

## 금속수소화물 기반 수소저장시스템의 열관리 인자 조사

박주식 · 김종원<sup>†</sup> · 배기광 · 정성욱 · 강경수

한국에너지기술연구원 신재생에너지연구소 수소연구실

## Investigation of Thermal Management Parameters of Metal Hydride Based Hydrogen Storage System

CHU SIK PARK, JONG WON KIM<sup>†</sup>, KI KWANG BAE, SEONG UK JEONG, KYOUNG SOO KANG

Hydrogen Laboratory, New & Renewable Energy Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

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

Received 24 April, 2018  
Revised 24 June, 2018  
Accepted 30 June, 2018

**Abstract >>** Metal hydride based hydrogen storage under moderate temperature and pressure gives the safety advantage over the gas and liquid storage methods. Still solid-state hydrogen storage including metal hydride is below the DOE target level for automotive applications, but it can be adapted to stationary or military application reasonably. In order to develop a modular solid state hydrogen storage system that can be applied to a distributed power supply system composed of renewable energy - water electrolysis - fuel cell, the heat transfer and hydrogen storage characteristics of the metal hydride necessary for the module system design were investigated using AB5 type metal hydride, LCN2 ( $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ ). The planetary high energy mill (PHEM) treatment of LCN2 confirmed the initial hydrogen storage activation and hydrogen storage capacity through surface modification of LCN2 material. Expanded natural graphite (ENG) addition to LCN2, and compression molding at 500 atm improved the thermal conductivity of the solid hydrogen storage material.

**Key words :** Metal hydride(금속수소화물), Energy storage(에너지저장), Hydrogen storage(수소저장), Renewable energy(재생에너지), Heat conductivity(열전도도)

### 1. 서론

수소는 연소시 공해가 없으며 다른 형태의 에너지 전환이 쉬워 연료로서뿐만 아니라 에너지 저장 매체로도 뛰어난 성능을 가지고 있다. 신기후체제 하에

서 온실가스 저감 및 미세먼지 등은 사회·경제적 이슈로서, 궁극적인 지속 가능 에너지 체계로의 전환은 세계적인 추세가 되었다.

이산화탄소 배출 감축의 방안으로 에너지 효율 증대, 이산화탄소의 포집과 이용, 이산화탄소의 발생이

없는 에너지캐리어 이용, 재생에너지 이용 등 크게 네 가지를 들고 있는데, 수소는 탄소 배출이 없는 에너지 캐리어로서 위 방안과 밀접한 관련이 있다.

수소의 에너지 매체로서의 실용화를 위한, 수소의 저장 및 운반기술로는 고압기체 상태와 액체수소 상태로 저장하는 방법이 상용화되어 이용되고 있다. 저압에서 안전하게 저장하기 위한 방법으로 일부 실증 및 실용화되고 있는 기술이 금속수소화물(metal hydride)의 고체 상태로 저장하는 방법이 있다. 특히 금속수소화물 상태로 저장하는 방법은 다른 저장 방법에 비하여 작동압력이 낮아 실내에서 사용시 소비자의 수용성이 높으며, 이동식 분산전원용 수소저장기술로서 주목받고 있다. 중소규모의 분산전원용 재생에너지시스템에 적용이 가능한 에너지저장기술은 전기화학적 에너지 저장 즉, 가역배터리나 수소-연료전지와 같은 시스템이다. 또한 배터리와 수소-연료전지와 같은 하이브리드 시스템도 부분적으로는 이용 가능한 시스템이어서 지금도 꾸준히 연구되고 있다<sup>1,2)</sup>.

수소저장합금의 최대 특징은 금속의 수소 사이트에 기체수소가 금속수소화물의 형태로 고형화 저장되는 것이며, 이 수소원자들이 수소분자의 Van der Walls 반경보다 작은 간격으로 저장되기 때문에 안전하게 대량으로 수소를 저장할 수 있다. 미국 에너지부는 수소전기차용으로 수소저장밀도를 궁극적으로는 7.5% 수준의 목표를 세우고 있기는 하지만, 현재의 고체수소저장물질 개발 수준은 미 에너지부에서 세운 목표와는 거리가 멀다. 하지만 단위부피당 수소저장량이 높다고 하는 수소저장합금의 특성을 이용한다면 정치용 또는 특수목적용(실내용 포크리프트 등)으로 실용화가 가능할 것이다.

재생에너지 수소저장 목적으로 실증 사례가 있는 수소저장합금은 Mg계<sup>3)</sup>, AB5계<sup>4)</sup> 합금이 대표적이다. Mg계의 수소화물은 287°C에서 해리압이 1 atm으로 수소방출온도가 높고 반응속도가 느린 단점이 있기는 하지만, 수소 함량이 7.6 wt%로 크고 중량이 가벼워 이동용으로 유리하다. Mg에 Ni이나 Cu를 첨가하면 수소 함량은 저하되나 수소화 반응속도를 어느

정도 개선시킬 수 있다.

AB5 합금 중 가장 대표적인 LaNi<sub>5</sub> 합금은 우수한 수소저장특성을 가지고 있다. 수소화시 도달될 수 있는 최대 조성이 1650 atm의 수소화 압력에서 LaNi<sub>5</sub>H<sub>8.35</sub>이며, 물질의 구조는 수소화시 hexagonal 로 남아 있으나 약 25%의 격자 팽창이 생긴다.

LaNi<sub>5</sub> 합금의 수소저장특성은 CaCu<sub>5</sub>형의 결정구조로 수소저장량이 1.4 wt%, 수소화 반응열이 -30.1 kJ/mol H<sub>2</sub>, 평형수소저장, 방출압이 실온에서 0.2-0.3 MPa이어서 상온에서의 수소의 저장 및 방출이 용이하다. 또한 수소저장 시와 방출시의 평형 수소압의 차이 히스테리시스(hysteresis)가 작고 초기 활성화가 용이하며 수소의 저장 및 방출속도도 빠르다. 불순물 가스의 피독에 대한 내구성도 우수하여 수소저장합금으로서는 이상적인 특성을 가지고 있으나 대량 사용 시에 합금의 가격이 높다는 단점이 있다. 이 점을 개선하기 위하여 La 대신 정제되지 않은 희토류 금속의 혼합물인 Mm를 사용하거나<sup>4)</sup>, 합금의 특성을 개선시키기 위하여 주 금속의 일부를 Al, Co, Cr, Fe, Mn 등의 다른 원소로 치환하는 방법이 연구되어 왔다.

금속수소화물을 이용한 수소저장시스템은 설계 시에 고려해야 할 몇 가지 사항이 있다. 또 수소화에 의하여 합금이 팽창함에 따라 탱크 내에 부분적인 응력이 가해지기도 한다.

금속수소화물을 수소저장용으로 연료전지와 연계하여 적용하려면 수소 흡방출 과정에서의 에너지 출입과 연료전지에서 얻을 수 있는 열의 수지를 맞추는 것이 필요하다. 이 과정에서 수소흡방출 속도를 제어하기 위한 열교환 시스템과 엔지니어링 해법이 요구되기도 한다. 기본적으로는 수소저장소재의 초기 활성화 및 저장소재의 열전도율을 높이는 방법은 필수적이라 할 수 있다. 물론 이 과정에서 수소연료전지에 영향을 주는 불순물이 발생하는지 여부는 검토되어야 한다<sup>5)</sup>.

당 연구팀은 이미 Ti-Mn계 합금을 이용하여 수소저장탱크의 구조에 따른 수소저장특성을 2002년에 연구<sup>6)</sup>한 바 있다. 수직벽을 설치한 수소저장 용기가 컵 타입(cup type) 용기보다 구조가 간단하고 제작이

용이하여 수소저장용으로 유용함을 제시한 바 있었다. 최근에는, AB2 합금인 Hydrally C를 사용하여 planetary high energy mill (PHEM) 처리의 활성화 방법과 열전달매체로 그래파이트를 혼합하여 압축함으로써 수소저장합금의 수소저장특성 개선 효과가 있음을 보고한 바 있다<sup>7)</sup>. 본 연구에서는 재생에너지-수전해-연료전지 분산전원용으로 사용 가능한 수소저장 모듈 시스템을 개발할 목적으로 10기압 이내에서 동작 가능한 LaNi<sub>5</sub>계의 수소저장물질을 사용하여 저장시스템에 필요한 열관리 인자를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 수소저장물질의 성형 첨가제 선정

Kim 등<sup>7)</sup>이 보고한 바와 같이, 수소저장물질에 열전달매체(첨가제)를 적용하면 열전도도를 높이고 수소의 이동경로를 제공하면서도 성형체의 유지를 위한 바인더 기능을 부여할 수 있다. 무게 저장밀도와 부피 저장밀도를 고려한다면, 첨가제는 밀도가 낮아야하며 혼합 후 압축이 용이해야 한다.

첨가제로는 천연흑연(natural graphite)을 선정하였다<sup>8-11)</sup>. 성형체 내에서의 특성과 유사할 것으로 예상되는, 팽창 후 압축된 형태의 천연흑연시트 흑연의 밀도는 1.1-1.7 g/mL, 열전도도는 높은 이방성을 보여 층상에 평행한 방향으로 140-500, 층간 방향으로 3-10 W/m·K를 갖는데<sup>12)</sup>, 본 연구에서는 Kim 등<sup>7)</sup>에서와 같이, flake형과 worm형의 expanded natural graphite (ENG)를 사용하였다. SEM으로 flake형 ENG는 여러 층의 판상이 일정한 방향으로, 또 worm형 ENG는 각각의 판상들이 다양한 방향으로 펼쳐진 모양<sup>5)</sup>을 갖는 것을 확인하였다.

### 2.2 수소저장물질의 활성화 및 성형

수소저장시스템 구축을 위하여 대량 구입이 가능한 AB5계열의 LCN2 (La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ni<sub>5</sub>; Whole Win,

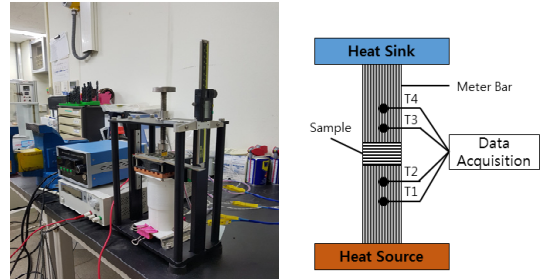


Fig. 1. Thermal conductivity measuring device according to ASTM-D5470

Beijing, China)를 수소저장물질로 사용하였다. 수소저장물질의 활성화 위하여 planetary ball mill (Pulverisette 5, Fritsch)과 rotary mill을 사용하였으며 Ar 분위기에서 밀링처리를 하였다. 이후 flake형 ENG를 Ar 분위기에서 LCN2에 10 wt% 혼합하여 PHEM법으로 처리한 후에 직경 12.7 mm의 몰드 (SKD11 mold)에 넣어 500 bar의 압력으로 압축하여 펠릿(pellet)으로 성형하였다.

### 2.3 수소저장물질의 열전도도 측정

수소저장 소재의 열전도도는 Fig. 1과 같이 ASTM D5470 규격에 맞는 열전도도 측정장치를 제작하여, 열평형법을 이용해서 측정하였다.

냉각부, 가열부에는 Cu meter bar를 사용하였다. 직류전원 공급기(TPE-3010S, Toyotech)를 이용하여 가열부의 하부에서 온도를 조절하였다. 일정온도로 승온시킨 후 그 온도에서 최소 20분 동안 유지시켜 열평형에 도달하였을 때, 각각의 meter bar들의 상하 온도를 측정된 후에 meter bar의 열량을 계산하였다. 동일한 조건의 수소저장체를 두께를 달리하여 2회 측정을 하고 다음의 식 (1)을 사용하여 열전도도를 구하였다.

$$Q = \frac{\lambda A}{d_A} \Delta T \quad (1)$$

Q: the amount of heat flowing through the sample  
 $\lambda$ : thermal conductivity

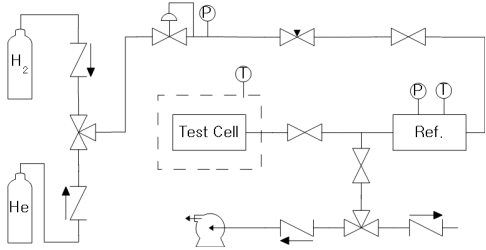


Fig. 2. Schematic diagram of test device for hydrogen storage

A: the cross-sectional area of the sample  
 dA: heat flowing distance of the sample  
 $\Delta T$ : temperature difference between heat source and sink side of sample

### 2.4 수소저장방출 측정장치의 설계 및 제작

수소저장방출 특성 데이터를 확보하기 위한 평가 장치는 본 연구의 대상인 금속수소화물(AB5)의 수소저장 성능이 ~1.4% 수준이기 때문에 이에 맞추어 설계 제작하였다. 온도를 PLC 제어방식을 적용하여, water/oil 순환방식으로 제어하였다. 또한 온도는  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , 압력은  $\pm 0.01$  bar의 정도로 제어되도록 설계하였다. Fig. 2는 평가 장치의 개요도이다.

또한, 평가 장치를 이용하여 수소저장방출 사이클 운전, MFC를 이용한 유량측정, 수동/자동 작동 제어가 가능한 제어 프로그램을 작성하였으며, He, Ar은 Redlich-Kwong 상태방정식을 사용하였으며 수소는 Lemmon & Leachman 압축인자식을 적용하였다<sup>13)</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 수소저장재의 수소저장 특성

금속수소화물 시료인 LCN2에 대한 온도별 수소 조성에 대한 PCT 분석 결과를 Fig. 3에 보였다. AB5는  $40^\circ\text{C}$ 의 조건에서는 10 bar 이하의 수소압력에서 저장이 가능함을 보여준다. 이 결과를 van't Hoff plot을 이용하면 수소저장방출 반응 엔탈피를 얻을

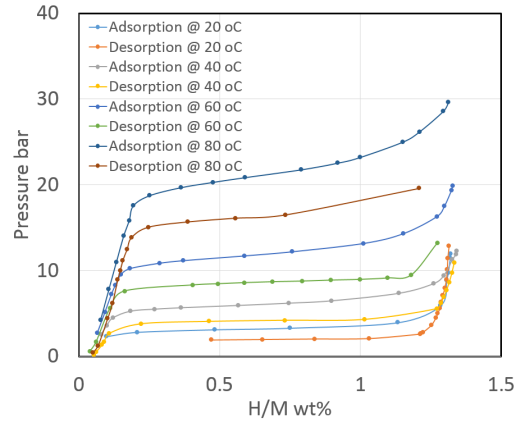


Fig. 3. PCT plot of LCN2 metal hydride

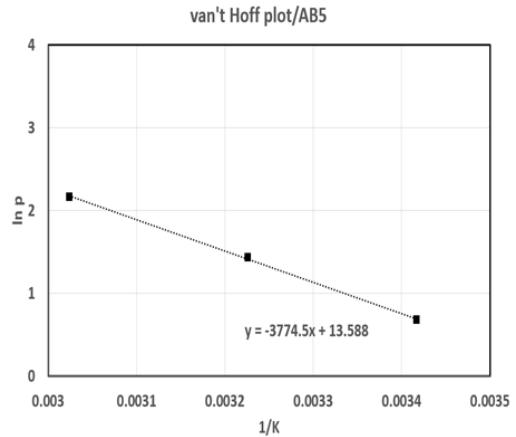


Fig. 4. Van't Hoff plot of LCN2 metal hydride

수 있다. Fig. 4는 LCN2 금속수소화물의 van't Hoff plot을 나타낸 것인데,  $\ln p$ 와  $1/K$ 의 plot의 기울기로부터 수소저장방출 반응 엔탈피를 얻을 수 있다. LCN2의 수소화 반응 시 엔탈피는  $31.38 \text{ kJ/mol}$ , 엔트로피는  $112.99 \text{ J/mol K}$ 로 산출되었다.

### 3.2 수소저장재의 활성화

#### 3.2.1 수소저장재 활성화

KS D 0073(수소저장 합금의 압력-조성-등온선의 측정방법)에는 활성화 처리와 관련하여 ‘실온에서 진공 가스 제거 처리를 한 후 실온에서 측정계로 이

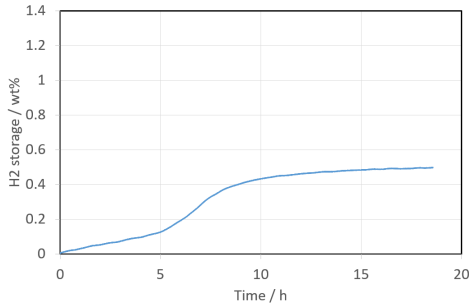


Fig. 5. The result of partial activation for LCN2

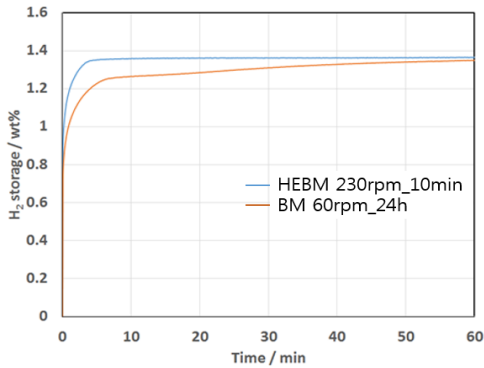


Fig. 6. Characteristic of initial hydrogen storage for the pre-treated LCN2

용할 수 있는 최고의 압력 가까이 수소를 도입한 후 압력의 강하가 없을 때까지 방치하고 이 방법으로 활성화가 진행되지 않을 시 다시 진공 가스 제거 처리를 한 후 적당한 온도를 가열하고 다시 수소 가스를 도입하여 실온으로 돌린다'라고 규정하고 있다. 즉, 수소가 들어갈 때까지 가용한 최대 수소압 상태에 노출시키는 것이 일반적인 활성화 방법이다. LCN2를 다이아프램 진공펌프를 이용 2시간 탈기하고 50 bar의 수소압력을 가하였을 때 저장에 의한 압력 변화를 관찰할 수 없었다. Fig. 5는 LCN2를 Ar 분위기와 150 rpm의 조건에서 PHEM 처리한 시료의 수소저장 결과를 나타낸 것이다. LCN2와 같은 일부 금속수소화물은 활성화시켜 주지 않으면 수소가 저장되지 않거나 저장 속도가 매우 낮다. Ar 분위기에서 PHEM과 일반 볼밀로 각각 처리된 LCN2의 30 bar의 수소압에서의 저장 패턴을 Fig. 6에 나타내었

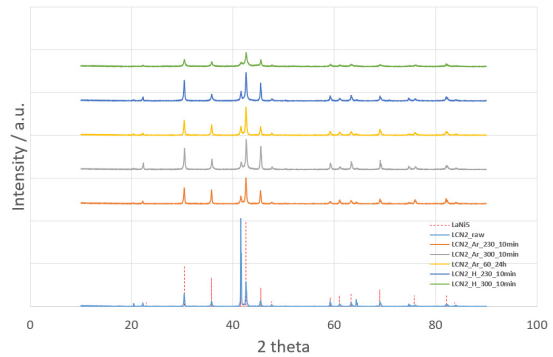


Fig. 7. The XRD patterns of activated LCN2

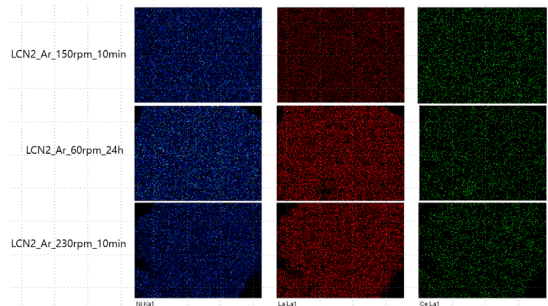


Fig. 8. SEM ion-mapping of activated LCN2

다. Ar 분위기, 230 rpm 이상의 조건에서 10분 동안 PHEM 처리한 결과는 물리적인 방법에 의하여 충분히 활성화시킬 수 있음을 보여준다. 그러나 PHEM 처리는 금속수소화물의 대용량 처리에는 적합하지 않아 일반 볼밀에서의 활성화 조건 확보가 필요하다. Ball to Powder비 3, Ar 분위기, 60 rpm의 조건에서 24시간 밀링한 시료 역시 활성화된 결과를 보여주었다. 활성화 처리된 LCN2 금속수소화물의 XRD 및 SEM ion-mapping 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. LCN2의 X-선 회절각은 LaNi<sub>5</sub>와 유사한 2θ값을 갖는 반면 회절 강도는 많은 차이를 보여준다. 모든 밀링 시료는 LaNi<sub>5</sub>의 회절 형태에 가까운 분석 결과를 보여주었다. 밀링을 통하여 안정된 AB5 결정형태를 이룬 것으로 판단되나 원인을 찾기 위하여서는 추가적인 충분한 분석을 통한 파라미터 분석이 이루어져야 할 것으로 판단된다. SEM ion-mapping에서 부분 활성화된 LCN2\_Ar\_150 rpm\_10 min 시료에



**Table 1.** Density variation of compacted pellets

Pressure	Density	LCN2 (g/mL)	
		Raw	Flake ENG
Tapping		4.90	1.86
100 bar		5.51	4.38
200 bar		5.83	4.83
300 bar		6.09	5.07
400 bar		6.26	5.31
500 bar		6.49	5.49

서 La, Ni 원소의 명암이 어둡게 나타나 상대적으로 표면에 노출된 정도가 낮음을 알 수 있었다. 활성화된 시료의 La, Ni 이온이 상대적으로 밝게 표시되고 있으며 특히 La 원소가 표면에 많이 드러나고 있음을 보여주는데 상관성을 밝히기 위한 연구를 지속적으로 진행시킬 계획이다.

**3.2.2 저장시료 성형 및 특성**

ENG와 Ar 분위기에서 PHEM 처리된 LCN2를 혼합하여 다양한 압력으로 압축하였다. 각 시료들의 밀도는 Table 1에 나타냈다. LCN2의 tapping 밀도는 4.9 g/mL이며 10 wt%의 ENG를 첨가하면 1.86으로 급격히 낮아진다. 500 bar로 압축한 경우, 5.49 g/mL 까지 높일 수 있다. 결과로 보면, 첨가제로서 ENG의 첨가는 ENG의 유회기능으로 압축 성형이 용이하고 밀도 손실도 적어 열전달 개선 첨가제로서 적합한 것으로 판단된다. 첨가제를 첨가하는 경우에는 부피 저장밀도를 향상시키기 위하여 압축성형이 필요하다.

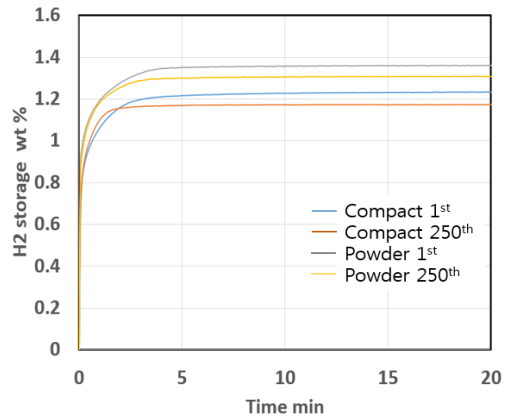
**3.2.3 열전도도 평가**

Flake형 ENG의 열전달 매개체가 열전도도에 미치는 영향을 확인하기 위해서 300 bar의 압력으로 펠릿을 제조하여 ASTM D-5470법을 이용하여 열전도도를 측정하였다. 반경방향의 열전도도를 측정하기 위하여 직육면체의 mold를 제작하여 시료를 제조하였다. 분말상 측정을 위하여 양 Cu meter bar 사이에 양 끝단이 개방된 PTFE 홀더를 설치하고 홀더 내에 입자를 담아 측정하였다. LCN2의 열전도도

**Table 2.** Conductivity of LCN2 sample at various conditions

Powder		Compact		
LCN2	LCN2+10%ENG	Axial		Radial
		LCN2	Composite	Composite
3.23	4.2	3.5	12.46	27.58

\*LCN2 composite : mixed LCN2 90 wt% and 10 wt% ENG.  
 \*\*Thermal conductivity : W/m · K.



**Fig. 9.** Characteristics of degradation for LCN2 powder and pellets

분석 결과를 Table 2에 보였는데, 분말 형태의 수소 저장재와 ENG를 혼합하는 경우 열전도도 향상 효과가 크지 않은 것으로 나타났다. 압축 성형을 한 경우에는 축(axial) 방향과 반경(radial) 방향의 열전도도가 2배 이상의 차이를 보여준다. 이는 ENG의 열전달특성의 이방성에 기인한 것으로 압축 성형된 수소저장재 내부에 ENG가 층상으로 배열되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한, ENG의 혼합량이 증가함에 따라 열전도도가 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 ENG 혼합비의 증가는 수소저장량의 감소로 이어지기 때문에 수소저장 시스템에서 요구하는 열전달 특성을 고려하여 최소화할 필요가 있다.

**3.2.4 수소저장재의 내구성 평가**

수소저장물질은 반복되는 저장 및 방출에 따라 미분화되고, 입자 간 계면 저항의 증가와 격자 간 수

소 자리(interstitial site)의 감소로서 열전달과 저장 특성이 저하된다. LCN2 수소저장 물질과 압축 성형된 저장체에 대한 열화 특성을 알기 위하여 수소저장방출 실험을 250 cycle 이상 반복 수행한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. LCN2 수소저장물질이 활성화된 이후 첫 번째 사이클에서 수소저장량이 약 1.38 wt%, 250번째 사이클에서는 약 1.3 wt%로 나타났다. 첫 번째 사이클 수소저장능력 대비 최종 사이클에서의 수소저장능력이 약 3.7% 감소되는 것으로 나타났으며, LCN2 수소저장 물질과 압축 성형된 저장체에서 동일하게 발생하였다. 반복되는 수소의 저장 및 방출로 인하여 열화 내구성이 감소된 것으로 판단되며, 열화 내구성 감소로 인한 금속수소화물의 수소저장능력 저하는 그리 크지 않았다.

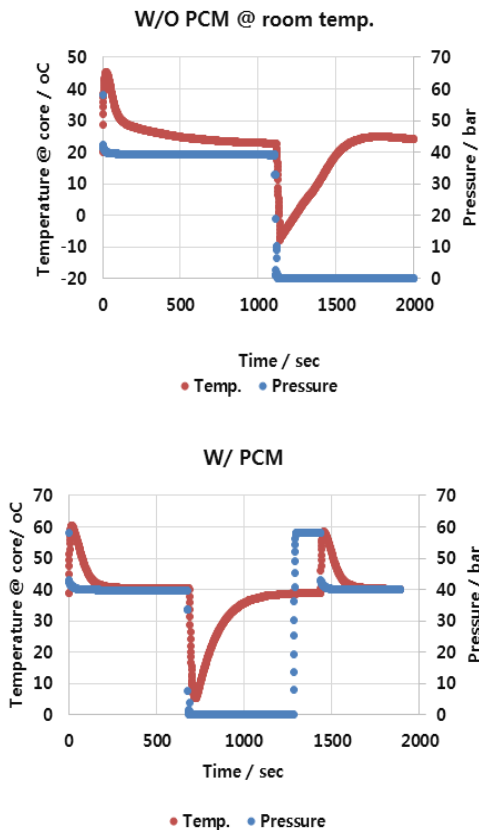


Fig. 10. Variations of temperature in reactor; without PCM (upper), with PCM (lower)

### 3.3 상변이 물질(PCM)의 적용 가능성

금속수소화물은 수소화, 탈수소화 반응열을 갖는다. 설정된 압력, 온도, 저장 시간 등을 안정적으로 유지하기 위하여서는 이러한 반응열을 제거 또는 공급해줄 수 있는 시스템을 설계해야 한다. 수소화와 탈수소화 반응은 가역적으로 진행되나 수소의 저장과 방출과정의 시간차에 의한 반응열의 비가역성이 발생하므로 반응열의 관리는 수소저장의 높은 에너지 효율을 위하여 매우 중요하다. 상변화시 큰 잠열을 갖는 물질인 phase change material (PCM)을 사용하면 자체 열관리가 가능하다는 장점이 있다. 가능성을 검토하기 위하여 용점 47°C인 Bi<sub>44.7</sub>Pb<sub>22.6</sub>In<sub>19.1</sub>Sn<sub>8.3</sub>Cd<sub>5.3</sub>을 적용하는 연구를 수행하였다. PCM 적용 여부에 따른 수소저장용기 중심부의 온도변화 결과를 Fig. 10에 나타냈다. PCM을 적용하면 반응기 중심부의 온도가 빠르게 복원되는 것을 알 수 있었다. 열매가 50°C로 유지되는 외부 열교환 방식과 비교하였을 때와 유사한 온도 복원성능을 나타냈다. 무게저장밀도를 낮추고 부피저장밀도를 높이는 것이 효율적인 사용처에서는 적용이 가능할 것으로 사료된다.

### 3.4 저장모듈 평가

압축 성형된 수소저장체 펠릿과 내경 23.8 mm, 길이 400 mm의 수소저장 모듈을 Fig. 11에 나타내었다. 모듈 내부에는 ENG 10 wt% 혼합된 수소저장체 676 g이 장입되었으며 수소저장량은 3.95 mole이었다. 또한, 모듈의 내용적은 179 mL이므로 고압 저장방식으로 494 bar에 상당한 수소량이 3 bar 내

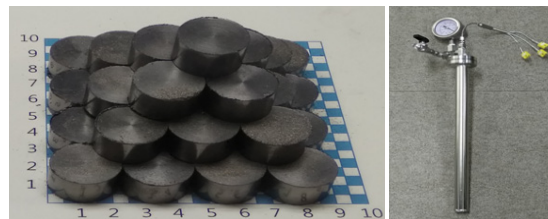


Fig. 11. The photographs of pellets and apparatus for modular hydrogen storage (0.34-0.44 kWh)

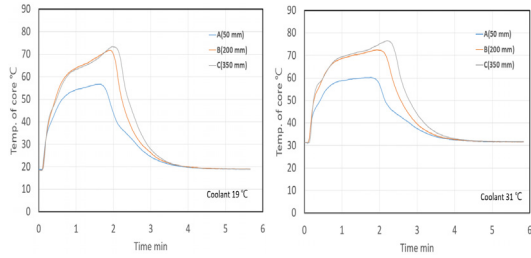


Fig. 12. Variation of temperature in central part of modular hydrogen storage by cooling water temperature

외로 저장되어 있음을 확인하였다. Fig. 12는 수소 저장 모듈 중심부의 온도 변화를 나타낸 것이다. 모듈 중심부는 최고 75°C까지 상승한 후에 냉각수의 온도로 수렴되고 있음을 보이고 있다. 모듈 입구의 온도 상승이 가장 낮으며 수소화 반응에 의하여 발생된 상층부의 반응열이 하부로 전달되어 최하단의 온도가 가장 높게 나타나는 것으로 판단된다. 냉각수의 온도를 19°C에서 31°C로 11°C 높인 실험 결과에서 모듈 중심부의 온도는 냉각수 19°C의 그것과 비교하여 5°C 내외의 차를 보여주고 있어 수소저장체의 열전달 특성이 우수함을 확인할 수 있다. Pipe 모듈의 열전달량과 일정한 열량을 모듈 경계면까지 전달하는 필요한 시간을 정상상태로 가정하여 각각 식 (2) 및 식 (3)을 이용하여 계산하였다. 수소저장 composite와 pipe 계면에서의 열전달 저항은 무시하였다.

$$q = \frac{T_1 - T_3}{\frac{\ln r_2/r_1}{2\pi k_1 L} + \frac{\ln r_3/r_2}{2\pi k_2 L}} \quad (2)$$

$$t(sec) = Q / \left( \frac{T_1 - T_3}{\frac{\ln r_2/r_1}{2\pi k_1 L} + \frac{\ln r_3/r_2}{2\pi k_2 L}} \right) \quad (3)$$

q : the heat flux

Q: the heat of reaction

T1-T3: the temperature difference between inner side of compact and external side of pipe

r1,r2,r3: the inner radius of compact r1, the external radius of compact r2 and the external radius of pipe r3

k1, k2: the thermal conductivity of compact k1 and that of pipe k2

t: the charging time

L: the length of pipe

1 inch 수소저장 모듈의 치수 3 mm (r1), 11.9 mm (r2), 14.7 mm (r3), 400 mm (L)와 중심부 온도 70°C (T1), 냉각수 온도 20°C (T3) 수소저장 composite 열전도도 20 W/m·K을 식 (3)에 대입하면 정상상태에서의 열전달 시간은 1.35분으로 산출되어 모듈 평가 시 보여준 3-4분과는 차이를 보여주고 있으나 반응 속도와 가스 투과도가 반영되지 않은 상태에서 시스템의 기본 설계를 위한 유의미한 결과로 판단된다. Sandia National Lab.의 연구 결과와 비교하기 위하여 모듈의 규격에 2 inch Sch.10 SUS 316L 파이프의 치수와 입자 사용 시의 열전도도인 3 W/m·K을 반영하면 열전달 시간은 48.9분으로 산출되는데 SNL이 최대 저장시간을 50분 이내로 밝히고 있어 산출치와 유사한 값을 보여주고 있다. 본 연구에서 사용된 수소저장 composite의 열전도도를 반영하면 동일한 조건에서 7.75분의 수소저장시간이 소요되는 것으로 산출된다. 수소저장 composite의 특성을 반영하여 SNL과 동일한 64 kWh급 수소저장 시스템 기본 설계 계산을 수행하였다. 수소저장용기 재질은 SUS 316L, 모듈 파이프는 2 inch Sch.10 (working pressure 116 bar)을 적용하였고 composite 충전층의 길이는 700 mm로 하였다. LCN2의 수소 가용량으로 1.2 wt%, 수소저장 composite 150.4 kg (LCN2 90 wt%, composite density 3.5 g/mL), 충전율 90%를 반영하였다. 수소저장량은 1.62 kg으로 산출되며 2 inch Sch.10 pipe 모듈 29개로 구성되는 수냉식 저장시스템을 설계할 수 있다. 시스템의 외부 규격은 372×370×700 mm<sup>3</sup>로 설계되었으며 시스템의 부피 저장 밀도는 0.0169 kg/L로 계산되었다. 이는 동일 체적에 189 bar의 압축수소저장과 같은 저장량이다.

#### 4. 결론

재생전원-수전해-연료전지로 구성되는 분산전원용 시스템에 적용할 수 있는 모듈형 고체 수소저장



시스템을 개발하고자 모듈시스템 설계에 필요한 금속수소화물의 열전달 및 수소저장특성을 고찰한 결과 다음과 같이 요약할 수 있었다.

1) AB5 계열의 LCN2의 PHEM 처리는 고체 수소 저장재의 표면 개질을 통해 초기 수소저장 활성화 및 수소저장 능력 향상을 가져옴을 확인하였다.

2) 고체 수소저장재료인 LCN2에 ENG를 첨가하고 압축 성형하면 고체 수소저장재의 열전도도를 향상시켜 준다. 500기압으로 성형시킨 펠릿의 부피 저장밀도 및 무게 저장밀도는 0.04 kg H<sub>2</sub>/L pellet, 0.012 kg H<sub>2</sub>/kg pellet이었다.

3) 수소저장금속입자의 열전도도는 3-4 W/m·K로 측정되었으며 ENG가 10 wt% 혼합된 수소저장 composite의 경우에는 axial 방향 12.5, radial 방향 27.6 W/m·K로 측정되었으며 이러한 특성이 반영된 빠른 수소저장 시간을 수소저장 모듈 시험에서 확인할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No. 20163010140530).

## References

1. N. A. A. Rusman and M. Dahari, "A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage application", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.46, 2016, pp. 12108-12126.
2. M. V. Lototskyy, I. Tolj, L. Pichering, C. Sita, F. Barbia, and V. Yartys, "The use of metal hydrides in fuel cell applications", *Progress in Natural Science: Material International* Vol. 27, 2017, pp. 3-20.
3. M. Jehan and D. Fruchart, "McPhy-Energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems", *J. Alloys. Comp.*, Vol. 580, Supplement 1, 2013, pp. S343-S348.
4. "Toshiba starts H2One independent energy supply", *Fuel Cells Bulletin*, Vol. 2015, No. 4, 2015, p. 1.
5. J. W. Kim, T. H. Lee, and J. W. Choi, "Current status of Standardization of ISO TC 197", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 27, No. 3, 2016, pp. 245-255.
6. K. S. Sim, K. S. Myung, J. D. Kim, and J. W. Kim, "Study on the characteristics of hydrogen storage according to the structure of storage tank using metal hydride", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 13, No. 1, 2002, pp. 90-99.
7. J. S. Kim, W. B. Han, H. S. Cho, M. S. Jeong, S. U. Jeong, W. C. Cho, K. S. Kang, C. H. Kim, K. B. Bae, J. W. Kim, and C. S. Park, "Hydrogen Storage and Release Properties for Compact Ti-Mn Alloy", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 1, 2017, pp. 9-16.
8. K. J. Kim, B. Montoya, A. Rajani, and K. H. Lee, "Metal Hydride Compacts of Improved Thermal Conductivity", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 609-613.
9. A. R. Sanchez, H. P. Klein, and M. Groll, "Expanded Graphite as Heat Transfer Matrix in Metal Hydride Beds", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 28, 2003, pp. 515-527.
10. A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olives, and S. Garrier, "Enhancement of hydrogen Sorption in Magnesium Hydride using Expanded Natural Graphite", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 8589-8596.
11. C. Pohlmann, L. Rontzsch, S. Kalinichenka, T. Hutsch, and B. Kieback, "Magnesium Alloy-Graphite Composites with Tailored Heat Conduction Properties for Hydrogen Storage Applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 12829-12836.
12. M. Smalc, G. Shives, G. Chen, S. Guggari, J. Norley, and R. A. Reynolds III, "Thermal Performance of Natural Graphite Heat Spreaders", *Proceedings of IPACK, ASME InterPACK'05*, 2005, pp. 1-11.
13. E. W. Lemmon, M. L. Huber, and J. W. Leachman, "Revised Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, Vol. 113, No. 6, 2008, pp. 341-350.