한국교통대학교 융·복합기술연구소 논문집, Vol. 4, No. 2, pp. 51-54 (2014)
Copyright ⓒ 2014 ICT
ISSN : 2233-8667

PCM 소재 특성 측정

이 영 우 · 조 예 림 · 박 병 흥*

한국교통대학교 화공생물공학과

PCM Property Measurement

Yong Woo Lee · Ye Lim Jo · Byung Heung Park*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-Si, Chungbuk, 380-720, Korea
(Received 2014.11.07 / Accepted 2014. 11. 24)

Abstract : Energy storage not only reduces the mismatch between supply and demand but also improves the performance and reliability of energy systems. The different forms of energy that can be stored, including mechanical, electrical and thermal energy. Phase change materials (PCM) are latent heat storage materials. A large number of phase change materials (organic, inorganic and eutectic) are available in any required temperature range. We concentrated on eutectic materials and made a eutectic by mixing urea and choline chloride. Heat capacity (C_p) is one of the most important properties to be considered when a process is developed using the eutectic and currently DSC (Differential Scanning Calorimetry) has been proved as an effective technique to measure the heat capacity. This study focused on measuring heat capacity (C_p) of the mixing urea and choline chloride by DSC.

Key words : PCM, eutectic, latent heat storage, DSC, heat capacity

1. 서 론

온실가스의 증가와 연료비 상승으로 사용된 에너지원을 재생 · 저장하는 것에 대한 연구가 요구되고 있다. 전 세계 과학자들은 이러한 문제를 해결하기 위한 신재생에너지원을 찾고 있으며 에너지 저장 장치를 발전시키는데 노력하고 있다.[1)] 요구된 형태로 전환시킬 수 있는 에너지 저장의 이상적인 형태 개발은 현대 기술자들에게 도전 과제가 되고 있다. 에너지 저장시스템은 에너지의 공급과 수요의 불일치를 해결해 주며 고급 연료의 절약과 에너지에 사용되는 자본 비용의 낭비를 줄여줌으로서 시스템의 효율을 높여준다. 예를 들어, 전력 발전소의 저장 시스템은 부하 평준화에 의해 오프 피크(off-peak)일 때의 전력을 저장하였다가 피크 때에 저장한 전력을 방출하여 부하의 변동성을 고르게 해준다.

에너지 저장 방법에는 열적, 화학적, 기계적, 전자기적인 방법 등이 알려져 있으며, 이러한 여러 가지 저장 방법 중 잠열 저장 방법이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 잠열 저장 물질인 PCM (phase change material)은 물, 벽돌 및 바위와 같은 현열 저장 물질의 단위 부피당 5-14배의 열에너지를 저장할 수 있다.

PCM은 각광받는 저장 재료 물질로 다양한 응용을 위해 물리적 또는 열역학적 특성 연구가 필요하다. 열용량은 응용에 필요한 공학 계산식에서 필요로 하는 값이며 물질의 기초 특성을 나타내 준다.

이에 본 연구에서는 PCM물질인 공융 혼합물의 열용량을 시차주사 열량법(Differential Scanning Calori-metry; DSC)으로 측정하고자 한다.

2. PCM 물질의 개요

2.1 PCM (Phase change material)

PCM은 단어 그대로 상변화 물질이다. 온도 변화 없이 특정한 온도에서 고체에서 액체, 액체에서 기체로,

*Corresponding author, E-mail: b.h.park@ut.ac.kr

또는 그 반대 방향으로 상이 변하면서 많은 열을 흡수 또는 방출하여 열을 조절한다. PCM은 자체적으로 주위의 열을 저장하였다가 필요할 때 방출하는 혁신적인 온도 조절 기능물질로써 잠열재나 축열재, 축냉재로 응용된다.

PCM이 상변화시 동일한 온도를 유지하면서 흡수 또는 방출하는 열을 잠열이라고 하는데, 이는 열에너지 저장에 중요한 역할을 한다. 잠열은 현열에 비해 상변화시 수십 배에서 수백 배의 에너지 저장 능력과 방출 능력을 가지기 때문에 현열을 이용하는 기존의 에너지 저장 소재보다 뛰어난 기능을 가진다. 이러한 능력으로 PCM은 잠열 저장 물질로 분류되며 다양한 분야에서 이를 응용하기 위해 많은 연구를 하고 있다.

2.2 PCM의 특성 조건

PCM이 열저장 시스템에 사용되어지기 위해서는 열적, 물리적, 역학적, 화학적, 경제적 조건을 충족시켜야 한다.[2] 그 조건들은 다음과 같다. (i) 높은 열전도도와 적절한 상전이 온도를 가진다. (ii) 높은 밀도와 상변화시 부피변화가 작다. (iii) 낮은 기압을 가진다. (iv) 과냉각 현상이 일어나지 않는다. (v) 독성이 없으며 화재 위험이 없다. (vi) 이용 가능해야 하며 합리적인 가격이다.

몇몇의 상변화 물질은 대부분 앞서 논의된 것과 같은 조건들을 만족시키지 못한다. 단일 물질인 PCM의 경우 이상적인 저장 매체를 형성하기 위한 조건들을 가지고 있지 않기 때문에 충족 되지 않는 조건을 보완해 줄 수 있는 매체이나 물질을 첨가하거나 물리적 특성을 보완하기 위한 디자인 시스템을 적절히 구성도록 고려해야한다.

예를 들어, 열전도율을 높이기 위해 PCM에 금속 핀을 사용하거나 과냉각 현상을 억제하기 위해 핵 형성제를 도입시킬 수 있다. 또한 비조화용융 (incongruent melting) 현상을 줄이고 싶다면 PCM의 두께를 적절하게 구상하도록 해야 한다.

3. PCM 물질의 종류

PCM물질의 종류에 따라 화학적, 물리적 특성들이 매우 다르기 때문에 이를 고려하여 시스템을 구상해야한다. PCM의 종류는 크게 유기물질, 무기물질 그리고 공융혼합물로 분류된다. 4000여종이 상변화 물질로 분류되고 있지만 실질적으로 적용 가능한 물질은 200여종 정도 된다. Fig. 1에 PCM물질의 종류를 볼 수 있다.

3.1 유기 물질 및 무기 물질

3.1.1 유기 물질

유기물질은 파라핀계와 기타 유기계로 분류되어 진다. 파라핀은 비용을 고려하여 공업용 파라핀만을 PCM으로써 사용한다. 또한 안전하고 저렴하며 모든 물질에 대하여 화학적으로 반응하지 않는다는 장점이 있다.

파라핀계가 아닌 유기계의 PCM은 매우 다양한 특성이 있으며 그 특성은 다음과 같다. (i) 높은 융융열, (ii) 연소성, (iii) 낮은 열 전도성, (iv) 높은 온도에서의 불안정성, (v) 낮은 인화점.

3.1.2 무기물질

무기 물질은 염수화물과 메탈계로 분류되어진다.

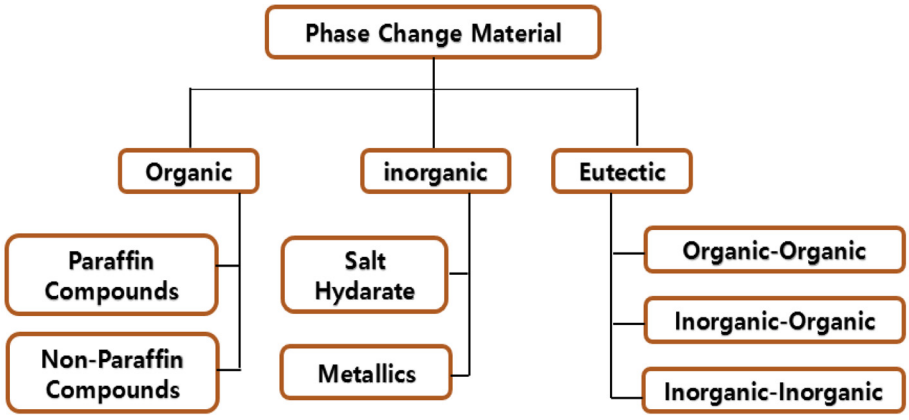

Fig. 1 PCM 물질의 분류

무기 물질은 일반적으로 과냉각 되지 않고 사이클링이 반복되어도 융해열이 분해되지 않는다. 보통 PCM의 무기 물질의 축 열용량(200-400kg/dm^3)은 유기 물질의 축 열용량(128-200kg/dm^3)보다 거의 2배 높지만 무기 물질은 용융 시에 과냉각 현상을 보이기 때문에 비조화용융 현상이 일어나고 이 현상으로 인해 상 분리가 일어나는 문제점이 있다.

3.1.2 공융혼합물

공융혼합물은 둘 또는 그 이상의 조성인 혼합물을 녹이거나 냉각시킬 때 동시에 두 종류 이상의 조성이 석출되는 결정 혼합물이다. 또한 결정체를 형성하며 냉각되기 때문에 항상 조성들이 분리되지 않으며 녹을 때도 동시에 액화되므로 분리될 가능성이 없다.

Fig 2에는 tetradecane과 hexadecane의 혼합물의 농도에 따른 어는점을 보여주고 있다.[3] 두 혼합물의 공융점은 tetradecane의 농도가 91.67%일 때 나타나며 이 때 상변화 온도는 1.7℃이다.

4. Choline Chloride-Urea 혼합물의 C_p 측정

4.1 DSC를 이용한 C_p 측정 방법

시차주사 열량법(differential scanning calorimetry, DSC)은 시료물질과 기준물질을 동시에 일정한 속도로 가열/냉각시키면서 시료물질의 열 출입을 측정하는 방법이다. 시료물질은 주어진 온도에 의해 흡열/발열의 반응을 함으로써 기준물질과 온도 차이가 생기게 되고 이 차이에 의해 열 흐름이 발생한다. 발생한 열 흐름은 열 유속판(heat flux plate)에 의해 감지되고 시료물질의 열량 값을 얻을 수 있게 된다.

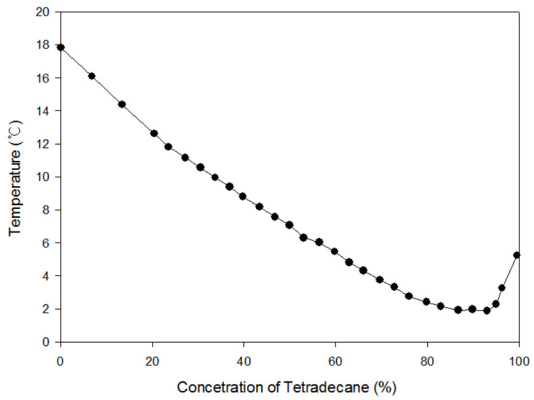

Fig. 2 Tetradecane-hexadecane의 혼합물의 어는점

실험 조건은 DSC프로그램에 직접 설정해야 한다. 초기 온도를 20℃로 설정해 주었으며 처음 5분 동안 등온을 한 후, 5℃/min의 속도로 90℃까지 올려주었다. 마지막으로 처음과 같이 90℃에서 5분간 등온을 해주었다.

본 실험에서는 DSC 131 Evo 모델을 사용하여 열용량을 측정하였다. 시료의 열용량 값을 측정하기 위해서는 동일한 조건 하에 세 번의 실험을 해야 한다. (i) 시료의 열 흐름 값, (ii) 사아피어의 열 흐름 값 (iii) 빈 펜의 열 흐름 값. DSC 131 Evo 모델은 이 세 번의 실험 값을 프로그램에 입력하면 자동으로 시료의 열용량 값을 계산해 준다.

4.2 Choline Chloride 와 Urea 혼합

공융혼합물로 choline chloride와 urea를 혼합하여 실험하였다. Urea 분자 2개가 choline chloride의 할로겐 금속 이온 1개와 수소결합을 하므로 이 두 성분의 비율은 1:2가 된다. 이때의 두 혼합물의 녹는점은 12℃로 가장 낮은 온도를 나타내며 이 온도를 공융점이라 한다.[4]

두 성분을 혼합하기 전에 각각 따로 진공건조기로 100℃에서 12시간씩 건조시켜줌으로써 전처리를 해주었으며 100℃이내 에서 1시간 동안 교반시켜 혼합하였다.

5. 결 과

Table 1은 각 온도에서의 choline chloride와 urea의 1:2 혼합물의 열용량의 측정한 값을 나타낸 것이다. 이를 그래프로 나타낸 것이 Fig. 3이다. 그래프를 보면 온도가 증가함에 따라 열용량도 증가함을 알 수 있다. PCM의 열용량은 분자의 병진, 진동수 및 회전 에너지 저장 모드와 연관되어 있기 때문에 고유의 값이 된다.[5,6]

Table 1 Measured C_p for eutectic mixture

Temperature (K)	Molar heat capacity (J · mol^{-1}K^{-1})
320.0	182.6
325.0	183.3
330.0	183.8
335.0	184.7
340.0	185.7
345.0	186.7
350.0	187.8
355.0	188.8
360.0	189.9

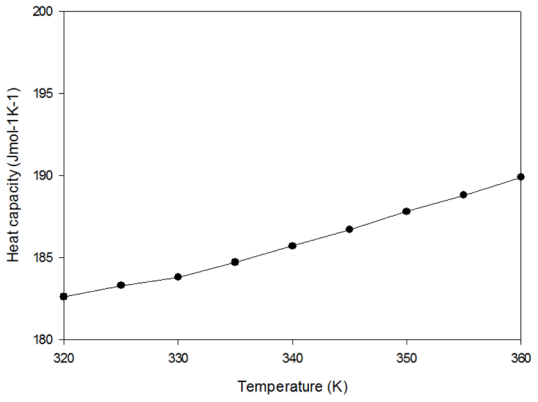

Fig. 3 Urea-Choline Chloride 혼합물의 열용량

6. 결 론

잠열 저장 방법은 에너지가 가장 효율적으로 저장되는 방법이다. PCM은 잠열 저장 물질로써 주목 받고 있으며 여러 방면의 응용을 위해 기본적인 물성인 열용량을 측정하는 것이 중요하다.

Choline chloride와 urea을 1:2로 혼합하여 PCM인 공융 혼합물을 제조하여 측정하였으며 측정기기는 DSC를 사용하였다. DSC로 열용량을 측정하기 위해서는 3번의 동일한 실험이 필요하며 실험의 정확도를 위해 측정 전에 시료의 전처리 과정을 해주었다.

본 연구에서는 PCM 물질인 공융혼합물에 초점을 두어 연구하였으며 공융 혼합물을 제조하여 열용량을 측정하고 그 값을 나타내었다.

Acknowledgement

이 논문은 2014 년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

References

1) Atul Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications”, Renewable Energy. 13, p.318-345, 2009.
2) A.Abhat, “Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials”, Solar Energy. Vol30. P.313-332, 1981.
3) Gustafsson Mari, Bo He, Setterwall Fredrikm “Paraffin waxes and their mixture as phase change materials (PCMs) for cool storage in distrrict cooling system”, IEA. 10. p.45-46. 1998.
4) Z.Qinghua, V.Karine De Oliveira, R.Sebastien, J.François “Deep eutectic solvents : syntheses, properties and applications”, CSR. 41. 7108-7146. 2012.
5) Mettawee E-BS, Assassa GMR, “Experimental study of a compact PCM solar collector”, Energy. 31. 14. p2958-2968. 2006.
6) Cabeze LF, Ibanez.M, Sole C, Roca J, Nogues M, “Experimentation with a water tank including a PCM module”, Solar Energy MSC. 90. p1273-1282. 2006.