

Mm계 금속수소화물의 Co함량에 따른 열 및 물질전달특성

박찬교[†]

단국대학교 공업화학과

Heat and Mass Transfer Properties of Mm-Based Metal Hydride upon Co Content

Chan-kyo Park[†]

School of Engineering, Industrial Chemistry Major, Dankook University
29 Anseo-dong, Cheonan, Choongnam, 330-714, Korea

ABSTRACT

The effect of the cobalt content on the thermodynamic and, heat and mass transfer properties of the $MmNi_{5-y}B_{y-z}C_z$ ($y=0.5\sim 1.5$, $z=0.5$) hydrogen storage alloys has been studied systematically. The P-C isotherms curves show that with increasing cobalt content in the alloys, the plateau pressure of the hydrogen absorption and desorption and enthalpy(ΔH) increases steeply and the plateau region becomes flat, while entropy(ΔS) decreases. Also at the constant cobalt content the hydrogen transfer rate decreases with the reaction temperature, while the initial reaction kinetics increases. But the initial reaction with hydrogen completes within 1min, although the reaction proceeds about 30minutes thereafter.

주요기술용어 : Hydrogen storage(수소저장), Thermodynamic properties(열역학적 특성), Heat and mass transfer(열 및 물질전달)

1. 서론

금속수소화물중 Mm계 합금은 값이 싸며, 유효수소저장량이 $LaNi_5$ 와 거의 비견할 정도로

수소의 흡, 탈착 반응속도도 우수하다. 특히 $MmNi_5$ 계의 합금 중 수소저장특성을 개선하기 위해 Mm 혹은 Ni의 일부를 다른 금속(A, B, C)으로 치환시킨 $Mm_{1-x}A_xNi_5$, $MmNi_{5-x}B_y$, $Mm_{1-x}A_xNi_{5-y}B_5$ 혹은 $MmNi_{5-y}B_{y-z}C_z$ 계 합금에 대해 지금까지

[†] Corresponding author

: chanpark@anseo.dankook.ac.kr

지 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁻⁵⁾. 이 가운데 $MmNi_{5-y}B_{y-z}C_z$ 는 반응속도도 빠르고, 평형압도 기타 Mm계 합금에 비해 낮으며, 히스테리시스특성이 우수해서 2차전지 등 많은 응용분야를 가지고 있다⁶⁻¹⁰⁾. 그러나 이의 수소반응특성은 많은 연구가 되어왔음에도 불구하고, Co의 함량변화에 따른 반응압력과 히스테리시스 및 이의 열역학적 특성은 불명확한 점이 많다. 또한 반응기설계에 필요한 외부유체와 금속수소화물 반응기 내부의 열 및 물질전달특성은 잘 알려져 있지 않다. 반응기는 일반적으로 직사각형과 실린더형으로 나뉘어지며, Da-Wen Sun과 Song Jin-Den등은^{11,12)} 히스테리시스와 프렛 슬로프를 고려하지 않은 상황에서 일반화된 식으로 분석하였다. 즉 일정평형압력에서 흡, 탈착반응이 진행한다고 가정하였으나, 실제 시스템의 작동은 히스테리시스와 프렛 슬로프의 영향뿐 만 아니라 반응기상에서의 외계압이 시간에 따라 변하므로 이를 고려하지 않으면 많은 오차를 야기할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 $MmNi_{5-y}B_{y-z}C_z$ 계의 Co함량에 따른 수소반응 및 열역학적 특성과 실제 유동상태에서의 열 및 물질전달특성을 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

실험에 사용한 금속수소화물은 Japan-metal사에서 제조된 시료를 구입하여 사용했으며, 합금의 PCT평형곡선은 Sivert형 장치를 이용하여 구하였다. 또한 반응기는 Fig. 1에서 보는바와 같이 실린더형태로 제작하였으며, 반응기의 재질은 스테인리스 스틸(stainless steel)로써 길이 300mm, 내경 25.4mm, 외경 31.4mm로 외주제작하였다. 입구에는 시료를 장입한 후 진공배기시에 금속분

말이 빠져나가지 못하도록 1 μ m의 마이크로 필터를 끼워 넣었다. 반응기의 오른쪽은 1/4inch 튜브 커넥터로 연결했으며, 반응기의 중앙부분에는 길이 198mm, 반경 7mm인 스테인리스 스틸봉(1 μ m 필터)을 연결하여, 이곳을 통해서 순도 99.9999%인 수소가스의 입·출입이 이루어지도록 하였다. 반응기의 왼쪽튜브를 통해서 들어온 온도센서(1.6mm thermocouple, K type)는 필터(T_1)와 반응기 벽면(T_2)에 위치시켰다. 또한 반응기 내부에는 수소의 흡, 탈착반응에 따른 반응열이 벽면을 통한 열전달을 촉진시키며, 수소반응에 따른 금속수소화물의 팽창을 완화시키기 위해서 필터봉을 둘러싼 형태로 2중나선구조의 Al재질로 된 구조물(Artery)을 충전시켰다. 반응기의 주위를 감싸는 열 교환기는 아크릴튜브로 제작했으며, 열교환의 효율을 높이기 위해서 중간에 배플을 설치하여 입, 출구의 온도를 T_3 , T_4 로 하였다. 또한 반응기로 들어가는 수소의 양은 질량유량계로 측정하였고, 열매체(물)의 유속은 피토크관(pitot tube)을 이용하여 측정하였다. 장치는 완전 밀폐상태로 유지했으며 리저버 및 관의 내용적은 각각 15.2410 cm^3 , 23.0017 cm^3 였다. H₂, He가스가 도입될 수 있도록 2개의 관을 연결했으며 진공 배기를 시키기 위해 최대진공도 5x10⁻⁵ torr인 진공펌프와 연결시켰으며 외부로 기체를 배출시킬 수 있는 배기밸브를 설치하였다. 실험시 온도 조절은 항온조로 조절했으며, 흡, 탈착반응량을 측정하기 위해 50 kg_f/cm³인 디지털압력계를 연결하여 매 5초간격으로 압력을 측정하도록 설정하였다.

2.2 시료

본 실험에서 사용한 시료는 $MmNi_5$ 계통의 합금중 Co분율에 따라 $MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$, $MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 와

$MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 의 3종류로서 Mm의 조성은 Table 1과 같다. 수분을 제거하기 위하여 진공건조기를 이용하여 200°C에서 8시간이상 건조시킨 후, 실험을 수행하기 전에 활성화 실험을 통해 시료를 반응에 적합한 최적의 상태로 만들었다. 활성화과정은 시료를 반응기에 장입한 후 수소를 20기압으로 도입하여 3시간정도 유지하고 배출하는 과정을 10회정도 반복한 후 압력변화로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소의 반응특성

3.1.1 흡, 탈착특성

Fig. 2, 3, 4는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$, $MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 와 $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 에 대한 흡, 탈착곡선을 일정온도에서 그린 것이다. 온도에 따라서 평형압력은 모두 증가하나, 평형압력은 Co의 함유여부에 따라 크게 변함을 알 수 있다. Co 함유량이 0.5, 1몰로 증가할수록 평형압력은 증가하나 그 차이는 크지가 않으며 Co가 전혀 함유되지 않

은 금속에 비하여, 함유된 금속의 평형압력은 크게 차이가 나며 프랫의 평단성도 크게 증진된다는 것을 알 수 있다. 반응량에 있어서도 Co를 함유한 금속이 그렇지 않은 금속에 비하여 금속 1mol당 0.5mol정도 더 많음을 보이고 있으며 Co 양이 증가함에 따라 히스테리시스가 개선되고, 평

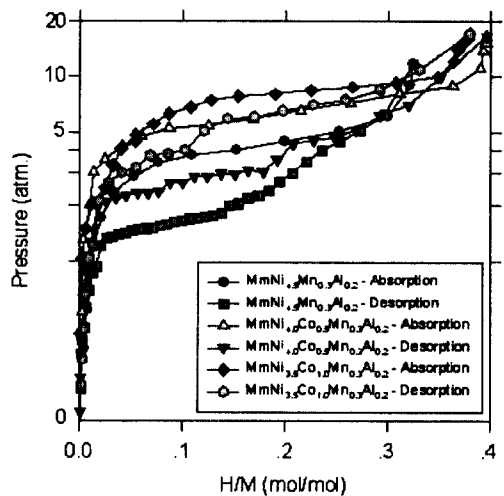


Fig. 2. P-C isotherms of $MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$, $MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ and $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ at 293K

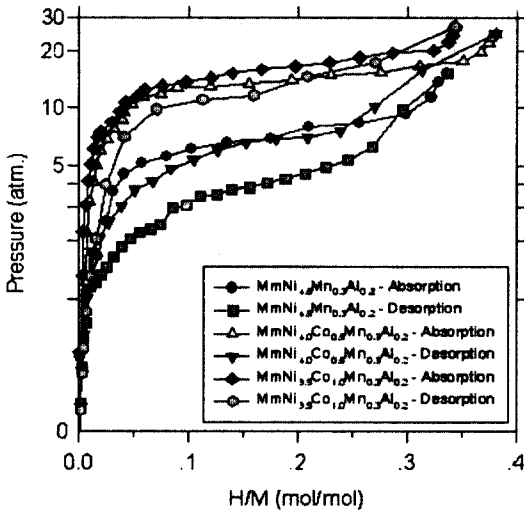


Fig. 3. P-C isotherms of $MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$, $MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ and $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ at 313K

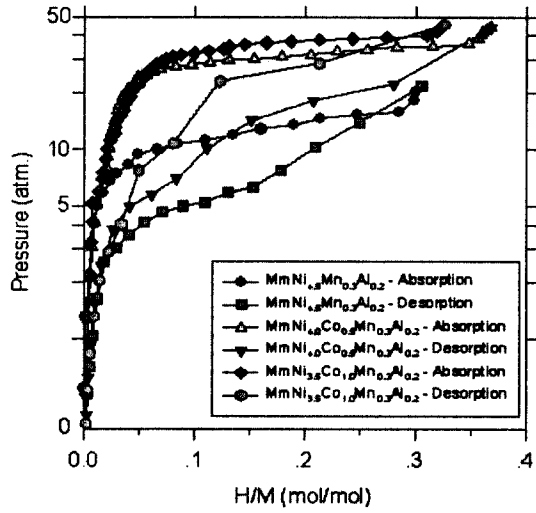


Fig. 4. P-C isotherms of $MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$, $MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ and $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ at 333K

형압은 약간 감소되나 그 차이는 별로 크지 않음을 알 수 있다. 이상의 결과에서 온도에 무관하게 Co를 함유한 금속이 함유하지 않은 금속에 비해 수소저장량이 있어서나, 히스테리시스, 플랫폼의 평탄성이 많이 개선됨을 보여주고 있다. 그러나 Co양이 1mol의 경우에 비해서 0.5mol의 경우가 훨씬 많은 수소반응량을 보인다는 면을 볼 때, 반응량 자체는 Co의 양에 비례하지 않음을 알 수 있으며, 본 실험의 결과로서는 Co 0.5mol을 함유한 금속이 수소의 흡, 탈착특성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

3.1.2 열역학적특성

Fig. 5는 금속의 수소반응에 대한 평형압력을 Arrhenius식으로 나타낸 그림이며, 이를 기준으로

각각의 엔탈피(ΔH) 및 엔트로피(ΔS)를 Table 2에 나타냈다. Fig. 5에서 보듯이 Co의 유무에 따라 평형압력이 급격한 상승이 일어난다는 것을 알 수 있다. 또한 Co를 함유하지 않은 금속에 비해 포함한 금속이 엔트로피는 크게 감소시키는 반면에, 엔탈피는 크게 증가시킴을 보여주고 있다. 그러나 Co의 양에 따른 변화는 그다지 크지는 않으나, Co의 양에 비례하지 않음을 알 수 있다.

3.2 열 및 물질전달 특성

3.2.1 열전달 특성

이상의 결과에서 3가지 시료가운데 $MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 이 가장 우수한 반응특성을 보인다. 그러므로

Table 1. Composition of Mm (Mm : Mischmetal)

	Sn	La	Nd	Pr	Ce
Mm(%)	28.29	15.43	5.48	50.90	0.09
Mw(g/mol)	118.71	138.905	144.24	140.907	140.12
Density(g/cm ³)	7.30	6.7	7.0	6.77	6.78

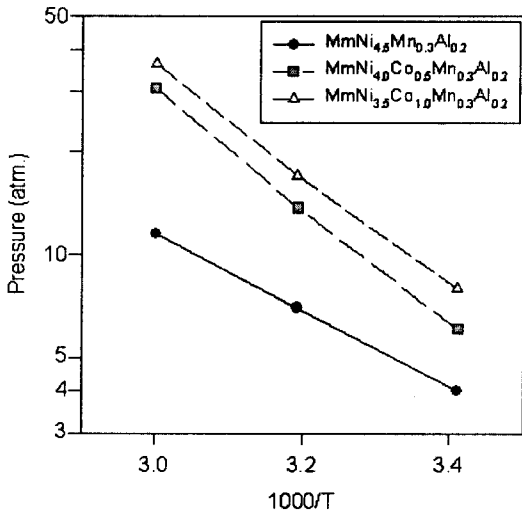


Fig. 5. Arrhenius graph of $MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$, $MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ and $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$

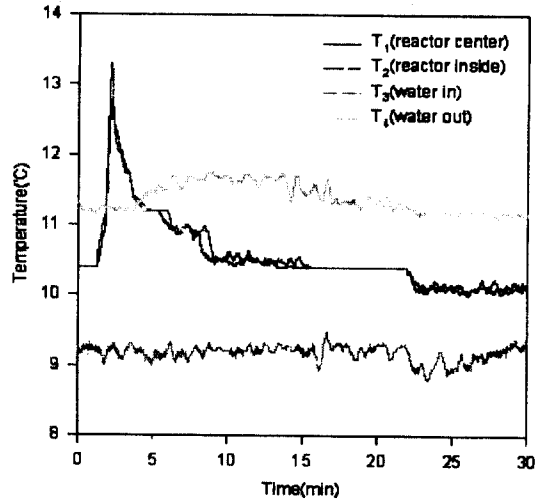


Fig. 6. Measured temperature profiles when hydrogen is absorbed at 31ml/min and 10°C.

$MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 를 이용하여 열 및 물질전달특성을 조사하였다. Fig. 6, 7은 반응기내의 수소압력을 일정압력 20기압으로 유지하며, 유량 31ml/min에서 반응기 및 열매체의 온도변화를 10°C 및 30°C에서 나타내었다. Fig. 6은 10°C에서 측정된 결과로서 반응기 중심부의 온도(T_1)과 벽면의 온도(T_2)의 온도상승이 급격하며, T_1 과 T_2 가 거의 동시에 온도가 상승하는 것으로 보아 금속수소화물의 열전도도에 비해서, 반응기내의 그물구조인 Al구조물이 열전달의 효과를 급격히 증진시킨 것으로 보인다. T_3 는 열교환기 입구의

열매체온도, T_4 는 출구의 온도로서 약 2~3°C 상승함을 알 수 있다. 또한 T_1 과 T_4 의 온도차이가 균일함을 보이는데 이는 반응기와 열매체간의 열전달에 있어서 거의 열저항이 없음을 의미한다. Fig. 7은 같은 조건에서 30°C에서 측정된 결과로서 입, 출구온도차이가 크지 않은 결과를 보이는 바 이는 10°C에 비해서 수소반응량의 감소로 인한 듯 하다. Fig. 8은 일정수소압력(20기압)하에 온도변화에 따른 반응기내의 압력 및 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 모든 반응은 1분내에 이루어짐을 알 수 있으며 수소이동량은 온도에 따라 감소함을 보인다. 이는 Fig. 6, 7과 비교하여 10°C

Table 2. Composition of Mm(*Mm : misch metal)

	La	Nd	Pr	Ce	Sn
Mm(%)	28.29	15.43	5.48	50.90	0.09
Mw(g/mol)	138.91	144.24	140.91	140.12	118.69
density(g/cm ³)	6.15	7.003	6.77	6.77	7.352

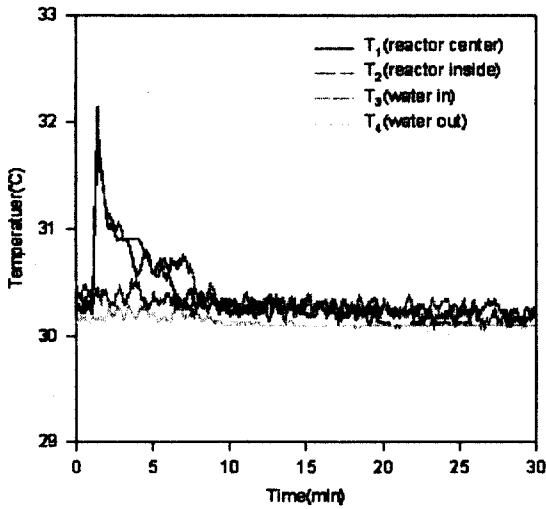


Fig. 7. Measured temperature profiles when hydrogen is absorbed at 31ml/min and 30°C.

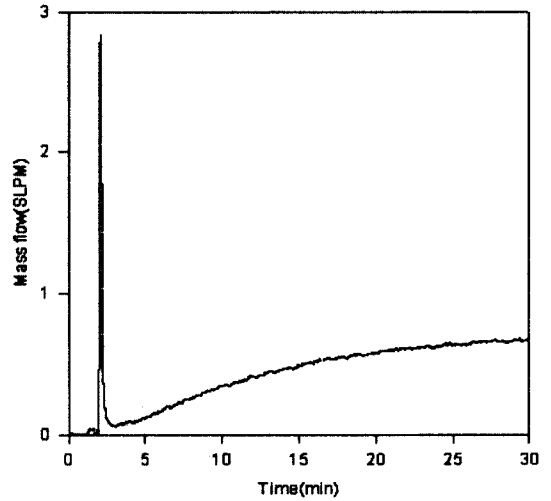


Fig. 9. Mass flow rate on time when hydrogen is absorbed at 31ml/min and 10°C.

에서 수소이동량이 30°C에 비해 크므로 온도 상승폭이 비교적 큼을 알 수 있다. 이를 순간 질량 유속으로 살펴본 결과가 Fig. 9이다. 반응은 1분 이내에 일어나며, 이후 30분이상에 걸쳐 서서히 반응이 진행됨을 보여주고 있다. Fig. 10은 마찬가지로 각각 10°C에서 시간에 따른 에너지전달량의 변화를 보인다. 10°C의 경우가 그 이상의 온도

에 비하여 전달량이 월등히 크며, 발생된 에너지량은 그래프의 적분에 의해 얻은 값으로서 9.04716kcal/ H_2 mol이다. Fig. 10에서 요동을 보이는 것은 열매체의 순환이 펌프의 진동으로 인해서 일정한 유량이 유지되지 않기 때문인 듯하다. 이상의 결과를 초기반응속도의 온도와의 관계로 나타낸 그림이 Fig. 11이다. 그림에서 보듯이

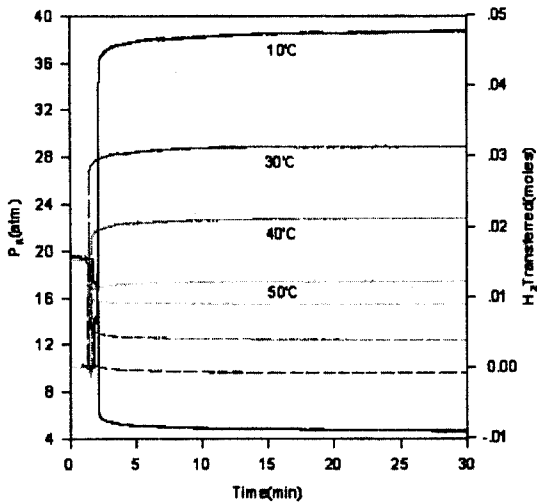


Fig. 8. Temperature dependency of reaction pressure and H_2 moles on time.

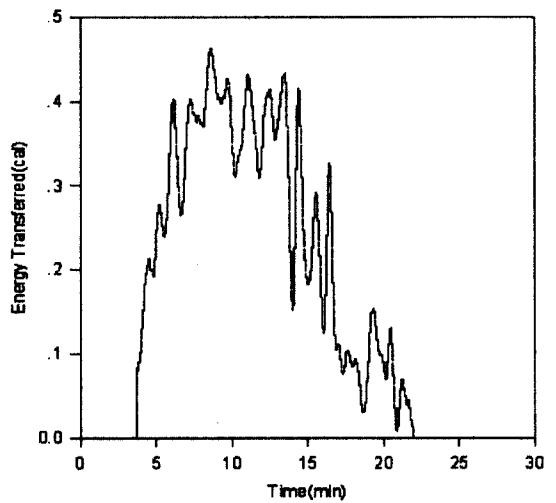


Fig. 10. Energy transferred on time when hydrogen is absorbed at 31ml/min and 10°C.

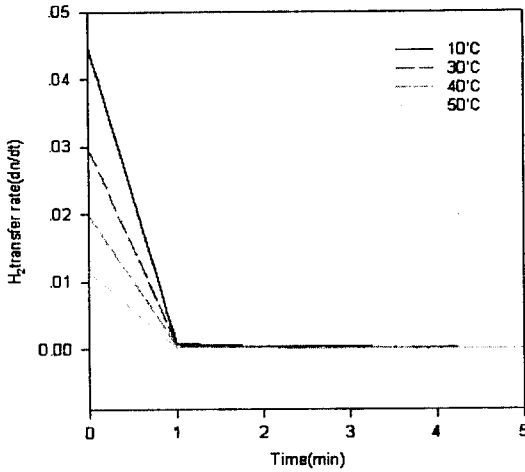


Fig. 11. Temperature dependency of initial H₂ transfer rate on time.

반응은 거의 1분내에 완료되나, 온도가 낮을수록 반응속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 그러므로 낮은 온도에서 반응을 시킬수록 초기 반응속도가 빨라지고 수소반응량도 증가한다. 그러나 온도를 과도히 내리면 평형압이 감소하는 관계로 이의 적정화를 취하는 문제가 가장 중요하다고 생각되며, 실제 금속수소화물의 열저장시스템의 설계시에 관은 반응의 여열을 이용하기 위해 긴 관형의 형태를 취하는 것이 바람직하다고 판단된다. 또한 반응계의 열전달시스템에서 반응은 온도에 민감하게 나타나므로 정확한 실험값을 얻는 것이 중요하며, 이론적인 모델링도 필요하다고 판단된다.

4. 결론

Mm계 금속중 $MmNi_{5-x}Co_x$ 의 Co의 양에 따른 반응특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Co를 함유한 금속이 함유하지 않은 금속에 비해 수소반응특성이 양호하나 이같은 특성이 Co의 양에 비례하지는 않으며, 본 실험의 범위에서는 Co 0.5mol을 함유한 금속이 가장 우수한 반응특성을 보였다.

- 2) 평형압력의 변화는 Co를 함유한 금속이 온도에 따른 급격한 변화를 보였고, 엔탈피(ΔH)는 감소하나 엔트로피(ΔS)는 증가를 보였다.
- 3) 일정 Co를 함유한 금속에서 수소반응량은 온도에 따라 감소를 보이나, 모든 온도에서 초기반응은 1분내에 이루어짐을 보였다. 그러나 반응은 그 이후에도 30분정도 진행되었다.
- 4) 초기반응속도는 온도가 낮을수록 빠름을 보였다.

후 기

본 연구는 2000년도 단국대학교 후기학술진흥연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Akanksha Singh, B.K. Singh, D.J. Davidson and O.N.Srivastava, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 1151.
- 2) Upadhyay KS, Bhntiya AS, Jain IP and Vijay YK, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 17, 1992, p. 37.
- 3) Babita devi, A.S. Banthia and I.P. Jain, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 1239.
- 4) K. Higuchi, K. Yamaoto and H. Kajioka, J. Alloys Comp., Vol. 332, 2002, p. 526.
- 5) H. Wang, L.Z. Ouyang, C.H. Peng, M.Q. Zeng, C.Y. Chung and M. Zhu, J. Alloys Comp, Vol. 370, 2004, p. L4.
- 6) T. Sakai, Chimist. Chem. Ind., Vol. 48, 1997, p. 671.
- 7) N. Kuriyama, T. Sakai, H. Tanaka, H.T. Takeshita and I. Uehara, Proceedings of the Second International Conference on

- Processing Materialistic Properties, 2000, p. 913.
- 8) K. Yanagimoto, S. Sunada, K. Majima and T. Sawada, J. Alloys Comp., Vol. 372, 2004, p.208.
- 9) C. Iwakura, K. Fukuda, H. Senoh and H. Inoue, Electrochim. Acta, Vol. 43, 1998, p. 2041.
- 10) A. Zutil, D. Chartouni, K. Gross, P. Spatz, M. Bacler, F. Lichtenberg, A. Folzer, N.J.E. Adkins, J. Alloys Comp., Vol. 626, 1997, p. 253.
- 11) Da. Wen Sun and Song Jiu. Den, Alternate Energy Sources II, 1989, p. 621.
- 12) Da. Wen Sun and Song Jiu. Den, J. Less-Common Met., Vol. 155, 1989, p.271.