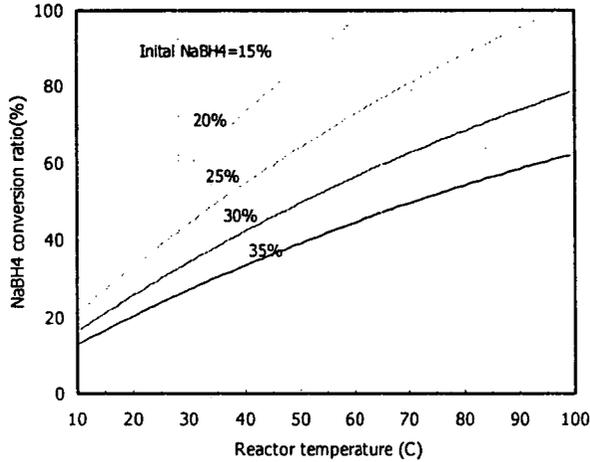


그림 1. 반응조 온도 및 초기 NaBH₄ 농도에 따른 NaBO₂ 침전이 일어나는 NaBH₄ 반응전환율 예측 결과

또한 전기의 필요에 따라 수소의 발생이 조절되어야 하는 데 바로 이 수소발생 control 문제가 수소저장시스템의 핵심사항이다. 소형연료전지용 수소저장시스템에서 수소발생부분은 크게 Batch/Flow Type으로 나눌 수 있는데 각각의 반응기의 특성은 다음과 같다.

항목	회분식	연속식
수소발생	Batch Reactor	Catalytic Chamber
수소발생 control	반응기내 연료와 촉매와의 접촉조절	촉매반응기내 연료의 흐름조절
Fuel Flow	없음	펌프 및 밸브사용
Used Fuel Storage	연료와 혼합	별도용기 사용
빙향성	연료저장기내 G/L 분리 filter사용	폐연료 저장기내 G/L 분리 filter사용
수소가스특성	수소 99.9%이상, 상대습도 90%이상	
촉매성능	촉매성능저하를 줄이기 위해 NaBO ₂ 침전방지	
Fuel/Used Fuel특성	fuel의 초기농도 및 used fuel의 용해도 최대	

○ Batch 수소저장시스템

Batch type의 수소저장시스템을 설계, 제작하여 연료전지의 수소공급장치의 성능을 실험하였다. 본 장치는 수소발생 control은 압력변화에 따른 촉매와 연료와의 접촉을 자유롭게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다. NaBH₄ 15 wt%, NaOH 3 wt%, Ru-catalyst 0.2g의 사용조

건에서 통화시간과 대기시간에 따른 압력과 온도 변화를 관찰하였다. 대기시간과 통화시간에 따른 수소발생량의 변화에도 압력은 일정하게 유지되며 온도가 지속적으로 상승하였다(그림 2 참조).

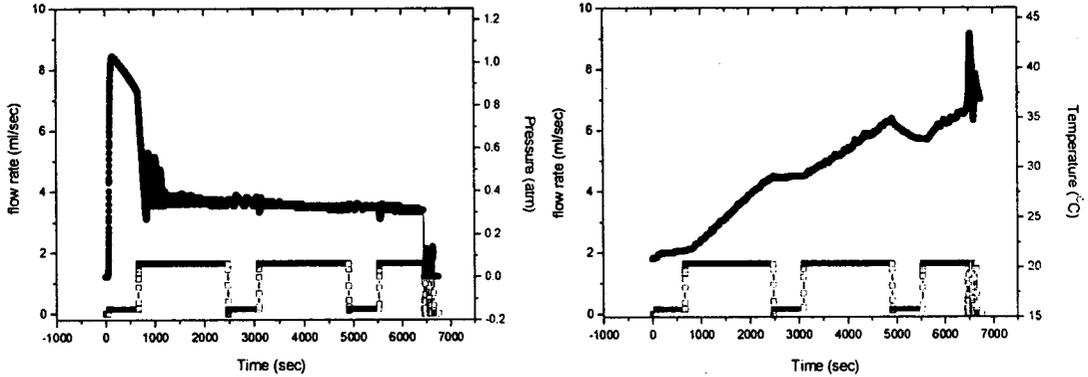


그림 2. Mobile phone에서의 통화(2 ml/s) 및 대기(0.2 ml/s)시 압력 및 온도변화

○ Flow type 수소저장시스템

그림 3에는 유량제어방식에 의한 수소발생반응장치에 대한 시뮬레이션 결과를 나타내었다. 그림 3(a)에는 catalytic reactor로 NaBH_4 20%용액 투입 후 시간에 따른 반응조 길이 방향에 대한 NaBH_4 profile을 나타내었다. 본 시뮬레이션 조건에서는 거의 정상상태에 다다른 8분 이후에 NaBH_4 의 100% 전환이 이루어 짐을 볼 수 있다. 그림 3(b)에는 buffer tank에서의 압력을 3기압과 3.5기압 사이로 조절하여 유량을 조절하는 경우에 대한 예측모사결과를 나타내었다. Catalytic reactor로 NaBH_4 20%용액 투입 개시 후 약 2분 만에 buffer 압력이 3기압으로 상승하며 이후 정해진 압력 범위 내에서 유연하게 조절되어 짐을 볼 수 있다.

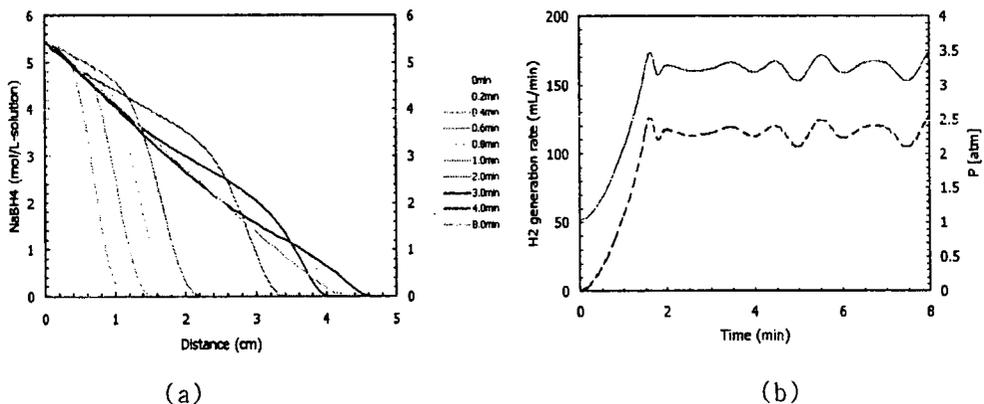


그림 3. 유량제어방식에 의한 수소발생반응장치에 대한 시뮬레이션 결과

4. 결론

NaBH₄을 이용한 소형연료전지용 수소저장시스템 개발에 있어서 초기연료농도 및 생성물의 용해도의 최대화가 필요하며, 저렴한 촉매의 개발, 수소발생을 조절할 수 있는 시스템의 소형화 등이 필요하다. 소형연료전지와 패키지화를 위해서는 소형밸브/펌프, 가스 분리필터 등 핵심부품개발이 병행되어야 한다.

또한 상업화를 위해서는 기술개발 초기단계에서 부터 IEC TC 105 working group(WG)을 통해 safety와 관련된 code & standards 작업에 적극 참여할 필요가 있다. 현재 상기 WG는 DMFC와 관련한 safety 표준화 작업이 진행되고 있으며, sodium borohydride 등 타분야의 연료를 사용하는 시스템은 현재 표준화작업 고려대상에서 제외된 상태이다.

현재 NaBH₄을 이용한 소형연료전지 개발은 미국, 일본을 비롯하여 국내 몇몇 기관만이 참여하고 있음에 따라 국제 기술교류를 통해 연구의 활성화 및 참여 범위를 확장할 필요가 있다.

5. 참고문헌

- 1) Ogsten, J.M., T.G. Kreutz, Fuel Cells Bull., 16, 2000, 5-13.
- 2) Dillon, A.C., T.K. Jones, Nature, 386, 1997, 377-9.
- 3) Chahine, R., T.K. Bose, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 1994, 161.
- 4) Dillon, A.C., K.E.H. Gilbert, Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-30535, 2001.
- 5) Ye, Y., C.C. Ahn, Appl. Phys. Lett. 74, 1999, 2307.
- 6) Tamura, T., Y. Tominaga, J. Alloys Compd. 330, 2002, 522.
- 7) Kong, V.C.Y., F.R. Foulkes, D.W. Kirk, J.T. Hinatsu, Int J. Hydrogen Energy, 1999, 665-75.
- 8) Kojima, Y., et al., J. of Power Sources, 125, 2004, 22-26.

수소 저장재료의 개발과 전망 Development and Prospect of the Hydrogen Storage Materials

이상문, 김해진

한국기초과학지원연구원 나노소재팀

1. 서론

산업의 발달에 따라 화석 연료의 고갈과 환경 문제는 인류의 미래에 대한 불안감으로 다가오는 현실이 되었다. 따라서 세계 각 국은 에너지 위기와 환경 파괴의 위험성을 극복할 수 있는 대체, 청정에너지의 연구 개발에 집중하기 시작하였다. 특히, 그들 중 가장 강력한 대체, 청정에너지 후보로 수소 에너지의 이용에 주목하였다. 수소는 다른 환경오염 물질의 배출 없이 산화에 의해 물만을 생성하므로 장래의 청정에너지 매체로서 각광받고 있다. 그러나 수소는 상온에서 기체이기 때문에 저장에 큰 부피가 필요해, 보다 가볍고 고밀도의 안정한 수소저장기술에 주목하여, 각종 저장방법의 연구개발이 진행되고 있다. 수소저장재료도, 재료 그 자체의 질량 때문에 질량수소밀도 면에서 고압가스와 액체수소로서의 저장에 비해 불리한 면도 있지만, 상온상압부근에서 재료의 체적에 1000배정도의 수소를 흡착하여 고밀도로 저장 가능한 성질과 안정성이 주목받아, 수소의 저장 매체로서의 연구개발이 진행되고 있다.

본고에서는, 수소저장 방법에 대한 개요와 각종 저장 방법의 연구개발 상황을 기술한다. 또한, 최근 주목받고 있는 무기계 재료, 유기계 재료 등의 새로운 수소 저장재료, 탄소계 재료, 비탄소계 나노재료에 관한 상황과 수소저장기술의 상황에 대해 기술한다.

2. 수소의 저장기술연구개발

1) 초고압 기체저장

현재 가장 널리 사용되고 있는 고압 기체수소 저장방법은 수소를 15MPa 내외로 저장하는 것이다. 보다 많은 양의 수소를 저장하기 위하여 철강 재료가 아닌 복합재료를 이용하여 30MPa 이상까지 저장할 수 있는 초고압 저장기술이 연구 개발되고 있다.

2) 액체 수소저장

최근 몇 년 동안 액체수소는 항공 우주 산업의 연료로서 사용되어져왔다. 액체수소는 기체에 비하여 고밀도이면서 작은 저장 압력이 필요하다는 장점이 있지

만 수소의 액화를 위해서 20.25 K 까지 온도를 내려야하는 문제점과 수소 저장을 위해서는 복잡하게 설계된 용기의 제작이 필요하며 하루 당 1.5 mass%의 수소 기화에 따른 손실이 있다는 단점이 있다.

2) 수소저장합금에 의한 저장

수소저장합금에 의한 수소저장기술은 실용화 단계에 있으며, 현재는 보다 많은 양의 수소를 저장할 수 있는 합금의 개발에 노력을 기울이고 있다. 현재 가장 널리 사용되는 LaNi계 및 FeTi계 합금의 수소저장량은 1~2wt%에 불과하지만 Mg계 합금의 수소저장량은 5~7wt%에 달하고 있다. 그러나 Mg계 수소저장합금은 수소의 흡수/방출속도가 LaNi계 및 FeTi계 합금보다 훨씬 느릴 뿐만 아니라 전체적으로 상온이 아닌 높은 온도의 영역에서 수소의 흡수/방출이 일어나므로 실용화에는 많은 연구개발이 필요하다

Table 1 수소의 저장방법비교

방법	압축가스	액체수소	지하저장	수소저장합금
내용	고압, 상온 내압탱크: 10-30atm-25000Nm ³ 보배: 150-200atm~ 2800Nm ³	-253℃, 상압 70.8kg/m ³ 단열용기(Dewar 또는 탱크) 최대 3200m ³	고압, 상온 폐쇄, 압연층, 대수 층에 압입 10 ⁶ -10 ⁸ Nm ³ 실용실적 있음	상온상압근방 금속수소화물의 생성 1/1000로 축소 열끈환형식의 반응용기필요 실용실적있음
장점	보급기술 저에너지소비(저장 성)	고중량 밀도 체적밀도도 큼 대량저장가능	비용이 저렴 대량저장가능 장기저장가능	안정성이 큼 체적밀도가 큼 열에 의한 방출
단점	고압 저충진 밀도 소중용량	액화의 동력 코스트가 큼 boil-off flush	적지가 한정	합금값이 비싸고 무거움 초기 활성화 문제 미분화, 피독등

3) 착체계에 의한 저장

아라네이트(Alanate)는 4수소화알루미늄이온(AlH⁴⁻)라 하는 착이온함유염의 총칭이고, LiAlH₄의 수소함유량은 10.6wt%, NaAlH₄의 경우는 7.46wt%라 하는 높은 수소함유량을 가지고 있다. 그러나 그 자체로는 수소화 반응이 진행하지 않기 때문에 가역적으로 수소의 저장을 하는 것은 불가능했다. Bogdanovic등은, 에테르 중에서 NaAlH₄에 TiCl₃를 도핑함으로써, 평형압은 변화하지 않지만, 다음의 단계 반응의 가역성이 향상되어 수소저장재료로서 이용 가능함을 보여주었다.

간단하고 거기다 수소발생량도 많은 방법으로서, 4수소화붕소이온(BH⁴⁻)을 포

합하는 보론 하이드라이드계 재료인 NaBH_4 를 물과 반응 시키는 것(가수분해반응)에 의해 수소를 취하는 방법이 제안되고 있다. 각각반응에 필요한 물을 포함해서 4.8wt%, 10.8wt%의 수소합유율을 가진다. 그러나 물과 반응후의 NaOH 와 NaBO_2 를 환원하여 원래의 수소화물로 돌리기 위한 프로세스에 이론적으로도 수소의 연소열의 3분의 1정도와 다량의 에너지를 필요로 하는 것, 수소발생을 위해 첨가적인 장치가 필요한 것에 관해서는 주의 하지 않으면 안 된다.

4) 제올라이트에 저장

제올라이트는 구조적 특성인 3차원 골격구조를 가지고 있으므로 이들의 미세 결정체들은 전체부피의 약 50%가 빈 공간(Void volume)인 동공(Cavity)으로 구성되어 있고, 이들 동공들은 3차원으로 연결되어 각종 분자차원의 입구(Opening)를 가진 Channel과 Window들을 형성하므로 분자체로서도 현재 많이 사용되고 있다. 이러한 제올라이트의 물리화학적 특성과 분말이라는 물리적인 특성을 이용하여 수소의 저장시스템으로 활용하고자 하는 연구들이 1960년대 초부터 시작되었는데, 미국의 Sandra Laboratory에서는 제올라이트와 함께 구조화합물을 이용한 연구가 진행되고 있으며, 이스라엘의 Weizmann Institute에서는 합성 제올라이트 A를 이용한 수소의 캡슐화가 연구 중에 있다.

5) 유기계수소저장재료

다음의 화학식에 나타난 바와 같이 시클로hex산-벤젠계, 메틸시클로hex산-톨루엔계, 디칼린-나프탈렌계라 하는 액체의 유기화합물의 수소화, 탈수소화반응 사이클을 이용한 수소저장기술이 주목을 받고 있다.

위의 반응계에 대한 수소저장량은 각각, 중량당 7.1wt%, 6.2wt%, 7.3wt%, 체적당 55kg/m^3 , 48kg/m^3 , 65kg/m^3 이라하는 높은 수치를 보였다. 또, 나프탈렌을 제한 액체며, 나프탈렌의 경우에도 적당한 액상의 유도체와의 액상혼합물을 이용하는 것도 가능하며, 수송, 증진시의 취급이 쉽게 되는 이점이 있다.

메틸시클로hex산-톨루엔계는 1980년대부터 연구되어 와서, 수송운송매체로소의 경제성평가와 자동차에 탑재하는 실증도 한 바 있다. 또, 종래는 반응의 진행에 400°C 이상의 고온이 필요했지만 촉매기술과 반응기의 검토에 의해 시클로hex산-벤젠계등 디칼린-나프탈렌계에서 250°C 정도에서의 수소방출이 가능성이 보고되어 주목을 받았다. 그러나 탈수소반응은 어떤 계도 수소 1mol당 65kJ/mol 전후인 실온근처에서 사용되는 수소저장합금의 거의 2배의 흡열반응이어서 수소방출에 상당의 에너지를 확보할 필요가 있는 것과 유기물증기와 수소의 분리가 필요하다는 것이 당면과제이다. 또한, 수소저장재료의 저장용기 외에 수소를 방출하기 위한 반응기야 정제기가 필요하므로, 앞으로 소형화와 고 응답성을 위한 화학공

학적인 고려 또한 필요하다.

6) 다공질재료

최근 MOF(Metal Organic Framework)라 불리는 격자상의 나노크기 공간을 가지는 무기계재료에 의한 수소저장의 검토가 행하여 졌다. 그것 중에서 $Zn_4O(BDC)_3$ (BDC=1,4-benzendicarboxylate)의 조성을 가지는 MOF-5는 미세하게는 $[Zn(CO_2)_6]$ 클러스트가 정점을 차지하고 있는 입방체를 구성하고 있어, 이 입방체의 내부는 비어있는 구조를 갖고 있다. 그렇게 때문에, 비표면적은 고 표면적 활성탄과 비슷한 $2,500\text{--}3,000\text{m}^2/\text{g}$ 을 갖는다. 질량수소밀도는 -196°C , 2MPa 일 때 $4.5\text{wt}\%$ 이며, 고 표면적 활성탄에 가까운 값이다. 또한, 실온에서 $1.0\text{wt}\%$ 라 보고 되어 있다. 단지, 현상의 보고에서는 질량수소밀도의 평가에 대해서는 필요한 정밀도가 확보되어 있는지는 알 수 없다.

7) 카본 나노튜브 및 기타 카본 나노재료의 수소저장

최근의 연구결과에 의하면 Li가 처리된 카본 나노튜브는 653K 에서 $20\text{wt}\%$ 의 수소를 흡수하였으며, K가 처리된 카본 나노튜브는 실온에서 $14\text{wt}\%$ 의 수소를 흡수하는 것으로 보고 되었다. 이 값들은 Li가 처리된 카본 나노튜브에서는 단위 m^3 당 $\sim 160\text{kg}$ 의 수소를, K가 처리된 카본 나노튜브에서는 114kg 의 수소를 저장하는 것으로 가솔린이나 디젤의 수소함량과 비교가 될 수 있는 값이다. 비록 K가 처리된 카본 나노튜브가 Li가 처리된 카본 나노튜브 보다 낮은 온도에서 수소를 저장하고 있기는 하나, Li가 처리된 카본 나노튜브는 K가 처리된 카본 나노튜브 보다 화학적으로 안정한 물질로 알려지고 있다. 이들 카본 나노튜브들은 공기중에 373K 에서 수 시간 가열하여도 수소흡수 능력을 유지하고 있으며, 수소를 흡수시킨 후에 673K 에서 공기중에 노출하여도 발화하지 않는 것으로 보고 되었다. 최근에는 Ball milling에 의한 graphite 및 카본나노튜브의 수소저장특성이 보고 되었다.

8) 무기 플러렌 유사 나노튜브

카본 나노튜브의 발견에 이어서, $WS_2\text{--}MoS_2$, NbS_2 , TiS_2 과 BN 같은 플러렌 유사 무기 나노튜브의 발견이 보고 되었다. 무기(비탄소) 나노튜브는 흥미있는 성질과 잠재적 응용에서 나노재료의 중요한 분야로 분류되어지고 있다. 주지하다시피, 효율적 수소저장은 수소에너지계의 발전에서 풀어야할 숙제 중 가장 중요한 문제이다. 나노구조를 이용한 수소저장은 미지 세계에 대한 흥미로운 도전뿐만 아니라 체계적이고 과학적으로 접근해야 할 것이다. 나노 재료에서의 수소 저장은 나노튜브 층사이 반데르 발스 힘이 수소 저장의 잠재적 원인일 것이기 때

문에 무기 나노튜브에서의 수소저장을 연구하는 것은 가치가 있을 것이다. 게다가, 두 원소가 결합된 무기 나노튜브는 순수 카본 나노튜브와는 다르다. 이들은 새로운 수소 흡착-탈착 메커니즘을 보일 것이다.

1985년에 Kroto 등에 의한 C_{60} (buckminsterfullerene)의 발견은 나노 과학과 나노기술의 미스테리를 해결하였다. 중요 예는 1991년 Iijima에 의해 발견된 카본 나노튜브가 연구 사회에서 큰 흥미를 고무시켜왔다는 것이다. 플러렌과 카본 나노튜브의 발견 다음에는, Tenne와 공동연구자들이 WS_2 와 MoS_2 같은 적층 구조를 가지는 전이-금속 dichalogenides MX_2 ($M=Ti, Nb, Mo$; $X=S, Se$) 나노입자가 polyhedral 또는 nanotubular 모양의 closed-cage 구조를 형성할 수 있다는 것을 처음으로 보고하였다. 흑연 유사구조로 BN이 결정화되기 때문에, iso-electronic B-N쌍으로 graphene sheet에서의 C-C쌍을 대신함으로써 간단히 보일 수 있는 boron nitride(BN) 나노튜브가 제조될 수 있다. 따라서 다른 층상 재료의 나노튜브 구조들도 만들어 지는 것이 정말로 가능하다. 예를 들면, 금속-산화 나노튜브(e.g. VO_x, TiO_2)과 금속-halide 나노튜브($NiCl_2$)가 다양한 접근을 통해서 합성되어 왔다.

9) 앞으로의 전망

MoS_2, TiS_2 그리고 BN과 같은 비탄소 나노튜브는 새로운 나노재료의 한 그룹으로 등장하였다. 그러나 이들 나노튜브들의 그 성질들과 응용은 아직 자세하게 연구 되지 않았다. 특히, 나노튜브 같은 것들의 수소-저장 영향과 메커니즘은 큰 폭발적인 가치가 있다. 지금 까지 보고된 결과들로 부터, metal disulfide와 BN 나노튜브상에서 수소 흡착/탈착은 화학흡착과 관련 있으며 주기적 공정에서 결점을 만들 수 있음이 결론지어 진다. 더욱이, metal disulfide 나노튜브의 수소 탈착 온도는 BN 나노튜브의 그것보다 더 낮으며 이는 metal disulfide 나노튜브의 수소 화학흡착이 약함을 나타낸다. 이는 그들의 메커니즘이 다르다는 사실을 나타낸다. ultra-dispersed BN분말이 가수 분해를 하면서 공기에 노출되고, 나노튜브의 open ends는 이 현상에 의해 영향받는 듯함을 알 수 있다. 따라서, BN나노튜브에 의한 수소 흡착에서 공기 영향의 접근이 필요하다. metal disulfide 나노튜브에서, S-H결합이 역할을 하는 듯하다. 그리고 상세한 작업은 현재 정확하게 수소 흡착을 측정하기 위해, 수소화 이전과 이후의 나노구조를 특성화하고 가역적 수소저장의 정확한 자리를 알기위해, 그리고 실험적 결과와 이론적 계산을 연계시켜 연구되어야 할 것이다.

3. 결론

수소저장재료는 근래, 수소를 연료로 하는 연료전지 자동차가 현실의 것으로

인식됨에 따라, 보다 더 높은 수소저장량을 가지는 새로운 계의 발견이 요구되고 있다. 또, 이용성을 높이기 위해서는 저장용기를 보다 세련된 것으로 개량해 나가는 것이 요구되고 있다. 더욱이, 합금계의 연구개발에 한정되지 않고, 질량 및 체적수소밀도의 크기가 양립 가능한 새로운 수소저장재료와 그 저장용기의 이용 기술의 연구개발이 필요하다.