

잠열제로 이용되는 PCM의 잠열과 비열 측정법에 대한 고찰

최주환*, 손권**, 박창현**, 홍희기†

*서울대학교 대학원 기계항공공학부, **경희대학교 대학원 기계공학과, † 경희대학교 기계산업시스템공학부

Consideration on the Measurement Method of Heat of Fusion and Specific Heat of PCMs used as Latent Heat Storage Materials

Ju Hwan Choi*, Kwon Sohn**, Chang Hyun Park**, Hiki Hong†

*School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Department of Mechanical Engineering, KyungHee University, Suwon 449-701, Korea

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

ABSTRACT: In order to measure the heat of fusion and specific heat of PCMs used in the latent heat storage system, thermal analysis methods such as DSC and DTA have been used. These methods taking very small samples are not applicable for latent heat storage materials consisting of several components, which are not homogeneous. For these reasons, the studies about the simple measurement method of the heat of fusion and specific heat of PCMs have been performed, but more studies are still needed. So, we gave careful consideration to several questions related to the measurement methods. In particular, we investigated the merits and demerits of the T-history method which is very simple, and developed the modified T-history method to overcome shortcomings of T-history method. Modified T-history method will be especially useful for the selection of the best PCM from lots of candidates and development of new PCMs.

Key words: PCM(상변화물질), heat of fusion(융해잠열), specific heat(비열), modified T-history method, DSC(시차주사열량), heat-flux meter(열유속계)

기 호 설 명

A_c : 열전달 면적, [m²]

Bi : Biot 수, $hR/(2k)$

c_p : 정압 비열, [J/(kg · K)]

H_m : 융해열 또는 잠열, [J/kg]

h : 대류열전달 계수, [W/m²]

k : 열전도율, [W/(m · K)]

m : 질량, [kg]

T : 온도, [°C]

T_m : 융점, [°C]

t : 시간, [sec]

상첨자

' : 기준물질(증류수, pure water)

하첨자

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-8106

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

∞, a : 대기(atmosphere)

p : 잠열 축열제로 이용되는 상변화물질

- w : 증류수(pure water)
- 0 : 초기상태(initial state)
- r : 기준(reference)
- x : 미지(unknown)

1. 서론

지금까지 에너지의 효율적 이용을 위해 에너지 저장방법에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 에너지 저장방법에는 여러 가지가 있지만 그 중에서도 잠열을 이용한 열에너지 저장방법이 가장 큰 주목을 받고 있다. 그러나 대부분의 상변화물질은 과냉각이나 상분리현상을 가지고 있기 때문에 반복적으로 사용할 경우 그 특성이 퇴화하는 경향을 보인다. 이러한 퇴화현상을 방지하기 위해 조핵제나 증점제 같은 첨가제를 이용한 잠열재의 개발이 이루어지고 있으며, 이들의 열적 물성치를 DSC나 DTA를 이용하여 측정해 왔다. 그러나 새로운 상변화물질의 개발에 대한 연구는 대부분 실험실 단위로 이루어지기 때문에 DSC나 DTA를 이용한 잠열측정은 쉬운 일이 아니다. 또한, 이러한 열분석기는 매우 적은 양의 시료만을 사용하기 때문에 실제 시스템에 사용되는 경우의 물성과는 다른 값을 나타낼 수 있다⁽¹⁾. 또한, DSC나 DTA는 여러 PCM의 잠열과 비열을 동시에 측정할 수 없을 뿐만 아니라 측정방법도 복잡하며 많은 비용을 필요로 하는 단점을 가진다.

이러한 이유 때문에 좀더 간단한 방법으로 상변화물질의 잠열과 비열을 측정할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되었다. 특히, Zhang 등⁽²⁾은 간단하게 잠열과 비열을 측정할 수 있는 T-history법을 제안하였다. 그러나, T-history법은 물리적으로 타당하지 못한 가정을 도입함으로써 정확한 잠열량 측정에는 한계가 있다.

본 연구에서는 이와 같은 잠열측정 방법들의 원리와 문제점들을 살펴보고 이를 해결할 수 있는 방법에 대해 고찰해 보았다. 특히 매우 간단하게 잠열과 비열을 측정할 수 있는 modified T-history법을 개발하였으며, 이를 이용하여 새로운 잠열 축열재의 잠열과 비열을 측정해 보았다.

2. 잠열측정 방법의 문제점

잠열과 비열을 측정하기 위해 시차주사열량(DSC)과 시차열분석이 주로 사용되어 왔으며, 본 연구에서도 DSC를 이용해 보았다. Fig. 1은 순수한 망초(Sodium Sulfate Decahydrate, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)의 DSC 결과를 보여주고 있는데, 그림으로부터 잠열재의 용점과 비열, 잠열 등을 알 수 있다. DSC 결과, 망초의 잠열은 211.83 kJ/kg으로 문헌값(242 kJ/kg)⁽³⁾과 유사한 값을 보였다. 그러나 순수 망초는 반복실험시 퇴화현상을 보이기 때문에 실제 시스템에 적용하기 위해서는 망초에 증점제나 조핵제를 첨가한 잠열재를 사용해야 한다. 이러한 퇴화현상을 방지하기 위해 새로운 잠열재를 개발하였으며⁽⁴⁾ 이 경우의 DSC 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 개발된 잠열 축열재의 잠열량

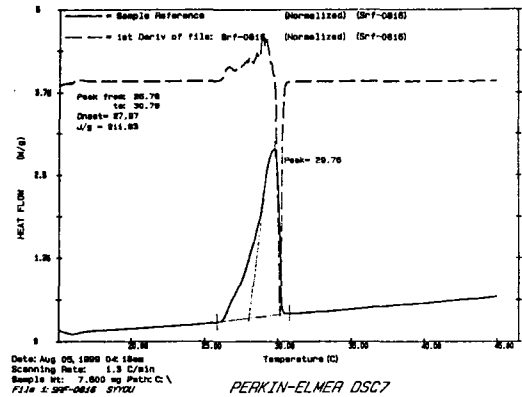


Fig. 1 DSC result of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

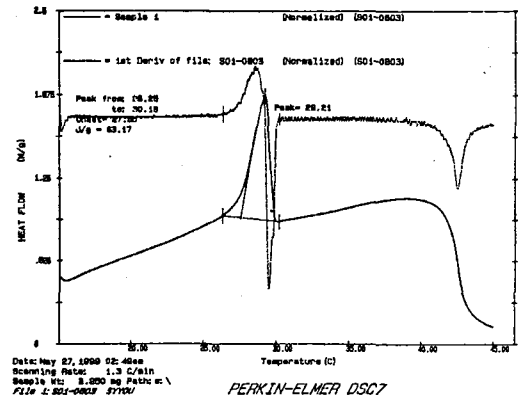


Fig. 2 DSC result of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Borax} + \text{K-SAM} + \text{SLS}$

은 63.17 kJ/kg 로 측정되었다. 이는 순수 망초의 경우에 비해 약 1/4배 가량 감소한 수치이다. 그러나 순수 망초와 개발된 잠열재를 시험관에 약 33 g씩 담아 같은 조건에서 방열시키면 개발된 잠열재와 순수 망초의 잠열량이 거의 유사하다는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 개발된 잠열재의 일부(1 ~ 10 mg)를 취해 DSC로 측정하면 실제의 값과는 다른 값을 얻었을 수 있었는데, 이는 잠열재의 물성을 DSC로 측정하는 것이 항상 옳은 것이 아니라는 것을 보여준다. 즉, Fig. 2의 경우에는 Fig. 1과 같은 단순한 피크뿐만 아니라 잠열에 해당하는 평평한 부분도 존재하는데 DSC에서는 이를 감지하지 못하게 된다.

3. Modified T-history 방법

DSC나 DTA는 개발된 잠열 축열재의 열적 특성을 정확하게 측정하기 어려울 뿐 아니라 많은 비용을 필요로 하기 때문에 잠열재의 잠열과 비열을 측정하기에는 적당하지 않다. 이러한 이유 때문에 잠열 축열재의 잠열과 비열을 간단히 측정할 수 있는 방법에 대한 연구가 이루어졌는데, Zhang 등⁽²⁾이 개발한 T-history법이 바로 그것이다.

T-history법은 집중용량법을 사용할 수 있는 조건 ($Bi < 0.1$) 하에서 기준물질(보통 물을 사용)과 상변화물질을 상전이온도보다 높은 온도로 유지시키다가 이를 동시에 대기중으로 방열시키면서 온도를 연속적으로 측정한다. 이러한 실험으로부터 Fig. 3과 Fig. 4와 같은 기준물질과 상변화물질에 대한 2개의 T-history curve를 얻고 이를 이용하여 잠열량을 유추한다. 그러나 대부분의 경우, 얻어진 2개의 T-history curve와 집중용량법의 가정만으로는 잠열량을 계산할 수 없다. 즉, 정확한 잠열량을 얻기 위해서는 잠열구간과 관련된 조건을 필요로 하는데, T-history법은 잠열구간과 고상 현열구간 사이의 구분을 과냉각이 해소되는 시점의 온도를 이용하여 정의함으로써 이 문제를 해결하고자 하였다. 즉, Fig. 3에서 $t_0 \sim t_1$ 구간이 액상 현열구간, $t_1 \sim t_2$ 구간이 잠열구간이나, 과냉각 해소온도 T_s 까지 하강하였을 때의 시간을 t_2 로 취한 것이다.

그러나 과냉각이란 물질의 고유한 성질이 아니

라 용액의 부피, 순도, 냉각 속도, 용기 표면의 상태, 용액의 교반 여부에 따라 그 정도가 다르기 때문에 잠열재의 물성을 측정하기 위한 조건으로 사용하는 것은 타당하지 못하다. 따라서, 본 연구에서는 잠열구간을 정할 수 있는 방법을 알아보았으며, 잠열구간이 결정되었을 때 잠열과 비열을 계산할 수 있는 modified T-history법을 개발하였다. 이 방법은 Zhang 등⁽²⁾의 T-history법에 대한 일반적인 해석이며 T-history법을 개선한 것으로 측정원리는 다음과 같다.

PCMs과 증류수를 넣은 시험관들을 항온조에 넣은 후 시험관과 시험관 내부의 온도가 T_0 ($T_0 > T_m$, T_m 은 상전이온도)로 균일해지도록 한다. 그 후 이들 시험관을 $T_{\infty, a}$ 의 대기중에 노출시켜 시간에 따른 온도변화를 측정하면 시간에 따라 Fig. 3, 4와 같은 그래프(T-history curve)를 얻을 수 있다(ΔT_m 은 과냉각을 나타낸다).

$Bi (= hR/(2k))$, Biot number, 여기서 R 은 시험관의 반지름, k 는 PCM의 열전도 계수, h 는 시험관 외부의 대류열전달 계수를 의미한다) 수가 0.1 보다 작으면, 시험관 내부의 온도분포를 균일하다고 가정할 수 있으며 이 경우에는 집중용량법이 사용될 수 있다. 보통의 대기조건하에서 시험관 반지름(R)이 0.5 cm 이하이고 길이가 15 cm 이상이면 $Bi < 0.1$ 인 조건을 만족시킬 수 있다. 또한, PCM이 과냉각 현상을 가지고 있으면 액상 현열구간과 잠열구간 사이의 경계를 과냉각이 해소되는 시점(t_1)으로 볼 수 있다. 따라서 PCM의 액상 현열구간($t_0 \leq t \leq t_1$)에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_l c_{p,l} + m_p c_{p,l})(T_0 - T_s) = h A_c A_1 \quad (1)$$

$$A_1 = \int_{t_0}^{t_1} (T_p - T_{\infty, a}) dt \quad (2)$$

여기서, m_p 와 m_l 는 각각 PCM과 시험관의 질량을 나타내며, $c_{p,l}$ 과 $c_{p,l}$ 는 액상 PCM과 시험관의 평균비열을 의미한다. A_c 는 시험관의 대류열전달 면적이며 $T_{\infty, a}$ 는 시간의 함수이다.

잠열구간과 고상 현열구간의 경계(t_2)는 미지수이나, 이를 알 수 있는 일관성있는 방법이 있다면 t_2 를 결정할 수 있다. t_2 를 결정하는 방법

은 뒤에서 다루기로 하고 우선은 t_2 를 안다고 가정하자. 그러면 $t_1 \leq t \leq t_2$ 를 PCM의 잠열구간으로 볼 수 있고, PCM의 잠열 H_m 에 대해 다음의 식을 얻을 수 있다(잠열구간에서의 비열은 고상 비열과 액상 비열의 평균값으로 가정하였다).

$$\left(m_l c_{p,l} + m_p \frac{c_{p,l} + c_{p,s}}{2}\right)(T_s - T_x) + m_p H_m = h A_c A_2 \quad (3)$$

$$A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T_p - T_{\infty,a}) dt \quad (4)$$

또한, PCM의 고상 현열구간($t_2 \leq t \leq t_3$)에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_l c_{p,l} + m_p c_{p,s})(T_x - T_r) = h A_c A_3 \quad (5)$$

$$A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T_p - T_{\infty,a}) dt \quad (6)$$

여기서, $c_{p,s}$ 는 PCM의 고상 비열을 의미하며, T_r 은 기준 온도로서 식 (7)을 만족하는 값이다.

$$T_{\infty,a} < T_r < \text{Min}(T_s, T_x) \quad (7)$$

여기서, $\text{Min}()$ 은 작은 값을 취하는 함수이다. 또한, PCM의 경우와 마찬가지로 증류수에 대한 T-history curve(Fig. 4)로부터 다음의 식들을 얻을 수 있다. 이 경우에는 잠열이 없으므로 현열구간에 대한 식들로 이루어진다.

$$(m_l c_{p,l} + m_w c_{p,w})(T_0 - T_s) = h A_c' A_1' \quad (8)$$

$$A_1' = \int_{t_0}^{t_1} (T_w - T_{\infty,a}) dt \quad (9)$$

$$(m_l c_{p,l} + m_w c_{p,w})(T_x - T_r) = h A_c' A_2' \quad (10)$$

$$A_2' = \int_{t_1}^{t_2} (T_w - T_{\infty,a}) dt \quad (11)$$

여기서, m_w 와 $c_{p,w}$ 는 각각 증류수의 질량과 평균비열을 의미하며 A_c' 은 대류열전달 면적이다. 그러나, A_c 와 A_c' 을 정확히 정의하기가 쉽지 않으므로 정밀도를 위해 가능하면 증류수와 PCM을 시험관에 가득 채워주는 것이 좋다. 이상의 식들로부터 다음의 식들이 유도된다.

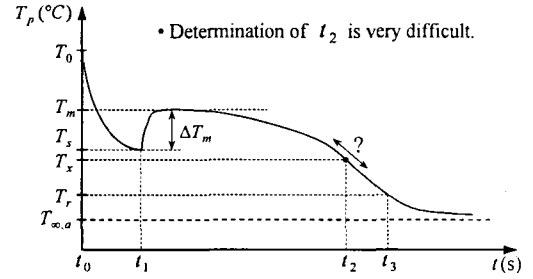


Fig. 3 A typical modified T-history curve for PCM during a cooling process

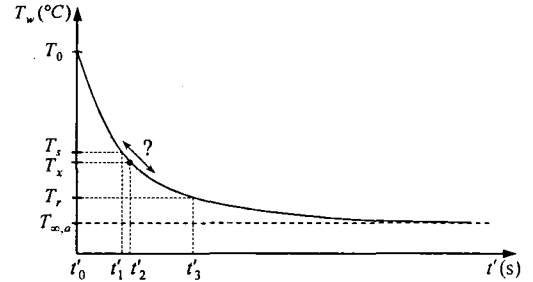


Fig. 4 A typical modified T-history curve for pure water during a cooling process

$$c_{p,l} = -\frac{m_l}{m_p} c_{p,l} + \frac{m_l c_{p,l} + m_w c_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'} \quad (12)$$

$$c_{p,s} = -\frac{m_l}{m_p} c_{p,l} + \frac{m_l c_{p,l} + m_w c_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'} \quad (13)$$

$$H_m = -\left(\frac{m_l}{m_p} c_{p,l} + \frac{c_{p,l} + c_{p,s}}{2}\right)(T_s - T_x) + \frac{m_l c_{p,l} + m_w c_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'} (T_x - T_r) \quad (14)$$

지금까지 잠열 측정제의 비열과 잠열을 측정할 수 있는 modified T-history법에 대해 살펴보았다. 유도된 식은 집중용량법이 적용가능하고, 과냉각이 존재하며 잠열구간과 고상 현열구간의 경계(t_2)를 알고 있다는 가정하에서 출발하였다. 그러나, 집중용량법의 사용은 실험조건(시험관의 크기나 주위공기)을 바꿈으로써 해결할 수 있고, 과냉각은 대부분의 측정제가 갖고 있는 특성이므로 큰 문제가 되지 않는다. 따라서 남아있는 가장 큰 문제는 t_2 를 어떻게 결정하느냐 하는 것이다.

t_2 를 결정할 수 있는 하나의 방법은 $t_1 < t < t_3$ 인 구간에서 PCM에 대한 T-history curve의 1

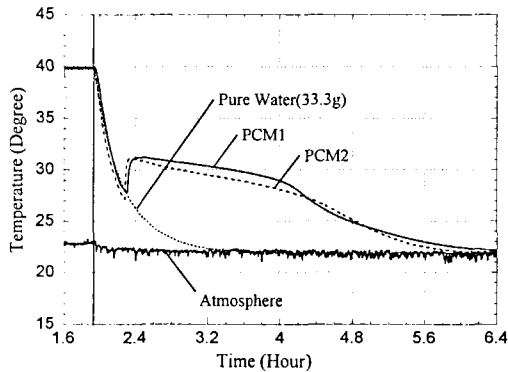


Fig. 5 T-history curves for new PCMs

Table 1 Heat of fusion and specific heats of PCM

	T_m [°C]	$c_{p,l}$ [kJ/(kg·K)]	$c_{p,s}$ [kJ/(kg·K)]	H_m [kJ/kg]
PCM1	31.2	4.30	12.69	246.82
PCM2	31.0	3.13	8.84	236.60

차 도함수가 극값을 갖는 지점(즉, T-history 곡선의 변곡점)을 t_2 로 취하는 것이다. 이는 짐중용량법에 의해 현열구간에서의 온도가 e^{-t} 로 감소하는데 비해 잠열구간에서의 온도는 다른 형태로 감소하기 때문이다.

이 조건을 이용하여 개발된 축열재의 잠열을 구해 보았다. Fig. 5는 개발된 잠열재 2개(PCM1, PCM2)와 증류수에 대한 T-history curve를 나타내며, modified T-history법을 적용하여 비열과 잠열을 측정하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 잠열측정을 위해 사용된 잠열재는 새로 개발된 것이기 때문에 문헌값과의 직접적인 비교는 할 수 없었다. 그러나, 정성적으로 충분히 타당한 값을 알 수 있었고 앞으로 문헌값과의 비교를 위해 폭넓은 실험을 수행해야 할 것이다. 또한, 위의 결과는 1차 도함수를 이용하여 t_2 를 결정하였지만, 측정장비의 정확도나 축열재의 특성에 따라 변곡점을 구분하기 힘든 경우가 존재할 수 있으므로 t_2 의 결정방법에 대해서는 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 잠열 축열재로 사용되는 상변화 물질의 잠열량과 비열을 측정하기 위해 지금까지 사용되어온 방법의 문제점에 대해 고찰해 보았다. DSC와 같은 열분석기를 이용하여 잠열 축열재의 잠열량을 측정하는 것은 많은 오차를 수반할 수 있었으며, 이를 해결하기 위해 modified T-history법을 개발하였다. 이를 이용하여 비열과 잠열을 측정한 결과 타당한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나, 잠열구간과 고상 현열구간 사이의 경계(t_2)를 결정하는 방법에 대한 연구는 보다 많은 검증을 거쳐하며, 이 문제가 완벽히 해결되면 modified T-history법을 이용하여 매우 간단히 잠열재의 비열과 잠열을 측정할 수 있을 것이다. 특히, 이 방법은 잠열 축열재의 개발과 축열재의 선택시 매우 유용하게 사용될 것이다.

후 기

본 연구는 1999년 학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음(KRF-99-003-E00094).

참고문헌

1. Abhat, A., 1981, Low temperature latent heat thermal energy storage, Thermal Energy Storage ed C Beghi (Dordrecht: Reidel).
2. 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.
3. Perry, R. H., Green, D., 1973, Perry's Chemical Engineering Handbook.
4. Sohn, K. and Hong, H., 2000, Improvement on thermal property of sodium sulfate decahydrate for latent heat storage materials, Proceedings of the SAREK winter annual conference.