

금속착수소화물을 이용한 고체수소저장 기술 연구 동향

심재혁 선임연구원, 조영환 책임연구원 (KIST 재료기술연구본부)

1. 서론

환경 친화적인 대체 에너지 개발에 중요한 역할을 하는 수소에너지를 효율적으로 활용하기 위해서는 경제적인 수소발생과 함께 안전하면서도 작고 가벼운 경제적인 수소저장기술이 개발되어야 한다. 현재 상용화단계에 있거나 개발하고 있는 수소저장방법에는 저온액화기술과 고압압축기술이 있는데, 전자는 30 K 이하의 극저온으로 냉각해야하기 때문에 에너지 소모가 매우 크고 보관과정에서 필연적으로 기화손실문제가 있으며, 고압용기 압축저장기술은 저장용기 부피가 크고 사고에 의한 폭발위험성이 있으나 저장/방출이 용이하고 저장용량도 비교적 크며 특히 다른 어떤 수소저장법보다 기술적으로 상용화에 앞서 있다.

주로 Ni-MH 이차전지의 전극재료로 과거 많은 연구가 진행된 수소저장합금은 작동온도가 상온 근처이고 충전/방전 사이클 수명이 500-1000회 이상으로 수명이 매우 길며 수소에 대한 부피저장밀도가 100-150 kg/m³으로 높다는 장점이 있는 반면 무게저장밀도가 최대 약 3 wt%로 수소연료전지 자동차나 휴대용 연료전지의 수소저장물질로 사용하는데 어려움이 있다.

탄소재료, 지올라이트, 금속유기구조체 (MOF) 등 다공 물질 표면에 흡착현상 (Adsorption)을 이용한 수소저장법은 아직 기초탐색연구단계에 있는데 낮은 작동온도와 저장용량 (특히 부피저장밀도) 및 불

확실한 성능 재연성 등 중장기적인 연구개발을 통해 해결해야할 문제가 있다.

최근 독일, 스위스, 미국, 일본 등에서 연구에 착수한 금속착수소화물 (Complex Metal Hydride)은 그림 1에서 확인할 수 있듯이 수소 이론저장용량이 5-15 wt%로 매우 크며 적절한 촉매를 사용할 경우 80-400 °C 사이에서 비교적 짧은 시간 내에 저장/방출시킬 수 있다는 장점이 있어 연구개발이 성공할 경우 안전하고 효율적인 수소저장기술을 제공할 것으로 예상된다.

금속착수소화물을 이용한 고체수소저장기술은 이론저장용량 뿐만 아니라 무게저장밀도가 높고 부피저장밀도도 액화저장보다 높다는 큰 장점이 있다.

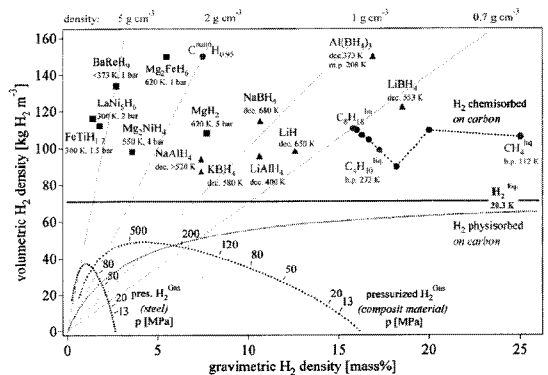


그림 1. 다양한 수소 저장 방법에 따른 수소의 무게 및 부피 저장밀도.

며 고압압축저장과 달리 저장압력이 상대적으로 낮아 안전하다는 장점도 가지고 있으나, 아직 연구초기단계에 있으며 따라서 장기적인 연구개발이 필요하다.

2. 금속착수소화물의 특징

수소저장용 금속착수소화물은 알칼리 및 알칼리토금속 혹은 전이금속 양이온과 $[AlH_4]^-$, $[BH_4]^-$, $[NH_2]^-$ 등의 착이온(Complex Ion)이 이온결합을 하고 있는 화합물로서 이론적인 수소저장용량이 5 wt% 이상이고 80-400 °C의 온도범위에서 1기압 이상의 수소를 방출하고 온도와 수소압력을 적절히 조절해 역반응(수소화반응)을 일으킬 수 있어 가역적인 수소저장이 가능한 물질이다.

표 1은 대표적인 금속착수소화물의 물리·화학적 성질을 정리하여 나타내고 있다. 금속착수소화물은 대부분 밀도 1 g/cm³ 내외의 고체물질이며 양이온과 음이온의 종류에 따라 수소 저장량(수소 무게 저장밀도)에 많은 변화가 있으며 상대적으로 무게가

표 1. 다양한 금속착수소화물의 물리·화학적 성질.

물질	밀도 (g/cm ³)	수소 무게 저장 밀도 (wt%)	수소 부피 저장 밀도 (kg/m ³)	용점	형성엔탈피 (kJ/mol)
LiAlH ₄	0.917	10.54			-119
NaAlH ₄	1.28	7.41		178	-113
KAlH ₄		5.71	53.2		
Mg(AlH ₄) ₂		9.27	72.3		
Ca(AlH ₄) ₂		7.84	70.4		
LiNH ₂	1.18	8.78	103.6	372-400	-179.6
NaNH ₂	1.39	5.15	71.9	210	-123.8
Mg(NH ₂) ₂	1.39	7.15	99.4	360	
Ca(NH ₂) ₂	1.74	5.59	97.3		-383.4
LiBH ₄	0.66	18.36	122.5	268	-194
NaBH ₄	1.07	10.57	113.1	505	-191
KBH ₄	1.17	7.42	87.1	585	-229
Mg(BH ₄) ₂	0.989	14.82	146.5		
Ca(BH ₄) ₂		11.47			
Al(BH ₄) ₃	0.787	16.78	132		

가벼운 보로하이드라이드 ($[BH_4]^-$ 화합물)이 높은 저장량을 나타낸다. 대부분의 물질은 상업적으로 판매되지는 않으나 환원제 등으로 일부 공업적 수요가 있는 물질에 대해서는 상업적인 생산이 이루어지고 있다.

그림 2는 가장 대표적인 금속착수소화물인 NaAlH₄의 결정구조를 나타내고 있다. 결정 구조의 공간군은 I_{41/a}이며 Na⁺ 이온과 $[AlH_4]^-$ 사면체 이온으로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 상온에서 Al-Al 결합거리는 3.779 Å이고 Na-H 결합 거리는 2.405 Å이며 공유결합을 하는 Al-H 결합거리는 가장 짧은 1.672 Å이다. 2개의 고유한 H-Al-H 결합의 각도는 107.32와 113.86 Å이다. 금속착수소화물은 일반적인 이온 결합화합물에 비해서는 상당히 복잡한 결정구조를 나타내고 있으며 각각 화합물의 결정구조도 양이온과 음이온의 종류에 따라 입방정계, 삼사정계, 단사정계, 사방정계 등 매우 다양한 구조를 나타내고 있다.

금속착수소화물은 화합물을 구성하는 착이온의 종류에 따라 크게 알라네이트 ($[AlH_4]^-$)계, 아마이드 ($[NH_2]^-$)계 및 보로하이드라이드 ($[BH_4]^-$)계로 구분된다. 금속착수소화물의 종류에 따라 수소를 방출하고 저장하는 반응에 있어서 차이가 존재한다. 먼저 알라네이트계에 대해서 살펴보면, 대표적인 알라네이트계 물질인 NaAlH₄는 아래의 2단계의 화학반응

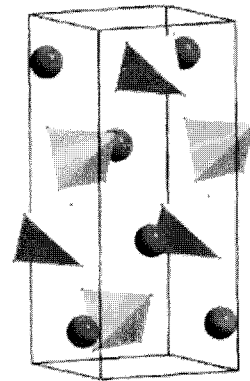
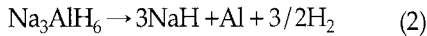
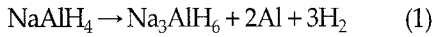
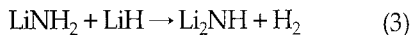


그림 2. NaAlH₄의 결정구조. 검정색 구면체와 사면체는 각각 Na⁺와 $[AlH_4]^-$ 이온을 나타낸다.

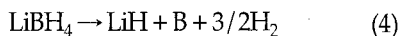
에 의하여 수소를 방출하는 것으로 알려져 있다.



식 (1)에 의해서는 3.7 wt%의 수소를 방출하며 식 (2)에 의해서는 1.9 wt%의 수소를 방출한다. 따라서 전체적으로 NaAlH_4 는 5.6 wt%의 수소를 방출하면서 최종반응산물로는 NaH 와 Al 이 남게 된다. 반대로 수소가 저장되는 반응은 식 (2)가 먼저 일어나고 식 (1)이 나중에 일어나는 방식으로 진행된다. 이에 반하여 아마이드계 물질은 아래와 같이 이미드계 물질로 변하면서 수소를 방출하는 것으로 알려져 있다. 대표적인 아마이드계 물질인 LiNH_2 의 반응식은 아래와 같다.



리튬 아마이드 (LiNH_2)는 리튬 수소화물 (LiH)과 반응하여 리튬 이미드 (Li_2NH)가 되면서 수소를 방출한다. 이 반응을 통하여 방출된 수소는 6.5 wt%이다. 마지막으로 보로하이드라이드계 물질은 금속수소화물과 B로 분해되면서 수소를 방출한다. 대표적인 보로하이드라이드계 물질인 LiBH_4 의 반응식은 아래와 같다.



리튬 보로하이드라이드 (LiBH_4)는 리튬 수소화물과 B로 분해하면서 13.9 wt%의 수소를 방출한다.

금속착수소화물의 분해 및 수소화 반응을 이용한 수소저장기술은 아직 연구초기단계에 있으며 NaAlH_4 , LiNH_2 및 LiBH_4 등 몇 가지 물질을 제외하고는 대부분의 물질이 아직 역반응(수소 저장 반응)이 가능하다고 확인되지 않은 상태이다. 지금까지 역반응이 가능한 것이 확인된 금속착수소물도 분해온

도가 너무 높거나 이론저장용량에 비해 실제 유효저장용량이 훨씬 낮거나 촉매를 사용하지 않으면 역반응이 쉽게 일어나지 않는 등의 문제점을 가지고 있다. 현재 알려진 가역적 수소저장용 금속착수소화물의 대부분은 대기 중에서 수분과 급격히 반응해 분해되거나 심한 경우 발화하기 때문에 취급이 용이하지 않고 고순도원료를 대량 합성하는 방법도 아직 안전하게 개발되지 못하였다. 특정촉매가 금속착수소화물의 분해온도를 낮추고 역반응을 조장하는 명확한 반응기구가 아직 밝혀지지 않았으며 특히 분해 및 수소화 반응 사이클 수명에 관한 연구가 매우 부족한 실정이다.

높은 수소용량을 지닌 금속착수소화물의 가장 큰 문제는 수소를 방출하는 온도가 너무 높다는 점이다. 예를 들어 13.9 wt%의 이론 수소저장용량을 지닌 LiBH_4 의 경우 1기압의 수소분위기에서 약 370 °C에서 수소를 방출하는 것으로 알려져 있다. 수소의 주요 응용 분야가 100 °C 이하에서 작동하는 고분자 전해질 연료전지라는 사실을 감안한다면, 금속착수소화물의 수소방출온도를 200 °C 이하로 낮출 필요가 있다. 금속착수소화물의 수소방출온도는 물질의 열역학 성질에 의하여 결정되기 때문에 결합도입, 촉매첨가 등으로 바꿀 수 있는 성질이 아니다. 따라서 최근 금속착수소화물에 다른 금속수소화물을 첨가하여 금속착수소화물의 열역학 성질을 바꾸려는 시도가 있다. LiBH_4 가 식 (4)에 의하여 수소를 방출하는 경우 반응엔탈피 (ΔH)는 67 kJ/mol H_2 이다. 그런데 LiBH_4 에 아래 식과 같이 MgH_2 를 첨가하여 반응을 일으킬 경우 B 대신에 MgB_2 가 형성되는 반응이 일어나고 열역학적으로 비교적 안정한 MgB_2 가 형성됨으로써 전체 반응 엔탈피가 46 kJ/mol H_2 로 줄어드는 효과가 발생한다.



LiBH_4 에 MgH_2 를 첨가함으로써 이론 수소저장용량은 13.9 wt%에서 11.4 wt%로 줄어들지만, 감소한 반응 엔탈피에 의하여 수소 1기압 기준 수소방출온도가 370 °C에서 170 °C로 크게 감소하는 효과가 나

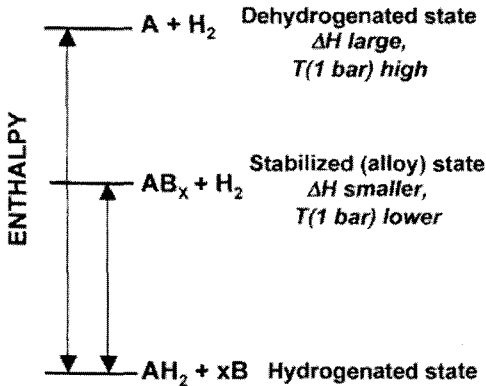


그림 3. 금속수소화물의 Destabilization 효과를 나타내는 개략도.

타난다. MgH₂ 첨가에 의하여 반응 생성물을 안정화 (Stabilization)시키고 상대적으로 LiBH₄를 불안정화 (Destabilization)시키기 때문에 이러한 효과는 Destabilization 효과로 불리운다. 그림 3은 금속붕화물 형성에 의하여 금속수소화물이 Destabilization되는 효과를 개략적으로 나타내고 있다. 현재 수소저장 용량은 높으나 수소방출온도가 높은 보로하이드라이드를 중심으로 다양한 Destabilization 복합계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

3. 국외 연구 동향

1997년 독일 Max-Planck 연구소의 Bogdanovic 등 [1]은 Ti를 함유한 촉매를 습식법으로 NaAlH₄에 첨가해 수소방출온도를 200 °C 이상에서 50-120 °C 까지 낮추었으며, 170 °C 150 기압의 수소분위기에 서 수소저장반응이 일어남을 확인하였다. 이는 금속 착수소화물이 적절한 촉매가 존재할 때 통상적인 온도 및 압력조건에서 가역적으로 수소를 방출/저장할 수 있다는 것을 보인 첫 번째 사례이다. 또한 Bogdanovic 등 [1]은 Ti 촉매가 첨가된 NaAlH₄에 대한 수소 방출/저장 사이클 시험을 수행하여 30회 이상 수소가 가역적으로 방출/저장됨을 확인하였다 (그림 4). 그러나 이론 수소저장 용량이 5.6 wt%임에도 불구하고 30회 사이클 후에 저장용량이 3.1 wt%

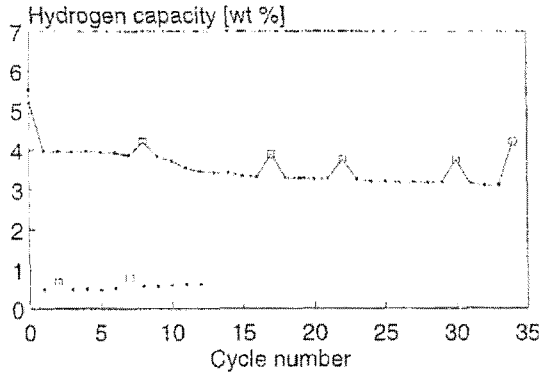


그림 4. NaAlH₄에 대한 수소 방출/저장 사이클 시험.

로 크게 줄어드는 등 용량 감소문제가 심각하며 수소 방출/저장 속도도 실제 응용되기에는 느린 편이다.

미국 하와이 대학의 Jensen 등 [2]은 TiCl₃와 같은 촉매를 고에너지불밀링과 같은 건식법을 이용하여 첨가해 앞서 Bogdanovic 등 [1]이 이용한 습식법과 유사한 결과를 얻었는데 (그림 5), 건식법은 습식법에 비해 공정이 간단하고 유효수소저장용량이 크다는 장점이 있다. 또한 고에너지불밀링은 촉매의 분산에도 효과적이지만 NaAlH₄의 결정립 크기를 줄여 결정입계와 같은 수소의 확산통로를 많이 만들어 수소 방출/저장 속도를 향상시키는 부수적인 효과

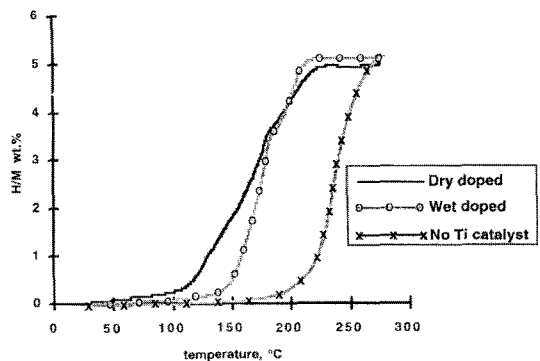


그림 5. 건식법과 습식법으로 Ti계 촉매가 첨가된 NaAlH₄의 수소방출 거동.

도 있다. 실제로 촉매를 첨가하지 않고 NaAlH_4 를 고에너지볼밀링을 했을 때도 수소방출속도가 향상된다는 보고가 있다.

현재까지 Ti계 촉매물질이 어떤 이유에서 NaAlH_4 의 수소저장반응을 촉진하고 수소 방출/저장 속도를 크게 향상시키는 지에 대해서는 명확하게 이해되고 있지 않다. 일부에서는 Ti가 NaAlH_4 의 Na 양이온 자리에 들어가 격자 결함을 유발하고 이것이 NaAlH_4 의 수소저장특성을 향상시킨다는 주장을 하고, 일부에서는 Ti계 촉매가 NaAlH_4 에 첨가될 때 Ti 이 NaAlH_4 와 반응하여 나노 스케일의 TiAl_3 또는 TiH_2 입자가 형성되고 이 나노입자가 수소화 반응의 촉매 역할을 하여 NaAlH_4 의 특성을 향상시킨다는 주장을 하고 있다.

TiCl_3 외에도 TiCl_4 , TiF_3 , TiBr_4 및 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 와 같은 Ti계 물질에 대한 촉매효과가 지금까지 확인되었다. 현재까지 연구된 Ti계 물질 중 가장 NaAlH_4 에 대하여 가장 우수한 촉매효과를 나타낸 물질은 $\text{Ti} \cdot 0.5\text{THF}$ 나노입자이다. 그러나 이 물질은 실제 촉매로 응용되기에는 가격이 너무 비싼 편이고 속도 향상 효과가 사이클 과정 중에 지속적으로 감소한다는 문제점을 지니고 있다. Ti계 촉매물질 외에도 다양한 전이금속 및 희토류 금속에 대한 촉매효과가 연구되고 있다. Zr, V 및 희토류금속 염화물들이 촉매효과를 나타냈으며 Bogdanovic 등 [3]은 ScCl_3 , CeCl_3 및 PrCl_3 에 대한 촉매효과를 시험하였으며 ScCl_3 의 경우에는 수소저장반응에서 필요로 하는 수소 압력을 크게 낮추는 효과가 있고 CeCl_3 의 경우에는 수소 방출/저장 사이클 특성을 크게 향상시키는 효과를 관찰했다.

미국의 UTC社는 25 kg의 NaAlH_4 를 이용해서 수소를 저장하는 탱크를 개발하는 연구를 진행하고 있다. 그림 6에 나타난 바와 같이 현재까지는 목표로 하는 양의 1/8 스케일인 3.5 kg의 NaAlH_4 를 저장하는 탱크가 원형으로 개발되었으며 다양한 조건에서 수소저장특성에 대한 실험이 진행 중에 있다. 탱크의 재질은 스테인레스강이며 고압에서도 견딜 수 있도록 외부에는 탄소섬유로 강화되었다. 탱크내부에는 수소 방출/저장 시에 발생하는 열출입에 의한 온도변화를 최소화하기 위한 알루미늄으로 만들어진

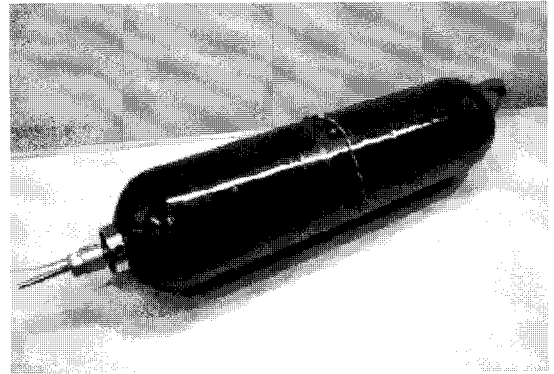
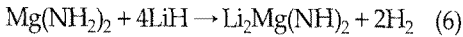


그림 6. UTC社에서 개발된 3.5 kg NaAlH_4 저장 탱크 원형.

열교환기가 장착되어 있다.

NaAlH_4 외에도 NaAlH_4 보다 수소저장용량이 높은 LiAlH_4 및 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 에 대한 연구도 일부 진행되고 있다. LiAlH_4 의 수소방출속도도 Ti계 촉매에 의하여 크게 향상된다는 보고가 있으며 고압에서 일부 수소저장반응이 일어난다는 보고도 있으나 현재까지는 재현되지 못하고 있다. $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 에 대한 연구도 부분적으로 진행되고 있으나 아직까지는 물질 합성에 초점을 맞추고 있으며 수소저장특성에 대해서는 발표된 데이터가 부족한 편이다.

2002년에 싱가포르 국립대학의 Chen 등 [4]은 최초로 LiNH_2 가 LiH 와 함께 반응하여 Li_2NH 되면서 수소를 가역적으로 방출/저장됨을 확인하였다. LiNH_2 가 분해되는 과정에서는 암모니아(NH_3) 가스가 발생하는 것으로 알려져 있으나 발생된 암모니아 가스는 LiH 와 순식간에 반응하여 Li_2NH 를 형성하기 때문에, 실제 관찰되는 반응은 식 (3)으로 나타난다. LiNH_2 외에도 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 와 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 이 가역적으로 수소를 저장할 수 있음이 알려져 있다. 미국의 Sandia 국립연구소의 Luo 등 [5]은 최근 LiNH_2 와 MgH_2 사이의 아래와 같은 반응을 이용해 5.2 wt% 이상의 수소를 가역적으로 저장/방출시킬 수 있다는 연구 결과와 특히 100회 이상의 사이클 수명을 보이는 시험결과를 보고하였다 (그림 7).



Luo 등 [5]은 270회 사이클을 통해 위 반응식의 수소저장용량이 25%정도 감소함을 확인하였다. 이 중 7% 암모니아형성에 의한 것으로 추정되나 나머지의 감소에 대해서는 뚜렷한 설명이 없는 형편이다. 수소저장용 아마이드계 물질에서는 금속용기를 부식시키고 인체에도 유해한 암모니아의 형성을 최대한 억제하는 것이 해결해야 할 가장 시급한 과제이다.

보로하이드라이드계 물질에 대한 수소저장연구는 상대적으로 매우 최근부터 이루어지고 있다. 그 이유는 보로하이드라이드계 물질에 대한 물리·화학적 성질이 별로 알려진 것이 없고 수소가 저장되는 반응이 거의 불가능할 것으로 예상되었기 때문이다. 2005년에 일본 Tohoku 대학교의 Orimo 등 [6]은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 LiBH_4 의 수소 방출 거동을 보고하였다. 그림 8에 나타난 바와 같이 LiBH_4 는 110 °C 부근에서 결정구조가 변화하는 동소변태를 겪으며 280 °C 부근에서는 용융을 나타냈다. 이후 400 °C 부근에서 수소를 방출하는 흡열 반응이 관찰되었다.

식 (4)의 역반응에 의한 LiBH_4 의 수소저장반응은 쉽게 일어나지 않는 것으로 알려져 있었으나, 최근

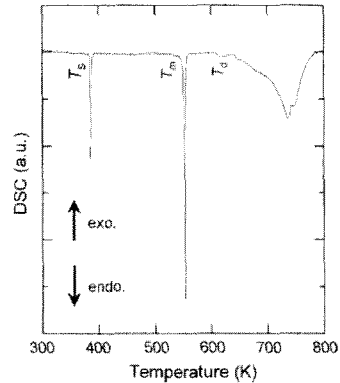


그림 8. 수소 1기압 분위기에서 측정된 LiBH_4 의 DSC 분석 곡선.

스위스 EMPA 연구소의 Mauron 등 [7]은 600 °C, 155기압의 수소분위기에서 LiH와 B이 반응하여 LiBH_4 가 형성되는 반응이 일어날 수 있음을 보고하였다. 따라서 LiBH_4 에 대한 가역적인 수소저장가능성이 확인되었다.

LiBH_4 에 대한 수소저장에 대한 가역성은 확인이 되었지만 수소를 방출하는 온도가 높은 점은 응용 측면에서는 매우 큰 문제이다. 1995년 미국 HRL 연구소의 Vajo 등 [8]은 LiBH_4 에 MgH_2 를 혼합하여 MgB_2 가 형성되는 식 (5)의 Destabilization 반응을 유도하였고 실제로 LiBH_4 가 수소방출온도가 낮아지는 효과가 관찰되었다. PCT 곡선으로 측정된 그림 9의

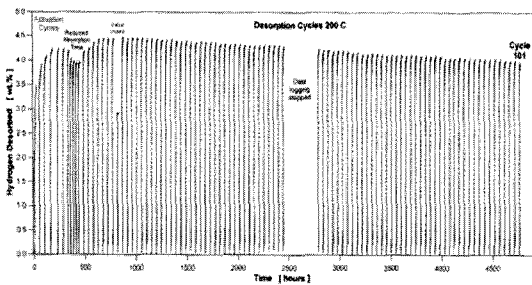


그림 7. $\text{LiNH}_2+\text{MgH}_2$ 혼합물의 수소 방출/저장 사이클

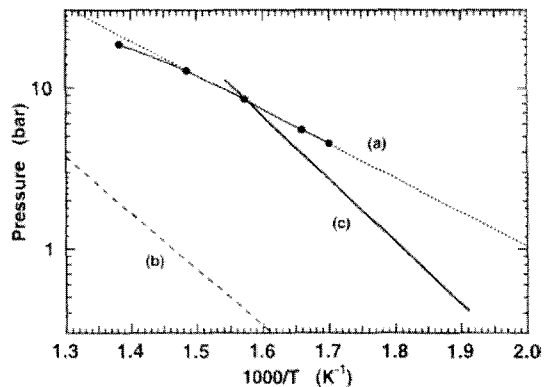


그림 9. $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ 혼합물의 Van't Hoff 곡선.

LiBH₄/MgH₂ 혼합물의 Van't Hoff 곡선으로 예측된 수소 1기압에 대한 평형온도는 220 °C로 LiBH₄의 370 °C에 비하여 크게 낮아진 결과이다.

또한 MgB₂와 같은 금속붕화물의 형성은 수소가 저장되는 반응의 조건을 크게 완화시키는 장점을 지니고 있다. 실제로 독일 GKSS 연구소의 Barkhordarian 등 [9]은 LiH/MgB₂, NaH/MgB₂ 및 CaH₂/MgB₂ 혼합물을 300 °C, 200 기압의 수소 분위기에서 각각 LiBH₄, NaBH₄ 및 Ca(BH₄)₂와 같은 보로하이드라이드가 비교적 쉽게 형성된다는 사실을 보고하였다. 이는 LiH/B 혼합물에서 LiBH₄를 형성시키는데 600 °C, 155기압의 수소가 필요하다는 사실을 상기시켜볼 때 매우 완화된 조건이다.

4. 국내 연구 동향

국내의 금속착수소화물에 대한 연구는 선진국에 비하여 상당히 늦은 2000년대 중반부터 시작되었으며, 연구초기에는 주로 알라네이트계 물질에 대한 연구가 집중되다가 최근에는 높은 수소저장 용량을 지닌 보로하이드라이드계 물질에 대한 연구로 중심이 옮겨가고 있는 추세이다. 대부분의 연구는 한국과학기술연구원 (KIST)팀을 중심으로 이루어지고 있으며 한국에너지기술연구원과 일부 대학팀에서도 최근 연구결과를 발표하고 있다.

Shim 등 [10]은 기계화학적 방법을 이용하여 TiAl₃ 나노촉매를 합성하고 이를 이론 수소저장 용량이 5.6 wt%인 Li₃AlH₆에 첨가하여 Li₃AlH₆의 수소 저장 특성을 향상시키고자 하였다. TiAl₃ 나노촉매는 Li₃AlH₆의 수소방출속도를 크게 향상시키는 등의 우수한 촉매효과를 나타냈지만 Li₃AlH₆의 수소 저장반응을 이끌어내는 데는 실패했다. Lee 등 [11]은 같은 방법으로 합성된 TiAl₃ 나노촉매를 NaAlH₄에 적용하는 연구를 실시하였다. TiAl₃가 첨가된 NaAlH₄는 가역적인 수소저장특성을 나타냈다. 기존의 TiCl₃ 촉매에 비하여 다소 수소 방출/저장 속도는 느리지만 TiCl₃를 사용했을 때에 비하여 유효 수소저장용량이 향상되는 결과를 얻었다. Lee 등 [12]은 또한 상업적으로 판매되는 TiO₂ 나노입자를 촉매

로 이용하여 NaAlH₄의 특성을 향상시키고자 하였다. TiO₂ 나노입자는 유효 수소저장용량측면에서 기존의 TiCl₃보다 우수한 효과를 나타냈을 뿐만 아니라 그림 10에서도 확인할 수 있듯이 수소방출 시 TiCl₃보다 빠른 속도를 나타냈다. TiAl₃나 TiO₂ 나노분말을 촉매로 사용했을 때 TiCl₃를 촉매로 사용했을 때보다 유효 수소 저장 용량이 증가하는 이유는 TiAl₃와 TiO₂는 NaAlH₄와 화학 반응을 하지 않고 안정된 상태로 존재하기 때문이다.

Kim 등 [13]은 NaAlH₄와 TiCl₃ 사이의 기계화학적 반응을 이용하여 이론 수소저장용량이 9.3 wt%에 이르는 Mg(AlH₄)₂를 합성하는데 성공하였다. 합성된 Mg(AlH₄)₂의 수소 방출 반응에 대한 열분석 시험을 실시한 결과, Mg(AlH₄)₂는 약 115 °C에서 MgH₂로 분해하고 약 240 °C에서 MgH₂는 Mg₂Al₃로 분해하는 2단계 반응을 거쳐 수소를 방출 하는 사실이 밝혀졌다. DSC 분석결과 Mg(AlH₄)₂가 MgH₂로 분해하는 과정은 일반적으로 수소가 방출되는 반응이 흡열 반응인 것과는 달리 발열반응형태로 나타났으며, 이는 수소가 저장되는 반응이 매우 높은 압력이 아니면 일어나기 어렵다는 사실을 의미한다.

Kim 등 [14]은 이론 수소저장용량이 9.6 wt%에 이르는 Ca(BH₄)₂를 합성하고 다양한 수소저장특성을 분석하였다. Ca(BH₄)₂는 수소방출 시 저온에서 몇 단계의 상변태를 거치며 최종적으로는 CaH₂와

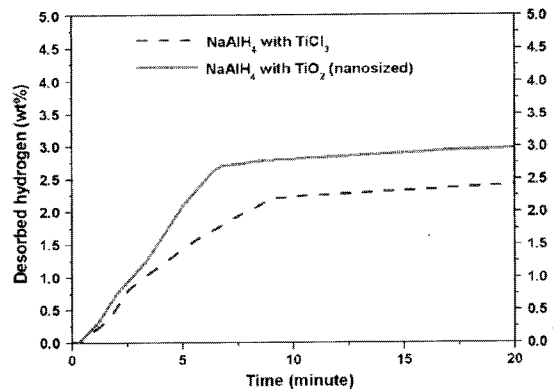


그림 10. TiCl₃ 및 TiO₂ 나노분말이 첨가된 NaAlH₄의 수소방출 거동.

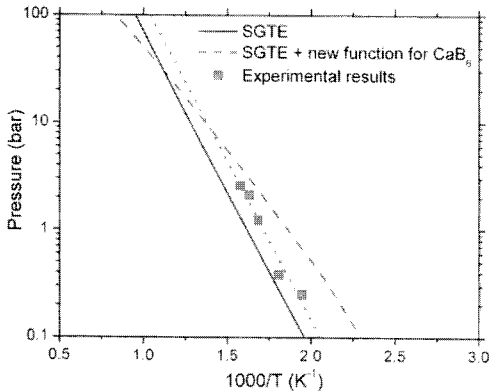


그림 11. $\text{LiBH}_4/\text{CaH}_2$ 혼합물의 Van't Hoff 곡선.

CaB_6 로 분해되는 것을 나타냈다. 촉매를 첨가하지 않은 상태에서는 수소저장반응이 일어나지 않았으나 TiCl_3 촉매를 첨가했을 때 부분적인 수소저장반응이 관찰되었다. TiCl_3 외에도 TiF_3 , NbCl_5 및 NbF_5 의 촉매 성능도 확인해 본 결과 NbF_5 의 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다.

LiBH_4 에 다른 금속수소화물을 혼합하는 Destabilization 효과를 이용하여 LiBH_4 의 수소방출 온도를 낮추려는 시도가 있다. Jin 등 [15,16]은 LiBH_4 에 Al, CeH_2 및 CaH_2 를 혼합하여 수소방출반응에서 각각 AlB_2 , CeB_6 및 CaB_6 를 형성시켰다. 이들 금속붕화물의 형성은 수소화 반응의 엔탈피를 낮추어 LiBH_4 의 수소방출온도를 낮추는 효과를 나타냈다. 그림 11에 나타낸 바와 같이 $\text{LiBH}_4/\text{CaH}_2$ 의 수소 1 기압에서의 평형온도는 309°C 로 LiBH_4 의 370°C 에 비하여 크게 낮아진 결과를 나타내고 있다. 또한 금속붕화물의 형성은 수소저장반응의 진행을 촉진시켜 통상적인 온도 및 압력조건에서 LiBH_4/Al , $\text{LiBH}_4/\text{CeH}_2$ 및 $\text{LiBH}_4/\text{CaH}_2$ 모두 100%에 가까운 가역 수소저장성질을 나타냈다.

5. 결론

금속착수소화물을 이용한 고체수소저장기술 개발은 친환경적이고 자원고갈 문제가 없는 수소연료

전지를 기반으로 하는 미래 수소 에너지사회의 구현을 앞당기는데 큰 기여를 할 것으로 예상된다. 금속착수소화물을 이용한 작고 가볍고 안전하고 경제적인 고체수소저장기술이 개발되면 휴대전화, 노트북, PDA, 캠코더, 디지털카메라 등 각종 휴대용 전자정보통신기기용 연료전지의 상용화에 큰 기여를 할 것이며 아울러 수소를 연료로 사용하는 연료전지 또는 수소내연기관 자동차, 소형발전용 연료전지 등의 상용화에도 결정적인 기여를 함과 동시에 안정적인 국가 에너지 수급과 차세대 주력산업 상품을 개발하는데도 중요한 역할을 할 것이다. 금속착수소화물을 이용한 고체수소저장기술이 개발되면 궁극적으로 고압압축저장기술을 대체해 수소연료전지자동차의 상용화를 앞당기며 특히 안정성을 크게 개선시켜 조기에 대규모 시장을 형성하는데도 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] B. Bogdanovic et al., "Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials", J. Alloys Compd. 253, 1 (1997)
- [2] C.M Jensen et al., "Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride: segue to a practical hydrogen storage material?", Int. J. Hydrogen Energy 24, 461 (1999).
- [3] B. Bogdanovic et al., "Advanced hydrogen-storage materials based on Sc-, Ce-, and Pr-doped NaAlH_4 ", Adv. Mater. 18, 1198 (2006).
- [4] P. Chen et al., "Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides", Nature 420, 302 (2002).
- [5] W.F. Luo et al., "Thermodynamic and structural characterization of the Mg-Li-N-H hydrogen storage system", J. Alloys Compd. 407, 274 (2006).
- [6] S. Orimo et al., "Dehydriding and rehydriding reactions of LiBH_4 ", J. Alloys Compd. 404, 427 (2005).
- [7] P. Mauron et al., "Stability and reversibility of LiBH_4 ", J. Phys. Chem. B 112, 906 (2008).
- [8] J.J. Vajo et al., "Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH_4 ", J. Phys. Chem. B 109, 3719

- (2005).
- [9] G. Barkhordarian et al., "Unexpected kinetic effect of MgB_2 in reactive hydride composites containing complex borohydrides", J. Alloys Compd. 440, L18 (2007).
- [10] J.-H. Shim et al., "Mechanochemical synthesis of ultrafine $TiAl_3$ powder and its catalytic effect on dehydrogenation of Li_3AlH_6 ", J. Alloys Compd. 417, 69 (2006).
- [11] G.-J. Lee et al., "Synthesis of ultrafine titanium aluminide powders and their catalytic enhancement in dehydrogenation", Scripta Mater. 56, 125 (2007).
- [12] G.-J. Lee et al., "Improvement in desorption kinetics of $NaAlH_4$ catalyzed with TiO_2 nanopowder", Int. J. Hydrogen Energy 33, 3748 (2008).
- [13] Y. Kim et al., "Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of $Mg(AlH_4)_2$ ", J. Alloys Compd. 422, 283 (2006).
- [14] J.-H. Kim et al., "Reversible hydrogen storage in calcium borohydride $Ca(BH_4)_2$ ", Scripta Mater. 58, 481 (2008).
- [15] S.-A. Jin et al., "Reversible hydrogen storage in $LiBH_4$ -Al-LiH composite powder", Scripta Mater. 58, 963 (2008).
- [16] S.-A. Jin et al., "Reversible Hydrogen Storage in $LiBH_4$ - MH_2 ($M = Ce, Ca$) Composites", J. Phys. Chem C 112, 9520 (2008).

저|자|약|력



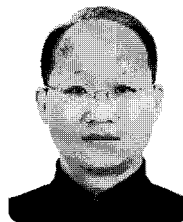
성 명 : 심재혁

◆ 학 력

- 1994년 서울대 금속공학과 공학사
- 1996년 서울대 대학원 금속공학과 공학석사
- 2000년 서울대 대학원 금속공학과 공학박사

◆ 경 력

- 2000년 - 2001년 KIST Post-doc
- 2001년 - 현재 KIST 재료기술연구본부 선임연구원
- 2003년 - 2004년 U.C. Berkeley 방문연구원



성 명 : 조영환

◆ 학 력

- 1984년 서울대 금속공학과 공학사
- 1986년 서울대 대학원 금속공학과 공학석사
- 1990년 Univ. of Cambridge 재료과학과 이학박사

◆ 경 력

- 1989년 - 1990년 Univ. of Cambridge Research Fellow
- 1991년 - 현재 KIST 재료기술연구본부 책임연구원

