

연료전지 자동차용 및 정치형 고압 수소 저장 용기

이중희*, 유계형, 허석봉
(주)케이시알
(jhl@mail.chonbuk.ac.kr*)

High Pressure Hydrogen Gas Cylinder for Fuel Cell Vehicle and Station

Joong-Hee Lee*, Gye-Hyoung Yoo, and Seok-Bong Heo
Korea Composite Research Co.
(jhl@mail.chonbuk.ac.kr*)

서론

연료전지는 수소와 산소의 전기화학반응에 의해 전기를 얻는 발전 방식으로 에너지효율이 높고, 환경오염 물질이 발생하지 않기 때문에 지구환경오염을 억제할 수 있는 대체에너지로 주목받고 있다. 수소는 상온, 상압에서 기체로 존재하므로 체적당 에너지 밀도가 낮고, 석유와 같은 액체 연료에 비해 저장, 운반이 불편하다. 따라서 사용이 편리하고 경제적인 수소 저장 기술의 개발은 수소에너지의 실용화를 위한 중요한 기술 중 하나라 할 수 있다.⁽¹⁾

수소 저장 기술 중 가장 보편적인 방법은 수소기체를 고압으로 압축하여 제한된 체적의 용기에 저장하는 방식으로 용기에 다량의 수소를 저장하기 위해서는 수소기체를 고압으로 가압할 필요가 있다. 수소기체를 저장하기 위해 사용되는 압력용기는 수소 저장 밀도를 높이기 위해 높은 압력으로 가압되는데, 저장 압력이 높아질수록 용기의 두께가 두꺼워져 무게가 증가하게 되므로 다른 연료에 비해 질량 효율이 떨어지게 된다.

이러한 수소기체 저장방식의 단점을 보완하기 위하여 수소를 -253°C 의 극저온으로 액화시켜 저장하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 수소를 액화시키면 대기압하의 수소기체에 비해 체적을 1/800로 줄일 수 있으므로 수소 저장 밀도를 높일 수 있지만 수소를 액화시키기 위해 많은 에너지가 필요하고 단열성이 큰 특수용기에만 저장이 가능하므로 저장과 이용에 많은 비용이 소요되는 단점이 있다. 또한 증발하지 않도록 단열을 시킨다 하여도 하루에 2~3%가 증발되어 손실되므로 저장 방식으로서 그다지 효율적이지 못하다.⁽²⁾

최근 수소저장합금을 이용한 저장 기술이 연구되고 있는데, 이 방법은 수소와 반응한 금속수소화합물의 형태로 수소를 저장하는 기술로 체적 효율이 액체수소보다 뛰어난 반면 가격이 고가이고 무거워서 이동식으로 사용하기에는 아직 극복해야할 많은 과제를 안고 있다. 따라서 수소 에너지를 효율적으로 사용하기 위해서는 단위체적당 수소 저장 밀도가 크고, 사용이 용이한 수소 저장 기술을 개발할 필요가 있다.

차량용 연료전지에 적합한 수소 저장 장치는 가볍고 수소 저장 효율이 뛰어나며 경제적이어야 한다. 이러한 조건을 만족하는 수소 저장 장치로 압력용기를 이용한 고압 수소기체 저장 방식이 적극 검토되고 있는데, 선진국의 자동차 업계에서는 이 기술에 대한 연구가 활발히 진행되어 고압 수소기체 저장용기를 적용한 연료전지자동차가 실증단계를 거쳐 상용화에 이르고 있다.

고압 수소기체 저장 방식은 물리적인 압력차로 수소를 충전하고 방전하게 되므로 다른 수소 저장방식에 비해 저장방법이 간단하고, 응답성도 빨라 자동차의 연료전지에 적용하기 용이하다. 또한 압축천연가스의 보급에 의해 고압가스저장탱크가 이미 산재되어 있으므로 별도의 비용 없이도 기존의 인프라를 이용할 수 있는 장점이 있다. 하지만 압력용기를 자동차에 적용시 체적이 크고, 형상의 변경이 용이하지 않아 공간의 제약을 받으며, 수소기체의 저장 밀도를 높일수록 압력용기가 무거워지는 단점도 가지고 있다. 따라서 연료전지 자동차가 기존의 휘발유나 경유 자동차와 동등한 성능을 내기 위해서는 높은 수소 저장 밀도를 갖는 경량 고압 수소기체 저장 용기를 사용해야만 한다. 이를 위해 경량, 고강성의 탄소섬유를 적용한 다양한 형태의 복합재료 압력용기가 개발되고 있고, 개발된 압력용기의 타당성에 대한 실증작업이 수행되고 있다.⁽³⁾

본론

1. 고압 수소 저장 용기의 종류

고압 수소기체를 저장하기 위한 압력용기는 사용 재료와 복합재료 강화 방법에 따라 네 가지로 구분하는데, Type 1은 강 또는 알루미늄으로 만들어진 금속제 용기로 복합재료에 의한 구조적 강화 없이 금속 재료만으로 압력하중을 견디도록 만든 용기이고, Type 2는 강 또는 알루미늄으로 만들어진 금속제 라이너 위에 수지를 함침시킨 탄소섬유나 유리섬유를 원주방향으로 감아서 만든 용기이다. Type 3은 강 또는 알루미늄으로 만들어진 얇은 금속제 라이너 위에 수지를 함침시킨 탄소섬유나 유리섬유를 원주방향과 길이방향으로 감아서 만든 용기로 금속제 라이너는 하중을 부담하지 않거나 극히 일부분만을 부담한다. Type 4는 용기의 경량화를 목적으로 비금속 재료로 만들어진 라이너 위에 수지를 함침시킨 탄소섬유나 유리섬유를 원주방향과 길이방향으로 감아서 만든 용기로 비금속 재료로 만들어진 라이너는 하중을 거의 부담하지 않고, 가스가 새지 않도록 하는 역할만을 한다. 연료전지자동차에 사용되는 수소 저장 용기는 경량화를 위해 주로 Type 3나 Type 4가 사용되고 있다.

2. 국내외 기술개발 동향

경량 고압 수소기체 저장 용기에 대한 국내의 연구는 유럽이나 미국과 같은 선진국에 비해 미미한 실정이며 큰 격차를 보이고 있다. 국내에서는 1980년대부터 고압용기의 국산화에 대한 연구를 시작하여 한국기계연구원에서는 섬유강화 복합재료 압력용기의 국산화 개발 연구를 수행한바 있고, 주로 압축천연가스 차량을 위한 강재 용기 및 복합재료 용기에 대한 연구를 하고 있다. (주)케이시알에서는 압축천연가스 차량용 복합재료 압력용기를 Type 4로 개발하여 실용화를 위한 시험 중에 있다. 복합재료 압력용기는 주로 항공우주 분야에서 많이 적용되고 있으며 최근 시험 발사된 KSR-III 과학 로켓의 추진제 가압용 헬륨 충전 탱크가 대표적인 고압가스용 복합재료 용기로 Type 4 형태이다.

국내에서 수소저장을 위한 고압용기의 개발은 아직 시도된 바 없으며, 현대자동차에서 연료전지 시제차량인 Santa Fe에 미국 Quantum사와 용기 및 수소공급 시스템을 공동 개발하여 장착한 이력이 있다.⁽⁴⁾

해외에서는 세계적인 자동차 메이커 및 고압가스 관련 회사에서 주도적으로 고압 수소기체 저장시스템을 개발하고 있다. 특히 자동차 메이커를 중심으로 연료전지 자동차용 수소의 저장 및 공급시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 고압 수소저장시스템 관련 기술에 대한 가시적인 성과가 발표되고 있다.

미국에서는 DOE(Department of Energy)의 주도로 연료전지 자동차용 수소 저장 장치를 개발하여 실증작업을 하고 있다. 고압 수소기체 저장 기술은 압축천연가스 저장 용기의 연장선상에 있는 기술로 미국의 『에너지 정책법(1992)』 시행으로 보편화된 기술이다. DOE는 수소저장기술과 연료전지기술 개발을 위해 2015년까지의 중장기 개발 계획을 수립하여 추진하고 있는데, DOE의 수소저장 기술개발 목표는 Table 1과 같다.

미국의 QUANTUM사는 DOE 기준을 만족하면서 상업적으로 실현 가능한 350 bar급의 수소기체 저장 용기를 개발하였고, 2002년에는 700 bar급의 수소기체 저장 용기를 GM사와 공동 개발하여 독일의 TUV인증을 획득하였다. QUANTUM사의 수소 저장 용기(TriShield™)는 One Piece 플라스틱 라이너를 탄소섬유/에폭시 복합재료로 강화시키고, 내충격용 외부 셸을 씌운 3중 구조의 Type 4 용기로 2003년에는 수소 탱크의 고압을 제어하기 위한 밸브구조를 개발하여 장착함으로써 고속충전이 가능하도록 하였다. 또한 2002년에 미국의 GDATP(General Dynamics Armament and Technical Products)사에서는 All-Composite(Type4)의 탱크로 ISO15869 기준을 충족하는 700 bar급의 수소 저장 용기(TUFFSHELL™)를 개발하는데 성공하였다.

캐나다의 Dynetek사에서는 알루미늄 라이너를 탄소섬유/에폭시 복합재료로 보강한 Type 3의 350 bar급 수소 저장 용기를 개발하여 상용화하였고, 700 bar급 수소 저장 용기를 개발하고 있는 단계이다. Dynetek사의 압력용기는 Type 3로 수소에 대한 침투성과 누출이 없다는 점과 가장 빠른 충전 속도 등을 장점으로 강조하고 있다.

특히 2003년 2월에는 GM사/QUANTUM사와 별도로 일본의 Toyota, Nissan, 미국의 Daimler-Chrysler, Ford Motors, 한국의 현대자동차, 프랑스의 Peugeot-Citroen, 각국의 연료탱크 메이커, 부품 메이커 등 20여 개 사가 참가하여 700 bar급 수소 저장 기술을 2004년까지 공

동 개발하기로 하는 등, 경량 고압 수소기체 저장 용기의 개발을 위해 세계 각국에서 다양한 연구가 진행되고 있다.^(5,6)

Parameter	Unit	2005	2010	2015
Weight efficiency (usable specific energy)	wt% (kWh/kg)	4.5 (1.5)	6.0 (2.0)	9.0 (3.0)
Volumetric efficiency (usable energy density)	kg H ₂ /m ³ (kWh/L)	36 (1.2)	45 (1.5)	81 (2.7)
Storage system cost	\$/kg H ₂	200	133	67
Cycle life (1/4 tank to full)	cycles	500	1000	1500
Refueling rate	kg H ₂ /min	0.5	1.5	2
Loss of usable hydrogen	(g/hr)/kg	1	0.1	0.05

Table 1 DOE Hydrogen Storage Target

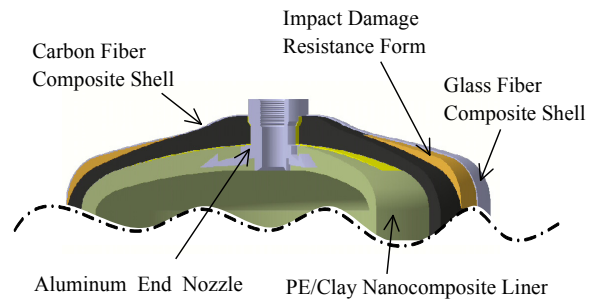


Fig. 1 Schematic diagram of composite cylinder (Type 4)

3. 고압 수소 저장 용기의 구조

고압 수소기체 저장 용기로 사용되는 복합재료 압력용기는 Fig. 1과 같이 내부에 고압의 수소가스를 담아두는 라이너와 라이너를 보강하기 위한 복합재료 층으로 구성된다. 전술한 바와 같이 복합재료 압력용기는 라이너의 종류와 복합재료 층의 보강 방법에 따라 그 형태가 구분된다. 본 절에서는 당사에서 개발하고 있는 350 bar급의 수소기체 저장용 복합재료 압력용기 (Type 4)에 대해 설명하고자 한다.

Type 4 압력용기의 라이너는 비금속 재료로 일반적으로 가스 투과도가 낮은 HDPE (High Density Polyethylene)로 만들게 된다. 하지만 Type 4 용기의 라이너는 Type 3와 같은 금속성 재료의 라이너에 비해 상대적으로 낮은 가스 차단성을 갖기 때문에 비교적 두꺼운 라이너를 사용하여 이를 보완하게 된다. 따라서 라이너의 무게를 줄이기 위해 가스 차단성이 뛰어난 재질을 사용하여 라이너의 두께를 줄일 필요가 있다. GDATP사에서는 기존 HDPE 라이너의 표면처리를 통해 가스 차단성을 향상시켰다고 보고하고 있다.^(7,8) 당사에서는 기계적 물성 및 가스 차단성이 우수한 PE-Clay 나노 복합재료를 개발하여 라이너에 적용하였다. PE-Clay 나노 복합재료는 상용 화제인 PP-g-MA를 사용하여 용융삽입법으로 제조하는데, Swelling Agent인 Octadecylamine으로 Nano Clay에 친유기성 처리를 한 후 상용화제에 용융 블렌딩하여 1차 컴파운드를 만들고, 이를 분쇄하여 주재인 PE와 다시 용융 블렌딩하여 최종 나노 복합재료를 제조하였다. 당사에서 개발한 나노 복합재료는 Nano Clay가 7% 함유된 것으로 N₂에 대해 가스 차단성을 23% 향상시킬 수 있었다.⁽⁹⁾

라이너의 끝단에는 밸브나 레귤레이터가 장착되기 위한 금속성 End Nozzle이 삽입된다. 일반적으로 End Nozzle은 알루미늄으로 제작되는데, 알루미늄과 HDPE는 재질 특성상 접착력이 매우 낮기 때문에 장시간 사용시 알루미늄 End Nozzle과 HDPE 라이너의 계면으로 가스가 누출될 수 있다. 따라서 특수한 형상의 End Nozzle을 사용하고 접착부에 표면처리를 통해 접착력을 향상시킴으로써 End Nozzle과 라이너 계면으로 가스가 누출되는 것을 방지하였다.

라이너를 보강하기 위한 복합재료 층은 탄소섬유/에폭시 복합재료로 이루어진다. 에폭시 수지에 함침된 탄소섬유를 필라멘트 와인딩 머신을 이용하여 라이너의 원주방향과 길이방향으로 감아 보강하는데, 용기의 무게와 강도 등을 고려하여 적절한 와인딩 패턴을 설계하여야 한다. 이때 보강 섬유로 사용되는 탄소섬유는 T700과 T1000이 주로 사용되는데, T1000이 T700에 비해 인장강도는 25% 정도 높지만 가격이 월등히 비싸므로 사용목적에 따라 적절한 보강섬유를 선택할 필요가 있다. 또한 지지재료로 사용되는 에폭시는 종류에 따라 가공성 및 물성에 영향을 주므로 가공성이 양호하고 내열특성 및 강인성이 우수한 에폭시를 사용하여야 한다.

복합재료 압력용기를 탄소섬유만으로 보강할 경우 내충격성이 떨어지게 되므로 탄소섬유로 보강된 압력용기의 외부는 내충격성이 우수한 유리섬유와 같은 재료로 보강을 한다. 또한, 돛부위는 충격에 가장 취약한 부분으로 폼이나 고무와 같은 재료를 이용하여 내충격성을 향상시키고 있다. 이렇게 제작된 복합재료 용기는 자외선이나 화학물질 등에 대한 내환경성을 높이기 위해 적절한

코팅작업을 한다.

4. 고압 수소 저장 용기의 성능 시험

개발된 복합재료 압력용기는 가스누출시험, 파열시험, 반복가압시험, 가스투과도 시험 등을 통해 타당성을 검증하게 된다. 현재 고압 수소 저장 용기에 대한 시험 기준은 아직 마련되어있지 않지만 압축천연가스의 시험 기준인 NGV2-2000이나 ISO11439에 준하여 시험하고 있다. 제작된 용기는 사용압력의 2.35배에 해당하는 압력에서 파열되어야 하며 15,000회의 반복가압 시험 후에도 가스 누출이 발생해서는 안 된다. 또한 -40°C 와 65°C 의 극한온도 환경에서 동일한 반복가압 시험을 수행하여 가스 누출 여부를 확인한다. 이와 같은 성능 시험을 통해 개발된 용기의 설계 타당성 및 안전성을 검증한다.⁽¹⁰⁾

결론

수소에너지 사회로 진입하기 위해 필수적인 수소 저장 기술 중 고압 수소기체 저장 기술은 가장 먼저 상용화 될 것으로 기대되는 기술로 연료전지 자동차용 고압 수소기체 저장 시스템과 관련된 기술은 가시적인 성과를 거두고 있다.

복합재료 압력용기를 이용한 고압 수소기체 저장 방식은 압력용기를 경량화 시키고 저장 압력을 증가시킴으로써 그 효율성을 높일 수 있는데, 성능 향상에 따른 가격 증가를 둔화시키는 비용 절감 노력이 필요하다. 특히 Type 4의 복합재료 압력용기에서는 재료 개발을 통해 라이너의 가스 차단성을 향상시키고, 보강섬유의 와인딩 패턴과 열경화성 수지의 물성을 최적화하여 강도를 향상 시킴으로써 무게를 경감시킬 필요가 있다.

후기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 김창수, "21세기형 청정발전 -연료전지," 물리학과 첨단기술, September(2003).
2. S. M. Aceves, J. Martinez-Frias, O. Garcia-Villazana, and F. Espinosa-Loza, "Performance and Certification Testing of Insulated Pressure Vessels for Vehicular Hydrogen Storage," Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535(2001).
3. B. D. James, G. N. Baum, F. D. Lomax, C. E. Thomas, and I. F. Kuhn, "Comparison of Onboard Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles," Task 4.2 Final Report under Subcontract 47-2-R31148, U.S. DOE(1996).
4. 이성근, 오승찬, 황기호, 최영민, 유석진, 조지환, 김병덕, "연료전지차량용 수소저장시스템 부품 개발 및 SI(System Integration) 기술 개발," 제1회 고효율 수소에너지비 제조·저장·이용 기술개발 사업단 Workshop 논문집, 2월, 서귀포(2004).
5. 이시훈, "수소에너지 저장 기술 개발 동향," 한국과학기술정보연구원 기술뉴스브리프(2003).
6. 조만, "연료전지자동차용 고압수소탱크," 한국과학기술정보연구원 기술뉴스브리프(2003).
7. C. A. Cederberg, and N. L. Newhouse, "High Pressure Fuel Container for Hydrogen Fuelled Vehicles," Paper Presented at NGV 2002 International Conference and Exhibition on Natural Gas Vehicles, October, Washington, DC, USA(2002).
8. F. Mitlisky, A. H. Weisberg, and B. Myers, "Vehicular Hydrogen Storage Using Lightweight Tanks," Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890(2000).
9. 이중희, "CNG 차량용 복합소재 연료저장장치 개발," 산업기술개발사업 최종보고서, 산업자원부 (2003).
10. N. L. Newhouse, W. E. Dick, and M. P. Sheridan, "Safety and Durability of NGV Fuel Storage System," Paper Presented at NGV 2002 International Conference and Exhibition on Natural Gas Vehicles, October, Washington, DC, USA(2002).