

수정된 T-history 법을 이용한 유기 상전이 물질들의 열 물성 측정

다오 반 동 · 최홍기 · 최호석*[†] · 오준택** · 김종국***

*충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
**(주)에네트
320-711 충남 논산시 내동 26
***건양대학교 화학공학과
320-711 충남 논산시 내동 26
(2009년 11월 3일 접수, 2009년 12월 9일 채택)

Measurement of Thermo-physical Properties of Organic Phase Change Materials using Modified T-history Method

Van-Duong Dao, Hong-Ki Choi, Ho-Suk Choi*[†], Jun-Taek Oh** and Jong-Kuk Kim***

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**ENET Co., B105, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

***Department of Environmental Chemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

(Received 3 November 2009; accepted 9 December 2009)

요 약

본 연구에서는 수정된 T-history 법을 사용하여 백신 또는 의약품들의 수송 시 냉매로 사용될 수 있는 0~15 °C의 상전이 온도를 갖는 유기 상전이 소재들과 이중 두 물질의 혼합물들의 열용량, 잠열, 비열과 같은 열 물성을 측정하였다. 순수한 파라핀들을 측정한 결과, 각 물질들의 상전이 온도를 고려하여 최적의 냉각 속도를 유지하며 측정을 하는 것이 열물성의 신뢰성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었고, 특히 혼합물의 열 물성 측정에 적용할 경우, 수정된 T-history 법의 사용은 기존의 DSC 분석에 사용하는 시료의 양이 소량이므로 유발될 수 있는 결과의 부정확성 등의 문제점을 해결하는데 기여할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, we have measured the thermo-physical properties of pure organic phase change materials (PCMs) and their mixtures which have the melting points from 0 to 15 °C by using a modified T-history method. These organic PCMs can be used as coolant materials for packaging and shipping of vaccines. Through measuring the thermo-physical properties of pure paraffins, we were able to know that we could improve the reliability of measurement if we considered the melting point of each material and subsequently decided an optimum coolant temperature for each system. The modified T-history method showed a potential usefulness for reliably measuring thermo-physical properties of organic mixtures with avoiding possible inaccuracy of measurement due to using a small amount of sample at DSC measurement.

Key words: Organic PCM, T-history Method, Latent Heat, Heat Capacity

1. 서 론

상전이 소재(Phase Change Material: PCM)를 에너지의 저장을 목적으로 사용할 때, PCM들은 어떤 주어진 온도 범위 하에 노출되게 된다. 따라서, 저장된 에너지는 그 주어진 온도 범위 내에서 평가되어야 한다. 어떤 PCM들은 일정한 온도에서 상전이 점을 보이지 않고 어떤 온도 범위에서 상전이가 일어나는 현상을 보여주기도 한다. 특히 이러한 소재들의 경우 열 물성들은 주어진 온도 범위에

서 평가되어야 한다. 따라서, 이러한 온도 범위 하에서 PCM들의 열 물성 측정은 매우 중요하며 재현성 있는 측정 방법이 확립되어야 한다.

최근 PCM의 열 물성을 측정하기 위하여 기존의 열용량법(calorimetric methods), 시차열분석법(differential thermal analysis: DTA), 시차주사열용량분석법(differential scanning calorimetry: DSC) 등 다양한 방법들이 사용되고 있다. 그러나, DSC 법의 경우, 적은 샘플 양(대개 10 mg)으로 인하여 불 균일 혼합 소재의 열 물성 측정에는 한계를 보여주고 있다. 더욱이 DSC에서 관찰되는 과냉 현상은 다량의 샘플을 사용할 경우 피할 수 있다[1]. 또한 DTA와 DSC 측정은 복잡하며, 비용이 많이 들고, 다수 샘플들의 잠열, 현열, 열전

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김삼돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

도도를 동시에 측정하는데 어려움이 있다[2]. 따라서, 불 균일 혼합 소재들의 열 물성 측정에는 다량의 샘플을 사용하는 방법이 필요하며, 이를 목적으로 개발된 방법이 T-history 법이다.

T-history 법은 Zhang 등[2]이 처음 제안한 방법으로 온도의 함수로써 저장된 PCM의 에너지를 간단하고, 경제적으로 결정하는 방법이다. 본 방법은 상기의 DSC 법의 한계를 극복할 수 있고, 적은 양의 샘플을 택하는 것이 아니므로 새로 개발된 PCM을 함유하는 밀봉된 튜브를 사용하여 순환시험을 수행할 수 있는 경제적인 방법이다. 그러나, 원래의 T-history 법은 다소 불합리한 물리적 가정을 도입함으로써 열물성의 정확도에서 한계를 보인다[3]. 따라서, 본 연구는 수정된 T-history 법을 사용하여 백신 또는 의약품들의 수송 시 냉매로 사용될 수 있는 0~15 °C의 상전이 온도를 갖는 유기 상전이 소재들과 이중 두 물질의 혼합물들의 열용량, 잠열, 비열과 같은 열물성을 측정하기 위하여 수행되었다.

2. 실험

본 연구에서는 N-Tetradecane(99.9%, Aldrich), N-Pentadecane(99%, Aldrich), N-Hexadecane(99%, Alfa Aesar, Johnson Matthey Co.), ethanol(Samchun Pure Chemical Co.) 등을 사용하였다. 실험은 40에서 -10 °C까지의 범위에서 chiller(HST-205 WL, Han Baek Co.)를 사용하여 수행하였고, Fig. 1은 본 실험 장치의 개념도이다. 실험장치는 유리관(직경: 12 mm, 길이: 150 mm, 두께: 1 mm), 온도 기록계(TESTO 175 H), 컴퓨터, thermocouple(길이: 110 mm, 직경: 0.4 mm)로 구성하였다.

본 방법은 Biot 수가 0.1 이하인 경우에만 적용이 가능하다. 즉, 샘플의 온도 분포는 균일한 것으로 간주하고 lumped capacitance 법을 사용할 수 있는 경우이다[4]. Fig. 1에서 보는 것처럼 각 시험관을 PCM과 기준 물질(보통 순수 물이나 본 연구에서는 에탄올을 사용)로 채우고 초기에 PCM의 상전이 온도보다 높은 온도로 일정하게 설정한다. 각 시험관들을 수직으로 대기 중에서 온도를 일정하게 유지한 다음, 항온조 내부에 잠입시켜 PCM 시험관 내부의 온도와 기준 물질 시험관 내부의 온도를 시간에 따라서 측정한다. 측정된 자료들을 분석하여 잠열과 현열을 계산할 수 있다. 이처럼 T-history 법은 고가의 장비 사용없이 간단히 경제적으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 다양한 PCM들의 열물성을 정확히 재현성 있게 측정하기 위하여 수정된 T-history 법을 사용하였다[5].

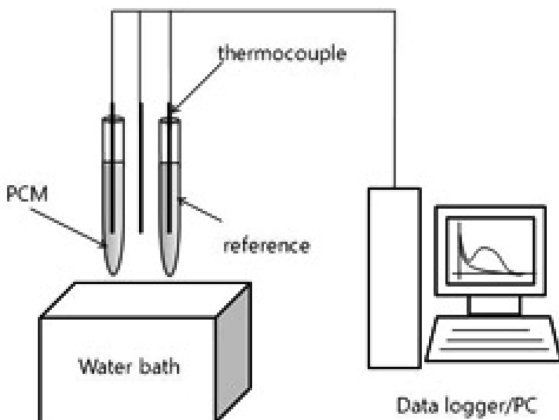


Fig. 1. Schematic diagram of a T-history set-up.

3. 결과 및 고찰

3-1. 순수 유기화합물

실험에 사용된 유기화합물로는 0~15 °C의 범위에서 상전이 온도를 갖는 파라핀계인 N-Tetradecane($n-C_{14}H_{30}$), N-Pentadecane($n-C_{15}H_{32}$), N-Hexadecane($n-C_{16}H_{34}$)을 사용하였다. T-history curve와 변곡점들은 아래의 Fig. 2에 도시하였고, 상부의 곡선은 온도-시간 함수의 도함수의 개형을 보여주고 있다.

Fig. 2(a)는 N-Tetradecane($n-C_{14}H_{30}$)의 실험결과를 보여주고 있다.

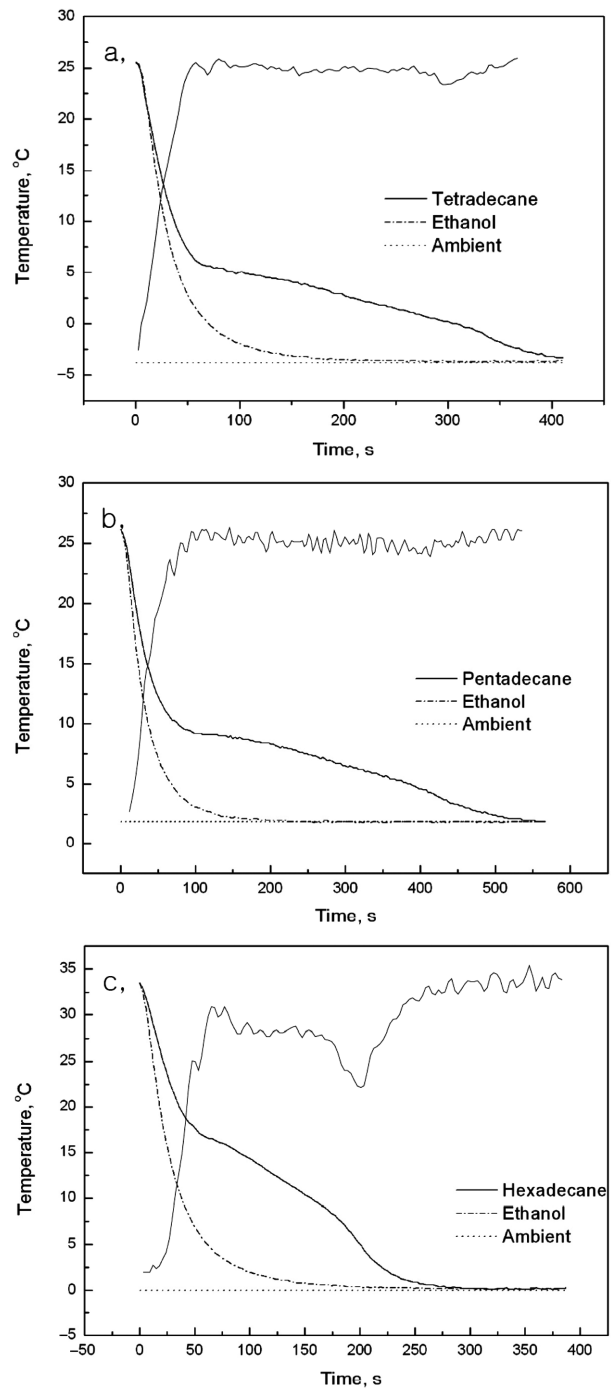


Fig. 2. Modified T-history diagram for organic materials. a, N-Tetradecane; b, N-Pentadecane; c, N-Hexadecane.

Table 1. Thermo-physical properties of organic materials measured by modified T-history method

Material	Melting point (°C) (ref. [6])	Heat of fusion (kJ.kg ⁻¹) (ref. [6])	Heat capacity of solid phase C _{p,s} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Heat capacity of liquid phase C _{p,l} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
N-Tetradecane	5.7 (5.5)	233.46 (226)	2.11	3.83
N-Pentadecane	11.8 (10.0)	202.66 (205)	1.6	3.21
N-Hexadecane	18.6 (18.2)	266.89 (237)	5.9	11.7

Table 2. Difference between measured values and literature values

Material	Errors of melting point (%)	Errors of heat of fusion (%)
N-Tetradecane	3.6	3.3
N-pentadecane	18.0	1.1
N-Hexadecane	2.2	12.6

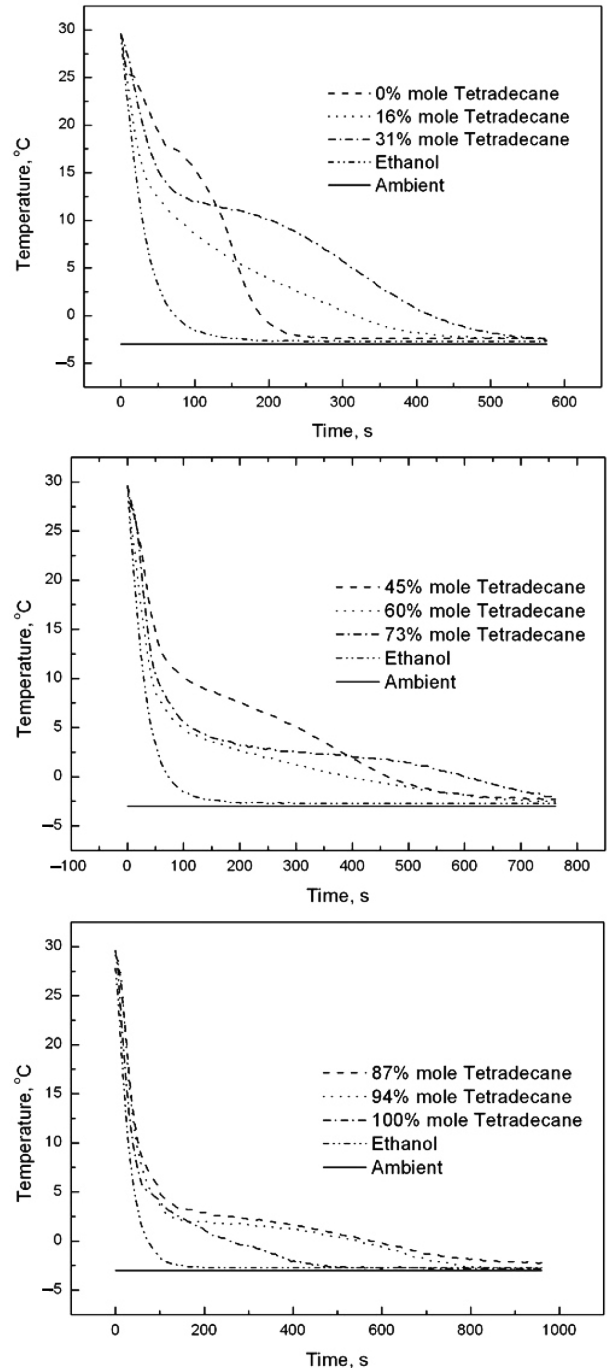
상전이 동안 과냉현상은 관찰되지 않고, 온도가 지속적으로 떨어지는 것을 알 수 있다. 원 방법에서는 상전이 동안 온도가 일정하게 유지되는 경우에만 잠열을 얻을 수 있었다. 그림에서 보듯이 고화 과정에서도 온도가 크게 떨어지므로 각 영역의 경계를 결정하기가 어렵기 때문에 원 방법을 적용할 수가 없다. 앞서 설명한 것처럼 수정된 방법에서는 상전이의 종착점을 변곡점으로 사용한다. 더욱이 과냉 현상이 없는 파라핀은 고화가 일어나는 시작점을 선정하기 어렵기 때문에 미분치가 크게 변화하는 다른 점으로 상전이의 시작점을 채택하여야 한다. 본 연구에서는 Fig. 2(a)의 두 개의 변곡점들을 고화의 시작점과 종착점으로 선정하였고, 그 결과 $T_{m1}=5.7^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=4.7^{\circ}\text{C}$ 이며, 계산된 잠열은 233.46 kJ.kg^{-1} 이었다. Fig. 2(b)는 N-Pentadecane의 실험결과를 보여주고 있다. Fig. 2(b)의 결과 $T_{m1}=11.8^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=5.5^{\circ}\text{C}$ 이고, 계산된 잠열은 202.66 kJ.kg^{-1} 이었다. Fig. 2(c)는 N-Hexadecane의 실험결과를 보여주고 있다. 그 결과 $T_{m1}=18.6^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=9.7^{\circ}\text{C}$ 이고, 계산된 잠열은 266.89 kJ.kg^{-1} 이었다. 본 방법을 통하여 구해진 세가지 유기화합물의 열 물성치들은 Table 1에 정리하였고, 괄호 안의 값들은 문헌치[6]이다. Table 2의 오차는 측정치와 문헌치의 차이를 백분율로 아래와 같이 계산하였다.

$$\text{Error value} = \frac{|\text{measured value} - \text{literature value}|}{\text{literature value}} \times 100\%$$

그 결과 과냉현상이 없는 순수 파라핀들의 경우, N-Hexadecane를 제외하고는 문헌의 결과와 큰 차이를 보여주지 않았다. N-Hexadecane의 경우 다른 물질들에 비하여 냉각 속도를 너무 크게 하여 오차가 커진 것으로 사료된다.

3-2. 유기혼합물

본 연구에서는 N-Tetradecane과 N-Hexadecane으로 조성이 다른 9가지 혼합물들을 조제한 후 각 혼합물들의 열 물성치를 수정된 T-history 법을 사용하여 측정하였다. 실험은 냉각과정을 관찰하며 열전대를 사용하여 시간에 따른 온도의 변화를 측정하였고, 측정된 결과는 수정된 T-history 법으로 해석하여 열 물성치를 구하였다. Fig. 3은 각 혼합물들의 시간에 따른 온도의 변화를 도시하고 있다. N-Tetradecane의 함량이 증가할수록 어는 점은 낮아졌고, 각 조성별로 다양한 T-history 개형을 보여주었다. N-Tetradecane의 함량에 따른 어는점의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 순수 N-Hexadecane의 상전이 온도는 18.6°C 이고, 순수 N-Tetradecane의 상전이 온도는

**Fig. 3. Modified T-history diagram for various organic mixtures of N-Tetradecane and N-Hexadecane.**

5.7°C 로 측정되어, 문헌치 18.0 , 5.5°C 와 각각 잘 일치하였다. N-Tetradecane의 함량이 증가할수록 혼합물의 상전이 점은 일정하게 감소하였고, N-Tetradecane의 몰분율이 0.94 일 때 가장 낮은 어는 점

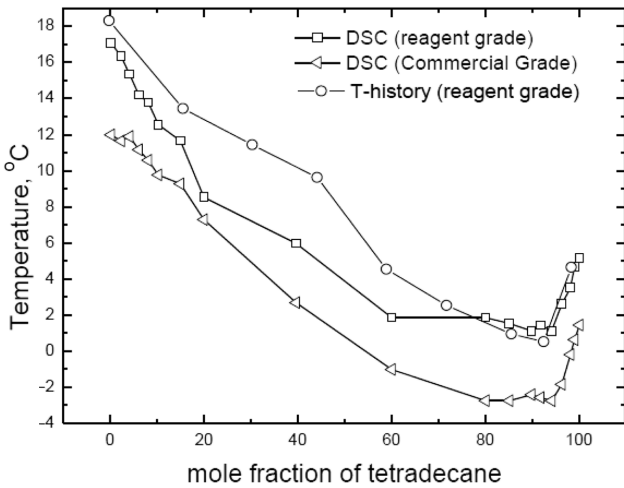


Fig. 4. Freezing point of the mixtures of N-Tetradecane and N-Hexadecane measured by T-history method.

(1.8 °C)을 보여주었다. 따라서, 혼합물들의 상전이 온도는 각 조성에 따라서 1.8에서 18.6 °C의 범위 내에서 변화하였다. 한편, 본 연구의 T-history 법으로 측정된 결과를 DSC를 사용하여 측정된 Choi 등[7]의 결과(각각 시약급과 상업용급)와 비교하였다. 전체적인 변화의 개형은 유사하였지만 혼합물들의 경우에 DSC로 측정된 결과가 T-history로 측정된 결과들보다 낮은 값을 보여주었다. 이러한 차이의 가장 큰 원인은 냉각 및 가열 속도의 차이를 들 수 있다. 아울러 DSC를 사용할 경우, 적은 양의 샘플을 사용하기 때문에 샘플의 충분한 혼합이 잘 이루어지지 않을 경우에 샘플 간에 큰 오차를 유발할 수 있다. 또한, 각 조성에서 시약급이 상업용 등급의 제품보다는 높은 상전이 점을 보여주었다. 이는 시약급의 순도가 상업용보다는 순수하기 때문으로 사료된다. Fig. 5는 수정된 T-history 법을 사용하여 계산한 잠열의 변화를 각 혼합물들의 조성의 함수로 도시한 것이다. 그림에서 보는 것처럼, 혼합물들의 잠열은 순수 N-Tetradecane과 순수 N-Hexadecane의 잠열들보다는 낮은 값을 보여주었고, 최고치를 보인 순수 N-Hexadecane의 266.9 kJ/kg로부터 최저치인 146.9 kJ/kg까지 변화하였다. 일반적으로 무기계 혼합물들의 경우,

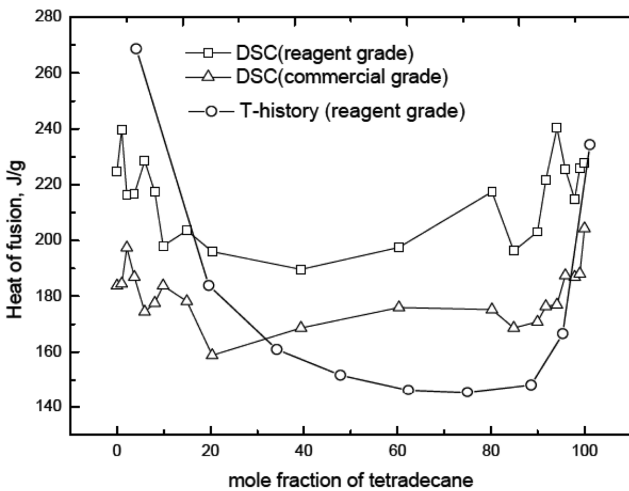


Fig. 5. The heat of fusion of mixtures of N-Tetradecane and N-hexadecane.

Table 3. Thermo-physical properties of organic mixtures (N-Tetradecane and N-Hexadecane) measured by modified T-history method

Mol fraction of N-Tetradecane	Freezing point (°C)	Heat of fusion (kJ.kg ⁻¹)
0.00	18.6	266.89
0.16	14.0	184.30
0.31	12.1	162.06
0.45	10.4	153.03
0.60	5.6	147.69
0.73	3.7	146.99
0.87	2.2	149.55
0.94	1.8	167.56
1.00	5.7	233.46

공비 점에서 공용혼합물을 형성하면서 가장 낮은 상전이 온도와 가장 높은 잠열을 보인다. 그러나 본 연구의 결과, 유기 혼합물들의 경우에는 혼합에 따라서 상전이 온도는 낮아지지만, 아울러 잠열의 값도 함께 낮아지는 현상을 보여주었다. 본 연구의 결과, N-Tetradecane의 몰분율이 0.16~0.73 범위에서 가장 낮은 잠열 값(146.9 kJ/kg)을 보여주었다. Choi 등[7]도 유기 혼합물의 잠열이 순수물질의 잠열보다 더 낮음을 보고하였다. 특히, 15.5에서 86% 범위의 혼합물에서 고-액 상전이 에너지는 고-고 상전이 에너지만큼 감소하는 것으로 설명하였다. Fig. 5의 결과는 이러한 보고와 잘 일치함을 보여주고 있다. 그러나, 위의 범위를 제외한 양 극단의 조성(0~15%, 86~100%)에서는 오히려 순수물질의 잠열보다 더 큰 잠열을 나타내는 경우가 있으며, 그 값 또한 규칙적이지 않음을 보고하고 있다. 더욱이 15~86%의 범위 내에서도 Choi 등[7]이 보고한 혼합물의 잠열 값은 대략 200 kJ/kg으로 본 연구의 결과치보다는 훨씬 큰 값을 보여주었다. 따라서, 냉각속도를 최적화하여 수정된 T-history 법을 다양한 혼합물들의 열물성 측정에 적용할 경우, 본 방법은 기존의 DSC를 이용한 방법에 비하여 좀더 경제적이고, 안정적이며, 신뢰성있는 결과를 얻는데 유리할 것으로 사료된다. 한편 본 방법을 통하여 구해진 각 조성 별 유기혼합물들의 열 물성치들은 Table 3에 정리하였다.

4. 결 론

본 연구는 수정된 T-history 법을 사용하여 백신 또는 의약품들의 수송 시 냉매로 사용될 수 있는 0~15 °C의 상전이 온도를 갖는 유기 상전이 소재들과 이중 두 물질의 혼합물들의 열용량, 잠열, 비열과 같은 열 물성을 측정하기 위하여 수행되었다. 파라핀계인 N-Tetradecane(n-C₁₄H₃₀), N-Pentadecane(n-C₁₅H₃₂), N-Hexadecane(n-C₁₆H₃₄)을 사용하여 각각의 열물성을 측정된 결과, N-Hexadecane을 제외하고는 문헌의 결과와 큰 차이를 보여주지 않았고, 외부 냉매의 온도를 조절하여 냉각 속도를 조절한다면, 좀더 신뢰성있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 한편, N-Tetradecane과 N-Hexadecane으로 조성이 다른 9가지 혼합물들을 조제한 후 각 혼합물들의 열 물성치를 수정된 T-history 법을 사용하여 측정된 결과, 문헌의 결과에 비하여 안정적인 상전이 온도 값들과 잠열 값들을 얻을 수 있었다. 다만, 좀 더 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 각 시료 별로 냉각속도의 최적화가 필수적으로 선행되어야 함을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 김상돈 박사님 정년기념논문으로 제출합니다. 본 논문은 2008년도 중소기업청지원 기업부설연구소 업그레이드지원사업(과제관리번호 2009-0434)의 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Mehling, H. and Cabeza, L. F., "Heat and Cold Storage with PCM: An up to Date Introduction into Basics and Applications," Springer, Verlag Berlin Heidelberg(2008).
2. Zhang, Y. and Jiang, Y., "A Simple Method, the T-history Method, of Determining the Heat of Fusion, Specific Heat and Thermal Conductivity of Phase-change Materials," *Meas. Sci. Technol.*, **10**, 201-205(1992).
3. Hong, H., Kim, S. K. and Kim, Y. S., "Accuracy Improvement of T-history Method for Measuring Heat of Fusion of Various Materials," *Int. J. Refrig.*, **27**, 360-366(2004).
4. Incropera, F. P. and Dewitt, D. P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 4th ed., Wiley, New York, pp. 212-217(1996).
5. Hong, H., Park, C. H., Choi, J. H. and Peck, J. H., "Improvement of the T-history Method to Measure Heat of Fusion for Phase Change Materials," *Int. J. Air-Condition. Refrig.*, **11**(1), 32-32(2003).
6. Sharm, S. D., Kitano, H. and Sagara, K., "Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications," *Res. Rep. Fac. Eng. Mie. Univ.*, **29**, 31-64(2004).
7. Choi, E., Cho, Y. I. and Lorsch, H. G., "Thermal Analysis of the Mixture of Laboratory and Commercial Grades Hexadecane and Tetradecane," *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, **19**, 1-15(1992).