

## 소형 수소저장물질 유효열전도도 측정장치의 신뢰성 평가

이영호<sup>1</sup> · 임연호<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>전북대학교 에너지 저장 및 변환 공학과, <sup>2</sup>전북대학교 반도체화학공학과

### Reliability Evaluation of Miniaturized Measurement Cell of Effective Thermal Conductivity for Hydrogen Storage Materials

YOUNG HYO LEE<sup>1</sup>, YEON HO IM<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Storage and Conversion Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

<sup>2</sup>School of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

**Abstract** >> Recently, a miniaturized measurement cell of effective thermal conductivity was developed to evaluate the heat transfer characteristics of hydrogen storage material in the initial step of its development. In this work, the reliability issues which can occur from this miniaturization of measurement cell were studied in detail by both experiments and numerical simulation of heat transfer. LaNi<sub>5</sub> as a reference was used for the reliability evaluation of the miniaturized measurement cell. Numerical simulations of heat transfer for this measurement system were verified through comparison with the experimental data. Under these reliability studies, we discuss how to overcome the inherent drawbacks of this miniaturized system in order to achieve the high reliability.

**Key words** : Hydrogen storage(수소 저장), Metal hydrides(금속 수소화물), Effective thermal conductivity(유효열전도도), Measurement system(측정 시스템), LaNi<sub>5</sub>, Heat transfer simulation(열전달 전산모사)

### Nomenclature

Q : applied power divided by length, J/m  
K<sub>e</sub> : effective thermal conductivity, W/mK  
K<sub>w</sub> : wall thermal conductivity, W/mK  
r : distance from micro heater, m  
T<sub>e</sub> : temperature of H<sub>2</sub> storage bed, K  
T<sub>w</sub> : wall temperature, K  
h : convective heat transfer coefficient, W/m<sup>2</sup>K

### 1. 서 론

현재 고체수소저장기술은 연료전지 상업화를 위해 시급히 개발되어야 할 연구 분야로 부각되고 있으나 여러 가지 기술적 한계에 직면하고 있다<sup>1,2)</sup>. 최근들어 높은 수소저장량을 갖는 경금속 수소화합물을 중심으로 많은 연구들이 진행되고 있으나, 수소 흡방출속도가 발생하는 높은 반응열로 인하여 저하되는 본질적인 문제점을 갖고 있다<sup>3)</sup>. 이러한 단점을 극복하기 위해 고효율의 열교환 시스템을 통하여 반응열을 효과적으로 제어하는 연구들이 진행되고 있으나, 아직까지 수소저장물질들 자체의 낮은 열전도도가 걸림돌로 부각되고 있다. 최근들어 이러한 문제

<sup>†</sup>Corresponding author : yeonhoim@jbnu.ac.kr

Received : 2015.8.19 in revised form : 2015.10.16 Accepted : 2015.10.30

Copyright © 2015 KHNES

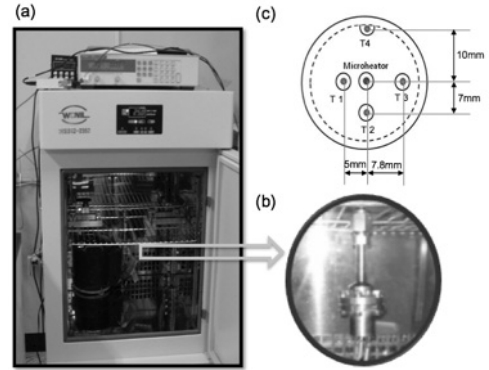
를 해결하기 위해 수소저장물질에 열전달을 높이기 위한 다양한 첨가제에 관한 연구들이 진행되고 있다<sup>4,5)</sup>.

일반적으로 수소저장물질들은 분말형태로 개발되고 있으며, 이들 물질들의 열전달 특성은 유효열전도도에(effective thermal conductivity) 의해 평가되고 있다<sup>6)</sup>. 이러한 유효열전도도는 수소저장시스템 수소압력에 따라 크게 영향을 받으므로, 측정시스템은 수소압력 변화에 따라 유효열전도도를 평가하도록 설계된다. 그러나, 지금까지 보고된 측정시스템들은 상당한 시료량을 요구하며, 수소저장물질의 개발단계에서 평가하기 어려운 단점이 있었다<sup>7-8)</sup>. 이러한 문제점들을 극복하기 위해, 최근 본 연구진은 수소저장물질의 개발단계에서 얻어질 수 있는 소량의 시료에 의해 유효열전도도를 평가할 수 있는 소형 측정시스템을 개발하여 보고하였다<sup>7-8)</sup>. 본 연구에서는 3차원 열전달 전산모사와 함께 개발된 소형 측정시스템의 신뢰도를 평가하기 위한 다양한 이론 및 실험적인 연구들을 수행하였다. 이러한 연구들을 통하여 소형화에 따른 근원적인 문제점들과 이를 극복하기 위한 방법들을 제시하고자 하였다.

## 2. 이론 및 실험 방법

### 2.1 소형 유효열전도도 측정시스템

본 연구의 소형 유효열전도도 측정시스템에 대한 내용은 논문으로<sup>7-8)</sup> 자세하게 보고되었다. 본 논문에서 사용한 소형 유효열전도도 측정시스템은 Fig. 1에 나타내었으며, 유효열전도도 측정시스템은(Fig. 1(b)) 일반적인 수소저장물질의 성능평가시스템(Sievert's apparatus)에서 요구되는 15cc의 부피를 갖는 실린더 형태로 구성되었다. Fig. 1(a)에 나타난 항온시스템은 유효열전도도 측정용기의 외부온도를 각각 0, 5와 25°C 일정하게 유지하기 위해 사용되었다. Fig. 1(c)는 유효열전도도 측정을 위해 측정 용기의 바닥에 배치된 직경 0.5 mm, 길이 15 mm인 마이크로 히터



**Fig. 1** Photographs and schematic diagram of  $K_e$  measurement system. (a) temperature test chamber, (b) Photographs of  $K_e$  measurement cell and (c) Bottom view to represent arrangement of the thermocouples and micro heater in measurement cell

와 열전대의(HATH Inc.) 배치도를 나타낸다. 플랜지 형태의 측정 용기 바닥에 설치된 4개의 열전대는 방사형으로 배치되었으며, 수소압력이 인가된 상태에서 위치별 온도차를 측정하여 다음과 같은 정상상태 열전달 관계식으로부터 유효열전도도( $K_e$ ) 측정한다.

$$K_e = \frac{Qn \left( \frac{r_1}{r_2} \right)}{2\pi \Delta T} \quad (1)$$

상기 방정식에서 Q는 바닥면의 중심부에 위치한 마이크로 히터에 인가된 파워를 나타내며,  $r_1$ 과  $r_2$ 는 바닥면 중심부로부터 열전대까지의 거리를 나타낸다. 상기 방정식은 정상상태 Fourier's law로부터 측정용기의 축방향에 따른 end effects를 무시한 가정하에 도출되었으며, 실제 소형화에 따라 양끝단에서 발생하는 열손실의 무시는 신뢰도에 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 본 연구에서는 3차원 열전달 전산모사와 실험의 비교 연구를 통하여 이러한 문제점들을 구체적으로 파악하고, 신뢰도를 평가하고자 하였다.

본 연구 사용된 수소저장물질인  $\text{LaNi}_5$ 는 그 동안 많은 연구들이 이루어진 대표적인 수소저장물질로,

본 연구에서는 10 μm의 평균입경을 갖는 LaNi<sub>5</sub> 시료를 이용하였다<sup>8)</sup>. 유효열전도도 측정은 먼저 용기내에 15cc의 샘플이 채운 후 10<sup>-3</sup> mbar까지 진공상태를 만들고, 측정용기 외부 온도를 일정하게 유지하였다. 이후 임의의 압력까지 수소를 용기내에 공급한 상황에서 마이크로 히터에 10W의 일정 전력을 공급하면서 측정용기의 하단부에 설치된 열전대를 이용하여 온도를 실시간으로 측정하였다.

본 연구에서 제안한 소형 유효열전도 측정시스템은 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 측정용기에 열전대를 삽입하는 방식이며, 용기와 열전대 사이에 미세 간격은 측정 값에 큰 편차를 발생시켰다. 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 인듐을 이용하여 미세 간격을 채우고 이로 인한 측정 편차를 최소화하고자 하였다. Fig. 2(b)는 인듐 사용여부에 따른 Fig. 1(c)의 지점 1과 4 지점 사이에 온도차이를 측정된 결과

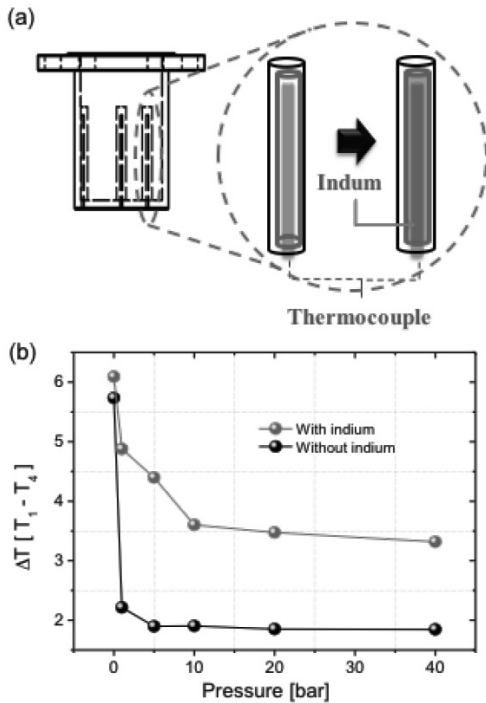


Fig. 2 (a) Schematic diagram to represent gap filling between vessel and thermocouple by indium, (b) Difference between with and without indium gap filling in terms of measurement of temperature

이며, 인듐을 이용한 경우 문헌에 보고된 LaNi<sub>5</sub>에 대한 일반적인 수소 압력에 따른 유효열전도도 값들과 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 2.2 3차원 전사모사 지배방정식

본 연구에서는 2.1절에 나타난 소형 유효열전도도 측정시스템에 대한 신뢰도를 평가하기 위하여 다음과 같은 정상상태 3차원 열전달 방정식을 적용하였다.

$$\nabla \cdot (K_i \nabla T_i) = 0 \quad (i = e, w) \quad (2)$$

여기서, K<sub>e</sub>는 수소저장물질의 유효열전도도를 나타내며, K<sub>w</sub>는 stainless steel로 구성된 측정용기 벽면의 열전도도로 16.03 W/mK 값을 적용하였다. T<sub>e</sub>와 T<sub>w</sub>는 각각 수소저장물질과 용기 벽면 부분의 온도를 나타낸다. 앞서 설명한 바와 같이 본 연구에서 측정용기는 항온시스템 내부에 위치하며, 용기 바깥쪽에서 공기 대류에 의한 경계조건은 다음 식을 이용하였다.

$$q_o = h(T_w - T_a) \quad (3)$$

여기서, q<sub>o</sub>는 항온조에서 대류에 의한 열전달 플럭스를 의미하며, T<sub>a</sub>는 일정하게 유지되는 항온조 온도를 나타낸다. 본 연구에서는 공기의 대류열전달계수(h)에 대하여 일반적인 55 W/m<sup>2</sup>K 값을 적용하였다. 본 연구에서는 상기 방정식 (2)의 전산수치해는 상업용 소프트웨어인 CFD-ACE를<sup>9)</sup> 이용하여 구하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 유효열전도도 측정시스템의 신뢰도 평가

Fig. 3(a)은 LaNi<sub>5</sub>에 대하여 1 기압의 수소압력에

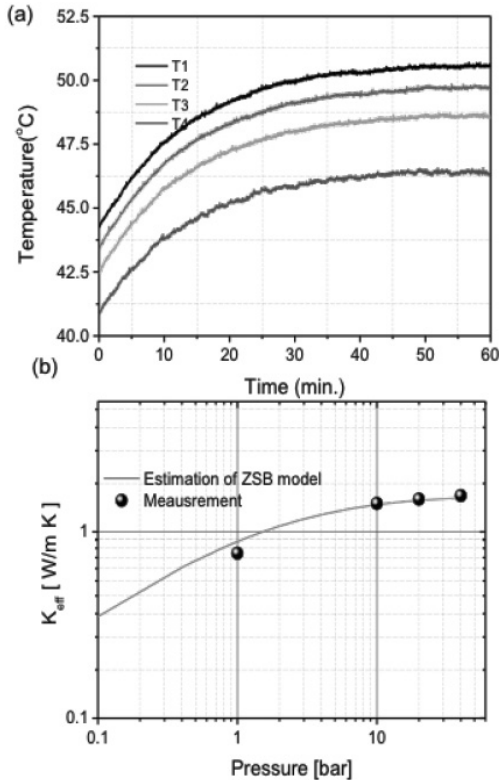


Fig. 3 (a) Variation of bed temperature measured from  $K_{eff}$  measurement cell from the  $LaNi_5$  powder bed at hydrogen pressure of 1 atm, (b) The measured  $K_{eff}$  of  $LaNi_5$  powder bed as a function of hydrogen gas pressure

서 전형적인 측정 위치별 시간에 따른 온도 변화를 나타내며, 마이크로 히터에 전력을 공급한 후 30분 후에 정상상태에 도달함을 알 수 있다. Fig. 3(b)은 수소 압력변화에 따른 Fig. 1(c)의 1과 4 지점에서 정상상태에서 측정된 온도차를 방정식 (1)에 대입하여 얻어진 유효열전도도 측정 결과값을 나타낸다. 일반적으로 수소저장물질은 저압에서 낮은 유효열전도도 값을 갖게 되며, 수소 압력이 증가함에 따라 Knudsen effect에 따라서 유효열전도도 값이 증가하는 경향을 보인다<sup>6)</sup>. 이러한 경향은 본 연구진이 사전에 발표한 논문에서<sup>8)</sup> 언급된 바와 같이  $LaNi_5$ 에 적합한 Zehner, Schlunder와 Bauer (ZSB) 반경험적 모델로 예측될 수 있으며, Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 실험값과 좋은 일치를 보임을 알 수 있다.

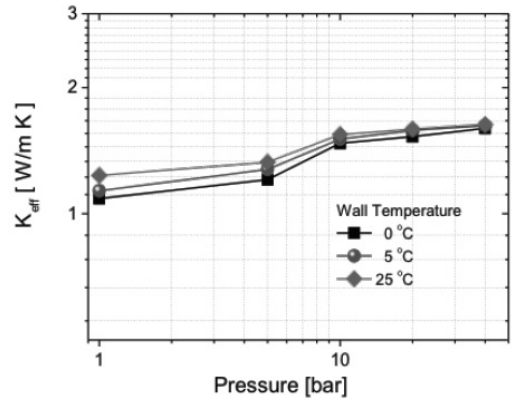


Fig. 4 The measured  $K_{eff}$  of  $LaNi_5$  powder bed with variation of the outside temperature of measurement cell

Fig. 4는 측정용기 외부 온도 변화에 따른 유효열전도도 측정값의 신뢰도를 평가한 결과이다. 2.1절에서 설명한 정상상태 열전도도 측정 방법은 용기 주변의 온도에 따라서 유효열전도도 측정값이 변화가 없어야 하나, Fig. 4에 나타난 오차들은 측정시스템의 소형화에 의한 것으로 파악된다. 본 연구에서는 이러한 오차를 평가하기 위해서 용기 외부 온도를 0, 5와 25°C로 변화시키면서 유효열전도도를 측정하였고, 수소압력이 높은 경우에는 측정오차가 비교적 작음을 알 수 있다. 그러나, 수소압력이 낮은 경우에 측정오차가 증가함을 알 수 있으나, 비교적 저압인 1 기압에서도 측정편차가 심하지 않고, 특히, 수소저장시 관심인 고압에서는 신뢰도에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 이러한 측정오차가 발생하는 원인은 다음 절에서 구체적으로 설명된다.

### 3.2 유효열전도도 측정 한계 전산모사

본 연구에서는 Fig. 4의 조건에 대해 측정용기 주변온도를 0°C로 고정된 상황에 대해 3차원 열전달 전산모사를 수행하였다. Fig. 5는 수소 압력이 5와 40 기압에 대해 각각 측정된 온도와 전산모사로부터 얻어진 반경방향에 따른 온도 차이를 나타낸 그림이다. 전산모사에서 요구되는 유효열전도도 Fig. 4에서

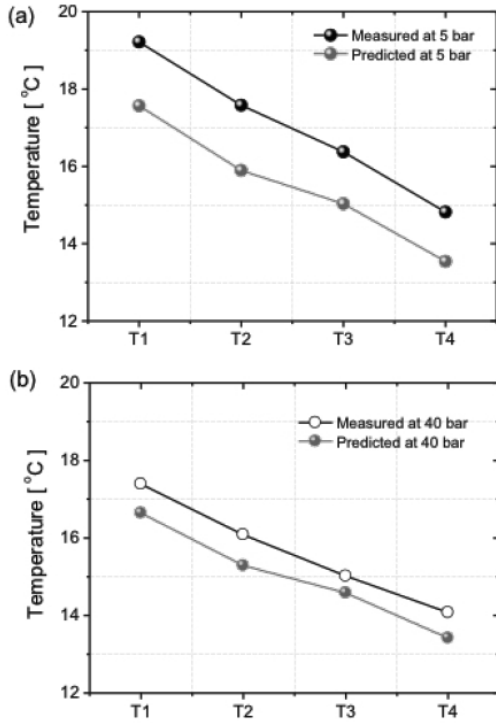


Fig. 5 Comparison of measurements and simulation results for hydrogen storage bed temperature for  $K_e$  measurement cell using the  $LaNi_5$  powder bed with variation of hydrogen pressure

실험적으로 측정된 유효열전도도를 이용하였다. 앞서 설명한 바와 같이 저압인 경우 소형화에 따른 용기 바닥 부분에서 열손실량이 증가하여 전산모사 결과와 비교적 많은 차이를 보였다. 전산모사의 경우 바닥면의 열손실량이 상대적으로 많아서 용기내부 온도가 실험적인 측정 온도보다 낮음을 알 수 있다. 이러한 이유로는 저압의 실험 조건에서 수소저장물질과 용기벽 사이의 접촉이 상대적으로 좋지 않음을 예상할 수 있으며, 상대적으로 벽면에서 열손실량을 줄이는 효과가 발생할 것으로 판단된다. 상대적으로 높은 40 기압에서는 수소저장물질과 용기벽 사이 접촉이 잘 이루어져 실험과 이론치가 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 이러한 결과들은 3차원 전산모사 결과들이 유효열전도도 측정시스템을 비교적 잘 예측할 수 있음을 의미한다.

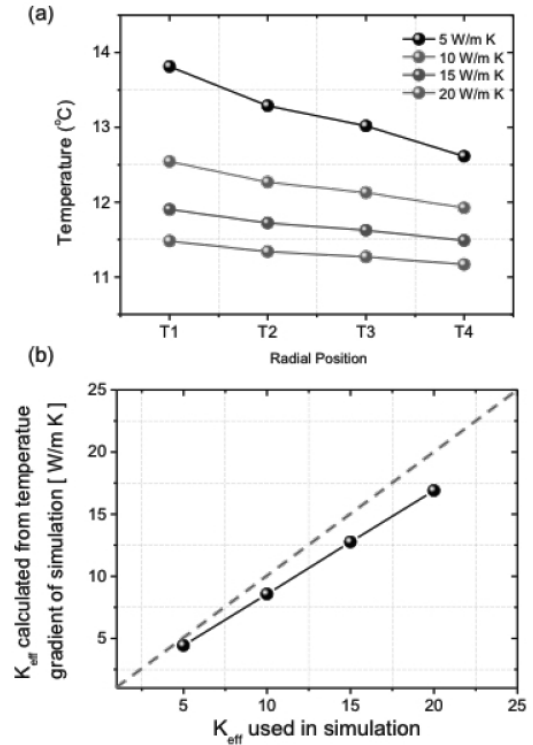


Fig. 6 (a) Temperature gradient calculated from 3D heat transfer model with the fixed  $K_e$  ranging from 5 to 20 W/mK, (b) The  $K_e$  calculated from temperature gradient of (a) and equation (1)

본 연구에서는 검증된 3차원 전산모사기를 이용하여 유효열전도도 측정 한계값을 예측하고자 하였다. Fig. 6(a)은 0°C의 용기 외부의 온도에서 5에서 20 W/mK까지 유효열전도도 값을 변화시키면서 용기 내부의 위치별로 전산모사로부터 얻어진 온도를 나타낸다. Fig. 6(b)은 (a)의 온도 구배와 방정식(1)을 이용하여 계산된 유효열전도도를 전산모사에 사용된 값과 비교한 결과이다. 빨간 점선과의 차이는 앞서 설명한 소형화에 따른 end effect를 무시한 가정에 따른 오차를 나타내며, 20 W/mK의 경우 대략 15%의 측정 오차가 발생하였다. Fig. 7은 유효열전도도가 5와 20 W/mK에 대한 각각의 용기 내부 온도 분포를 나타내며, 높은 유효열전도도에서 마이크로 히터 측 방향의 양쪽 끝단에서 열손실이 증가함을 알 수 있다. 그러므로, 실제 측정된 유효열전도도 값은 Fig.

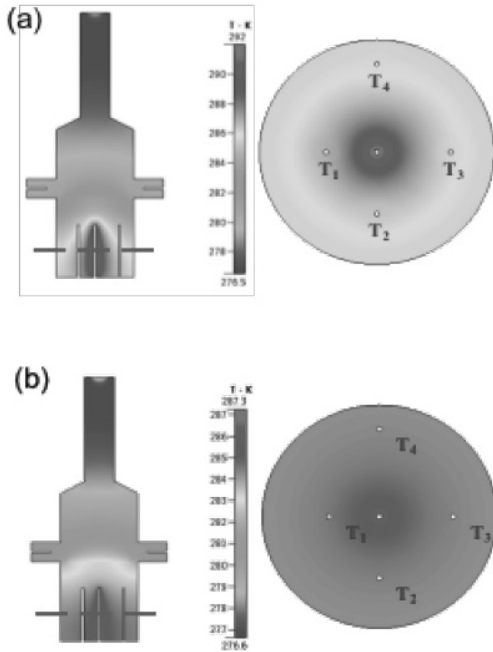


Fig. 7 Temperature contour calculated from 3D heat transfer model with the  $K_e$  of 5 (a) to 20 W/mK (b)

6(b)에 따라서 보정할 필요가 있으나, 최근 수소저장 시스템에 많은 연구가 이루어지고 있는  $MgH_2$ 의 경우 ENG (expanded natural graphite)나 CNT (carbon nanotubes) 등의 열전달 매개체를 이용하여 최대 4 W/mK까지 유효열전도도를 개선할 수 있음이 발표되고 있다<sup>4,5,10</sup>. 최근 부각되고 있는 수소저장물질들의 유효열전도도를 고려할 경우 본 연구의 측정시스템은 소형화에도 불구하고 비교적 정확하게 유효열전도도를 측정할 수 있음을 의미한다. 단, 일반적인 K형 열전대의  $\pm 0.1^\circ C$  정확성을 고려할 경우 10 W/mK 이상의 유효열전도도 값에 대해서는 마이크로 히터 전력을 증가시킴이 바람직하다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수소저장물질들의 유효열전도도 측정시스템의 소형화에 따른 전반적인 신뢰도를 평가하고자 하였으며, 다음과 같은 결론이 도출되었다.

- 1) 15cc의 수소저장물질을 이용한 정상상태 유효열전도도 측정시스템의 정확성에 영향을 미치는 측정 용기벽/열전대 사이의 갭과 용기 외부 온도 등의 주요 인자들이 평가되었다.
- 2) 본 연구에서 제안된 소형 측정용기는 실험과 3차원 열전달 전산모사 결과들의 비교 평가를 통하여 일반적인 수소저장물질의 유효열전도도 범주 내에서 유효성이 검증되었다.
- 3) 소형화에 따른 문제점들은 유효열전도도 값의 최대 15% 오차를 발생시킬 수 있음을 밝혔고, 이를 보완하기 위한 구체적인 연구 결과들이 도출되었다.

#### References

1. L.Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage Materials for Mobile Applications," *Nature*, Vol. 414, No. 6861, 2001, pp. 353-358.
2. Andreas Züttel, "Materials for Hydrogen Storage," *Materials Today*, Vol. 6, No. 9, 2003, pp. 24-33.
3. G. A. Lozano, N. Eigen, C. Keller, M. Dornheim, and R. Bormann, "Effects of Heat Transfer on the Sorption Kinetics of Complex Hydride Reacting Systems," *Int J Hydrogen Energ.*, Vol. 34, No. 4, 2009, pp. 1896-1903.
4. J. S. Zhang, T. S. Fisher, P. V. Ramachandran, J. P. Gore, and I. Mudawar, "A Review of Heat Transfer Issues in Hydrogen Storage Technologies," *J. Heat. Trans-T. Asme*, Vol. 127, No. 12, 2005, pp. 1391-1399.
5. A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olives, and S. Garrier, "Enhancement of Hydrogen Sorption in Magnesium Hydride Using Expanded Natural Graphite," *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 34, No. 20, 2009, pp. 8589-8596.
6. M. Pons and P. Dantzer, "Effective Thermal-Conductivity in Hydride Packed-Beds .I. Study of Basic Mechanisms with Help of the Bauer and Schlunder Model," *J. Less-Common Met.* Vol 172, 1991, pp. 1147-1156.
7. J. H. Shim, M. Park, Y. H. Lee, S. Kim, Y. H. Im, J. Y. Suh and Y. W. Cho, "Effective Thermal Conductivity

- of MgH<sub>2</sub> Compacts Containing Expanded Natural Graphite under a Hydrogen Atmosphere,” *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 39, No. 1, 2014, pp. 349-355.
8. Y. H. Lee, C. S. You, S. G. Kim, M. Park, J. H. Shim, Y. W. Cho, K. S. Nahm, and Y. H. Im, “Miniaturized measurement system of effective thermal conductivity for hydrogen storage materials,” in press.
  9. ESI CFD Inc, CFD-ACE+, Huntsville, 2013.
  10. S. Inoue, Y. Iba, and Y. Matsumura, “Drastic Enhancement of Effective Thermal Conductivity of a Metal Hydride Packed Bed by Direct Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes,” *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 37, No. 2, 2012, pp. 1836-1841.