J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.7, No.4, August 1996, 726-734

자동차 축열시스템의 저장매체에 관한 연구

김 홍 철 · 송 연 호* · 이 철 태

단국대학교 공과대학 화학공학과, *조선대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 3월 25일 접수, 1996년 6월 28일 채택)

A Study on Storage Media of the Heat Storage System for a Vehicle

H. C. Kim, Y. H. Song*, and C. T. Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea
(*Received March 25, 1996, Accepted June 28, 1996*)

요 약 : 본 연구는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 나프탈렌, 아세트아미드를 대상으로 이들 물질이 자동차용 축열시스템의 축열매체로서의 사용 가능성여부를 조사하고자 하였다. 이들 물질을 대상으로 고-액상전이 순환과정 동안 상전이에 따른 여러 현상들을 조사하고 축열매체로서 사용되기 위해 위험성없이 재순환시켜 반복할 수 있는 가능성이 조사되었다. 그리고 이들 물질을 안전하게 저장할 수 있는 적절한 저장용기를 찾고자 하였다. 본 연구에서는 이들 물질 중 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$가 가장 상안정성이 좋아 자동차용 축열시스템의 축열매체로서의 사용가능성이 높았으며 저장용기는 구리캡슐이 적절하였다.

Abstract: This study was carried out to find a proper heat storage material and its container for the thermal energy recovery system of a vehichle. For this purpose, various phenomenon during phase change from solid to liquid and vice versa for three kind material, octahydrate barium hydroxide, naphthalene and acetamide, are experimentally investigated. Also three type material such as pyrex glass, polyethylene and cupper are tested the feasibility as being a container of heat storage material. From this experimental results, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ showed high possibility as good storage media with condition of long life cycle and stable phase change, and cupper was found out as proper container of $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

1. 서 론

최근 에너지 소비량의 증대에 따라 높은 에너지 효율을 얻기 위해 각종 공정의 개선이나 에너지 절약형 기기의 개발 및 이에 따른 에너지 저장 방법에 관한 관심이 고조되고 있다. 이러한 에너지 저장은 여러 가지 형태로 활용되고 있는데 그 한 예가 자동차에서의 에너지 저장 활용이다. 자동차의 엔진이 가동됨에 따라 발생되는 열 가운데 많은 량의 열이 냉각장치를 통하여 외부로 발산되어 소실되고 있다. 이 소실되는 열 에너지를 축열장치에 저장하였다가 겨울철 자동차의 시동시 차량의 내부를 빠르게 데워주거나 앞창의 서리 및 성에를 쉽게 제거하는 등 운전자의 안락성과 안정성에 도움을 주며, 더구나 자동차 매연의 70%가 엔진이 데워지기 전에 발생되는 점을 고려할 때 축열된 열에너지가 곧 바로 엔진을 데워줄 수 있다면 CO와 HC의 배출을 줄여 환경오염을 줄일 수도 있는 것이다. 이와 같은 방식의 자동차용 축열시스템 및 그에 관한 기술 연구[1]는 이미 선진국에서 활발히 이루어지고 있으나 자동차 생산량 세계 10위로 대두되

고 있는 국내의 경우는 아직도 전혀 생각치 못하고 있다.

자동차용 축열시스템은 물체의 잠열을 이용하는 것이 보편적이다. 잠열이란 한 물체의 열 엔탈피로써 외부로부터 어떤 열 엔탈피가 들어왔을때 온도 변화없이 물체의 상전이에 의해 변화점으로 저장되는 에너지로서 지금까지 자동차 및 다른 분야에서 잠열을 이용한 많은 논문들을 통해 축열법과 사용가능성 있는 축열매체들이 발표되었다[2-11]. 이 축열시스템의 저장매체로 쓰이는 물질은 사용 온도에 따라 다양하지만 자동차의 냉각수의 온도가 90℃ 이하로 이를 기준으로 하는 주요 냉각제는 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 스테아르산, 나프탈렌, 아세트아미드등 여러 물질들이 고려될 수 있으며 이 물질들은 충분한 용융엔탈피를 나타내고 0~90℃ 사이에서 상변화가 가능하므로 자동차용 축열재로서의 사용 가능성을 갖는다.

따라서 본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 열저장의 가능성이 있는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 나프탈렌 및 아세트아미드를 대상으로 이들 물질의 고-액 상전이 동안의 온도변화 및 상전이에 따른 여러 현상들을 조사함으로써 자동차용 축열시스템의 축열매체로서의 가능성을 조사하며 아울러 상전이 현상에 견딜 수 있고 이들 물질을 안정하게 저장할 수 있는 적합한 용기를 선정하여 효율적인 자동차용 축열시스템의 개발에 관한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 이론적 배경

지금까지 잠열축열재를 개발하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다[2-11]. 잠열축열기의 매체로 선택될 때 용융온도와 용융엔탈피만이 중요한 변수는 아니며 축열재로서 요구된 성질은 그 축열의 목적에 따라 다르지만 일반적 사항으로서 다음과 같은 것을 들 수 있다.

1) 축열용량이 큰 것. 즉 단위용적대비 열 및 잠열량이 큰 것.
2) 가격이 싼 것.
3) 풍부하게 존재하는 물질로서 장래에 입수 가능한 것.
4) 열의 출입이 용이한 것.
5) 열전도율, 온도전도율이 큰 것.
6) 화학적으로 안정되고 취급이 용이한 것.
7) 부식성이 아닌 것.
8) 독성이나 위험성이 없는 것.
9) 누출시 환경에 주는 영향이 적은 것.

또한 잠열축열재(phase change material)로서의 조건은 이외에

10) 융점이 목적의 축열조건에 가까운 것.
11) 재결정성이 좋고 반복해서 사용해도 노화하지 않는 것.

그리고 자동차용 잠열 축열재로서 사용하기 위해선 열전달 매체인 냉각수의 온도가 90℃를 전후하므로 0℃~90℃에서 아무런 문제없이 녹는 융점을 가지는 것은 물론이고 일반 잠열재의 조건 중 다음과 같은 조건들이 특히 중요한 요건이다.

ⅰ) 많은 상변화 반응에 무리가 없어야 함.
ⅱ) 무공해성, 무부식성
ⅲ) 비가연성, 무독성
ⅳ) 열전도도가 좋아야 함.
ⅴ) 저렴한 가격

그러나 이와 같은 조건들을 모두 만족하는 축열재는 없으며, 제각기 장점과 단점이 있으므로 각 조건들을 최대한으로 만족하는 물질을 잠열 축열재로 선정해야 한다.

Table 1은 잠열축열재로 사용가능한 여러 물질들의 물리적 특성 및 잠열를 나타낸 것이다[1, 12]. 저온에서 자동차용 축열재로 사용하기 위해서는 엔진을 식히고 자동차의 축열 시스템으로 들어오는 냉각수의 도입온도 $T_{max.}$=90℃에 적절한 축열재의 용융온도 그리고 용융엔탈피가 중요하게 작용된다. 따라서 저온에서 자동차용 축열재로 사용가능한 축열재는 Table 1로부터 축열재의 용융온도와 용융엔탈피를 고려하여 우선 선정하였다.

따라서 본 연구에서 사용되는 축열재는 자동차의 냉각수 온도에서 용융될 수 있어야 하므로 Table 1에서 보는 바와 같이 용융온도가 적절한 아세트아미드, 나프탈렌, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 실험대상으로 선정하였다.

3. 시료 및 실험

3. 1. 시료

실험에 사용한 octahydrate barium hydroxide, 아세트아미드 및 나프탈렌는 Aldrich사제 1급 시약을 사용하였고 N_2 gas는 순도 99% 품을 그대로 사용하였다.

Table 1. Thermophysical Data of the Thermal Energy Storage Material

Thermal energy storage material	Melting point (℃)	Density (g/cm^3)	Latent heat (kJ/kg)
H_2O	0	1.00	335.3
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29.0	1.71	170.3
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	29.5	1.25	360.0
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	32.0	1.46	133.9
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32.4	1.41	251.2
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	35.2	1.42	279.6
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	36.0	1.71	140.6
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	39.0	1.83	139.0
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48.0	1.67	209.0
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/MgCl_2 \cdot H_2O$	59.1	1.50	144.0
$NaOH \cdot H_2O$	65.0	1.72	255.0
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78.0	2.06	280.0
$Mg(NO)3 \cdot 6H_2O$	89.0	1.46	159.8
Polyethylene glycol 600	31.5	0.83	153.4
Myristic acid	54.1	0.87	187.8
Palmitic acid	65.0	0.88	134.5
Stearic acid	70.1	0.95	200.0
Naphthalene	80.0	1.15	150.3
Acetamide	83.0	1.01	237.9
Paraffin(weiß)	55.0	0.80	187.7

3.2. 실험방법

고체에서 액체로의 상변이 실험은 물중탕을 이용하여 물의 온도를 일정하게 유지하게 하고 시료를 캡슐에 넣고 N_2가스 분위기 하에서 완전 밀폐시킨 후 캡슐를 water bath에 넣음으로써 녹는 동안의 온도변화를 조사하였다. 이때의 온도변화는 캡슐에 열전대를 설치하여 cold junction을 통해 보정된 값을 thermometer에서 읽었다. 액체에서 고체로의 상변이 실험은 이중마개가 있는 진공단열병에 일정량의 물을 넣고 용융된 시료가 담긴 캡슐을 진공단열병에 넣고 고화되는 동안의 온도변화를 조사하였다.

고체에서 액체로의 상변이 실험은 시료를 넣어 밀폐시킨 캡슐을 95℃를 유지하는 water bath에 완전히 담그고 30분간 유지하면서 액화과정 동안의 온도변화를 조사하였다. 액체에서 고체로의 상변이 실험은 상온의 물이 담긴 진공단열병에 액체로 전이된 캡슐을 넣고 30분간 유지하면서 고화과정 동안 시료의 온도변화를 조사하였다.

축열재를 저장하기 위한 용기를 선정하기 위한 실험은 유리, 플라스틱 캡슐과 자체 제작한 구리캡슐을 이용하여 반복실험 동안 견딜 수 있는 가능성을 조사하였고 반복실험 동안 물질 변화의 확인은 XRD 분석으로 이루어졌다.

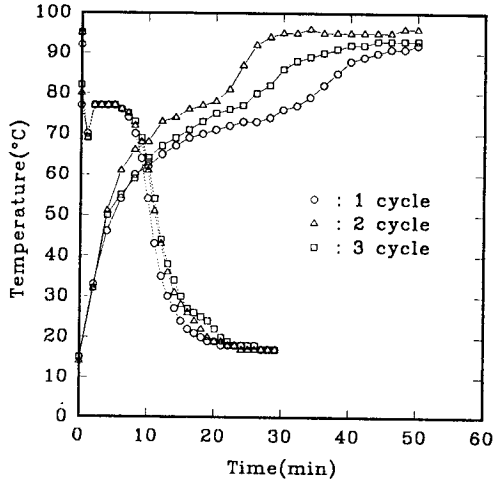
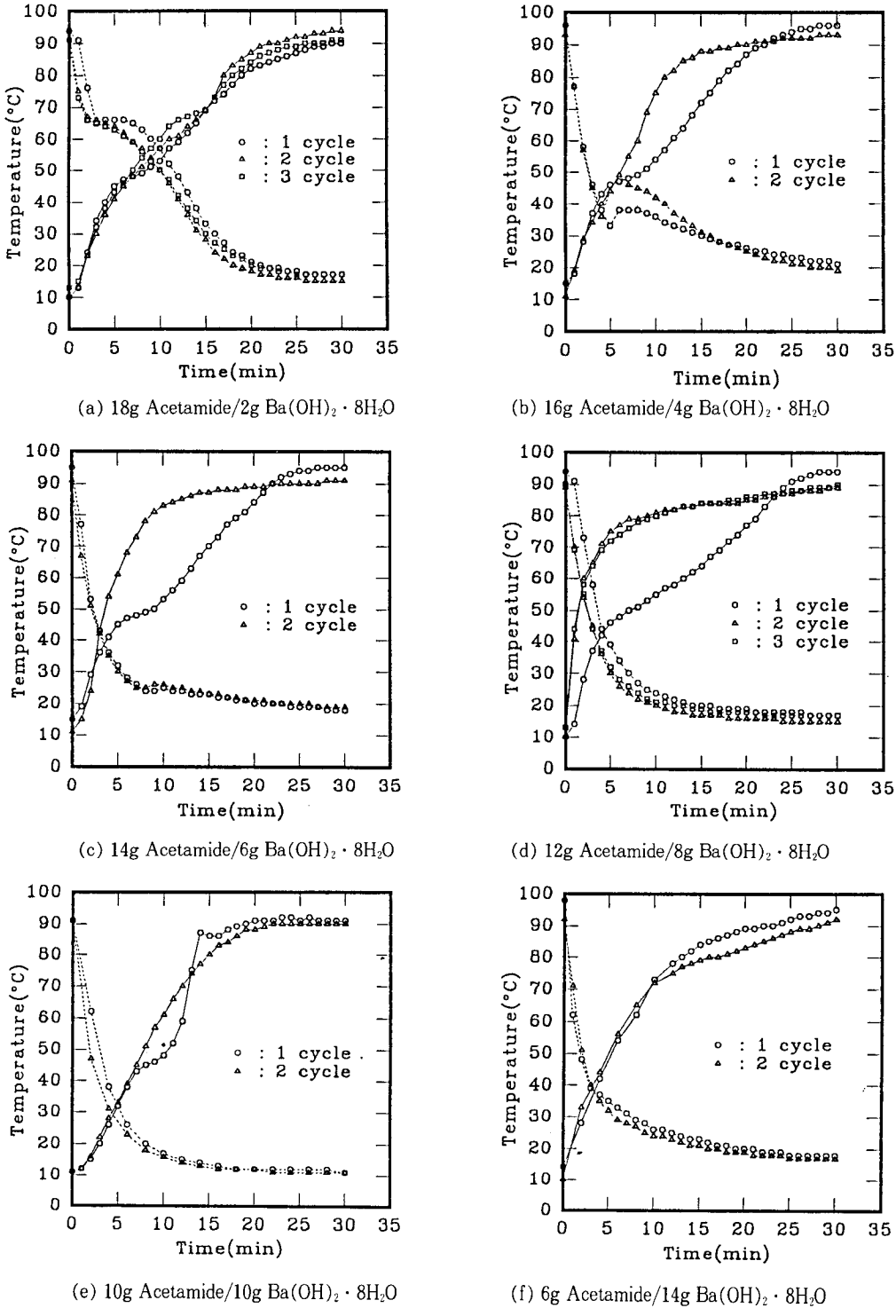


Fig. 1. Temperature profile of the pure acetamide during the heat storage and release.



(a) 18g Acetamide/2g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

(b) 16g Acetamide/4g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

(c) 14g Acetamide/6g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

(d) 12g Acetamide/8g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

(e) 10g Acetamide/10g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

(f) 6g Acetamide/14g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

Fig. 2. Temperature profiles of Acetamide/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ during the heat storage and release.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 축열재의 선정

4. 1. 1. 아세트아미드 단독

Fig. 1는 앞서 선정된 아세트아미드, 나프탈렌, $Ba(OH)_2.8H_2O$ 중 먼저 가장 융점이 높은 순수한 아세트아미드를 대상으로 1~3회의 cycle에 따른 축열 및 방열과정의 온도변화 곡선을 나타낸 것인데, 액화과정에서는 시간이 경과하면서 불안정한 상변화를 나타내고 있고 또한 고화과정에서는 축열재의 단점으로 나타나는 과냉각 현상이 나타나고 있다. 이는 결정상태와 용융상태에 있을 때의 자유에너지 차이가 온도가 감소함에 따라 증가하므로써 결정화되지 못하여 과냉각 상태로 되는 것으로 사료된다[13]. 과냉각(supercooling)이란 융융점 이하로 온도가 내려가도 결정이 성장하여 상변화가 일어나지 않아 잠열이 방출되지 않는 현상을 말하며 방열과정에서 이러한 과냉각 현상이 발생하게 되면 용액의 온도는 열에너지의 사용온도보다도 낮게 내려갈 수 있으므로 축열 시스템을 효율적으로 이용하는데 방해 요인이 된다.

4. 1. 2. Acetamide/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

앞서 실험한 순수한 아세트아미드 경우에 나타났던 불안정한 상변화를 없애고 과냉각 현상을 줄이기 위해 아세트아미드에 첨가되는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 양을 2g~14g까지 변화시키면서 상변화를 관찰하여 자동차용 축열재로서의 가능성을 타진하고자 하였다.

Fig. 2의 (a)는 18g의 아세트아미드에 2g의 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 첨가하여 각 cycle에 대한 축열 및 방열과정의 온도변화를 나타낸 것인데, 액화과정에서 불안정한 현상을 보이며 고화과정에서 과냉각 현상이 나타나고 완전히 고화되지 않은 겔상태를 보였다.

Fig. 2의 (b)는 Acetamide(16g)/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$(4g)의 2회 cycle에 대한 축열 및 방열과정의 온도변화를 나타낸 것인데, 액화과정에서 2회 cycle의 경우 약간의 안정성을 보이고 있으나 여전히 고화과정에서 과냉각 현상을 나타내고 있으며 완전히 고화되지 않은 겔상태를 보였다.

Fig. 2의 (c)는 Acetamide(14g)/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$(6g)의 2회 cycle에 대한 축열 및 방열과정의 온도변화를 나타낸 것인데, 액화과정에서 2회 cycle의 상변화 곡선이 1회 cycle에 비해 보다 많이 안정되었으나 여전히 고화과정에서 약간의 과냉각 현상을 나타내었고, 1회 cycle에서는 완전히 고화되지 않고 윗부분은 그대로 액상인 상태의 상분리 현상이 나타났다.

Fig. 2의 (d)는 Acetamide(12g)/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$(8g)의 각 cycle에 대한 축열 및 방열과정의 온도변화를 나타낸 것인데, 2, 3회 cycle의 액화과정에서 상변화의 안정성을 보이며 고화과정에서 과냉각 현상은 거의 나타나고 있지 않으나 완전한 고화상태를 이루지 못하고 윗부분은 액체상태로 남는 상분리 현상이 뚜렷이 나타났다.

Fig. 2의 (e)는 Acetamide(10g)/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$(10g)의 2회에 cycle에 대한 축열 및 방열과정의 온도변화를 나타낸 것인데, 액화과정에서 2회 cycle부터는 안정성을 보이고 있으며, 고화되는 과정에서 과냉각 현상은 없으나 상분리 현상이 나타났다.

Fig. 2의 (f)는 Acetamide(6g)/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$(14g)의 2회 cycle에 대한 축열 및 방열과정의 온도변화를 나타낸 것인데 액화과정에서 안정성을 보이고 있으며 고화과정에서 과냉각 현상이 거의 나타나고 있지 않다. 또한 상분리 현상은 보이지 않았으나 고화되지 않고 겔상태가 되었다.

이상의 Acetamide/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 2, 3회 cycle에 대한 축열 및 방열 실험으로부터 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 양이 증가할수록 냉각 속도가 빨라지고 있고 냉각 온도가 내려가는 현상을 발견할 수 있었다. 또한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 량이 증가할수록 과냉각 현상이 조금씩 줄어들고 있음을 나타냈고, 상분리 현상이 사라지는 경향이 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이러한 경향이 나타나는 것은 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 양이 증가하면서 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$가 결정핵의 성장을 촉진시킴으로써 얻어지는 결과라고 사료된다.

4. 1. 3. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 단독

앞의 Table 1에서와 같이 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$는 자동차용 축열재에서 적용될 수 있는 적당한 용융온도와 용융 엔탈피를 나타내고 있을 뿐만 아니라 앞서의 실험에서 아세트아미드에 첨가되는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 량이 증가함에 따라 과냉각 현상과 상분리 현상이 사라지는 경향에 따라 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$가 자동차용 축열재로서의 사용 가능성을 타진하고자 하였다.

Fig. 3은 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 3회 cycle에 대한 축열 및 방열과정의 온도 변화곡선을 나타낸 것인데 액화과정에서 상변화의 안정성을 뚜렷이 보였고 고화과정에서도 Acetamide/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$에서 보

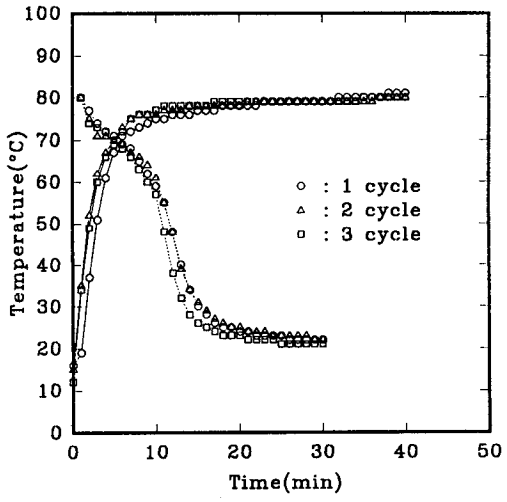


Fig. 3. Temperature profile of the pure $Ba(OH)_2 8H_2O$ during the heat storage and release.

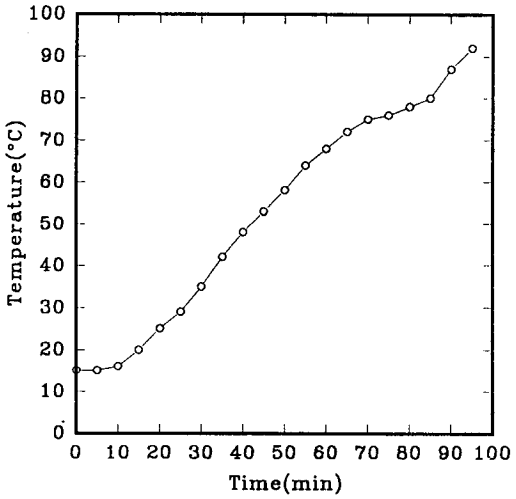


Fig. 4. Temperature profile of the 10g naphthalene/10g $Ba(OH)_2 8H_2O$ during the heat storage and release.

였던 과냉각 현상도 전혀 나타나지 않아서, 완전고화가 이루어졌음을 알았고 이러한 사실로 미루어보아 자동차용 축열재로서의 사용이 가능할 것으로 사료되었다.

4. 1. 4. Naphthalene/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

Table 1에 나타난 바와 같이 나프탈렌은 자동차용 축열재로서 적당한 용융온도를 지니고 있으나 잠열량이 그다지 높지 않은 것으로 사료된다. 그러므로 축열재로서 나프탈렌 단독으로 사용하는 것은 부적절하며 나프탈렌을 축열재로 사용하기 위해서는 나프탈렌의 낮은 잠열량을 높이기 위한 첨가제가 필요하다. 따라서 본 실험에서는 잠열량이 높은 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 혼합함으로써 잠열량을 높일 수 있는지를 알아보기 위해 Naphthalene(10g)/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$(10g)를 혼합한 시료의 상변화를 조사하였다.

Fig. 4은 Naphthalene/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 축열과정 동안의 온도변화를 나타낸 것인데 액화되면서 상분리가 생기고 완전히 액화가 완료되었을 때는 완전한 상분리가 형성되어 불안정함을 알 수 있었다. 또한 고화가 전혀 이루어지지 않아 고화과정의 온도변화는 완전한 상분리로 측정이 곤란하였다. 따라서 Naphthalene/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$는 용융과 결정화의 반복실험을 하기에는 사용이 불가능함을 알 수 있었다.

이상의 실험으로 부터 본 연구에서는 축열재의 단점으로 대두되는 상분리 현상과 과냉각 현상이 아세트아미드와 나프탈렌에 비교하여 볼 때 거의 나타나지 않는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$가 자동차용 축열재의 basic material로서 장기간 사용할 수 있는 가능성이 큼을 알 수 있었다.

4. 2. 축열재 용기의 선정

4. 2. 1. 파이렉스 캡슐

순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$는 강한 알칼리성이며 부식성과 독성을 가지고 있으므로, 이러한 축열재를 저장하기 위한 용기를 선택하는 것은 매우 중요한 것이다. 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 축열 및 방열시 상변화로 인한 재질의 안정성을 조사하기 위해 먼저 화학적으로 안정한 파이렉스 캡슐을 선택하여 축열재의 용융과 결정화시의 상변화 과정을 효과적으로 관찰하고자 하였다.

Fig. 5는 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 2회 cycle에 따른 결정화 과정에서의 파이렉스 캡슐을 사진 촬영한 것인데 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 결정화 과정에서 강한 부피팽창으로 인하여 2회 cycle에서 파이렉스 캡슐이 깨져버리는 현상이 나타났다. 이러한 사실로써 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 부피팽창을 견딜 수 있는 다른 재질의 용기가 필요함을 알았다.

4. 2. 2. 플라스틱 캡슐

축열재의 상변화를 관찰할 수 있도록 하기 위해 축열재 용기로써 플라스틱 캡슐을 이용하여 순수한

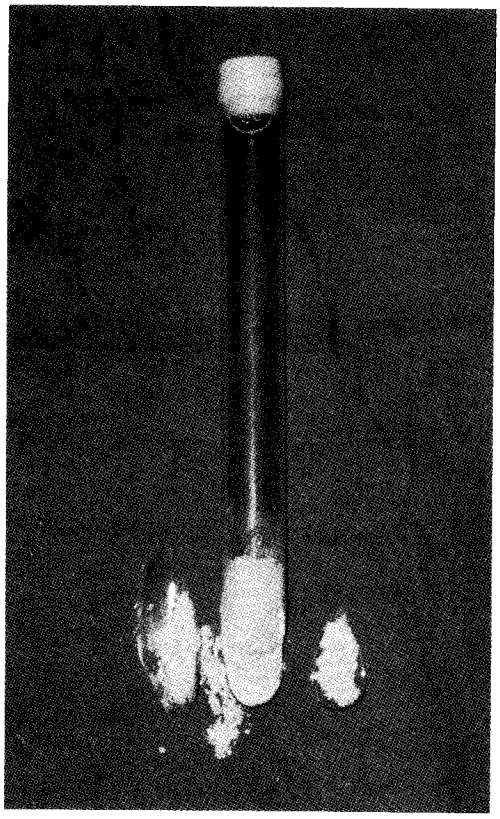


Fig. 5. Photograph of the pyrex capsule.

$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$을 용융과 결정화의 반복실험을 하였는데 앞서의 파이렉스 캡슐을 사용하였을 경우보다는 반복실험을 많이 할 수 있었다. 용융과 결정화의 반복 실험을 40~70회 cycle이 가능하였으나 반복횟수가 증가하면서 증기압을 견디지 못해 마개가 튀어오르며 폭발하는 현상이 발생하였고 특히 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 경우 보다 Acetamid/$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 경우가 증기압이 강해 그러한 현상이 더 강하게 나타났다.

Fig. 6은 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 40회 cycle의 결정화 과정에서 플라스틱 캡슐이 찢어져 버린 상태를 사진 촬영한 것이다. Fig. 6에 나타낸 바와같이 40~70회 cycle 이상이 되면은 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 부피팽창을 견디지 못하여 플라스틱 캡슐이 파열되버려 장기간 사용하는 것은 부적합하였다. 따라서 실용화를 위한 축열매체의 저장용기는 용융과 결정화의 장기간 반복사용에 따른 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 부피팽창 및 증기압에 견딜 수 있는 적절한 용기가 필요하

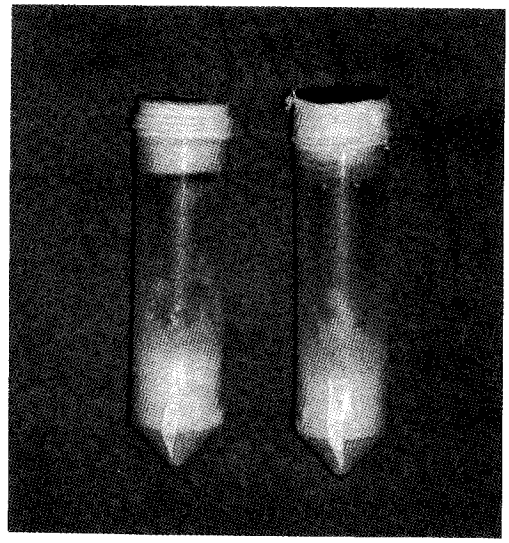


Fig. 6. Photograph of the plastic capsule through 40 cycles.

였다.

4. 2. 3. 구리 캡슐

앞서의 파이렉스 캡슐 및 플라스틱 캡슐의 경우 반복사용에 따른 상변화를 관찰할 수 있는 잇점이 있으나 부피팽창과 증기압을 견딜 수 없어 장기간 사용시 부적합을 알 수 있었다. 따라서 축열재의 상변화는 관찰할 수 없으나 강한 부피팽창과 증기압을 견딜 수 있는 구리 캡슐을 제작하여 실험에 사용하였다. Fig. 7은 실험에 이용한 구리캡슐을 표시하였는데 구리캡슐을 사용한 경우는 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$가 100회 cycle의 용융과 결정화의 반복 실험동안 잘 견디어 냈고, 또한 상변화가 일어날 때 생기는 부피팽창을 막을 수 있었으며, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 부식성에도 견디므로 장기간의 반복실험에 용이하였다.

4. 3. 축열 반복 예비실험

순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$에 대한 용융과 결정화의 반복실험을 구리 캡슐을 이용하여 반복횟수에 따른 변화들을 관찰하고자 하였다. 용융과 결정화에 대한 확인은 볼 수가 없으므로 구리 캡슐을 흔들어 출렁거림으로서 확인하고자 하였다. 반복횟수가 증가함에 따라 출렁거림이 약해지는 현상을 알 수가 있었는데 70회 cycle에서 출렁거림이 거의 사라진 상태였다. 이러한 상태를 육안으로 관찰하기 위해서 플라스틱

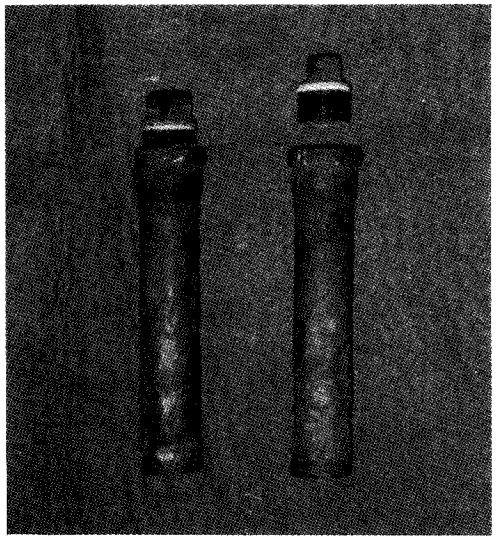


Fig. 7. Photograph of the copper capsule.

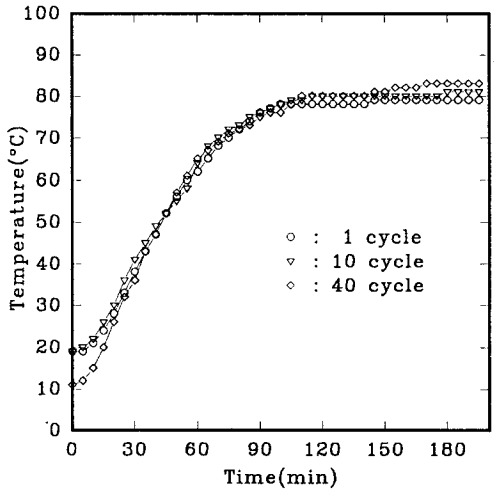


Fig. 8. Temperature profile of the pure $Ba(OH)_2 8H_2O$ during the heat storage and release.

캡슐을 이용해서 반복실험을 하였는데 반복횟수가 증가함에 따라 침전물이 생겨 상분리 현상이 일어났으며, 이 침전물은 반복횟수가 증가함에 따라 증가하는 현상을 확인할 수가 있었다. 그러나 40회 cycle에서 플라스틱 캡슐이 찢어지는 현상이 일어나 더 이상 관찰하는 것은 불가능하였다.

Fig. 8은 40회 cycle 동안의 축열과정의 상변화를 나타낸 것인데, 40회까지 상변화는 안정함을 나타내

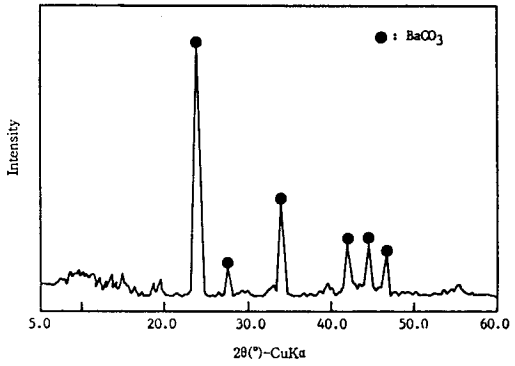


Fig. 9. X-ray diffraction diagram of the precipitate through 70 cycles.

고 있으므로 장기간 반복실험을 가능하게 할 것으로 여겨진다.

그러나 일정횟수 이상의 반복실험을 하면서 생긴 침전물로 인한 상분리가 일어났는데, 이러한 사실로 미루어 보아 무기수화물을 축열재료로 사용할 때는 반복하여 사용하면 상분리 현상이 일어날 수 있는 단점이 나타나는 경우가 있었다. 이러한 상분리가 일어나는 주요 요인은 축열재의 상전이 온도가 비조화용융점(incongruent melting temperature)의 특성을 갖고 있기 때문으로서[14] 이는 용융점에서 상전이가 일어난 후 모든 무수염이 결정수에 용해되지 못하는데 따른 것으로 해석된다. 용해되지 못한 무수염은 밀도가 커서 용기의 밑에 침전되는데 축열과 방열을 반복할 수록 침전량이 많아지므로 축열용량이 계속 줄어든다. 또 다른 원인은 결정의 크기가 큰 결정은 작은 결정보다 우선적으로 성장하기 때문에 축열과 방열이 계속되면서 용해되지 못한 무수염의 결정은 점점 커져서 축열용기의 밑으로 가라앉기 때문이다.

따라서 Fig. 9는 이러한 침전의 원인을 규명하기 위해 70회 cycle에서 생성된 침전물에 대한 X-ray 분석한 결과를 나타낸 것이다. 이것은 ASTM card [15]에 제시된 회절선에 의해 용해되지 못한 무수염의 결정이 아니라 $BaCO_3$로 확인됨으로써 이는 캡슐의 틈새를 통한 공기의 계속된 도입으로 공기중의 CO_2와의 결합으로 인하여 생성된 것으로 사료되었다. 이러한 원인을 확인하기 위해서 순수한 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$에 남아있는 미량의 $BaCO_3$를 제거한 후 동일한 실험을 하면서 구리 캡슐의 마개를 막는 과정에서 강력한 접착제를 이용하여 세밀하게 막아 보았는데

100회, 200회 cycle를 하여 확인한 바 $BaCO_3$를 발견할 수 없어 앞서 언급한 공기중의 CO_2의 도입에 따른 영향임을 확인할 수 있었다. 따라서 캡슐에 시료를 넣은 다음 마개를 막는 과정에서 공기가 침투되지 않도록 마개와 캡슐 사이를 처리하는데 세심한 주의가 필요함을 알 수 있었다.

5. 결 론

1. 순수한 아세트아미드 단독의 축열재는 상전이 과정에서 불안정한 상변화 및 과 냉각현상이 각각 나타나 자동차용 축열시스템의 축열매체로서 사용하기에는 부적합하였고, 아세트아미드와 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 혼합축열재는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$의 양이 증가하면서 상안정은 좋았으나, 이 축열재 역시 과냉각 및 상분리 현상이 나타나고 있어 축열매체로서의 사용가능성이 희박하였다.

2. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 단독인 경우는 상안정이 뚜렷이 보이고 과냉각과 상분리 현상이 거의 없어 축열매체로서의 사용가능성이 매우 높았다.

3. 나프탈렌과 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 혼합한 경우는 액화과정에서 상분리 현상이 뚜렷이 나타났으며 고화과정이 일어나지 않아 반복 cycle이 요구되는 축열매체로서의 사용은 부적합하였다.

4. 위의 결과로부터 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 대상으로 한 저장용기는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$가 고화과정에서 부피팽창의 영향으로 파이렉스와 플라스틱 캡슐은 사용이 불가능하였으며 구리캡슐이 적절하였다.

5. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 대상으로 반복예비실험을 한 경우는 반복횟수가 증가하더라도 상안정성이 좋아 장기간의 사용 가능성이 나타났으나 공기의 유입으로 $BaCO_3$으로 변하는 현상이 나타나 이에 대한 캡슐의 완전한 밀봉이 요구되어졌다.

6. 이상의 실험결과로부터 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$가 축열매체로서의 장기간 사용 가능성이 보이므로 앞으로 상업적 실용화를 위한 1000회 이상의 반복실험이 요구된다.

감 사

본 연구는 1995년도 조선대학교 우수연구센터의 기자재 구입지원과 교내연구비의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Von Peter Bl her, *ATZ*, **93**, 10(1991).
2. Abhat, *Heat Storage Materials*, **30**, 313(1983).
3. M. Telkes, U.S. Patent 2,595,905(1946).
4. D. D. Edie and S. S. Melsheimer, *Sharing the Sun*, **8**, 262(1976).
5. D. D. Edie, C. G. Sandell, L. E. Kizer, and J. C. Mullins, *Proc. of the 1977 Annual Meeting American Section of the ISES*, 1, Section 17, 26 (1977).
6. H. G. Lorsch, H. W. Kauffman, and D. M. Kyllonen, Franklin Institute Research Labs., Philadelphia(1977).
7. J. Hallet and G. Kyser, *Solar Energy Conf.*, San Diego, March(1979).
8. A. D. Mills, S. S. Melsheimer, and D. D. Edie, *AIChE Symposium Series, Fundamentals and Applications of Solar Energy*, No. 198, 76(1980).
9. S. Furbo and S. Svendsen, CES Rep., EUR 6646 EN.
10. R. Tamme, *AIAA 19th Thermophysics Conf.*, Snowmass, Co.(1984).
11. Oskar Schatz, Schatz Thermo Engineering, Gauting-Munich, Germany, 910305(1991).
12. 甲裴潤二郎, 空氣調和 衛生工學, **5**, 885(1978).
13. H. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 251 (1980).
14. B. Carlsson, H. Stymne, and G. Wettermark, *Solar Energy*, **23**, 343(1979).
15. A.S.T.M. card, 5-0378.