

자연형 온수급탕시스템 개발

Development of Passive Solar Water Heater

1. Selective absorbers

이길룡*, 오정후*, 유창훈*
(K.D, Lee) (P.C.M, AUH) (C.K, You)

ABSTRACT

This paper reviews the current status of R&D work on selective absorber materials. For the efficient utilization of solar energy, various types of selective absorber materials are being used for solar hot water heaters.

Many selective absorbers which have been proposed and designed up to data are classified according to the absorption mechanisms. Temperature-time cycle method is often recommended for the measurement of solar absorptance. In addition, conversion efficiency of the solar collector with selective surface is compared with one with black paint surface.

I. 서론

오늘날 대체에너지원으로써 세계적인 각광을 받고 있는 태양에너지를 이용하여 온수를 얻는 자연형 온수급탕시스템 (Passive Solar Hot Water Heater)은 배취시스템 (Batch System)과 자연대류시스템 (Thermosiphon System)등이 있는데 이 시스템의 심장부는 태양에너지를 열로 바꾸는 광흡수면 (Selective Absorber)이다.

이런 물질을 개발하는 것이 곧 태양에너지를 이용하여 온수를 얻는 시스템 자체의 효율 및 경제성을 높이는 첫단계가 되는 것이다.

지금까지 설비형 및 자연형 태양열시스템의 연구 개발은 그동안 많은 성과가 있었으나 Photo-thermal Materials에 대한 기초연구는 부진한상

태다. 그래서 본고에서는 물성학적인 관점에서 선택흡수성과 내구성, 그리고 흡수면의 성능을 판정하는 측정기술에 대하여 중점적으로 논하고 실제로 집열기 효율 방정식을 사용하여 선택흡수면이 집열기 효율에 미치는 영향을 정량적으로 계산하였다.

II. 선택흡수성

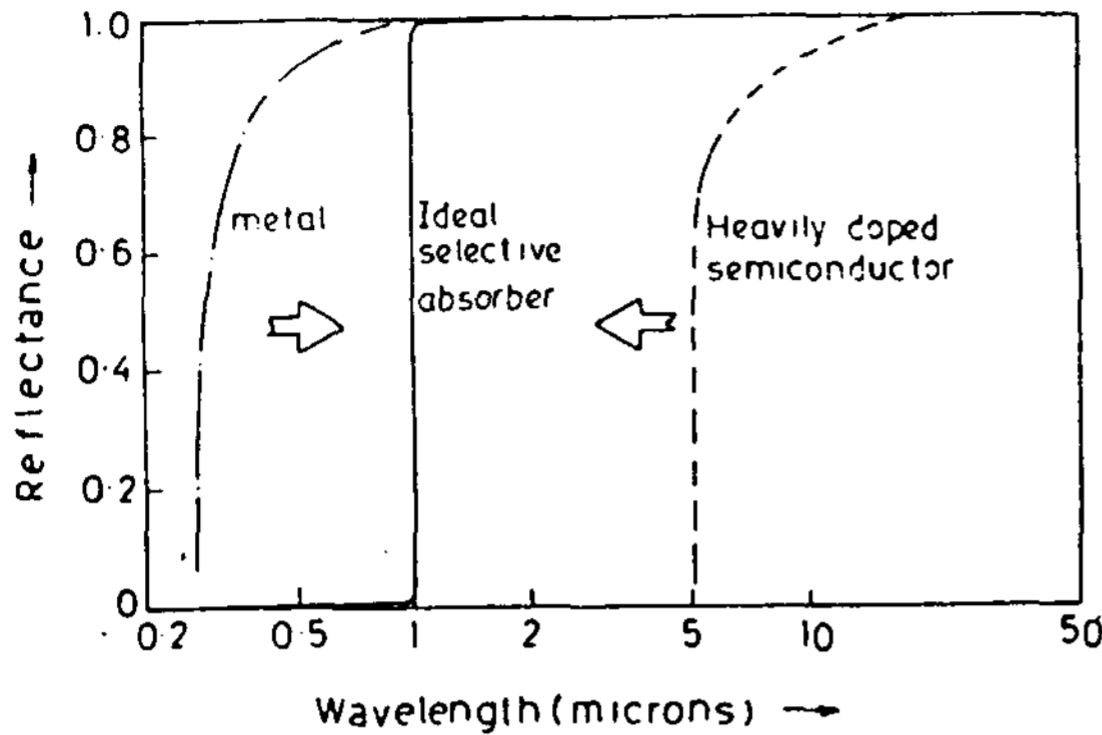
1. Intrinsic 선택흡수성 물질

효과적인 선택흡수면 (Selective Surface)은 태양의 복사스펙트럼 영역인 파장 $0.30-2.5 \mu\text{m}$ 에서는 높은 광흡수율(α)을 가지고 흡수면의 작동 온도에 해당하는 복사스펙트럼 영역 ($2.5 \sim 50 \mu\text{m}$)에서는 낮은 열복사율 (ϵ)을 가져야 하지만 이상적인 선택 흡수성을 띤 물질은 자연계에 존재하지 않는다.

* 正會員 : 韓國動力資源研究所

그러나 전이금속과 반도체의 두물질은 이에 가까운 광학적인 특성을 갖고 있다. <그림 1>

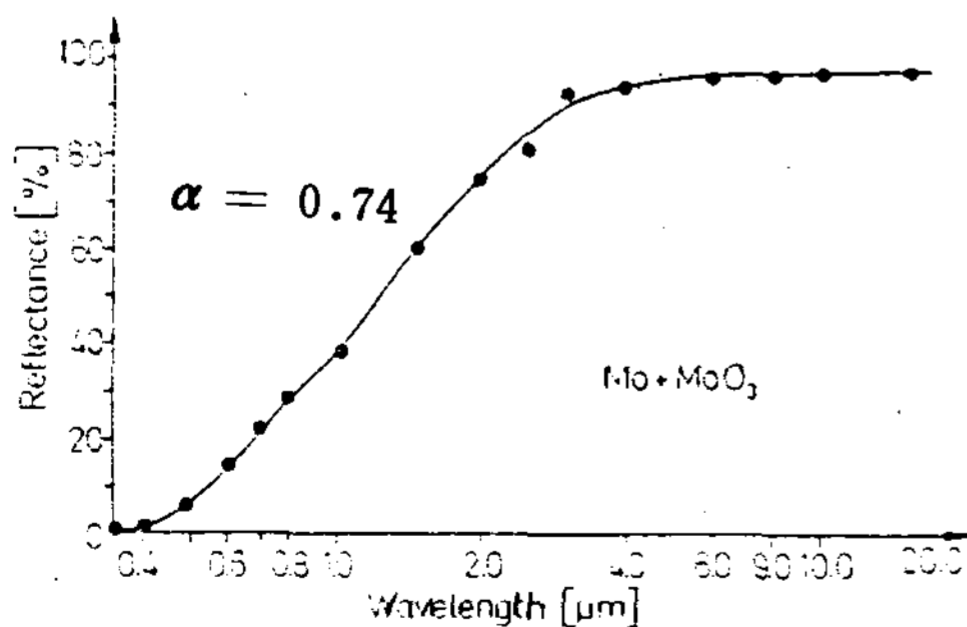
<그림 1> 금속과 반도체의 반사율



금속은 일반적으로 자외선 영역에 Plasma 파장을 갖고 있다. 그래서 내부에 Scattering Centers를 생성시켜 근적외선 영역에 Shift 시킬 수 있다면 intrinsic 선택 흡수성 물질로 된다.

Seraphin에 의하여 Mo에 MoO₃를 doping하여 Mo의 파장을 장파장에 Shift 하는 것이 시도되었으며 <그림 2> 그 외에도 여러 연구자들에 의해서 HfC, V₂O₅, Eu₂O₃, ReO₃, LaB₆ 등이 연구되고 있다.

<그림 2> CVD에 의하여 제작된 Mo+MoO₃ 선택성

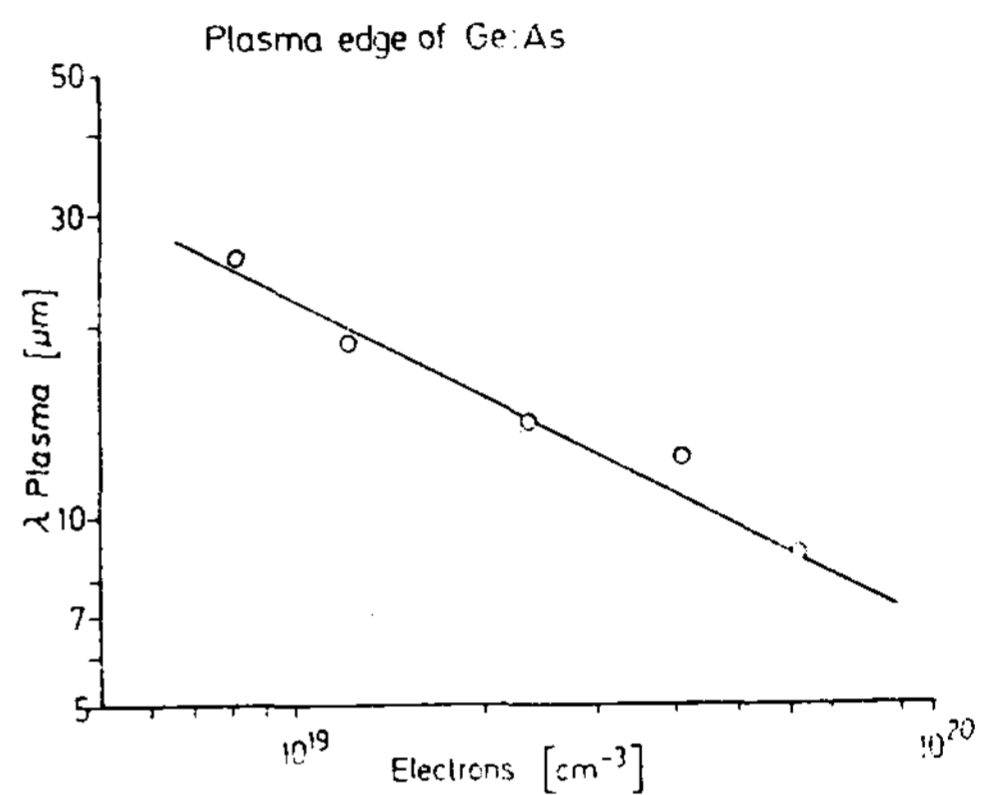


반면에 반도체에서는 Plasma 파장이 적외선 영역에 있기 때문에 반도체를 고도로 축퇴시킴으로써 Plasma 파장을 근적외선 쪽으로 shift 시킬 수 있다면 결국 intrinsic 선택 흡수성 물질로 될 가능성이 있다. <그림 3>

그러나 이러한 intrinsic 선택 흡수성 물질을 개발하기 위해서는 물질의 전자 구조, 에너지 밴드 구조 및 구조적 결함이 광학적 성질에 미치는 영향 등 많은 물성학적인 연구가 필요하다.

현재까지 다층박막과 같이 여러개의 물질의 결합이나 특수한 표면형상의 효과에 의하여 선택 흡수성을 갖게 하는 방법이 많이 제안되어 왔다.

<그림 3> As-doped Ge의 Plasma edge

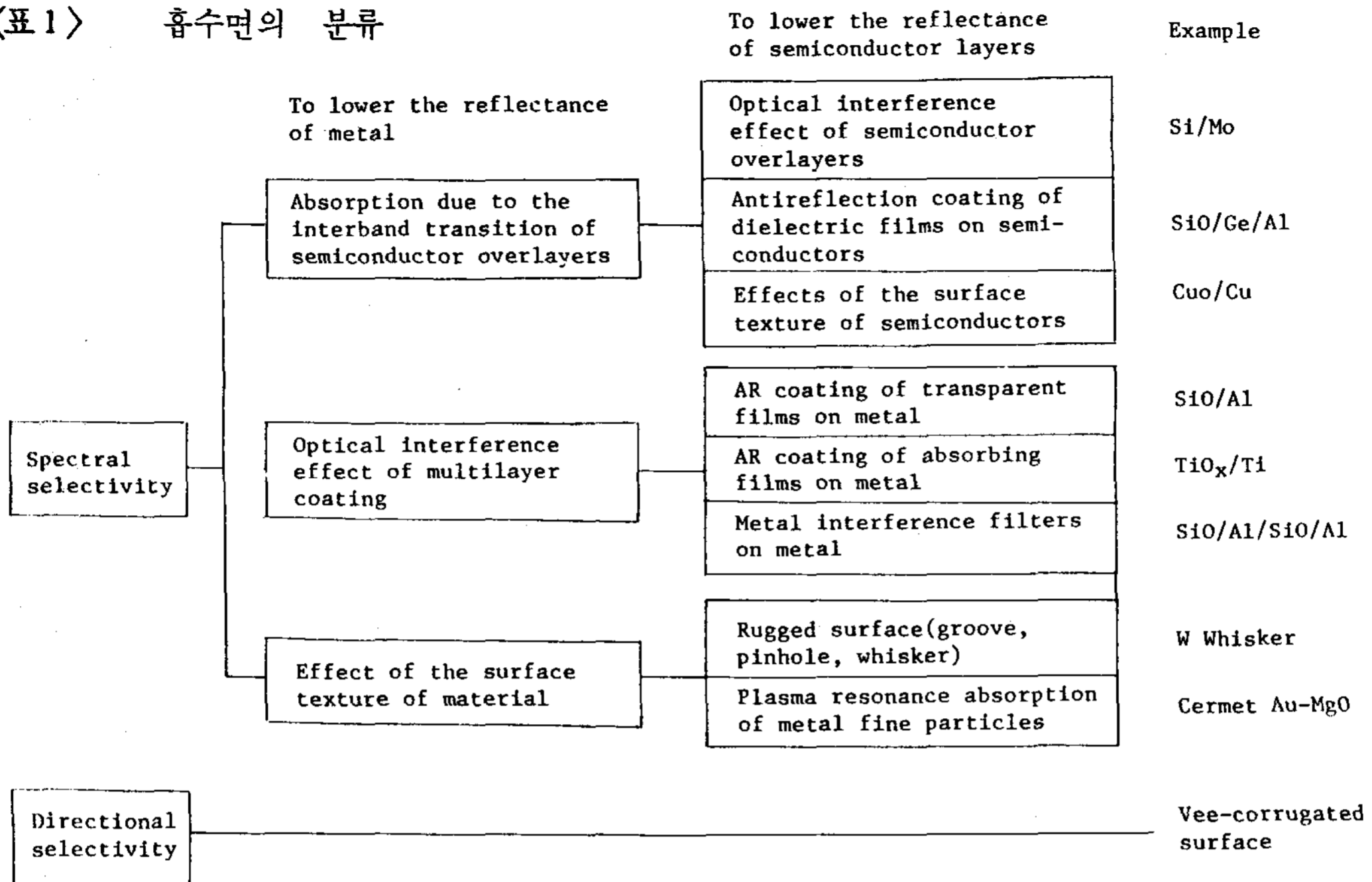


그 방법은 적외선 영역에서 1에 가까운 높은 반사율을 갖는 금속을 적외선 영역에서의 높은 반사율을 깨뜨리지 않고 가시영역에 있어서의 반사율을 어떻게 해서든지 낮추어 태양광 흡수율을 증가시키는 것에 집약시킬 수 있다.

금속의 가시영역에서의 반사율을 저하시키는 방법으로서,

- 1) 반도체층의 interband transition에 의한 광흡수를 이용하는 방법
- 2) 박막의 간섭에 의해 반사를 방지하는 방법
- 3) 표면의凹凸등의 표면 구조에 의한 반사율의 파장의존성을 이용하는 방법이 제안되어 있다. <표 1 참조>

〈표 1〉 흡수면의 분류



2. 반도체의 흡수를 이용한 흡수면

흡수단이 1~3 μ m (금지대폭 $E_g=1\sim 0.4\text{eV}$)의 반도체 막을 적외선 영역에서 높은 반사율을 나타내는 금속에 Coating 하는 방법이다.

반도체층은 1~3 μ m보다 큰 장파장에서는 투명하며 금속기관에 의한 높은 반사율이 얻어지며 1-3 μ m보다 짧은 단파장에서는 태양광을 많이 흡수한다.

이와같은 반도체 재료로서는 Si($E_g=1.1\text{eV}$), Ge (0.7eV), PbS(0.4 eV)가 있으나 가시영역에서 굴절율이 커서 (Ge; $n\sim 4$) 반사손실이 큰 단점이 있다. 반도체의 반사율을 저하시키는 방법으로는,

- 1) 반도체의 막두께를 적당히 조절하여 간섭에 의하여 반사율을 감소시키는 방법 (Si/metal, ³⁾Ge/Al⁴⁾, PbS/Al⁵⁾ 등)
- 2) 반도체층 위에 반사방지막을 Coating 하는 방법 (SiO₂/Ge/Al⁶⁾, SiO₂/Si/Au⁷⁾ 등)
- 3) 반도체 표면을 Porous 한 구조로 하여 굴절율을 저하시키거나 혹은 다층반사를 이용하는 방법 (black Si, black Ge 등)이 제안되어 있다.

3. 간섭을 이용한 흡수막

- 1) 금속의 투명유전체에 의한 반사 방지 주로 (Nb₂O₅/SiO₂/Al 등)
- 2) 흡수가 있는 비금속막에 의한 반사방지
- 3) 금속 간섭 filter 형의 다층반사방지막의 coating 이 생각된다.

Mo, Nb, W, Fe 등의 금속에서는 투명유전체층의 Coating으로 반사율을 zero로 할 수 있으나 귀금속이나 Ti, Ni, Co에서는 그렇게 할 수 없다. 그러나 유전체층에 흡수가 있는 경우는 Ti, Ni, Co 등의 금속에서도 반사율을 zero로 할 수 있다. <예로 적당한 흡수를 갖는 TiO_x($x < 2$)> 3)은 가시영역에 있어서 간섭에 의한 흡수를 나타내며 높은 반사율을 갖는 금속상에 적외선 영역에서는 투명한 간섭 filter 를 coating 하는 방법이다.

이것은 금속위에 $\frac{\lambda}{4}$ 두께 (금속 / 유전체 경계면에 있어서의 반사될 경우 위상 차이에 의해 실제로는 $\frac{\lambda}{4}$ 두께보다 얇다)의 유전체막 (MgF₂, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂ 등)에 반투명 금속막 (Al, Rh, Mo)

을 입힌 구조를 갖고 있다.

예를 들면 $Al_2O_3/Mo/Al_2O_3/Mo$ (AMAM), $Al_2O_3/Pt/Al_2O_3/Pt$, $SiO/Al/SiO/Al$, $SiO_2/Rh/SiO_2/Rh$ 등이 보고되고 있다.

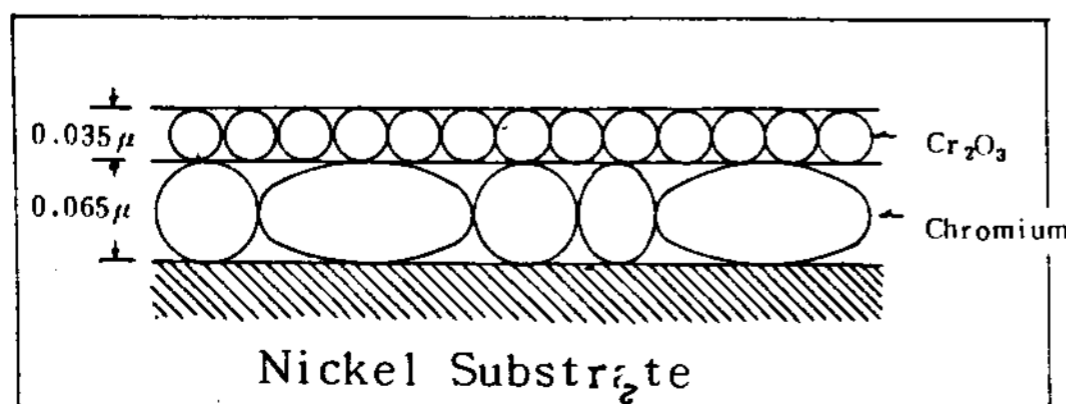
4. 표면구조를 이용한 흡수면

이것은 금속표면에 Cut-off 파장 ($1.5 \mu m$) 정도의 규칙적인凹凸을 만들어서 cut off 파장보다 단파장의 광은 cavity 효과에 의해 흡수시키고 장파장의 광에 대해서는 평평한 표면으로 보이도록 하여 적외선 반사율을 크게 한 흡수면이다. 예로써 금속표면의 groove 나 Pin role, 금속 Whisker (예로 W, Ni)가 있다.

5. 복합효과에 의한 것

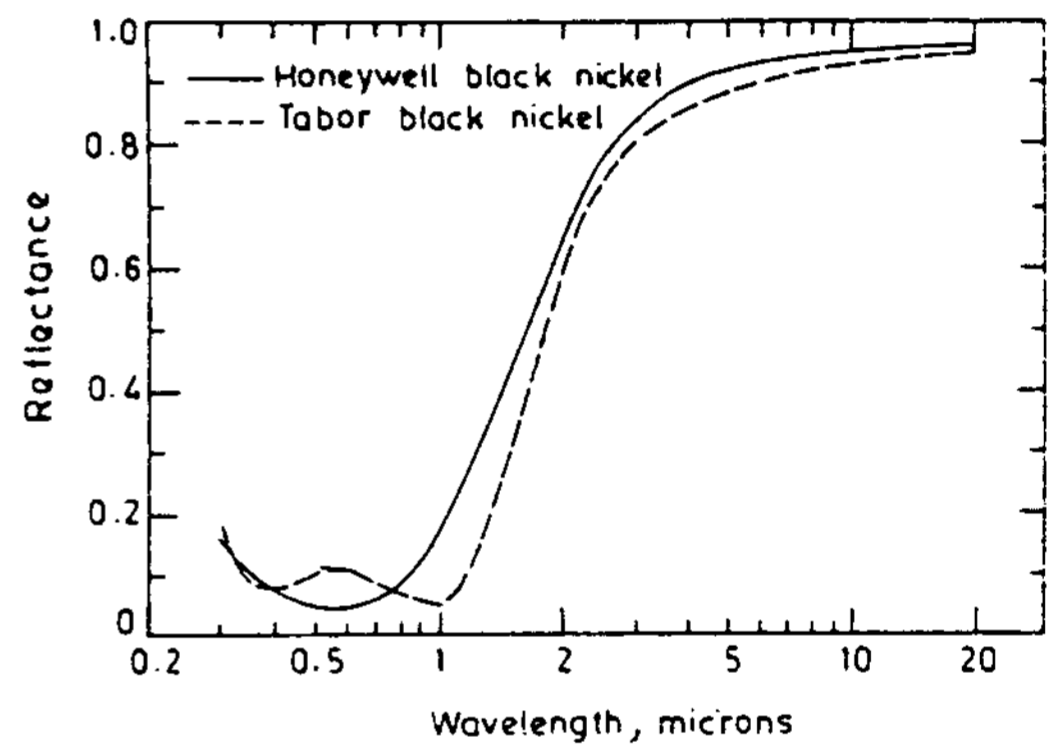
실제의 흡수면에 있어서는 여러가지 방법이 병용조합되는 경우가 많고 정확히 구별하기 어렵다. 예로 Black Chrome 선택 흡수면은 전기도금으로 만들어지며, 이의 선택 흡수성의 mechanism, 표면 퇴화현상 및 표면구조 해석에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 Cr Black의 표면구조 즉 정확한 Cr 입자크기나 형태 및 혼합물 상태 등을 알기 위하여 X-ray photoemission spectroscopy,⁹⁾ electron diffraction,¹⁰⁾ scanning electron microscopy,¹¹⁾ Auger electron spectroscopy⁹⁾ 등의 방법으로 많은 연구가 지금도 계속되고 있으며 Ignative, O'Neill¹²⁾ 의하면 흡수면은 <그림 4>에서 보는 바와같이 Cr_2O_3 입자층과 Cr 입자층으로 이루어져 있으며 맨 위에서 $350A^\circ$ 두께의 Cr_2O_3 그 아래는 타원형인 $650A^\circ$ 입자층으로 형성되어 있다는 모델을 제시하여 반사율을 계산하기도 하였다.

<그림 4> Black Chrome의 구조적 모델



더구나 Cr Black 처리용 도금액의 정확한 조성 과 조제법은 아직도 비밀로 되어 있으며 주성분 으로서는 CrO_3 가 사용되지만 Dupont Chemical Company 는 ECONO Chrome BK, Harshaw Chemical Company 는 Chromonyx 란 상품명으 로 시판되고 있다. 한편 <그림 5>에서 처럼 black Ni (Tabor Coating)의 흡수면은 이중 ($ZnS+NiS$)으로 NiS의 반도체 성질과 다층막 의 간섭성의 효과가 결합되어 있으나 Honeywell 에서 이것을 개량하였다.¹³⁾

<그림 5> Black Nickel의 반사율



그리고 금속과 유전체의 RF Sputtering에 의해 만들어지는 Cermet 막 (예로 Cr/Cr_2O_3 , Au/MgO 등)은 금속미립자의 plasma 공명흡수와 기관금속의 효과를 이용한 것이다.

6. 기 타

태양열을 집열할 수 있도록 금속표면을 dipping 처리한 흡수면이 있다. 이것은 스테인레스동, Cu 및 Al의 금속을 강한 산화액 또는 유화액에 적 시어 금속표면에 산화층 또는 유화층을 형성시키는 방법이다.

현재 Ebnol, Kenvert, Roblack 등의 상품명으 로 시판되고 있다. 또 선택흡수성이 거의없는 흑 색도장에 의한 흡수면이 있다. 흑색도장에 사용 되는 도장은 carbon black, Asbestos 등의 분 말을 실리콘과 같은 Binder에 혼합한 것으로

많은 상품이 시판되고 있으며 최근에는 500°C 이상의 온도에 사용할 수 있는 Black Paint가 McDonnell-Douglas 등에 의해서 개발되었으며 Nonselective Plasma spray Coating도 연구되고 있다. Selective paint는 저렴한 가격, 처리를 하기 쉽다는 잇점은 있으나 좋은 흡수성을 얻지 못하고 있다.

그외에도 흡수체의 온도가 높을 경우 투명한 glazing과 흡수면 사이를 진공으로 하며, 전도 및 대류에 의한 열손실을 줄일 수 있는 transmission filter를 고안할 수 있는 방법은,

- 1) 진공증착에 의해 저굴절율의 유전체인 MgF_2 를 반사방지막으로 coating,
- 2) 유리표면을 선택적으로 etching

3) 태양광 투과율을 증가시키고 동시에 흡수면의 작동 온도에 해당하는 적외선 반사율을 증가시킬 수 있는 특성을 갖는 선택투과막 (Drude Mirror type selective transparent filter) 등의 많은 방법이 연구되고 있다.¹⁴⁾

III. 내구성

선택흡수면의 표면 퇴화에 영향을 미치는 인자로서는 온도, 조사되는 광, 외부환경이 고려된다. 이들의 인자는 서로 복잡하게 관련되어 있다.

태양열 발전과 같이 높은 온도에서 사용되는 선택흡수면의 내구성은 특히 중요하다.

Stainless 동 SUS 304 위에 RF Sputtering 법으로 제작한 Zr-C/Zr Coating을 진공상태에서 600°C까지 가열한 후 표면광흡수특성(α 및 ϵ)은 가열전과 거의 변하지 않았으나, 700°C 이상에서는 가시영역의 반사율이 증대하며 선택흡수면의 표면퇴화가 나타난다. ($\Delta\alpha$ 가 크다)

그러나 석영기판 위에 부착한 막은 800°C에서 장시간의 가열에도 표면퇴화는 일어나지 않는다. 즉 Stainless 동을 기판으로 한 선택흡수면은 700°C에서의 퇴화는 기판과 흡수막과의 상호작용

에 기인한다고 생각된다.

그리고 SiN/Si/Ag/Stainless steel 다층박막 선택흡수면은 약 300°C의 가열에서는 Ag의 응집에 의해 퇴화되나 Ag와 Si 및 Stainless steel 기판 사이에 Cr oxide층을 넣어 Ag의 응집을 방지하므로써 약 500°C까지의 가열에 견디는 것이 보고되고 있으며 Smith¹⁵⁾ 등에 의해서도 Cr 도금액에 Mo를 첨가시켜 전기도금액으로 black Cr-Mo 선택흡수면을 제작하면 약 425°C의 가열에도 견딜 수 있다고 보고 하였다.

$$\left(\frac{Mo}{Cr} = 0.06, \alpha = 0.95 \right)$$

IV. 측정기술 (α 및 ϵ)

집열계통의 효율은 집열관의 성능에 의존하므로 집열관을 개발했을 때 태양광흡수율 및 작동 온도에서 열손실을 나타내는 열복사율을 결정해야만 집열관 및 집열계통의 효율을 알 수 있다.

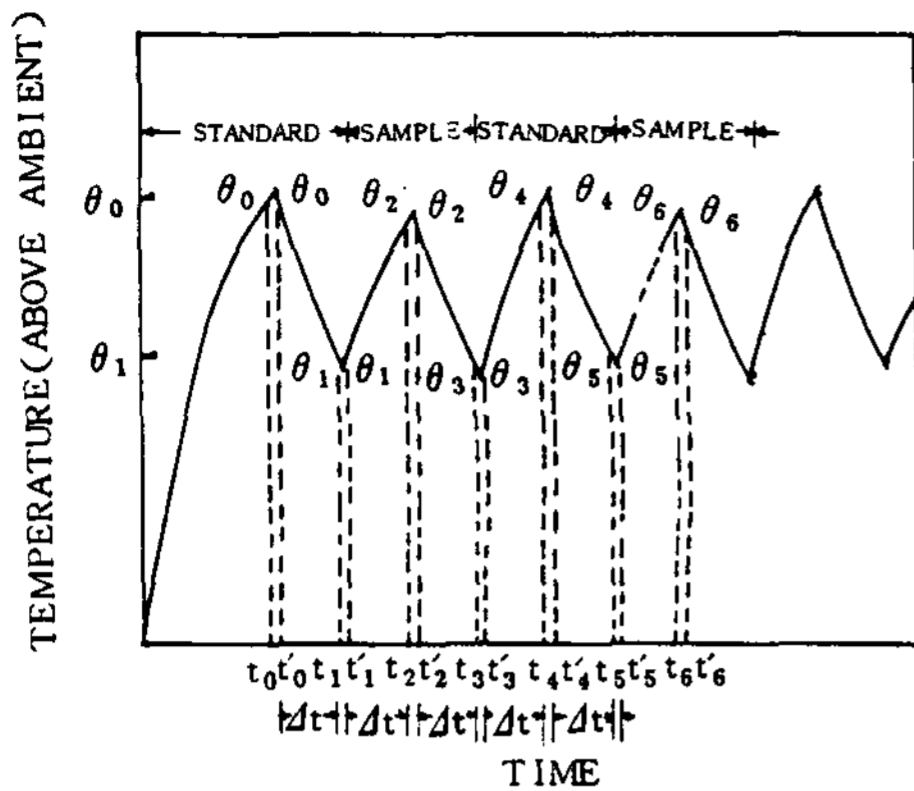
태양광 흡수율은 Solar radiation에 대한 반사율측정 heat cavity 및 radiometer에 의한 측정방법을 이용하여 측정할 수 있으나 장치가 복잡하여 판정하는데 불편하다. 열복사율은 어떤 온도에서 반사율 측정 및 Calorimetri 측정 방법등으로 결정할 수가 있다.

이러한 장치와 기술의 불일치로 절대적인 광흡수율 및 열복사율은 정확히 잘 정의되지 않는다. 그러나 재현성이 높고 간편하게 제작할 수 있는 Temperature time cycle 측정 방법¹⁶⁾〈그림 6〉 및 물질의 특성연구에 광범위하게 이용되는 photoacoustic effect를 이용하여 측정하기도 한다. 아래〈표 2〉는 일반적으로 많이 쓰이는 광흡수율 및 열복사율 측정 기술을 비교한 것이다.

V. 응용

선택흡수면은 1950년대에 이스라엘의 Tabor에 의해서 기초이론이 발표된 후 현재까지 여러 연구자들이 새로운 선택흡수면을 개발하고 있다.

<그림 6> Temperature-time Cycles 방법



<표 2> 광흡수율 (α) 및 열복사율 (ϵ) 측정 기술 비교

기	종	파장범위 (μm)	각 (도)	특	정
Integrating Sphere		0.3 - 2.5	Nearly normal	2π steradian detector	
Heated cavity		2 - 20	7 - 75	2π off-axis illumination	
Specular		2.5 - 50	10	Relative method used Al mirror reference	
Solar Calorimeter		All	All	Direct measurement of emittance and α/ϵ ratio	
Paraboloid		2 - 75	17	Steradian illumination chopped Uniform Source	
Calorimetric Steady State		All	All	Absolute direct measurement of hemispherical emittance	

개발된 선택흡수면은 태양전지, coherent radiation receivers, space vehicles의 cooling system, nuclear-particle detector 설비형 태양열시스템 및 자연형 태양열시스템에 광범위하게 이용되고 있다.

특히 자연형 태양열시스템에서의 최근 연구결과에 의하면 0.035inch 구리판에 Black Cr 처리한 선택흡수면을 에폭시 시멘트로 트롬벽에, 본드 마스타접착체로 물벽에 접착시킨 시스템의 열적성능은 물벽은 night insulation(R-12) 시킨 시스템과 비슷하고 트롬벽은 night insulation 한 것보다 오히려 더 우수하다고 보고되고 있다.¹⁷⁾

VI. 집열기 효율 계산

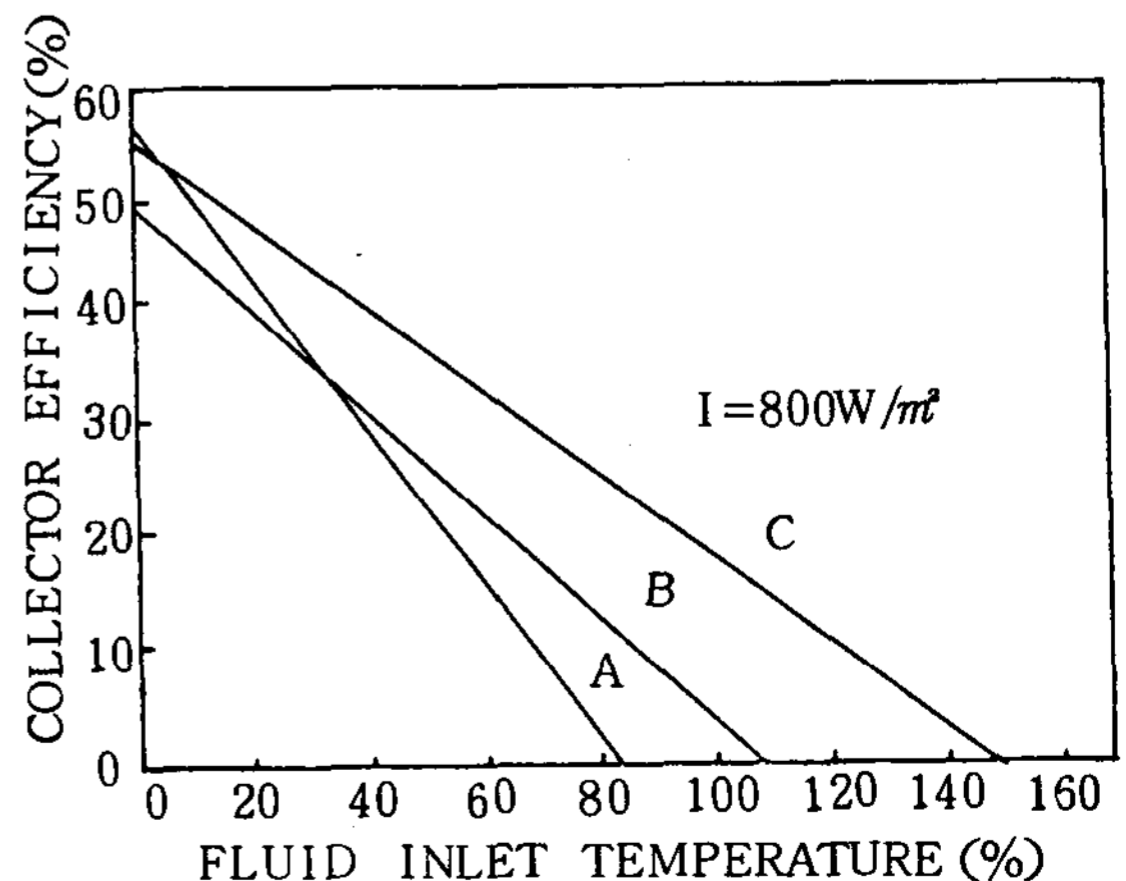
선택흡수면의 우수성을 알아보기 위하여 다음과 같은 경우의 평판형 집열기 효율을 계산 비교해 보았다.

- A) $\alpha = 0.96, \epsilon = 0.98$ 인 흑색도료 (비선택 흡수면)을 구리판 위에 칠하고 한장의 덮개 ($L = 3mm$)유리를 사용한 경우.
- B) $\alpha = 0.96, \epsilon = 0.98$ 인 흑색도료 (비선택 흡수면)을 구리판 위에 칠하고 두장의 덮개 ($L_1 = 3mm, L_2 = 2mm$)유리를 사용한 경우
- C) 선택흡수면 시편 ($L = 0.89, \epsilon = 0.21$)를 사용해서 흡수면을 만들고 한장의 덮개 유리를 사용한 경우.

이때 집열기의 집열판 크기는 $2 \times 1m$ 이고 물 순환 pipe는 7개를 등간격으로 집열판 뒷면에 Spot Welding한 형식을 취하기도 한다. 집열판의 두께(M) $0.1mm$, 집열판(구리판)의 열전도율 $390W/m^{\circ}C$, 집열기 경사각 45° , 태양광선 입사각 45° 로 가정하여 A.Whillier¹⁸⁾가 제시한 예의 조건에 따라 위 3가지 경우의 효율을 계산하였다.

<그림 7>는 이 효율을 유입수온의 함수로 그린 것이다.

<그림 7> 유입수온의 함수로 나타낸 집열기 효율



그림에서 $I = 800W/m^2$ 일 때 유입수온 $50^\circ C$ 로 잡으면 효율은 A)의 경우 23%, B)의 경우 27%, C)의 경우 37%가 된다.

A)와 C)를 비교하면 선택흡수면을 사용함으로써 효율을 1.6배로 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

B)와 C)를 비교하면 효율을 1.4배로 높일 수 있을뿐만 아니라 덮개유리 한장 및 기타 재료를 절약할 수 있음을 알 수 있다.

유입수온을 $20^\circ C$ 로 잡으면 효율은 A)의 경우는 43.7% B)의 경우는 40.4% C)의 경우는 48%가 된다.

유입수온을 $5^\circ C$ 로 잡으면 A)와 C)의 효율은 같아진다.

이것은 I가 일정하고 유입수온이 낮아지면 선택흡수면과 비선택흡수면의 효율의 차가 감소됨을 보여주고 있다.

Ⅶ. 결 론

본 해설에서는 주로 선택흡수성, 및 측정기술에 대하여 논하고 선택흡수면을 사용하면 비선택흡수면을 사용하는 것보다 집열기 효율 및 경

제성을 높일 수 있음을 확인하였다.

제작된 선택흡수면은 사용하는 시스템의 작동조건(작동온도, 집광도)에 따라 선택하는 것이 중요하다. 그러나 이상적인 선택흡수면은 없으므로 여러가지 요인을 고려하여 이상적인 선택흡수면에 approach할 수 있는 집열계통면의 개발이 필요하다.

이런 선택흡수면의 개발은 물성학적(solid state physics)인 측면에서 대단히 흥미가 있으며 앞으로 각 사용환경에 따르는 선택흡수면, 내구성, 코스트의 점에서 연구가 진행되어야만 한다.

흡수율 측정은 재현성이 높고 간편하게 제작할 수 있는 잇점이 있어서, temperature-time cycle 방법이 많이 이용되리라 생각된다.

그리고 고온 내구성이 강한 chrome black 선택흡수면은 경제성만 향상되면 온수급탕시스템, Trombe wall 및 Water wall 시스템에도 가장 많이 사용될 것이다.

끝으로 조만간에 보다 우수한 선택흡수면 및 측정기술을 개발하여 국가적인 차원에서 에너지를 효과적으로 절감하는데 도움이 되었으면 한다.

REFERENCES

1. B.O. Seraphin, in Physics and Contemporary Needs Vol. 1, ed. by Riazuddin (Plenum press, New York, London 1977).
2. H.S. Gurev, G.E. Carver, B.O. Seraphin, Solar Energy (Electrochemical Society, Princeton 1976).
3. D.E. Askley, Appl. optics. 16, 2806 (1977).
4. D.M. Mattox and G.J. Kominak, J. Vac. Sci. & Technol. 12, 182 (1975).
5. D.M. Mattox and R.R. Sowell, J. Vac. Sci. & Technol. 11, 793 (1974).
6. G. Hass, H.H. Schroeder and A.F. Turner : J. Opt. Soc. Am. 46, 31 (1956).
7. A.B. Meinel and M.P. Meinel, Phys. Today 12, 44 (1972).
8. R.N. Schmidt and J.E. Janssen, Symposium on thermal Radiation of Solid. NASA (1964).

9. G. Zajac and A. Ignatiev, *Solar Energy Materials* 2, 239 (1979).
10. J. Spitz, Tran Van Danh, and A. Aubert, *Solar Energy Materials* 1, 189 (1979).
11. C.M. Lampert and J. Washburn, *Solar Energy Materials* 1, 81 (1979).
12. A. Ignatiev, P. O'Neill and G. Zajac, *Solar Energy Materials I*, 69 (1979).
13. C.M. Lampert, "The use of coatings for enhanced solar thermal energy collection" Lawrence Berkeley Laboratory, Report No. LBL-8072, April (1979).
14. O.P. Agnihotvi, B.K. Gupta, *Solar Selective Surfaces* (John Willey & Sons, Inc 1981).
15. Smith, G.B. and Ignatiev, *Solar Energy Materials* 4, (1981).
16. H. Tobor and I.T. Steinberger, *J. Sci, Inst.*, 33, 356 (1956).
17. J.C. Hyde, Performance of night insulation and selective absorber coatings in LASL test cells. Los Alamos Scientific Laboratory Publication (1980).
18. A. Whillier, in *Applications of Solar Energy for Heating and Cooling of Building*, edited by R.C. Jordan and B.Y. H Liu (American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Inc. New York 1977).