[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society

Vol. 33, No. 1, 2013
ISSN 1598-6411
http://dx.doi.org/10.7836/kses.2013.33.1.073

축열건축자재 적용을 위한 Hexadecane/xGnP SSPCM 제조 및 열적특성

김석환*, 정수광**, 임재한**, 김수민****

*숭실대학교 대학원 건축학과(sughwankim@ssu.ac.kr), **숭실대학교 대학원 건축학과(wjdtnrhkd@ssu.ac.kr),
***이화여자대학교 건축공학과(limit0@ewha.ac.kr), ****숭실대학교 건축학부(skim@ssu.ac.kr)

Preparation and Thermal Characteristics of Hexadecane/xGnP Shape-stabilized Phase Change Material for Thermal Storage Building Materials

Kim, Sug-hwan* Jeong, Su-Gwang** Lim, Jae-Han*** Kim, Su-min****

*Department of Architecture, Graduate School, Soongsil University(sughwankim@ssu.ac.kr),
**Department of Architecture, Graduate School, Soongsil University(wjdtnrhkd@ssu.ac.kr),
***Department of Architecture Engineering, Ewha Womans University(limit0@ewha.ac.kr),
****School of Architecture, Soongsil University(skim@ssu.ac.kr)

Abstract

Hexadecane and exfoliated graphite nanoplate (xGnP) composite was prepared as a shape-stabilized phase change material (SSPCM) in a vacuum to develope thermal energy storage. The Hexadecane as an organic phase change material (PCM) is very stable against phase separation of PCM and has a melting point at 18℃ that is under the thermally comfortable temperature range in buildings. The xGnP is a porous carbon nanotube material with high thermal conductivity. Scanning electron microscope (SEM) and Fourier transformation infrared spectrophotometer (FT-IR) were used to confirm the chemical and physical stability of Hexadecane/xGnP SSPCM. In addition, thermal properties were determined by Deferential scanning calorimeter (DSC) and Thermogravimetric analysis (TGA). The specific heat of Hexadecane/xGnP SSPCM was 10.0J/g·K at 21.8℃. The melting temperature range of melting and freezing were found to be 16-25℃ and 17-12℃. At this time, the laten heats of melting and freezing were 96.4J/g and 94.8J/g. The Hexadecane was impregnated into xGnP as much about 48.8% of Hexadecane/xGnP SSPCM's mass fraction.

Keywords : Shape-stabilized phase change material (SSPCM), Exfoliated graphite nanoplate (xGnP), Hexadecane(헥사데칸), thermal energy storage(축열), Thermal properties(열성능)

Submit date : 2012. 11. 15, Judgment date : 2012. 11. 25, Publication decide date : 2013. 1. 11
Communication author : Kim, Sumin(skim@ssu.ac.kr)

1. 서 론

산업화 이후 전 세계적으로 급격한 경제발전을 함에 따라 에너지 수요가 빠르게 증가하고 있다. 하지만 화석연료는 제한적이고, 화석연료를 사용 시 발생되는 이산화탄소는 심각한 기후변화의 주요 원인이 되고 있다. 특히, 건축물에서 재실자의 쾌적감에 대한 욕구가 증가함에 따라 주거건물 및 상업시설 모두에서 건물에너지 사용량이 급증가하고 있다. 건축물에서 사용되는 에너지 소비량은 산업분야에 이어서 두 번째로 많은 양으로 세계평균 전체에너지사용량의 28%를 차지하고 있다.[1)2)]

효율적인 에너지 사용을 위한 방안으로 축열시스템이 주목받고 있다. 축열시스템은 대표적으로 태양에너지를 열용량이 큰 물체에 저장하는 방식으로써, 기존의 화석연료 사용에 대한 의존도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 지구환경에 미치는 영향을 최소화 할 수 있다. 대표적으로 열을 저장하는 방식으로 현열, 잠열, 화학반응을 이용한 것으로 구분 된다.[3)4)] 특히, 잠열성능이 우수한 상변화물질(Phase change material: PCM)을 활용한 축열은 고밀도, 고효율의 열저장 특성 덕분에 다양한 에너지저장 분야에서 널리 사용되고 있다.[5)6)]

PCM은 온도의 변화에 따라 상이 변하는 물질로 상이 변할 때 열을 잠열의 형태로 축적하거나 방출을 한다. 잠열은 동일한 부피의 물질의 현열에 비하여 월등히 많은 양의 열에너지를 저장할 수 있다. 이러한 원리를 건축물에 적용 시 냉난방 부하를 줄여주어, 건물에너지절감 효과를 거둘 수 있다. 건축물에 적용하기에 적절한 온도 범위의 PCM을 선정한다면, 온도가 상승하는 주간에는 열을 흡수한 후 온도가 하강하는 야간에는 열을 재방출하여 안정적으로 실내의 온도를 유지시켜 줄 수 있다. 하지만 건축물 적용 시 순수한 PCM은 고체-액체 상태로의 상변화를 하기 때문에 액체 상태의 PCM이 누출된 다는 문제점이 있다.[7)8)]

본 연구에서는 PCM을 Shape-stabilized PCM (SSPCM) 방식으로 제조하여 상안정화를 함과 동시에 축열성능과 그 효율을 향상시키기 위한 방안으로 다공성의 탄소나노소재인 Exfoliated graphite nanoplate (xGnP)에 화학적으로 안정적이고 상분리가 거의 일어나지 않는 유기 PCM 종류 중 건축물에 적용하기 적합한 온도범위를 가진 Hexadecane을 함침 시키는 연구를 진행하였다. 또한 제조된 Hexadecane/xGnP SSPCM의 열적특성을 분석하고, 건축물의 축열성능 향상을 위한 적용방안을 모색하였다.

2. 실험방법

2.1 재 료

우수한 기계적, 전기적, 열전도성을 가진 xGnP는 여러 겹의 층에 나노클레이가 혼합된 다공성의 탄소나노소재이다. 또한 가격이 저렴하고, 다른 물질과 적용되어 화학적, 물리적으로 물성 개선효과에 뛰어나다는 특징이 있다.[9)10)] 본 연구에 사용된 xGnP의 물성[11)12)]은 Table. 1과 같다.

Table. 1 Properties of xGnP

Surface area (m^2/g)	20.4
Bulk density (g/cm^3)	0.0053-0.01
Pore volume (cm^3/g)	0.081
Thermal conductivity (W/m·K)	2-300
Specific heat capacity (J/kg·K)	710

Hexadecane은 탄소와 수소로 이루어진 탄화수소계열의 유기 PCM 계열이다. Hexadecane의 물성[13)]은 Table. 2와 같다.

Table. 2 Properties of hexadecane

Melting temperature (℃)	18.0
Heat storage capacity (J/g)	257.7
Specific heat capacity (J/g·K)	65.1
Thermal conductivity (W/m·K)	0.39
Density (kg/m^3) at 25℃	773

2.2 Shape-stabilized PCM 제조방법

Hexadecane와 xGnP로 제조된 SSPCM을 진공상태에서 제조하였다. 본 연구에 사용된 진공함침장치는 Fig. 1과 같다. 플라스크 속을 진공화하기 전에 xGnP를 플라스크 속에 넣고, 진공장치를 가동시켜 xGnP의 기공 속에 존재하던 모든 공기를 제거한다. 진공상태를 90분 유지시켜준 후 플라스크와 액상의 Hexadecane을 담아둔 용기 사이에 있는 밸브를 열어, xGnP가 모두 잠길 때까지 주입한다. 완료 후 밸브를 잠그고 진공상태에서 30분 동안 유지시켜, Hexadecane이 xGnP의 기공 속으로 충분히 함침 되도록 한다. Fig. 2는 xGnP와 Hexadecane이 xGnP에 함침된 Hexadecane/xGnP SSPCM의 실물이다. Fig. 2 (b)의 Hexadecane/xGnP SSPCM을 보면 에멀전상태이다. 그러한 이유는 실험실온도 20℃이고, 이때 xGnP 기공 속에 존재하는 Hexadecane의 녹는점이 18℃이기 때문에 이 PCM은 액상으로 존재한다.

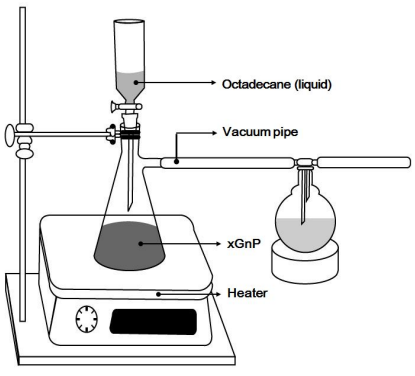

Fig. 1 Vacuum equipment to prepare SSPCM

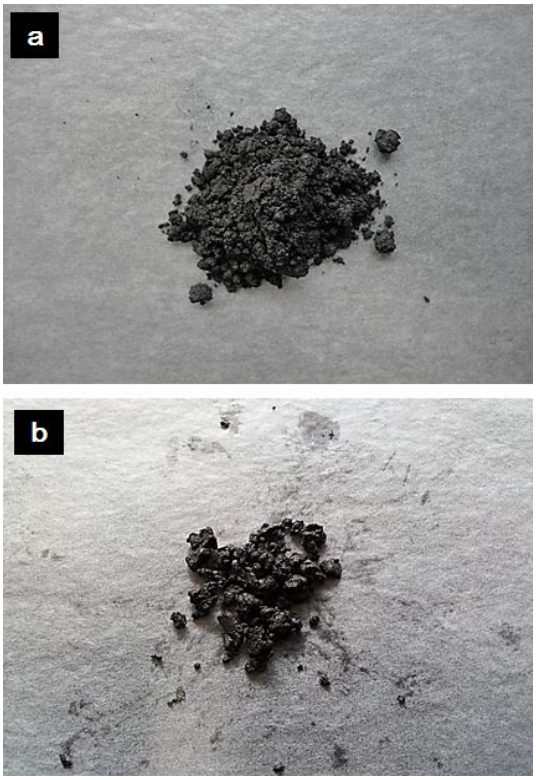

Fig. 2 (a) xGnP, (b) Hexadecane/xGnP SSPCM

2.3 분석방법

본 연구에서 제조한 SSPCM의 상안정성을 확인하기 위하여 Fourier transformation infrared spectrophotometer (FT-IR)를 이용하여 xGnP, Hexadecane, Hexadecane/xGnP SSPCM의 화학결합 여부를 확인하고, Scanning electron microscope (SEM)을 이용하여, Hexadecane/xGnP SSPCM 표면을 확인하였다.

Hexadecane/xGnP SSPCM의 열적성능을 분석하기 위하여 Deferential scanning calorimeter (DSC)를 이용하여 제조된 SSPCM의 녹는점과 어는점, 비열, 잠열량을 0-80℃에서 승온속도 5℃/min의 분석조건으로 확인하였다. 상온 20℃에 600℃의 범위에서 Thermogravimetric analysis (TGA)를 이용하여 질량감소량에 따른 Hexadecane이 xGnP에 함침량을 확인하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 SSPCM의 상안정성 분석

xGnP, Hexadecane, Hexadecane/xGnP SSPCM의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. xGnP에서는 2350cm^{-1}(O=C=O)의 피크가 확인되었다. Hexadecane의 경우 탄화수소계열의 상변화물질로써, 717cm^{-1}(C=O), 1470cm^{-1}(C-H Bending), 2910cm^{-1}(C-H Stretch)가 확인되었다. Hexadecane/xGnP SSPCM에서 xGnP와 Hexadecane에서 확인된 피크값과 동일한 것으로 보아, 제조된 Hexadecane/xGnP SSPCM은 진공함침 중에 화학적 변형 또는 반응이 아닌 xGnP와 Hexadecane 사이의 모세관력과 표면장력에 의한 물리적 결합임을 알 수 있다.

Fig. 4에 Hexadecane이 xGnP에 함침되기 전과 후의 SEM 영상이다. Fig. 4 (b)와 같이, 제조된 Hexadecane/xGnP SSPCM의 Hexadecane이 xGnP 입자들 사이에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

Hexadecane/xGnP SSPCM의 SEM 영상과 FT-IR 스펙트럼 분석결과 Hexadecane의 상유출 없이 안정된 상태로 존재하였다.

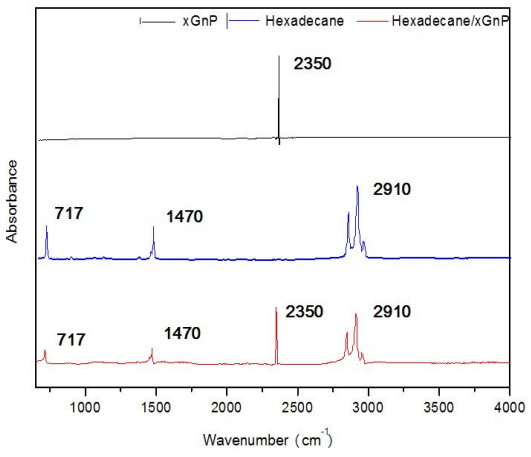

Fig. 3 FT-IR curve of xGnP, Hexadecane, and Hexadecane/xGnP SSPCM

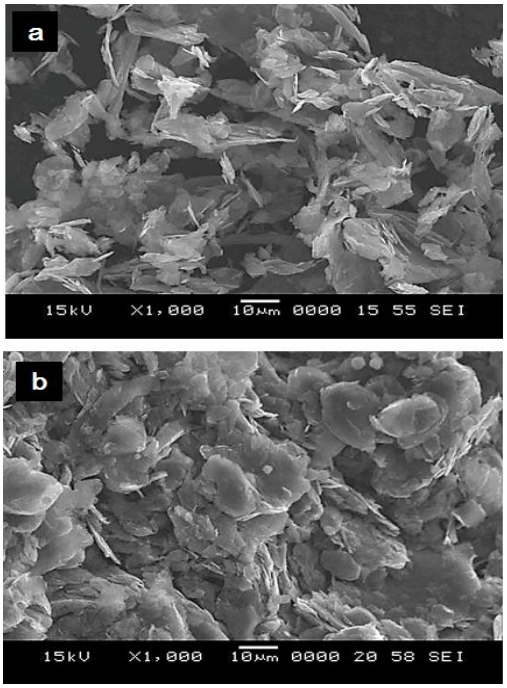

Fig. 4 SEM (a) xGnP, (b) Hexadecane/xGnP SSPCM

3.2 SSPCM의 열적성능 분석

Fig. 5와 같이 Hexadecane/xGnP SSPCM의 비열은 Hexadecane이 고체에서 액체로 상변화 과정에서는 비열이 상승하게 되고, 21.8℃에서 비열은 10.0J/g·K이다. 그 후PCM이 액체상태가 되면 비열은 감소한다.

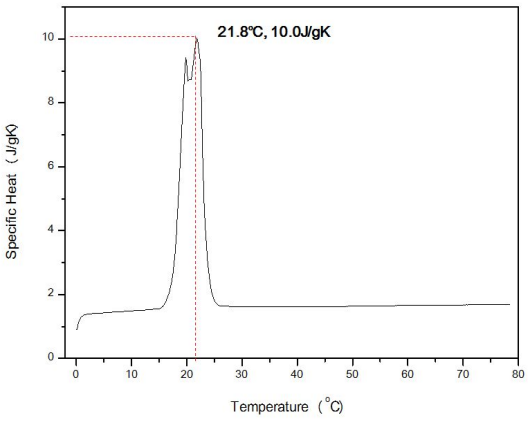

Fig. 5 Specific heat of Hexadecane/xGnP SSPCM

Fig. 6은 Hexadecane/xGnP SSPCM의 DSC 곡선이다. 온도가 상승함에 따라 제조된 SSPCM의 녹는점은 Hexadecane의 녹는점과 유사하게 16-25℃의 범위에서 일어나고 있으며, 21.8℃에서 축열성능이 최대값을 보였고, 이 온도범위에서의 온도 상승 시 축열량은 96.4J/g 이었다. 어는점의 경우 17-12℃의 범위에서 일어났으며, 14.6℃에서 열방출성능의 최대값을 보여주었으며, 온도 하강 시 총 열방출량은 94.8J/g이었다. 이 때, 온도상승 시의 축열량과 온도 하강 시 열방출량의 차이가 1.6J/g으로 SSPCM의 축열과 열방출 성능이 우수하게 발현됨을 알 수 있다.

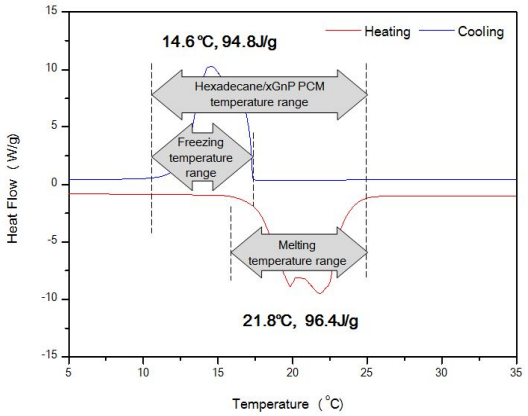

Fig. 6 DSC curve of Hexadecane/xGnP SSPCM

Hexadecane이 xGnP에 함침 된 양을 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였다. Fig. 7과 같이, 온도가 일정하게 상승하고 100℃에서 Hexadecane이 급격하게 열분해 되기 시작하여 201℃에서 최대값이 되었고, 205℃에서 열분해가 종료되었다. xGnP는 거의 순수한 탄소나노소재이기 때문에 본 연구에서 진행한 TGA 온도 범위에서는 열분해가 되지 않는다. 그러므로 열분해 된 물질은 Hexadecane이라고 판단할 수 있다. 분석결과, Hexadecane은 Hexadecane/xGnP SSPCM 질량의 약 48.8%가 함침 되었다.

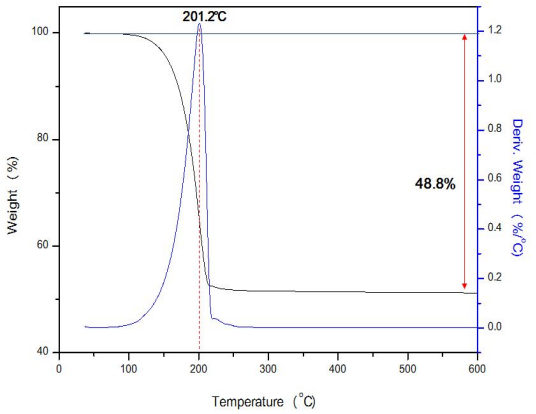

Fig. 7 TGA curve of Hexadecane/xGnP SSPCM

4. 결 론

본 연구에서 액상의 Hexadecane을 상안정화시키기 위한 방안으로 열전도율이 우수하고, 다공성물질인 탄소나노소재의 xGnP에 진공함침시켰고, 열적성능을 분석하는 과정을 진행하였다. 분석결과 Hexadecane은 상유출 없이 xGnP에 안정적으로 함침 되었고, Hexadecane/xGnP SSPCM의 열적성능은 아래와 같다.

FT-IR 분석결과 Hexadecane/xGnP SSPCM에서 xGnP와 Hexadecane에서 발견된 스펙트럼이 동일하게 관찰되는 것으로 보아, 화학적 변형 또는 반응이 아닌 xGnP와 Hexadecane 사이의 물리적결합에 의해 안정적으로 함침 되었음을 확인하였다. 또한 SEM 영상 확인 결과, Hexadecane/xGnP SSPCM의 Hexadecane이 xGnP의 기공 속에 고르게 퍼져있었다. DSC 분석을 통한 Hexadecane/xGnP SSPCM의 비열은 21.8℃에서 10.0J/g·K이었다. 축열성능은 21.8℃에서 최대값을 보였고, 축열량은 96.4J/g 이었다. 그리고 열방출성능은 14.6℃에서 최대값을 보여주었으며, 온도 하강 시 총 열방출량은 94.8J/g이었다. 온도상승 시의 축열량과 온도 하강 시 열방출량의 차이가 미비한 것으로 보아 축열과 열방출 성능이 안정적으로 발현됨을 확인하였다.

본 연구에서 제조된 Hexadecane/xGnP SSPCM은 16-25℃ 온도범위에서 상변화를 하는 물질로서, 제조한 SSPCM의 상안정성과 우수한 열성능이 확인되었다. 이러한 특성은 건축물 내 쾌적한 거주 온도범위에서 외기 온도 조건에 대하여 실내온열환경을 안정적인 상태로 유지시켜주고, 실내쾌적범위를 유지하기 위한 건물 에너지 절감방안으로 적합할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 국토해양부 첨단도시개발사업의 연구비지원 12CHUD-C061954-01에 의해 수행되었습니다. 본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다 (NO. 20114010203140).

References

1. Sarlos G., Dauriat A., Energy a Challenge for Humanity in the 21st Century, *International Conference on Energy and the Environment*,1-5,(2003)
2. Medrano M., Gil A., Martorell I., Potau X., Cabeza L.F., State of the Art on High Temperature Thermal Energy Storage for Power Generation. Part 1 - Case Studies, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*14,56-72,(2010)
3. Hadjieva M., Kanev St., Argirov J., Thermo Physical Properties of Some Paraffins Applicable to Thermal Energy Storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*27,181-187,(1992)
4. Rozanna D., Salmiah A., Chuah T.G., Medyan R., Thomas S.Y., Sa'ari M., A Study on Thermal Characteristics of Phase Change Material in Gypsum Board for Building Application, *Journal of Oil Palm Research*17,41-46,(2005)
5. Farid M.M. et al., A Review on Phase Change Energy Storage Materials and Applications, *Energy Conversion and Management*45,1597-1615,(2004)
6. Hasnain S.M., Review on Sustainable Thermal Energy Storage Technologies Part 1: Heat Storage Materials and Techniques, *Energy Conversion and Management*39,1127-1138,(1998)
7. Hawlader M.N.A., Uddin M.S., Khin M.M., Microencapsulated PCM Thermal Energy Storage System, *Applied Energy*74,195-202,(2003)
8. O¨zonur Y., Mazman M., Paksoy H.O¨., Evliya H., Microencapsulation of Coco Fatty Acid Mixture for Thermal Energy Storage with Phase Change Material, *International Journal of Energy Research*30,741-749,(2006)
9. Seo J., Jeon J., Lee J., Kim S., Thermal Performance Analysis According to Wood Flooring Structure for Energy Conservation in Radiant Floor Heating Systems, *Energy and Buildings*43,2039-2042(2001)
10. Lee J., Kim S., The Determination of the Adsorption Performance of Graphite for VOCs and Formaldehyde, *Energy and Buildings 46,56-61,(2011)*
11. *SIGMA*-ALDRICH, 2012-2014 Handbook of Fine Chemicals,(2011)
12. Zhang D., Zhou J., Wu K., Li Z., Granular Phase Changing Composites for Thermal Energy Storage, *Solar Energy*78,471-480,(2005)
13. Karaipekli A., Sarı A., Kaygusuz K., Thermal Characteristics of Paraffin/Expanded Perlite Composite for Latent Heat Thermal Energy Storage, *Energy Sources*31,814-823,(2009)