

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol.17. No.2, 1997

Sodium Acetate Trihydrate를 이용한 구형의 PCM 입자의 제조

김종국, 정경택*, 설용건*, 김동형**, 이태규**

건양대학교 화학공학과
* 연세대학교 화학공학과
**한국 에너지기술연구소

Preparation of spherical shape of PCM by using sodium acetate trihydrate

Jong Kuk Kim, Kyeong Taek Jung*, Yong Gun Shul*, Dong Hyung Kim**, Tae Kyu Lee**

Dept. of Chemical Engineering, Konyang University
* *Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University*
** *Korea Institute of Energy Research, Taejeon*

요약

잠열 저장물질로서 비조화 축열재인 sodium acetate trihydrate를 사용하여 구형의 PCM 입자를 제조하였다. 비조화 축열재의 단점인 상분리 현상 및 과냉각 현상을 방지하기 위하여 점증제로서 gelatin, 조핵제로서 sodium pyrophosphate decahydrate를 사용하였다. 혼합조성의 용융 PCM을 이용하여 연속적으로 지름이 3 - 3.5 mm 인 구형 PCM 입자가 제조되었다. 용융 PCM 방출속도가 1.3 - 1.8 ml/min 인 범위 내에서는 PCM 입자크기가 방출속도에 영향을 받지 않았다. 제조된 PCM 입자의 물성을 측정하기 위하여 DSC, SEM과 XRD를 이용하였다.

Abstract

Spherical shape of phase change material (PCM) has been prepared by using sodium acetate trihydrate as a latent heat storage medium. Gelatin was used as an effective thickener to prevent undesirable phase separation. Sodium pyrophosphate decahydrate was used as nucleator to decrease the degree of supercooling in the thickened phase change material. Spherical PCM particles of 3 - 3.5 mm in diameter continuously manufactured with molten PCM with those conditions. The particle size of PCM was not affected by the effluent velocity of molten PCM in range of 1.3 - 1.8 ml/min. DSC, SEM and XRD were also used to characterize the properties of PCM particles

1. 서론

최근 심각한 에너지수요 증가문제뿐만 아니라 에너지 공급에 대한 소비의 시간·장소적 불일치 해소를 위한 에너지 저장에 관한 연구 또한 중요한 문제로 대두되고 있다. 에너지 저장 문제를 해결하기 위한 방법중 물질의 상이 변할 때 등온에서 흡수 또는 방출하는 열, 즉 잠열을 이용한 축열방법은 축열밀도가 크기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다⁽¹⁻⁹⁾. PCM (phase change material)중 무기염 수화물은 높은 열저장 밀도와 낮은 증기압에 의한 연소 위험성이 없는 장점을 갖고 있어 현재 7 - 120 °C에 걸친 용융점을 갖는 무기염 수화물 형태의 PCM이 상업적으로 많이 개발되어 있다⁽⁶⁾. 하지만 아직까지 바람직하지 못한 상분리 및 심각한 과냉각의 문제점을 갖고 있다⁽¹⁰⁾. 무기염 수화물 형태의 축열재는 그 용융점에서의 거동에 따라 조화 (congruent), 반조화 (semicongruent), 비조화 (incongruent)로 나눌 수 있다⁽¹¹⁾. 반조화, 비조화 용융점을 갖는 축열재는 상분리 현상을

피할 수 없기 때문에 조화 용융점을 갖는 축열재를 선택하는 것이 좋은 방법이나 원하는 온도 범위와 경제적인 면을 고려할 때 조화 용융점을 갖는 축열재의 선택이 어려운 경우 반조화, 비조화 용융점을 갖는 축열재에 적당한 증점제(thickener)를 첨가 하여 용융시 생성된 무수염을 균일하게 분산시킴으로서 물과 무수염이 재수화될수 있도록 접촉기회를 향상시키는 방법으로 안정화 시키고 있다. 현재 증점제로서 유기물 즉, 녹말과 여러가지 셀룰로오스 유도체 그리고 무기물로 실리카겔, sepiolite, diatomaceous earth 등을 사용하고 있으며 최근에는 가교 결합된 고분자 하이드로겔을 이용한 실험도 보고되어 있다^(4,12). 그리고 상전이시에 발생하는 과냉각 현상은 결정형성시 결정핵 역할을 하는 조핵제(nucleator)의 사용을 통하여 과냉각 온도의 폭을 줄일 수 있다. 따라서 무기염수화물을 이용한 PCM을 보다 효율적으로 상용화하기 위해 적당한 증점제 및 조핵제의 종류 및 그 최적 조성 등에 대한 많은 실험과 정확한 이론적인 연구가 선행되어야 한다⁽¹³⁾. 그리고

PCM 물질의 형태도 영향을 미친다고 알려져 있다. 일반적으로 구형의 PCM 입자들은 bulk 한 PCM 보다 상전이에 필요한 특성인 빠른 열전달 속도와 가역성(reversibility)을 응용하기가 효과적인 것으로 알려져 있다⁽¹⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 상온 축열 물질로서 원하는 온도범위 및 비용면에서 가장 적절한 비조화형 축열제인 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고 증점제로 gelatin, 조핵제로 결정구조가 비슷한 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 각 조성에 따른 구형의 PCM을 제조하여 물성을 DSC, SEM과 XRD를 이용하여 특성화하였다.

2. 실험

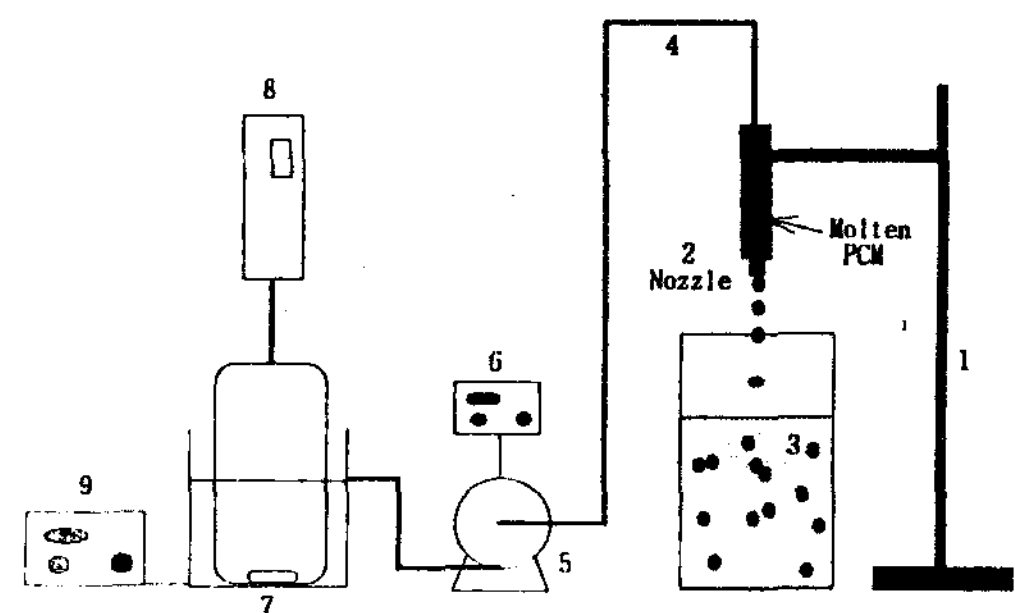
2-1 구형 PCM 입자 제조

무기염 수화물인 sodium acetate trihydrate ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 구형의 PCM 입자를 아래와 같이 제조하였다. Sodium acetate trihydrate 를 용융시키기 위해 PE 재질의 플라스틱 용기에 넣고 70°C의 오븐에서 24시간 방치시킨다. 온도조절이 가능한 magnetic stirrer에 제조한 용융 sodium acetate trihydrate를 첨가한 후 75°C로 유지시킨 후 이 온도에서 sodium acetate trihydrate의 1.5wt% 되는 증류수를 첨가한다. 교반을 계속하면서 점증제인 gelatin (Sigma, Type B, Bloom #225)과 조핵제인 sodium pyrophosphate decahydrate를 wt% 별로 변화시키면서 첨가한다. 균일한 콜로이드 용액이 될때까지 48시간 교반, 혼합한다. 제조된 혼합 용융 PCM을 metering pump 를 이용하여 70 - 75°C로 가열된 펌프라인과 노즐을 통하여 액체질소가 담겨진 용기에 dropping 한 후 제조된 PCM 입자를 회수한다.

2-2 실험 장치

Fig. 1에 연속적으로 PCM 구형입자를 제조할 수 있는 장치를 나타내었다. 점증제와 조핵제의 조성에 따른 여러 가지의 PCM을 용융시키기 위하여 교반과 가열이 가능한 hot plate를 이용하여 용융시켜 혼합한다. 용융된 PCM은 정량펌프를 통해 이동시켜 테프론 재질의 노즐을 통해 방출하여 구형의 PCM 입자로 제조된 후 액체 질소에 떨어뜨려 겔화시켰다. 타이곤 튜브를 통한 용융 PCM의 동결을 방지하기 위하여 용융 PCM이 이동하는 모든 튜브에는 열전대를 설치하여 가열하였으며 정량 펌프에는 유속을 정밀하게 조절 하기 위하여 stroke rate controller를 설치 하였다. 특히 노즐에서의 용융 PCM의 동결을 방지하기 위하여 노즐을 유리관으로 싸고 열전대를 설치 하였다.

시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, Polymer Laboratory)로 열량변화를 측정하였으며 광학현미경 (Optical micros-



1 : stand, 2 : nozzle, 3 : liquid nitrogen, 4 : heating belt, 5 : metering pump
6 : stroke rate controller, 7 : hot plate, 8 : Brookfield viscometer,
9 : temperature controller

Fig.1. Schematic diagram of the continuous production of PCM core.

copy, Nikon, SMZ-2T)과 주사전자현미경 (Scanning electron microscopy, Jeol)으로 얻어진 구형입자의 형태학적 특징을 관찰하였다. 얻어진 PCM물질의 결정화도는 X-선 회절분석기 (D/MAX, Rigaku, Japan, Cuka radiation) 를 통해 특성화하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 연속적인 PCM 입자 제조

PCM 입자 연속 제조 장치를 이용하여 용융 PCM의 방출속도를 1.3ml/min에서 1.8 ml/min으로 변화시키면서 PCM 입자를 제조하였다. 용융 PCM의 방출속도에 따른 입자의 크기를 측정하였는데 용융 PCM의 방출속도에 관계없이 지름이 3-3.5mm 정도로 거의 일정한 입자를 제조할 수 있었다. Fig. 2에는 1.3ml/min의 방출속도에서 제조된 PCM 광학 현미경 사진을 나타내었다. 그림에서 보듯이 구형의 입자들이 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

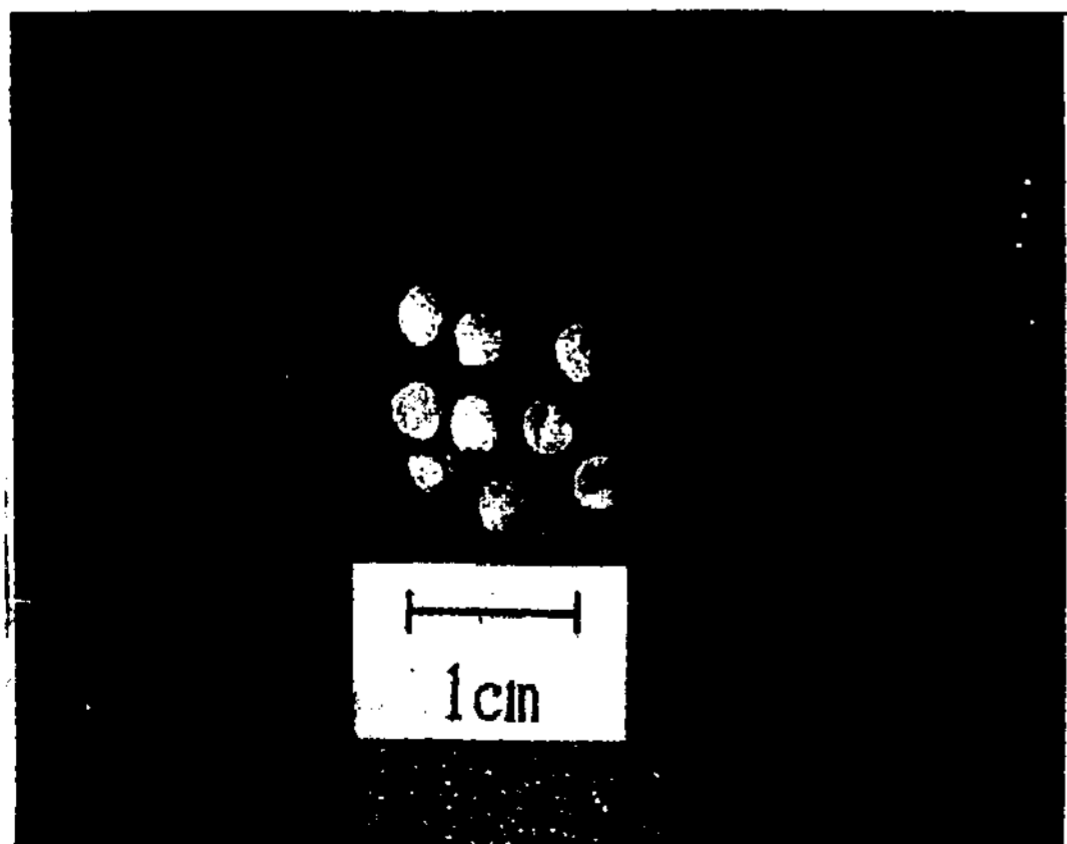
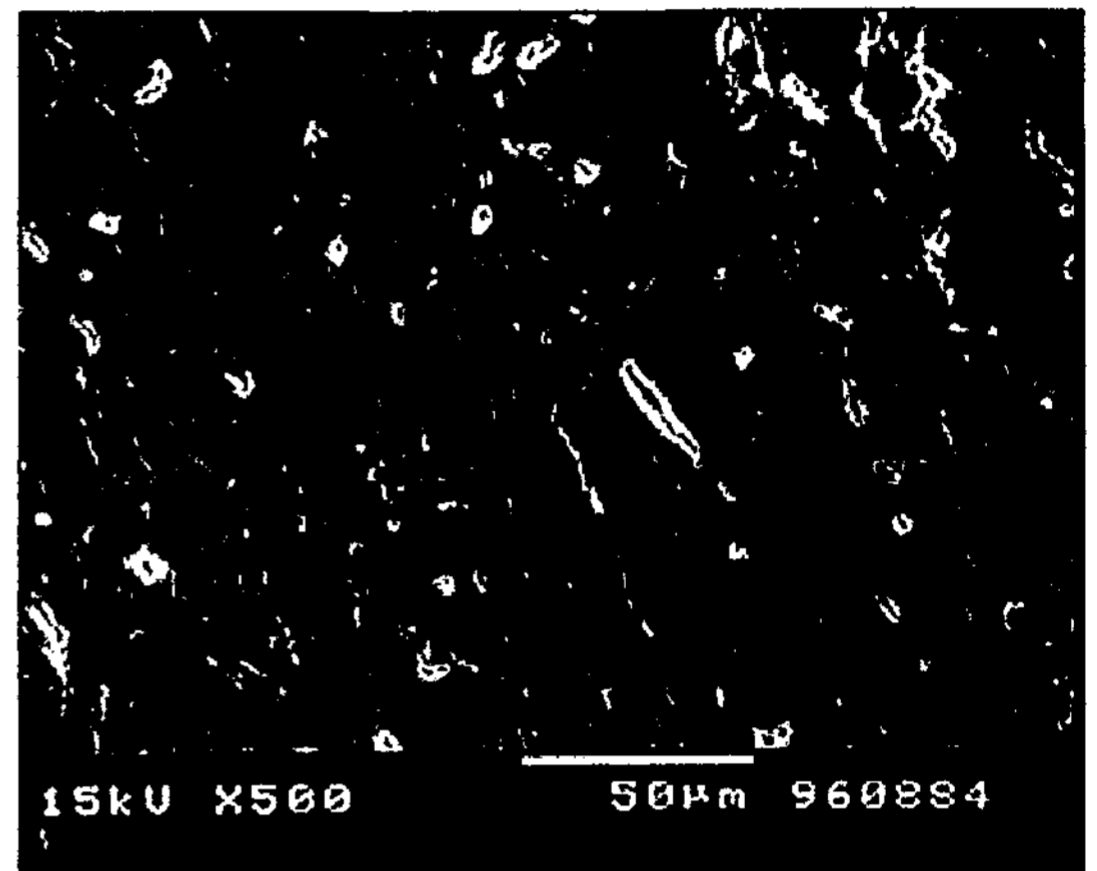


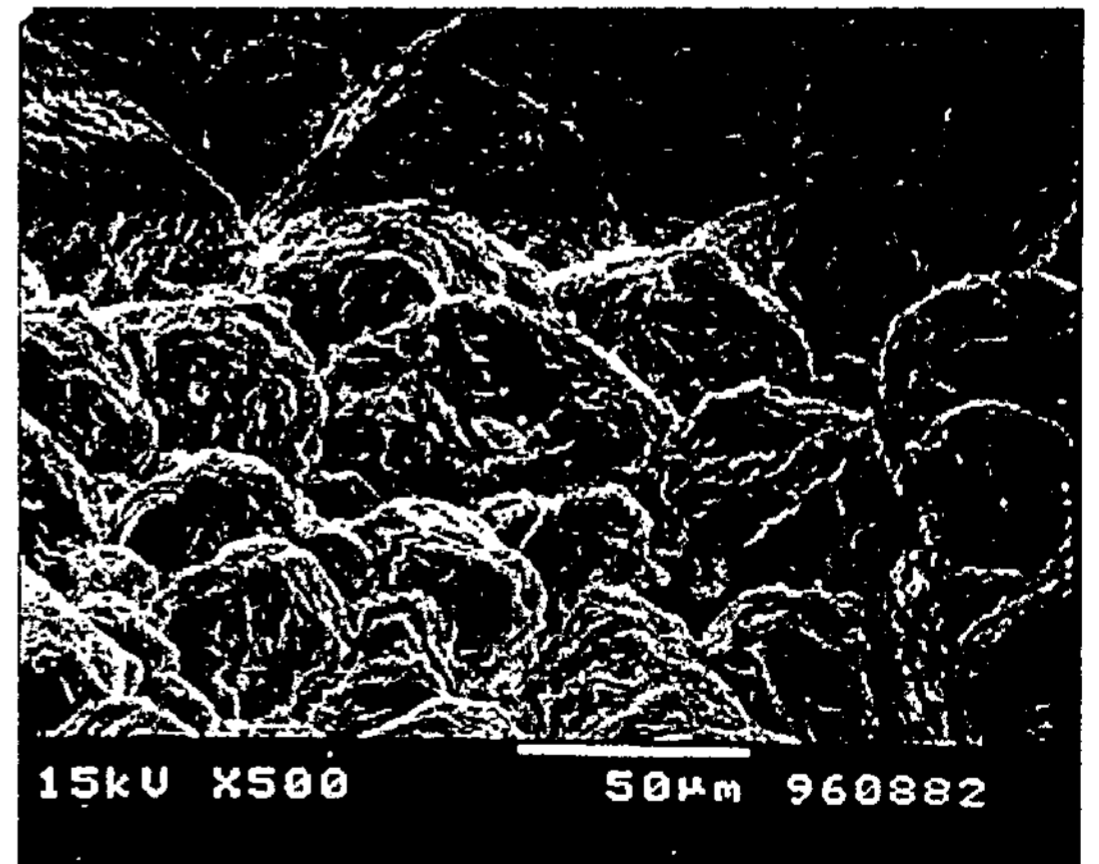
Fig. 2. Microphotograph of PCM cores.

3-2 제조 PCM 입자의 morphology

점증제와 조핵제의 조성에 따른 구형 PCM 입자의 표면 및 단면의 morphology를 관측하기 위하여 SEM을 측정하였다. Fig. 3은 점증제 2wt% 만을 넣어 형성시킨 PCM의 표면과



(a)

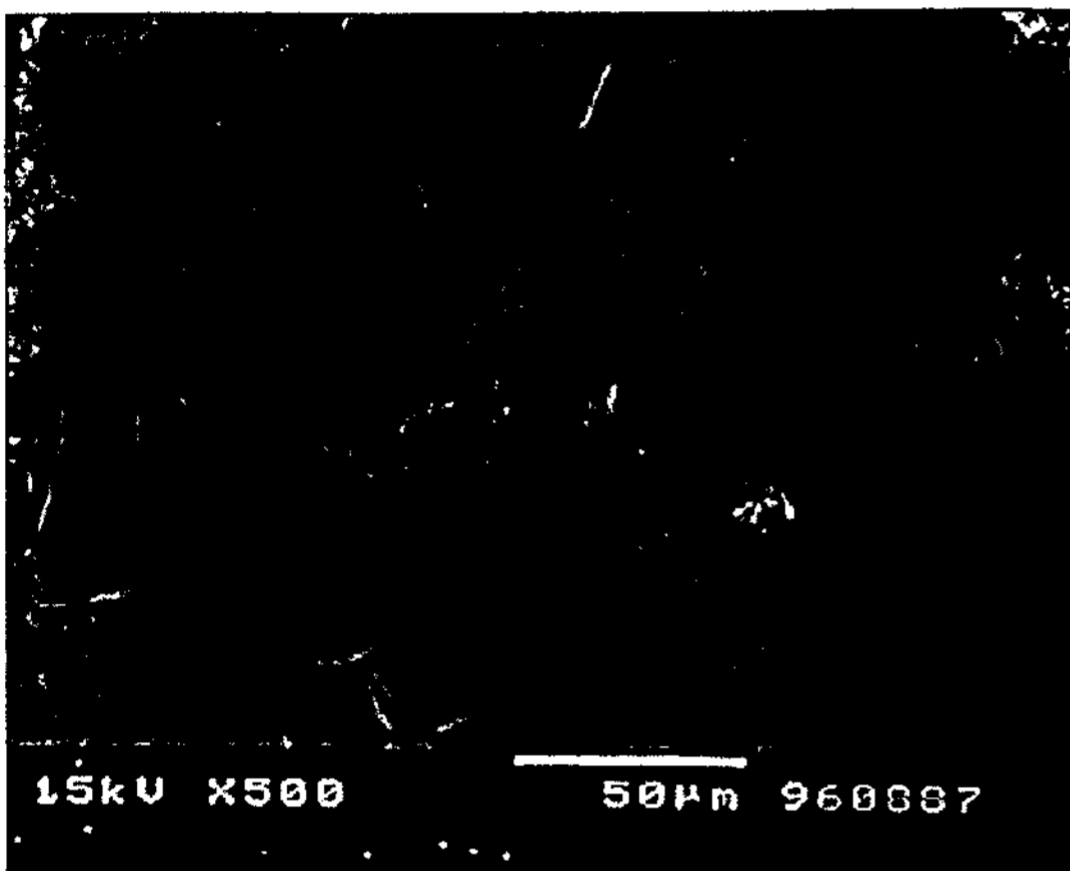


(b)

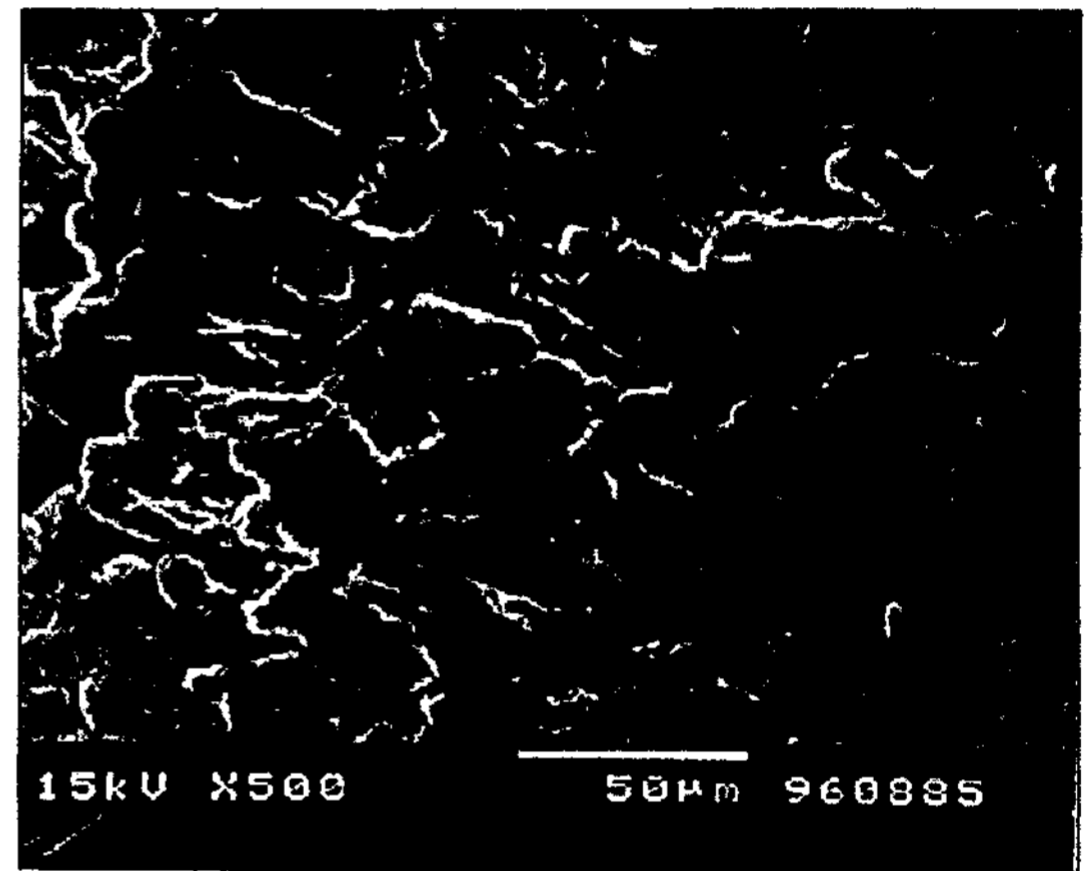
Fig. 3. SEM images of the surface (a) and inner side (b) of PCM particle. (thickner 2wt%, nucleator : 0wt%)

단면의 SEM 결과이다. 그림에서 보듯이 구형입자의 표면과 단면의 형태가 서로 상이함을 알 수 있다. 표면에 비하여 단면은 30-70 μ m 크기의 domain이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 액체질소를 이용하여 노즐에서 나오는 구형의 PCM 입자의 동결시킬 때 입자 표면과 내부

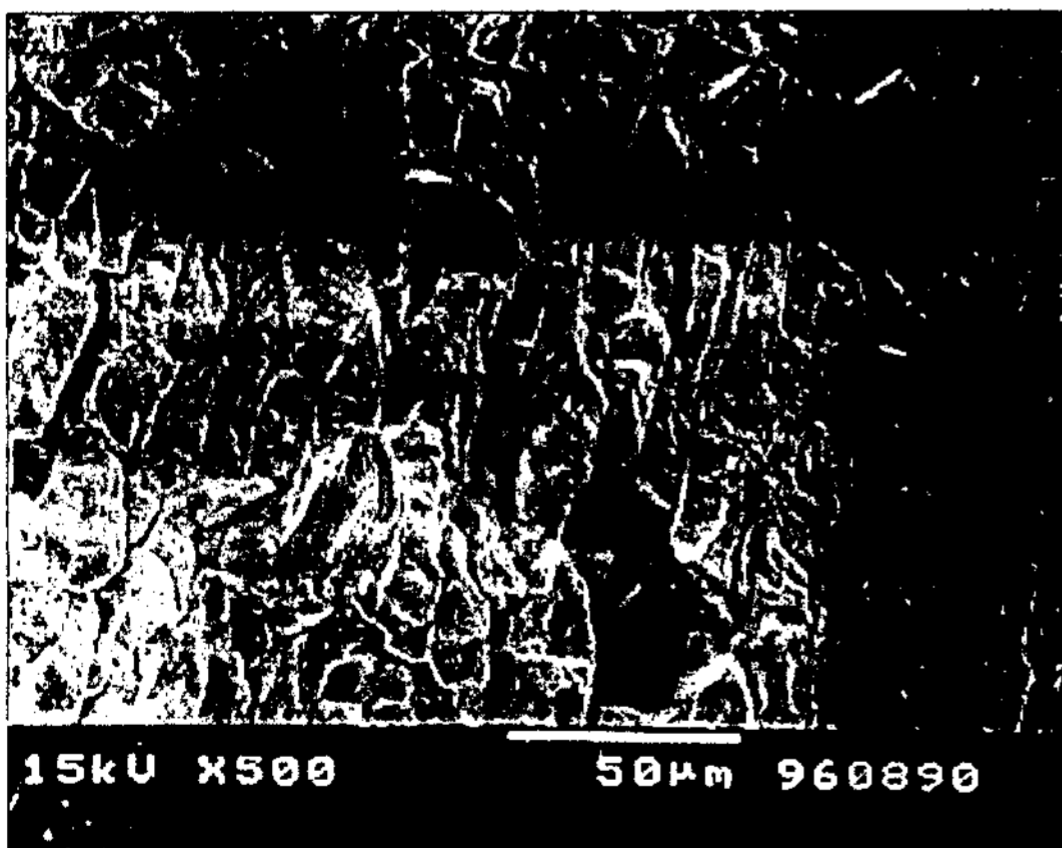
냉각 정도의 차이에 의한 것으로 사료된다. 조핵제를 사용하지 않은 결과 (Fig. 3)와 비교하기 위하여 조핵제를 2wt% 첨가한 경우의 SEM 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 5의 단면을 비교해 보면 Fig. 3에서 나타난 30-70 μ m 크기의 domain이 조핵제를 사용함



(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 4. SEM images of the surface (a) and inner side b) of PCM particle. (thickner 1wt%. nucleator : 2wt%)

Fig. 5. SEM images of the surface (a) and inner side b) of PCM particle. (thickner 2wt%. nucleator: 2wt%)

으로 해서 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 하지만 한방향으로 결정이 성장하였음을 알 수 있는데 이는 조핵제의 첨가로 인하여 PCM의 결정성 및 그 방향성이 증가됨을 알 수 있다. Fig. 3과 Fig. 5의 표면에서도 같은 경향이 관찰되었다. 이러한 조핵제의 첨가에 따른 결정성과 그 방향성의 차이를 확인하기 위하여 XRD를 측정하였다. Fig. 6에는 조핵제가 첨가되지 않은 경우와 조핵제가 2wt% 첨가 되었을 경우의 XRD 결과를 나타내었다. 조핵제가 첨가되지 않은 경우 2θ 의 값이 11.5에서 intensity가 90정도인데 조핵제가 첨가된 경우는 intensity가 100을 넘는 것으로 보아 조핵제의 첨가로 인하여 결정성이 증가 되었음을 알 수가 있다.

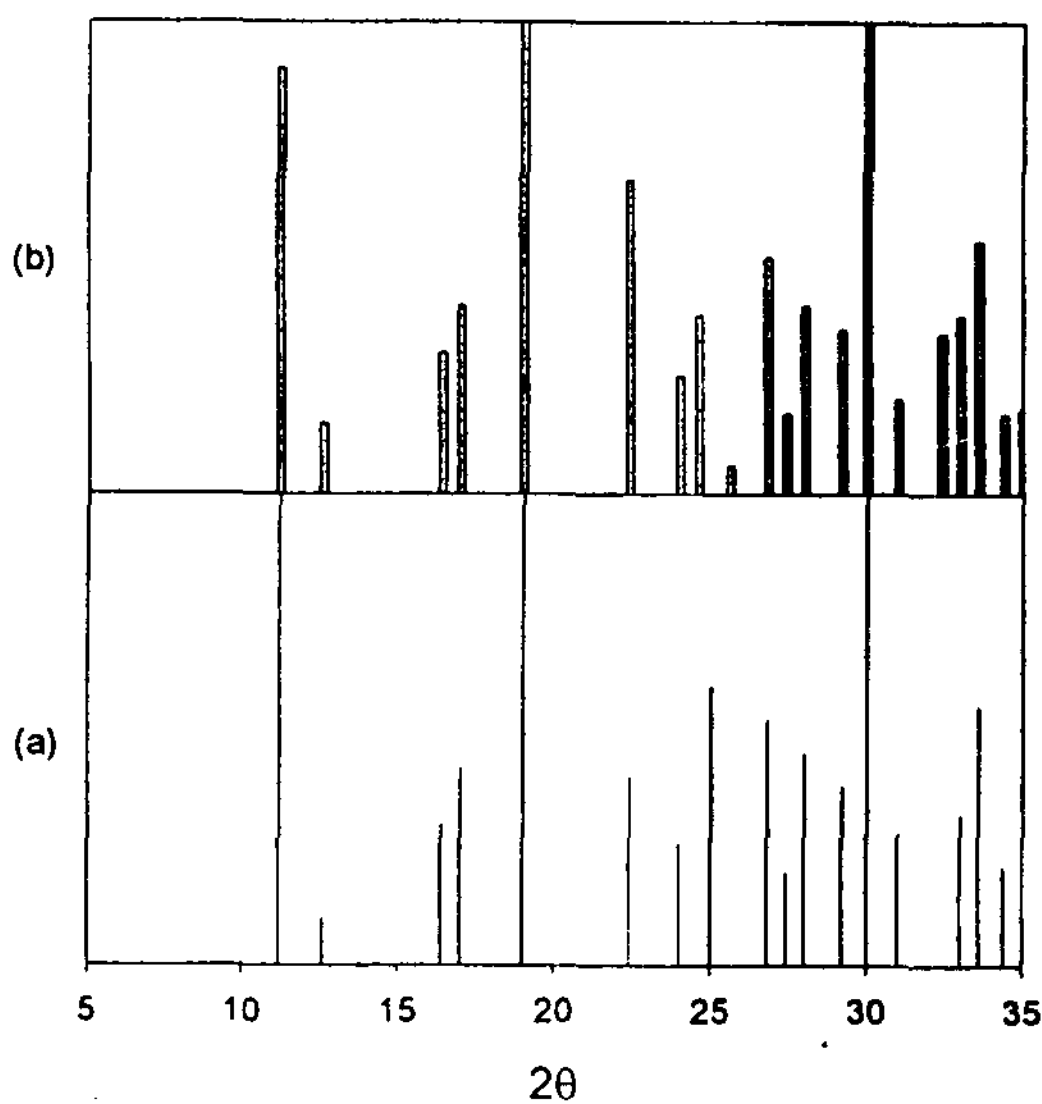


Fig. 6. Changes of XRD pattern of PCM with 0wt% nucleator (a) and 2wt% nucleator (b).

증점제의 역할을 알아보기 위하여 gelatin의 함량을 1wt%로 한 경우 (Fig. 4) 비교하기 위하여 Fig. 5에 이를 2wt%로 한 결과를

나타내었다. Gelatin의 함량이 1wt%인 경우인 Fig. 4에서는 단면내에 약 $35\mu\text{m}$ 크기의 macropore가 존재하였는데 gelatin의 함량이 2wt%로 증가함에 따라 macropore가 작아짐을 관측할 수 있었다. 표면 SEM 측정 결과도 비슷한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 증점제의 함량이 증가함에 따라 용융 PCM의 점도가 증가하고 그에 따라 PCM용융시 조핵제의 침전 현상은 방지할 수는 있을 뿐만 아니라 공극을 폐쇄시켜 열전달효율을 증가시킬 것으로 사료된다.

3-3 DSC를 이용한 잠열 측정

얻어진 구형 PCM 입자들에 축열물질로의 응용가능성을 살펴보기 위하여 DSC를 이용하여 조성별로 제조한 PCM 입자의 용융시 흡열량 즉 잠열을 측정하였다.

Fig. 7은 PCM 조성이 증점제 2wt%, 조핵제 0wt%인 경우이고 Fig. 8는 PCM 조성이 증점제 1wt%, 조핵제 2wt%인 경우로서

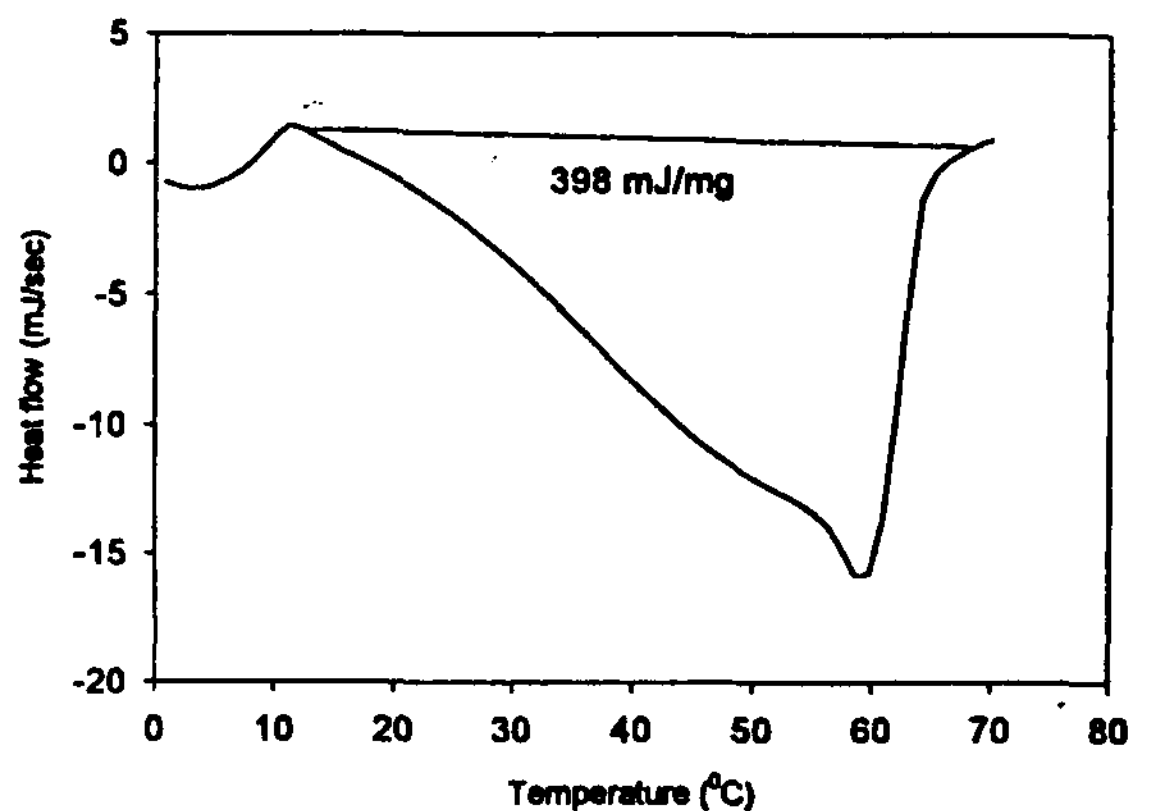


Fig. 7. DSC thermogram of PCM particle (thickener : 2wt%, nucleator : 0wt%)

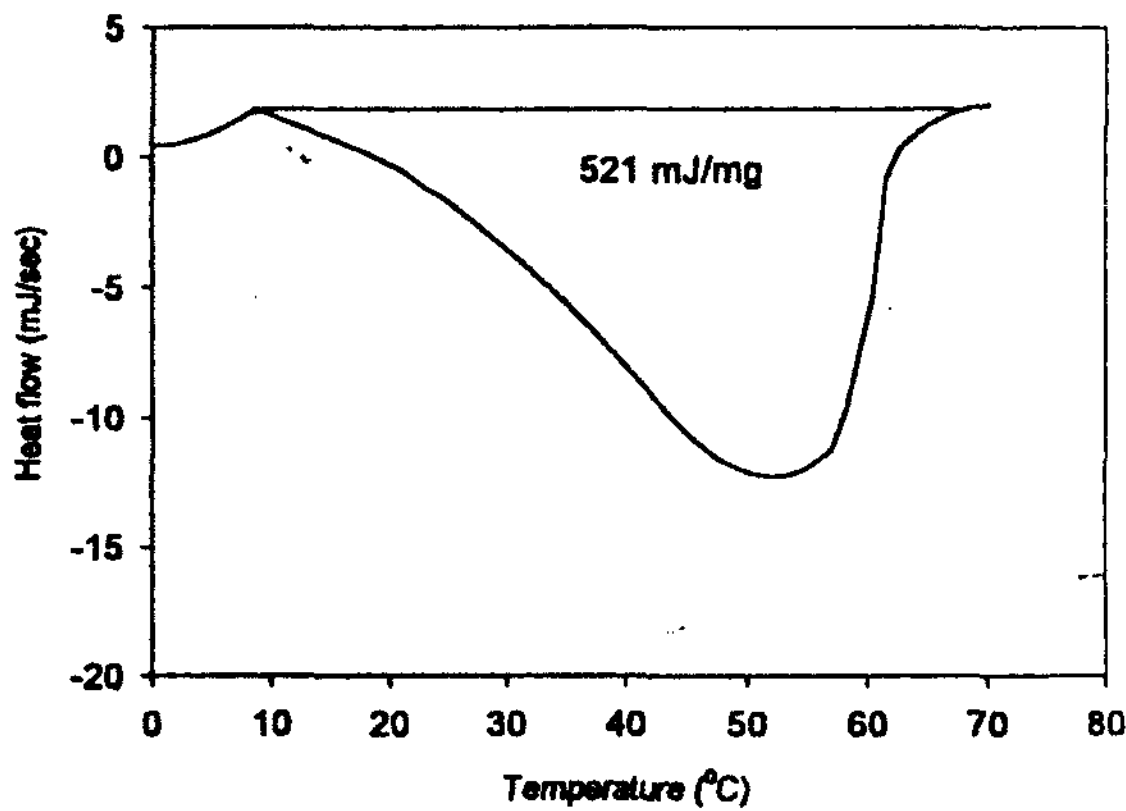


Fig. 8. DSC thermogram of PCM particle (thickener : 1wt%, nucleator : 2wt%)

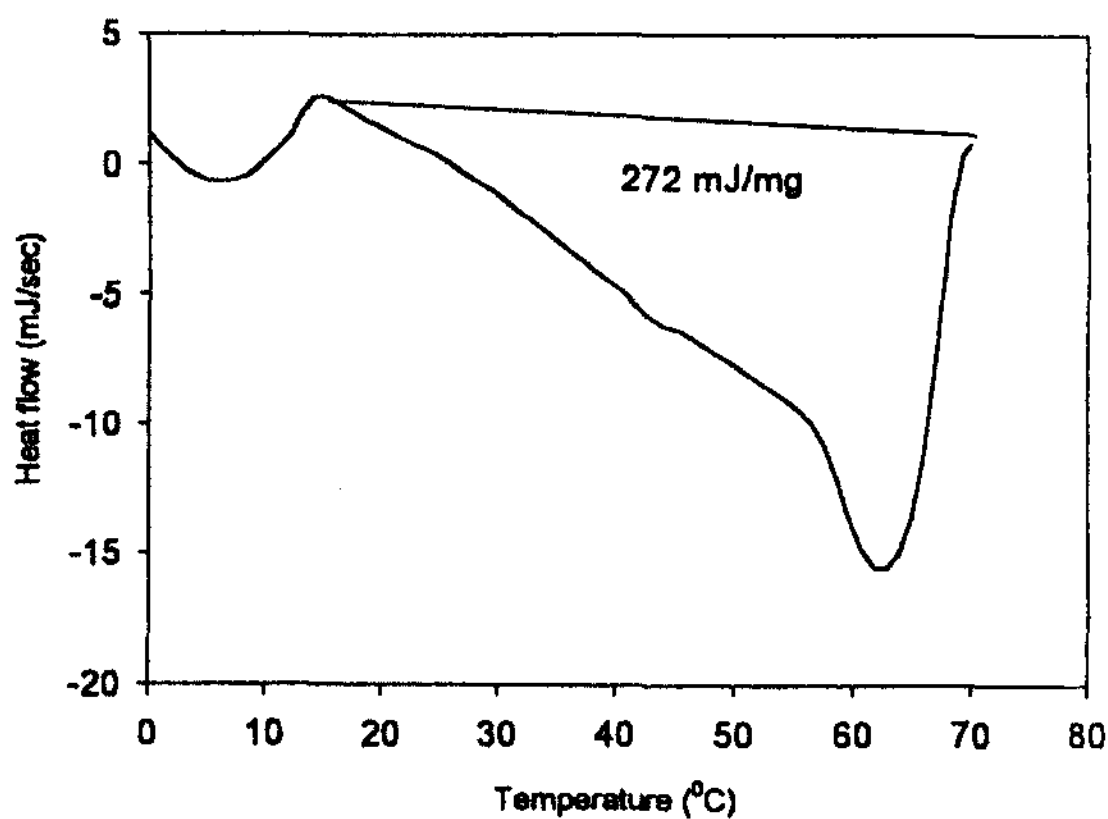


Fig. 9. DSC thermogram of PCM particle (thickener : 2wt%, nucleator : 2wt%)

흡열시 잠열이 398 J/g 및 521 J/g으로 각각 나타났다. 이는 PCM 물질의 이론적 잠열값 (250 - 270 J/g) 보다 높게 나온 것으로 용융시 상분리 현상이 일어나 순수한 sodium acetate trihydrate의 잠열뿐 아니라 물에 의한 잠열이 함께 나타난 것으로 사료된다. 이에 비하여 Fig. 9의 점증제 2wt%, 조핵제 2wt%의 경우에는 순수한 sodium acetate

trihydrate의 잠열값에 비슷한 272 J/g으로 나타났는데 점증제와 조핵제가 2wt% 인 경우에는 상분리 현상이 일어나지 않음을 간접적으로 시사하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 구형의 PCM 입자들은 bulk한 PCM 보다 상전이에 필요한 특성인 빠른 열전달 속도와 가역성(reversibility)을 응용하기가 효과적인 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 sodium acetate trihydrate를 이용하여 합성한 구형의 PCM은 속도와 가역성을 충족시켜주고 있지만 추가적으로 기계적인 강도 및 상분리의 문제를 안고있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 구형의 PCM 입자를 고분자 물질로 코팅하는 연구가 필요하며 이에 대한 연구는 본 연구진에 의하여 추후 보고될 예정이다.

4. 결론

연속 PCM 입자 제조장치를 제작하여 연속적으로 sodium acetate trihydrate의 PCM 입자를 제조하고 그 물성 측정 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PCM 입자 연속 제조 장치를 이용하여 용융 PCM의 방출속도를 1.3ml/min에서 1.8ml/min으로 변화시키면서 PCM 입자를 제조하여 용융 PCM의 방출속도에 관계없이 지름이 3-3.5mm 정도로 거의 일정한 입자가 제조되었다.
2. 제조한 PCM 입자는 조핵제의 함량에 따라 입자의 결정성 및 방향성이 영향을 받았고 점증제의 함량이 증가함에 따라 입자의 macropore가 감소하였다.
3. 제조된 PCM 입자의 DSC 측정을 행한 결

과 점증제 2wt%, 조핵제 2wt%의 PCM조성이 상분리 현상이 발생되지않고 안정한 최적의 조성임을 확인 하였다.

후 기

본 연구는 통상산업부에서 시행한 대체에너지 기술개발사업의 지원에 의한 연구되었기에 이에 감사의 뜻을 표합니다. 본 연구에 도움을 주신 이현국 박사님께 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. H.G. Lorsch, K.W. Kauffman and J.C. Denton, Energy Convers., 15, 1, 1975.
2. J. Schroder and K. Gawron, Energy Res. 5 103, 1981.
3. D. Feldman, M.M. Banu and C.J. Fuks, Solar Energy Mater. 18, 201, 1989.
4. H.W. Ryu, S.W. Woo, B.C. Shin and S.D. Kim, Solar Energy Materials and Solar Cells, 27, 161, 1992.
5. D.W. Hawes, D. Banu and D. Feldman, Solar Energy Materials and Solar Cells, 27, 103, 1992.
6. L.E. Murr, Solar Materials Science, Academic Press, New York, 377, 1988.
7. J.H. Li, G.E. Zhang, and J.Y. Wang, Solar Energy, 47(6), 443, 1991.
8. 송현갑, 유영선, 태양에너지, 11(3), 53, 1991.
9. H. Kimura and J. Kai, Solar Energy, 35(6), 527,1985.
10. G.A. Lan, Solar heat storage : Latent heat materials, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, 1983.
11. 김상진, 고온 PCM을 이용한 고효율 축열 기기(열교환기) 기술개발에 관한 연구, 최종보고서, 1993.
12. M. Telkes, ASHRAE J., 16, 38, 1974.
13. G.A. Lane, Solar Energy Materials and Solar Cells, 27, 135, 1992.
14. T.S. Saitoh, and J.H. Moon, ENERGEX '93-The 5th international Energy Conference, 18-22, Oct. 1993.

Preparation of spherical shape of PCM by using sodium acetate trihydrate

Jong Kuk Kim, Kyeong Taek Jung*, Yong Gun Shul*, Dong Hyung Kim,
Tae Kyu Lee****

Dept. of Chemical Engineering, Konyang University

** Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University*

*** Korea Institute of Energy Research, Taejeon*

Abstract

Spherical shape of phase change material (PCM) has been prepared by using sodium acetate trihydrate as a latent heat storage medium. Gelatin was used as an effective thickener to prevent undesirable phase separation. Sodium pyrophosphate decahydrate was used as nucleator to decrease the degree of supercooling in the thickened phase change material. Spherical PCM particles of 3 - 3.5 mm in diameter continuously manufactured with molten PCM with those conditions. The particle size of PCM was not affected by the effluent velocity of molten PCM in range of 1.3 - 1.8 ml/min. DSC, SEM and XRD were also used to characterize the properties of PCM particles