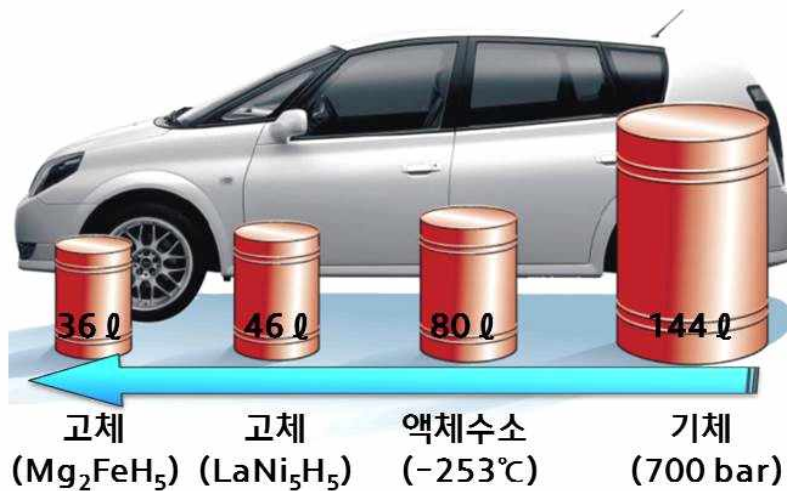


### 1. 시작하면서

수소의 고압기체저장, 저온액화저장은 상업화 되어 있으나, 고압 및 저온을 만드는데 에너지가 소비되고, 안전측면에서도 고온 또는 극저온이 주는 불안감 때문에, 상압 상온 근처에서도 수소저장 가능한 기술을 탐색해 왔다.<sup>1)</sup> 고체수소저장 기술은 수소를 소재의 표면 또는 내부에 저장하는 기술로서, 상용화되어 있는 다른 저장기술에 비해 높은 밀도로 수소를 저장할 수 있다는 장점이 있으나 가격, 안정성 측면 등 아직 기술단계가 낮다. 고체 수소저장 소재는 저장 원리와 소재 특성에 따라 수소저장합금, 금속수소화물, 화학수소화물과 나노구조소재로 나눌 수 있으며 소재의 수소 저장밀도, 작동온도 등에 따라 이차전지, 수소 스테이션, 연료전지용 수소저장, 열에너지 저장 등에서 활용이 가능하다.

선진국은 현재 상용화 보급단계인 수소연료전지 자동차 탑재용 수소저장 시스템의 목표 항목과 수준을 정하고 단기적으로는 고압저장용기의 가격 저감 연구를, 중장기적으로는 고체 수소저장 소재 개발에 투자하고 있다. 차량용 고압 수소저장탱크의 주재료는 탄소섬유로, 일본의 도레이가 독점 공급하고 있어 가격도 높아 소재 및 제조공정 등의 개선이 이루어지고 있다. 장기적으로는 수소연료전지 자동차 보급 확대를 위해 고체수소저장 신소재 개발과 시스템 효율향상이 필요할 것으로 보고 일본 및 유럽에서도 국가 주도의 수소저장 기술 개발 프로젝트를 수행하고 있다.



[그림 1] 수소저장 방법에 따른 수소저장에 필요한 부피 비교<sup>2)</sup>

### 2. 고체 수소저장 소재 개발동향

고체 수소저장 기술인 금속수소화물, 화학적수소화물, 나노재료 기반의 신소재 개발과 저장탱크, 열교환기 등의 시스템 개발에 대해서는 국내 기술력과 투자는 부족한 실정이다. 전세계적으로 현재까지의 연구 성과를 보면, 고체 수소저장 기술은 자동차 적용을 위한 DOE 목표 수준에 못 미치는 상황이며, 소재 측면에서 일부 금속착수소화물이나 화학적수소화물에서 이론적인 저장밀도가 목표 수준을 뛰어 넘는 것으로 알려져 있으나, 실제 적용을 하려면, 반응

속도 향상과 가역성 확보, 자동차 탑재를 위한 시스템 소형화와 열제어 효율 향상, 가격 저감이 이루어져야 한다.

[표 1] 고체 수소저장 소재에 따른 특징

	소재	원리	특징
수소저장합금	AB <sub>5</sub> (LaNi <sub>5</sub> ), AB <sub>2</sub> (TiMn <sub>2</sub> ), AB (TiFe), A <sub>2</sub> B (ZrMn <sub>2</sub> )	물질의 결정격자 내부로 수소가 칩입하여 저장	상온 충전 가능 낮은 저장효율
나노재료	다공성 탄소, MOF	수소가 물질 표면에 흡착	높은 비표면적 활용 극저온 환경 필요
금속수소화물	MgH <sub>2</sub> , Alanate, Amide, Borohydride	물질과 수소의 화학반응	높은 저장효율
화학수소화물	NaBH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>		높은 작동 온도 높은 저장 효율 재생공정 필요

고체 수소저장 기술은 수소연료전지 자동차뿐만 아니라 수소 생산 및 저장, 수소 충전소 및 운송 등 관련 인프라 구축, 재생에너지-수소저장에도 적용이 가능하다.

#### 1) 해외동향

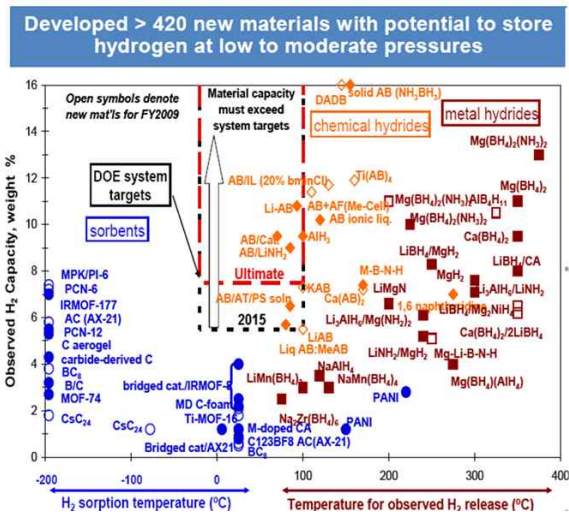
일본, 미국 및 유럽 등에서, 1980년대 이후 Ni-MH 2차전지의 전극재료로 이용되고 있는 수소저장합금(AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>5</sub>, BCC)에 대한 연구가 활발하였지만, 작동 온도가 상온 수준이면서, 수소 저장·방출 사이클 수명이 길며 부피저장밀도가 높은 장점이 있지만, 무게저장밀도는 낮은 단점을 극복하지 못했다.

Type	Metal	Hydrides	Structure	Mass%	$P_{eq}, T$
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Hexagonal	1.4	2 bar, 298 K
AB <sub>3</sub>	CaNi <sub>3</sub>	CaNi <sub>3</sub> H <sub>4.4</sub>	Hexagonal	1.8	0.5 bar, 298 K
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>	Hexagonal	3.0	10 <sup>-8</sup> bar, 323 K
AB	TiFe	TiFeH <sub>1.8</sub>	Cubic	1.9	5 bar, 303 K
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	Cubic	3.6	1 bar, 555 K
Solid solution	Ti-V-based	Ti-V-H <sub>4</sub>	Cubic	2.6	1 bar, 298 K
Elemental	Mg	MgH <sub>2</sub>	Hexagonal	7.6	1 bar, 573 K

[그림 2] 전형적인 금속수소화물의 구조와 수소저장량<sup>3)</sup>

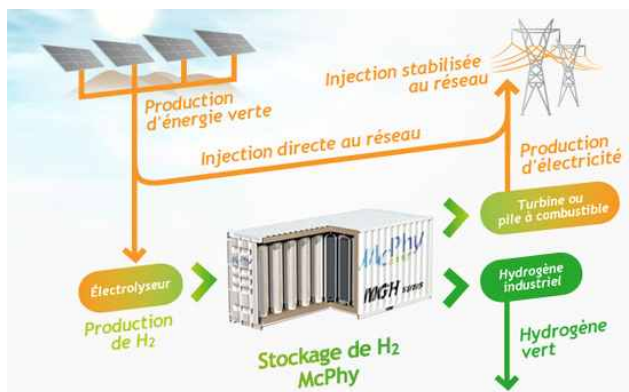
- 2000년대 후반부터 독일, 스위스, 미국, 일본 등에서 연구에 착수한 알칼리금속붕소수소화물은 이론 수소저장용량이 9~15 wt%로 매우 크며 적절한 촉매를 사용할 경우 수소를 저장·방출시킬 수 있음이 확인되었으나 작동 온도가 300°C 이상으로 높고 사이클 특성이 낮다는 문제점이 있었다. NaBH<sub>4</sub>을 물과 반응시켜 수소를 발생시키는 화학수소저장법 기반의 저장 시스템이 개발되었으나 비가역적 반응이기 때문에 재처리시 많은 에너지가 요구되어 특수목적외에는 시장 확보가 어렵다.

- 미국과 유럽을 중심으로 금속유기구조체(MOF), 탄소구조체 및 제올라이트와 같은 표면적이 넓은 나노 구조체에 수소 분자를 흡착시켜 저장시키려는 연구가 활발히 진행되어, 일부 MOF의 경우 액체 질소 온도에서는 10 wt%에 이르는 높은 저장 용량을 나타낸 바 있으나, 상온에서 저장량이 매우 낮고, 수소부피저장밀도가 낮다고 하는 문제점이 있다.



[그림 3] 각종 수소저장소재의 수소저장능력과 작동온도 (자료: 미에너지부)

- 하지만, 소재의 특성에 맞는 활용분야에서는 시장진입은 가능하다. 독일 GFE사는 1.85 wt%의 가역수소저장량을 갖는 Hydroalloy (상품명)라는 상온수소저장합금을 개발하고 잠수함 연료전지 구동용 고체수소저장시스템에 성공적으로 적용하였다. 또한 상온수소저장합금을 이용한 휴대용 수소저장시스템은 현재 연료전지시장에서 판매되고 있다. 프랑스의 McPhy사도 작동온도가 높지만(300°C 정도) 이론수소저장용량이 7.6 wt%인 MgH<sub>2</sub>를 이용하여 재생에너지-수소저장을 실증하고 있다.



[그림 4] 프랑스 맥피가 실증중인 재생에너지-수소 저장 시스템 개념도. 수소는 마그네슘과 반응하여 마그네슘 하이드라이드(MgH<sub>2</sub>) 형태로 저장된다.

- 미 항공 우주국은 셀라에너지와 전략적 제휴로 향후 5년간 우주탐사에 적용할 수 있는 안전한 수소저장 기술개발에 협력할 것이라고 2012년 보도된 바 있다. 셀라에너지는 플라스틱 펠릿 수소저장기술을 가지고 있는데, 가압하지 않은 채 용기에 다량의 수소를 저장할 수 있으며, 펠릿의 온도가 100°C에 이르면 내부의 수소가 방출되어 연료전지로 공급되는 시스템인 것으로 알려지고 있다. 사용되는 수소저장재료는 AB (Ammonia Borane)로서 110 ~ 150°C에서 12wt%의 수소를 방출한다.<sup>4)</sup>

## 2) 국내 현황

2003년부터 2013년까지 미래창조부 수소에너지 프론티어 연구개발사업을 통하여, 해외에서 연구가 진행되고 있는 거의 모든 고체수소저장소재에 대한 기초·탐색 연구를 진행하였으며, 일부 소재에서는 세계 수준과 대등한 연구 결과를 보였고, 일부 수소저장소재와 시스템을 연계하여 실증하는 단계까지 진입한바 있다. 수행된 내용에 대해서 요약하면 다음과 같다.

- 한국지질자원연구원, KAIST 및 전남대학교는 상온수소저장합금에 대한 연구를 오랜 기간 수행했으며 BCC, AB<sub>2</sub> 및 AB<sub>5</sub>계의 다양한 저장합금에 대한 기초 물성 및 수소 저장 특성에 대한 데이터를 확보함. 현대자동차는 여기서 개발된 상온수소저장합금(BCC)을 이용하여 소형 고체수소저장시스템에서 시스템 기준 1 wt% 내외의 수소가 저장·방출되는 것을 확인하였다.

- KIST는 2000년대 초반부터 NaAlH<sub>4</sub>와 같은 alanate계와 LiBH<sub>4</sub>와 같은 borohydride계 금속착수소화물의 수소 저장 특성에 대한 기초 연구를 수행하였으며 일부 금속착수소화물은 5 wt% 이상의 높은 가역수소저장용량을 나타냈으나 아직도 작동 온도가 300°C 이상으로 높은 문제가 있다. 마그네슘수소화물 이용한 20 g의 수소를 저장하는 고체수소저장시스템의 연료전지 작동, 아미노보레인(amminoborane)을 적용한 무인항공기를 시연하였다.

- 재료연구소와 전북대는 마그네슘수소화물(MgH<sub>2</sub>)에 전이금속 및 탄소계 촉매를 첨가하여 마그네슘수소화물의 수소 저장·방출 속도 및 사이클 특성 향상시키는 결과를 확보하였다.

- 한국에너지기술연구원은 다양한 고체수소저장소재의 저장 용량 측정에 대한 표준화 연구를 수행하여, 측정 표준에 대한 KOLAS 인증을 받았다.

- 송실대는 액체 질소 온도에서 세계 최고 수준의 수소 저장 용량을 나타내는 금속유기구조체(MOF) 합성에 성공하였고, KIST와 인하대학교는 표면적이 넓은 탄소구조체를 이용하여 수소를 흡착시켜 저장하는 연구를 수행하였으나 저장시스템 제작까지 연결되지는 못하였다.



[사진 1] 프론티어사업을 통해 개발된 수소저장합금 기반 수소 100g급 저장시스템.

2014년 현재 국내에서 진행되고 있는 수소저장소재의 내용은 다음과 같으며, 신진연구자지원, 일반연구자지원, 중견연구자지원, 산업융합촉진사업, 소재부품기술개발 등으로 지원받고 있다.

표 2 고체수소저장 국내 연구 현황 (2014년 현재, 괄호안은 연구참여자)

- |   |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- 생체모방 재활시스템 적용을 위한 수소저장합금을 이용한 신개념 구동 기술에 관한 연구 (전북대학교 자동차부품 금형기술 혁신센터 김경)</li> <li>- 금속 수소 화합물의 동력학적 분석을 위한 핵자기 공명 분광기법의 개발 및 새로운 금속 수소 화합물 개발 연구에 응용 ( 한남대학교 김철)</li> <li>- 할로겐화합물 첨가에 의한 고성능 마그네슘계 수소저장합금의 개발 ( 전북대학교 송명업)</li> <li>- 다공성 기능매체의 다원자분자 흡착원리 규명 및 수소저장매체로써의 활용 ( 한양대학교 김재용)</li> <li>- 수소 저장을 위한 Pillared Graphene 나노구조체 개발 ( 한국과학기술원 알리코스쿰)</li> <li>- 수소저장용량 9.0wt.%이상의 금속/탄소복합소재 및 5.5wt.%이상을 갖는 수소저장 시스템 개발 (동성진흥, 현대자동차 남양연구소, 한국탄소융합기술원, 인하대학교 산학협력단,희성촉매)</li> <li>- 외부자극에 반응하는 다공성배위고분자의 합성과 수소저장및 이산화탄소 포집에의 응용 연구 ( 한양대학교 백명현)</li> <li>- 착수소화물계의 새로운 수소저장물질 개발 ( 단국대학교 최병구)</li> <li>- 차량탑재용 수소발생장치를 위한 고성능 바이사이클로헥실 탈수소화 촉매 및 반응공정 개발 ( 명지대학교 정지철)</li> <li>- Volumetric Thermal Analysis를 이용한 수소저장물질의 특성연구 (동아대학교 한정섭)</li> <li>- 수소에너지를 활용한 차세대 스마트폰 충전기 개발 (화니텍 김학준)</li> </ul> |
|---|

### 3. 시사점

1) 상온 저압용 수소저장소재에 대한 지속적인 탐색 및 평가가 이루어지고 있다.

상온 저압에서도 미 에너지부에서 상용화를 위해 제시한 수소저장량과 수소저장 특성을 만족하는 소재, 이를 이용하여 실제 시스템에 적용할 수 있는 시스템화에 대한 연구는 아직도 진행중이다. 미국은 최근들어 새로운 프로젝트로 국가기관인 SNL, LLNL, NREL 등을 주축으로 하는 HyMARC(Hydrogen Materials-Advanced Research Consortium)를 추진하고 있는데, 이를 통하여 소재개발, 소재개발툴, 성능 입증 등을 수행한다.<sup>5)</sup>

2) 개발된 소재의 실제 적용을 위한 시스템화는 중요한 이슈

수소저장합금으로 알려진 전통적인 금속들은 특정한 압력과 온도 조건에서 수소와 발열 반응하여 금속수소화물(metal hydride : MH)을 형성하면서 수소를 저장하고, MH는 적절한 열을 공급받아 수소를 방출하므로 이를 실제 적용하기 위해서는 효율적인 열전달이 가능한 시스템이 되어야 한다. 대표적인 특허로는 Toyota사의 고압-MH하이브리드 수소저장탱크, 미국 Ovonics의 수소내연 기관용 MH수소저장탱크, JSW(Japan Steel Works)의 컴팩트 MH수소저장탱크등이 있다. MH수소저장탱크에 냉각수 펌프 및 라디에이터를 포함하는 연료전지 스택의 냉각 루프를 이용하여 수소 충전시에는 냉각, 수소 방출시에는 가열을 하는 시스템으로 구

축되는데, MH 경우, 수소 방출 온도가 낮아 연료전지 스택 폐열로도 수소공급조건을 만족시킬 수 있으나, 중량저장밀도가 낮아 시스템 무게는 상당히 무거워지는 단점이 있다. 반면, Mg계 MH나 금속 착수소화물 (complex metal hydride: NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, 등)과 같은 저장물질들은 수소저장 밀도가 5~10wt.% 이상이지만 수소 방출 온도가 150~400°C로 높아 연료전지 폐열로는 스택에서 요구하는 수소 공급조건을 맞출 수 없는 단점이 있다.

소재 개발뿐만 아니라, 소재의 특성과 이동형 또는 정지형 등 적용처의 조건에 맞추어, 공간 활용도 증대를 위한 수소저장탱크 설계, 무게저장밀도 향상을 위한 시스템 최적화 및 무게 최소화 등의 노력이 필요하다.

3) 지금까지 연구 및 실증된 성과로부터 향후의 고체수소저장분야의 연구 방향은 수소저장용 소재탐색 및 저장시스템 최적화로 요약할 수 있는데, 미래창조부 및 산업자원부는 이러한 방향으로 연구 지원중이다.

- 기존 기체압축 방식 대비 동등 이상 수준의 고체 수소저장 소재 및 시스템 개발
- 고용량, 고효율, 장수명 고체수소저장소재 개발
- 고체 수소저장 소재 대량 생산 기술 개발
- 고체 수소저장 소재 성능 및 열물성 향상 및 시스템 충전 기술 개발
- 고체 수소저장 시스템 설계 및 열관리 기술 개발 및 실증

#### 참고문헌

- 1) B.Sakintuna, F.D.Lamari and M.Hirscher, "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review", Int J Hyd Energy, 32 (9), (2007) pp1121-1140
- 2) L. Schlapbach and A. Züttel, Nature 414 (2001) 353-358
- 3) P.Chen and M.Zhu, "Recent progress in hydrogen storage", Materials today, 11 (12) (2008) pp 36-43
- 4) <http://www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2012/july/cella-energy-signs-deal-with-nasa-kennedy-space-center>
- 5) Ned T. Stetson, "Hydrogen Storage Program Area -Plenary Presentation-", 2016 Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting June 6 -10, 2016