

# Experimental study on the cryogenic thermal storage unit (TSU) below $-70^{\circ}\text{C}$

Byeongchang Byeon<sup>a</sup>, Kyoung Joong Kim<sup>b</sup>, Sangkwon Jeong<sup>b</sup>, Dong min Kim<sup>a</sup>, Mo Se Kim<sup>a</sup>, Gi Dock Kim<sup>a</sup>,  
Jung Hun Kim<sup>a</sup>, Sang Yoon Lee<sup>a</sup>, Seong Woo Lee<sup>a</sup>, and Keun Tae Lee<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> LNG and Cryogenic Technology Center, Korea Institute of Machinery & Materials, Gimhae, Korea

<sup>b</sup> Mechanical Engineering Department, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea

(Received 26 February 2024; revised or reviewed 26 March 2024; accepted 27 March 2024)

## Abstract

Over the past four years, as the COVID-19 pandemic has struck the world, cold chain of COVID-19 vaccination has become a hot topic. In order to overcome the pandemic situation, it is necessary to establish a cold chain that maintains a low-temperature environment below approximately 203K ( $-70^{\circ}\text{C}$ ), which is the appropriate storage temperature for vaccines, from vaccine suppliers to local hospitals. Usually, cryocoolers are used to maintain low temperatures, but it is difficult for small-scale local distribution to have cryocooler due to budget and power supply issues. Accordingly, in this paper, a cryogenic TSU (Thermal storage unit) system for vaccination cold chain is designed that can maintain low temperatures below  $-70^{\circ}\text{C}$  for a long time without using a cryocooler. The performance of the TSU system according to the energy storage material for using as TSU is experimentally evaluated. In the experiments, four types of cold storage materials were used: 20% DMSO aqueous solution, 30% DMSO aqueous solution, paraffin wax, and tofu. Prior to the experiment, the specific heat of the cold storage materials at low temperature were measured. Through this, the thermal diffusivity of the materials was calculated, and paraffin wax had the lowest value. As a result of the TSU system's low-temperature maintenance test, paraffin wax showed the best low-temperature maintenance performance. And it recorded a low-temperature maintenance time that was about 24% longer than other materials. As a result of analyzing the temperature trend by location within the TSU system, it was observed that heat intrusion from the outside was not well transmitted to the low temperature area due to the low thermal conductivity of paraffin wax. Therefore, in the TSU system for vaccine storage, it was experimentally verified that the lower the thermal diffusivity of the cold storage material, the better low temperature maintenance performance.

**Keywords:** cryogenic thermal storage unit, cold energy, cryogenics, cryogenic cold chain, cryogenic insulation

## 1. 연구 배경

코로나19를 위한 차세대 백신인 mRNA 백신은, 영하 수십도 이하에서 저장되어야 그 효과를 발휘할 수 있다. 예를 들어 Pfizer 사의 코로나19 백신은 203K( $-70^{\circ}\text{C}$ ) 이하의 초저온에서 보관 및 유통되어야 한다 [1, 2]. 이처럼, 백신을 포함한 생물학적 요소를 초저온에서 보관하는 프로토콜을 초저온보존(cryopreservation)이라고 한다. 지난 몇 년 간의 팬데믹 상황으로 인해, 초저온보존 기술의 수요는 점점 높아지고 있다.

팬데믹 상황을 타개하기 위해서는 백신 접종률을 높여 집단 면역을 형성하는 것이 상당히 중요하다. 이는 백신 공급처에서부터 지방 병원까지의 저온 백신 유통이 성공적으로 이루어져야 가능하다. 이와 같은 백신의 생산, 저장, 유통에 이르는 초저온 유지 시스템을 콜드체인(cold chain)이라고 한다 [3]. 콜드 체인을 구축하기 위해서는 대략 203K ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) 이하의 초저온환경이 필요한데, 보통은 극저온 냉동기(cryocooler)가 이에 사용된다. 하지만, 극저온 냉동기의 가격과 전원 공급 문제로 인해 소규모 지방 유통에서 극저온 냉동기를 구비하는 것은 현실적으로 어렵다. 따라서 콜드체인을 구축하기 위해,

극저온 냉동기가 없이 극저온을 오래 유지하는 기술이 필요하다.

초저온 TSU(thermal storage unit, 열 저장소)는 극저온 환경을 오래 유지하기 위해 사용되는 물질을 칭하는데 [4], 현열 및 잠열을 사용하여 외부로부터 저온부로 침입하는 열을 받아들이는 역할을 한다. 초저온 TSU를 이용하면, 극저온 냉동기 없이 초저온 환경을 오래 유지할 수 있는데, 이는 원활한 콜드 체인 구축에 큰 도움이 될 수 있다. 본 논문에서는, 극저온 TSU의 냉열 저장 물질로 사용될 수 있는 물질들을 선정하여, 그것들의 저온 유지 성능을 실험적으로 검증하였다. 실험을 위한 소형 초저온 TSU 시스템 또한 설계 및 제작되었다. 본 실험 결과를 활용하여 훌륭한 성능의 초저온 TSU 시스템 제작에 기여한다면, 신속하고 경제적인 콜드체인 구축에 이바지할 수 있을 것이다.

## 2. 초저온 TSU 물질

극저온 냉열 저장 물질은 저온에서 많은 양의 열 에너지를 흡수해야 하기 때문에, 저온에서의 용적열용량 (volumetric heat capacity)이 커야 한다. 극저온 TSU 시스템은 소규모 유통에 사용되기 때문에 휴대성이 좋아야 한다. 따라서 밀도가 너무 큰 특성은 불필요하다. 한편, 시스템 내에서 TSU 물질은

\* Corresponding author: [ktlee@kimm.re.kr](mailto:ktlee@kimm.re.kr)

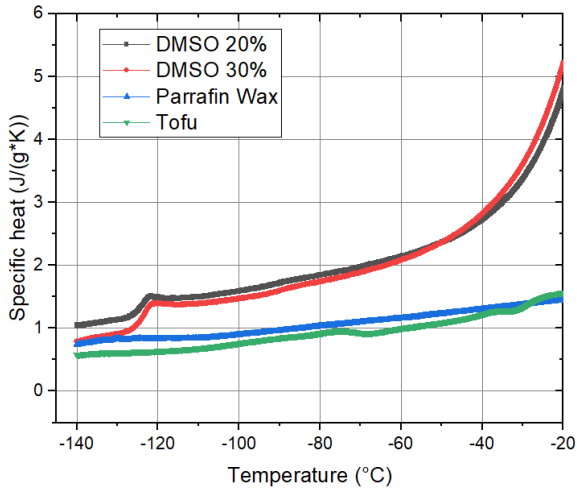


Fig. 1. Specific Heat at Low Temperature of TSU Material Candidates by Temperature Measured by DSC 214 Polyma.

외부에서 침입하는 열을 흡수할 뿐만 아니라, 열을 전달하는 열전도체의 기능도 수행한다. 따라서, TSU 물질은 열을 저온부로 잘 전달시키지 않는 열 절연체로서의 성능이 좋아야 하기 때문에 열전도도가 낮아야 한다. 종합적으로 보았을 때, 극저온 TSU 물질은 열확산도(thermal diffusivity;  $\alpha \equiv k/(\rho * c_p)$ )가 낮아야 하는 조건을 가진다.

이외에도, 상온에서 TSU 물질의 저장 및 보관이 수월해야 하므로, 상온에서 기체가 아니어야 한다. 또한 화학적으로 안정해야 하며 독성을 띄지 말아야 한다. 위의 여러 조건을 고려하였을 때, 20% DMSO 수용액, 30% DMSO 수용액, 파라핀 왁스(Paraffin Wax), 그리고 두부(Tofu)가 극저온 TSU 실험에 사용될 냉열 저장 물질로 선정되었다. 각 TSU 물질들의 저온에서의 비열 (-140 °C 부터 -20 °C 까지) 측정 결과가 Fig. 1에 도시 되어있다. 비열 측정에는 NETZSCH社의 DSC 214 Polyma가 사용되었다. 승온속도는 10 °C /min이었으며, 측정 범위는 133 K(-140 °C) 부터 253 K(-20 °C) 이었다. 측정 결과, DMSO 수용액이 대부분의 온도 범위에서 높은 비열 값을 가졌다. 본 논문에서 집중하고자 하는 온도 대역인 203 K (-70 °C) 이하의 온도 범위에서도, DMSO 수용액이 다른 물질들보다 높은 비열 값을 가졌다. 한편, 각 TSU 물질들의 -70 °C 에서의 열전도도, 비열, 열확산도는 Table 1.과 같다 [5, 6, 7].

TABLE 1  
THERMAL PROPERTIES OF TSU MATERIAL CANDIDATES FOR EXPERIMENTS.

	Thermal conductivity [W/m·K]	Specific heat [J/g·K]	Density [kg/m <sup>3</sup> ]	Thermal diffusivity [10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /s]
DMSO 20%	1.51	1.99	1020	7.44
DMSO 30%	0.98	1.89	1030	5.03
Paraffin wax	0.27	1.10	900	2.73
Tofu	0.33	0.92	1100	3.26

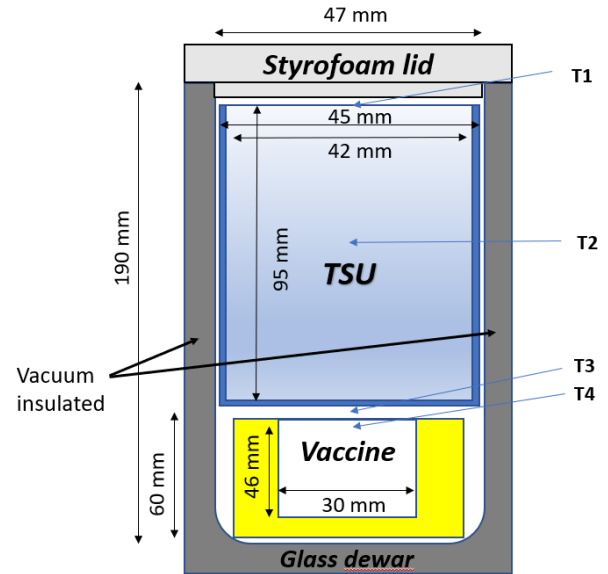


Fig. 2. Schematic Diagram of TSU System for Experiments.

### 3. 실험 장치 구성 및 방법

TSU 물질의 저온 유지 성능을 측정하기 위한 실험 장치의 설계는 Fig. 2와 같으며, 이를 TSU 시스템이라 칭한다. 진공 단열 및 온도급된 극저온 액체 용기(glass dewar)가 TSU 및 백신 모사부를 담는 용도로 사용되었다. 백신 모사부가 용기 안쪽의 가장 하단부에 위치하고, 극저온 TSU가 그 상부에 위치하여 용기 안쪽 대부분의 부피를 차지한다. 용기 상단은 스티로폼 뚜껑으로 덮여 있고, 대부분의 열침입은 용기 상단으로 들어온다. 실제 백신의 99% 이상이 물로 이루어져 있기 때문에, 백신 부도 물로 모사하려 하였으나, 물의 응고 시 팽창 문제로 인해 DMSO 20% 수용액이 백신 모사에 사용되었다. 여기서 DMSO 수용액이 사용된 이유는, 응고 시 부피 변화가 매우 적기 때문이다 [8]. 극저온 TSU의 부피는 115ml이고, 백신 모사부의 부피는 30ml이다. 상단부로부터 측방향으로 T1, T2, T3, T4의 네 위치에서 온도가 측정되었으며, OMEGA社의 RTD Element(PT-100)가 계측에 사용되었다. T4는 백신 부의 상단에 위치하며, 이는 백신 부 내에서 가장 높은 온도를 나타낸다. 따라서, T4는 백신의 온도를 대표하며, 본 실험에서 종료 시간을 정하는 기준점으로 삼았다. 본 연구는 냉열 저장 물질 별 TSU의 열 저장 성능의 차이를 보기 위한 연구이다. 실험 장치와 실제 백신 수송용기 규격과의 차이는 있지만, 각 지점의 온도 추이 관측을 통해 물질 별 열 저장 성능의 우위를 알아볼 수 있다.

실험은 다음과 같은 순서로 이루어진다. 먼저, TSU와 백신부는 액체 질소의 온도인 77 K까지 냉각된 상태로 준비된다. 77 K의 TSU와 백신부가 극저온 액체 용기 내부에 놓이고 스티로폼 뚜껑을 닫는 순간 실험은 시작된다. 상부로부터의 열침입으로 인해 T1부터 T4의 온도는 서서히 상승할 것이고, 이 온도 데이터는 1초마다 기록된다. 백신의 온도를 대표하는 T4의 온도가 77 K 부터 상승하여 203 K (-70 °C)에 도달하게 되면, 실험은 종료된다. T4의 온도가 77 K 부터 203 K까지 상승한 시간을 본 실험에서의 '저온 유지 시간'으로 정의하였고,

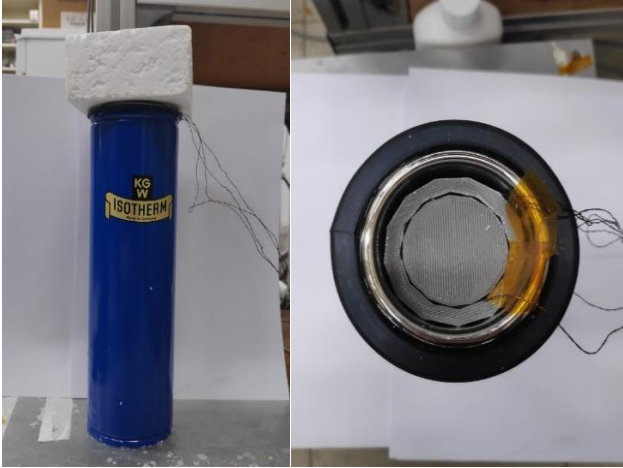


Fig. 3. Experimental Apparatus of Thermal Storage Unit.

이는 TSU 물질의 저온 유지 성능을 평가하는 기준이 된다. 본 실험은 각 TSU 물질마다 세 번씩 수행되었다. 실험에 앞서, TSU 시스템으로 침투하는 열의 크기가 측정되었다. 단위시간당 증발하는 액체 질소의 부피를 측정하여 열침입량이 계산되었고, 0.96 W의 열침입량이 측정되었다. 한편, TSU 시스템에 TSU 물질이 존재하지 않을 때의 저온 유지 시간도 측정되었는데, 이 경우 7.87시간의 저온 유지 시간을 기록하였다.

#### 4. 실험 결과 및 토의

극저온에서의 백신 저장을 위한 TSU 물질의 저온 유지 성능을 평가하는 실험들이 수행되었다. 실험에 사용된 TSU 시스템이 Fig. 2와 같이 설계되었고, Fig. 3와 같이 제작되었다. 시스템으로의 열침입으로 인한 TSU의 온도 상승 추이가 측정되었다. 백신부의 온도를 대표하는 T4의 온도가 77 K에서부터 203 K에 도달할 때까지 실험이 진행되었고, 이 때 걸린 시간을 '저온 유지 시간'으로 명명하였다. 즉, 저온 유지 시간이 길수록 더 우수한 냉열 저장 물질을 뜻한다. 각 TSU 물질 별, T1 ~ T4 의 온도 추이는 Fig. 4에 보이는 바와 같다. (a)는 DMSO 20% 수용액, (b)는 DMSO 30% 수용액, (c)는 파라핀 왁스, (d)는 두부가 TSU 물질로 사용되었을 때 온도 추이를 보여준다. 각 경우의 저온 유지 시간은 다음과 같이 측정되었다: (a) 8.80 시간, (b) 9.95 시간, (c) 11.81 시간, (d) 9.28 시간. 실험에 사용된 네 가지 TSU 물질 중, 가장 뛰어난 저온 유지 성능을 보인 물질은 파라핀 왁스로, 11.81 시간(42,523 초)의 저온 유지 시간을 기록하였다. 네 물질 중 가장 저온 유지 성능이 좋지 않았던 DMSO 20% 수용액에 비해 저온 유지 시간이 35 % 가량 길었다. 한편, 같은 DMSO 수용액이더라도 30% 수용액과 20% 수용액의 저온 유지 성능에는 다소 차이가 있었는데, DMSO 30% 수용액이 13%

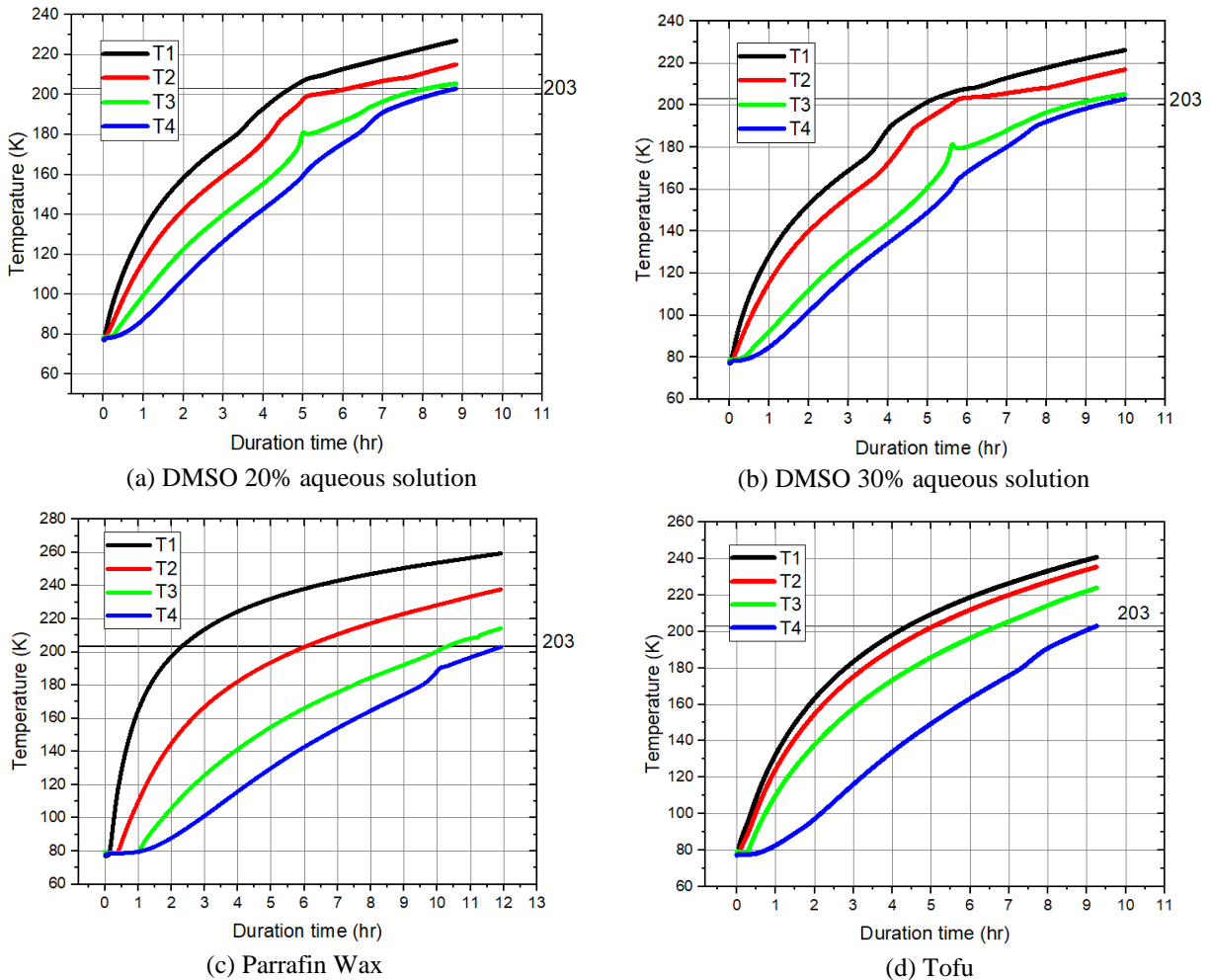


Fig. 4. Temperature Trend over Time of T1, T2, T3, T4 for TSU System.

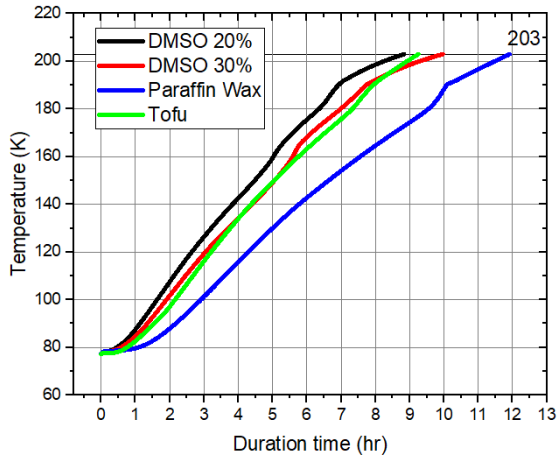


Fig. 5. Vaccine Part Temperature (T4) Trend by TSU Material.

TABLE 2  
EXPERIMENTAL DATA OF CRYOGENIC HOLDING TIME (HOURS).

	20% DMSO	30% DMSO	Paraffin wax	Tofu
1 <sup>st</sup>	8.815	9.969	11.913	9.252
2 <sup>nd</sup>	8.836	9.529	11.681	9.075
3 <sup>rd</sup>	8.772	10.375	11.841	9.539
Average	8.808	9.958	11.812	9.289
STDEV	0.033	0.423	0.119	0.234

정도 더 긴 저온 유지 시간을 기록하였다. 두부의 경우에는 DMSO 20% 수용액과 30% 수용액 사이 정도의 저온 유지 성능을 보여주었다.

각 TSU 물질 별 백신부 온도의 변화는 Fig. 5에 나타나 있고, Table 2에는 각 실험 케이스마다의 저온 유지 시간 데이터가 나타나 있다. DMSO 20%, DMSO 30%, 두부의 경우에는 비슷한 저온 유지 시간을 기록하였으나, 파라핀 왁스의 경우에는 월등히 긴 저온 유지 시간을 기록하였다. 그 이유는 파라핀 왁스의 열확산도가 네 물질 중 가장 낮기 때문에, TSU 물질에 침입한 열이 가장 늦게 저온부로 확산되기 때문이라고 볼 수 있다. DMSO 수용액의 경우와 파라핀 왁스의 경우에서 T1과 T4의 온도 차이를 살펴보면 그 근거를 찾을 수 있다. 예를 들어, 실험 시작 후 3 시간이 경과한 시점에서, 파라핀 왁스의 T1과 T4의 차이는 110 K (T1 : 210 K, T4 : 100 K) 정도인데 반해, DMSO 수용액에서의 차이는 50 K (T1 : 170 K, T4 : 120 K) 정도에 불과하다. 이는 상단에서 침투한 열이 낮은 열전도도 때문에 하단의 저온부로 확산되지 못하고 아직 상단부에 남아있다는 의미로 해석된다. 따라서, 저온 TSU 물질은 저온에서의 용적열용량도 중요하지만, 그만큼이나 열을 잘 전달하지 않는 성질도 중요한 요소임을 알 수 있다. 즉 용적열용량이 높고, 열전도도가 낮은, 다시 말하면 열확산도가 낮은 물질이 장기간동안 백신을 극저온 상태로 유지하기 위한 TSU 시스템에 적합한 냉열 저장 물질인 것으로 사료된다. 한편, 두부의 열확산도는 DMSO 수용액보다 낮지만 DMSO 수용액과 비슷한 저온 유지 시간을 기록한 것으로 보아,

열확산도만이 저온 유지 시간을 결정하는 유일한 요소는 아닌 것으로 보인다. 하지만 본 실험을 통해 TSU 물질의 열확산도가 저온 유지 시간에 미치는 대체적인 경향성을 확인할 수 있었다.

## 5. 결론

본 논문에서는, 극저온 TSU 시스템의 저온 유지 성능에 TSU 물질의 물성이 미치는 영향을 실험적으로 분석되었다. 실험에 사용된 TSU 시스템은  $-70^{\circ}\text{C}$  이하에서 백신의 극저온 보존을 위해 사용되는 것으로 설계되었고, 극저온 냉동기의 사용 없이 극저온을 오래 유지하는 것을 목적으로 하였다. TSU의 냉열 저장 물질로는 20% DMSO 수용액, 30% DMSO 수용액, 파라핀 왁스, 그리고 두부가 이용되었다. 실험에 앞서, 시차 주사 열량계(DSC)로 각 물질들의 저온에서의 비열이 측정되었고, 저온에서 비열이 가장 큰 물질은 DMSO 수용액이었다. 한편, TSU 실험 대상 매체 중, 저온에서 열전도도가 가장 낮은 물질은 파라핀 왁스이고, 열전도도와 용적열용량의 비인 열확산도가 가장 낮은 물질 역시 파라핀 왁스였다.

본 논문에서는 냉열 저장 물질의 저온 유지 성능의 지표로써 ‘저온 유지 시간’을 정의했고, 이것은 백신부의 온도가 77 K에서 상승하여 203 K에 도달하기까지 걸리는 시간을 의미한다. 냉열 저장 물질 후보들 중, 열확산도가 가장 낮은 파라핀 왁스가 가장 좋은 저온 유지 성능을 보여주었으며, 다른 물질들에 비해 약 24 % 긴 저온 유지 시간을 기록하였다. 본 실험을 통해, 대체적으로 낮은 열확산도를 갖는 TSU 물질이 더 길게 저온을 유지할 수 있음을 확인하였다.

## ACKNOWLEDGMENT

This research is supported by the Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE) and the Korea Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) (No. 20213030040460, Development of a Localization Model for Core technologies (CCS, BOG treatment, CHS system) of Liquid Hydrogen Carrier).

## REFERENCES

- [1] S. S. DeRoo, N. J. Pudalov, and L. Y. Fu, “Planning for a COVID-19 vaccination program,” *Jama*, vol. 323, no. 24, pp. 2458-2459, 2020.
- [2] J. Jung, “Preparing for the Coronavirus Disease (COVID-19) Vaccination: Evidence, Plans, and Implications,” *Journal of Korean Medical Science*, vol. 36, pp. 7, 2021.
- [3] Q. Lin, Q. Zhao, and B. Lev, “Cold chain transportation decision in the vaccine supply chain,” *European Journal of Operational Research*, vol. 283, no. 1, pp. 182-195, 2020.
- [4] D. Bugby and B. Marland, “17 Cryogenic Thermal Storage Units,” *Spacecraft Thermal Control Handbook: Cryogenics*, vol. 2, pp. 409, 2002.
- [5] L. E. Ehrlich, J. S. Feig, S. N. Schiffres, J. A. Malen, and Y. Rabin, “Large thermal conductivity differences between the crystalline and vitrified states of DMSO with applications to cryopreservation,” *PLoS One*, vol. 10, no. 5, pp. e0125862, 2015.
- [6] M. T. Chaichan, S. H. Kamel, and A. N. M. Al-Ajeely, “Thermal conductivity enhancement by using nano-material in phase change

- material for latent heat thermal energy storage systems,” *Saussurea*, vol. 5, no. 6, pp. 48-55, 2015.
- [7] O. D. Baik and G. S. Mittal, “Determination and modeling of thermal properties of tofu,” *International Journal of Food Properties*, vol. 6, no. 1, pp. 9-24, 2003.
- [8] J. Kim, H. Park, J. Bae, S. Jeong, and D. Chang, “Investigation of amorphous material with ice for cold thermal storage,” *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, vol. 21, no. 1, pp. 40-44, 2019.