

부피법 자동장치를 이용한 유사 일정 압력에서 Mg의 수소 흡수 및 방출 반응에 대한 연구

한정섭^{1,†} · 김선중²

¹동아대학교 신소재화학공학부 신소재공학과, ²미래에스아이(주)

The Study of the Hydrogen Absorption and Desorption Reactions of Mg under Near Constant Pressure Using the Sievert's Type Automatic Apparatus

JEONG-SEB HAN^{1,†}, SUNJUNG KIM²

¹Department of Material Science & Engineering, Dong-A University, 37 Nakdong-daero 550beon-gil, Saha-gu, Busan 49315, Korea

²MIRAE SI, 10 Cheomdambencheo-ro 16beon-gil, Buk-gu, Gwangju 61009, Korea

[†]Corresponding author :
jshan@dau.ac.kr

Received 16 January, 2019
Revised 11 February, 2019
Accepted 28 February, 2019

Abstract >> In order to apply the Sievert's type automatic apparatus to thermal analysis of hydrogen absorbing materials, the Sievert's type automatic apparatus was modified in my laboratory. In this study, an experiment was conducted to see if hydrogen absorption and desorption reactions are possible under near constant pressure (± 0.05 atm) using this device. The hydrogenation and dehydrogenation of the Mg-H system was investigated. And the program was also modified for the kinetics. It was found that it is possible to measure the hydrogen absorption rate under near constant pressure of Mg by using the modified Sievert's type automatic apparatus at 573 K and 598 K. And using this system, the hydrogen desorption rate of Mg hydride under near constant pressure at 623 K was also measurable. However, since the hydrogen desorption rate of Mg hydride is fast at 648 K, the hydrogen desorption reaction did not proceed within a constant pressure range of 0.15 ± 0.05 atm.

Key words : Mg(마그네슘), Volumetric method(부피법), Absorption(흡수), Desorption(방출), Constant pressure(일정압력)

1. 서론

수소 저장합금의 반응속도를 분석하기 위하여 실험데이터를 얻고자 할 때, 대부분 P-C-T 장치를 이용

하여 초기압력을 일정하게 주고, 반응시간에 따른 압력변화를 조사하는 방법을 사용한다. 그러나 이 방법은 반응이 진행됨에 따라 반응을 일으키는 구동력(driving force)이 일정하지 않다는 한계를 가지고 있

다. 다시 말하여 반응초기의 구동력은 처음에 가한 수소압력에서 그 온도에서의 평형압력을 빼 준 값이 된다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 시스템 안에 있는 수소는 반응용기 안의 수소저장합금 내부로 들어가 수소화합물을 형성하기 때문에, 시스템 내의 수소압력은 점차 작아지므로 반응이 진행됨에 따라 구동력은 감소하게 된다. 다시 말하여 일정한 구동력으로 반응이 진행되지 않게 된다.

일정한 구동력으로 실험하는 방법은 반응초기부터 반응말기까지 일정한 압력을 가하는 방법(constant pressure method)과 초기압력을 여러 가지로 다르게 가하여 여러 번 실험을 한 뒤에 일정압력에서 반응속도를 조사하는 방법(pressure sweep method)^{1,2)}이 있다. 그러나 pressure sweep 방법은 많은 실험을 해야 한다는 단점을 가지고 있다.

일정한 압력으로 반응초기부터 반응 끝까지 실험하기 위해서는 질량유량계(mass flow meter)와 질량 유동제어기(mass flow controller, MFC)와 압력조절기(pressure controller)가 필요하다. 그러나 이러한 장비를 사용하지 않고 일정한 압력에서 실험한 값과 유사한 실험값을 얻기 위해서는 매우 큰 반응용기를 사용하여 수소화 반응이 완료되어도 시스템의 압력의 변화가 거의 없도록 매우 큰 반응용기를 사용하는 방법이 있다. 그러나 이 방법을 사용하기 위해서는 부피가 매우 큰 반응용기와 높은 압력을 측정하면서도 미세한 압력의 변화에도 민감한 압력변환기(pressure transducer)가 필요하다. 그러나 일반적으로 높은 압력을 측정하는 압력변환기는 미세한 변화에 민감하지 않다. 이러한 방법 외에 일반적인 P-C-T 장치에서도 솔레노이드밸브를 이용하면 거의 일정한 압력에서 얻는 반응속도 값과 유사한 반응속도 값을 얻는 것이 가능하다.

그러므로 본 실험에서는 일반적인 P-C-T 장치에서 사용되는 압력변환기와 솔레노이드 밸브를 사용하여 일정 압력에서 수소 흡수시의 반응속도 값을 얻는 것이 가능한지를 조사하고자 하는 실험을 행하였다. 실험에 사용되는 P-C-T 장치는 일정속도로 반응 용기를 가열하는 열분석(thermal analysis)이 가능

하도록 개조된 장치로써 여러 가지 Mg계 수소저장합금의 특성을 조사하여 발표한 바 있다³⁻⁶⁾. 실제로 P-C-T 장치를 이용하여 수소저장합금의 열분해 시작 온도를 측정하는 다른 연구자들의 결과들⁷⁾도 발표되고 있다. 본 실험에서는 반응속도가 느린 고온용 재료의 대표인 Mg를 선택하여 P-C-T 장치를 이용하여 유사 일정 압력에서 수소 흡수 및 방출시의 반응속도 값을 얻을 수 있는지 그 가능성을 조사하는 것을 실험 목표로 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구에 사용된 재료는 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich) 회사에서 구입한 50 μm 크기의 분말 Mg (순도99%) 1 g을 사용하였다. 수소는 5 N의 고순도 수소를 사용하였고, 실험 전에 재료를 충분히 활성화시킨 후 실험을 행하였다.

2.2 실험장치 및 실험 방법

본 실험에 사용된 장치는 기 개발된 Sievert's type 장치를 사용하였고 수소의 압력변화는 압력변환기를 이용하여 측정하였다. 압력변환기의 측정 범위는 0-1,500 psia (a: absolute), 정확도는 $\pm 0.05\%$ FS이다.

Mg은 먼저 723 K에서 2시간 동안 진공으로 전처리 행하였고 반응속도를 측정하기 전에 수소의 흡수-방출 반응을 반복함으로써 충분히 활성화를 시킨 후에 실험을 행하였다. 흡수온도는 573, 598 K에서 수소압력 9.95에서 10.05 atm 사이(10 ± 0.05 atm)의 일정한 압력 하에서 수소화 반응을 하였다. 수소방출 시에는 623, 648 K에서 0.1 atm과 0.2 atm 사이 (0.15 ± 0.05 atm)의 압력에서 실험을 행하였다. 즉 유사 일정 압력에서 수소방출 반응을 조사하였다. Mg에 흡수하거나 방출된 수소량은 무게% (wt%)로 환산하였다.

자동 Sievert's type 장치에 의한 유사 일정 압력에

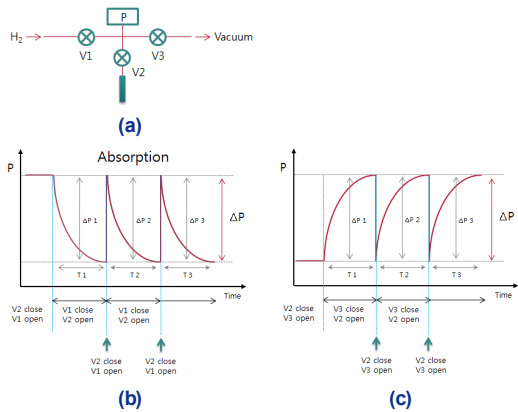


Fig. 1. Schematic diagram of automatic experiment apparatus (a) and pressure change behaviors during the reaction of absorption (b) and during the reaction of desorption (c)

서 수소흡수, 방출 실험 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. Fig. 1에 간단한 Sievert's type 장치와 압력을 조절하기 위한 밸브를 개략적으로 나타내었다.

수소흡수 반응 시에는 실험 온도에서 Fig. 1(a)에 있는 V2, V3 밸브는 닫고, 압력조절기와 압력변환기를 이용하여 시스템 내의 압력을 원하는 압력으로 맞추기 위하여 V1 밸브를 열고 닫는다. 원하는 압력을 맞춘 뒤에는 V1 밸브를 닫고, 흡수실험 시작시 V2 밸브를 열게 된다. 이때 Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이 반응용기의 압력이 원하는 압력이 됨과 동시에 급격하게 수소흡수 반응이 진행된다. 이때 시스템의 압력이 감소하게 되어 9.95 atm이 되면 순간적으로 V2 밸브를 닫고 V1 밸브를 열어 시스템의 압력이 10.05 atm이 됨과 동시에 다시 V1 밸브를 닫고 V2 밸브를 열어 수소흡수가 진행되면 또 다시 시스템의 압력이 떨어져서 9.95 atm에 도달하게 되면 위와 같은 밸브조작을 반복적으로 행하여 흡수 반응이 진행된다. 이때의 시간에 대한 압력변화를 개략적으로 Fig. 1(b)에 나타내었다. 이러한 순서를 수소흡수 반응이 끝날 때까지 계속 반복한다. 모든 실험이 진행되는 동안 컴퓨터 프로그램을 통해서 자동으로 시행되며 실시간으로 압력은 모니터링되고 공압 밸브를 열고 닫을 때의 온도와 시간, 압력을 컴퓨터에 저장한다. 이때 수소흡수 속도는 장치 내의 압력이 10.05 atm에서 9.95 atm까지 감소되는 동안 흡수된 수소의

량을 반응시간으로 나누어서 계산하였다.

수소방출 반응 시에는 먼저 수소를 원하는 온도에서 흡수시킨 후 Fig. 1(a)의 V1, V2 밸브는 잠근 상태에서 시스템 내의 압력을 원하는 압력이 되도록 pressure transducer를 이용하여 V3 밸브를 열고 닫아 조절한다. 압력이 맞추어지면 V3 밸브를 닫고 방출 반응을 시작하기 위하여 V2 밸브를 열게 된다. 반응용기 내의 수소압력이 떨어져서 수소가 방출되어 Fig. 1(c)처럼 시스템의 압력이 0.2 atm에 도달하면 V2 밸브를 닫고 V3 밸브를 열어 시스템 내의 압력을 진공펌프를 사용하여 0.1 atm으로 낮추게 된다. 이 압력에 도달하면 이때 V3 밸브를 닫고 동시에 V2 밸브를 열게 된다. 이후 압력은 다시 상승하게 되어 위와 같은 조작을 동일하게 반복하게 된다. 이때의 압력의 거동은 Fig. 1(c)와 같은 형태로 변화하게 된다.

이때 수소의 방출속도는 장치 내의 압력이 0.1 atm에서 0.2 atm까지 증가되는 동안 발생된 수소의 양을 반응시간으로 나누어서 계산하였다.

일정한 압력에서 수소흡수와 방출 반응이 일어나도록 시스템의 압력과 온도는 컴퓨터에서 자동으로 제어하고, 온도, 압력 등 모든 데이터도 자동으로 컴퓨터에 저장하도록 프로그램하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유사 일정 압력에서 수소흡수 및 방출 반응속도를 측정하기 위한 프로그램

수소흡수, 방출 실험을 위해서 반응용기를 일정 온도로 유지하고, 시스템의 압력을 원하는 압력으로 유지하기 위하여 밸브를 열고 닫아야 한다. 이런 압력 조건을 입력하기 위하여 개발된 입력창의 예를 Fig. 2에 나타내었다. 이 프로그램은 고온용, 저온용 수소저장합금 모두에 적용할 수 있다. 본 실험에서는 일정 온도에서, Differential P. (atm)에 0.1 atm을 입력하여 수소흡수 방출 반응이 일어나는 동안 0.1 atm 내에서 일정하게 압력을 유지하도록 설정하였다.

수소흡수, 방출 반응으로 인한 시간에 따른 압력

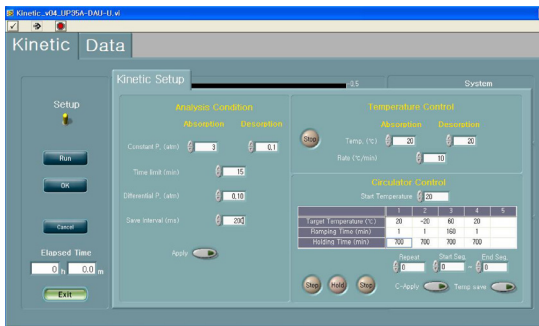


Fig. 2. Example of a setup screen for entering hydrogen absorption and release conditions

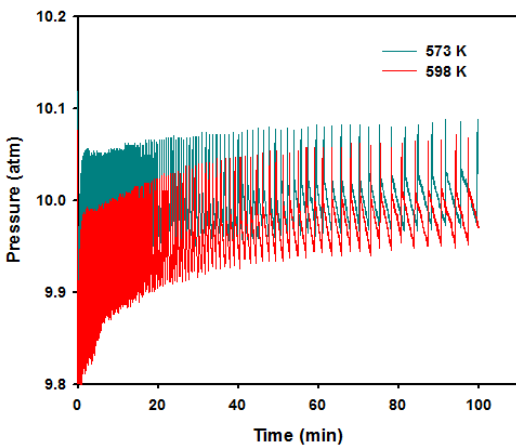


Fig. 3. Pressure changes of hydrogen with time at different temperatures during hydrogen absorption reaction of Mg

변화를 측정하여 위 프로그램을 이용하여 컴퓨터에 데이터를 저장하였고, 이후 수소흡수, 방출 반응속도를 계산하였다. 그 결과는 3.2절과 3.3절에 나타내었다.

3.2 유사 일정 압력에서 수소흡수 반응속도 측정

Fig. 3에 자동장치를 이용하여 수소흡수 반응시 100분 동안에 진행되는 압력의 변화를 나타내었다.

Fig. 3의 압력변화를 자세히 관찰하기 위하여 Fig. 4에 3개의 특정 시간대로 나누어 나타내었다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 볼 때 573 K와 같이 낮은 온도에서 수소흡수 실험을 하는 경우는 반응속도가 느려서 원래의 실험 의도대로 시스템의 수소압력이 10.0±0.05 atm으로 매우 일정한 것을 알 수 있

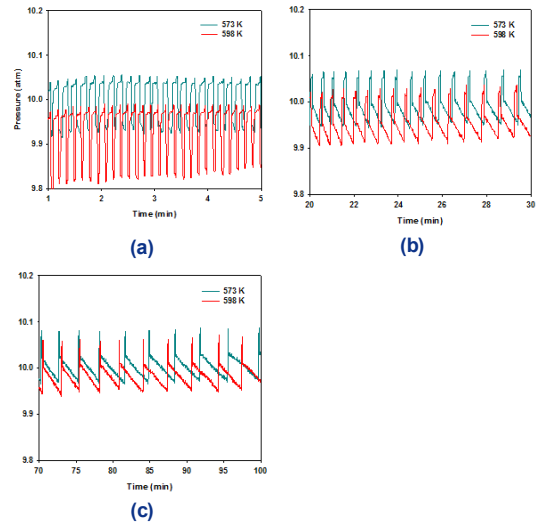


Fig. 4. Shape of Fig. 3 enlarged in a specific time zone, (a) 1 to 5, (b) 20 to 30, (c) 70 to 100 minutes

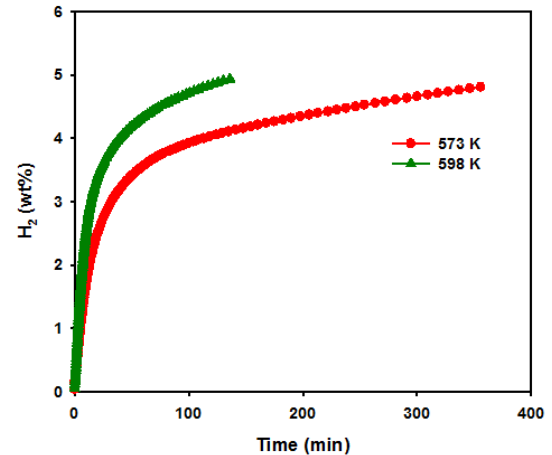


Fig. 5. Hydrogen absorption behaviors of Mg at a temperature 573 K and 598 K under near constant pressure

다. 그러나 598 K처럼 반응온도가 높아 반응속도가 빠른 경우에는, Fig. 3과 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 반응속도가 빠른 반응초기에는 압력변화가 9.80 atm과 9.97 atm 사이를 오르내리지만 반응초기의 압력 변화도 실험의도에서 크게 벗어나지도 않았음을 알 수 있었다. 반응이 진행됨에 따라 반응속도가 느려지면서 점차 원래의 의도대로 압력구간이 형성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 자동장치를 이용한 유사 일정 압력 하에

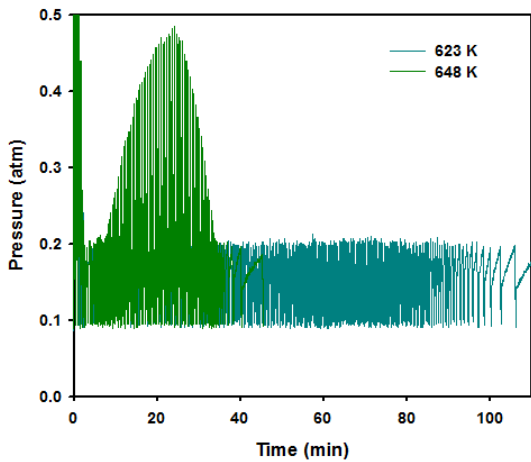


Fig. 6. Pressure changes of hydrogen with time at different temperatures during hydrogen desorption reaction of Mg

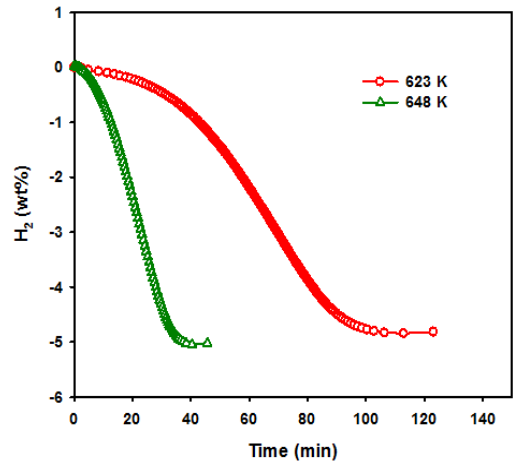


Fig. 8. Hydrogen desorption behaviors of Mg at a temperature 623 K and 648 K under near constant pressure

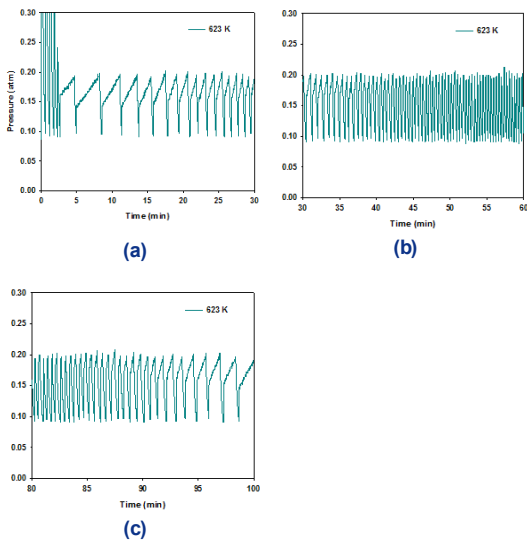


Fig. 7. Shape of Fig. 4 enlarged in a specific time zone, (a) 0 to 30 , (b) 30 to 60, (c) 60 to 100 minutes

서 시간에 따라 흡수된 양을 wt%로 환산하여 나타내었다. 일정한 구동력(driving force)으로 얻은 데이터라고 생각된다.

3.3 유사 일정 압력에서 수소방출 반응속도 측정

Fig. 6에 623 K와 648 K에서 Mg 수소화물의 수소 방출 반응 때의 압력변화를 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 623 K 때는 원래의 의도대로 시스템의 수소 압력이 0.15 ± 0.05 atm으로 수소 압력의 변화가 있지만 648 K와 같이 온도가 높아 반응이 빠른 경우에는 원하는 압력 범위 안에서 반응이 일어나도록 솔레노이드 밸브를 조절할 수 없는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7에 623 K 때의 반응을 자세히 관찰하기 위하여 일정시간대로 확대하여 살펴보았다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 623 K에서 반응용기의 밸브를 열어 시스템의 부피를 이용하여 압력을 낮추는 초기 외에는 일정한 압력 범위 안에서 방출 반응이 진행됨을 알 수 있다.

그러나 Fig. 6에서 알 수 있듯이, 648 K에서는 반응초기 상당한 시간 동안 반응이 매우 빠르게 진행되어, 시스템의 압력이 0.1 atm에서 약 0.5 atm까지 변화하였기 때문에, 구동력(driving force)이 일정한 조건에서 수소방출 반응이 일어났다고 말할 수 없다. 반응 온도가 높을 경우에는 수소방출 속도가 매우 빠르기 때문에 밸브작동이 입력된 유사한 압력 범위 내에서 작동하지 못하는 것을 볼 수 있다. 반응속도가 매우 빠른 경우는 압력 상한값을 좀 더 크게 잡아야 함을 알 수 있다. 그런데 압력 상한과 하한값의 차이가 크면 클수록 일정한 압력에서 수소방출 반응이 진행되었다고 가정할 수 없기 때문에, 원래 의도에 맞지 않게 된다.

Fig. 6의 결과를 시간에 따른 수소방출량으로 환산하여 Fig. 8에 나타내었다. 물론 648 K의 데이터는 유사 일정압력에서 얻은 데이터가 아니므로 큰 의미가 없는 데이터이다. 623, 648 K 두 온도 차이가 20 K의 차이가 나지만, 623 K에서는 약 5 wt%의 수소를 방출하는데 약 100분이 걸리는데, 648 K에서는 약 40분이 소요되었다. 반응속도가 빠른 경우에는 구동력을 매우 적게 해야 일정한 압력 범위에서 방출 반응이 진행될 것으로 예상된다.

4. 결론

부피법을 이용한 P-C-T 측정 장치를 개조하여 만든 열분석장치를 이용하여, 일정압력에서 Mg 수소 저장합금의 반응속도를 측정한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 개조된 P-C-T 측정 장치를 이용하여, 573 K와 598 K에서 일정 압력에서 Mg의 수소흡수 속도를 측정하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

2) Mg 수소화합물의 수소방출 속도는 매우 빠르기 때문에, 본 시스템을 이용하여 623 K에서는 반응 초기 외에는 일정한 압력 범위 안에서 수소방출 반응이 가능하였다. 그러나 648 K에서는 반응속도가 빠르기 때문에 일정한 압력 범위 0.15 ± 0.05 atm에서 수소방출 반응이 진행되지 않았다.

후 기

본 연구는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 기초과학지원 연구원 국가연구시설 장비

선진화 지원으로 수행되었다.

References

1. J. Y. Lee, C. N. Park, and S. M. Pyun, "The activation processes and hydriding kinetics of FeTi", *J. Less-common Met.*, Vol. 89, No. 1, 1983, pp. 163-168, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90262-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90262-X).
2. J. S. Han and J. Y. Lee, "Comparison of hydrogen absorption rate of magnesium obtained by pressure sweep method with constant pressure", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 10, No. 11, 1985, pp. 767-769, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90113-2).
3. J. S. Han and K. D. Park, "Thermal Analysis of Mg Hydride by Sievert's Type Automatic Apparatus", *Kor. J. Met. Mater.*, Vol. 48, No. 12, 2010, pp. 1123-1129, doi: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2010.48.12.1123>.
4. J. S. Han and S. J. Kim, "Thermal Analysis of LaNi₅ Hydride by Volumetric Method", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 29, No. 1, 2018, pp. 25-31, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.1.25>.
5. T. H. Hur, J. S. Han, J. H. Kim, and B. K. Kim, "Thermal Desorption of Hydrogen from Mg₂Ni Hydrogen Storage Materials", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, No. 7, 2011, pp. 6499-6503, doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4509>.
6. J. S. Han and K. D. Park, "Volumetric Thermal Analysis of Hydrogen Desorption from Mg-13.5 wt%Ni Hydride", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, No. 4, 2015, pp. 308-317, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2015.26.4.308>.
7. Y. J. Kwak, H. R. Park, and M. Y. Song, "Analysis of the Metal hydride Decomposition Temperatures of Zn(BH₄)₂ - MgH₂ - Tm (Tm = Ni, Ti or Fe) Using a Sievert's Type Volumetric Apparatus", *Materials Science*, Vol. 23, No. 1, 2017, pp. 21-26, doi: <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.23.1.14270>.