

부피법을 이용한 고압·극저온 수소 흡착량 측정 방식의 기본 원리

오현철[†]

국립 경상과학기술대학교 에너지공학과

Volumetric Hydrogen Sorbent Measurement at High Pressure and Cryogenic Condition - Basic Measurement Protocols

HYUNCHUL OH[†]

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, 8 Naedong-myeon,
Naedong-ro 139beon-gil, Jinju, Gyeongnam, 52849 Korea

Abstract >> Volumetric capacity metrics at cryogenic condition are critical for technological and commercial development. It must be calculated and reported in a uniform and consistent manner to allow comparisons among different materials. In this paper, we propose a simple and universal protocol for the determination of volumetric capacity of sorbent materials at cryogenic condition. Usually, the sample container volume containing porous sample at RT can be directly determined by a helium expansion test. At cryogenic temperatures, however, this direct helium expansion test results in inaccurate values of the sample container volume for microporous materials due to a significant helium adsorption, resulting significant errors in hydrogen uptake. For reducing this container volume error, therefore, we introduced and applied the indirect method such as ‘volume correction using a non-porous material’, showing a reliable cold volume correction.

Key words : Sieverts apparatus(시버트 타입 부피측정 장치), Hydrogen storage(수소저장), PCT(압력-조성-온도 선), Cold volume correction(극저온 부피 보정)

Nomenclature

m_H : hydrogen mass, g

m_{sample} : sample mass, g

V_{excess} : excess volume, cm^3

V_{res} : reservoir volume, cm^3

V_{con} : sample container volume, cm^3

V_{ske} : skeletal volume, cm^3

n_{excess} : excess hydrogen amount, mole

n_{absolute} : absolutely adsorbed hydrogen amount,
mole

$n_{\text{experiment}}(p,T)$: raw data of hydrogen uptake meas-
urement for the porous sample, mole

$n_{\text{sea sand}}(p,T)$: hydrogen uptake for the sea sand,
mole

ρ_{liq} : density of liquid hydrogen, g/m^3

n_{gas} : excess volume에 존재하는 수소의 양,

[†]Corresponding author : oh@gntech.ac.kr

Received : 2016.7.22 in revised form : 2016.8.10 Accepted : 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

mole
 Z : Compressibility factor
 R : gas constant, 8.3145 J/mol·K

Subscripts

res : reservoir
 sys : system
 con : sample container
 i : initial
 f : final
 ske : skeletal
 H₂ : hydrogen

1. 서 론

비표면적이 넓은 다공성 물질에 흡착된 수소량을 극저온에서 측정하는 방법은 여러 측정 단계에서 오차가 발생될 수 있으며, 그 결과 연구자 또는 측정 장치의 종류에 따라 현격한 수소 흡착량의 차이를 보이곤 한다. 일례로, 최근 Zlotea¹⁾ 연구진은 시료 정보를 비공개로 한 나노다공성 물질(type I, IUPAC 분류)을 전 세계 11개의 연구소에 보내 극저온(77 K) 수소 흡착량을 측정 비교하였다. 그 결과를 Fig. 1에서 보여주고 있는데, 보이는 바와 같이 2~3 bar 이하의 저압에서는 대부분 측정 결과가 유사하게 나오고 있으나, 고압으로 갈수록 그 결과가 현격히 차이나고 있음을 알 수 있다. Zlotea의 연구는 저온 고압 수소 흡착량 측정이 연구자 또는 측정 장비에 따라 현격한 차이가 발생될 수 있어, 더욱 표준화된 측정 방법이 필요하다 역설하고 있다.

이에 따라 수소저장을 연구하는 커뮤니티에서는 여러 측정 단계에서 발생하는 오차를 줄여 보다 정밀하고 표준화된 측정 방식을 고안하는 것에 대하여 많은 관심을 보이고, 국내외 연구자들 또한 부피법 수소 흡착량의 측정방식 개선에 대한 연구를 진행해

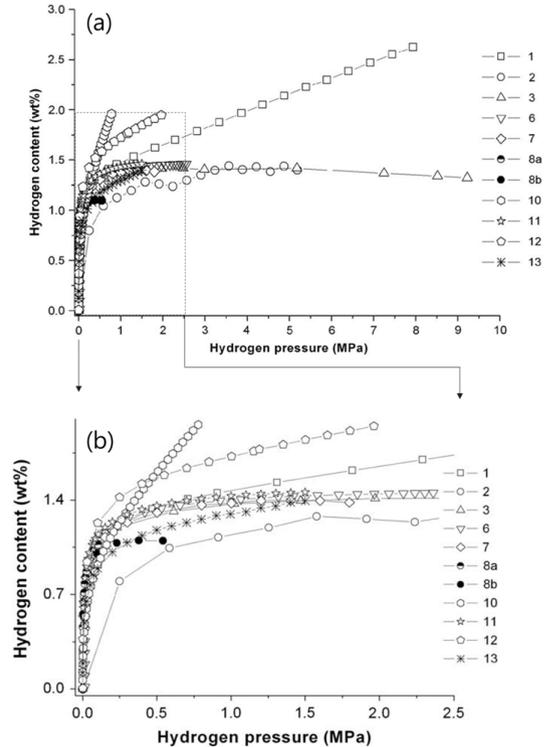


Fig. 1 (a) Hydrogen adsorption isotherms for Takeda CMS 4A measured at 77K by 11 participants in the interlaboratory study. (b) For more clarity, it is plotted for pressure up to 2.5 MPa. Reproduced with permission from Zlotea et al.¹⁾ Copyright 2009 International Association for Hydrogen energy

왔다²⁻⁵⁾.

하지만, 국내 연구는 상당 부분 고온 측정 시의 부피 보정에 초점이 맞춰져 있어 극저온 고압에 대한 부피 보정연구가 미흡하며, 해외 연구 역시 수소저장 분야 입문자가 필요한 기본적인 측정방식에 대한 프로토콜이 충분히 설명되어 있지 않고 있다. 따라서 국내 석·박사과정 학생들을 포함한 연구자들이 여전히 기본적인 측정방식에 대한 충분한 이해 없이 자동화된 장비가 측정한 수치를 면밀한 분석 없이 그대로 연구 결과로 사용하는 잘못을 종종 범하고 있다. 이러한 잘못은 연구자가 제시하는 연구 결과의 신뢰성 및 재현성에 대한 불신을 일으킬 수 있으므로, 기본적인 측정방식에 대한 통일된 프로토콜이 필

요한 상황이다.

특히, 극저온에서의 흡착량 측정의 경우 보정이 필요한 여러 요소 중 시료 용기의 온도 차에 대한 보정이 필수적이다. 따라서 본 연구는 부피법을 이용한 극저온(77 K, 87 K) 고압(~20 bar) 수소흡착량 측정에서 필수적인 시료 용기의 저온 부피(Cold Volume)를 바로잡는(상대적으로 간단하면서 측정 오차를 최소화시키는) 보정(calibration) 방법에 대하여 논의하였다.

2. 극저온 수소 흡착량 정의

2.1 미세 다공성 물질에서의 잉여(Excess), 절대(Absolute), 전체(Total) 수소 흡착량 정의

일반적으로 미세 다공성 물질에 흡착된 수소의 양은 직접 측정이 어려우므로, 표면 과잉(surface excess) 흡착된 수소의 양을 가정하여 간접적으로 예측할 수 있다. Fig. 2 상단은 기공의 단면을 나타내며 기공 안에 있는 작은 원은 실제 존재하는 기체의 수이다. 속이 채워진 파란색 원은 수소 흡착량을 정의하는 방법에 따라 고려된 기체 수이다 (속이 빈 빨간색 원은 고려되지 못한 수소 흡착량). Fig. 2 중앙에 있는 그래프는 기공 단면에서 기체밀도와의 상관관계를 보여주고 있다. 기공 표면으로 갈수록 기체의 흡착량이 많아 밀도가 높게 나타나고 기공 중앙으로 갈수록 기체 상태로 존재하기 때문에 밀도가 낮아짐을 보여 준다.

수소 흡착량 표현 방식은 크게 3가지로 나뉜다. Fig. 2b에 보이는 절대 흡착량은 미세 다공성 물질 표면에 흡착된 수소기체만을 의미하는 것이며(압력에 의해 기공 안에 기체 상태로 존재하는 부분을 제외), 잉여(Fig. 2a) 흡착량은 절대 흡착량에서 수소-흡착제와의 상호작용 힘이 없다고 가정을 했을 시에, 실제 흡착기체가 차지하고 있는 공간(volume)에서 존재했을 기체량을 뺀 값을 의미한다. 마지막으로 전

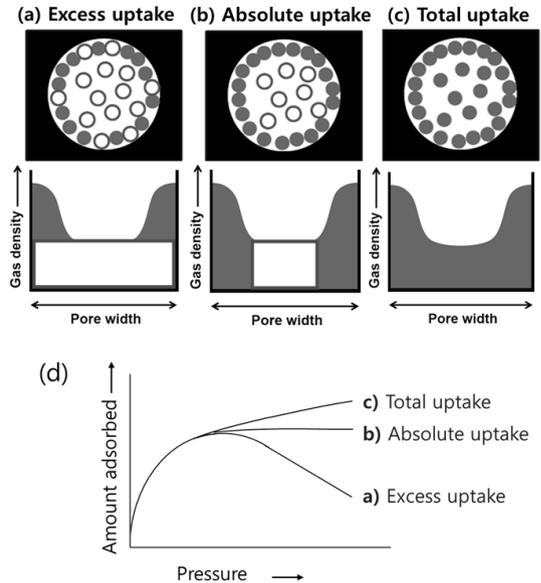


Fig. 2 Schematic representation of the relation between (a) surface 'excess' adsorbed amount, (b) surface 'absolute' adsorbed amount and (c) Total (adsorbed and gas in pore) amount, (d) Typical isotherms for excess, absolute and total uptake

체 흡착량은 다공성 물질 표면에 흡착된 수소와 기공 안에 존재하는 수소기체를 모두 합한 양으로 정의된다. Fig. 2d는 압력에 따른 (잉여, 절대, 전체) 수소흡착 곡선을 보여주고 있다. 미세 다공성 물질 표면에 흡착된 수소 기체 양(absolute)은 고압에서 상대적으로 독립적이므로 압력 증가에 따라 포화된 흡착 곡선을 보인다. 기공 안에 기체 상태로 존재하는 수소량을 추가로 고려한 전체 흡착량은 압력 증가에 따라 기체 밀도도 증가해, 수소흡착 곡선도 증가하고 있다. 하지만, 잉여 흡착량의 경우, 흡착된 수소가 차지하는 부피에서 수소와 흡착제 간 상호 힘이 존재하지 않을 경우(흡착되어 있지 않은 경우) 존재하는 수소기체의 양을 흡착된 수소량에서 빼준 값이기 때문에 압력이 증가함에 따라 기체 밀도도 높아져 고압에서는 실제 흡착량이 감소하는 것처럼 보인다. 따라서 잉여 흡착량의 경우 궁극적으로 극고압으로 가면, 표면 흡착 밀도와 기공의 기체 밀도가 거의 같아

저 값이 0으로 수렴되는 것을 볼 수 있다. 하지만 이는 계산상의 편의를 위해 생기는 인위적인 에러(error)이며, 많은 연구자들이 계산의 편의 때문에 잉여 흡착량을 사용하고 있으나 실제로 흡착량이 사라지는 것은 아니다.

2.2 잉여와 절대 수소 흡착량 계산 방법

2.2.1 잉여 흡착량 계산법

부피법을 이용하여 극저온에서 측정한 수소 흡착량은 극저온 상태의 시료 용기와 상온의 축압 용기(reservoir)의 온도 구배에 의한 보정이 필수적이다. 대부분의 연구자들은 보통 극저온에서 시료의 수소 흡착량을 압력 포인트마다 측정한 후, 같은 조건에서 빈 시료 용기의 저장량을 측정하여 빼는 방법을 사용한다. 이 방법은 측정 및 계산의 편의상 많이 이용되고 있으나, 이는 시료 용기에서 시료가 차지하고 있는 부피가 보정되지 않기 때문에(저압에서는 그 차이가 크지 않으나) 극저온 고압에서는 기체밀도가 높아져 시료가 차지하는 부피만큼의 수소흡착량에 오차가 필연적으로 발생하게 된다(이 부분의 보정 방법에 대하여 3장에 설명할 예정이다).

이렇게 측정된 잉여 수소 흡착량은 wt% 표현 가능하며, 흡착된 수소 중량(m_H)을 시료의 중량(m_{sample})과 흡착된 수소 중량을 더한 값으로 나누면 얻게 된다.

$$wt\% = \frac{100 \times m_H}{m_{\text{sample}} + m_H} \quad (1)$$

2.2.2 절대 흡착량 계산법

현존하는 수소 흡착량 측정 방식은 오직 잉여 흡착량만을 측정할 수 있다. 따라서 절대 흡착량은 잉여 흡착량을 기준으로 몇 가지 가정을 통해 예측할 수 있다.

우선 흡착된 수소의 밀도는 액체수소의 밀도와 유

사하다고 가정한다. 그렇다면 흡착된 수소의 잉여 용적(V_{excess})을 계산할 수 있다.

$$V_{\text{excess}} = \frac{n_{\text{excess}} \times M_{H_2}}{\rho_{lq}} \quad (2)$$

추가로, 가해진 압력에 의하여 기공 안에(기체와 다공성 물질의 상호작용이 없다는 가정하에) 저장되는 수소 기체의 양을 압축인자가 고려된 이상 기체 방정식을 이용해서 계산할 수 있다.

$$n_{\text{gas}} = \frac{P \times V_{\text{excess}}}{Z \times R \times T} \quad (3)$$

압축인자 Z ⁶⁾는 아래와 같이 정의된다.

$$Z = (1.000547 - (6.07 \times 10^{-7}) \times T) \times T \\ + (0.000912 - (1.0653 \times 10^{-6}) \times T) \times P \\ + (7.373407 - 0.0901 \times T) \times 10^{-7} \times P^2 \quad (4)$$

그러므로 absolute 흡착량은 excess 흡착량에 V_{excess} 만큼 차지하는 기체량을 더하여 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$n_{\text{absolute}} = n_{\text{gas}} + n_{\text{excess}} \\ = n_{\text{excess}} \times \left(1 + \frac{P \times M_{H_2}}{Z \times \rho_{lq} \times R \times T}\right) \quad (5)$$

3. 온도구배에 따른 시료 용적 보정

3.1 실험 장치의 구성 및 기본 측정 원리

Fig. 3은 본 실험에서 사용한 상용 실험장치의(PCTPro, Setaram) 구성을 나타내고 있으며, 터보 펌프, 환기부, 기체 주입부와 연결되어 있다. 실험장치는 기체(수소, 헬륨 등) 주입부와 연결된 축압용기(gas reservoir)와 시료를 담고 측정하는 시료 용기 부

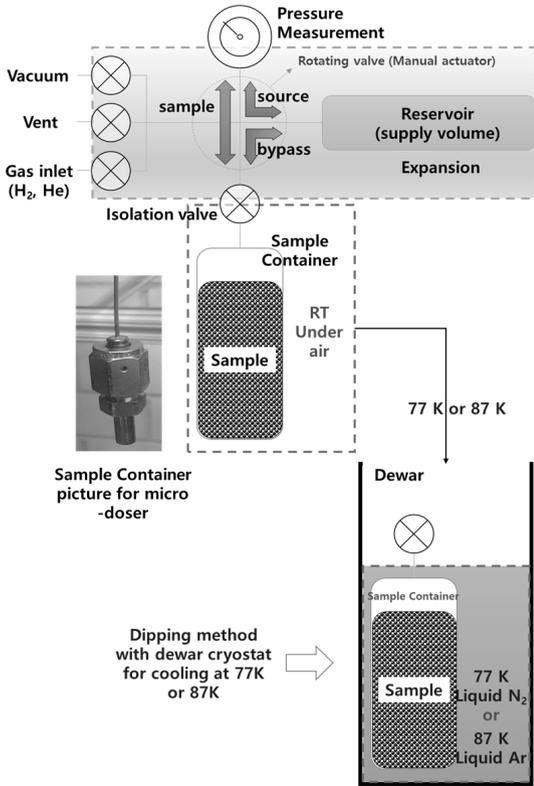


Fig. 3 Schematic illustration of an automated Sievert's type apparatus (i.e. PCTPro, Setaram) with a micro-doser

분으로 구분된다.

수소 흡착량은 압력 변화에 따른 실제 기체상태 방정식(real gas equation of state)로 계산되며, 이를 위해서는 헬륨 팽창 시험(helium expansion test)으로 시료의 입자 골격 부피 (skeletal volume, V_{ske})을 미리 측정해 놓아야 한다(물론 축압용기 및 시료 용기의 부피는 장치 제작단계에서 정해져 있다).

측정을 위해 수소가 축압 용기에 주입되면 축압 용기의 압력(P_{res})과 온도(T_{res})를 측정하고, 그다음 축압 용기와 시료 용기(sample container)를 연결하여 (변화된) 전체 압력(P_{sys})과 온도(T_{sys})를 측정 한다. 그럼 축압 용기에 존재하였던 초기 기체량(n_i)과 축압 용기와 시료 용기를 연결하였을 때의 변화된 기체량(n_f)을 계산할 수 있다.

$$n = \frac{P \times V}{Z \times R \times T} \tag{6}$$

따라서 부피법을 이용하여 측정하는 수소흡착량은 아래와 같이 초기와 최종 기체량을 빼주면 그 차이가 곧 다공성 물질 표면에 흡착된 수소량이라 정의 한다.

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_i + n_f \\ &= \left(\frac{P_{res} \times V_{res}}{Z \times (P_{res} T) \times R \times T_{res}} \right) \\ &\quad - \left(\frac{P_{sys} \times V_{sys}}{Z \times (P_{sys} T) \times R \times T_{sys}} \right) \end{aligned} \tag{7}$$

전체 시스템 용적은 축압 용기(V_{res})와 시료 용기 (V_{con})를 더한 값에서 입자 골격 부피(V_{ske})를 뺀 값으로 아래와 같이 정의된다.

$$V_{sys} = V_{res} + V_{con} - V_{ske} \tag{8}$$

본 실험에서 사용한 시료 용기(microdoser, MD)의 부피는 $V_{con}=1.265 \pm 0.005 \text{ cm}^3$ 이었으며, 연결된 파이프라인을 포함하는 축압용기의 부피는 $V_{res}= 0.51 \text{ cm}^3$ 였다. 입자 골격 부피(V_{ske})의 경우 수소 흡착량 측정 전에 헬륨 확장시험법을 통해 시료 측정 전에 구해야 하며, 시료의 양에 의존하며 변한다.

3.2 저온 부피 보정(Cold volume calibration)

전장에서 언급하였듯이, 이미 알고 있는 V_{res} 과 V_{con} 를 이용하여 상온에서 헬륨기체 압력변화를 측정함으로써 다공성 시료가 포함된 시료 용기의 정확한 부피를 측정할 수 있다. 이를 헬륨 팽창시험(helium expansion test)이라 한다. 하지만, 이러한 직접적인 헬륨 팽창시험은 극저온의 경우(다공성 물질

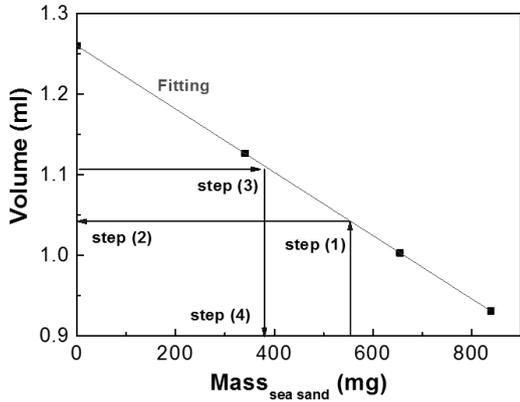


Fig. 4 Volume calibration using non-porous material

에) 헬륨의 흡착량이 매우 많아져 상당한 오차를 일으키게 된다. 그 결과 정확한 V_{con} 을 얻을 수가 없다. 따라서 대부분의 연구자들은 보통 극저온에서 시료의 수소 흡착량을 측정 후, 같은 조건에서 빈 시료 용기의 저장량을 측정하여 빼는 방법을 사용한다. 앞서 언급하였듯이, 이러한 측정법은 시료의 입자 골격 부피(V_{ske})를 고려하고 있지 않아, 고압에서 많은 오차를 일으킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 극저온에서 수소 흡착량이 매우 적은 비다공성 물질을 이용하여 바로잡는다. 본 연구에서는 흡착량이 매우 적은 비다공성 물질로서 바닷모래(sea sand, 0.6~2.0 mm 크기의 거친 모래)를 활용하였다.

Fig. 4는 바닷모래를 질량을 달리하여 시료 용기에 넣고 상온에서 헬륨팽창시험에 의한 용기의 부피를 각각 측정한 결과이다. 시료 용기 안의 바닷모래 질량이 증가됨에 따라 시료 용기의 부피는 선형적으로 감소하게 되며, fitting을 통하여 바닷모래 질량이 0mg ($V_{con}=1.265$)부터 수 g ($V_{con}\sim 0$)까지 예측이 가능해진다 (step 1 → 2를 의미). 추후 step 3 → 4를 이용하여 시료의 부피를 가지고 대응되는 바닷모래 부피를 예측할 수 있다.

그다음 바닷모래 질량을 선형적으로 증가시키면서 액체 질소(77 K)와 액체 아르곤(87 K)의 온도에서의 수소 흡착량을 측정한다. 참고로, 미세다공성

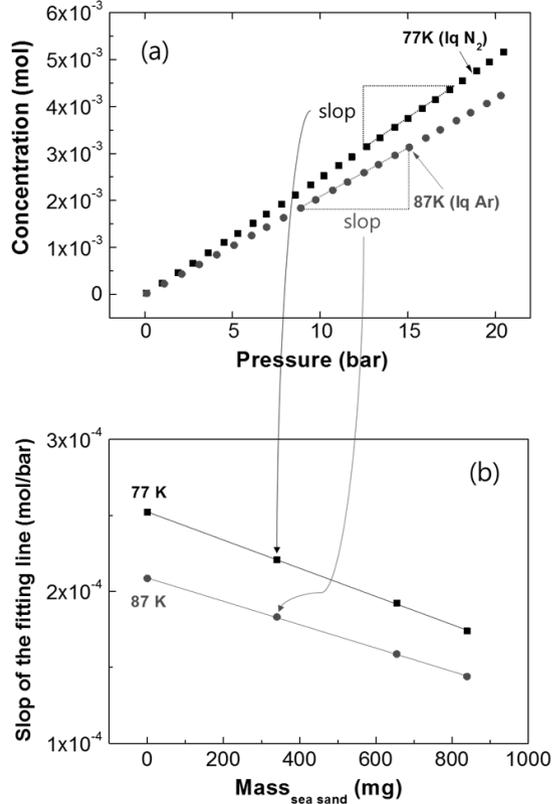


Fig. 5 (a) PCT measurements for empty sample container. The linear increment of concentration is due to the temperature gradient between the reservoir (300 K) and sample container (77 K or 87 K). Indeed, PCT measurement for all the other non-adsorbing samples shows identical behavior. Note that the fitting slope of each 77 and 87 K will be used for linear relationship between 'slope of the fitting line' vs. 'sea sand mass' (see fig. 4(b)), (b) Linear interpolation of slope based on hydrogen isotherm plots at Liquid Nitrogen (77 K) and Liquid Argon (87 K) temperatures with various sea sand mass

물질의 내부표면적(< 1000 m^2/g)은 파우더 또는 모래알의 외부 표면적보다 훨씬 넓으므로 바닷모래의 외부표면적에 의한 수소 흡착량은 무시할 만하다.

Fig. 5a는 바닷모래를 시료 용기에 넣고 수소의 흡착량을 측정한 것이다. 보이는 바와 같이 압력 증가에 따라 선형적으로 수소 농도가 증가함을 볼 수 있으며, 오직 온도에 따라 기울기가 변화되고 있음을 알 수 있다. 따라서 바닷모래 질량 변화(V_{ske} 변화)에 따른 측정 온도(77 K, 87 K)에서의 (압력에 따른) 수

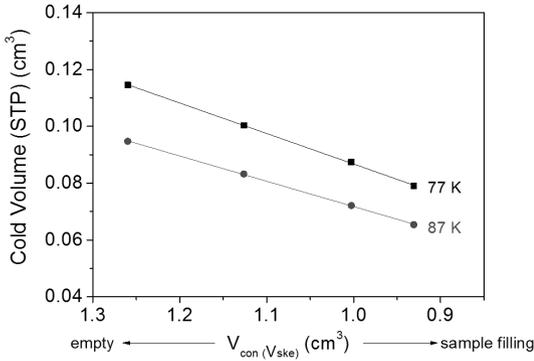


Fig. 6 Cold volume as a function of skeleton volume for 77 K and 87 K

소 흡착량은 선형적으로 증가한다. Fig. 5b는 Fig. 5a에서 얻은 온도에 따라 변화된 기울기(수소흡착량 vs 압력)를 바닷모래 질량 변화에 따라 나타내고 있다. 온도마다 linear fitting 값을 사용하면, 결국 모든 바닷모래 질량 값에 대응되는 Fig. 5a의 농도 slope를 얻을 수 있다.

Fig. 6은 온도 및 V_{ske} 에 따른 수소흡착(Fig. 5) 농도(몰)가 차지하는 부피를 저온 부피라 정의하고, 저온 부피가 V_{ske} 의 변화에 따라 선형적으로 변화되고 있음을 보여주고 있다.

이렇게 얻어진 저온 부피 값을 이용하면 극저온의 온도 구배에 의해 생기는 측정 오차를 최소화할 수 있게 된다.

극저온에서 다공성 물질에 흡착된 수소량은 시료와 똑같은 부피를 가진 비다공성 물질의 흡착량을 제거함으로써 손쉽게 얻게 되며, 이를 보정된 잉여 흡착량(n_{excess})이라한다.

$$n_{excess}(p, T) = n_{experiment}(p, T) - n_{seasand}(p, T) \quad (9)$$

Fig. 7은 이러한 방법을 통해 온도 구배 영향이 보정된 측정값의 예를 보여주고 있다. Fig. 7a는 빈 시료 용기의 영점 보정(null calibration)을 보여주고 있으며, Fig. 7b는 활성탄을 77 K에서 측정된 값이다.

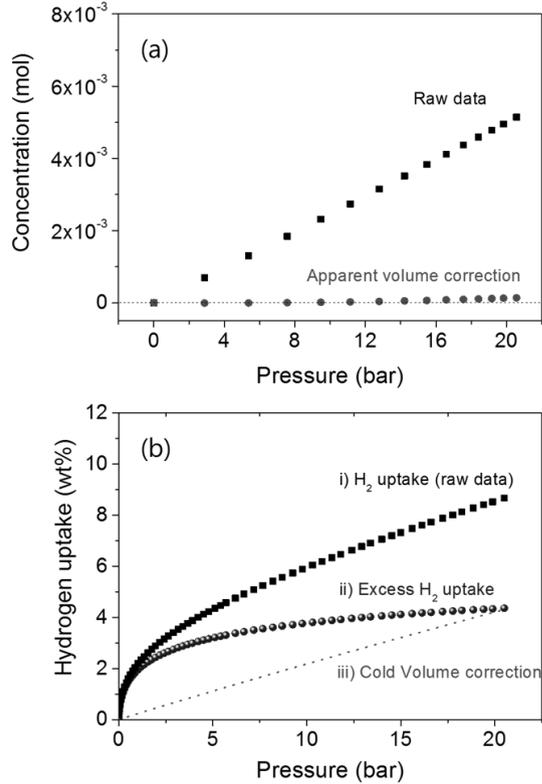


Fig. 7 Hydrogen adsorption comparison between i) raw data without cold volume correction and ii) excess hydrogen uptake corrected cold volume

미가공 자료(raw data) 값에서 V_{ske} 가 고려된 저온 부피 보정(blue circle)을 해야만 농도 구배영향을 제거한 정확한 값을 얻게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

극저온에서 미세 다공질 물질(e.g. zeolite, porous carbon, MOFs 등)에 흡착된 수소량을 부피법을 이용하여 측정하는 방법은 여러 측정 단계에서 오차가 발생 될 수 있으므로, 상대적으로 간단하면서도 측정 오차를 최소화시키는 저온 부피 보정 방법에 대하여 논의하였다.

1) 본 연구는 미세다공성 물질에 흡착된 수소량을

부피법(sievert's type)을 이용하여 측정했다.

- 2) 시료 용기에서 시료가 차지하는 부피는 상온과 극저온에서 차이가 발생하며, 이에 따른 오차가 존재하게 된다. 따라서 극저온에서 발생하는 측정 오차를 최소화하기 위하여 저온 부피 보정 방법에 대하여 소개하였다.
- 3) 저온 부피는 비다공성 물질(e.g. 바닷모래)을 이용하여 보정이 가능하며, 아래의 순서로 보정한다.
 - 바닷모래의 질량을 달리하여 상온에서 시료 용기에 차지하는 부피를 측정하여 ‘용기부피에 대응하는 모래 질량 관계식’을 구한다(Fig. 4).
 - 각 모래 질량마다 77K, 87K에서 선형적으로 흡착되는 수소량을 측정하여 선형 fitting 값을 구한다(Fig. 5).
 - 미세다공질 물질의 시료 부피를 헬륨팽창시험법으로 측정하고, 시료 부피에 맞는 비다공성 물질의 질량을 찾는다(Fig. 4 step 3 →4).
 - 극저온에서의 미세 다공질 물질의 흡착량을 측정하고, 시료와 같은 부피에 대응하는 비다공성 물질의 질량을 찾아 수소 흡착값(Fig. 5b)을 보정하여 측정오차를 최소화하도록 한다(Fig. 7).

후 기

“이 논문은 2016년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 국책연구(NRF-2016M1A7A1A02005285) 및 기초연구사업(NRF-2016R1C1B1007364).”

References

1. C. Zlotea, P. Moretto, and T. Steriotis, “A round robin characterisation of the hydrogen sorption properties of a carbon based material”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, p. 3044.
2. W. Cho, S. Han and C. Park, “Improvement of accuracy for determination of hydrogen storage of sieverts apparatus”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 19, No. 1, 2008, p. 64.
3. B. Kim, H. Sung, Y. Lee, S. Lee, J. Cho and K. Ahn, “Operating strategy optimization of metal hydride based hydrogen supply system”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, No. 5, 2011, p. 625.
4. D. E. Demirocak, S. S. Srinivasan, M. K. Ram, D. Y. Goswami and E. K. Stefanakos, “Volumetric hydrogen sorption measurements - Uncertainty error analysis and the importance of thermal equilibration time”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, p. 1469.
5. C. J. Webb, and E. MacA Gray, “Analysis of the uncertainties in gas uptake measurements using the Sieverts method”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, p. 366.
6. Y. Ye, “Interaction of hydrogen with novel carbon materials”, Ph.D thesis, California Institute of Technology, 2001, p. 57.