

## 수소저장합금을 이용한 수소자동차 연료저장탱크의 수소흡수-방출거동에 관한 연구

이수근, 이한호, 정재한, 김동명, 이재영  
한국과학기술원, 재료공학과  
대전시 유성구 구성동 373-1, 305-701

### Hydrogen Absorption and Desorption Behaviors of the Metal Hydride Fuel Tank for Hydrogen Vehicle

Soo-Geun Lee, Han-Ho Lee, Jai-Han Jung, Dong-Myung Kim  
and Jai-Young Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST,  
373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon, Korea, 305-701

**Abstract :** The hydrogen fuel tanks having hydrogen storing capacity of about 300g and 1200g are manufactured using  $MmNi_{4.7}Al_{0.25}V_{0.05}Fe_{0.001}$  alloy. They are composed of several unit reactor made of Cu-tube(outer diameter = 50.1mm, thickness = 2mm). In order to increase the heat and mass transfer property of the hydride bed, Al-plates are inserted perpendicular to axial direction at intervals of 5mm and three arteries of diameter 8mm are installed symmetrically in each unit reactor.

Hydrogen absorption is proceeded about 80% within 30 minute and is completed within 60 minute at the conditions of charging hydrogen pressure of 25atm and temperature of 22°C. On desorbing hydrogen at a constant rate of 30 slm at 20°C, discharging hydrogen pressure is sustained at 3~5atm for 120 minutes. The discharging pressure is increased upto 5~8atm as the increase of the reactor temperature to 30°C. From the experimental results and the brief discussions about the hydrogen absorption and disorption behaviors of the hydrogen storage tank, it is suggested that the behaviors of hydrogen charging and discharging could be controlled by adjusting the operating parameters and the reactor design parameters

## 1. 서 론

최근 수소저장합금의 수소흡수특성을 이용하여 수소자동차의 연료저장탱크로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 수소저장합금을 이용한 저장법은 단위부피당 수소저장 밀도가 고압기체저장법 및 저온액체저장법에 비해 높으며, 고압 또는 극저온 용기를 사용하지 않고 상온에서 안전하게 저장할 수 있는 저장법이다. 지금까지 개발된 대표적인 수소저장합금은 FeTi, LaNi<sub>5</sub>, MmNi<sub>5</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni 및 Zr-based Laves phase 등이 있다. 이중 고가의 La 대신 희토류원소의 혼합체인 Mm 을 사용한 MmNi<sub>5</sub> 는 LaNi<sub>5</sub> 와 수소화반응특성이 유사하고 경제적인 합금으로 수소저장합금을 이용한 여러가지 응용시스템의 실용화를 촉진한 합금으로 평가되고 있다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 MmNi<sub>5</sub> 합금에 천이원소를 치환하여 자동차 연료저장시스템에 적합하도록 평형압력을 조절하고, 수소흡수량을 향상한 MmNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.25</sub>V<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.001</sub> 합금을 이용하여 대용량의 수소연료저장탱크를 설계, 제작하였고, 수소상입-방출시의 수소유속 및 작동온도에 따른 반응관의 수소흡수-방출 거동을 조사하였다. 실험결과를 바탕으로 수소저장합금을 이용한 연료저장 시스템의 수소흡수-방출특성에 영향을 미치는 여러가지 요인에 대하여 논의하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 합금용해 및 연료탱크제작

실험에 사용된 MmNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.25</sub>V<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.001</sub> 합금은 진공 유도용해로에서 용해하였으며, 공기중에서 분쇄하여 40mesh 이하의 분말로 제조하였다. 분말의 일부를 취하여 Sievert's형 장치에서 합금의 P-C-T 특성을 조사하였다. 또한 합금의 사이클 수명을 조사하기 위하여 99.99%의 수소를 사용하여 수소흡수-방출 사이클 실험을 행하였다. 본 연구에서 선정한 MmNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.25</sub>V<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.001</sub> 합금은 대량용해한 경우에도 소량용해한 합금과 거의 동일한 P-C-T 특성을 나타내었으며, 99.99% 순도의 수소를 이용하여 사이클 실험을 행하였을

때 3,693 사이클 후에도 초기 수소흡수량의 85%이상을 보유하고, P-C-T 특성도 거의 변화가 없는 우수한 특성을 나타내었다. 본 연구에서는 각각 350g 및 1200g의 수소를 저장할 수 있는 연료저장탱크를 제작하였으며, 두 반응관의 개략도를 Fig. 1(a),(b)에 나타내었다.

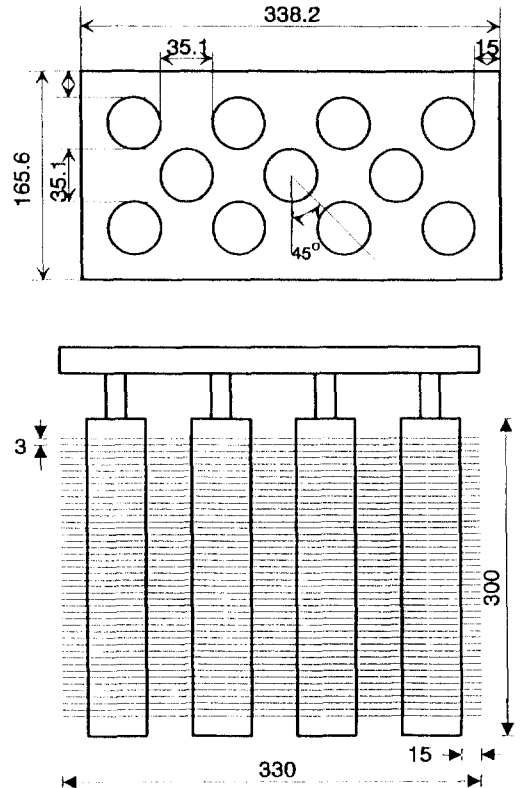


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the 1st hydrogen storage tank

이때 연료탱크는 지름이 50.1mm의 구리관으로 된 단위반응관을 병렬로 연결하여 구성하였다. 반응관 외관을 유지하고, 외부의 열전달을 향상시키기 위해 알루미늄핀을 3~5mm 간격으로 설치하였다. 그리고, 수소저장합금은 수소화반응시 미세한 분말로 되어 열전달 및 수소가동저항이 증가하게 되고 이로 인하여 합금의 고유반응특성을 나타내지 못하는 것으로 알

려져 있어<sup>3)</sup>, 반응관내에 Fig. 1(c),(d) 와 같이 알루

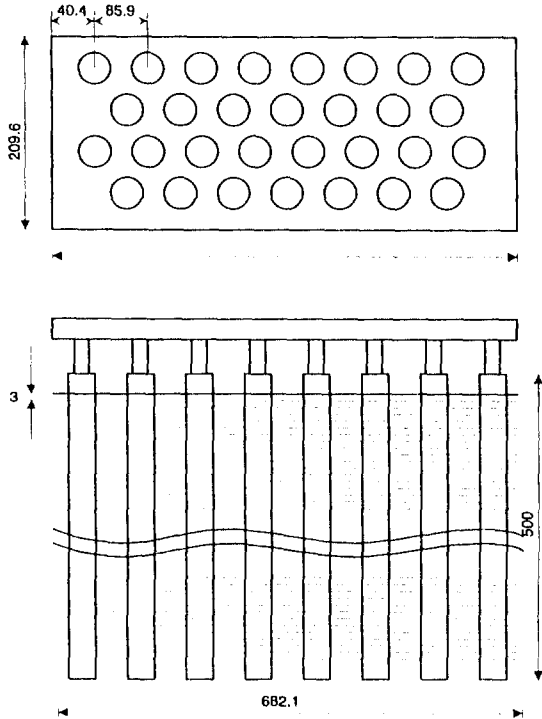


Fig. 1. (b) Schematic diagram of the the 2nd hydrogen storage tank

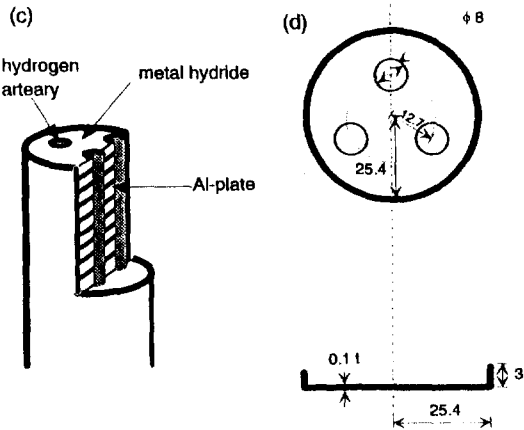


Fig. 1. Schematic diagram of (c) the inner structure of the unit reactor (d) the inner Al-plate

미늄판과, stainless steel 망을 이용한 filter 를 각각 설치하여 열전달 및 수소이동 특성을 개선하고자 하였다.

## 2.2 실험장치

Fig. 2와 같이 고압수소실린더로 부터 연료탱크에 수소를 장입할 수 있도록 수소라인을 설치하였고, 수소라인에 MFC(mass flow controller) 를 설치하여 수소의 유속을 조절할 수 있도록 하였다. 또한 수소 방출시에도 MFC로 수소방출 속도를 조절할 수 있도록 수소라인을 설치 하였다.

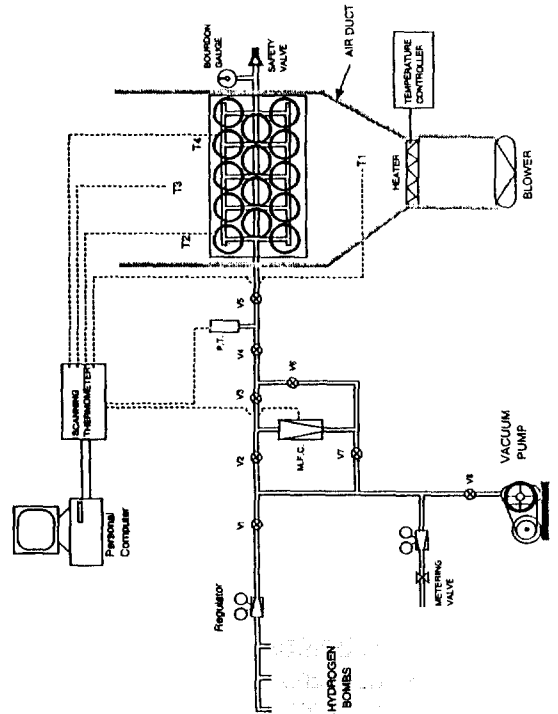


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup

수소의 흡수-방출시 반응열을 효과적으로 제거하기 위해 외부에 송풍기를 설치하여 공기를 강제 송풍하였으며, 공기통로에 열선을 설치하여 공기의 온

도를 조절할 수 있도록 하였다. 실험도중 연료탱크의 압력변화는 pressure transducer 로 측정하였으며, 반응관 각 부위의 온도는 K-type thermocouple 을 이용하여 측정하였다. 측정된 압력과 온도는 scanning thermometer 를 통하여 컴퓨터에 기록하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 1차반응관의 수소흡수-방출거동

Fig. 3(a)는 22°C에서 25기압으로 수소를 장입할 때의 장입 시간에 따른 반응관의 압력과 수소장입량을 표시한 것으로, 장입초기에 반응관의 압력은 이미 외부에서 가해진 압력에 도달함을 알 수 있다.

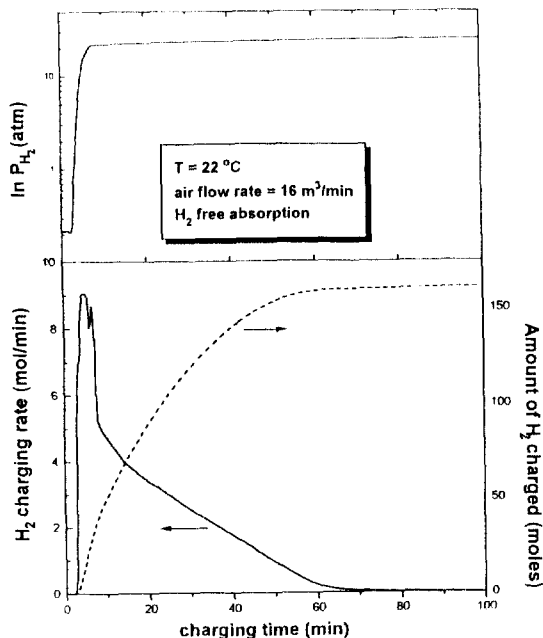


Fig. 3. (a) Hydrogen pressure, change of the hydrogen absorption rate and the charged amount of hydrogen with charging time in the 1st hydrogen storage tank

본 연구에서 제작한 1차 반응관의 경우 약 30분내에 약 80%장입되었으며 60분에 장입이 완료되었다. Fig. 3(a)의 아래에 수소장입속도를 나타내었다. 장입 초기 수소장입속도가 9 molH<sub>2</sub>/min (= 약 200slm) 이상을 유지하다가 약 5분 후 장입속도는 급격하게 감소하고 그 후 서서히 장입속도가 감소하였다. 이때 반응관표면에서 온도를 측정된 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 초기에 급격히 온도가 증가하고, 최고 온도에 도달한 후 계속 감소하고 있다. 그리고 반응관의 축방향으로의 온도변화가 동시에 일어나는 것으로 부터 반응관내

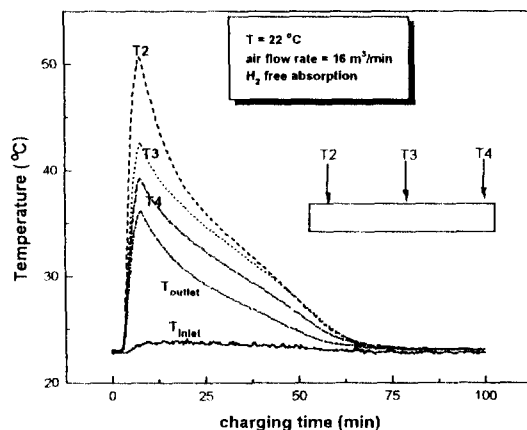


Fig. 3. (b) Temperature of the reactor measured at the surface, and the air temperature of the inlet and outlet during hydrogen charging operation

부의 반응은 동시에 진행됨을 알 수 있다. Fig. 4(a)는 상온에서 30 slm 으로 수소를 방출할 때의 시간에 따른 수소방출속도 및 반응관표면온도를 나타낸 것이다. 30 slm의 속도로 수소를 방출할 때 약 120분간 일정한 속도로 수소를 방출할 수 있었으며, 이때 방출압력은 5기압내외를 유지하였다(Fig. 4(b) 참조). 반응관의 표면온도는 초기에 약 4°C 정도 감소한 후 일정한 온도를 계속 유지하고 있다. 즉 수소를 방출할 때 합금이 열을 흡수하는 속도와 외부로부터의 열전달 속도가 균형을 이루고 있음을 알 수 있다. Fig 4(a),

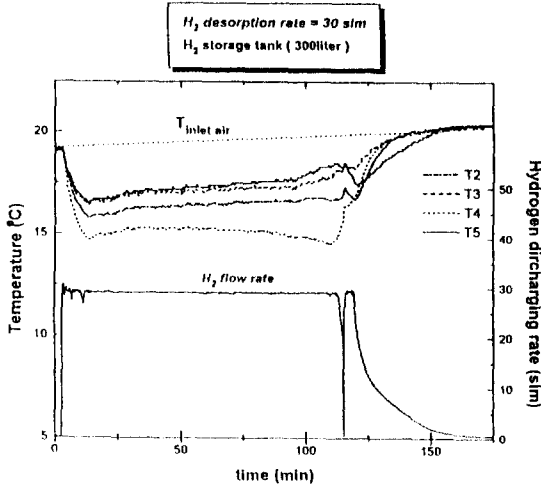


Fig. 4. (a) Temperature profiles and the hydrogen flow rate as a function of discharging time

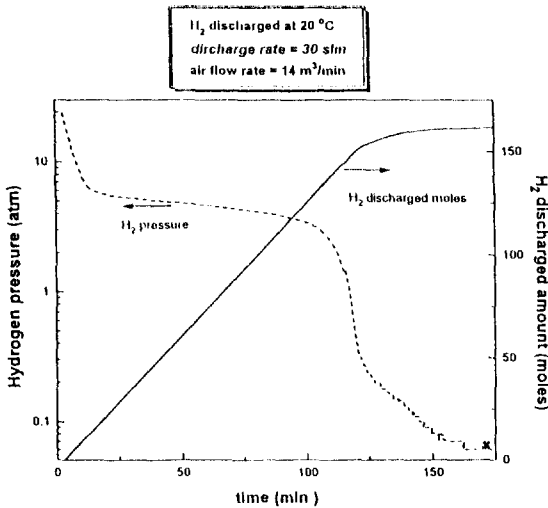


Fig. 4. (b) Hydrogen pressure and the discharged amount of hydrogen with discharging time

(b)로부터 반응관내 잔류 수소량과 이때의 압력관계를 나타내는 dynamic P-C-T<sup>(b)</sup>를 구하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 반응속도를 50 slm 으로 하였을 때의 결과를 함께 나타내었다. 방출속도를 0으로

하였을 때의 압력-조성관계를 나타내는 static P-C-T 곡선과 비교할 때 수소방출속도가 증가함에 따라 동일조성에서 방출압력이 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 거동은 수소방출속도가 증가함에 따라 단위시간당 반응열이 커져 주위로 부터 더 많은 열을 흡수하기 때문인 것으로 사료된다. 수소방출시의 반응관온도는 방출압력 및 속도에 크게 영향을 미치는 요소로서 동일 속도로 방출할 때의 반응관온도에 따른 방출압력변화를 알아보았다. 수소방출속도를 30slm으로 하고, 외부 송풍공기의 온도를 달리하여 방출실험을 수행한 결과 수소방출압력은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 공기온도가 증가함에 따라 높은 값을 유지하였다. 이상

des30-50

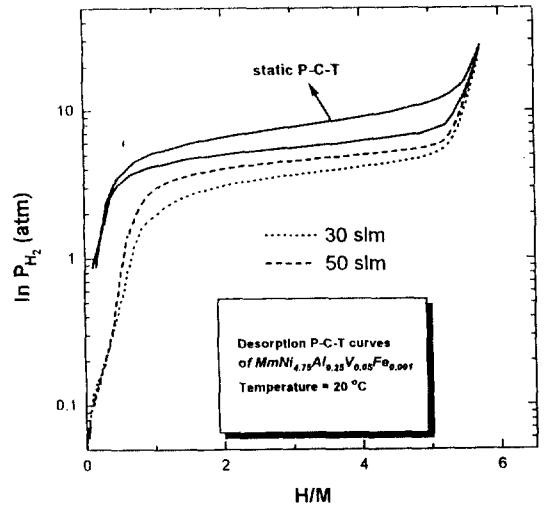


Fig. 5. Dynamic P-C-T curves of  $MmNi_{4.7}Al_{0.25}V_{0.05}Fe_{0.001}$  in the 1st hydrogen storage tank with discharging rate of 30 slm and 50 slm

의 결과로부터 수소방출시 방출압력은 반응관의 온도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다<sup>9)</sup>.

### 3.2 2차 연료저장탱크의 수소흡수-방출 거동

수소저장합금을 98kg 장입한 2차 연료저장탱크의 수소 흡수-방출특성을 조사하기 위해 47L 고압수소

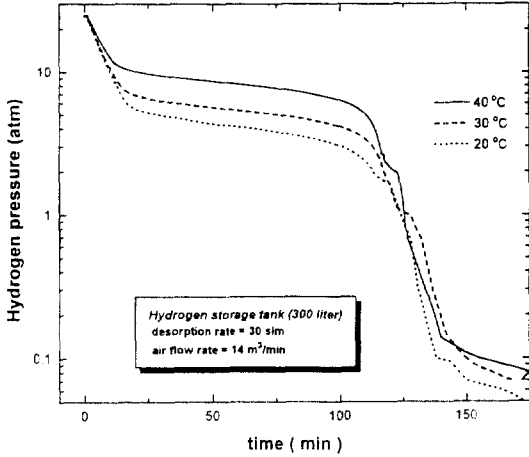


Fig. 6. Pressure change of hydrogen in the 1st hydrogen storage tank at discharging temperature of 20°C, 30°C and 40°C

실린더 3개를 병렬로 연결한 장치를 구성하였다. Fig. 7(a)는 30°C 에서 27기압으로 수소를 장입할 때의 반응관내 장입시간에 따른 수소장입량과 반응관내 압력을 나타낸 것이다. 1차반응관에서와 마찬가지로 초기에 반응관의 수소압력 및 온도가 급격하게 증가

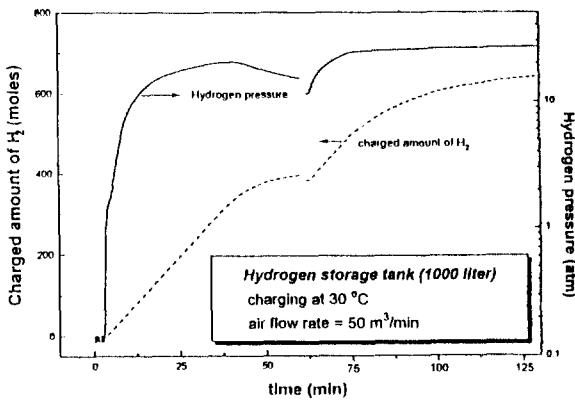


Fig. 7. (a) Hydrogen pressure of the 2nd hydrogen storage tank and the charged amount of hydrogen as a function of time under the charging condition shown in the figure

함을 알 수 있다. 그 후 반응관의 압력은 외부에서 가해진 압력으로 유지 되었으며, 표면의 온도는 점차 감소하였다. Fig. 8(a)에서 60분경에 curve가 단절된 시점에서 3개의 수소분배로 부터 공급되는 수소압력이 27기압이하로 떨어져, 장입을 중지한 후 수소 분배를 교체하여 계속 장입하였다. 총 장입된 수소량은 약 1200g 정도였다. Fig. 7(b)는 2차 연료탱크에서 수소흡수-방출 반응을 연속적으로 수행한 결과이다.

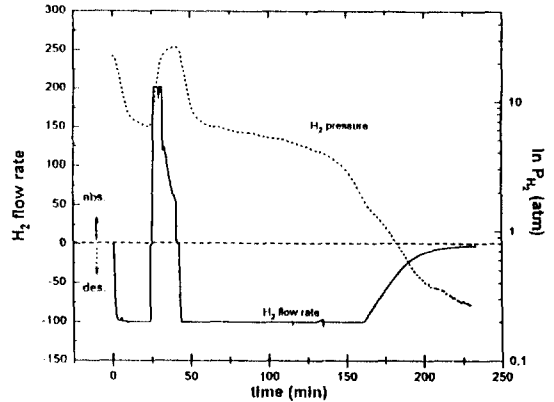


Fig. 7. (b) Changes of the hydrogen pressure and the hydrogen flow rate with the time

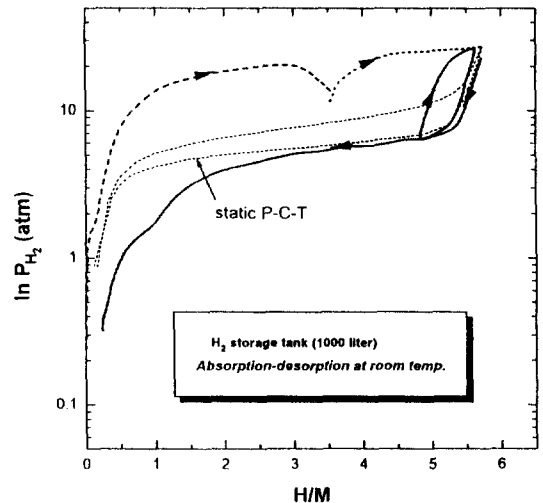


Fig. 7. (c) Dynamic P-C-T curves of  $MmNi_{4.7}Al_{0.25}V_{0.05}Fe_{0.001}$  in the 2nd hydrogen storage tank

약 25분간 100slm으로 수소를 방출하다가 방출반응을 중지시키고, 27기압으로 수소를 다시 장입한 후 대기중으로 100slm의 속도로 수소를 방출하였다. 이때 반응관내의 수소압력은 약 3~20기압을 유지하였으며 수소방출시 약 110분간 100slm으로 수소를 방출하여 장입된 수소량의 약 90%이상을 방출하였다. Fig. 7(c)는 앞의 조건에서 수소를 장입-방출할 때의 반응관내의 수소조성과 압력관계를 나타낸 dynamic P-C-T 곡선을 20°C에서 그린 static P-C-T 곡선과 비교하여 나타내었다.

### 3.3 연료저장탱크의 수소저장특성

표1에는 본 연구에서 제작된 수소연료저장탱크의 특성을 47L 고압수소실린더와 비교하여 나타내었다. 47L 고압실린더, 1차연료탱크 및 2차연료탱크의 반응관 단위무게당 수소저장량은 각각 9.32g/kg, 8.74g/kg, 8.3g/kg이며, 단위부피당의 수소저장량은 각각 9.32g/L, 19.4g/L, 16g/L 이었다. 본 연구에서 제작된 수소저장합금을 이용한 연료탱크의 단위무게당 수소저장량은 고압수소실린더와 비슷하게 나타났으나, 단위부피당 수소저장량은 2배 이상이었다.

	47L 고압실린더	1차 연료탱크	2차 연료탱크
총 중량 (합금중량)	50kg	40kg (25kg)	144kg (98kg)
수소저장량	466g	350g	1200g
저장압력	120atm	25atm	25atm
외부부피	약 50L	18L	75L

Table 1. Comparison of the hydrogen storage capacity and specifications of the hydrogen storage tanks

## 4. 고찰

앞의 실험결과 수소장입 속도 및 방출 속도에 따라 반응관의 온도와 압력이 다르게 나타남을 알 수 있었으며, 반응관의 온도를 제어하여 수소방출 압력을

조절할 수 있었다. 이러한 거동은 합금의 수소화 반응시 수반되는 반응열에 의한 반응관의 온도변화거동과 밀접한 관련이 있는 것으로 여겨지며 수소장입속도 및 반응관 온도등의 작동조건 뿐아니라 반응관의 내부 열전달특성, 반응관구조, 외부열전달 특성등의 반응관 설계조건에 따라서도 영향을 받을 것으로 사료된다. Fig. 8(a)는 동적반응조건에서 수소를 장입할 때의

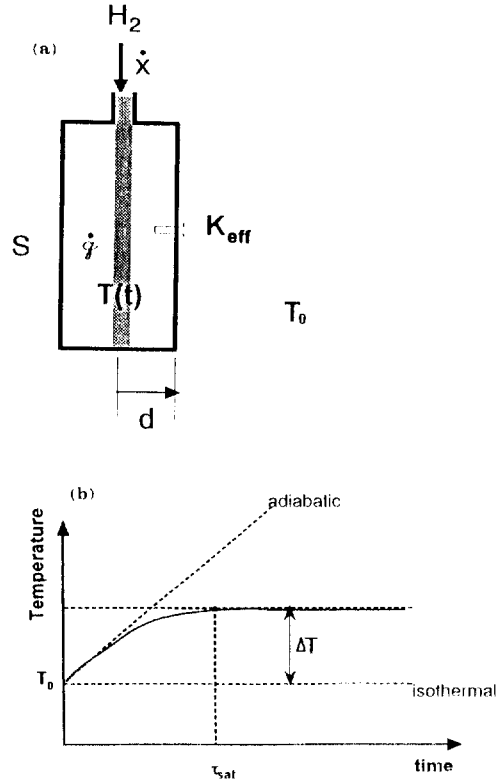


Fig. 8. (a) Simple model of the metal hydride reactor with restricted hydrogen charging rate (b) Temperature change of the hydride with the constant charging rate of hydrogen

반응모델을 도식적으로 나타낸 것으로 외부에서  $\dot{x}$ 의 수소가 장입될 때 반응관 내부에 발생하는 열량은  $\dot{g} = \frac{\dot{x}\Delta H_{MH}}{2}$ 로 나타나게 된다. 계산을 간단히 하

기 위해 다음의 가정을 하였다<sup>6)</sup>.

- (1) 반응관내 열전달은 합금을 통한 열전도 기구에 의해서만 일어난다.
- (2) 합금과 수소는 열적 평형상태에 있으며, 반응관 내부의 온도는 균일하다.
- (3) 외부온도는  $T_0$ 로 일정하게 유지된다.
- (4) 반응관과 외부열전달 매체사이의 열전달은 온도차이에 비례한다.

이상의 가정으로 부터 다음의 에너지 균형식을 유도할 수 있다.

$$\dot{g} = \frac{S}{d} k_{eff}(T(t) - T_0) + c_p \frac{dT(t)}{dt} \quad \text{-----}(1)$$

여기서  $t$ 는 시간이고,  $S$ ,  $d$ 는 반응관의 표면적과 열전달 거리,  $k_{eff}$ 는 반응관내부의 열전달 계수,  $c_p$ 는 반응관의 열용량이다. 위식에서 경계조건으로

$x < d$  또는  $x < -d$  에서  $t \geq 0$ 인때  $T = T_0$ 이고 초기조건으로

$T = 0, -\infty < x < \infty$ 에서  $T = T_0$ 이다.

경계조건 및 초기조건을 이용하여 위식(1)을 풀고 정리하면 시간에 따른 온도변화를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$T(t) = T_0 + \left( \frac{\dot{g}d}{S k_{eff}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{S k_{eff}}{c_p d} t} \right) \quad \text{----}(2)$$

한편 수소저장합금의 수소화반응의 평형압력은 van't Hoff 식으로 표시되며 합금의 sloping을 고려할 경우 다음식으로 표시된다<sup>7)</sup>.

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} + ax \quad \text{-----}(3)$$

여기서  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ 는 수소화반응의 엔트로피변화 및 엔탈피 변화이다. 그리고  $x$ 는 합금의 수소조성을 나타내며,  $a$ 는 조성에 따른 합금의 평형수소압력변화를 나타낸 기울기이다.

반응관내 수소를 일정한 속도로 장입할 경우 합금의 수소조성은 Fig. 9(a)와 같이 장입속도에 따라 일정한 기울기를 유지하며 증가하게 된다. 이때 반응관의 온도가 일정하게 유지된다면 각각의 장입속도  $\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3$ 에 대하여 Fig. 9(b)의 선을 따라 증가하게 될 것이다. 반면 반응관내 수소압력은 수소조성증가와 반응관온도 변화에 따라 변하게 되는데, 위식(1)에서 반응열이

외부로 전달되지 않는 단열조건일 경우의 시간에 따른 온도변화는 다음의 식으로 간단히 표시된다.

$$T(t) = T_0 \left( 1 + \frac{\dot{g}}{T_0 c_p} t \right) \quad \text{-----}(4)$$

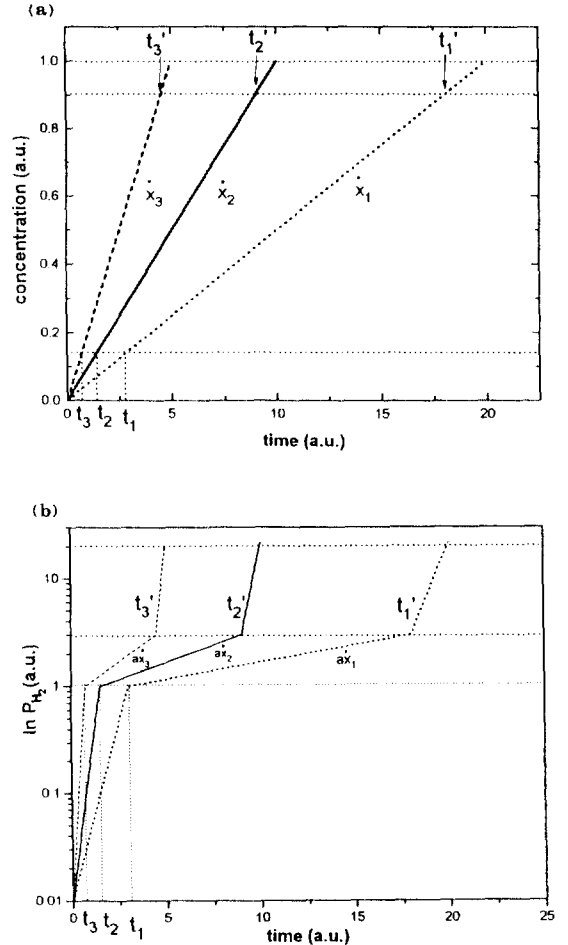


Fig. 9. (a) Increase of hydrogen concentration of the hydride (b) Equilibrium hydrogen pressure of the hydride as a function of time with charging rate of  $\dot{x}_1, \dot{x}_2$  and  $\dot{x}_3$  in case of isothermal condition

앞의 가정(3)에서 반응관의 압력은 합금의 평형수소압력과 일치하게 되며 시간  $t$ 에서의 합금의 평형수소압력을 나타내는 van't Hoff식에 대입하여 정리



하면

$$\ln P_{H_2}(t) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT_0} + \left( \frac{\dot{g}}{RT_0^2 c_p} + a\dot{x} \right) t \quad (5)$$

가 되어 두 상 공존영역에서 장입시간에 따른 압력 증가속도는  $a\dot{x} + \frac{\dot{g}}{RT_0^2 c_p}$  로 증가하여 반응관내의 온도가 일정하게 유지되는 조건에서의 압력증가속도  $a\dot{x}$  보다 크게 된다. 그러나 실제 실험조건에서는 반응관의 온도가 식(2)로 표현되어 Fig. 8(b)에서와 같이 초기에 증가한 후 일정한 값으로 saturation 된다. 따라서 수소저장합금의 압력증가 곡선은 Fig. 10에서 점선으로 표시된다. 이러한 거동은 수소방출시에도 동일하게 적용된다. 또한 식(5)로부터 동적반응조건에서의 평형압력은 작동변수인  $\dot{x}$ 와 반응관설계변수인  $d, S, k_{eff}$  등에 따라 달라지게 됨을 알 수 있다.

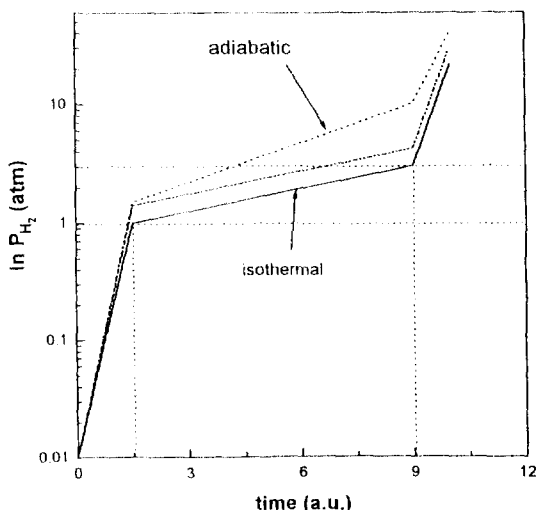


Fig. 10. Increase of the equilibrium hydrogen pressure of hydride with charging time on the adiabatic condition (dot line), isothermal condition (solid line) and practical condition (dashed line)

즉 식(5)에서  $\dot{g} \cdot d < S \cdot k_{eff}$  인 조건에서는 합금의 slope의 변화는 없이 hysteresis 만 약간 증가하게 되며,  $\dot{g} \cdot d > S \cdot k_{eff}$  인 조건에서는 hysteresis 가 증가할

뿐아니라 기울기도 증가하게 된다.

동적반응조건에서의 수소저장합금의 평형수소압력 변화거동은 연료탱크의 수소장입특성 및 방출특성에 직접 관련이 있다. 수소장입시 반응관의 온도증가에 따라 합금의 평형수소압력이 증가하면 반응의 구동력이 감소하게 되고 반응의 구동력이 0이 되는 시점에서 부터 장입속도는 반응관의 열제거 속도에 의해 결정된다. 본 연구의 Fig. 4(a)에서 초기에 장입속도가 크게 나타나다가 약 5분 후 장입속도가 급격히 감소하는 것은 반응관의 온도증가로 구동력이 거의 0이 되기 때문인 것으로 여겨진다. 따라서, 연료저장탱크에서 수소장입시간을 단축하기 위해서는 외부에서 공급해주는 수소압력을 충분히 높게 유지하거나, 초기 반응관온도를 낮게 하여 수소장입시 발생하는 반응열에 의한 합금온도변화로 평형수소압력이 증가하더라도 공급수소압력보다는 낮게 유지되도록 장입조건을 조절해야 한다. 수소방출시에는 반응관의 온도를 증가시켜 충분한 방출압력과 방출속도를 유지하거나, 반응관 설계시 열전달특성을 고려하여 목표로 하는 방출속도에서 충분한 방출압력 및 방출속도가 유지될 수 있도록 연료저장탱크를 제작하는 것이 필요하다.

## 5. 결 론

본 연구에서 선정된  $MmNi_{4.7}Al_{0.25}V_{0.06}Fe_{0.001}$  합금은 대량용해한 경우에도 소량용해한 합금과 동일한 P-C-T 특성을 나타내었고, 수소연료저장탱크로서 사용되기에 충분한 사이클 수명을 나타내었다. 1차연료저장탱크에서 25기압으로 수소를 장입할 때 30분내에 약 80%이상 장입되었으며, 60분 까지 나머지 부분이 장입되었다. 이는 합금내 수소농도가 증가함에 따라 평형수소압력이 증가하는 합금의 sloping 특성과, 반응에 수반되는 반응열로 인하여 합금의 온도가 증가하여 합금의 평형수소압력이 증가하는 현상에 의하여 수소장입의 구동력이 감소하기 때문이며, 외부수소공급압력을 증가시켜서 장입시간을 단축할 수 있다. 수소방출시에는 20°C 에서 30~50 slm의 유속 (0.11~0.18 [H/M]/min/kg-alloy)으로 수소를 방출할 때 3~7기압의 범위에서 수소를 일정하게 방출할 수 있었다.

이러한 수소흡수-방출 거동은 2차반응관에서도 유사하게 나타났다.

### 참 고 문 헌

1. O. Bernaner, Int. J. Hydrogen Energy, 13 (1988), 181
2. Q. D. Wang, J. Wu and C. P. Chen, Z.Phys. Chem. NF, Bd. 164, S.(1989), 1293
3. W. Supper, M. Groll and U. Mayer, J. Less-Common Met., 104(1984), 279
4. M. Groll, W. Supper and R. Werner, Z. Phys. Chem. NF, Bd. 164S(1989), 1485
5. E. Tuscher, D. Weinzierl and O. J. Eder, Int. J. Hydrogen Energy 9(1984), 783
6. P. Dantzer and E. Orgaz, J. Less-Common Met., 147(1989), 27
7. H. Bjurstrom, S. Suda and D. Lewis, J. Less-Common Met., 130(1987), 365