

## 부피법을 이용한 수소 저장 성능 평가 장치의 수소 저장량 측정법 개선

조원철\*, 한상섭\*\*, 박주식\*<sup>†</sup>

\*한국에너지기술연구원 수소제조저장연구센터,

\*\*한국에너지기술연구원 화학공정연구센터

## Improvement of Accuracy for Determination of Hydrogen Storage of Sieverts Apparatus

WONCHUL CHO\*, SANGSUB HAN\*\*, CHUSIK PARK\*<sup>†</sup>

\*Hydrogen Production and Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research,  
102 Gajeong-ro Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

\*\*Chemical Process Research Center, Korea Institute of Energy Research,  
102 Gajeong-ro Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

### ABSTRACT

This paper briefly discusses the main sources of errors and their solutions for measuring hydrogen uptake from gas phase by the Sieverts technique. Correction of volumetric errors of apparatus, density of hydrogen storage material, estimation of temperature gradient are investigated. Systematic errors and the change of density of the host material according to the pressure have been the subject of much controversy in recent years. We considered the standard ball calibration, temperature gradient distribution, pretreatment of hydrogen storage materials to minimize errors. We could lessen the miscalculations after applying those methods to Equilibrium pressure-composition isotherm data.

**KEY WORDS** : Sieverts apparatus, PCT, hydrogen uptake, 부피법 수소 저장 측정 방법

### Nomenclature

$p_{ref}$  : pressure established in the reference cell, bar

$p_{equ}$  : pressure present throughout the hydrogenator, bar

$T_{ref}$  : temperature established in the reference

cell(축압 용기의 온도), kelvin

$T_{equ}$  : temperature present throughout the hydrogenator(평형 상태의 온도), kelvin

$V_{ref}$  : reference volume(축압 용기의 내용적), liter

$V_{cell}$  : empty cell volume plus  $V_{gra}$ (인출관과 테스트 셀의 내용적), liter

$V'_{cell}$  : empty cell volume(시료 용기의 내용적), liter

<sup>†</sup>Corresponding author : cspark@kier.re.kr

- $V_{gra}$  : volume where the temperature gradient occurs(인출관의 내용적), liter
- $T_{gra}$  : the estimated temperature where temperature gradient occurs(온도 구배가 일어나는 인출관의 추정 온도 ZAa도), kelvin
- $p(1)$  : pressure measured at the 1st step for the volume associated with calculation of the hydrogen uptake, bar
- $p(2)$  : pressure measured at the 2nd step for the volume associated with calculation of the hydrogen uptake, bar
- $z$  : compressibility factor
- $\rho(p,T)$  : molar density,  $p/zRT$
- $n$  : the number of hydrogen atom, unitless
- $T_{ave}$  : the average temperature, kelvin
- $T_c$  : cold side temperature, kelvin
- $T_h$  : hot side temperature, kelvin
- $V_{std}$  : standard volume of the standard material, liter

### Subscripts

- ref* : reference
- equ* : equilibrium state
- cell* : cell
- gra* : gradient
- k* : k-th step

## 1. 서 론

부피법을 이용한 수소 저장 성능 평가 방법에 대한 표준 방법은 1991년 일본 JIS<sup>1)</sup>, 2002년 한국 KS규격<sup>2)</sup>이 발표되었으며 수소 저장, 방출량의 측정은 용기 내의 압력, 부피, 그리고 온도와의 관계에 기초하고 있음을 기술하고 있다. 이에 따라 상호 연동되는 관계를 가지는 압력, 부피, 온도의 세 변수를 정밀하게 측정 및 제어하고 세 변수에 영향을 미치는 인자들의 영향의 정도를 고찰하여 더욱 정확한 수소저장량 측정방법에 대한 연구가 진행되어 왔다<sup>3-6)</sup>.

이러한 세 변수 중 부피 제어는 항상 일정한 내

용적을 산출하는 것이 중요한데 크게 내용적을 알고 있는 표준셀을 이용하여 장치 내부의 내용적을 추산하는 방법과 정확한 밀도를 알고 있는 표준 물질을 이용하여 표준 셀과 인출관의 내용적을 계산하는 방법이 있다. 전자는 그 표준셀의 내용적을 측정하기 위해서 물 또는 수은이 이용<sup>7)</sup>되는데 그 실험 방법이 까다롭고 결과의 신뢰도가 낮다. 또한 표준셀과 수소 저장 평가 장치를 결속시키는 각각의 이음새부분은 결속 시 이음관에 의해 내부부피가 변하는 문제점이 있다.

한편, 후자는 수소저장성능을 평가하는 방법으로는 수소에 대한 취성이 없고 부피를 정확하게 알고 있는 내용적 측정 표준 물질을 이용하여 내용적을 추산하는 방법으로 실험 방법이 간단하고 측정값의 신뢰도가 더 높은 방법이다. 그러나 여전히 고온이나 극저온 환경에서 테스트 셀의 온도에 의한 용적 변화를 고려하지 않았다.

다음으로 부피법을 이용한 수소 저장 성능 평가 장치는 조성과 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 변화시키면서 일정 부피 안에 있는 수소 기체 원자의 몰 수를 측정하는 PCT등온선 측정 방법을 이용한 수소 저장량 측정 방법을 적용하여 순차적으로 압력을 높이면서 수소 저장체의 수소 저장량을 측정하므로 수소 저장체의 부피는 순차적인 압력 변화에 따라 계속 변화할 것이다<sup>8)</sup>. 이러한 수소 저장체의 부피 변화 추이를 보정하지 못하여 측정 결과의 신뢰도가 낮았던 문제점을 가지고 있었다.

마지막으로 수소 저장체가 고온 환경에서 PCT 등온선을 측정할 경우 테스트 셀과 표준 셀과의 온도 차이로 인하여 테스트 셀과 표준 셀을 연결하여 외부 대기에 노출되는 인출관은 두 용적 사이의 온도 차이로 인해 온도 구배가 생기게 마련이다. 이러한 온도 구배 구간의 온도 설정을 어떻게 할 것인가에 대한 논의가 제대로 이뤄지지 않았다.

상기 과제를 해소하기 위하여 다음과 같은 접근을 하였다.

고온의 테스트 셀의 온도 변화에 따른 용적 변

화는 동일한 재료로 만들어지고 질량과 밀도를 정확하게 알고 있는 표준 물질을 제작하여 사전에 부피 변화를 미리 측정하여 계산 결과에 보정, 반영하도록 하였다.

순차적인 압력 변화에 따른 수소 저장체의 부피 변화도 전처리 과정에서 순차적인 압력의 변화에 따른 부피 변화값을 추산하여 그 결과를 계산 결과에 반영하도록 하였다.

온도 구배로 인한 저장 오차는 선형의 온도 구배를 가정하여 저장 결과 수식이 어떻게 개선될 수 있는지 고찰해 보았다.

## 2. 내용적 보정

### 2.1 온도 변화를 고려한 장비의 내용적 계산

상기 내용적측정 표준물질은 테스트셀과 같은 재료의 물질을 사용하고 내벽에 전해연마처리를 하였다. 테스트셀 재료는 고온 또는 극저온 환경에서 재료가 가지는 고유 성질에 의해 부피가 팽창 또는 수축할 것이므로 이에 대한 내용적 보정이 필요하다. 내용적측정 표준물질은 테스트셀과 같은 재료이므로 팽창 계수가 동일하여 온도 변화로 인한 내용적 편차를 줄일 수 있다. 그리고 외부에 전해연마처리를 하여 기체가 내용적측정 표준물질에 흡착하여 발생할 수 있는 압력의 편차에 기한

내용적 계산 오차를 방지할 수 있다.

구체적인 실험 방법으로는 첫 번째 단계로 빈 테스트셀을 장치에 접속시킨 후 진공펌프를 이용하여 진공 상태로 만든다. 인출관에 설치된 고압밸로우즈밸브를 닫은 채 적당한 압력만큼 헬륨 가스를 공급하고 평형 상태에 도달하면 인출관의 고압밸로우즈밸브를 열어두어 표준셀과 테스트셀에 걸친 평형 압력과 평형 온도를 측정한다.

두 번째 단계로 실험이 종료된 후 내용적측정 표준물질을 테스트셀에 넣은 후 장치에 접속시킨 후 진공 펌프를 이용하여 진공 상태로 만든다. 인출관 측 고압밸로우즈밸브를 닫은 채 적당한 압력만큼 헬륨 가스를 공급하고 평형 상태에 도달하면 인출관측 고압밸로우즈밸브를 열어두어 표준셀과 테스트셀에 걸친 평형 압력과 평형 온도를 측정한다.

두 단계의 실험이 종료된 후 식(1)에 대입하여 표준셀의 내용적과 테스트셀과 인출관인 연결부위의 내용적을 구할 수 있다.

$$V_{cell} = \frac{V_{std}}{1 - B \frac{\rho(p_{equ}(1), T_{cell})}{\rho(p_{equ}(2), T_{cell})}} \quad (1)$$

$$B = \frac{(\rho(p_{ref}(2), T_{ref}) - \rho(p_{equ}(2), T_{ref}))}{(\rho(p_{ref}(1), T_{ref}) - \rho(p_{equ}(1), T_{ref}))}$$

$$V_{ref} = \frac{\rho(p_{equ}(2), T_{cell}) V_{cell}}{(\rho(p_{ref}(1), T_{ref}) - \rho(p_{equ}(1), T_{ref}))}$$

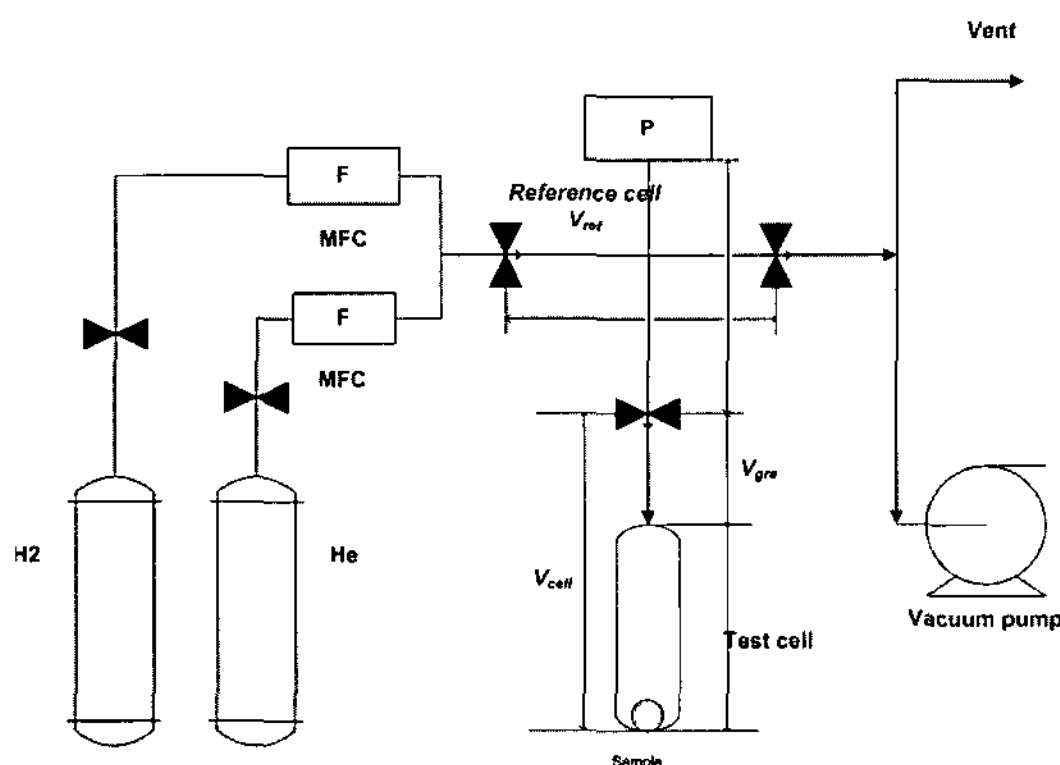


Fig. 1 Schematic diagram of Sieverts apparatus

### 2.2 수소 저장체의 압력에 따른 용적 계산

부피법을 통한 수소 저장체의 k단계에서의 수소 원자의 흡착 및 탈착 몰수는 식(4)에 의해 계산된다. 수소 저장체의 부피 변화에 영향을 줄 수 있는 변수는 압력, 온도, 그리고 수소의 흡장에 의한 구조 변화로 추정된다. 이 중에서 압력과 온도의 변화는 물리적인 힘에 의해 그 부피가 줄어드는 것이므로 부피 변화를 추산하는 것이 비교적 간단하게 이루어질 수 있다. 반면, 수소 흡장에 의한 구조 변화는 구조 변화를 일으킨 샘플을 구하기 어

려울 뿐만 아니라 그 구조를 유지하고 있는 가압 상태에서 부피 측정이 쉽지 않으므로 차후 연구 과제로 삼아야 하겠다. 본 논문은 수소 저장체의 압력과 온도에 의한 부피 변화를 고려하도록 하겠다. 즉, 식(4)에서 보는 바와 같이 수소가 흡착 또는 탈착되는  $k$ 단계의 수소 저장체의 부피를 정확하게 산출할 필요가 있다.

일반적으로 수소 저장체의 부피는 PCT등온선 측정 전에 무게를 측정하고 밀도계를 이용하여 밀도를 측정하여 부피를 계산해 내거나 시료를 테스트셀에 넣은 후 일정한 충전압을 걸어 놓은 후 그에 해당하는 평형압을 측정한 후에 식(2)에 의해 계산하였다.

$$V_{sample} = V_{ref} + V_{cell} - \frac{\rho(p_{ref}, T_{ref})}{\rho(p_{equ}, T_{cell})} V_{ref} \quad (2)$$

이러한 부피 측정 방법은 상온, 대기압 조건에서의 수소 저장체의 부피값만을 말해줄 뿐이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다음의 수소 저장체의 부피 추정 방법을 제안한다.

테스트셀에 수소 저장체를 넣은 후 헬륨 가스로 PCT등온선 측정 방법<sup>9)</sup>과 마찬가지로 압력을 순차적으로 올려가면서 충전압과 평형압을 기록한다. 위 기록된 압력을 이용하여 적절한 상태 방정식(Equation of State, EOS)를 이용하면 압력 변화와 온도에 따른 수소 저장체의 부피값이 도출된다.

$$V_{sample}^{p_{equ}^i, T_{cell}} = V_{cell} - \frac{\rho(p_{ref}^i, T_{ref}^i) - \rho(p_{equ}^i, T_{ref}^i)}{\rho(p_{equ}^i, T_{cell}^i) - \rho(p_{equ}^{i-1}, T_{cell}^{i-1})} V_{ref} \quad (3)$$

$V_{sample}^{p_{equ}^i, T_{cell}}$ 은  $i$ 번째 단계의 평형압과 온도에서 수소 저장체 부피를 말한다. 헬륨 가스를 이용하여 단계별 압력과 온도에 따른 부피를 계산하였으므로 수소 저장체의 부피 변화에 영향을 줄 수 있는 변수로 압력, 온도를 고려한 부피 추정값으로 볼

수 있다. 수소 흡장에 의한 구조적 변화와 전체 부피 변화에 기여하는 정도는 차후에 연구하도록 하겠다.

위 실험이 종료한 후, 수소를 이용한 PCT등온선 실험을 진행한다. 그러면 각 단계의 평형압을 얻을 수 있다. 헬륨을 이용한 평형압( $p^{i_{equ}}$ )과 시료 부피의 관계는 평형압이 증가하면서 시료의 부피가 감소하는 경향을 보였다. PCT등온선 실험으로 얻은  $k$ 단계 온도( $T_{cell}$ )에서의 임의의 평형압을  $p^{k_{equ}}$ 라고 할 때  $p^{k_{equ}}$ 에 대응하는 부피는  $p^{k_{equ}}$ 보다 큰 헬륨의 평형압 중 가장 작은 임의의  $p^{i_{equ}}$ 과  $p^{k_{equ}}$ 보다 작은 헬륨의 평형압 중 가장 큰 임의의  $p^{i-1_{equ}}$ 의 산술 평균이라고 가정하여 추산한 부피가  $V_{sample}^{p^{k_{ref}}, T_{cell}}$ 이다. 이 값을 식(4)에 대입하여 각 단계의 평형압에서 수소저장체에 흡착한 수소원자 수를 계산한다.

$$n^k = 2 \left\{ \begin{aligned} & \left[ \rho(p_{ref}^k, T_{ref}^k) - \rho(p_{equ}^k, T_{ref}^k) \right] V_{ref} \\ & - \left[ \rho(p_{equ}^k, T_{cell}^k) - \rho(p_{equ}^{k-1}, T_{cell}^{k-1}) \right] \\ & \times \left[ V_{cell} - V_{sample}^{p_{equ}^k, T_{cell}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

수소 저장체 misch metal nickel-aluminum alloy, Aldrich에 대하여 실험을 진행해 보았다.

수소 저장체의 부피를 교정한 PCT 등온선 결과인 Fig. 2와 수소 저장체의 부피를 교정하지 않은 PCT등온선 결과 Fig. 3은 위와 같은 차이가 있었다. Fig. 3은 수소 저장체가 수소를 계속 흡착되고 있음을 보여준다. 그러나 실험 결과 상용 제품인 수소 저장체 misch metal nickel-aluminum alloy(Aldrich)는 2MPa의 평형 압력 이상에서는 수소의 저장이 관찰되지 않았다. 약 2 MPa의 평형 압력 이상에서는 더 이상 수소가 저장되지 않음을 보여주는 Fig. 2는 실험 결과와 일치하고 있다.

따라서 수소 저장체의 부피 교정은 수소 저장량 계산 결과의 신뢰도를 높여주는데 기여하는 것으로 판단된다.

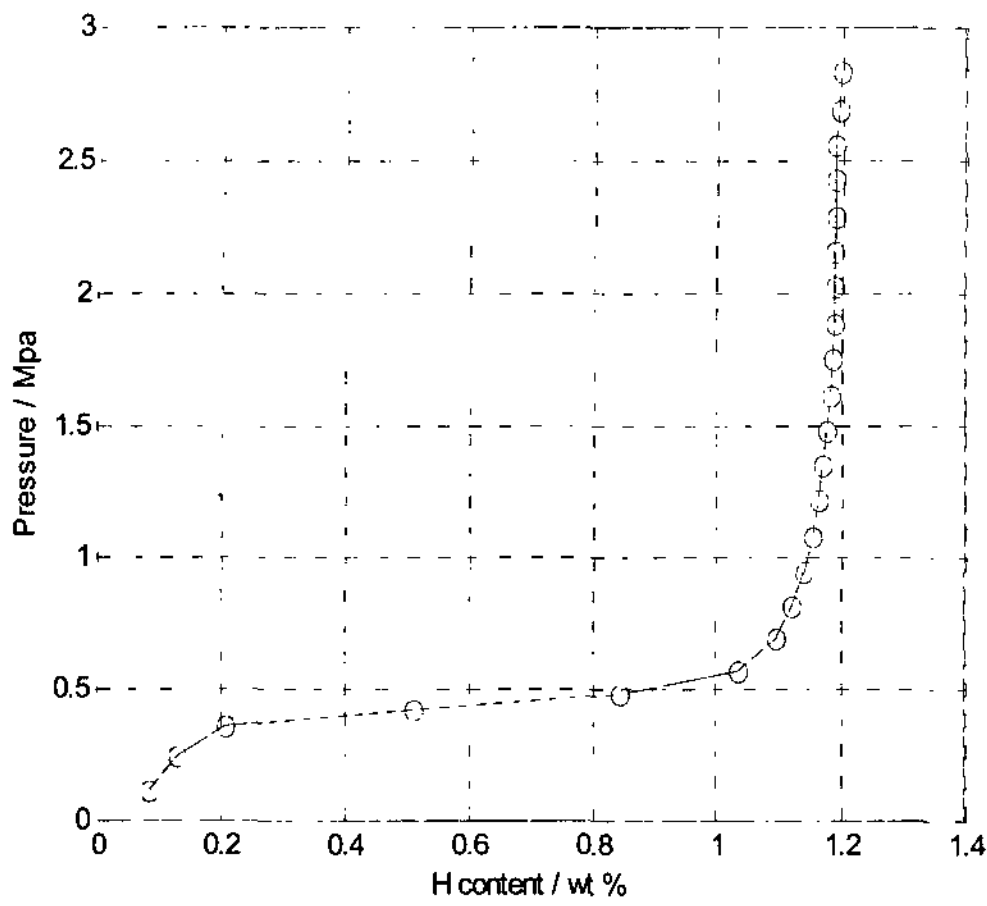


Fig. 2 The equilibrium pressure vs. hydrogen content curve of misch metal nickel-aluminum alloy with sample volume calibration

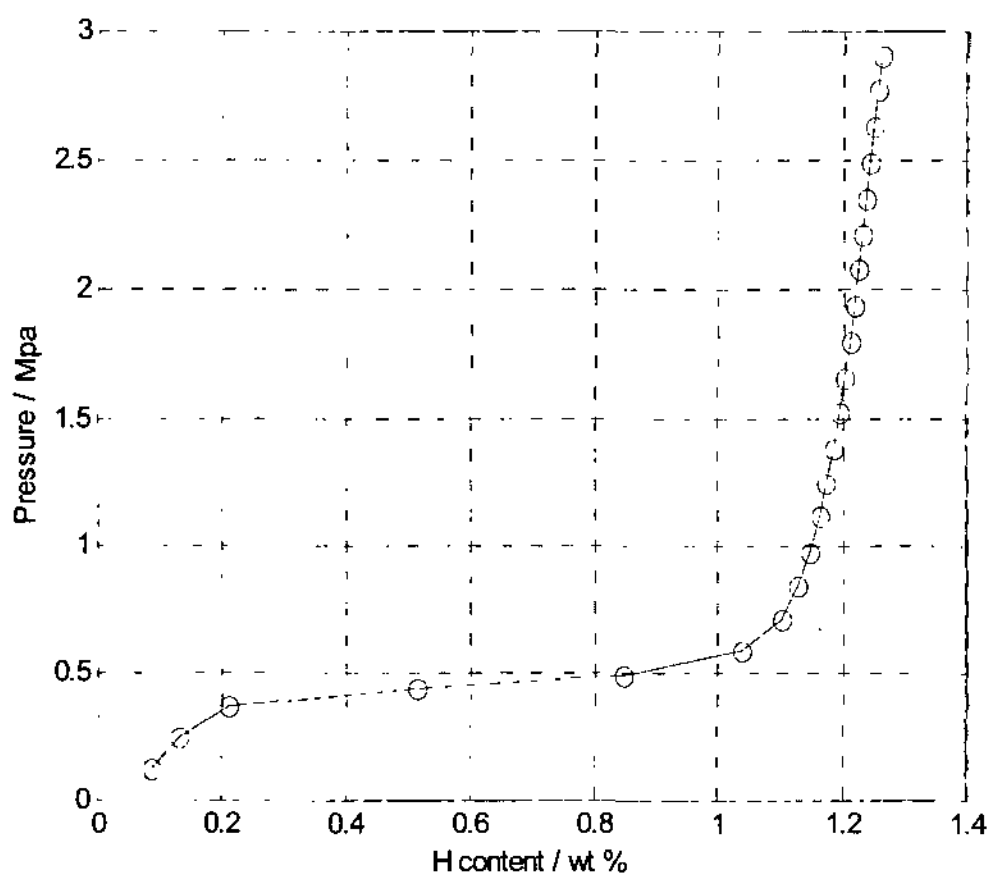


Fig. 3 The equilibrium pressure vs. hydrogen content curve of misch metal nickel-aluminum alloy without sample volume calibration

### 3. 온도 구배 구간의 온도 추정 및 수소 저장량 계산

수소 저장체의 등온 흡착/탈착 실험에서 일부 수소 저장체의 경우 고온(50°C~300°C)이나 극저온(-10°C~-200°C)의 범위에서 실험을 요한다. 이 경우 고온이나 극저온 환경에 노출되는 테스트 셀과 항시 항온을 유지하는 표준 셀사이의 이음 부분인 인출관은 온도 구배가 생기기 마련이다. 과거 인출관의 온도를 테스트 셀의 운전 온도와 같다고

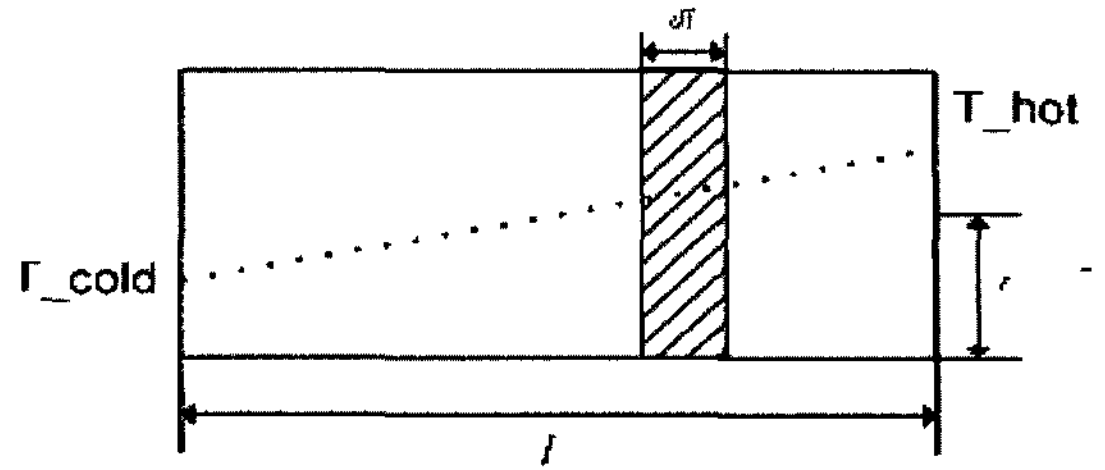


Fig. 4 Schematic diagram of volume where the linear temperature gradient exists

가정하여 수소 저장량을 계산하거나 두 사이의 온도의 평균값을 대입하여 계산하는 방법이 이뤄져 왔다. 이러한 온도 구배로 인한 오차를 줄이고자 수소 저장 장치의 구조는 온도 구배로 인한 수소 저장량 계산의 오차를 최소화하기 위해 인출관의 길이를 최대한 단축시키고자 하였다.

본 연구에서는 실제 고온 테스트 셀과 상온 표준셀의 온도 구배가 선형적 분포를 가진다고 가정할 때 온도 구배가 형성되는 인출관의 온도를 양측 온도의 평균 온도로 설정하는 것이 타당한지를 검토해 보았다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 길이가  $l$ , 반지름이  $r$ , 그리고 양 끝단에서 선형적인 온도 구배를 가지는 인출관을 고려해 보자. 이 경우 고온( $T_h$ )과 저온( $T_c$ )의 평균 온도를  $T_{ave}$ 라고 가정하면 인출관에 존재하는 가스의 몰수( $n_g$ )는 다음과 같이 계산된다.

$$n_g = \frac{p\pi r^2 l}{zR} \left( \frac{1}{T_{ave}} \right) \quad (5)$$

이와는 달리, 선형적 온도 구배를 고려하면 다음과 같은 미분식을 세울 수 있다.

$$\frac{dT}{dl} = k \quad (6)$$

따라서, 임의의 길이  $l'$ 에서의 온도는 다음과 같다.

$$T = kl' + T_c \quad (7)$$

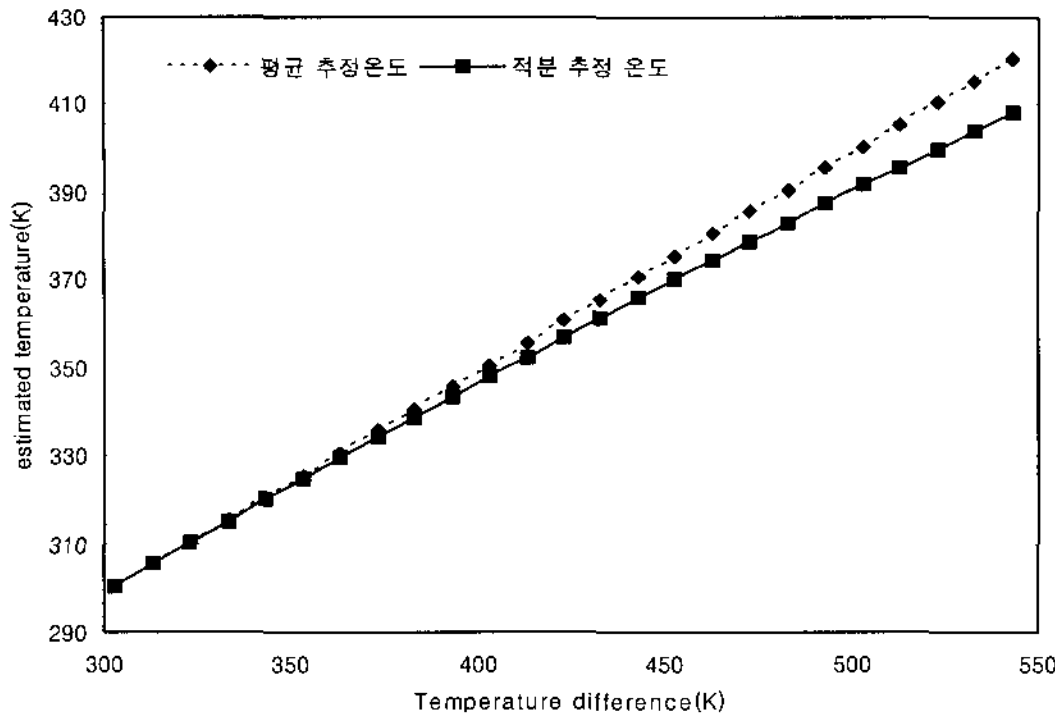


Fig. 5 Estimated temperature of the temperature gradient region of Sieverts apparatus

그리고, 미소 구간  $dl$ 에 존재하는 미소 기체 분자 개수  $dn$ 은 다음과 같다.

$$\frac{p\pi r^2 dl}{zR(kl + T_c)} = dn_g \quad (8)$$

위 식을 적분하면 길에  $l$ 에 존재하는 총 기체 분자 개수( $n_g$ )가 계산된다.

$$\frac{p\pi r^2 dl}{zR} \int_0^l \frac{1}{(kl + T_c)} = \int_0^l dn_g = n_g \quad (9)$$

$$\frac{p\pi r^2 l}{zR} \frac{\ln\left(\frac{T_h}{T_c}\right)}{T_h - T_c} = n_g \quad (10)$$

식(5)와 식(10)을 비교하면 인출관의 온도의 차이를 발견할 수 있다. 고온( $T_h$ )과 저온( $T_c$ )의 온도 차이를 테스트 셀과 표준 셀의 온도 차이로 가정하여 인출관의 추정 온도 추이를 살펴보면 Fig. 5와 같았다.

선형적 온도 구배를 따른다면 테스트 셀과 표준 셀의 온도 차이가 큰 고온의 수소 저장체일수록 선형 온도 구배를 이루는 인출관의 온도는 테스트 셀과 표준 셀의 평균 온도보다 낮은 온도로 설정해 주어야 함을 알 수 있다.

따라서,  $k$ 단계에서 온도 구배가 발생하는 수소 저장체의 흡착 또는 탈착 가스 원자의 몰수는 식 (11)에 의해 계산되어야 할 것이다.

$$n^k = 2 \left\{ \begin{aligned} & \left[ \rho(p_{ref}^k, T_{ref}^k) - \rho(p_{equ}^k, T_{ref}^k) \right] V_{ref} - \\ & \left[ \rho(p_{equ}^k, T_{gra}^k) - \rho(p_{equ}^{k-1}, T_{gra}^{k-1}) \right] V_{gra} \right\} \\ & + \left[ \rho(p_{equ}^k, T_{equ}^k) - \rho(p_{equ}^{k-1}, T_{equ}^{k-1}) \right] \\ & \times \left( V_{cell} - V_{sample}^{p_{equ}^k, T_{cell}^k} \right) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

#### 4. 결 론

고온 또는 극저온 환경에 노출되는 테스트 셀의 내용적은 온도 변화에 따른 부피 변화를 보정해야 할 것이다. 테스트 셀과 동일한 표준 물질을 사용한 내용적 계산식으로 부피 보정을 시도하였다.

수소 저장체의 압력에 따른 부피 변화 추이를 보정하도록 하였으며 제한 부피 변화를 보정 방법과 계산식을 적용하여 PCT등온선 결과가 개선되었음을 알 수 있었다.

온도 차이로 인해 온도 구배가 생기는 인출관의 온도는 온도 구배를 파악한다면 추정온도를 파악할 수 있을 것이며 선형 온도 구배를 가정할 경우 평균 온도로 추정하는 기존 실험 방법과의 차이가 있음을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행되는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) JIS H7201.
- 2) KS D 0073.
- 3) Li Zhou, Yaping Zhou. "Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage", Int'l Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26,

- 2001, pp. 597-601.
- 4) Tetsu Kiyobayashi, H. Takeshita. "Hydrogen adsorption in carbonaceous materials - How to determine the storage capacity accurately", *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 330-332, 2002, pp. 666-669.
  - 5) Chao Zhang, XeuSeng Lu, AnZhong Gu. "How to accurately determine the uptake of hydrogen in carbonaceous materials", *Int'l Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, 2004, pp. 1271-1276.
  - 6) 신경, 권순용, 어순철, 이영근, "Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 수 소저장합금의 미세결정구조 및 수소화 특성 평가", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 16, No. 3, 2005, pp. 238-243.
  - 7) 최병일, 남현수, 김웅선, "온도 가변의 체적식 가스흡착장치 제작 및 측정자동화", *The Korean Physics Society*. Vol. 49, 2004, pp. 303-310.
  - 8) T. P. Blach, E. MacA. Gray, "Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts", *Journal of Alloys and Compounds*, article in press.
  - 9) 한국산업규격 KS D 0066.