

다양한 PCM에 대한 T-history법의 적용

박창현, 백종현*, 강채동**, 홍희기†

(주)EnE시스템, *한국생산기술연구원, **전북대학교 기계공학과, †경희대학교 기계산업시스템공학부

Application of T-history Method to Various Phase Change Materials

Chang Hyun Park, Jong Hyeon Peck*, Chaedong Kang**, Hiki Hong†

EnE System, Socho, Seoul 137-070, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

**Dept. of Mechanical Engineering, Chonbuk University, Jeonju 561-756, Korea

† School of Mechanical and Industrial System Engineering, KyungHee University, Suwon 449-701, Korea

ABSTRACT: T-history method, measuring heat-of-fusion of phase change material (PCM) in sealed tubes, has the advantages of a simple experimental device and no requirements in sampling process. However, a degree of supercooling used in selecting the range of latent heat release and neglecting sensible heat during the phase change process can cause significant errors in determining the heat of fusion in the original method, which has been improved in order to predict better results by us. In the present study, the modified method was applied to a variety of PCM such as paraffin and lauric acid having very small or no supercooling with a satisfactory precision. As a result, the method can provide an appropriate means to assess a new developed PCM by cycle test even if a very accurate value cannot be obtained.

Key words: Phase change material(상변화물질), Heat of fusion(융해열), Latent heat(잠열), T-history method, Thermal storage(열저장)

기호 설명

A_c : 열전달 면적 [m^2]

Bi : Biot 수, hR/k

C_p : 정압비열 [$kJ/(kg \cdot K)$]

H_m : 융해열 [kJ/kg]

h : 열전달계수 [$W/(m^2 \cdot K)$]

k : 열전도율 [$W/(m \cdot K)$]

m : 질량 [kg]

T : 온도 [$^{\circ}C$]

t : 시간 [sec]

상첨자

' : 증류수(pure water)

하첨자

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-2625

E-mail address: hhong@khu.ac.kr

0 : 초기상태(initial state)

a : 시험관 주위(atmosphere)

f : 종료(final)

- i : 변곡점(inflection point)
- l : 액상(liquid)
- m : 용점(melting point)
- p : 상변화물질(PCM)
- s : 고상(solid)
- t : 시험관(tube)
- w : 물(water)

1. 서론

고밀도의 열에너지 저장이 가능한 잠열축열은 에너지의 유효이용에 필수적인 기술이다. 잠열축열재로 사용되는 상변화물질(Phase Change Material, PCM)의 가장 중요한 구비조건으로서는 수천 번 이상의 반복사용에도 잠열량 저하가 없거나 적어야 한다. 가격이 저렴한 무기수화물의 경우 일반적으로 심한 과냉각 현상, 반복사용에 따른 상분리 현상 등으로 잠열량이 저하되는 퇴화를 보이므로 이를 막기 위해 조핵제, 증점제 등이 첨가된다.^(1,2) 이러한 혼합과정에서 조성이 완벽하게 균일하지 못한 경우 미량의 샘플을 채취하여 잠열을 측정하는 시차주사열량법(DSC)이나 시차주사열분석법(DTA)으로 측정된 결과는 정확성이 높음에도 불구하고 전체 시료의 물성치를 대표하지 못할 가능성이 있다.

PCM의 반복사용에 따른 잠열량의 변화를 알아보기 위한 반복실험(cycle test)은 상용화를 위해 필수적인데, 통상 밀폐된 튜브에 PCM을 충전시킨 상태에서 냉각과 가열을 되풀이하게 되나 샘플채취 과정에 상당한 어려움이 있다. 즉 샘플을 표면 근방에서 채취하는 경우 용이하기는 하나 시료 전체를 대표하기 어렵고, 반면에 중심부근에서 취하게 되면 시료의 뒤섞임 및 공기의 혼입 등으로 이후의 반복실험에 악영향을 미치게 된다. 그리고 원거리에 DSC 장비가 있으면 샘플의 채취 및 이동과정에서 공기와 접하게 될 가능성이 높아 물성 변화의 우려도 높다.

따라서 용기에 충전되어 있는 상태로 잠열량을 측정하는 것이 가장 이상적이며 이를 위해 개발된 방법이 바로 T-history법이다.⁽³⁾ 그러나 이 방법은 획기적인 아이디어에도 불구하고 취득된 데이터의 해석과정에서 잠열구간에 포함된 현열의 무시 및 잠열구간 종료점을 과냉각 해소온도로

취하는 등 물리적으로 타당하지 못한 가정을 도입함으로써 측정된 잠열량의 정확도가 현저히 떨어지는 단점이 있었다. 선행연구로서 이에 대한 해결방안을 제시하고 초산염($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 시료로 사용하여 타당성을 뒷받침한 바 있다.⁽⁴⁾

본 연구에서는 상변화과정의 패턴이 상이한 다양한 시료에 대해 적용을 시도하였다. 시료로는 잠열축열재의 요건을 갖춘 무기수화물, 파라핀류, 지방산에서 각각 하나씩 선정함으로써 수정 T-history법의 활용범위 및 신뢰성을 일층 높일 수 있도록 하였다.

2. 수정 T-history법의 계측방법과 해석

T-history법은 집중용량법을 적용할 수 있는 조건($\text{Bi} < 0.1$) 하에서 상변화물질과 기준물질(보통 증류수)을 용점보다 높은 온도로 유지시키다가, 이를 대기 중에 방열시키면서 온도를 연속적으로 측정한다(Fig. 1). 이로부터 Fig. 2 (a), (b)와 같은 상변화물질과 기준물질에 대한 2개의 T-history 곡선(시간에 따른 온도 변화곡선)을 얻고 이를 해석하여 잠열 등의 열적 물성치를 얻게 된다.

원래의 T-history법은 여러 가지 물질이 혼합된 시료의 열적 물성치를 측정할 수 있는 편리한 방법이지만 해석상 다수의 문제점이 있음을 제시한 바 있었으며, 이를 수정하여 결과의 신뢰성을 대폭 향상시켰다.⁽⁴⁾ 즉 기존의 방법에서는 Fig. 2의 T-history 곡선에서 잠열구간의 종료점을 과냉각이 해소되는 온도에 해당되는 a점으로 취하였다. 그러나 응고점 이하로 온도가 떨어져도 액체상태가 유지되는 과냉각은 물질의 고유한 성질이 아니라 용액의 순도, 용기 표면의 상태 등 여

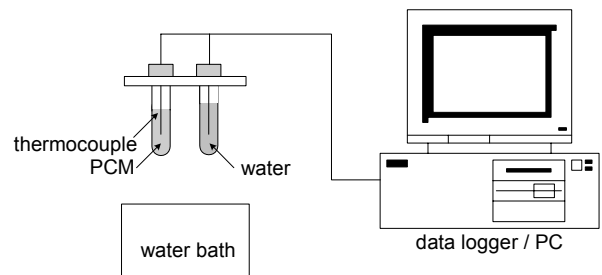


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

러 가지 요인에 따라 달라지게 되므로, 잠열방출 구간의 종료점으로 과냉각 해소온도를 이용하는 것은 물리적으로 전혀 타당하지 못하다. 수정 T-history법에서는 잠열구간과 고상 현열구간의 경계를 Fig. 2(c)와 같이 PCM에 대한 T-history 곡선의 1차도함수가 극값을 갖는 지점, 즉 변곡점으로 결정한 바 있다.⁽⁴⁾ 이는 집중 용량법이 적용될 수 있는 경우 현열구간에서의 온도가 $e^{-t/\tau}$ 로 감소하는 데 비해 잠열구간에서의 온도는 다른 형태로 감소하기 때문이다. 초산 염의 경우에는 과냉각 해소점 a와 변곡점 b의 차이가 3°C에 불과해 그 영향이 작게 평가되었으나, 본 연구에서 사용한 시료 중 라우릭산은 10°C 정도로서 결과에 절대적인 영향을 미친다. 또한 Fig. 2(a)의 잠열구간에서 온도변화가 관찰됨에도 원래의 T-history법에서는 이 효과를 고려하지 않았으나, 수정법에서는 상변화시 온도변화에 따른 PCM 및 튜브의 현열을 포함시켰다. 이외에도 PCM 튜브와 증류수 튜브의 전열면적을 임의로 취해서 해석시에 체적팽창까지 고려할 수 있도록 하였다.

이러한 요소들을 포함하여 각 구간에 대한 PCM 및 기준물질에 대한 에너지식을 정리하였다. 이 중 식(1)~(3)은 PCM의 액상, 잠열, 고상 구간에 대한 것이며, 식(4)~(6)은 같은 온도구간의 기준물질에 대한 것이다.

$$(m_{t,p}C_{p,t} + m_p C_{p,l})(T_0 - T_s) = hA_c A_1 \quad (1)$$

$$\left(m_{t,p}C_{p,t} + m_p \frac{C_{p,l} + C_{p,s}}{2} \right) (T_m - T_i) + m_p H_m = hA_c A_2 \quad (2)$$

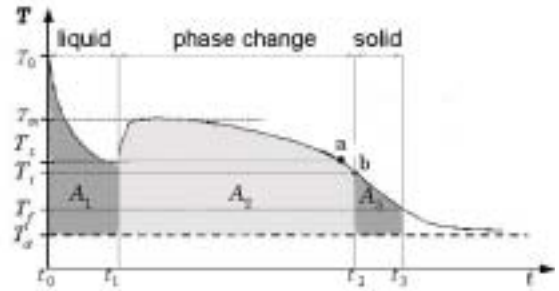
$$(m_{t,p}C_{p,t} + m_p C_{p,s})(T_i - T_f) = hA_c A_3 \quad (3)$$

$$(m_{t,w}C_{p,t} + m_w C_{p,w})(T_0 - T_s) = hA_c' A_1' \quad (4)$$

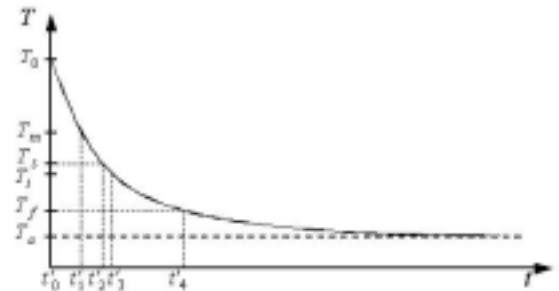
$$(m_{t,w}C_{p,t} + m_w C_{p,w})(T_m - T_i) = hA_c' A_2' \quad (5)$$

Table 1 Areas of interval used in equations.

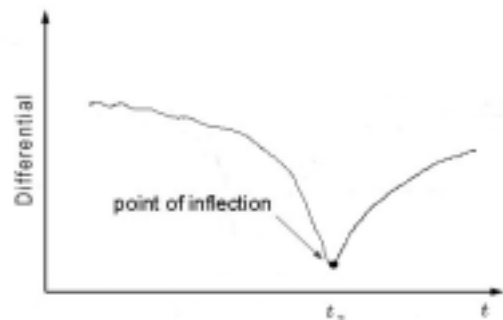
interval	range of temperature	area	range of time	area	range of time
liquid	$T_0 - T_s$	A_1	$t_0 \sim t_1$	A_1'	$t_0' \sim t_1'$
phase change	$T_m - T_i$	A_2	$t_1 \sim t_2$	A_2'	$t_1' \sim t_2'$
solid	$T_i - T_f$	A_3	$t_2 \sim t_3$	A_3'	$t_2' \sim t_3'$



(a) PCM



(b) pure water



(c) First derivative

Fig. 2 A typical modified T-history curve.

$$(m_{t,w}C_{p,t} + m_w C_{p,w})(T_i - T_f) = hA_c' A_3' \quad (6)$$

여기서 $A_1 = \int_{t_0}^{t_1} (T_p - T_a) dt$ 으로서 Fig. 2(a)의 T-history곡선의 액상현열구간 면적에 해당되며, 각 구간별에 대한 것을 Table 1에 정리하였다.

최종적으로 수정 T-history법에서의 비열 및 잠열은 다음 식과 같다.

Table 2 Heat of fusion and specific heat for $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Sample	$C_{p,l}$ [kJ/kg · K]	$C_{p,s}$ [kJ/kg · K]	H_m [kJ/kg]
1	2.86	2.17	262
2	3.35	2.19	242
3	3.71	2.42	237
4	4.29	2.29	242
5	3.93	2.44	240
6	4.29	2.22	244
Average $\pm 95\%$ confidence limit	3.74 \pm 0.59	2.26 \pm 0.13	245 \pm 9
DSC	-	-	253
Reference value ⁽¹⁾	3.05	-	226
Reference value ⁽⁶⁾	3.68	2.11	263

$$C_{p,l} = \frac{m_{t,w}C_{p,t} + m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'} - \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} \quad (7)$$

$$C_{p,s} = \frac{m_{t,w}C_{p,t} + m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_3}{A_3'} - \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} \quad (8)$$

$$H_m = -\left(\frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} + \frac{C_{p,l} + C_{p,s}}{2}\right)(T_m - T_i) + \frac{m_{t,w}C_{p,t} + m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'} (T_m - T_i) \quad (9)$$

온도 데이터는 10초~30초 간격으로 측정하며, 이로부터 Fig. 2의 각 구간의 시작·종료시간, 온도를 설정하고 면적을 구한 후 잠열과 비열을 구하게 된다.

3. 다양한 시료에 대한 적용

3.1 초산염

초산염을 대상으로 실험한 결과에 대해서는 이전 논문에서 상세히 언급한 바가 있으며, 대표적인 T-history 곡선은 Fig. 3과 같다.⁽⁴⁾ 초산염의 경우 잠열구간의 종료점인 변곡점이 명료하게 나

Table 3 Heat of fusion and specific heat for paraffin.

Sample	$C_{p,l}$ [kJ/kg · K]	$C_{p,s}$ [kJ/kg · K]	H_m [kJ/kg]
1	1.89	5.50	141
2	2.83	5.09	127
3	1.79	5.96	126
4	2.35	4.75	143
5	2.50	4.88	138
6	1.75	4.49	132
Average $\pm 95\%$ confidence limit	2.19 \pm 0.19	5.11 \pm 0.56	135 \pm 8
DSC	-	-	130
Reference value ⁽⁶⁾	-	-	156.8

Table 4 Heat of fusion and specific heat for Lauric acid.

Sample	$C_{p,l}$ [kJ/kg · K]	$C_{p,s}$ [kJ/kg · K]	H_m [kJ/kg]
1	2.16	3.01	171
2	2.10	1.98	191
3	1.93	2.50	192
4	2.45	3.70	186
5	2.16	2.81	197
6	2.17	2.85	184
Average $\pm 95\%$ confidence limit	2.14 \pm 0.46	2.81 \pm 0.60	186 \pm 10
DSC			179
Reference value ⁽¹⁾			177
Reference value ⁽⁶⁾	2.38	1.80	183

타나기 때문에 구간의 선정이 상당히 용이하다. 그러나 과냉각 해소온도와 변곡점의 온도차가 3°C 정도에 불과해 이 영향은 상대적으로 작게 평가된 반면, 잠열구간에 포함된 현열의 영향이 지배적이었으며, 이를 고려하지 않은 원래의 T-history법의 결과와 잠열량에 1.7배 정도의 차이를 보였다.

요약된 결과를 Table 2에 보이며, 본 논문에서 사용된 DSC의 결과는 3회 측정된 잠열량의 평균치로서 $\pm 5\%$ 정도의 오차를 갖는다.

3. 2 파라핀

파라핀 계열은 용융시 과냉각 현상을 보이지 않기 때문에 Fig. 4와 같이 연속적으로 온도가 떨어지는 경향을 보인다. 과냉각이 없어도 잠열 방출 온도가 거의 일정하다면 원래의 T-history 법으로도 잠열량을 구할 수 있으나, Fig. 5와 같이 잠열구간에서의 온도강하가 현격하여 현열구간과의 경계가 명료하지 않으므로 잠열구간의 개시와 종료점을 구할 수 없다. 따라서 원래의 방법은 적용이 불가능하다.

수정된 T-history법에서는 잠열구간의 종료점으로 변곡점을 제시하였으나, 파라핀과 같이 과냉각이 없는 PCM에 대해서는 잠열방출 개시점도 명료하지 않으므로 1차도함수의 변화가 큰 점을 참고하여 선정하였다. 해석과정은 초산염의 경우와 동일하나 액상현열구간의 종료온도인 과냉각 해소온도 T_s 가 존재하지 않으므로 이 값 대신에 용융시작온도 T_m 을 적용하였다.

서로 다른 6개의 시료를 대상으로 실험한 결과를 Table 3에 정리하였다. 동일한 시료를 대상으로 한 DSC 실측치와 상당히 좋은 일치를 보인다. 단 시료로 사용한 시약용 파라핀의 정확한 성분을 파악할 수 없어, 응고가 46°C 정도부터 시작되는 것으로 보아 n-Docosane($C_{22}H_{46}$)으로 추정하고, Table 3의 문헌치에는 이것에 해당하는 값을 참고로 표시해 두었다.

3. 3 라우릭산

지방산의 일종인 라우릭산(Lauric acid)에 대한 T-history 곡선은 Fig. 5와 같으며, 과냉각이 매우 작아 1.5°C로 전절에서 다른 과냉각이 없는 파라핀과 마찬가지로 잠열구간 내의 온도변화가 거의 없어야만 원래의 T-history법을 적용할 수 있다. 즉 잠열구간의 종료점으로 과냉각 해소점을 취하게 되면 잠열구간이 매우 짧아져 평가 자체가 무의미해진다. 이러한 문제점을 해결한 수정법으로는 Table 4와 같이 DSC에 비해 4% 정도 큰 값을 보이기는 하나 상당히 정확한 값의 산출이 가능하다.

4. 결과 및 고찰

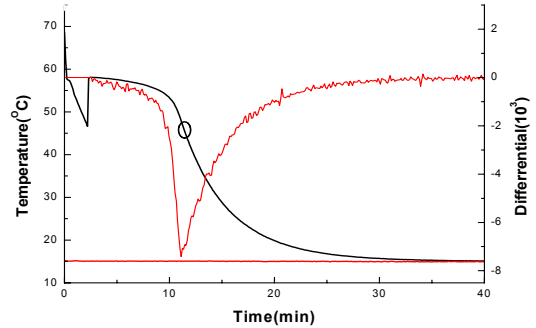


Fig. 3 T-history curve for $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

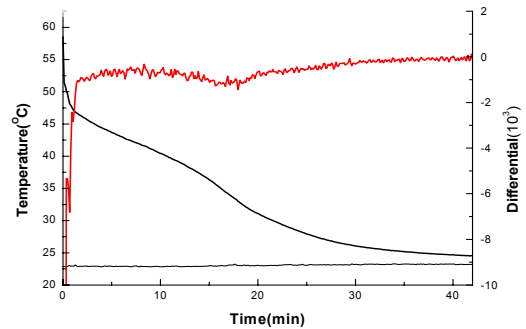


Fig. 4 T-history curve for paraffin.

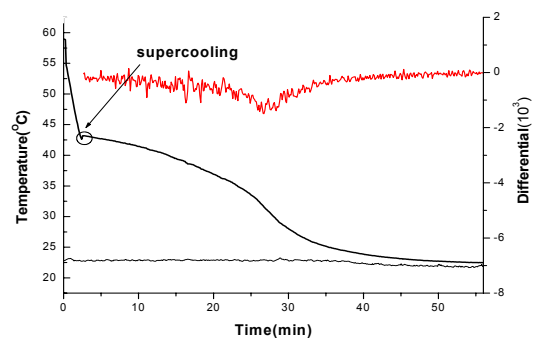


Fig. 5 T-history curve for Lauric acid.

과냉각의 여부 및 정도에 상관없이 수정된 T-history법으로 측정된 잠열량은 DSC에서 구한 결과와 4% 이내에서 일치함을 보여주었다. 반면

에 부수적으로 구해지는 비열은 이보다 큰 차이를 보이는 경향이 있으며 시료에 따른 편차도 심하므로, 정밀한 값이 요구되는 경우에는 별도의 비열측정법을 이용하는 것이 바람직해 보인다.

밀폐된 용기 내의 PCM에 대한 잠열량 측정을 통한 잠열축열재의 성능평가가 중요한 만큼, 시료에 따른 잠열량 측정치의 편차에 주목할 필요가 있다. 무수히 많은 측정을 통해 얻어지는 모평균이 존재할 범위인 구간추정(95% 신뢰구간)⁽⁵⁾을 Table 2, 3, 4에 같이 정리하였으나 $\pm 5\%$ 정도로 다소 큰 것으로 판단된다. 따라서 단 1회의 측정을 통해서 얻어지는 결과는 DSC의 측정치를 기준으로 최대 10%까지 오차를 수반할 우려가 있으므로 최소 3회의 계측을 통해 평균값 및 신뢰구간을 제시하는 것이 필요하다.

이와 같은 변동요인으로서의 구간선정의 불확실성, 열전달계수의 변화, 측정온도센서의 위치 및 PCM의 특성 등이 영향을 주는 것으로 판단되며 이에 대해 향후 연구에서 충분한 고찰을 요한다.

5. 결 론

밀폐된 튜브 내에 충전된 상태로 PCM의 잠열량을 측정하기 위해 제안된 T-history법을 개선하여 다양한 시료에 적용하였다.

과냉각이 있거나 매우 작은 시료에 대해서도 잠열량을 구할 수 있었으며, DSC로 구한 결과와 4% 이내에서 일치함을 보였다. 그러나 시료 간에는 편차가 있어 95% 신뢰구간이 $\pm 5\%$ 로서, 보다 정확한 측정이 요구되는 경우에는 3회 이상의 측정을 통해 신뢰도를 높일 필요가 있다.

동시에 측정되는 비열은 정확도가 떨어지는 경향이므로 T-history법에 의해 측정된 결과는 부수적으로 얻어지는 참고치 정도로 보는 것이 좋으며, 정확도가 요구되는 경우에는 별도의 정밀한 비열측정법을 이용하는 것이 바람직하다.

융점이 상온보다 높은 PCM에 대해서는 본 연구를 통해 샘플채취를 하지 않은 상태에서 잠열

량 측정이 만족스러운 수준에 도달하였으며, 밀폐된 튜브 내에서 연속적인 측정법으로는 최적의 방식이라고 결론지을 수 있다. 융점이 상온보다 낮은 PCM에 대한 측정방법의 정립, Bi수가 큰 실험조건에 대한 근사해석 및 수치계산을 통해 온도측정위치에 따른 정도분석 등이 향후 연구로 요구된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초 특정연구과제(과제번호 R01-2001-000-00398-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Park, W. H., 1989, A System Development of Thermal Energy Storage at High Temperatures, KIST.
2. Kim, S. D., 1992, Heat Transfer Characteristics in Latent Heat Storage Systems Using Salt Hydrates, KIST.
3. Zhang, Y. and Jiang, Y., 1999, A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials, Measurement and Science Technology, Vol. 10, pp. 201-205.
4. Park, C. H., Choi, J. H. and Hong, H., 2001, Consideration on the T-history method for measuring heat of fusion of phase change materials, Korean J. Air-Conditioning and Refrigeration Eng., Vol. 13, No. 12, pp. 1223-1229.
5. Park, S. H., 1995, Design of experiment, 2nd ed., Minyongsa, Seoul, pp. 39-45.
6. Perry, R. H. and Green, D., 1973, Perry's Chemical Engineering Handbook, 6th ed.