

금속수소화물 금속용기로부터 출력변동에 필요한 수소공급에 관한 연구

정영관*, 김세웅*[†], 김경훈*, 최성대*, 장태익**, 황철민***

*금오공과대학교 기계공학부, **강릉원주대학교 기계자동차공학부, ***츠쿠바대학원 시스템정보공학연구과

A Study on the Hydrogen Supply for Variation in Output from a Metal Hydride Canister

YOUNGGUAN JUNG*, SEWOONG KIM*[†], KYUNGHOO KIM*, SEONGDAE CHOI*,
TAEIK JANG**, CHULMIN HWANG***

*School of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Tech,
1 Yanho-dong, Gumi, Gyenogbuk 730-701, Korea

**School of Mechanical & Automotive Engineering, Kangnung-Wonju National Univ.,
901 Namwon-ro, Wonju, Gangwon 220-711, Korea

***Graduate school of Systems and Information Engineering,
University of Tsukuba Tennodai, Tsukuba, 305-8577 Ibaraki, Japan

ABSTRACT

The relation between temperature and hydrogen desorption on variation in output was investigated for the metal hydride canister. For this study, an AB₅ type alloy were chosen as a hydrogen storage material in the metal hydride canister. And application to the single proton exchange membrane fuel cell was evaluated. As the results, the hydrogen desorption was linearly increased as the temperature was risen. In addition, metal hydride canister heating was able to correspond the variation of load as power request in the PEMFC system.

KEY WORDS : Hydrogen absorption alloy(수소저장합금), AB₅ type(AB₅계), Metal hydride(금속수소화물), Hydrogen(수소), Absorption(저장), Desorption(방출), Canister(금속용기), Temperature(온도), Pressure(압력), Heating(가열)

Nomenclature

AB_n : hydrogen absorption alloy

AB_nH_x : metal hydride

Q : thermal energy, kJ

H₂ : hydrogen

Subscripts

n, x : mole number

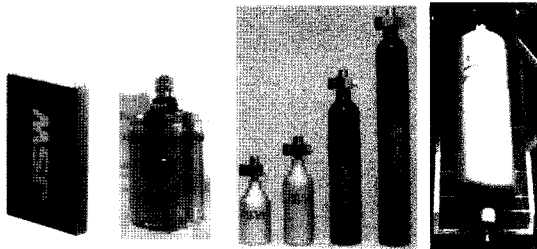
[†]Corresponding author : ksw@kumoh.ac.kr

1. 서 론

지구온난화와 석유고갈로 인한 직간접적인 영향이 사회적인 문제로 떠오르고 있으며, 이 문제들을 해결하기 위한 일환으로 이산화탄소 배출과 연료 소비를 감소시킬 목적으로 도입되고 있는 자동차에 대한 유럽연합의 탄소세와 미국의 연비규제가 언론매체를 통해 들려오고 있다. 그러나 이 문제들을 해결할 수 있는 근본적인 대책 중의 하나는 화석에너지를 대체할 수 있도록 신·재생에너지¹⁾를 기반으로 하는 수소에너지²⁾를 생산하여 이

용하는 것이다.

수소는 연소특성²⁾ 때문에 보급과정에서 안전성이 확보되어야 한다. 이것을 해결하기 위한 방법으로 수소저장합금과 같은 고체수소저장법에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 수소저장합금과 수소의 반응식 (1)에서와 같이, 금속수소화물 형태로 수소를 저장하는 수소저장합금은 체적 수소저장밀도가 높고, 고압용기나 단열용기가 필요 없으며, 비교적 안전하게, 장기간 보관이 용이하다. 이러한 장점 때문에 Fig. 1에서 볼 수 있는 것과 같이 이동형, 정치형, 수송기관형과 같은 다양한 용도의 수소저장합금 금속용기는 물론 Fig. 2에서 볼 수 있는 것과 같이 연료전지자동차용 수소저장합금 카트리지 내장형 하이브리드탱크도 개발이 진행되고 있다.



제원	(a)	(b)	(c)	(d)
용량(liter)	8	12	50~200	560
크기(cm)	4×6×0.6	φ3×5	φ5×13~36	φ7.6×37
용도	이동형	이동형	정치형	수송기관용
제조사	JSW	Franhofer Institute	JSW	APPEC

Fig. 1 The hydrogen absorption alloy canisters and tank.

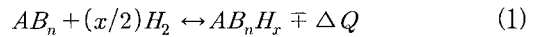


(a)



(b)

Fig. 2 Photographs of a inner assembly and a unit of the hydrogen hybrid tank³⁾.



반응식 (1)에서 알 수 있는 것과 같이, 수소저장합금에 가압된 수소를 반응시키면 금속수소화물의 생성으로 인해 수소가 저장되고 발열반응에 의해 열이 발생한다. 역으로 금속수소화물에 열(ΔQ)을 가할 경우에는 금속수소화물의 흡열반응에 의해 수소저장합금으로부터 수소의 방출이 일어난다.

수소저장합금을 이용한 수소저장 용기나 탱크의 설계에는 수소저장합금에 수소의 저장으로 인한 체적팽창⁴⁾과 수소저장합금으로부터 최적의 수소를 공급하기 위한 다양한 방안의 연구⁵⁻⁹⁾가 필요하다. 수소저장합금 용기로부터 수소를 방출시키기 위한 외부부하와 온도와 같은 인자들에 대한 정량적인 연구가 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 수소저장합금 금속용기로부터 외부변동부하에 필요한 최적의 수소를 공급하기 위한 연구의 일환으로, 수소저장합금 분말을 내장한 수소저장합금 금속용기(이하 MH canister)에서 온도 변화에 따른 압력 변화와 수소 방출 특성에 관한 정량적 관계를 조사하고, 이것을 연료전지의 출력 변동에 대응하는 수소의 공급 방법으로 적용하는 연구를 수행하였다.

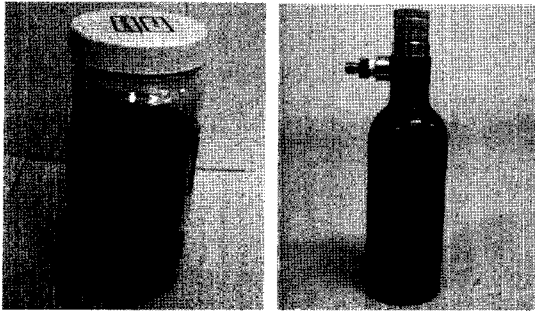


Fig. 3 Photographs of the AB₅ type hydrogen absorption alloy powder(left) and a hydrogen absorption alloy canister(right).

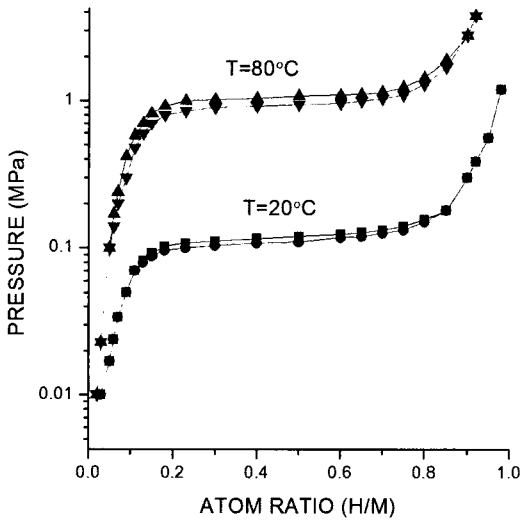


Fig. 4 The P-C-T curve on LmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.5} alloy.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험요소 및 실험장치

Fig. 3은 본 연구의 수소저장에 사용된 AB₅계 합금 분말과 수소저장합금 장입용 금속용기를 보여주고 있다. 수소저장합금으로 사용된 합금의 조

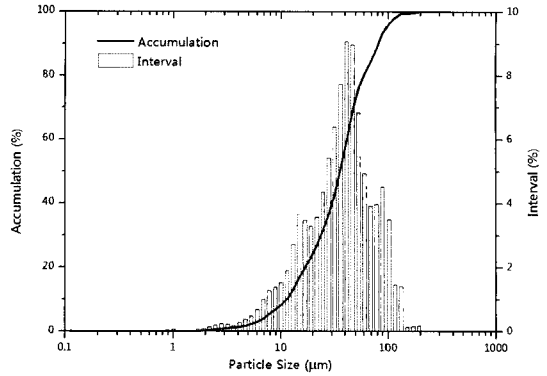


Fig. 5 The size of LmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.5} alloy powder.

성은 LmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.5}이며, 합금을 구성하는 원소 분석 결과는 Table 1과 같다. 알루미늄(Al)을 제외한 주요 4가지 구성원소가 4 %의 범위에서 일치한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 LmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.5} 합금의 수소저장에 관한 특성을 알 수 있는 압력과 조성 그리고 등온 선도(P-C-T선도)를 나타내고 있다. LaNi₅를 포함한 AB₅계의 실용합금들²⁾의 수소 저장 특성과 유사하게 상온 영역에서의 플래토(plateau)의 폭이 비교적 넓고 기울기가 매우 작으며 그리고 플래토의 압력이 낮다는 것을 알 수 있다. 아울러 수소의 저장과 방출 압력과의 차이인 이력현상(hysteresis)이 작다는 것을 알 수 있으며, 이상의 결과로부터 수소와의 반응특성이 우수하다는 것을 예측할 수 있다.

수소저장합금의 입자 크기는 수소의 저장시간과 방출시간은 물론 수소저장량의 열화에 영향을 미치는 미분화에 영향을 미친다. Fig. 5에서는 금속저장합금 금속용기에 장입될 LmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.5} 합금분말의 입자 크기에 대한 분석결과를 보여주고 있다. 90 %의 합금분말의 입자크기가 10μm~100μm를 나타내고 있어, 수소의 저장과 방출에 필

Table 1 The result of element analysis on LmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.5} alloy

element unit	LmNi _{3.9} Co _{0.6} Mn _{0.5}								etc
	La	Ce	Pr	Nd	Ni	Co	Mn	Al	
% (M/M)	7.74	17.49	1.79	5.39	52.95	8.18	6.13	0.33	
mol	1.0				3.91	0.60	0.48	0.053	

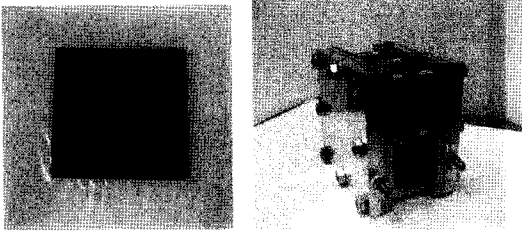


Fig. 6 Photographs of a membrane electrolyte assembly(left) and a unit cell stack(right).

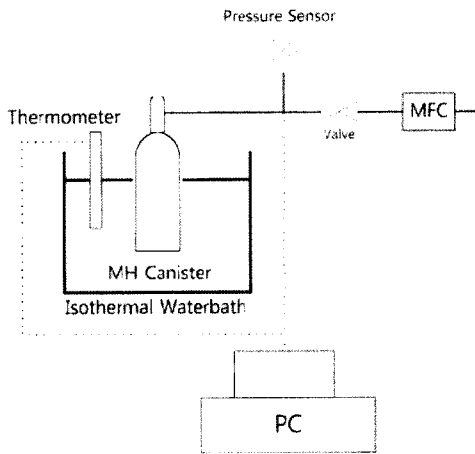


Fig. 7 Schematic representation of experimental apparatus for properties of a metal hydride canister.

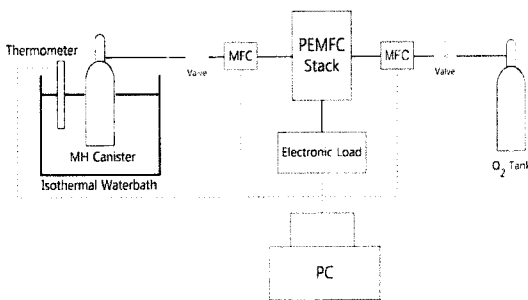


Fig. 8 Schematic representation of experimental apparatus for variation in output.

요한 충전소요시간이 비교적 짧고, 합금분말 입자들의 체적팽창에 따른 미분화 즉 열화가 적게 발생할 것이라고 생각할 수 있다.^{4,10-13)}

변화하는 출력을 구현하기 위하여 전자부하장

치(electric load)에 연결된 단셀 고체고분자연료전지 스택을 사용하였다. Fig. 6의 좌측의 사진은 실험에 사용된 고체고분자막과 백금도포 전극의 집합체인 전극면적 $5 \times 5 \text{cm}^2$ 의 표준 실험용 MEA를 보여주고 있다. 또한 Fig. 6의 우측의 사진은 발전을 위한 MEA, 흑연제의 분리판, 구리재의 집전체, 스텐인레스재의 양단지지판, 연료의 누설방지와 조립을 위한 실 및 절연 볼트와 너트로 구성된 단셀 고체고분자연료전지(이하 PEMFC) 스택(stack)을 나타내고 있다.

Fig. 7은 본 연구에서 사용된 MH canister에 대하여 온도에 따른 압력 변화와 수소의 방출 특성을 실험하기 위한 실험장치의 계통도를 보여주고 있다. 냉수와 온수의 공급에 의해 온도조절이 가능한 1L용량의 항온수조에 압력계와 질량유량계(mass flow controller, MFC)가 연결된 MH canister와 온도측정을 위한 열전대(T type thermocouple)를 설치하였다.

Fig. 8은 외부의 부하변동에 대응하여 고체고분자연료전지에서의 출력변동의 발전에 필요한 MH canister로부터의 수소공급을 연구하기 위한 실험장치의 계통도를 나타내고 있다. 전자부하장치와 연결된 고체고분자연료전지로의 수소공급은 온도조절이 가능한 항온수조에 설치된 MH canister를 통하여 유량계를 지나 공급이 되며, 산소는 고압 산소분배로부터 유량계를 통하여 공급된다. 각종 제어와 출력자료의 수집은 컴퓨터를 통하여 이루어진다.

2.2 실험방법

2.2.1 MH Canister의 특성

MH canister에서 흡열반응으로 수소방출에 필요한 외부로부터의 공급 열량을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 유량계를 통한 수소의 방출량을 200sccm으로 설정한 후에, 1L 용량의 수조에 설치된 MH canister에서 수소를 방출시키고 20분 동안 수조의 온도 변화를 측정하였다. 이때 주위로의 대류에 의한 열전달은 무시하였다.

MH canister의 온도변화에 따른 압력변화의 관

계를 알아보기 위하여 항온수조에 설치된 MH canister의 표면온도가 0℃부터 30℃까지의 범위에서 MH canister 내부의 압력 변화를 살펴보았다. 밀폐상태의 MH canister 내부의 압력측정을 위해서 MH canister와 연결된 밸브와 MH canister 입구 사이에 압력계를 설치하여 온도 상승에 따른 압력 변화를 측정하였다.

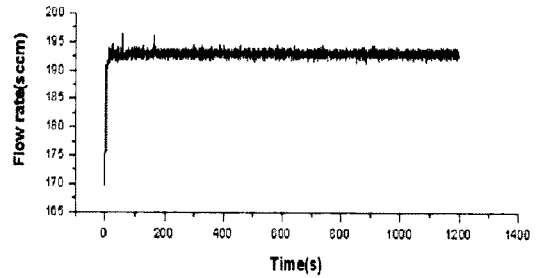
2.2.2 출력변동에 필요한 수소 공급

수소 공급량의 변화에 따른 연료전지의 성능변화를 측정하기 위하여 MH canister로부터 방출되는 수소의 공급량을 온도에 따라 조절하여, 고체고분자연료전지의 발전량의 변화를 실험하였다.

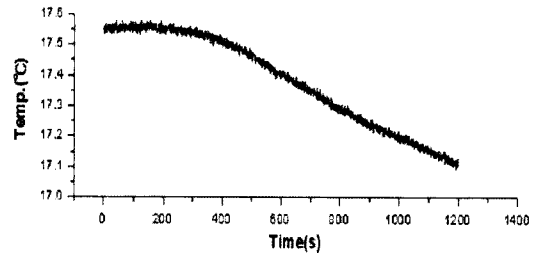
Fig. 4의 $\text{LmNi}_{3.9}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.5}$ 합금의 P-C-T선도로부터 감압에 의하여 금속수소화물로부터 방출되는 수소의 방출압력과 방출량은 비교적 일정한 값을 유지할 것이라고 예측할 수 있다. PEMFC에서 연료와 관계된 성능인자로는 연료의 압력과 공급량을 들 수 있다. 연료전지 자동차의 급가속 추월과 다가구 주택에 설치된 분산형 연료전지에서 귀가한 세대의 일시적인 전기사용량의 폭증 등과 같은, 외부로부터의 요구부하에 대응하기 위해서는 연료전지의 출력변동에 필요한 MH canister로부터의 수소의 공급 압력과 유량의 조절이 필요하다. 아울러 부하의 급격한 변동에 필요한 연료량의 불충분한 공급으로 인하여 연료전지시스템이 정지하거나 손상되는 것을 방지하기 위하여 수소의 공급 압력과 유량의 조절이 필요하다.

앞에서 언급한 상황과 같은 변동부하의 대응에 필요한 MH canister로부터의 수소의 방출(공급)량 제어에 관한 실험을 실시하였다. 수소의 공급량 조절은 MH canister의 성능인자의 조절을 통하여 이루어졌으며, 연료전지시스템에서 부하의 변동에 따른 수소의 공급제어 시점과 MH canister의 성능인자인 온도의 조절을 통하여 변동 출력에 대응할 수 있는지 실험을 통하여 연구하였다.

출력변동에 필요한 수소 공급에 관한 실험은 대기압 및 항온 상태에서 실시하였다.



(a) Variation of the hydrogen flow rate on time



(b) Variation of the temperature on time

Fig. 9 The hydrogen outflow rate from the MH canister and the temperature of the waterbath.

3. 실험결과

3.1 MH Canister의 특성

Fig. 9는 MH canister에서 흡열반응 동안 시간에 따른 방출 유량과 수조의 온도변화에 관하여 보여주고 있다. 수조에 설치된 MH canister로부터 200sccm의 수소를 20분 동안 지속적으로 배출시킬 경우 MH canister의 흡열반응에 필요한 열량은 수조로부터 공급을 받게 되며, 이에 따라 수조의 온도는 변하게 된다. 질량유량계를 통하여 200sccm으로 수소의 방출유량을 제어하였으나, MH canister로부터 방출되는 실제 수소의 유량은, Fig. 9에서 알 수 있는 것과 같이, 192sccm을 나타내었으며, 방출된 수소의 총 유량은 3.84L이었다. 이때의 MH canister가 설치된 수조 내의 물 1L의 온도변화는 0.45℃로 수소방출 동안 물과 금속용기로부터 흡수한 열에너지는 각각 1.89kJ과 0.32kJ로 계산되었다. 이 값은 수소 1mol의 저발열량의 7%에 해당하며, 연료전지에서 발생하는 수소 1mol당의 이론 열에너지의 약 38%에 해당한다. 또한, 수소의 방

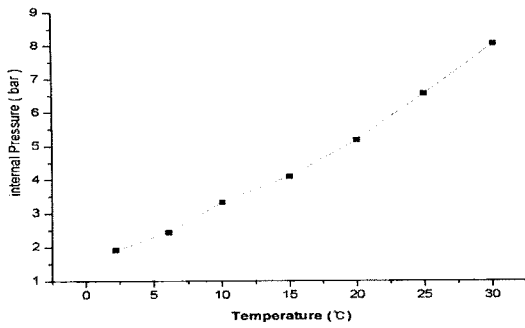


Fig. 10 The relation between internal pressure and temperature in the MH canister.

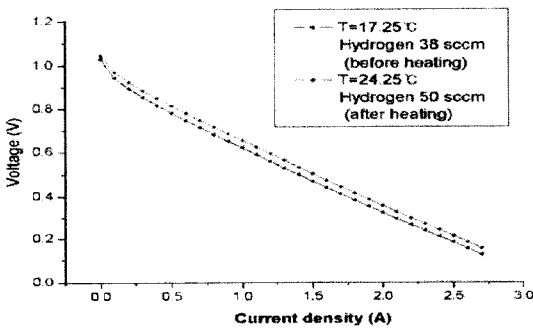
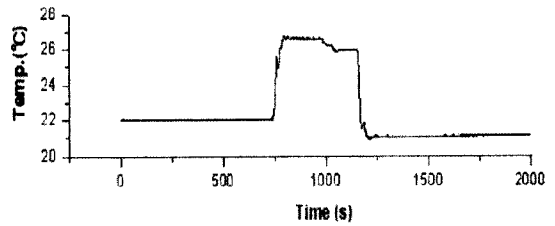


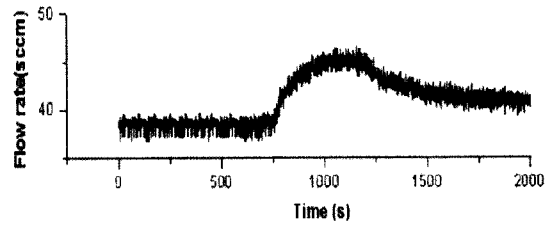
Fig. 11 Polarization curves of the fuelcell by changing temperature of a MH canister.

출 동안 MH canister에서 흡열한 총 열에너지는 금속용기와 금속수소화물에서 흡열한 열에너지의 합계이므로, 이것을 고려한 금속용기의 최적설계가 필요하다¹⁴⁾.

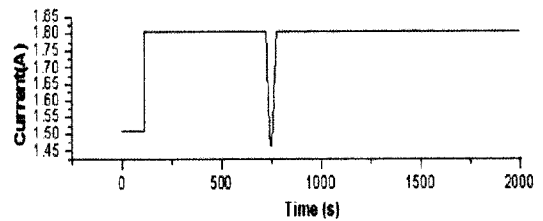
밀폐된 공간에 있는 금속수소화물은 주변온도를 상승시키면 흡열반응에 의하여 수소를 방출하며, 온도가 상승하는 것에 비례하여 수소의 방출량이 증가하고, 수소의 방출량에 비례하여 밀폐된 공간의 수소 압력이 상승한다. Fig. 10에서는 MH canister의 온도 상승에 따른 용기의 내부 압력을 나타내고 있다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 온도가 1°C 증가함에 따라 MH canister의 내부 압력은 0.22 bar 증가하였으며, MH canister의 온도와 내부 압력이 거의 1차 선형적인 관계를 보여주었다.



(a) Variation of the temperature on time.



(b) Variation of the hydrogen flow rate on time.



(c) Variation of the output current on time

Fig. 12 Variations of the flow rate and the output current of PEMFC as the temperature of a MH canister varies.

3.2 출력변동에 필요한 수소 공급

Fig. 11은 MH canister의 온도 변화에 따른 연료전지의 전압전류의 출력을 나타낸 것이다. MH canister의 온도가 17.25°C에서 24.25°C까지 7°C 상승할 경우에 수소의 방출 유량의 변화는 38 sccm에서 12sccm 상승한 50sccm을 나타내었다. 12sccm의 수소의 공급증가로 인하여 PEMFC의 출력은 12%정도 상승하였다. 이와 같은 결과는 MH canister의 온도조절을 통하여 PEMFC의 발전 출력을 제어할 수 있다는 것을 알려준다.

Fig. 12는 출력 변동에 대한 MH canister의 온도(a)와 수소의 방출유량(b) 그리고 PEMFC의 출력전류(c)의 변화를 나타내고 있다. 1.5 A의 적정 출력으로부터 125 s시점에서 1.8 A의 부하로 상승

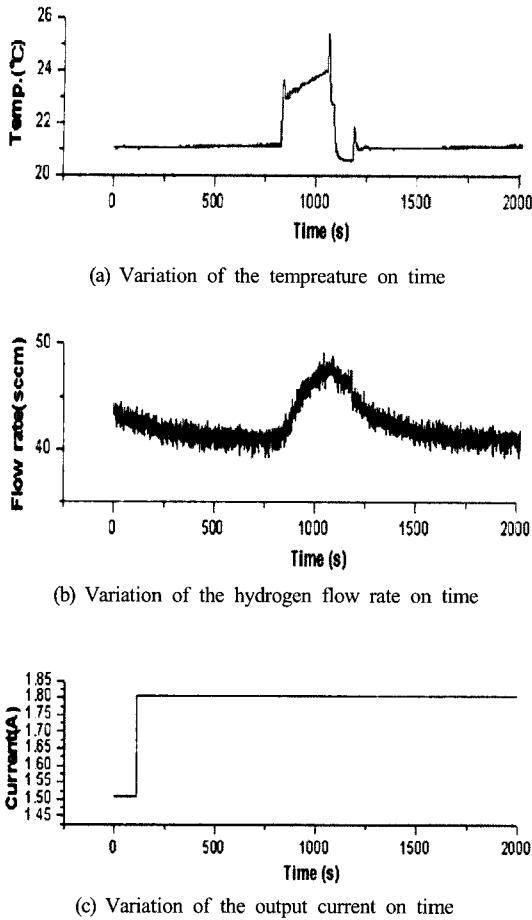


Fig. 13 Controls of the flow rate and the output current of PEMFC by variation of temperature of a MH canister.

시켰을 경우 지속되던 출력이 750 s의 지점에서 수소의 공급량과 수소공급압력의 저하로 인하여 PEMFC 출력이 급격하게 감소하였으며, 1.45 A에서 MH canister의 승온을 통한 수소의 공급량과 수소공급압력의 증가로 요구 출력으로의 회복이 가능하다는 것을 확인하였다.

PEMFC의 감소한 출력은 MH canister의 온도 상승에 따른 수소의 공급량 증가로 인하여 회복된다는 것을 보여주고 있다.

이와 같은 결과로부터 외부에서의 요구부하의 변동으로 인한 PEMFC의 급격한 출력변동이 발생한 경우에 MH canister의 온도조절을 통하여 발전에 필요한 적절한 양의 수소를 공급하면

PEMFC의 출력 저하를 방지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 13에서는 Fig. 12의 실험으로부터 확인한 PEMFC의 발전성능의 저하를 방지하기 위하여 부하상승에 따른 출력변동에 대응하여 MH canister의 온도조절을 수행한 결과를 보여주고 있다. 외부 부하의 변동에 따른 출력의 변화량에 해당하는 수소의 공급을 위하여 MH canister의 온도조절(a)을 수행한 결과, 수소의 방출 유량(b)이 증가하여 PEMFC의 출력전류의 감소가 발생하지 않는다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 출력변동에 필요한 수소의 공급은 MH canister의 온도제어에 의한 수소의 방출유량의 조절을 통하여 가능하다는 것을 알 수 있었다.

또한, 수소저장합금의 종류, 금속용기의 재질, MH canister의 용량과 크기는 물론 MH canister의 온도상태에 따른 가열방법에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

MH canister의 온도를 제어하여 연료전지의 출력변동에 필요한 수소를 공급하는 방법에 대하여 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MH canister에서 수소를 배출시키는데 필요한 반응열은 약 17 kJ/mol이고 MH canister의 외부 가열을 통하여 수소저장합금에 저장되어 있는 수소의 방출을 제어할 수 있다.
- 2) 수소저장합금 금속용기의 온도가 상승함에 따라 내부 압력은 거의 선형적으로 증가한다.
- 3) 이러한 메커니즘을 연료전지시스템에서의 부하 변화에 대응시켜, 갑작스런 부하 상승 시에 MH Canister의 온도를 조절함으로써 연료전지의 출력저하를 막을 수 있다. 이러한 MH canister의 온도조절을 통한 부하대응방법은 스택냉각수, 보조 배터리 전원 등을 이용한 외부부하 대응 시스템의 부가적인 방법으로 활용할 수 있다.

후 기

본 논문은 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 장태익, 정영관 : “신·재생에너지공학”,(주) 북스힐, 2008.
- 2) 김종원, 정영관 외 : “수소에너지”, 도서출판 아진, 2005.
- 3) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 : “水素貯蔵技術の現状と課題”, 2008.
- 4) 정영관, 김세웅, 황철민, 장태익 : “팔라듐에 관한 수소저장과 팽창거동에 관한 수치해석”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 3, 2007, pp. 256-264.
- 5) P.R.Wilson, R.C.Bowman Jr. : “Operation of a PEM fuel cell with LaNi_{4.8}Sn_{0.2} hydride beds”, J. Alloys and Compounds, 446, 2007, pp. 676-680.
- 6) Brendan D. M, Andrew M. R : “A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system”, J Power sources, 161, 2006, pp. 346-355.
- 7) Yee-Pien Yang, Ahao-Wei Liu, Fu-Cheng Wang : “An application of indirect model reference adaptive control to a low-power proton exchange membrane fuel cell”, J. Power Sources, 179, 2008, pp. 618-630.
- 8) Brendan D, MacDonald : “A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system”, J. Power Sources, 161, 2008, pp. 346-355.
- 9) Yun Chen, Cesar A.C.Sequeira : “Metal hydride beds and hydrogen supply tanks as minitype PEMFC hydrogen sources”, int J. Hydrogen Energy, 28, 2003, pp. 329-333.
- 10) 정영관, 김경훈, 김세웅 : “압연가공판재의 수소저장과 팽창거동의 관계”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 12, No. 2, 2001, pp. 121-128.
- 11) 정영관, 김경훈, 김세웅 : “팔라듐에서의 변형 및 수소흡수거동에 미치는 형상 및 가공의 영향”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 12, No. 4, 2001, pp. 247-255.
- 12) S. -R. Chung, T. -P. Perng : “Effect of particle size on hydrogenation properties of a gas-atomized AB₂-type alloy”, J. Alloys and Compounds, 353, 2003, pp. 289-294.
- 13) P. Delchev, P. Solsona, B. Drenchev, N. Drenchev, N. Drenchev, T. Spassov, M.D. Baro : “Direct hydriding of Mg₈₇Al₇Ni₃Mn₃ by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction”, J. Alloys and Compounds, 388, 2005, pp. 98-103.
- 14) 長谷一矢, 渥美洋一, 井元忠博, 先川光弘, 他 : “溫度差エネルギーと水素吸蔵合金を活用した海水交換装置の開発”, 海洋開發論文集, 2004, Vol. 20, pp. 359-364.