

수소저장합금을 이용한 수소저장탱크의 구조에 따른 수소저장 특성 연구

심규성, 명광식, 김정덕, 김종원

*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Study on the Characteristics of Hydrogen Storage according to the Structure of Storage Tank using Metal Hydride

Kyu-Sung Sim, Kwang-Sik Myung, Jung-Duk Kim, Jong-Won Kim

*Korea Institute of Energy Research, Hydrogen Energy Research Center
71-2 Jang-dong Yusong-ku, Taejon 305-343, Korea

ABSTRACT

In order to utilize hydrogen energy in a large-scale in the future, development of effective hydrogen storage method is essentially required as well as that of efficient hydrogen production method. The hydrogen storage method using metal hydrides has been holding the spotlight as a safer and higher-density hydrogen storage method than conventional hydrogen storage methods such as liquid hydrogen or compressed hydrogen storage method. However, when metals react with hydrogen to store hydrogen as metal hydrides, they undergo exothermic reactions, while metal hydrides evolve hydrogen by endothermic reaction. Therefore, hydrogen storage tank should have such structure that it can absorb or release reaction heat rapidly and efficiently.

In this study, a review on the improvement of the heat release and absorption structure in the hydrogen storage tank was conducted, and as a result, a new type of hydrogen storage tank with the structure of vertical-type wall was designed and manufactured. Experimental results showed that this new type of tank could be used as an efficient hydrogen storage tank because its structure is simpler and manufacture is easier than cup-type hydrogen storage tank with the structure of packed horizontal cup.

주요기술용어 : Metal hydride(금속수소화물), Hydrogen storage tank(수소저장탱크), Hydrogen storage(수소저장)

1. 서 론

수소가 미래의 에너지시스템으로 이용되기 위

해서는 수소의 값싼 제조기술의 개발도 중요한 과제이지만 수소를 효율적으로 저장할 수 있어야 수소를 이용하는 기술에 연결할 수 있는 유용한

방법이 될 수 있다. 기존에 사용중인 수소 저장기술 가운데 고압 기계저장 및 액화저장 보다 안전하고 고밀도로 수소를 저장할 수 있는 것으로 수소저장합금 이용 방법이 있다. 수소 저장탱크를 제작함에 있어 고려하여야 할 중요한 합금의 특성은 미분화와 열전도성에 대한 문제이다. 수소저장합금은 수소의 저장과 방출에 따라 팽창과 수축을 반복하면서 정도의 차이는 있지만 수 μ m 정도까지 미분화한다.

따라서 수소의 저장과 방출에 따라 입자 내부로 큰 응력이 발생하고, 합금자체가 취약한 재료이므로 분쇄가 일어나 미분화가 진행된다. 합금의 미분화에 따라 합금의 수소흡수 성능은 저하되지 않는다. 그러나 탱크 내에 부분적인 응력이 가해지기도 하며, 밸브나 파이프를 오염시키는 원인이 되기도 한다. 따라서 수소 저장탱크를 설계할 때는 다음 사항을 고려하여야 한다.

- ① 비산을 방지하고 필터 등을 이용한다.
- ② 합금은 일반적으로 수소와의 반응속도를 높이기 위하여 분말상의 것을 이용한다. 또한 수소화에 의해 합금이 팽창하는데 따른 적절한 대책이 필요하다.
- ③ 분말상의 합금은 열전도성이 나빠지게 되어 수소화 반응속도에 영향을 미치므로, 열교환기의 모양, 합금의 가공방법 및 합금의 충전 방법에 대한 연구가 필요하다.

열전도를 향상시키는 방법으로는 수소저장합금을 충전하는 파이프에 외핀 또는 내핀을 부착하거나, 전열면적을 크게 하여 전열을 좋게 하는 방법, 합금 층 중에 Al 또는 Cu fin을 삽입하는 방법, 다공성의 금속골격으로 합금분말을 부착하여 이용하는 방법¹⁾, 합금분말과 바인더(Cu 또는 Al 등의 분말)를 혼합하여 고온압축 또는 소결에 의하여 고형화 하는 방법²⁾, 구리나 니켈로 합금을 마이크로 캡슐화 시키는 방법³⁻⁴⁾, 고분자 결합제를 이용한 성형체 제조방법⁵⁾ 등이 도입되고 있다.

수소 저장탱크를 제작할 경우 충전된 수소 저

장합금을 효율적으로 사용하기 위해서는 합금 자체에서 수소의 흡수와 방출반응이 신속히 일어나야 한다. 외부적인 조건으로 반응시 수소의 mass transfer와 반응에 따른 흡수-방출열이 외부와의 heat transfer 조건들을 충분히 고려해야만 한다. 이러한 mass transfer 및 heat transfer의 문제는 수소 저장탱크를 제작하는데 매우 중요한 문제이다. 이 문제를 해결하기 위해서는 수소 저장탱크 내에서의 mass transfer 및 heat transfer에 대한 연구가 충분히 이루어져야 한다.

Mass transfer라 함은 수소 저장합금이 충전되어 있는 수소 저장탱크 내에 수소를 주입하였을 때 수소가 충전되어 있는 합금 분말의 공간들 사이로 이동하여 각각의 분말 표면에 수소분자가 도달하는 수소화 반응 바로 전의 상태를 의미한다. 따라서 수소의 흡수-방출 반응속도가 빠른 합금이라 할지라도 수소가 충분히 빠르게 각각의 합금 분말에 도달하지 못하거나 수소 방출시 방출된 수소가 충분히 빠른 시간 내에 각각의 합금 분말로부터 빠져 나오지 못한다면 수소의 mass transfer 속도가 전체 수소의 흡수-방출 반응속도를 제어할 수 없게 된다. 이때 수소의 흡수-방출 반응속도는 합금 자체의 고유한 수소화 반응속도보다 느리게 나타나게 된다. 이러한 mass transfer의 문제를 개선하기 위해서는 탱크 내에 수소와 반응하지 않으면서 수소에 이동통로를 제공하는 filter를 설치하여 수소가 탱크 내의 모든 곳에 동시에 도달하도록 하는 방법이 제안되었다.

Groll⁶⁾ 등이 Al foam과 CaNi₅ 분말을 혼합하여 탱크를 채운 뒤, 탱크 내부에 filter를 설치한 경우와 설치하지 않은 경우의 수소 흡수속도의 변화를 비교하였다. 그 결과, 탱크 내부에 filter를 장착한 경우가 filter를 장착하지 않은 경우보다 수소 흡수속도가 3.6~4.2배 정도 빠른 것이 확인되었다. 이것으로부터 탱크 내에서 수소의 mass transfer는 재료의 수소 흡수-방출 반응속도에 상당히 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며, 이러한 점은 수소 저장탱크의 설계에 따라 그 영향이 상당히 변화할 수 있음을 의미하는 것이

한편, Suda⁷⁾ 등은 수소 저장탱크 내에 filter를 삽입하지 않은 경우와 삽입한 경우에 있어 수소 저장탱크 바깥 면에서 수소의 흐름 방향에 따라 수소를 가했을 때의 저장탱크 부분별 온도를 측정하였다. 수소 저장탱크 내부에 filter를 삽입하지 않은 경우에는 수소를 가했을 때 수소의 흐름 방향으로 시간간격을 가지면서 온도가 증가하며, 탱크 내부에 filter를 설치한 경우에는 저장탱크 각 부분별로 온도가 증가하는 속도가 거의 비슷하게 됨을 관찰하였다. 이는 수소 저장탱크 내에서 수소의 mass transfer 문제가 filter를 사용한 경우에 거의 해결될 수 있음을 보여주는 것이다.

수소 저장탱크 내에서 수소의 mass transfer와 함께 저장재료의 수소 흡수-방출 반응속도에 영향을 주는 문제가 heat transfer 문제이다. Heat transfer는 재료 내에 수소가 흡수 또는 방출될 때 방출 또는 흡수되는 열이 탱크 외부로 전달되는 속도가 느리기 때문에 발생하는 문제이다.

Mayer⁸⁾ 등은 heat transfer가 수소방출 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 LaNi₅와 알루미늄(Al) 분말을 분말상태로 섞거나 또는 두 분말을 compacting 하여 Pellet 형태로 만들어 수소 방출속도를 측정하였다. 실험 결과 pellet 형태의 경우 Al metal matrix의 양이 증가함에 따라 수소방출속도 또한 비례하여 빨라지는 것으로 나타났다. 또한 pellet의 경우와 분말을 섞은 경우에 있어서 수소 방출속도에 약간 차이가 있는데, 이것은 Pellet의 경우가 분말을 섞은 경우에 비해 약간의 mass transfer 문제가 발생하기 때문이 아닌가 생각된다. 위의 결과로부터 Al metal matrix의 양이 증가함에 따라 수소 방출속도가 빨라지는 것은 반응속도가 heat transfer에 의해 결정됨을 알 수 있다. 이상의 결과에서 볼 수 있듯이 수소의 흡수-방출 반응시 발생하는 열은 저장탱크 내에서 쉽게 제거되지 않기 때문에 반응속도에 상당한 영향을 미치게 된다. 따라서 heat transfer 문제를 고려한 탱크의 설계는 매우 중요한 문제이다.

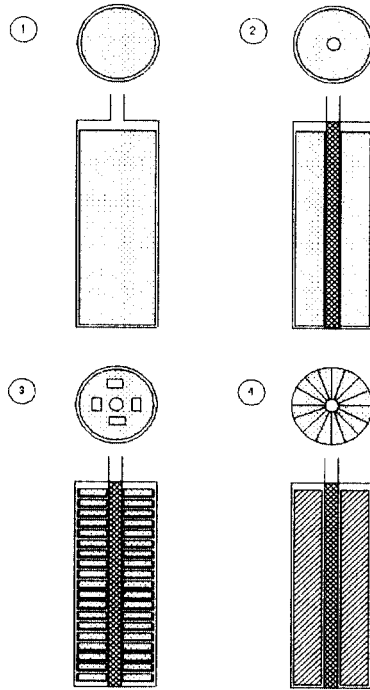


Fig. 1. The schematic drawing of the 4types of hydrogen storage tank.

본 연구에서는 먼저 수소 저장탱크 내에서 수소저장합금의 heat transfer 및 mass transfer의 문제를 고려하여 수소 저장탱크로 수직벽의 구조를 갖는 새로운 탱크를 설계, 제작하였다. 그리고 새로운 구조와 기존에 연구된 방법을 이용한 저장탱크에 대하여 수소의 흡수와 방출에 대한 특성실험을 통하여 탱크의 수소저장 효율을 비교하였다. 수소 저장합금은 그 특성으로 수소의 흡수와 방출을 계속함에 따라 미분화하여 수소 저장탱크 내에서 합금의 heat transfer 및 mass transfer를 저하시키는 요인으로 작용하고 있으므로 탱크의 구조를 개선함으로써 이들의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 수소 저장탱크의 제작

수소 저장합금을 이용한 수소 저장탱크의 내부

로 금속 filter만 설치한 탱크, 그리고 iv) 탱크의 내부에 아무런 구조물이 없는 탱크 인 모두 네 가지이다. 상기의 네 가지의 수소 저장탱크를 제작하고, 각각의 탱크 내부에는 수소 저장합금으로 TiMn1.5을 900g씩 충전하였다.

Fig. 1은 상기에서 논한 네 가지의 수소 저장 탱크의 구조를 나타낸 것이며, 제작된 수소 저장 탱크의 모습을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 외벽은 알루미늄을 압출한 것으로 수직의 방열편이 있으며, 높이는 45 cm 이다. 윗쪽의 수소출입 라인은 1/4" stainless tubing으로 중간에 metal filter를 장착하였으며, 상단에는 압력계를 부착하였다.

Fig. 2. Experimental apparatus for hydrogen absorption and desorption.

구조를 개선하기 위하여 여러 가지의 구조를 검토하였다. 제시된 수소 저장탱크는 i) 컵 모양의 bed와 금속 filter를 사용한 탱크, ii) 탱크의 표면에 연결되는 알루미늄 금속제 수직벽과 금속 filter를 설치한 탱크, iii) 단순히 내부에 수소통로

2.2 실험방법

제작된 네 가지의 수소 저장탱크를 이용한 수소의 흡수·방출실험은 Fig. 2에서 보는 바와 같은 실험장치를 사용하여 수행하였다. 수소의 유량제어는 Brooks의 mass flow controller를 사

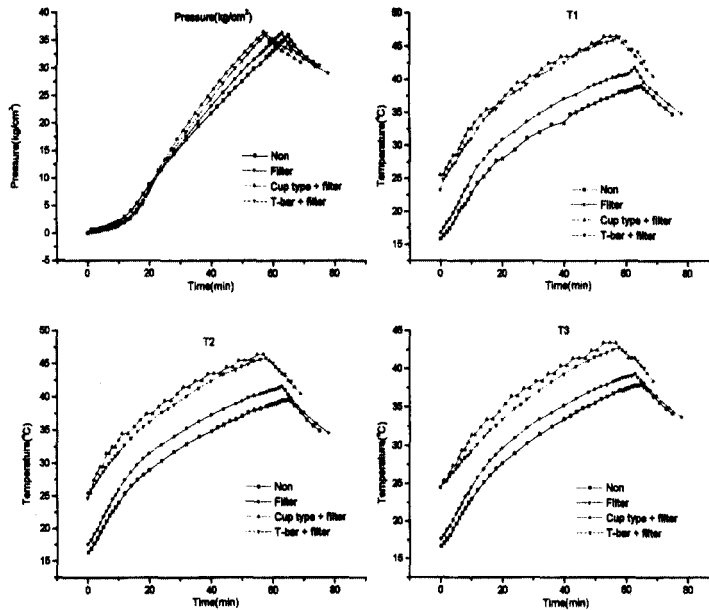


Fig. 3. Variations of hydrogen storage tank pressure and outer shell temperature, with hydrogen absorption time(hydrogen flow rate : 2ℓ /min).

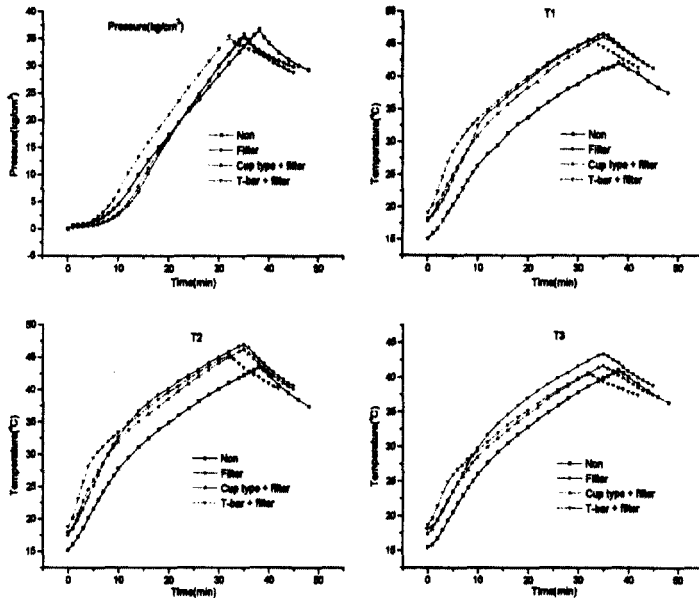


Fig. 4. Variations of hydrogen storage tank pressure and outer shell temperature, with hydrogen absorption time (hydrogen flow rate : 3 l/min)

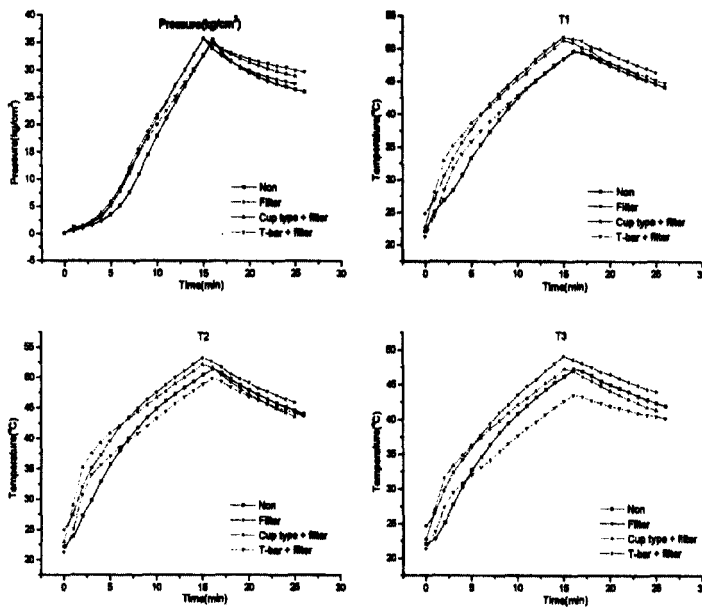


Fig. 5. Variations of hydrogen storage tank pressure and outer shell temperature, with hydrogen absorption time; (hydrogen flow rate : 5 l/min).

용하였다. 수소의 압력을 측정하기 위해서 Valcom의 digital pressure gage를 설치하였다. 수소 저장탱크 외벽의 온도측정을 위하여 수소 저장탱크 상단, 중단 및 하단부에 각각 thermocouple을 설치하였으며, 온도의 확인은 multiple temperature indicator를 이용하였다. 또한 전체적인 누적 유량을 파악하기 위하여 적산유량계도 설치하였다.

수소의 흡수와 방출에 대한 특성실험에 앞서 탱크 안의 수소 저장합금을 활성화시키기 위하여 50기압의 압력으로 1일간 방치한 후 수소의 흡수를 확인하였다. 그리고 이후 4 내지 5차례 수소의 흡수와 방출을 반복하여 합금을 활성화 시켰다. 각각의 수소 저장탱크에 대하여 상온에서 수소의 흡수 또는 방출유량을 변화시키고 이에 따른 수소의 흡수 및 방출압력의 변화를 측정하였다. 또한, 동시에 수소저장탱크의 벽면에 설치된 thermocouple을 이용하여 탱크의 표면온도 변화도 측정하였다.

수소의 유량과 압력 및 수소 저장탱크 벽면의 세 곳의 온도변화를 동시에 측정하기 위하여 TPF 측정 컴퓨터 프로그램을 구성하고, 이를 측정하기 위한 PC board를 제작하였으며, 이를 컴퓨터에 on-line으로 연결하여 기록, 저장하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험결과

Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5는 각각 네 가지의 수소 저장탱크에 대하여 수소의 유량이 2 l/min, 3 l/min 및 5 l/min 인 경우에 수소의 흡수에 따른 수소 저장탱크 벽면의 온도변화와 압력의 변화를 측정한 것이다. 각각의 결과에 네 가지의 그림이 표시되었는데 첫 번째 결과는 수소를 흡수하는 경우 수소 흡수압력의 변화를 나타낸 것으로, 탱크내의 압력이 35기압에 도달할 때까지 수소를 흡수시키고 이후에는 흡수를 중단시켜 방치한 상태 하에서 측정한 결과이다.

그림에 나타난 바와 같이 수소의 흡수속도를

크게 할수록 수소의 흡수시간은 더 빨리 감소하여 전체적인 수소의 흡수량이 감소하는 것을 나타내고 있다. 수소의 흡수량이 감소하는 경향은 단위시간당 수소 흡수량의 증가에 따라 발열량이 더 커지므로 수소저장합금의 온도가 더 빨리 높아져 합금의 PCT특성에 따라 평형 수소압에 빨리 도달하는데 기인하기 때문이다. Cup type 및 수직벽을 설치한 탱크가 filter만 장착된 탱크 보다 압력이 빨리 상승하고 있는 것을 보이고 있다. 그리고 아무 것도 없이 합금만 충전된 탱크의 경우에는 압력상승이 제일 늦은 것으로 나타내고 있다. 이것은 cup type 및 수직벽을 설치한 탱크의 수소흡수가 나머지 두 탱크의 경우보다 우수함을 보여주고 있는 것이다. 나머지 세 가지 결과는 수소 저장탱크의 상단, 중단 및 하단에서의 온도를 측정하는 것이다.

T1, T2 및 T3의 온도변화는 수소를 흡수하기 시작 할 당시 실내온도가 달라 시작점이 각기 달리 표시되고 있어 한눈으로 비교하기가 어렵다. 그러나 대체로 cup type 및 수직벽을 설치한 탱크가 초기에 빠른 온도상승을 보여주고 있어 열교환이 다른 탱크 보다 우수함을 알 수 있다.

Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8은 네 가지의 수소 저장탱크에 대하여 수소의 유량이 2 l/min, 3 l/min 및 5 l/min 인 경우에 수소의 방출에 따른 수소 저장탱크 벽면의 온도변화와 압력의 변화를 측정하는 것이다. 그림에서 T1, T2 및 T3는 상기의 경우와 마찬가지로 각각 탱크의 상단, 중단 및 하단에서의 온도를 측정하는 결과이다. 수소를 방출하는 경우에는 수소흡수를 실험 후 수소 저장탱크의 온도가 실온으로 내려간 다음 방출실험을 시작하였다.

그림에 나타난 바와 같이 cup type 및 수직벽을 설치한 탱크가 다른 탱크 보다 압력의 변화가 서서히 나타나고 있다. 탱크 외벽의 온도도 cup type 및 수직벽을 설치한 탱크가 다른 탱크 보다 더 빨리 떨어지고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 cup type 및 수직벽을 설치한 탱크가 다른 탱크 보다

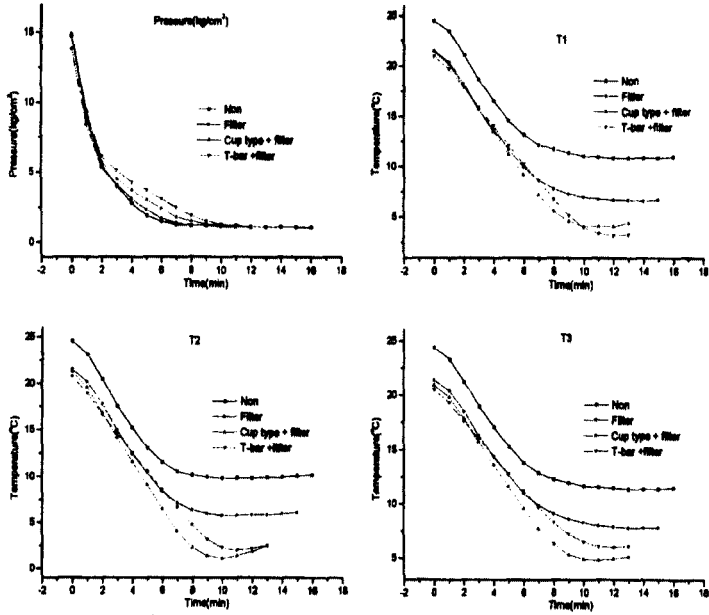


Fig. 6. Variations of hydrogen storage tank pressure and outer shell temperature, with hydrogen release time(hydrogen flow rate : 2 l /min).

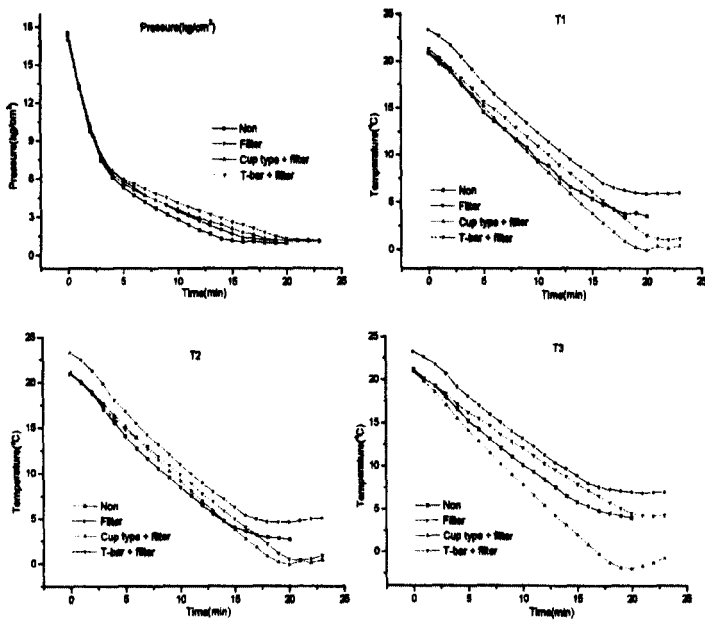


Fig. 7. Variations of hydrogen storage tank pressure and outer shell temperature, with hydrogen release time(hydrogen flow rate : 3 l /min).

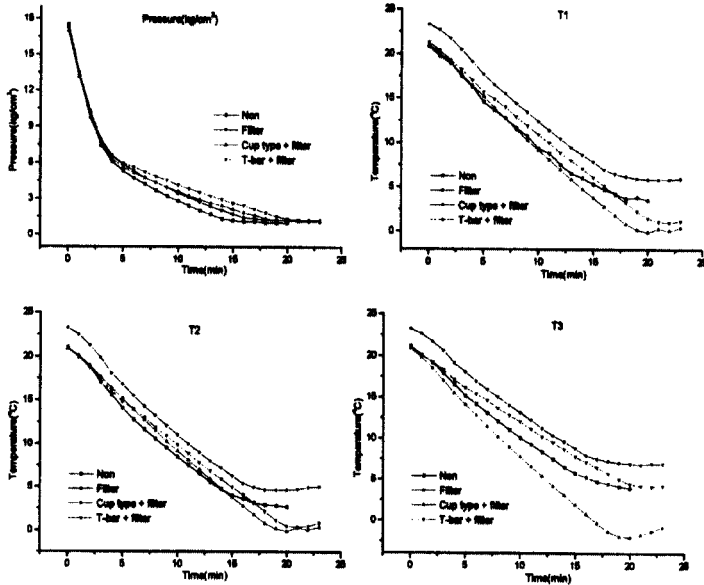


Fig. 8. Variations of hydrogen storage tank pressure and outer shell temperature, with hydrogen release time(hydrogen flow rate : 5 l /min).

열교환이 빨리 이루어지기 때문에 판단된다.

같은 수소 저장탱크에서 외벽의 위치에 따라 수소의 흡수 및 방출에 따른 온도변화를 비교하기 위하여 Fig. 9 및 Fig. 10에서는 filter만 장착한 수소 저장탱크에서 5 l/min으로 수소를 흡수 또는 방출 할 경우에서 압력의 변화와 탱크 외벽 온도 T1, T2 및 T3의 온도변화를 별도로 비교하여 보았다. 여기서 T4는 주위의 온도이다.

수소를 흡수하는 경우 탱크 외벽의 온도변화는 T2, T1, T3의 순서로 온도가 높은 것을 나타내고 있어 탱크 내에 충전된 합금 가운데 중간층의 합금이 먼저 수소를 흡수하는 경향이 있음을 알 수 있다.

수소를 방출하는 경우에도 수소 저장탱크 외벽의 온도변화가 T2, T1, T3의 순서로 높게 나타나고 있다. 이것은 수소를 흡수하는 실험의 경우와 같은 경향을 보이고 있어 흥미롭다. 상기와 같은 경향은 모든 형태의 수소 저장탱크에서 보여졌다.

3.2 실험결과의 검토

상기에서 논한 바와 같이 네 가지의 수소 저장탱크에 대한 수소의 흡수와 방출실험 결과는 당초 예상한 대로 새로운 형태로 제작된 수직벽을 설치한 탱크가 단순히 내부에 수소통로로 금속 filter만 설치한 탱크와 아무런 내부 구조물이 없는 탱크보다 훨씬 우수한 열전달 특성을 가지고 있음이 보여졌다. 그리고 cup type 탱크의 경우와 비교하면 열전달 특성이 거의 같거나 더 우수한 열전달 특성을 가지고 있는 것으로 나타났다. 특히 수소의 유량이 작은 2 l/min의 경우나 3 l/min의 경우보다는 유량이 큰 5 l/min의 경우에 더욱 우수한 열전달 특성을 나타나고 있다. 상기의 결과는 수소의 저장용량이 크고, 사용 유량도 큰 저장탱크에서 효율적으로 사용할 수 있는 가능성이 있다는 것을 보여주는 것이다.

Fig. 9 및 Fig. 10에서 보는 바와 같이 수소 저장탱크 외벽의 온도변화는 수소를 흡수하는 경우 T2, T1, T3의 순서로 높은 온도를 나타내고

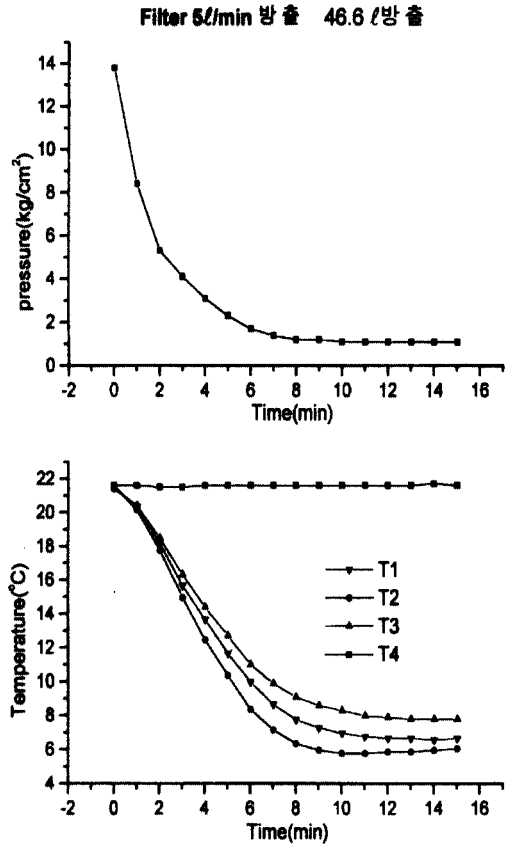
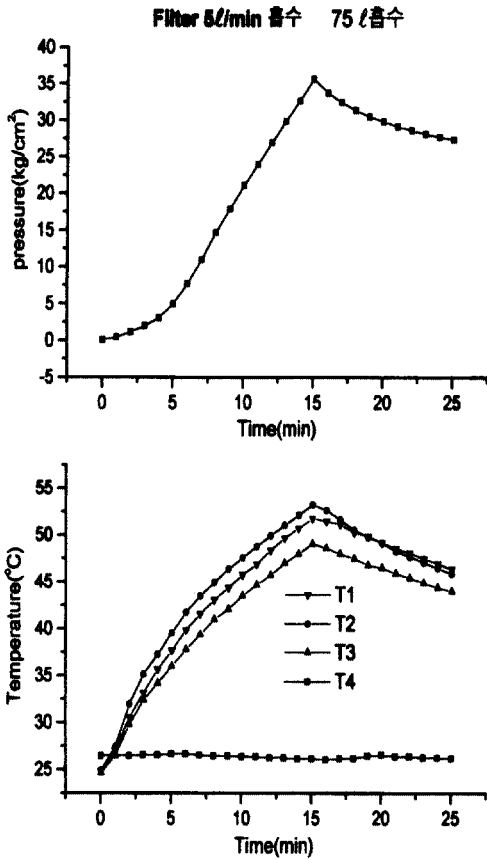


Fig. 9. Variations of hydrogen pressure and outer shell temperature, with hydrogen absorption time (hydrogen flow rate : 5 l / min).

Fig. 10. Variations of hydrogen pressure and outer shell temperature, with hydrogen release time (hydrogen flow rate : 5 l / min).

있어 탱크 내에 충전된 합금 가운데 중간층의 합금이 먼저 수소를 흡수하는 경향이 있음을 알 수 있다. 수소를 방출하는 경우에도 수소 저장탱크 외벽의 온도변화는 T2, T1, T3의 순서로 높게 나타나고 있어 수소흡수 실험의 경우와는 마찬가지로 저장탱크 중간층의 합금이 수소를 먼저 방출하는 경향을 있음을 알 수 있다. 이와 같이 먼저 수소를 흡수한 층에서 나중에 수소를 흡수한 층보다 수소가 먼저 방출되는 결과를 보여 주고 있어 반응성이 일치함을 보여주고 있다.

전술한 바와 같이 수소 저장탱크의 구조에 따른 mass transfer 및 heat transfer의 특성을 검

토한 결과는 금속 filter를 이용한 저장탱크가 mass transfer 측면에서 금속 filter를 사용하지 않을 경우보다 우수한 특성을 보여 주었다. 그리고 heat transfer 측면에서는 탱크 내에 합금과 혼합된 Al metal matrix의 양이 증가할수록 우수한 열교환 효과가 있음을 보이고 있다.

이는 실험결과에서 보는 바와 같이 금속 filter에 수직벽을 설치하거나, cup을 함께 사용한 탱크에서 금속 filter만 사용한 탱크 보다 heat transfer 측면에서 우수한 특성을 보이는 결과와 일치하고 있어 수직벽을 설치한 것과 cup이 Al metal matrix와 같은 역할을 수행하는 것으로

생각되고 있다.

4. 결 론

수소 저장합금을 이용한 수소 저장기술의 개선을 위하여 수소 저장탱크의 제작 기술에 대하여 연구하였으며, 그 결과 수소저장합금을 이용한 원통형 수소 저장탱크로 수직벽의 구조를 가진 새로운 수소 저장탱크를 설계 및 제작하였다. 이 방식의 수소 저장탱크에 대한 수소의 흡수 및 방출 특성을 기존 방식의 수소 저장탱크의 경우에 대하여 비교한 결과 제시된 수소 저장탱크는 기존에 사용중인 탱크와 거의 같은 특성을 갖는 우수한 탱크로 확인되었다. 또한 수직벽을 설치한 본 수소 저장탱크는 cup type 탱크 보다 구조가 간단할 뿐만 아니라 제작이 용이하므로, 장차 수소 저장탱크로 유용하게 사용할 수 있을 것이라 판단된다.

참 고 문 헌

1) 須田精二郎 : “ケミカルエンジニアリング,

Vol. 5, 1983, p. 29.

- 2) E. Tuscher, P. Weinzierl, and O. J. Eder, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 3, 1983, p. 199.
- 3) H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki, and E. Ishii, J. Less-Com. Met., Vol. 120, 1986, p. 123.
- 4) 최승준, 박충년 : “Ti, Zr계 수소저장합금의 산성무전해 구리도금법”, 수소에너지, Vol. 11, No. 2, 2000, p. 39.
- 5) 김찬중, 김대룡 : “고분자 결합체를 이용한 수소 저장합금 분말 성형체의 특성”, 수소에너지, Vol. 10, 1999, p. 81.
- 6) M. Groll, W. Supper, U. Mayer, and O. Brost, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 12, 1987, p. 89.
- 7) H. Bjurstrom, Y. Komazaki, and S. Suda, J. Less-Common Met., Vol. 131, 1987, p. 225.
- 8) U. Mayer, M. Groll, and W. Supeer, J. Less-Com. Met., Vol. 131, 1987, p. 2351.