

Ba(OH)₂·8H₂O계 자동차 축열시스템의 저장매체

김 흥 철 · 송 연 호* · 이 철 태

단국대학교 공과대학 화학공학과, *조선대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 9월 2일 접수, 1997년 8월 4일 채택)

Storage Media for the Vehicle Heat Storage System by Using Ba(OH)₂·8H₂O System

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., Gwangju 500-757, Korea

(Received September 2, 1996, Accepted August 4, 1997)

요약 : 본 연구는 Ba(OH)₂·8H₂O를 기본물질로 하는 안정된 자동차용 축열에너지시스템의 축열매체를 찾고 이의 적용가능성 여부를 조사하고자 하였다. 실험은 순수한 Ba(OH)₂·8H₂O와 여기에 첨가제를 넣은 혼합물을 대상으로 장기간 사용가능성과 이들 물질이 cycle 반복후 상태의 변화와 열적특성에 대해 조사되었다. 연구의 결과는 Ba(OH)₂·8H₂O에 Sr(OH)₂·8H₂O를 첨가한 혼합물이 1300회 cycle 반복후에도 물질의 변화가 없었으며 방열량 감소율도 2%로서 자동차용 축열시스템의 축열매체로서의 가능성이 높게 나타났다.

Abstract : This study was investigated to find storage material of thermal energy storage system for a vehicle with the basic material of Ba(OH)₂·8H₂O and to test a feasibility of it. Experiment was investigated usability for long time and state change and thermal property after cycle with Ba(OH)₂·8H₂O and the mixture doping additive to it. The result of this research indicated the mixture adding Sr(OH)₂·8H₂O to Ba(OH)₂·8H₂O have high feasibility as storage material for thermal energy storage system. This mixture did not exhibit the state change during 1300 cycles and the rate of decrease of heat realese energy was about 2%, relatively low value.

1. 서 론

오늘날 자동차 문화의 발달은 운전자의 안락성과 안정성의 향상을 요하게 만들고 또한 우리나라 뿐만 아니라 전세계 대도시에서 직면하고 있는 자동차에 의한 도시대기오염이라는 가장 시급히 해결되지 않으면 안될 환경오염 문제를 만들고 있다. 이러한 문제점들을 해결하려는 일환으로써 자동차용 축열시스템을 이용하려는 연구가 선진국에서는 진행되고 있다[1]. 자동차용 축열시스템을 자동차에 장착하여 사용함으로써 버려지는 열에너지를 축열시스템에 저장하였다가 이용하여 겨울철 자동차의 시동시 차량의 내부를 빠르게 데워주거나 앞창의 서리 및 성애를 쉽게 제거하는 등 운전자의 안락성과 안정성에 도움을 줄 수 있다. 뿐만 아니라 국내의 경우 1980년에 최초로 배출가스 규제를 실시한 이후로 최근에는 승용차 배출가스 허용기준을 대폭 강화해야 하는 만큼 자동차에 의한 대기오염은 크게 문제시 되고 있다. 이러한 자동차용 배출가스는 자동차의 엔진이 데워지기 전에 70% 정도가 발생되는 점을 고려할 때 자동차용 축열시스템에 축열된 에너지가 곧 바로 엔진을 데워줄 수

있다면 자동차 배출가스에 의한 환경오염을 줄이는데 크게 기여할 수 있을 것이다[2].

자동차용 축열시스템은 일반적으로 잠열축열재를 이용하는데 자동차 냉각수의 순환 후 온도인 90°C에 적절하게 이용될 수 있는 자동차용 축열재로 사용가능한 물질은 여러 가지가 있으나 앞서 연구[3]된 바에 의해 Ba(OH)₂·8H₂O를 기준물질로 하는 축열재가 적절한 것으로 조사되었다. Ba(OH)₂·8H₂O는 적절한 용융온도를 지니고 있고 높은 에너지밀도를 지니고 공급이 용이하며 비용이 저렴하다. 이 물질은 다른 salt hydrate에 비해 높은 잠열 88.5 Wh/kg를 지니고 있어 제한된 공간에 설치해야하는 자동차용 축열시스템의 경우에 유리하며 melting point 78°C, 고체상태의 열전도도 1.26 W/m.K로서 자동차용 축열재로 장착하여 사용할 수 있는 높은 가능성을 지닌 물질이다. 반면 앞서의 연구[3]에서 나타난 것처럼 고화증 부피팽창이 나타나고 있고 짧은 반복 cycle에서 나타나지 않았으나 반복 cycle 크게 증가하면 salt hydrate 물질에서 나타나는 상분리 현상이나 과냉각 현상이 일어날 수 있다[4~6].

따라서 본 연구에서는 자동차에 장착하여 자동차의 일반적인

수명기간 동안 장기간 사용하기 위해 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 basic material로 하여 첨가제를 사용함으로써 앞서 언급한 현상들에 대한 영향들을 검토하고자 하였으며 자동차용 축열재로서 비교적 낮은 온도에서 열저장 할 목적으로 이 물질이 고-액 반복 cycle를 1000회 이상 반복함으로써 장기간 자동차용 축열시스템에 장착하여 사용할 수 있는 가능성과 cycle반복 후 이 물질의 상태변화와 열적특성에 대해 연구함으로써 자동차용 축열시스템의 축열재에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 시료 및 실험

2.1. 시료

본 실험에 사용한 octahydrate barium hydroxide, octahydrate strontium hydroxide는 Aldrich사제 1급 시약을 정제없이 사용했고 N₂ gas는 순도 99%제품을 그대로 사용하였다.

2.2. 실험방법

고체에서 액체, 액체에서 고체로의 상전이 실험을 위해 구리캡슐에 시료를 넣고 N₂ gas 분위기를 만들고 공기의 유입을 막기 위해 강력접착제를 이용하여 완전히 봉하였다. 이 구리캡슐을 95°C가 유지되는 water bath에 완전히 담그고 1시간 동안 녹임으로써 고체에서 액체로의 상전이 실험을 행하였고, 액화된 시료가 담긴 구리캡슐을 0°C로 유지한 물이 일정량을 포함하는 진공단열병에 넣어 액체에서 고체로의 상전이 실험을 행하였고 이때 고화되는 동안의 시료와 물의 온도변화를 조사하였다. 이때의 온도변화는 구리캡슐과 진공단열병에 열전대를 설치하여 cold junction을 통해 보정된 값을 thermometer (JOHN FLUKE MFG. Co., USA)를 이용하여 읽었다. 이러한 상전이 실험은 1000회 이상을 반복하여 물질의 상태변화와 방열에너지 변화를 조사함으로써 장기간 사용 가능성이 조사되었다. Fig. 1은 용융과정의 온도변화와 반복실험을 조사하기 위한 실험장치도를 나타낸 것이다.

실험에 따른 물질구조 및 성분분석은 DSC, TGA, FT-IR 및 XRD를 이용하여 물질의 변화와 열적특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O의 반복실험

순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O 90 g을 V = 84ml(내부)의 구리캡슐에 넣어 반복실험을 통하여 장기간 사용이 가능한지 여부를 조사하고자 하였다. water bath에 넣어 1시간 동안 액화시켜 찬물에 바로 넣어 고화시키는 반복실험을 행하였고 반복횟수가 증가함에 따른 침전물 생성으로 굳어지는지 여부는 흔들었을 때 출렁거림으로 판단하여 반복실험 1000회를 수행하였으며, 반복 횟수 100회, 500회, 1000회 때의 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O의 변화 상태를 알아보기 위해 FT-IR 및 XRD 분석을 행하였다.

Fig. 2는 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 반복실험한 경우 100회, 500회, 1000회 때의 시료들에 대한 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 1회의 용융과 고화를 한 경우 FT-IR상에서 파장범위 3370 cm⁻¹에 나타나는 흡수밴드는 O-H 결합을 나타내는 것으로서[7] 확인할 수 있었으나 1000회

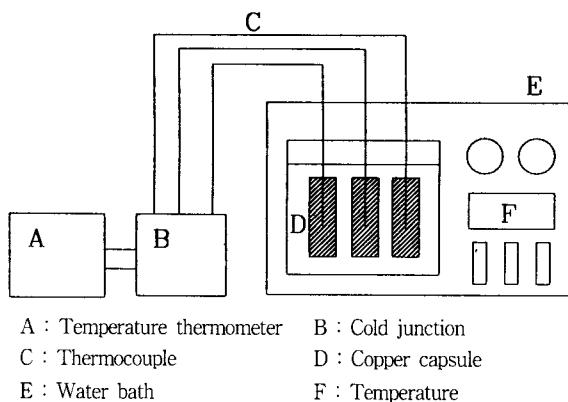


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for melting test.

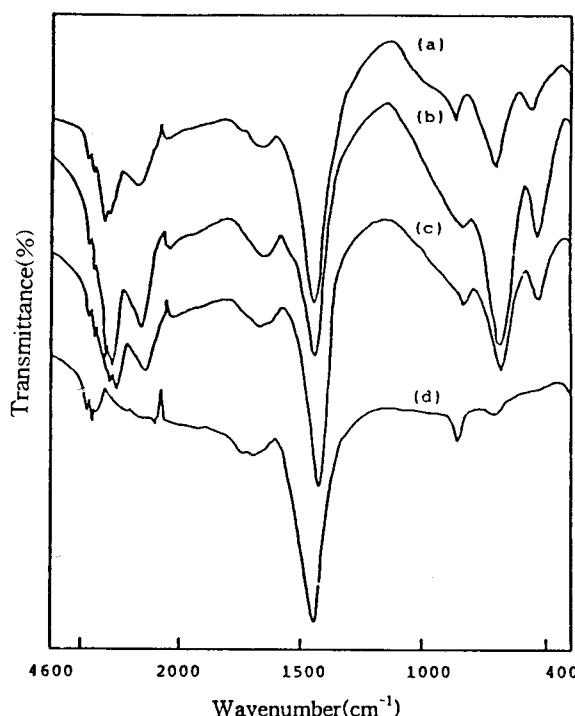


Fig. 2. FT-IR spectrum of (a) 1 cycle, (b) 100 cycles, (c) 500 cycles and (d) 1000 cycles of the pure Ba(OH)₂ · 8H₂O.

의 반복실험을 한 경우는 이러한 O-H 결합이 상당히 줄어드는 현상을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Ba(OH)₂ · 8H₂O의 결정수가 손실되는 현상때문일 것이라고 사료된다. 이러한 현상이 나타나는 것은 Ba(OH)₂ · 8H₂O에서 Ba(OH)₂가 결정수에 용해됨으로써 이때 저장된 에너지를 이용해야 하는 원리를 고려할 때 결정수의 손실이 일어나는 것은 상당히 중요한 사안이라고 할 수 있다. 그리고 FT-IR상에서 파장범위 1440 cm⁻¹과 400 cm⁻¹ ~ 1000 cm⁻¹의 흡수밴드는 BaO를 FT-IR를 분석한 결과로부터 Ba-O 결합에 관련된 흡수밴드로 확인할 수 있었다. 그러나 1000회의 반복실험을 한 경우 파장범위 400 cm⁻¹ ~ 1000 cm⁻¹에서 이러한 Ba-O 결합밴드가 사라지는 현상은 장기간 반복실험을 통해 나타나는 퇴화현상이나 결정구조의 변화가 일어난 것

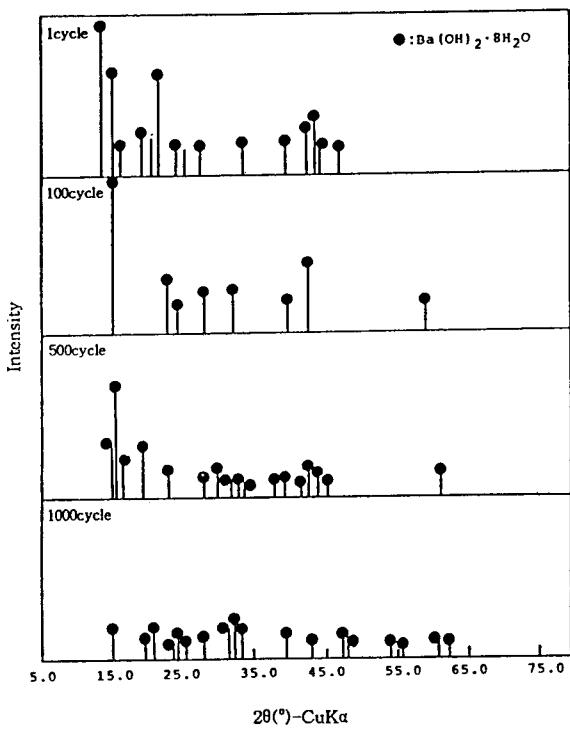


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of the pure $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with various cycles.

으로 사료된다[8].

Fig. 3은 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 경우 반복횟수 1회, 100회, 500회, 1000회에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 ASTM card[9]를 통하여 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 성분임을 확인할 수는 있었으나 용융과 고화의 반복횟수가 증가함에 따라 intensity가 작아지는 현상을 나타내고 있다. 이는 앞서 FT-IR의 분석결과와 일치하는 것으로 반복횟수가 증가함에 따라 퇴화현상과 결정구조의 변화가 일어나고 있는 것으로 판단된다. 이것은 자동차용 축열시스템의 축열매체로 장기간 사용하기 위해서는 물질의 상태가 계속적으로 안정되게 유지되는 것이 중요한데 이와 같은 물질변화현상을 나타내는 것은 축열매체로서 단점이 될 수 있다. 따라서 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 만으로는 2000회, 3000회 이상의 용융과 결정화의 반복실험을 하기에는 부족할 것으로 판단되며, 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 상업적인 자동차용 축열재로서 장기간 사용하는 것은 부적절할 것으로 사료된다.

Fig. 4는 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 경우 반복횟수 1회, 100회, 500회, 1000회에 대한 DSC, TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 1회에서 179.90 mcal/mg의 용융열이 반복횟수 1000회에서는 71.27 mcal/mg까지 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 앞서 설명한 바와 같이 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 가 결정수의 손실로 전부 용해되지 못함으로써 나타나는 현상으로 판단되며 이러한 결과는 저장매체에서 발생한 에너지의 효율극대화에 악영향을 준다고 할 수 있다. 또한 이러한 결과는 앞서의 FT-IR 및 XRD분석결과와도 일치하는 결과를 나타내는 것이다.

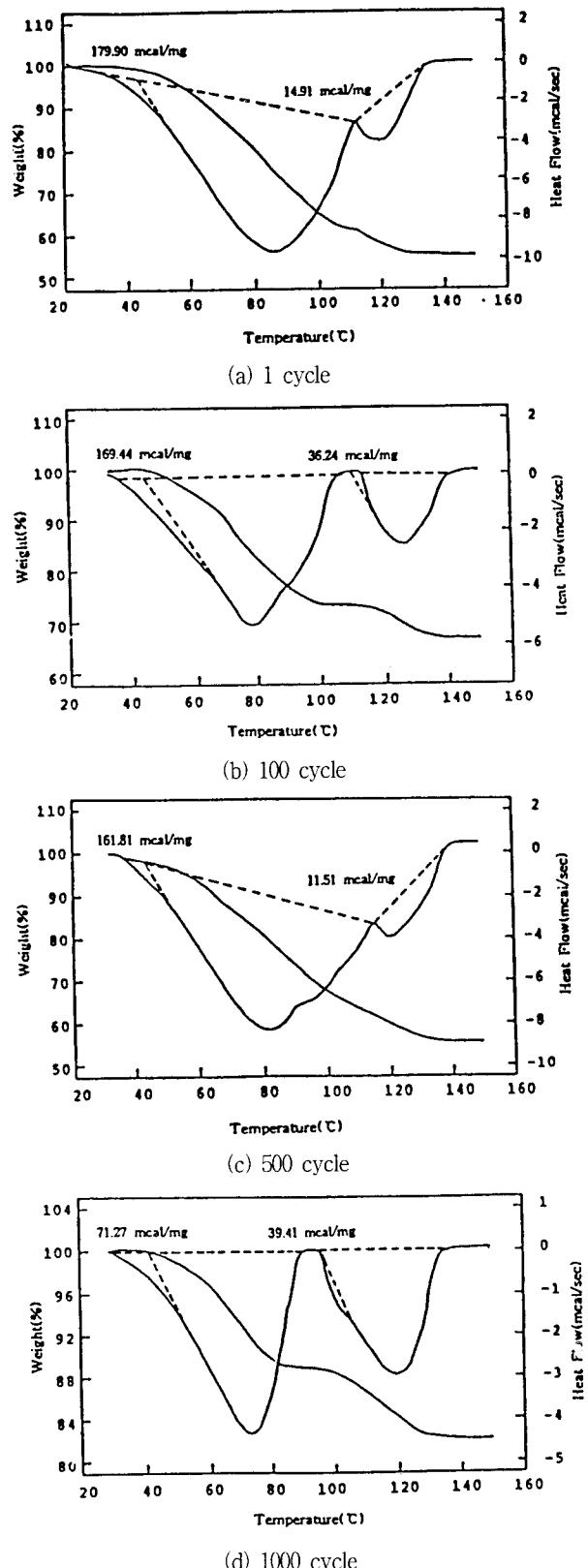


Fig. 4. DSC-TGA curves of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with cycle numbers.

이와 같이 축열재로서 장기간 사용하기 위해서는 물질의 안

정한 상태가 유지되고 퇴화현상이 없어야함은 물론 결정화되면서 발생하는 방열에너지가 커야 이것이 축열시스템으로 전달되어 에너지를 보다 효율적으로 사용할 수 있는 것이고 또한 이러한 초기 방열에너지를 반복횟수가 증가하더라도 에너지손실이 적어야 축열재로서의 사용가능성이 크다고 할 수 있다. 따라서 축열재의 열적특성을 조사하는 것은 중요한 문제이다.

Fig. 5는 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O 30g을 V = 22 ml(내부)의 구리캡슐에 넣고 반복횟수에 따른 방열과정의 온도구배를 조사하여 방열과정 동안의 열적특성을 조사하고자 한 것이다. 그럼에 나타난 바와 같이 반복횟수가 증가함에 따라 에너지가 감소하고 있음을 알 수 있다. 초기 3500cal에서 1000회 반복실험을 거치는 동안 약 10%의 에너지감소율을 보이고 있다. 이러한 감소정도는 앞서의 설명한 것처럼 결정수의 손실정도와 얼마나 안정한 상태를 유지할 수 있는 가에 따른다고 할 수 있다.

따라서 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 이용한 경우는 반복횟수가 증가함에 따라 결정수의 손실로 보이는 현상과 퇴화현상이 나타나고 있다. 그러나 방열에너지의 감소는 큰 폭으로 감소하고 있지는 않고 있으나 상업적으로 이용하기 위한 3000회 이상의 반복실험을 거친다면 앞서의 단점들이 더욱 더 크게 나타날 것으로 사료된다. 따라서 이러한 현상을 줄이기 위한 방법의 하나로서 우선적으로 첨가제를 사용하여 장기간 사용가능성을 조사하고자 하였다.

3.2. 첨가제를 주입한 Ba(OH)₂ · 8H₂O계 혼합물

3.2.1. H₂O의 첨가

순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O의 단일 성분으로서의 사용으로 인한 단점을 보완하기 위한 하나의 방법으로 H₂O를 첨가함으로서 용융과 결정화의 반복실험을 통해 장기간 사용여부와 반복횟수에 따른 열적 특성을 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O의 경우와 비교하고자 하였다. Glauber's salt(Na₂SO₄ · 10H₂O)저장매체를 가지고 실험한 경우가역성의 부족과 저장용량의 손실을 Biswas[10]는 과잉의 물을 가지고 묽혀 사용함으로써 더 효율적으로 사용할 수 있다고 보고한 바가 있고 또한 1986년 Tamme[11]는 저장매체인 salt hydrate에 과잉의 물을 첨가하여 연구한 결과 latent heat storage의 바람직한 특징이 나타남을 보고하였다. 이러한 측면에서 앞서 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 사용한 경우 나타났던 결정수의 손실을 줄일 수 있을 것으로 판단하여 H₂O를 첨가한 경우의 특성을 조사하고자 하였다.

Fig. 6은 Ba(OH)₂ · 8H₂O / H₂O(8 wt%)를 사용한 경우에 1100회 반복실험에서의 FT-IR분석결과를 나타낸 것으로서 1회 반복한 경우의 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O와 비교한 것이다. 여기서 8 wt%의 H₂O를 첨가한 것은 Tamme[11]의 연구결과를 기준으로 선택한 것이다. 그럼에 나타난 바와 같이 파장범위 3370 cm⁻¹의 O-H결합을 나타내는 피크가 1100회 반복실험을 통해서도 사라짐 없이 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 파장범위 1440 cm⁻¹과 400 cm⁻¹ ~ 1000 cm⁻¹의 BaO를 나타내는 피크 또한 1100회 반복후에도 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때 앞서 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 사용한 경우에 나타났던 결정수의 손실을 첨가된 물이 보충하고 있음을 확인할 수 있는 결과라고 할 수 있다.

Fig. 7은 Ba(OH)₂ · 8H₂O / H₂O(8 wt%)를 사용한 경우 1100회

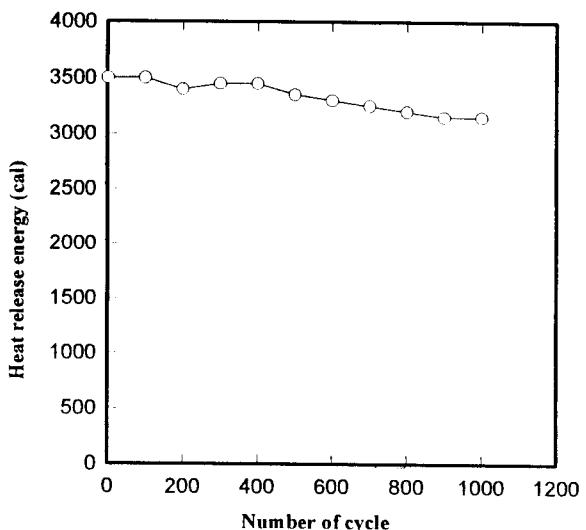


Fig. 5. Heat release energy of Ba(OH)₂ · 8H₂O with number of cycles.

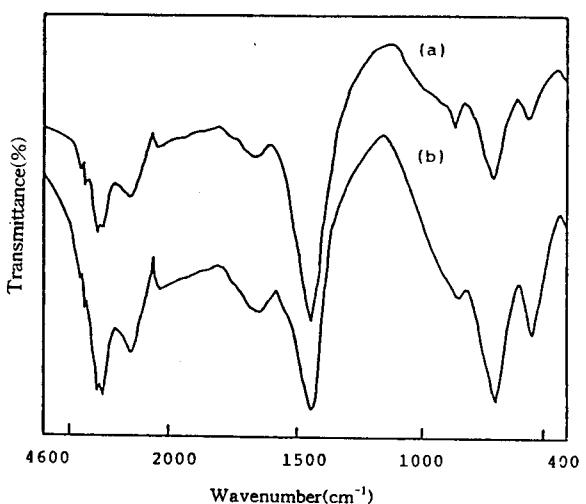


Fig. 6. FT-IR spectrum of (a) 1 cycle of the pure Ba(OH)₂ · 8H₂O and (b) 1100 cycles of the Ba(OH)₂ · 8H₂O / H₂O.

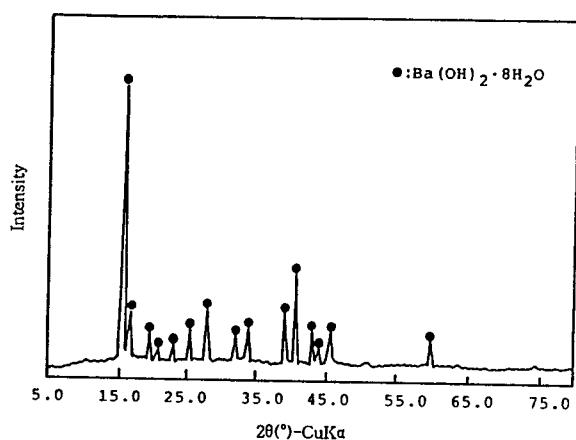


Fig. 7. X-ray diffraction diagram of the pure Ba(OH)₂ · 8H₂O / H₂O(8 wt%) after 1100 cycles.

반복 후에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 1100회 반복후에도 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 피크가 그대로 유지하고 있음을 ASTM card[12]에 제시된 회절선을 통하여 확인할 수 있었다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 첨가된 물이 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수 손실을 보충함으로써 상태를 계속적으로 유지해주고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}(8\text{ wt}\%)$ 를 사용한 경우 1100회 반복실험에 대한 DSC, TGA분석결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 1100회 반복후 204.33 mcal/mg을 나타내고 있어 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 1000회 반복한 경우의 71.27 mcal/mg에 비해 상당히 좋은 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과는 첨가된 물이 결정수의 손실을 보충해 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 가 결정수에 완전히 용해하는 데서 오는 결과라고 할 수 있다.

Fig. 9은 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}(8\text{ wt}\%)$ 30 g을 $V = 22\text{ ml}$ (내부)의 구리캡슐에 넣어 사용한 경우 1100회 반복실험 동안의 온도구배를 조사함으로써 방열과정동안 열적특성을 조사하고자 한 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 초기 방열에너지는 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 경우와 방열에너지 보다 조금 값을 나타내고 있고 1100회 반복실험한 경우의 에너지 감소율이 8%정도에 이르고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 에너지감소율 보다 조금 낮은 결과이다.

따라서 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}(8\text{ wt}\%)$ 를 사용한 경우는 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 경우에 나타났던 결정수의 손실과 퇴화현상을 보완할 수는 있었으나 방열에너지의 감소율은 크게 차이가 나타나지는 않았다. 그러나 자동차용 축열에너지 시스템의 축열매체로서의 사용가능성은 확인할 수 있었다.

3.2.2. $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가

순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 을 이용한 경우에 나타났던 단점들을 보완하기 위한 방법으로 첨가제 H_2O 를 이용한 방법외에 축열재의 결정구조와 unit cell의 크기가 거의 같고 축열재보다 용융점이 약간 높은 물질을 조제제로 사용하면 효과적인 것으로 알려져 있다[13]. 이와 같은 개념은 15%법칙(15% size factor rule)이라고 하여 Hume-Rotery가 금속재료에 응용하던 것으로 원자의 배열이나 격자의 크기가 15% 이내로 같은 물질을 조제제로 사용하는 것이다. 또한 흡수성이 좋은 것을 사용하므로써 효과를 높일 수 있다. 이러한 연구들을 바탕으로 같은 쪽에 속해 물리적 성질이 비슷한 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 3000회 이

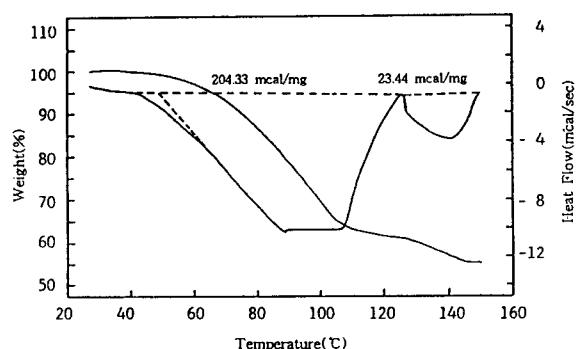


Fig. 8. DSC-TGA curve of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}(8\text{ wt}\%)$ after 1100 cycles.

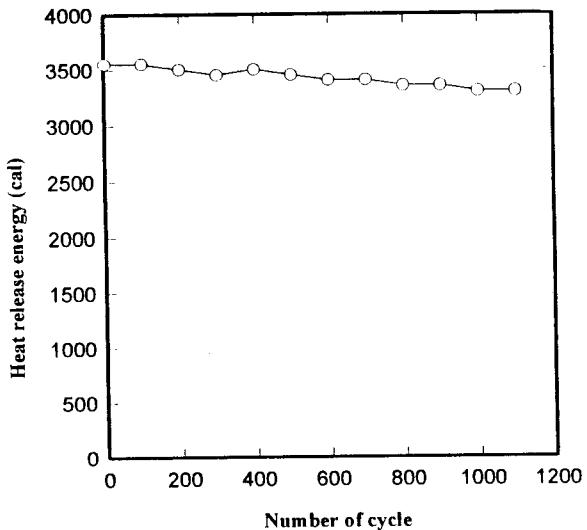


Fig. 9. Heat release energy of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$ with number of cycles.

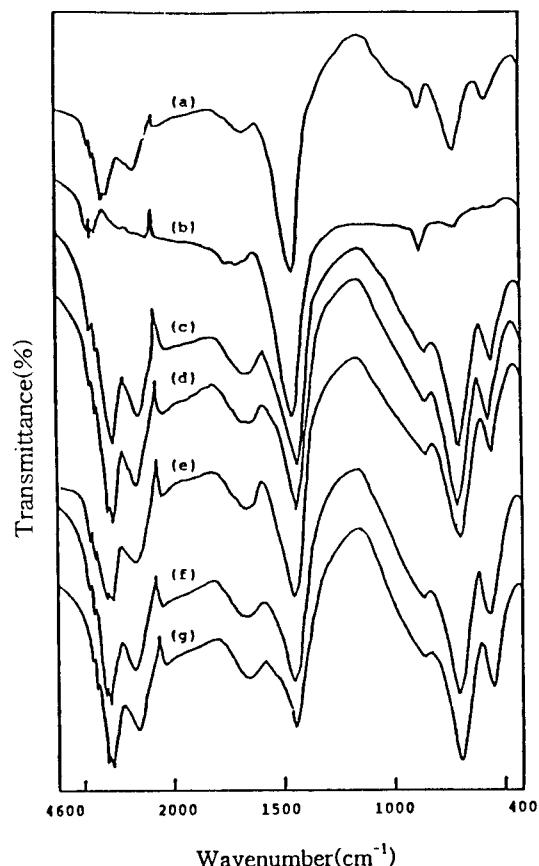


Fig. 10. FT-IR spectrum of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (wt%) after 1300 cycles.
(a) 1 cycle of the pure $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
(b) 1000 cycles of the pure $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
(c) 1 wt% (d) 3 wt% (e) 5 wt% (f) 7 wt% (g) 10 wt%

상으로 장기간 반복실험을 가능하게 할 수 있는지 여부를 조사하고자 하였다. 이 때 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 에 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량

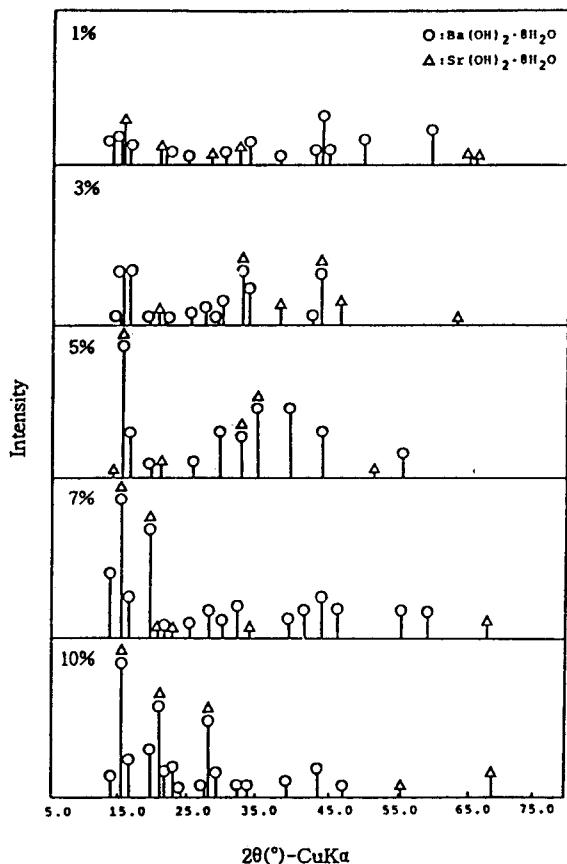


Fig. 11. X-ray diffraction diagram of the pure Ba(OH)₂ · 8H₂O / Sr(OH)₂ · 8H₂O(wt%) after 1300 cycles.

을 1, 3, 5, 7, 10 wt%로 달리하면서 첨가하고 Ba(OH)₂ · 8H₂O / Sr(OH)₂ · 8H₂O 30 g을 취하여 V = 22 ml(내부)의 구리캡슐에 넣고 용융과 결정화의 반복실험을 수행하였다.

Fig. 10은 Ba(OH)₂ · 8H₂O / Sr(OH)₂ · 8H₂O(wt%)를 1300회를 반복하여 고-액 변화실험을 한 경우 첨가제 Sr(OH)₂ · 8H₂O의 첨가량 변화에 따른 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 파장범위 3370 cm⁻¹에서 나타나는 O-H 결합이 1300회 반복 후에도 Sr(OH)₂ · 8H₂O의 첨가량에 관계없이 계속유지되고 있음을 확인할 수 있었고, 파장범위 1440 cm⁻¹과 400 cm⁻¹ ~ 1000 cm⁻¹의 BaO를 나타내는 퍼크 또한 1100회 반복 후에도 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 11은 Ba(OH)₂ · 8H₂O / Sr(OH)₂ · 8H₂O(wt%)의 1300회의 반복실험을 한 경우 Sr(OH)₂ · 8H₂O의 첨가량 변화에 따른 XRD 분석결과를 나타난 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 Sr(OH)₂ · 8H₂O의 첨가량 변화에 관계없이 1300회 반복실험후에도 두 물질이 계속유지되고 있음을 ASTM card[10, 14]를 통해 확인할 수 있었다. 특히 1, 3%보다 5~10%의 Sr(OH)₂ · 8H₂O를 첨가했을 때가 더욱 더 안전한 상태를 유지함을 알 수 있었다.

Fig. 12는 Ba(OH)₂ · 8H₂O / Sr(OH)₂ · 8H₂O(wt%)의 1300회까지 반복실험을 한 경우 Sr(OH)₂ · 8H₂O의 첨가량 변화에 따른 DSC, TGA 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 순수한 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 사용한 경우보다 높은 용융열을 나타내고 있고 Sr(OH)₂ · 8H₂O의 첨가량이 5%와 7%를 첨가했을 때가 더욱 더 안전한 상태를 유지함을 알 수 있었다.

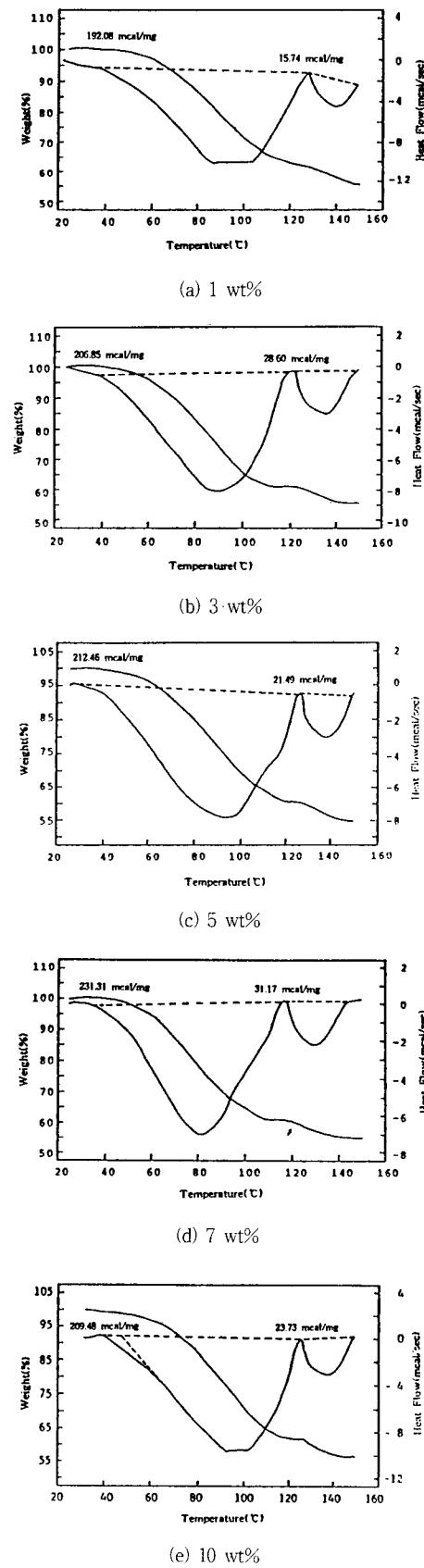


Fig. 12. DSC-TGA curve of Ba(OH)₂ · 8H₂O / Sr(OH)₂ · 8H₂O (wt%) after 1300 cycles.

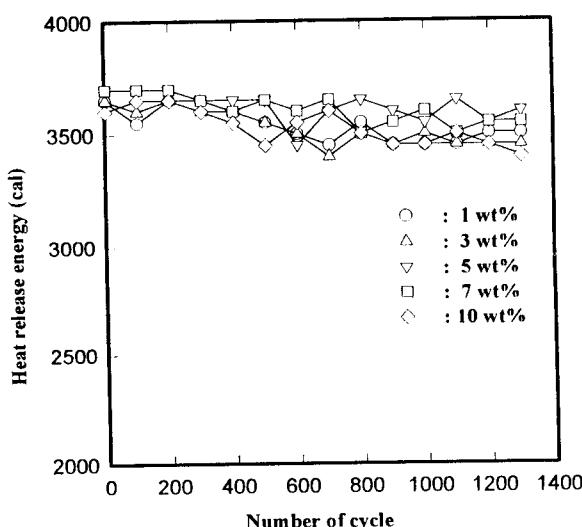


Fig. 13. Heat release energy of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ number of cycles.

을 때가 좋은 효과를 나타냈다. 이러한 결과는 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가함에 있어 적정조건이 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 13은 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (wt%)의 1300회까지 반복실험을 한 경우 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량과 반복횟수에 따른 방열에너지 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 감소율은 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량에 큰 차이를 나타내지 않는 않았지만 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (8 wt%)를 반복실험을 한 경우 보다 낮은 감소율을 나타내 더 옥 효율적임을 알 수 있었다. 이때의 감소율은 약 2~5%를 나타내었고 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량은 5~7%의 경우가 효과적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 기본물질로 하는 혼합물은 1000회 이상의 반복후에도 상태의 안정성을 유지하고 방열에너지의 감소율도 작아 효율을 극대화할 수 있어 자동차용 축열에너지시스템의 저장매체로서 장기간 사용가능성을 확인할 수 있었다.

2) 순수한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 1000회 반복실험한 경우는 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수 손실과 퇴화현상이 나타나 자동차용 축열매체로서 장기간 안정한 상태를 유지하면서 사용하기에는 부적합할 것으로 나타났다.

8 H_2O 의 결정수 손실과 퇴화현상이 나타나 자동차용 축열매체로서 장기간 안정한 상태를 유지하면서 사용하기에는 부적합할 것으로 나타났다.

3) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 에 H_2O (8 wt%)를 첨가한 경우 1100회 반복실험후에도 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수 손실을 첨가한 H_2O 가 보충해줌으로써 효과적으로 대처가 가능했고 구조적인 변화도 상당히 안정한 상태를 유지할 수 있었다. 이 혼합물의 방열에너지 감소율은 약 8% 정도를 나타났다. 따라서 이 혼합물은 자동차용 축열에너지시스템의 축열매체로서의 사용가능성을 확인할 수 있었다.

4) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 에 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 경우는 1300회 반복실험을 한 후에도 상의 안정한 상태를 유지했고 반복 후 방열에너지의 감소율도 2%로 가장 좋은 결과를 나타내었다. 이때의 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가는 5~7%가 적절한 것으로 나타났다. 따라서 이 혼합물은 자동차용 축열에너지시스템의 축열매체로서 장기간 사용가능성이 위의 두 경우보다는 매우 높은 것으로 나타났다.

참 고 문 현

1. Von Peter Blüher, *ATZ*, 93, 10(1991).
2. Abhat, *Heat Storage Materials*, 30, 313(1983).
3. 김홍철, 송연호, 이철태, *공업화학*, 7, 726(1996).
4. M. Telkes, *U.S. Patent* 2,595,905(1946).
5. D. D. Edie, and S. S. Melsheimer, *Sharing the Sun*, 8, 262(1976).
6. 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).
7. 박만기, “분광학적 분석입문”, 자유아카데미, 서울(1991).
8. 박윤동, “에너지”, 대영사, 서울(1990).
9. A.S.T.M. card, 5-0378.
10. D. R. Biswas, *Solar Energy*, 19, 99(1977).
11. R. Tamme, *Proc. of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference 21st.*, Washington, 745(1986).
12. A.S.T.M. card, 26-155.
13. M. Telkes, *I & EC*, 44, 308(1952).
14. A.S.T.M. card, 27-14381.