

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2010.34.2.173

# TMA 농도에 따른 저온잠열축열물질의 냉각특성<sup>§</sup>

김창오\* · 정현호\*\* · 정낙규\*†

\* 조선대학교 기계설계공학과, \*\* 조선대학교 첨단부품소재공학과

## Low Temperature Latent Heat Storage Material of Cooling Characteristics According to Concentration of TMA

Kim Chang-Oh\*, Chung Hyun-Ho\*\* and Chung Nak-Kyu\*†

\* Dept. of Mechanical Design Engineering, Chosun Univ.

\*\* Dept. of Advanced Parts and Materials Engineering, Chosun Univ.

(Received September 17, 2009 ; Revised January 8, 2010 ; Accepted January 14, 2010)

**Key Words:** Low Temperature Latent Heat Storage(저온잠열저장), Phase Change Temperature(상변화온도), Retention Time of Liquid Phase(액상유지시간), Supercooling Degree(과냉각도), TMA-Water Clathrate Compound(TMA-물계 포접화합물)

**초록:** 빙축열시스템은 저온잠열저장을 위해 물을 사용한다. 그러나 물은 액체에서 고체로 상변화를 하는 과정에서 물의 과냉각 현상에 의하여 냉동기의 냉동용량 증가와 COP감소의 원인이 되고 있다. 본 연구는 저온잠열축열물질로 적용 가능한 TMA(Tri-methyl-amine, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) 20~25 wt%를 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물(TMA-water clathrate compound)의 냉각특성에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 실험적 연구 결과, TMA 질량농도가 높을수록 상변화온도는 증가하였고, 과냉각도와 비열은 감소하였다. 특히, TMA 25wt%를 포함하고 있는 포접화합물은 냉각과정동안 평균 상변화온도 5.8℃와 과냉각도 8.0℃, 액상유지시간 651sec 및 비열 3.499 kJ/kgK로서 다른 TMA 농도보다 양호한 냉각특성을 나타내었다. 이와 같이 저온잠열축열물질로서 TMA 25wt%-물계 포접화합물을 적용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

**Abstract:** The ice storage system uses water for low temperature latent heat storage. However, a refrigerator capacity are increased and COP are decreased due to supercooling of water in the course of phase change from liquid to solid. This study investigates the cooling characteristics of the TMA-water clathrate compound including TMA (Tri-methyl-amine, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) of 20~25 wt% as a low temperature latent heat storage material. The results showed that the phase change temperature are increased and the supercooling degree and the specific heat are decreased according to the weight concentration of TMA increased. Especially, the clathrate compound containing TMA 25wt% has the average phase change temperature of 5.8℃ and the supercooling degree of 8.0℃, retention time of liquid phase for 651sec and specific heat of 3.499 kJ/kgK in the cooling process. This expressed good than different concentration of TMA cooling characteristic. Like this, to apply TMA 25wt%-water clathrate compound is determined by advantageous as the low temperature latent heat storage material.

- 기호설명 -

### 1. 서론

- $T_p$  : 상변화온도 [℃]
- $T_s$  : 과냉각 최저온도 [℃]
- $\Delta T$  : 과냉각도 [℃]
- $t_L$  : 액상유지시간 [sec]
- $c_{pm}$  : 비열 [kJ/kgK]

저온축열설비는 하절기에 전력부하평준화를 위하여 주간 냉방전력부하를 심야시간대의 잉여전력을 이용하여 저온의 열로 축열하고 이것을 주간냉방에 이용할 수 있는 건물 냉방 및 공조를 위한 시스템이다. 이러한 저온축열설비에는 심야전력을 저온축열물질의 현열 또는 잠열 형태로 축열하는 방법이 있다. 이중 저온잠열축열방식은 물질의 상태가 액체에서 고체로 변할 때 발생하

<sup>§</sup> 이 논문은 2009년도 열공학부문 춘계학술대회(2009. 5. 20-22, BEXCO) 발표논문임

<sup>†</sup> Corresponding Author, nkchung@chosun.ac.kr

는 응고잠열을 저장하고 이를 주간에 녹여 용해 잠열 냉방에 이용하는 방법으로서 단위질량당 축열밀도가 현열저장보다 크기 때문에 에너지를 효율적으로 이용할 수 있다.

이와 같은 잠열축열은 이용온도에 따라 고온잠열물질과 저온잠열물질로 나눌 수 있다. 이 중 저온잠열저장물질은 저온축열설비에 적용하여 냉방에 이용할 수 있는 물질을 말한다. 저온잠열을 저장할 수 있는 물질은 물과 유기화합물, 공유염계 그리고 포접화합물 등이 있다. 현재 저온축열설비에서 주로 이용되고 있는 물은 순수물질이므로 일정한 상변화온도와 잠열량을 가지고 있다. 그러나 물은 액체에서 고체로 상변화를 하는 과정에서 물의 과냉각 현상에 의하여 냉동기의 냉동용량 증가와 COP감소의 원인이 되고 있으며, 이로 인한 저온축열설비의 운전비 상승과 에너지 이용효율을 저하하는 요인이 되고 있다. 이에 따라 물의 과냉각을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온잠열저장물질로 적용하기 위한 연구가 수행되고 있다.

저온잠열축열물질에 대한 연구로서 저온잠열축열용 TMA-물계 포접화합물의 냉열원온도 변화에 대한 열물성을 실험적으로 고찰하여 건물공조용 축열물질로서의 가능성에 대한 연구가 이루어졌다.<sup>(1)</sup> 또한 미립 잠열 슬러리의 열전도도와 밀도가 온도 및 입자의 농도에 미치는 영향이 실험을 통하여 해석되어 열전도도는 온도의 증가에 따라 농도의 증가에 따라 감소하고 밀도는 액상일 때 온도와 농도의 증가에 따라 감소함을 보였다.<sup>(2)</sup> 그리고 잠열축열재의 열적 물성치를 측정하는 방법으로 제안된 T-history 원리와 문제점을 살펴보고 이를 해결할 수 있는 방법을 고찰하였다.<sup>(3)</sup>

포접화합물에 대한 연구는 1810년 Humphry Davy 경이 염소 수용액이 9°C이하에서 냉각되어 고체가 형성될 수 있다는 것을 발견하였고, 1823년 Faraday는 이와 같은 고체화합물의 존재를 확인했고 그것의 합성이 거의 염소 1과 물 10의 결합인 것으로 제안하였다. 1948년 Oxford대학의 Powell은 결정구조에 대한 연구에서 둘 또는 그 이상의 성분이 화학적 결합 없이 다른 분자에 의해 적절한 구조를 형성하여 분자들이 완전히 둘러싸인 즉 수소결합된 물분자의 격자들에 기체분자가 포위 또는 포접된 상태의 화합물을 포접화합물이라 명명하였다. 1946년 Platteuw와 Mandelcorn 등은 포접화합물의

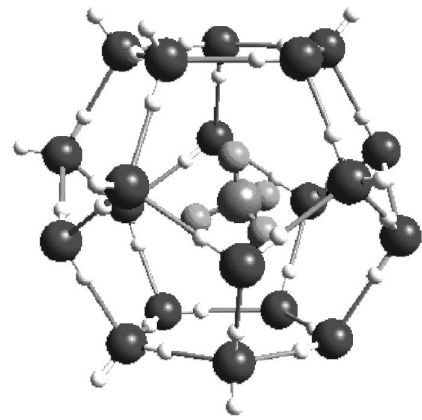


Fig. 1 Clathrate compound structure

열적 물성치에 대한 연구를 수행하였으며, 1958년 van der Waals는 포접화합물의 통계역학적 해석결과를 발표하였고 1965년 Huang은 포접화합물을 분류하였다. 1980년대에는 Jeffrey 등이 포접화합물의 조성에 관해서 연구하였고 Handa 등은 크세론, 클립톤, 메탄, 에탄 및 프로판 등의 열용량과 엔탈피 등 열물성에 대한 연구를 하였으며 Davidson 등은 기체수화물의 구조에 대해서 연구하였다. 그리고 Cady는 기체수화물의 조성에 대한 이론과 실험연구를 하였으며 현재까지 100여종이 알려져 있다.

한편, 트리메틸아민(Tri-Methyl-Amine ; TMA  $(CH_3)_3N$ )에 관한 연구로는 1930년대 Felsing 등과 Patterson 등이 25°C에서 클로로포름과 물중에서 TMA의 분포도와 열용량 그리고 용해열을 실험적으로 측정된 결과를 발표하였고, 1940년대에 Day 등은 TMA의 증기압력, 임계온도 및 임계압력을 측정된 실험결과를 발표하였다. 국내에서는 Yun 등<sup>(4)</sup>이 테트라하이드로퓨란(Tetra-Hydro-Furan ; THF,  $C_4H_8O$ ) 및 R-141a의 포접화합물을 이용한 저온축열특성에 대한 연구를 수행한 바 있으며 Chung 등<sup>(5)</sup>은 R-141b 포접화합물에서 첨가제가 과냉각에 미치는 효과에 대한 연구를 하였다. Kim 등<sup>(6)</sup>은 저온잠열축열시스템에 적용 가능한 포접화합물을 활용하여 시스템의 성능계수 향상을 도모하였다.

물 이외의 저온잠열을 저장할 수 있는 물질 중에서 포접화합물(clathrate compound)은 Fig. 1과 같이 수소결합의 물분자(host)가 공동(cage)을 형성하여 그 안으로 기체분자(guest)가 포접되어 클러스터(cluster) 형태로 응고되는 물질로서 상변화온도는 물보다 높은 온도에서 응고된다. 그러나

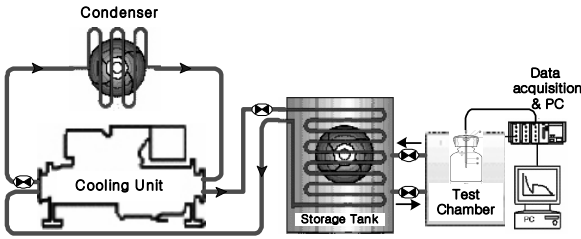


Fig. 2 The system for cooling characteristics experiment

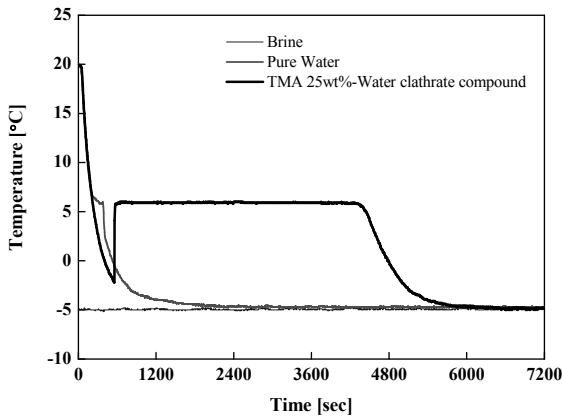


Fig. 3 The cooling curves of TMA 25wt%-water clathrate compound and Pure Water at cooling source temperature of -5°C

포접화합물은 상변화 과정에서 발생하는 과냉각이 여전히 문제로 남아있고, 이것은 저온축열시스템의 효율에 영향을 주기 때문에 과냉각을 최소화 할 필요가 있다. 따라서 과냉각 억제하기 위한 조핵제나 축열방식의 변화 등에 대하여 다각적인 연구가 필요하다.

본 연구는 저온잠열축열물질로 적용 가능한 TMA-물계 포접화합물(TMA-water clathrate compound)의 TMA 농도에 따른 정적제빙 실험을 통해 냉각특성에 대한 실험적 연구를 수행하여 저온잠열축열물질로서 적당한 TMA의 농도를 고찰하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 건물공조용 저온잠열축열물질의 냉각과정에서 상변화온도, 과냉각, 비열 등 냉각특성을 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 실험장치를 제작하였다. 저온실험조는 두께 10mm인 아크릴 재질로 제작한 후 단열을 위하여 두께 100mm의 단열재를 사용하여 외부온도의 영향을 최소화하였다.

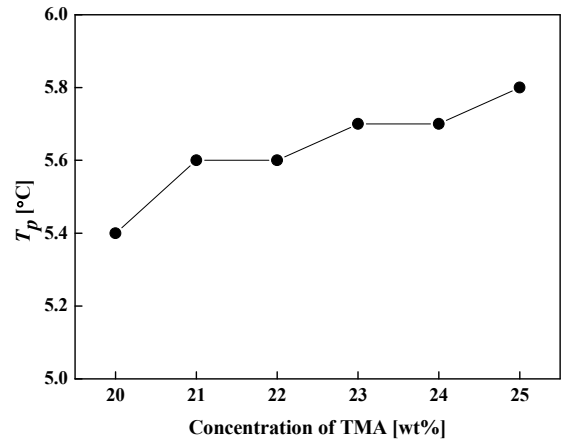


Fig. 4 The phase change temperature of TMA-water clathrate compounds according to weight concentration of TMA

저온잠열축열물질을 충전하기 위한 용기는 Pyrex 재질의 Bottle을 사용하였으며 용기 내에는 K-type 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. Pyrex Bottle set은 아크릴판에 등간격으로 고정하여 실험조 내에서 실험이 안정적으로 이루어 질 수 있게 하였다. 그리고 왕복압축식냉동기와 저온항온조, 순환펌프를 실험조와 연결하여 시스템을 구성하였고, 저온잠열축열물질을 충전한 Pyrex Bottle set이 장착된 실험조 내에는 냉열원온도 -5°C가 일정하게 유지되도록 열매체(brine)를 연속적으로 순환시켰다. 실험장치는 Data Acquisition System으로 계측하여 이와 연결된 PC에서 데이터를 기록하고, 모니터에서 관찰할 수 있도록 구성하였다.

저온잠열축열물질은 TMA의 농도 20~25 wt%를 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물을 제조하여 실험에 이용하였다. 제조된 물질은 Pyrex Bottle set에 60g씩 충전하였고, 50회의 반복실험을 통하여 연구에 필요한 데이터와 Fig. 3과 같은 냉각곡선을 얻어 상변화온도와 과냉각최저온도 및 과냉각도, 액상유지시간, 비열 등의 냉각특성을 분석하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 상변화 특성

상변화온도는 과냉각을 해소하여 일정한 온도를 유지하며 응고잠열을 저장할 수 있는 구간이다. 냉각과정동안 상변화온도는 물과 함께 TMA를 질량농도별로 포함하고 있는 TMA-물계 포접

화합물을 동시에 냉각시키며 얻은 데이터와 Fig. 3과 같은 냉각곡선으로부터 분석하였다. Fig. 3에서와 같이 물과 TMA 25wt%-물계 포접화합물을 동시에 냉각시켰을 때, 물은 냉각과정동안 과냉각이 해소되지 못하고 상변화를 하지 않았지만 질량농도별로 TMA를 포함하고 있는 포접화합물은 상변화를 하였다. TMA 질량농도별 상변화온도는 Fig. 4와 같이 물(0°C)보다 높은 평균 5.4~5.8 °C를 나타내었으며, TMA의 질량농도가 높을수록 상변화온도가 높게 나타났다. 50회의 냉각실험을 반복하면서 TMA 20~24 wt%를 포함하고 있는 포접화합물은 상변화율이 30~57 %이었으며, TMA 25wt%를 포함한 포접화합물은 평균 5.8°C의 상변화온도로서 가장 높게 나타났고, 반복실험 중 94%가 상변화를 하였다.

이와 같이 TMA를 24wt% 이하로 포함한 포접화합물은 과냉각도가 큰 물의 비율이 높기 때문에 2시간 이상의 냉각과정동안 과냉각을 해소하지 못하고 상변화하지 못한 것으로 사료된다. 그리고 동시에 냉각시켰던 순수한 물의 경우에는 반복 냉각 실험동안 상변화를 하지 않았는데, 이는 순수한물은 빙핵(氷核 ; freezing nucleus)에 의한 얼음결정(ice crystallization)이 생성되지만, TMA-물계 포접화합물은 물의 어는점보다 높은 온도에서 수소결합의 물분자들이 공동(cage : host molecule)의 공간을 형성하고 이 안에 TMA 기체분자(gas molecule : guest molecule)가 끼어 들어가 포접화합물을 형성하면서 클러스터(cluster) 형태로 응고되기 때문이다.

TMA-물계 포접화합물을 저온실험조(-5°C)에서 냉각과정과 고온실험조(20°C)에서 방냉과정을 반복하는 동안 용기 내에서 상분리와 온도성층화 현상은 나타나지 않았으며 이는 포접화합물을 이루는 물질간에 합치녹음(congruent melting)을 하기 때문이다.

### 3.2 과냉각 특성

정지상태에서 저온잠열축열물질의 냉각과정동안, 과냉각과 액상유지시간에 영향을 미친 인자들은 충전용량, 용기의 재질 및 안쪽 표면의 거칠기와 형상, 그리고 충전용기 내의 물질과 전열유체간의 열전달률에 영향을 줄 수 있는 냉각속도 및 냉열원온도, 축열탱크 내에서의 유동에 의한 충전용기의 진동 및 충격 등의 외적 요인들이 있다. 또한 물질내의 이(異)물질에 의한 불균질빙

핵(不均質氷核) 생성으로 과냉각이 해소되어 응고되는데, 순수한 물의 경우에는 균질빙핵(均質氷核)에 의하여 얼음결정이 되지만 과냉각수의 상변화 대부분은 부유물질에 의한 불균질빙핵에 의한 것이라 할 수 있다. 이처럼 과냉각은 물질이 갖은 고유한 열적특성이라기보다는 냉각과정에서의 외적요인들에 의한 것이다.<sup>(7)</sup>

본 연구에서 과냉각도( $\Delta T$ )는 상변화온도( $T_p$ )와 과냉각 최저온도( $T_s$ )의 차로써 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$\Delta T = T_p - T_s \quad (1)$$

Fig. 5와 같이 TMA 20~24wt%가 포함된 포접화합물이 상변화를 한 경우에는 평균 9.3~10.5°C의 과냉각도를 나타내었으며, 94%의 상변화율을 보였던 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 8.0°C의 최소 과냉각도를 나타내었다. 그리고 TMA의 질량농도가 높을수록 과냉각도가 작아지는 경향을 보였으며, 이는 과냉각도가 큰 물의 비율이 낮아질수록 상변화율이 증가하고, 과냉각 최저온도가 높아지기 때문이다. 또한, 동시에 냉각시킨 물은 과냉각 상태가 해소되지 못하고 상변화하지 않았다. 이는 순수한 물을 충전하였기 때문에 균질빙핵 생성 또는 불순물에 의한 불균질빙핵 생성이 되지 않아 상변화되지 못한 것으로 사료된다.

과냉각도는 상변화온도와 과냉각 최저온도와의 차로써, 대부분의 과냉각 현상을 보이는 저온잠열축열물질은 전열유체의 온도 즉, 냉열원온도까지 낮아지고 어느 정도의 시간을 과냉각 액체 상

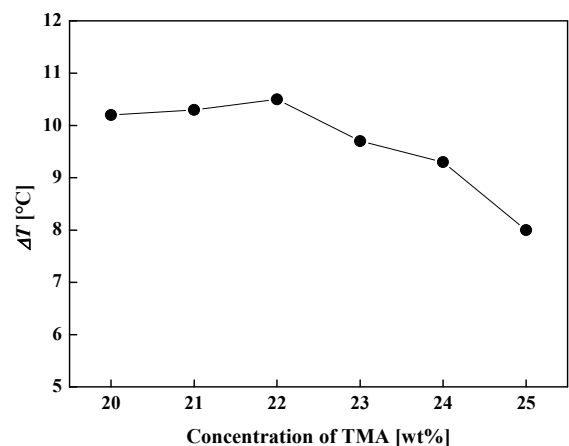


Fig. 5 The supercooling degree of TMA-water clathrate compounds according to weight concentration of TMA at cooling source temperature of -5°C

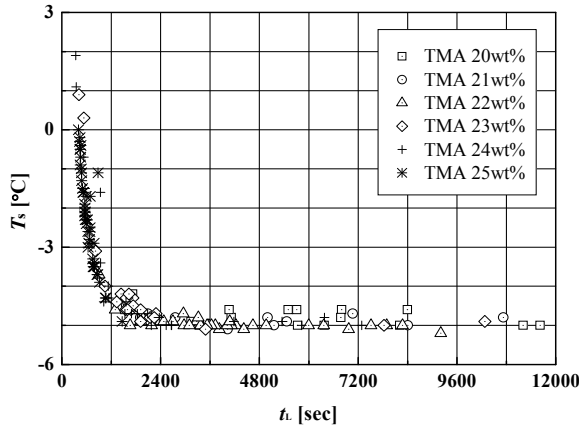


Fig. 6 The distributions of supercooling temperature and time of liquid phase retention according to weight concentration of TMA at cooling source temperature of  $-5^{\circ}\text{C}$

태를 유지하게 되고 이후 과냉각 상태가 해소된 후 상변화를 하게 된다. 이러한 액상유지시간은 실제 저온잠열축열시스템에서 심야시간에 냉동기를 가동하는 시간과 전력 사용량을 결정하는데 중요한 데이터이다.

본 연구에서는 TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지의 액상유지시간( $t_L$ )을 냉각과정동안 얻은 데이터로부터 분석하였다.

Fig. 6은 냉열원온도  $-5^{\circ}\text{C}$ 에서 50회 반복 냉각 실험동안 TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물의 과냉각 최저온도와 액상유지시간의 관계를 표시한 분포도이다. TMA 20~25wt%를 각각 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물은 과냉각도가 작을수록 상변화 직전까지의 액상유지시간이 짧게 나타났다. TMA 20~24wt%가 포함된 포접화합물의 액상유지시간은 평균 2251~6181sec가 유지되었으며, TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 651sec동안 액체 상태를 유지한 후 상변화를 시작하였다. Fig. 6에서와 같이 TMA 20~24wt%가 포함된 물계 포접화합물은 냉각과정동안 과냉각 최저온도는  $-5\sim-4^{\circ}\text{C}$ 에서, 액상유지시간은 1200sec 이상에서 넓게 분포하였다. 그리고 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 과냉각 최저온도  $-3\sim-0.2^{\circ}\text{C}$  내에서, 액상유지시간은 400~1000sec 내에 주로 분포하며, 다른 TMA 농도일 때보다 안정적인 상변화를 하였다. 이는 TMA 25wt% 미만으로 포함된 경우에는 과냉각 큰 물

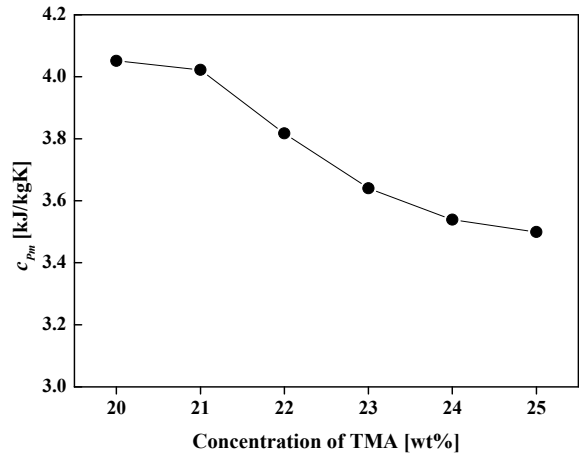


Fig. 7 The specific heat according to weight concentration of TMA at cooling source temperature of  $-5^{\circ}\text{C}$

분자의 비율이 높기 때문에 과냉각 최저온도가 낮고 액상유지시간이 오래 걸리기 때문이라 판단된다. 그러나 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 물 분자와 TMA 기체분자가 화학적으로 안정된 수용액을 이루면서 상변화율이 높아지고 과냉각 최저온도와 액상유지시간의 분포가 다른 TMA 농도의 경우보다 크지 않은 것으로 사료된다.

### 3.3 비열

본 논문에서는 TMA 20~25wt%를 포함한 TMA-물계 포접화합물을 60g씩 Pyrex Bottle에 충전하여 냉열원온도  $-5^{\circ}\text{C}$ 에서 냉각하는 과정에서 액체 상태일 때의 비열( $c_{Pm}$ )을 구하였다. 냉각과정에서 비열은 TMA 20~25 wt%를 포함하고 있는 포접화합물과 증류수를 동시에 냉각하여, 냉각곡선에서  $15^{\circ}\text{C}$ 부터  $10^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각되는 동안의 시간을 측정하여 식 (2)에 의하여 비열을 계산하였다.

$$c_{Pm} = \frac{m_w c_{Pw} \Delta t_m + W_B (\Delta t_m - \Delta t_w)}{m_m \Delta t_w} \quad (2)$$

물의 비열  $c_{Pw}$ 는  $4.186 \text{ kJ/kgK}$ 이며,  $\Delta t_w$ 와  $\Delta t_m$ 은 각각 증류수와 TMA-물계 포접화합물이  $15^{\circ}\text{C}$ 부터  $10^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각되는 동안의 시간변화이고,  $W_B$ 는 Pyrex Bottle의 물당량이다. 이와 같은 방법으로 50회 반복실험동안 구한 TMA 질량농도별 평균비열을 Fig. 7에 나타내었다.

TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 TMA-물계 포접

화합물의 비열은 TMA의 질량농도에 따라 평균 3.499~4.051 kJ/kgK이었으며, TMA 25wt%-물계 포접 화합물의 평균비열은 3.499 kJ/kgK로서 다른 TMA 질량농도의 경우보다 낮게 나타났다. 그리고 Fig. 7 과 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 비열이 감소하였으며, 이는 TMA의 질량농도가 높을수록 액체 상태에서의 냉각과정동안, TMA-물계 포접화합물의 엔탈피가 증가하여 물분자와 TMA 분자의 결합에 의한 클러스터 생성이 빨라지는 것으로 사료된다. 특히, TMA- 25wt% 물계 포접화합물은 다른 TMA 질량농도의 경우보다 비열이 낮기 때문에 전열유체와의 열전달률이 증가하여 저온잠열축열물질 내에 작은 클러스터들의 생성이 빨라지면서 과냉각도가 작아지는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 저온잠열축열을 위한 포접화합물의 TMA 농도별 실험을 통해 냉각특성과 저온잠열 축열물질로 적용 가능한 TMA의 농도에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 상변화온도는 TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 경우에 평균 5.4~5.8℃를 나타내었으며, TMA의 질량농도가 높을수록 상변화온도가 높게 나타났다.

(2) 과냉각도는 TMA 20~24wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 경우에 평균 9.3~10.5℃의 과냉각도를 나타내었으며, 94%의 상변화율을 보였던 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 8.0℃의 최소 과냉각도를 나타내었다.

(3) 비열은 TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 경우에 TMA의 질량농도에 따라 평균 3.499~4.051 kJ/kgK이었으며, TMA 25wt%-물계 포접화합물의 평균비열은 3.499 kJ/kgK로서 다른 TMA 질량농도의 경우보다 가장 낮게 나타났다.

이와 같은 결론으로부터 저온잠열축열물질로서 TMA 25wt%-물계 포접화합물을 적용하는 것이

유리할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- (1) Han, Y. O., Chung, N. K. and Kim, J. H., 2000, "An Experimental Study on Thermal Properties of Clathrate for Cold Storage Applications," *Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 12, No. 8, pp. 725~734.
- (2) Lee, H. J., Hong, J. C. and Lee, J. G., 2000, "Physical Properties of Microencapsulated Phase Change Material Slurries," *Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 12, No. 9, pp. 860~869.
- (3) Park, C. H., Choi, J. H. and Hong, H. K., 2001, "Consideration on the T-history Method for Measuring Heat of Fusion of Phase Change Materials," *Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 13, No. 12, pp. 1223~1299.
- (4) Yun, J. H. and Yun, C. H. and Yoo, J. I., 1993, "Development of Clathrate Cool Storage System," Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy.
- (5) Chung, I. S., Kim, Y. G., Lee, J. S. and Ro, S. T., 1994, "An Experimental Study on the Performance of Cool Storage System using R141b Clathrate," *Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 6, No. 4, pp. 354~364.
- (6) Kim, J. H., Chung, N. K., Kim, S. H. and Kim, C. O., 2005, "The Effects of Additives on the Cooling Characteristic of a Clathrate Compound," *Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 17, No. 2, pp. 125~130.
- (7) Inaba, H., Taeya, K. and Nozu, S., 1993, "Effect of Various Parameters on a Supercooling Phenomenon of Still Bulk Water and Water Solution," *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers(B)*, Vol. 59, No. 560, pp. 200~207.