

고온 축열재료의 특성

Characteristics of High-Temperature Energy Storage Materials

신 병 철* 김 상 돈* 박 건 유* 박 원 훈*
Byung Chul Shin Sang Done Kim Kun You Park Won-Hoon Park

ABSTRACT

This review evaluates the state of art in the field of high-temperature energy storage materials and systems. The physical and chemical properties, corrosion data and practical applications of the phase change materials, especially the inorganic salts applicable to storage temperature in the range of 100 – 850°C have been summarized.

Fluoride salts have excellent thermal storage properties, but these are less attractive in terms of cost and corrosion problem of container materials. The nitrate and nitrite have attractive properties in the temperature range up to 600°C, at which the rate of decomposition becomes unacceptable. Carbonates eutectic salts can be considered as the most promising energy storage material on the basis of their low cost and excellent material compatibility for corrosion in the temperature range up to 850°C.

1. 서 언

에너지 貯藏이란 에너지의 節約은 아니지만 에너지 사용의 효율적인 측면에서는 중요한 과제이다. 대개의 에너지는 열, 전기 또는 機械的인 형태로 발생하며, 발생 형태 그대로 또는 다른 형태의 에너지로 변환되어 수송된 후, 최종 사용처의 용도에 맞도록 적당한 형태, 적절한 수준의 에너지로 다시 변환시켜 사용한다. 이같이 에너지 발생, 수송 및 사용의 일련의 단계에서 에너지의 공급량과 사용량의 시간적 불균형은 물론, 수송상의 문제점등으로 인하여 많은 에너지가 비효율적으로 낭비되고 있다. 그러므로 생산된 에너지를 적절한 형태로 저장하였다가 필요한 장소, 필요한 시간에 적절한 수준으로 에너지를 공급하는 것이 에너지 저장의 근본 목적이라고 하겠다.

蓄熱材料로서 파라핀계통이나 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등의 潛熱材料와 물이나 암석의 顯熱을 이용한 축열 방법에 대해서는 많은 연구가 진행중이다. 국내

에서의 蓄熱에 대한 연구도 대체로 이와같은 경향으로 주로 100°C이하의 低溫에너지를 저장하는 방법이 연구되고 있다 [1,2,3]. 그러나 온도에 따른 에너지 소비량을 보면 100°C이하의 열에너지는 住居用으로, 100°C~250°C 정도의 열에너지는 주거 및 産業用으로 이용되어 그 소비량이 많은 편이다. 또한 發電등에 사용될 수 있는 고급에너지를 얻으려면 적어도 250°C 이상의 溫度에서 에너지를 저장할 수 있어야 하므로 본 총설에서는 100°C~850°C에서 열에너지를 저장하고 회수할 수 있는 相變化物質 (phase change material)을 중심으로 이들의 열역학적 특성과 부식성 및 이용 실태를 종합하였다.

2. 에너지 저장 시스템의 이용분야

Table 1에 보이는 바와 같이 에너지 저장방법은 여러 분야에 이용될 수 있다 [4]. 특히 앞으로 에너지 문제 해결을 위한 중요분야 중의 하나인 태양열과 풍력에너지등의 자연에너지는 에너지 공급량과 에너지 수준이 시간에 따라 크게 변하므로 에너지 저장장치의 도움없이 그 활용이 어렵다.

* 정회원 한국과학기술원

Table 1 에너지 저장이 필요한 분야

1. Utility load levelling
 - fossil/nuclear power plant
2. Utilization of natural energy source
 - solar energy
 - wind energy
 - tidal energy
3. Storage for electric vehicles
 - automobiles
 - space shuttle
4. Storage for uninterruptable power supplies
 - hospitals
 - computing facilities
5. Storage for remote location facilities
 - telecommunication
 - meteorological stations
6. Storage for industrial mobile power units
 - especially in confined area (warehouse, mines)
7. Industrial waste heat recovery
 - steel & iron
 - cement
 - pulp & paper
 - food processing

[5,6]. 또한 최근에는 전기 사용량이 적은 深夜에 電力을 열이나 기계적인 에너지로 저장하였다가 전기 사용량이 많은 시간대에 활용하는 방법도 활발

히 연구되고 있으며 [7], 폐에너지의 회수를 위한 공정에도 축열방법이 이용되고 있다 [8].

3. 에너지 저장방법

에너지 저장방법은 Table 2와 같이 顯熱이나 潛熱 형태의 熱에너지로 저장하는 방법을 비롯하여 電氣的 저장, 機械的 저장, 滋氣的 저장방법 등이 있어 각 분야별로 활발히 연구가 되고 있으며 그 중의 일부는 실용화 되고 있다. 현재 사용 가능한 대량의 에너지 저장방법으로는 화력발전소에서 과열증기나 압축가스로 저장하는 방법, 수력 발전소에서 물을 위치에너지로 바꾸어 저장하는 것으로 그 사용이 제한되어 있다. 열에너지 저장방법은 顯熱을 이용한 방법과 潛熱을 이용한 방법으로 크게 대별할 수 있는데, 현열을 이용한 방법은 열효율이 65 ~ 75 % 정도이지만, 잠열을 이용한 방법은 85 ~ 95 % 까지 높일 수 있다. 현열을 이용한 열저장 방법은 유럽에서 특히 발달하였으며, 현재 Fig.1과 같이 深夜電力을 이용한 가정용 제품으

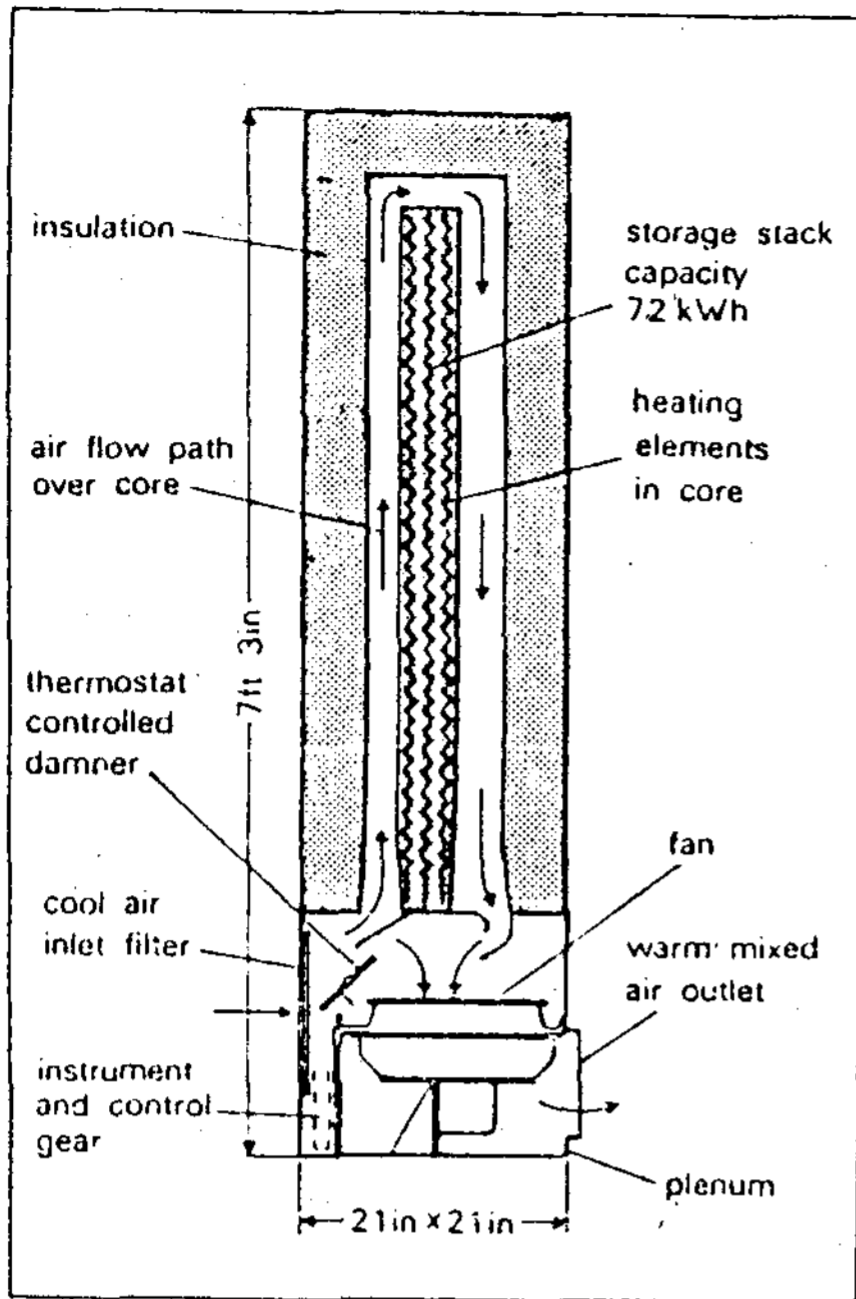
Table 2 Summary Table of Energy Storage Methods ^(4,9,56)

		Storage Density			Economic Plant Size	Expected Life(yr)	Efficiency(%) ²⁾	Status
		kWh/m ³	MJ/m ³	MJ/T				
Hydro-pumped storage	W	0.25	0.9	0.9	200 - 2,000 MW	50	70 - 75	present
Compressed air (with thermal storage)	W/O	10	36	200	200 - 2,000 MW	20 - 25	Note 3)	present
Thermal Sensible (300-1000 °C)	Q	250	900	700	50 - 200 MW	25 - 30	65 - 75	present
Latent (250-500 °C)	Q	250	900	500	50 - 1,000 MW	25 - 30	85 - 95	near
Lead acid batteries	W	250	900	200	20 - 50 MWh	5 - 10	60 - 75	near
Advanced batteries	W	250	900	200	20 - 50 MWh	10 - 20	70 - 80	intermediate
Flywheel	W	50	180	50	10 - 50 MWh	20 - 25	70 - 85	intermediate
Hydrogen storage	W/Q	2,500	9,000	120,000	20 - 50 MW	10 - 25	40 - 50	intermediate
Superconducting magnetics	W	10	36	10	greater than 10,000 MWh	20 - 30	70 - 85	long term

Note 1) W = Work, Q = Heat
 2) Electric energy out to electric energy in
 3) Heat rate of 4200 - 5500 BTU/kWh, power requirements of 0.58- 0.80 kWh(in)/kWh(out)

로 상품화된 것도 있다 [10,11]. 잠열의 정의는 그렇게 명확하지가 않지만, 다음과 같은 것들을 잠열의 범주에 포함시킬 수 있다 [12].

- 물질의 相變化에 의한 溶融, 증발, 昇化 등에 의한 열,
- 물리적인 吸收, 吸着에 의한 sorption heat.



(Inside an electricaire unit are the fan, the heaters and the storage bricks through which the air flow passes)

Fig. 1 Electricaire for space heating¹⁰⁾

- 可逆的 解離反應에 의한 thermochemical heat

Fig. 2은 각 에너지 저장방법에 대하여 저장밀도와 장치비를 나타낸 것으로 [4], 현열이나 잠열의 형태로 에너지를 저장하는 방법이 저렴한 가격에서 많은 에너지를 저장할 수 있음을 알 수 있다. 직접 동력을 생산할 수 있는 방법들은 그 나 림대로 장점이 있으나, 장치제작비가 비쌀 뿐만

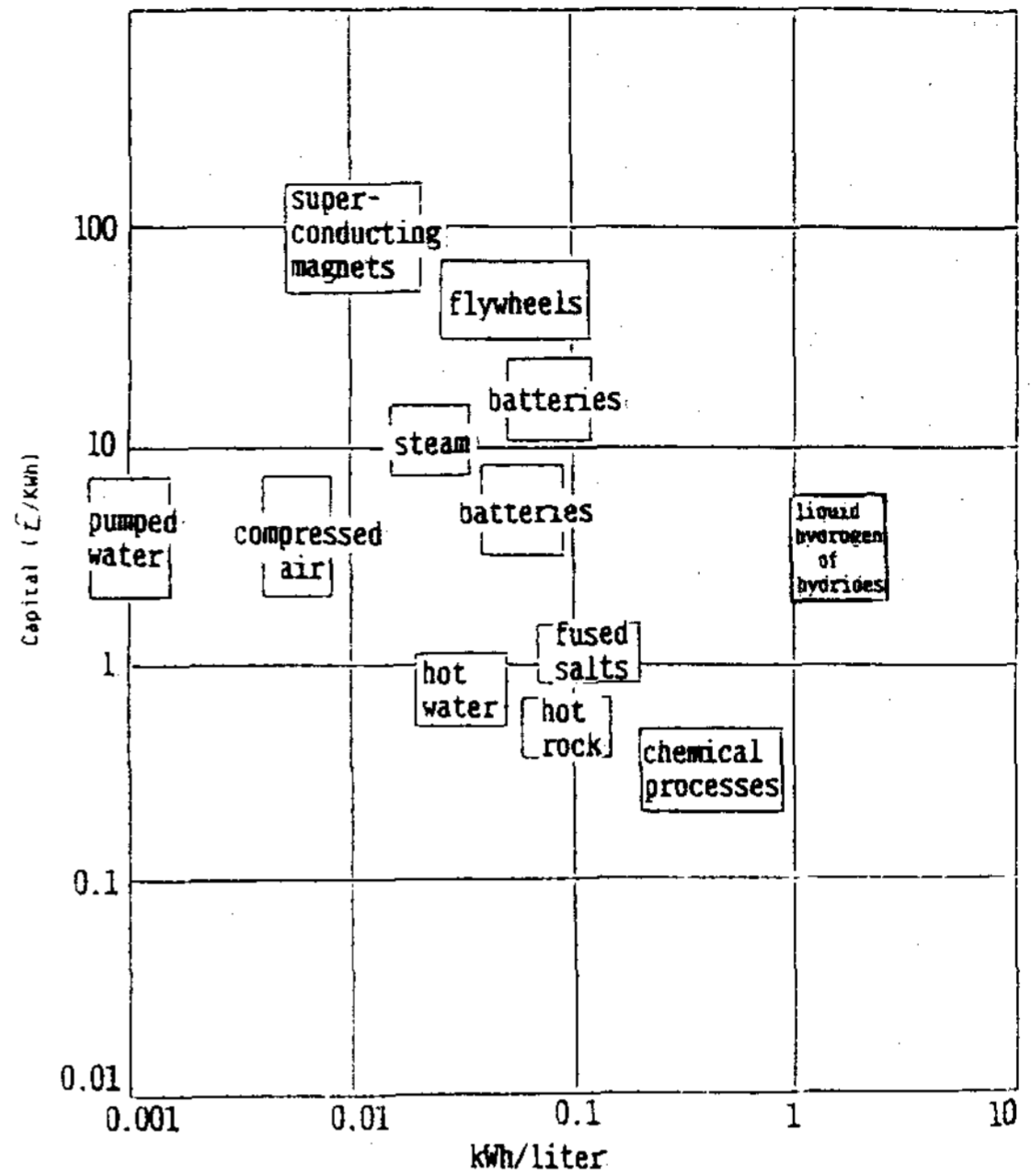


Fig. 2 Energy density and capital cost of energy storage systems

아니라 에너지 저장밀도가 작고, 아직 기술수준이 실용화 단계까지는 이르지 못하였다. Table 3은 현열과 잠열을 이용한 열에너지 저장방법을 분류한 것이다 [13]. 현열을 이용하는 방법에 사용될 수 있는 물질들은 대부분이 熱輸送 流體 (heat transfer fluid)로 사용되어 오던 것들이다. 그 대표적인 것이 Dow Chemical의 Dowtherm E, A, G, Monsanto의 Therminol 66, FR-1, 77, Mobil oil의 Mobiltherm 600

Table 3 Thermal Energy Storage Using Sensible and Latent Heat.¹³⁾

	SENSIBLE HEAT					LATENT HEAT			
	SOLID	LIQUID			H ₂ O	PHASE CHANGE MATERIAL	SORPTION		CHEMICAL REACTION
		- liquid metal	- molten salt	- oil - organic liquids			Solid/Gas	Liquid/Gas	
	- rock - olivine - cement - iron ore					- ice - paraffins - salt-hydrates - salts eutectics - metals	- metal hydrides - salt: NH ₃ eutectics - silicagel - zeolites	- H ₂ O/NH ₃	- Ca(OH) ₂ - SO ₃
Temperature (°C)	0 - 1500	100 - 1000	150 - 600	(-)50 - 400	0-350	0 - 850	0 - 500	0 - 300	500 - 900
Pressure (bar)	0 - 100	0 - 10	0 - 10	0 - 30	1-200	0 - 10	10 - 50	1 - 100	10 - 20
Corrosion resistnat vessel	no	yes	yes	no	no	yes	no	yes	yes

등 유기화합물과 [14], Coastal Chemical 의 Hitec, Park Chemical Co. 의 Partherm 290, 430 등 질산공용염 [15], 또 최근엔 Pb-Bi 의 금속도 많이 이용되고 있으며, 고체로는 영국 ECRC(Electricity Council Research Centre)에 의해 개발된 "Feolite" 나 "Tenemax" 등이 있다. 현열을 이용하는 방법은 공정이 간단하여 이미 태양열 발전소등에 많이 사용되고 있으나, 조업온도 범위가 넓어야 하고, 일정한 온도에서 열에너지를 회수하기가 어려우므로 최근에는 일정 온도에서 상변화를 하는 용융염의 잠열을 이용한 방법들이 많이 연구되고 있다. 상변화 물질을 이용한 축열 방법은 지난 30~40년간 꾸준히 연구가 되어 왔으며, 지금은 고온의 열에너지 저장에 대한 응용이 시도되고 있다. 그러나 thermochemical heat 나 sorption heat 를 이용한 방법들은 고온 영역에 대해서는 물론 저온에 대한 것도 아직 물질의 특성이나 사용기술의 개발이 미흡하여, 실용화 되려면 상당한 시간이 필요할 것으로 생각된다.

4. 고온 축열재료의 특성

100℃ 이상의 온도에서 열에너지를 저장할 수 있는 축열 매체로는 요소나 pentaerythritol 을 비롯하여 Table4 에 보이는 것처럼 수많은 무기혼합물이 있다 [16-22, 29, 31, 37, 50]. 이들은 우수한 열역학적 특성을 갖고 있으며, 이들의 溶融熱 을 이용하면 높은 온도에서 대량의 열에너지를 저장할 수 있기 때문에 많은 연구가 되어왔다. 특히 각종 질산염, 불화염, 황화염, 염화염, 탄산염등은 共融混合物 (eutectic mixture) 이 되면 용융온도는 낮아지지만 다른 열역학적 특성은 거의 변하지 않은 채 에너지 貯藏密度를 크게 할 수 있는 장점이 있어 蓄熱媒體로는 아주 적합한 물질이라고 생각되어 왔다. 그러나 이와같은 상변화 물질들이 축열매체로 활용되기 위해서는 가장 기본적인 溶融點과 溶融熱은 물론 精確한 phase diagram, 過冷却 현상, 相變化에 따른 부피변화, 증기압, 熱傳導度, 불순물의 영향, 腐蝕性, 장시

Table 4 고온 축열 재료의 특성

물 질	조 성 mol %	융점 C	용융열 cal/g	용융비열 cal/gC	열전도도 cal/cmsecC	밀 도 g/cm ³
NaF : BeF ₂	57:43	360	78	0.44	0.01	-
NaF : NaBF ₄	8:92	384	31	0.36	0.01	1.97
NaF : KF : LiF : MgF ₂	12:40:44:4	449	-	-	-	2.16
LiF : NaF : KF	46.5:11.5:42	454	99	0.45	0.011	2.165
KF : NaF : MgF ₂	58:35:7	685	138	0.38	-	2.09
LiF : MgF ₂ : KF	63.5:30.5:6	710	187	0.48	0.017	2.182
NaF : CaF ₂ : MgF ₂	65:23:12	745	133	0.36	-	2.37
KCl : CuCl	33.3:66.7	150	19.2	0.17	-	2.9
KCl : LiCl	41.5:58.5	361	56.42	-	-	-
KCl : NaCl : MgCl ₂	22:51:27	396	69	-	-	2.22
NaCl : MgCl ₂	52:48	450	77	0.26	-	2.24
NaCl : CaCl ₂	48:52	500	44-67	0.25	-	2.15
NaCl : KCl	50:50	658	91	0.26	-	-
NaOH : KOH	50:50	170	64	0.4	-	2.08
LiOH : NaOH	30:70	210	87	-	-	1.99
KOH : LiOH	71:29	227	65	-	-	1.96
NaOH : NaNO ₂	73:27	239	68	-	-	2.14
	20:80	235	57	-	-	-
NaOH : NaNO ₃	81.5:18.5	259	67	-	-	2.17
NaOH	-	318	76	0.5	0.002	2.13
B ₂ O ₃	-	450	76	0.43	0.0026	-
Li ₂ CO ₃ : Na ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃	43.5:31.5:25	397	99	0.4	0.0047	2.308
K ₂ CO ₃ : MgCO ₃	57:43	460	-	0.35	-	-
Li ₂ CO ₃ : Na ₂ CO ₃	53.3:46.7	496	-	-	0.0055	2.06
Li ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃	50:50	505	82	0.32	0.005	1.563
KCl : Na ₂ CO ₃	50:50	588	64	0.33	-	-
K ₂ CO ₃ : Na ₂ CO ₃	44:56	710	38	0.36	0.004	1.985
KNO ₃ : NaNO ₃ : NaNO ₂	44.15:6.95:48.9	145	31	0.37	0.0013	1.787
NaNO ₃ : KNO ₃	50:50	225	26.3	0.35	0.0019	1.8
NaNO ₃	-	307	41	0.44	0.0013	2.26
Na ₂ SO ₄ : CaSO ₄ : NaCl	45:3:52	485	56	0.27	-	-
Na ₂ SO ₄ : KCl	39:61	517	53	0.26	-	-

간에 따른 相分離 현상이나 劣化등 여러가지 사항들이 검토되어야 한다.

1) 요소 (Urea)

요소는 용융점이 133℃ 이고, 용융열은 60 cal/g 이며, 가격도 저렴하여 100℃ 정도의 축열 매체로는 적합하다. 그러나 과냉각온도가 40℃ 정도이며, 열분해가 일어나는 단점이 있다. 태양열을 이용하여 열에너지를 얻고 발전도 할 수 있는 열-전기 복합 태양열 시스템에서 요소를 사용하여 열

에너지를 저장하려는 시도가 있었으나, 이와 같은 문제를 해결하지 못하여 요소를 축열 매체로 사용하려는 계획을 포기하였다[20]

2) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)

HDPE는 용융점이 135℃이고, 밀도는 0.96g/cm³으로 가벼운 편이며, 용융열도 50cal/g 정도나 되지만 열전도율이 작아 열전달이 잘 안되는 단점이 있다. 그러나 Ar 이온 플라즈마 처리에 의해 표면 가교된 개질 HDPE를 사용하면 전열촉진의 문제를 해결할 수 있다.[23,24]. 阿部[20]는 9kg의 HDPE를 사용한 1kWh 규모의 장치에서 전열실험을 한 뒤, 280kg의 HDPE로 30kWh 규모의 축열기를 개발하였다. 직경 4mm, 길이 450mm의 HDPE를 2,000mm 높이의 용기에 차곡차곡 쌓아 넣은 뒤, scale-up에 필요한 일사 mode와 열전달특성을 연구하였는데, 축열기 높이에 따라 온도성층(thermocline)을 유지하면서 축열 또는 방열을 할 때 에너지 손실이 가장 적다고 하였다.

3) Pentaerythritol : C(CH₂OH)₄

이 물질은 고체-액체의 相전이가 아니라 고체의 결정전이에 따른 77cal/g의 잠열을 이용하는 것이다. 즉, 188℃ 이하에선 수소결합에 의해서 분자들이 강하게 결합되어 있지만, 188℃ 이상으로 온도가 올라가면 수소결합이 단절되고, 탄소원자 주위에 탄소 원자, 산소 원자의 회전자유도가 생기므로 상당한 양의 엔트로피 변화를 수반한다. 그러나 이 물질은 plastic crystal과 같은 성질이 있어, 고온에서는 열전달면에 결정이 붙어 버리므로 슬러리 상태로 만들어서 강력하게 교반을 해 주어야 하는 문제가 있다. 阿部[20]는 pentaerythritol의 결정과 탄화수소계의 물질을 혼합한 슬러리 상태의 유동성 매체를 Fig.3과 같은 장치에 충전시켜 1kWh용량의 축열기를 만들었다. 중심부에는 나선형의 교반날개를 설치한 shell/coil 형태의 열교환기에서 결정의 입경, 슬러리의 농도, 교반상태등을 주로 연구하였다. 또한 Kamimoto[25]도 pentaerythritol과 alkyldiphenylethane을 75Wt%

의 슬러리로 만들어 직경 15mm, 길이 830mm의 튜

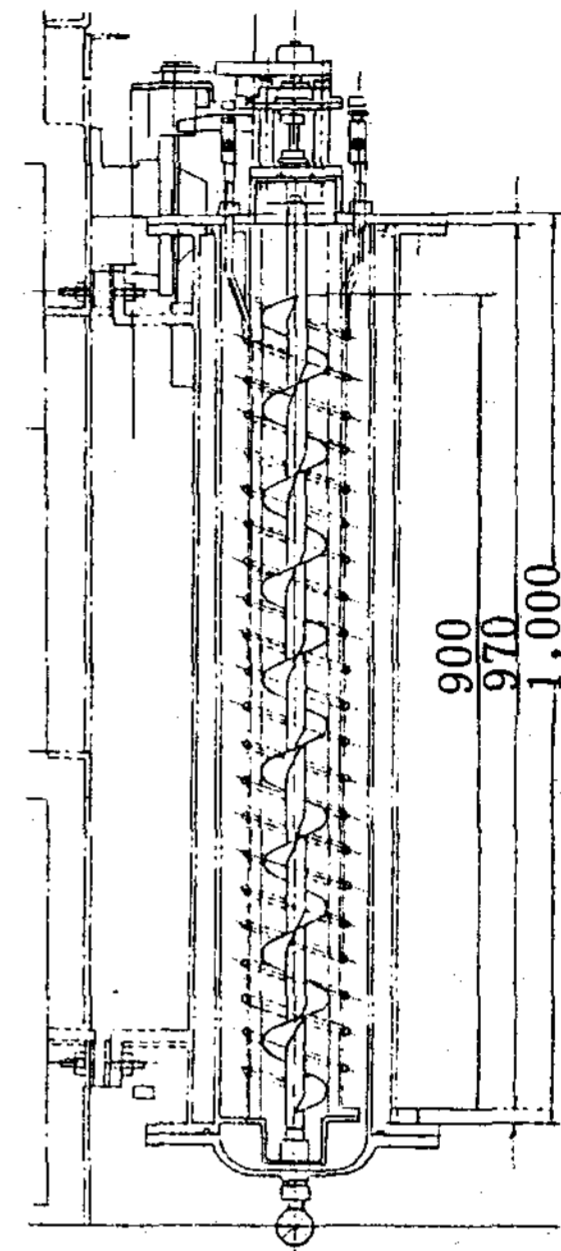


Fig. 3 Pentaerythritol slurry 를 이용한 교반식 shell/coil 형 잠열 축열기²⁰⁾

브 86개에 담고 열수송 유체로는 역시 alkyldiphenylethane을 사용한 1kWh의 축열기에서 실험을 한 결과 축열 또는 방열 과정에서 축방향에 대한 온도분포는 뚜렷한 온도성층(thermocline) 현상을 보여주며, 전이 온도 근처의 일정한 온도에서 열교환을 할 수 있었다고 발표했다.

4) 불화염 (Fluoride Salt Mixtures)

대개의 불화염들은 축열 매체로 사용하기에는 용융온도가 너무 높으므로, 일반적인 금속용기를 사용할 수 있는 약 850℃이하의 용융온도를 갖는 공용불화물을 중심으로 살펴보았다.

Schroder[21]는 축열 매체로 공용불화염을 사용하면 축열기 부피를 반정도로 줄일 수 있으며 이들은 화학적으로 안정하여 900℃까지의 온도에서도 증기압은 1 torr 미만이고, 용융불화염에 소량의 알루미늄을 첨가하면 850℃의 온도에서 18/8 stainless steel에 대하여는 전혀 부식이 없다고 했으나 부식 실험에 대한 구체적인 내용이 언급되지 않았다. 또한 열전도도는 0.01~0.02cal/

cm s⁻¹로 다른 염들보다 크고, 불화염들간의 밀도 차이가 20% 미만이며, 과냉각이나 상분리현상이 없다. 그러나 Ponnappan[22]은 직경 2.5 cm, 길이 30 cm의 수평 Inconel 용기에서, LiF-MgF₂-KF (64-30-6 mol %)의 용융점은 710 °C이고, 어는 점은 671 °C로 약 40 °C의 과냉각이 있었으며 잠열은 187 cal/g로 측정되어 문헌값과 잘 일치하고, 열확산 계수는 0.00799 cm²/s로 계산되었다. 값이 비싼 lithium이 많이 함유된 공융불화염은 Fig.4와 같은 heat engine의 축열 매체로 적합한데, Waters[26]는 500 kg의 용융불화염으로부터 200 kW의 동력을 얻어 161 km를 주행할 수 있다고 했다.

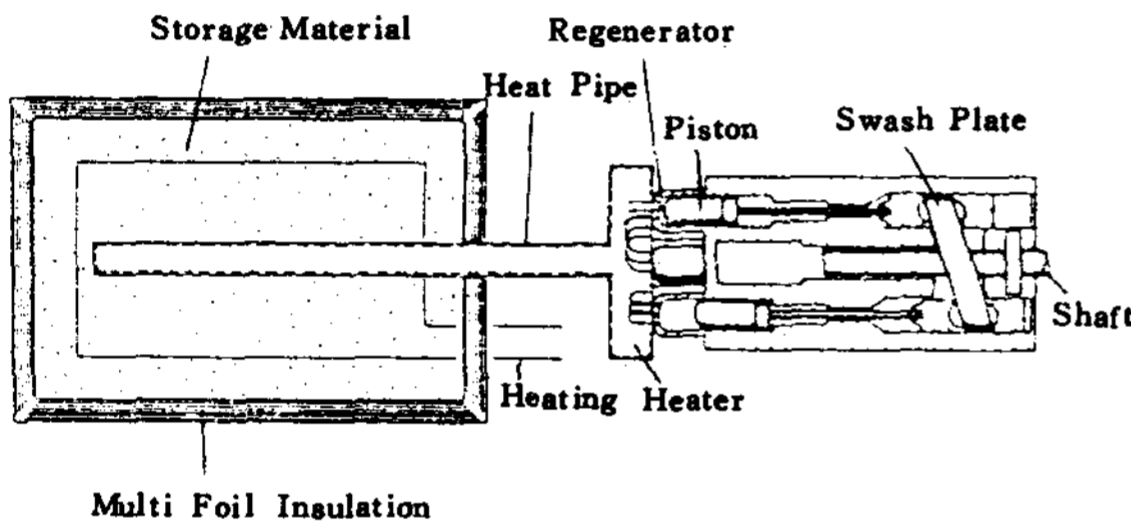


Fig. 4 Heat storage system as combined with stirling engine 21)

LiF나 BeF₂가 많이 첨가되면 용융온도를 500 °C 이하로까지 낮출 수가 있으나, 이 물질들은 가격이 비쌌 뿐만 아니라 BeF₂는 상당한 독성이 있다. 또한 MBF₄ (M; 알칼리 금속)를 함유한 혼합물도 용융점이 상당히 낮지만, 온도가 올라가면 분해하여 BF₃가 발생한다. 이 기체는 소량의 산화 불순물이나 수분이 있는 경우에는 니켈이 다량 함유된 금속에도 부식성이 큰 것으로 알려져 있다. 특히 B₂O₃는 900 °C 이상의 온도에선 어떤 초경합금 (superalloy)이라 하더라도 심각한 부식이 발생한다는 연구결과가 있다 [27]. ORNL (Oak Ridge National Laboratory)에서는 Nuclear Aircraft Propulsion and Molten Salt Breeder Reactor라는 프로그램과 관련하여 용융불화염에 대한 연구를 많이 수행하였으며 불활성 기체의 분위기에선 750 °C까지의 온도에서 수년이 지나도

안정하다고 하였다. 용기의 재질로는 Hastelloy N, titanium modified Hastelloy N, Inconel 등이 적합하고, 부식속도는 Hastelloy N에 대해서는 약 2mils/yr, Inconel에 대해서는 이보다 약간 큰 부식속도가 관찰 되었다 [28]. 古川 [29]등은 불화염 자체에 부식성이 있는 것이 아니고, 불화염에 함유된 산화성 불순물 때문에 부식이 발생하므로, 이들을 제거하면 문제가 없다고 하였다. 그러나 실제로 불화염의 정제방법은 그렇게 쉬운 것이 아니다. 한 예로 O²를 제거하려면 500 °C에서 H₂-10%HF로 24시간, 다시 순수 H₂로 600~700 °C에서 8~12시간 sparging해야 하는 어려움이 있다. 10g 정도 소량의 정제염을 얻기 위해서는 염과 NH₄HF₂를 혼합하여 용융시킨 후 400~800 °C의 고온에서 세정하는 방법도 있다 [30].

그동안 불화물에 대한 연구는 많이 되었으며, 축열재료로서 우수한 물리적, 화학적 성질을 갖고 있으나, 불화염에 함유된 산화성 불순물들은 용기의 크롬 성분과 반응하여 용기 표면의 하부에 빈 공간을 만들어 수명을 단축시키므로 용기의 재질로는 초경합금 (superalloy)의 사용만이 가능하다. 95~98%순도의 불화염으로 부터 여러종류의 공융혼합물을 만들어 304나 316 stainless steel 재질에 대하여 실험한 결과 공기중에서는 상당한 부식과 creeping 현상을 관찰할 수가 있었다. 그러나 불화물이 축열재료로서 이용되려면 stainless steel과 같은 일반적인 금속들이 사용될 수 있어야 하므로 이에 대한 연구가 더 필요하다.

5) 염화염 (Chloride Salt Mixtures)

염화물의 용융염은 주로 금속의 열처리를 위한 salt bath로 연구되어져 왔는데, 축열재료로도 우수한 장점을 갖고 있다. 특히 가격이 저렴하고 독성이 없으며, 800 °C까지의 고온에서도 증기압이 크지 않다. 그러나 염화염 계통의 공융혼합물에 대하여는 믿을만 한 열전도도 데이터가 없고, 용기의 부식이 크다는 단점이 있다. KCl-CuCl (33.3-66.7 mol %) 공융혼합물은 용융온도가 150

℃이고, 비열은 약 $0.17\text{cal/g}^\circ\text{C}$ 이지만 용융열은 19.2cal/g 정도로 상당히 작다. 그러나 밀도가 2.9g/cm^3 로 상당히 크고, 800°C 에서도 열안정성이 좋으며 600°C 이하에서도 구리를 용기로 사용할 수 있으므로 축열 매체 보다는 열수송 유체로의 사용이 더욱 바람직하다 [31].

산화성 불순물에 의한 부식현상은 용융불화염의 경우와 유사하여, 금속용기로 부터 크롬과 같은 한 성분만을 침출시킴으로 금속조직의 grain경계면에서 파손이 일어나기 시작한다 [16]. Copson [32]에 의하면 NaCl-KCl (44-56Wt %)의 용융혼합염은 Inconel의 산화 보호막을 파괴하고 iron과 chromium oxides를 침출시켜 부식을 촉진시키지만 0.05%의 chromate나 carbonate를 용융염에 첨가하면 손상된 보호막이 수리된다. Littlewood [33-36] 등에 의하면 NaCl-KCl (50-50mol %)의 용융염이 수분이나 산소에 의해서 오염되어 있는 경우에는 redox potential이 커지게 되어 부식이 심하므로 이들 불순물을 제거하는 것이 좋다고 하였다. 불순물의 양이 적은 경우에는 용융염에 Ni나 Fe같은 금속을 첨가시켜 상당히 오랫동안 놓아 두면, redox potential이 줄어들어 부식은 무시할 정도로 된다. 예를 들어 5g의 용융염 속에 표면적이 0.3cm^2 인 Ni를 약 200시간 정도 넣어두면 불순물은 충분히 제거된다.

또한 용융염에 Na_2CO_3 를 첨가하여 금속의 표면에 부동층막(passivated layer)을 만들면 부식을 방지할 수 있다는 연구결과가 있지만 견고한 산화막이 형성되지 못하고, 아직 그 생성 과정도 정확히 밝혀지지 않았고 재현성도 없다 [35].

그러므로 정제과정을 거쳐 산화성 불순물을 제거하는 것이 용기를 장시간 사용할 수 있는 방법이라고 하겠다.

1974년 부터 시작한 일본의 "Sunshine Project"는 MITI & Hitachi Ltd. [37]를 주축으로 하여 1000kWe의 태양열 발전소를 건설하는 계획이 포함되어 있다. 이 발전소의 축열장치를 설계하기 위하여, 361°C 에서 용융하고

용융열이 56.42cal/g 인 KCl-LiCl (41.5-58.5 mol %) 공융혼합물을 사용한 직경 10 cm, 길이 3 m의 shell/tube 형태의 축열기에서 기초실험을 한 결과 축방향에 따라 뚜렷한 온도성층(thermocline)을 관찰할 수 있었으며 일정한 온도의 증기를 생산하기 위해서는 열교환기 설계에 세심한 주의가 필요하다고 발표했다.

Grumman 사에서는 [38] 발전소의 부하 평균화 및 태양열 이용의 목적으로 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 상변화를 하는 물질중에서 NaCl-KCl-MgCl₂ (20.5-24.5-55.0Wt %) 공융염을 축열 매체로 선정하였다. 1800MWh 규모의 축열기에서 열전달을 증진시키기 위하여 Pb-Bi 합금의 열수송 유체와 용융염을 향류로 흐르게 하여 열교환을 하는 직접 접촉방법과, 용융염을 회전형 drum의 표면에 뿌려주면서 drum안 쪽의 열수송 유체와 열교환을 하는 방법 두가지를 선택하였다. 특히 회전 drum을 사용하는 경우는 drum의 표면에 고체로 응고되어 있는 염을 계속 칼날로 제거하게 되어 있으므로 축열기의 성능을 크게 향상시킬 수 있다고 하였다. 그러나 이와같은 방법은 장치의 구성이 복잡하고 기술적으로도 어려운 점이 많아 짧은 기간내에 실용화 되기는 어려울 것으로 생각된다.

염화염 계통의 혼합물은 값이 저렴하고 열에 안정하다는 장점은 있으나 열전도도와 같은 기본적인 데이터가 더 필요하고 불순물의 영향이 제대로 규명되지 않고 있으며 부식현상에 대한 연구도 더 필요하다.

6) 수산화물(Hydroxide and Oxide Salt Mixtures)

수산화물중에서 NaOH는 값이 저렴하고 구하기도 쉬워 재생전지의 전해액으로 연구가 되어져왔다. 비열은 대개의 불화염이나 염화염보다 크며, 열전도도는 불화염보다는 작지만 질산염의 2배 정도 된다. 또한 고온에서도 화학적으로 상당히 안정한 물질로서 축열재료로는 손색이 없으나 열수송 유체인 물이나 증기와 접촉하게 되면, 발열반응에 의한 증기 압력의 증가로 장치의 붕괴를 초래할 수가 있다. 그러나 "Honigmann Locomotive"

와 같이 이러한 증기 압력을 동력으로 사용할 수도 있다 [12]. 또한 용융 수산화물이 대기에 노출되면 CO₂를 흡수하여 탄산염으로 침전될 수가 있으며, 용융 NaOH에 함유된 1Wt%의 Na₂CO₃는 용기로 부터 니켈만의 침출을 가속시켜 부식을 촉진시키는 것으로 밝혀졌다 [39]. 용융 NaOH에 대하여 Inconel이나 Hastelloy D의 부식속도는 비슷하고, 니켈에 대한 부식속도는 이들보다 더 작다. Inconel로 부터는 Fe나 Cr이 선택적으로 침출되는데, 이것은 수산화물이 환원되면서 수소 가스와 sodium oxymetallic 염을 생성하는 것으로 생각된다. 수소 분위기로 해주면 이러한 부식을 줄일 수는 있지만 [40], 금속에 대한 H₂ embrittlement 현상이 우려된다.

NaOH-KOH, NaOH-LiOH, LiOH-KOH같은 알칼리 수산화물의 공용혼합물은 수분 함량에 따라 잠열의 크기가 영향을 받고, 용기의 재질로 탄소강의 사용은 아직 불확실이며 304, 316 stainless steel은 큰 부식없이 사용이 가능하다고 발표되었다. [20]

C&W社 (Comstock & Wescott, Inc.) [6, 41]는 off-peak의 전력을 열에너지로 바꾸어 저장했다가 난방이나 온수공급에 사용할 수 있는 "Thermkeep"란 축열 매체를 개발하였다. NaOH는 296°C에서 결정전이를 하고 319°C에서 용융하는데, 용융점을 낮추기 위해서 NaNO₃를 8% 정도 첨가한 것이 "Thermkeep"이다. 여기에 1% Na₂Cr₂O₇, 0.5%의 MnO₂를 첨가하면 산화피막이 형성되므로 방식의 효과가 있다. [29] C&W社의 축열기는 243-311°C의 온도 범위에서 조업되며, helical tube coil속으로 공기나 물을 흘려보내게 되어 있다. 이 회사는 보통의 탄소강을 용기로 사용할 수 있다고 하며, Monsanto社의 Therminol-66(T-66)을 열수송 매체로 하여 "Thermkeep"을 250 kW규모의 태양열발전소에 응용하려고 연구하고 있다.

400°C이하의 열에너지를 저장하는데는 수산화물이 가격이나 열특성으로 보아 아주 적합하다. 그

러나 수산화물은 다른 염들과 마찬가지로 고온에서는 그 특성이 불순물이나 주위 분위기가스에 따라 크게 영향을 받으므로 이에 대한 연구가 더 필요하다. 용기의 재질로 탄소강의 사용이 가능하다는 연구결과가 있기는 하지만 아직은 논란의 여지가 있으며 일반적인 금속의 부식현상에 대한 이해와 함께 방식에 대한 연구도 더 필요하다.

7) 탄산염 (Carbonate Salt Mixtures)

탄산용융염은 고온전지의 전해용액으로 주로 연구가 되어왔으나, 1960년대 후반부터는 석탄가스로부터 SO₂와 SO₃를 제거하는 공정이나, 석탄가스화공정 등에도 사용되고 있다. 용융 알칼리탄산염은 열전도도가 좋고, 용융열과 비열이 비교적 크며, 용융에 따른 부패팽창이 작고, 열안정성이 좋기 때문에 축열 매체로서 적합한 물질이다.

Janz [42] 등의 열분석에 의하면 Li₂CO₃-K₂CO₃ (50-50 mol%) 혼합물은 505°C에서 용융하지만, Na₂CO₃-K₂CO₃ (56-44 mol%)의 공용혼합물은 355, 422, 485°C에서 고체상의 전이현상이 있고, 710°C에서 용융이 일어난다. 탄산염은 염화염, 불화염등 보다는 부식이 작다고 알려져 있는데, 이는 Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃의 경우 600~700°C의 CO₂ 분위기에서, 347 stainless steel의 표면에 LiFeO₂ 막을 형성하기 때문이다. 니켈의 경우에도 NiO의 부동층막 (passivated layer)을 형성하나 600~700°C에서는 NiO가 분해하여 불안정한 NiCO₃를 생성하여 용융염 속에 용해되므로 intergranular embrittlement에 의한 부식이 일어난다 [43-46]. 또한 600~700°C에서 실험한 후 용기의 조직검사를 해보면 304, 347 stainless steel에 carbide가 형성되어 있음을 알 수 있다. Niobium으로 안정화된 stainless steel에 대해서는 이 carbide가 전체적으로 잘 분산되어 있어, 부식강도가 Au-20%Pd 합금이나 백금과 비슷하지만, 안정화되지 않은 stainless steel의 경우에는 금속조직의 grain 경계면에 carbide가 몰려 있으므로 금속의 탄력성을 떨어뜨린다 [47].

탄산염은 열분해로 다음과 같이 반응하며,



735 °C의 Li_2CO_3 에 대해서 CO_2 의 평형증기압은 11.6 torr, 885 °C의 Na_2CO_3 에 대해서는 15 torr, 898 °C의 K_2CO_3 에 대해서는 10 torr 이하이므로 부식을 방지하기 위해서는 축열기를 CO_2 평형 분위기로 해둘 필요가 있고, 내화물질 MgO를 축열 용기로 사용하면 1000 °C까지의 온도에서도 용융탄산염에 대하여 큰 부식없이 사용할 수 있다 [48, 49].

IGT(Institute of Gas Technology)[50]는 1976년 부터 450~550 °C의 온도범위에서 사용할 수 있는 잠열 저장장치를 연구하기 시작하여, Li_2CO_3 - K_2CO_3 의 공융혼합물을 축열 매체로 선정하였다. 이 물질은 505 °C에서 녹으며 과냉각 현상이 없고, 용융열은 82 cal/g이다. 상변화에 따른 부피변화가 약 10.5%나 되므로 $LiAlO_2$ 를 첨가해서 부피변화를 억제해보려고 하였지만, 축열 용량과 열전달율이 크게 저하되며 가격도 비싸서 경제성이 없는 것으로 판단되었다. 용융염의 열전도도를 크게 하여, 용융염으로 부터 열수송 유체로 열전달이 잘되게 하면 장치 제작비를 상당히 줄일 수 있으므로, IGT는 열전도도를 증가시키기 위하여 여러가지 방법을 시도하였다. 용융염 부피의 23% 정도 차지하게 stainless steel로 만든 망을 설치하는 경우 축열 용량은 15% 정도 줄어들지만, 열전도도는 3배나 증가시킬 수 있으며, 알루미늄으로 만든 망이 가장 좋다는 결론을 얻었다. 또한 알루미늄은 용융염과 반응하여 표면에 Al_2O_3 의 산화 피막을 형성하므로 부식에도 강한 장점이 있으나, 용융점이 660 °C이기 때문에 조업이 잘못되면 장치의 붕괴를 가져올 수 있는 단점이 있다.

SERI(Solar Energy Research Institute)의 Wang[51]등은 태양 에너지를 저장하기 위해 Li_2CO_3 - K_2CO_3 - Na_2CO_3 공융혼합염의 현열을 사용하였는데, 이 염의 저장방법에 대하여 주로 연구하였다. 이들은 1개의 용기에 raft를 설치하여 온도 성층을 유지하는 방법, 고온과 저온의 용융염을 별

도의 용기에 저장하는 방법, 고체물질을 용융점 속에 섞어서 온도성층을 유지하는 방법들을 제시하였는데, 모두 지하 저장방법이다. 용기의 벽은 MgO/ Na_2CO_3 나 Fe_2O_3 분말, alumina 벽들로 쌓아서 열의 손실을 막고, 염의 누출을 방지하기 위해 Inconel이나 Incoloy sheet 또는 이 재료로 lining 처리를 하였다.

RIC(Rockwell International Corp.) [52]는 Li_2CO_3 - K_2CO_3 - Na_2CO_3 의 공융혼합물을 사용하여 6시간 동안 30 MW의 열에너지를 방출할 수 있는 규모의 축열기를 만들었다. 이 축열기는 425 ~ 900 °C 범위의 온도에서 조업되며, 부식을 방지하기 위해서 니켈 합금으로 용기 표면을 lining 한 후 cathodic protection을 한 결과 용융염과 접촉하는 부분은 부식속도를 0.46 mm/yr까지 줄일 수 있었지만, 증기와 접촉하는 부분에서는 효과가 없었다.

탄산염은 축열재료로서 우수한 열특성을 갖고 있을 뿐만 아니라 가격도 저렴하고, 용융염에 대한 이해도 다른 염들보다는 많이 되어 있으므로 가장 빨리 실용화 될 수 있는 물질중의 하나이다. 그러나 고온에서 염의 분해 현상이 문제가 될 수 있으므로 이에 대한 연구가 더 필요하다. 또 용기의 표면에 부동층막(passivated layer)이 형성되면 용기재료비를 줄일 수 있고, 수명도 길게 할 수 있으므로 lithium이 포함되지 않은 용융염에 대해서도 이에 관한 연구가 더 필요하다.

8) 질산염 및 아질산염

(Nitrate and Nitrite Salt Mixtures)

질산염 계통의 공융혼합물은 대체로 공융온도가 낮고, 용융열도 작다. 그러나 비열은 다른 염들과 비슷하다. 일반적으로 질산염이나 아질산염의 상한 조업온도는 이들이 분해현상이 발생하는 600 °C 이하이다. 안정제로 작용하는 여러가지 물질의 첨가로 상한온도를 약 50 °C 정도 높일 수 있다는 연구결과가 있지만 [53], 대체로 600 °C 이하에서 조업하는 것이 일반적이며 공융염 속에 존재하는 수분등의 불순물은 다른 염에서와 같이 용기부식의 큰 원인은 되지 않는다. 또한 질산염 계통의

공용염들은 500℃이하에서 stainless steel과 같은 재질의 용기 벽에 부동층막 (passivated layer)을 형성하므로 큰 부식 없이 사용이 가능하다 [16]. Kamimoto[54]에 의하면 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 는 약간의 과냉각현상이 있으나, 열전달에 심각한 영향을 줄 정도는 아니고, NaNO_3 나 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 혼합물은 전혀 과냉각현상이 없다.

질산염은 축열 매체로 뿐만아니라 열수송 유체로 꾸준히 연구되어 왔으며, 특히 $\text{NaNO}_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (40-7-53Wt%)공용혼합물은 "Hitec", "Partherm 290"이란 상품명으로 판매되고 있다. 그러나 축열 매체로는 가격이 저렴한 NaNO_3 를 많이 포함한 "Draw salt"라고 불리는 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (60-40Wt%) 혼합물을 사용하는 경향이 많아지고 있으며 이 물질은 Park Chemical Co.에 의해 "Partherm 430"으로 상품화되어 있다. 질산염은 공기중의 CO_2 나 수분과 접촉하면 탄산화물이나 수산화물을 형성하여 축열기능을 저하시킬 수 있으므로, 축열용기 내에서는 CO_2 나 H_2O 등을 제거하여야 한다 [15].

SERI (Solar Energy Res. Inst)[55]는 10,478톤의 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (60-40Wt%)를 직경 25m, 높이 15m인 탱크에 담고 1200MWh 상당의 열에

너지를 저장할 수 있는 prototype의 개발을 서두르고 있다. 이들은 이미 6.9KWh 규모에서 지난 4년간 조업하는 동안 이 물질이 축열 매체로서 아무 문제가 없음을 확인했다.

GAC (General Atomic Company)는 화력발전소나 원자력발전소의 부하를 평준화 하기 위하여 Fig.5와 같은 공정을 개발하였다 [56]. 축열 매체로는 $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 의 공용혼합물이나 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 의 공용혼합물을 사용하고 공정도에 보이는 바와 같이 열수송 유체로는 헬륨을 사용하였다. 보통 때는 헬륨이 직접 증기발생기로 들어가서 400MW에 해당하는 과열증기를 발생시키지만, off-peak 때는 헬륨의 일부분이 용융염과 열교환을 하여, 543℃에서 열에너지가 저장된 후, 전기 수요량이 1400MW로 최대가 되면 이 고온의 용융염으로부터 1000MW의 전력을 얻을 수 있다. 즉 이 염은 증기발생기로 들어가 188℃, 16.2MPa의 보일러 공급수로 부터 482℃, 13.8MPa의 1차 과열증기와 510℃, 3.8MPa의 2차 증기를 발생시킨 후 288℃로 냉각되어 나온다. 그러므로 보일러와 주발전기는 항상 400MW 규모에서 조업될 수 있으며, 용융염을 이용한 보조발전기는 peak 때만 가동되어 총 1400MW의 최대

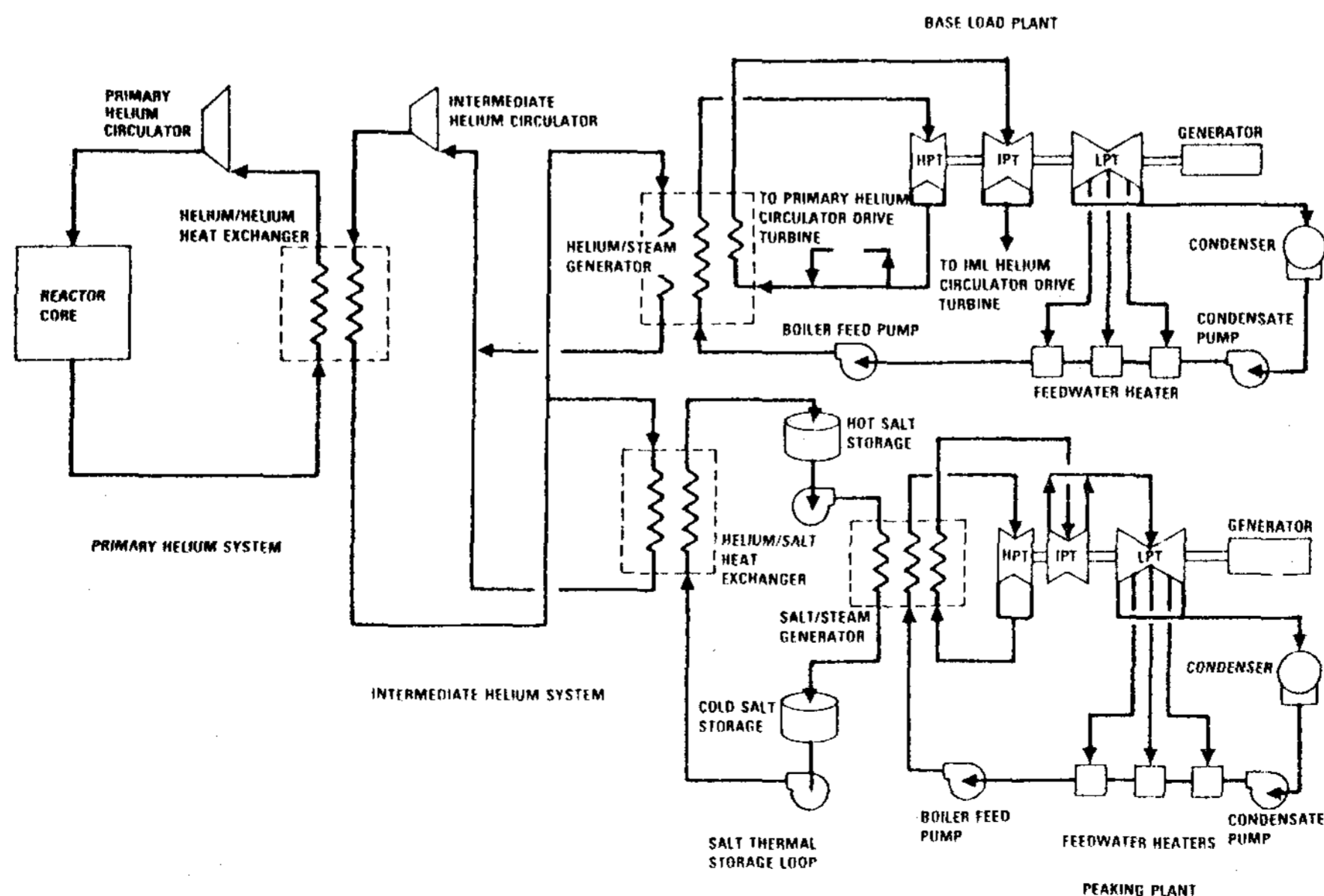


Fig. 5 Heat transfer salt thermal peaking plant.⁵⁶⁾

전력을 생산할 수 있는 것이다.

질산염 계통의 염은 그 동안의 경험으로 봐서 축열 재료로 사용하기에는 큰 문제가 없을 것으로 생각된다. 단지 이 물질은 다른 염들보다는 축열 용량이 작고, 600°C 이상에선 열분해가 일어난다는 단점이 있으므로 아주 고급의 에너지 저장에는 문제가 있다.

9) 황화염 (Sulfate Salt Mixtures)

Sandia 연구소의 보고서에 따르면 [16] Na₂SO₄-CaSO₄-NaCl 및 Na₂SO₄-KCl 등의 혼합물은 고온에서 증기압이 크지 않고, 밀폐된, 비활성 분위기에서는 화학적으로 안정하나 이들 황화물은 대부분의 금속에 대하여 부식성이 크기 때문에 축열 재료로는 사용하기가 어렵다. Goebel [57]에 의하면 용융 Na₂SO₄는 650~1000°C의 온도 범위에서 크롬이나 알루미늄등을 포함한 니켈주종의 합금에 대하여 산화보호피막을 파괴하므로 용기의 부식을 가속화시킨다고 한다.

지금까지 여러가지 염의 혼합물에 대하여 축열 매체로서 그 특성과 가능성을 살펴보았다. 용융염이 큰 몇가지 물질에 대하여 축열 용량을 살펴보면, Fig. 6에 보이는 것처럼 불화염계통의 혼합물은 축열 용량이 월등히 좋은 것을 알 수 있다.

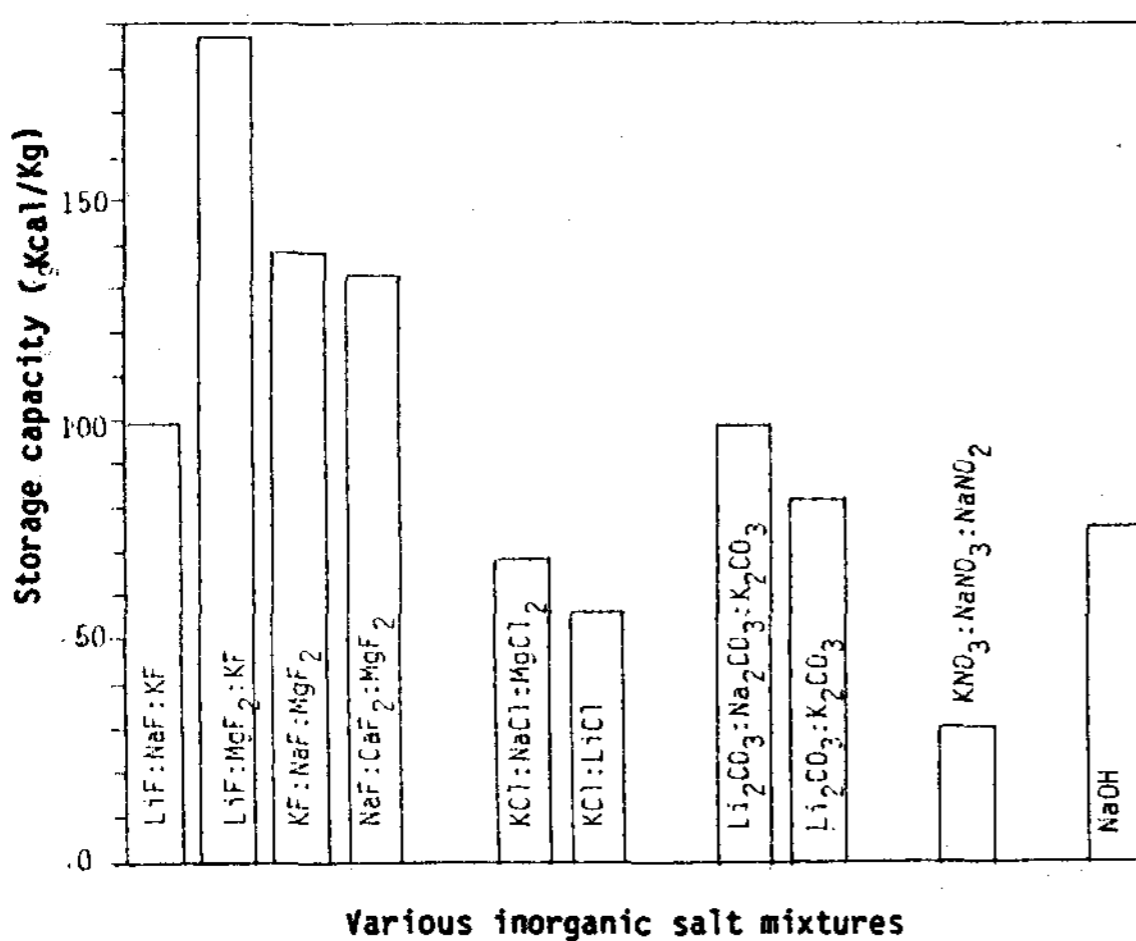


Fig. 6 Thermal storage capacity comparison for various inorganic salt mixtures

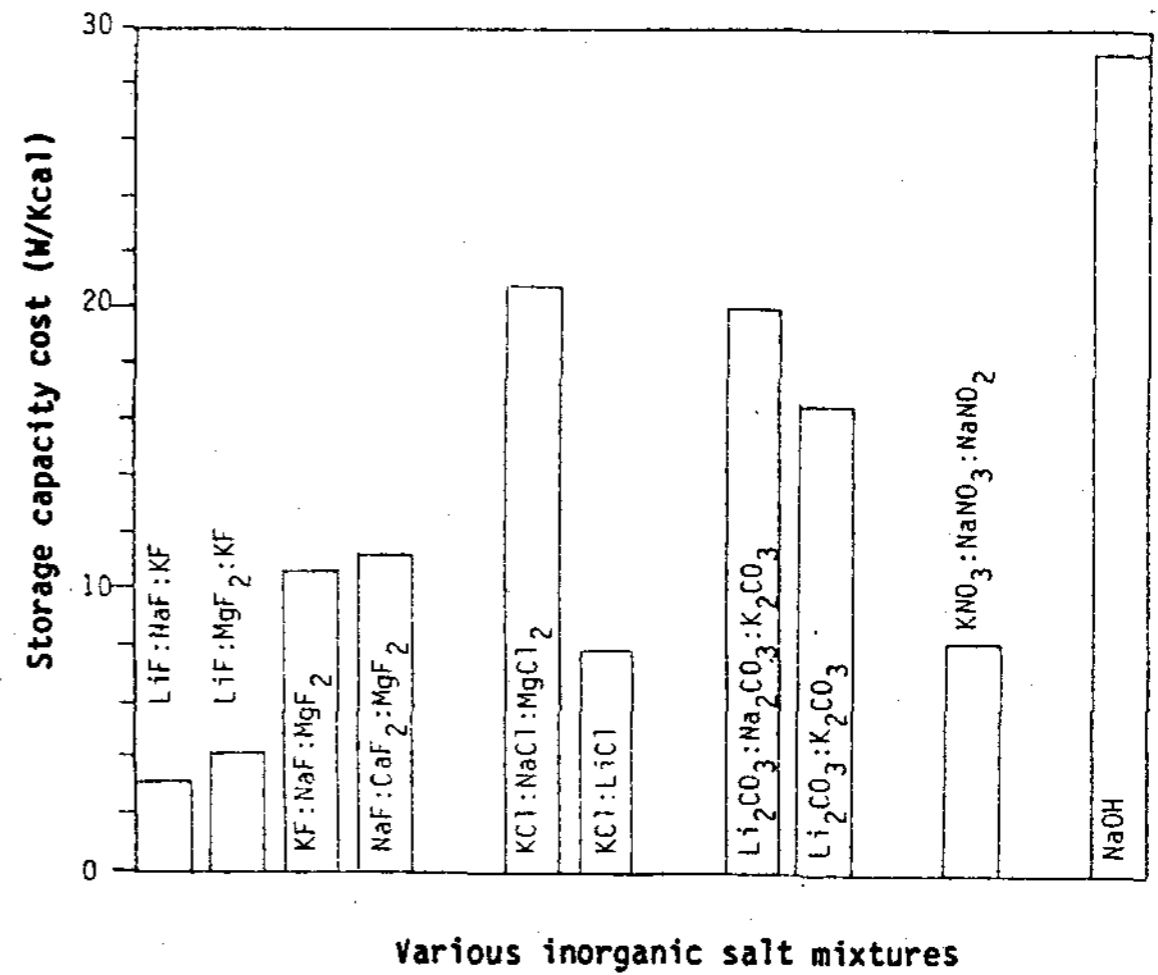


Fig. 7 Capacity-cost comparison for inorganic salt mixtures

탄산염이나 수산화물도 축열 용량이 큰 편이며, 질산화물이 가장 작다. 그러나 95% 이상의 순도를 갖는 각 염의 공융혼합물에 대하여 단위 가격당 축열량을 비교해보면 Fig. 7에 보이는 것처럼 수산화물이 가장 크며, 탄산염과 lithium이 함유되지 않은 염화물도 큰 편이다. 불화염은 가격이 비싼 편이며, lithium이 함유된 공융혼합물은 값이 4~5배 이상 비싸다. 그러나 실제 축열기의 가격은 염의 저장용기와 열교환기의 가격이 상당 부분을 차지하고, 정제되지 않은 염은 부식성이 있으므로 정제비용까지 고려되어야 정확한 가격 비교가 될 것이다.

5. 결 언

앞에서 다른 각종 염들은 고온에서 사용가능한 축열 매체로서 각기 장단점이 있으며, 아직은 어느 것이 최상의 것이라고 규정할 수 없다. 또한 1MWh 이상의 규모에서 장시간에 걸친 실제 조업경험이 많지 않으므로 전체적인 시스템의 성능과 내구성을 보장할 수도 없다. 그러나 지금까지 산발적으로 연구된 결과를 종합해 보면 불화염은 축열 매체로서는 가장 우수한 열역학적 특성을 갖고 있으나 부식성 때문에 용기나 열교환기의

재질 선택이 어렵고, 염화염은 열안정성이 좋고 가격도 저렴하나 역시 부식성이 문제이다. 질산염은 그 안정성이 이미 입증되어 축열 매체로나 열수송 유체로 사용이 무난하며 실제로 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 축열 용량이 작고 열분해 때문에 600°C 이하에서 사용해야 한다는 단점이 있다. 탄산염은 오래전부터 여러분야에서 연구가 되어왔으므로 용융염에 대한 자료가 풍부하고 축열 특성, 화학안정성, 부식성, 가격등 모든면에서 축열 매체로는

가장 적합한 물질이라고 생각된다. 그러나 이러한 염들이 실제로 이용되려면, 기본적인 열역학적 데이터는 물론 장기적인 cyclic operation에 따른 축열 매체의 변질, 용기의 부식문제가 해결되어야 한다. 또한 열에너지를 회수하는 과정에서 열전달 표면에 생긴 고체는 열전달을 크게 방해하므로 축열기로부터 열을 효과적으로 방열시킬 수 있는 방법도 강구되어야 하겠다.

REFERENCES

1. 김 상돈, 김 지동, "Na₂HPO₄·12H₂O 상변화 물질을 이용한 에너지 저장," 에너지 R&D, 6(2), 100(1984)
2. 김 종엽, 한 성욱, 이 종호, 김 재설, CaCl₂·6H₂O 결정화의 속도론적 고찰," 에너지 R&D, 8(1,2), 57(1986)
3. 손 상석, 이 채문, 이 재현, 임 장순, "상변화 물질의 대류이동 및 열전달현상에 관한 연구," 태양에너지, 6(2), 43(1986)
4. Jensen, J., "Energy Storage," Newnes-Butterworths, London, 10-76 (1980).
5. Stites, J.R., "Solar Thermal Plants Thrive in Mojave Desert," Power, Nov., 59-61 (1986).
6. Turner, R.H., "High Temperature Thermal Energy Storage," The Franklin Institute Press, Philadelphia, 59-101 (1978).
7. Palmour, H., Gay, B.M. and Cochrane, R.L., "Domestic Ceramic Refractories for Heat Storage Furnaces," 15th IECEC, Seattle, 248-253 (1980).
8. 神沢淳, 國岡計夫 "蓄熱技術의 開發: 製鉄業에 있어서 蓄熱技術의 必要性," 化學工學(日), 46(7), 330-335(1982)
9. Kurti, N., "Panel on Thermal and Thermochemical Energy Storage Chairman's Introductory Remarks," Energy Storage, Pergamon Press, Oxford, 259-263 (1980).
10. Pollard, R., "Thermal Storage Electric Space Heating," Engineering, Oct. 30, 473-476 (1970).
11. Schmidt, F.W. and Willmott, A.J., "Thermal Energy Storage and Regeneration," Hemisphere Publishing Co., 1-9 (1981).
12. Hahne, E., "Thermal Energy Storage: Some Views on some Problems," Proc. of the Eight Intern. Heat Transfer Conf., CA., 279-292 (1986).
13. Gilli, P.V. and Beckman, G., "Thermal Energy Storage for Non-Fossil Power Plants, Energy Storage, Pergamon Press, Oxford, 264-278 (1980).
14. Seifert, W.F., Jackson, L.L., and Sech, C.E., "Organic Fluids for High-Temperature Heat-Transfer Systems," Chemical Engineering, Oct. 30, 96-104 (1972).
15. Mar, R.W. and Kramer, C.M., "Pressure-Temperature-Composition Relationships for Heated Drawsalt Systems," Solar Energy Materials, 5, 71-79 (1981).
16. Bramlette, T.T., Green, R.M., Bartel, J.J., Ottesen, D.K., Schafer, C.T. and Brumleve, T.D., "Survey of High Temperature Thermal Energy Storage," Sandia Laboratory, SAND75-8063, March (1976).
17. Selman, J.R. and Maru, H.C., "Physical Chemistry and Electrochemistry of Alkali Carbonate Melts," Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 4, Mamantov, G. ed., Plenum Press, New York, 159-389 (1975).

18. Ward, A.T. and Janz, G.J., "Molten Carbonate Electrolytes: Electrical Conductance, Density and Surface Tension of Binary and Ternary Mixtures," *Electrochimica. Acta*, 10, 849-857 (1965).
19. Gambill, W.R., "Fused Salt Thermal Conductivity," *Chem. Eng.*, Aug. 10, 129-130 (1959).
20. 阿部宣之, "高温潜热蓄材料(发电用,工业用)" *工業材料*, 32(5), 62-69(1984)
21. Schroder, J., "Thermal Energy Storage and Control," *ASME 64-WA/* Oct. 1 (1974).
22. Ponnappan, R. and Jacobson, D.L., "Performance of Cylindrical Phase-Change Thermal Energy Storage Unit," *AIAA J.*, 21 (5), 774-780 (1983).
23. 阿部宣之, "形状安定化高密度 Polyethylene 을 이용한 直接接觸 潜热蓄热装置," *化學工學(日)*, 46(7), 350-352(1982)
24. 永井洋三, 竹村憲二, 吉田博一, "蓄热體用 材料의 製造方法", 特願 60-187516(1985)
25. Kamimoto, M., Abe, Y. and Kanari, K., "Heat Transfer in Latent Thermal Storage Units using Pentaerythritol Slurry," *World Congress III of Chem. Eng.*, Tokyo, 633-636 (1986).
26. Waters, E.D., Saaski, E.W. and Martini, W.R., "A Thermal Energy Storage Systems for a Stirling Engine Powered Highway Vehicle," *Intersoc. Energy. Convers. Eng. Conf.*, 14th, Vol. 1, 475-480 (1979).
27. Graham, I.P., Myers, J.R. and Saxer, R.K., "Corrosion of Unstressed Superalloys by Molten Boron Oxide," *Corrosion*, 21, 196-206 (1965).
28. Koger, J.W. "Corrosion and Mass Transfer Characteristics of NaBF₄-NaF (92-8 mol%) in Hastelloy N," *ORNL-TM-3866*, Oct. (1972).
29. 吉川和男, 沼田博雄, "蓄热用 熔融塩斗 腐蝕" *防食技術*, 29, 185-195(1980)
30. Bamberger, C.E., "Experimental Techniques in Molten Fluoride Chemistry," *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 3, ed. by Mamantov, G., Plenum Press, New York, 177-245 (1975).
31. Etter, D.E. and Wiedenheft, C.J., "The Study of KCl-CuCl Eutectic Fused Salt as a Potential Intermediate Temperature Heat Transfer and Storage Medium," *Solar Energy Materials*, 2, 423-431 (1980).
32. Copson, H.R., "Corrosion of Heating Electrodes in Molten Chloride Baths," 100(6), 257-264 (1953).
33. Littlewood, R., "A Reference Electrode for Electrochemical Studies in Fused Alkali Chlorides at High Temperatures," *Electrochimica. Acta*, 3, 270-278 (1961).
34. Littlewood, R. and Argent, E.J., "The Effect of Aqueous Contaminants on the Redox Potential of Chloride Melts," *Electrochimica. Acta*, 4, 114-128 (1961).
35. Littlewood, R., and Argent, E.J., "Electrochemical Studies of the Behaviour of Metals in Fused Chlorides," *Electrochimica. Acta*, 4, 155-169 (1961).
36. Edeleanu, C. and Littlewood, R., "Thermodynamics of Corrosion in Fused Chlorides," *Electrochimica. Acta*, 3, 195-207 (1960).
37. Tanaka, T., "Solar Thermal Electric Power Systems in Japan," *Solar Energy*, 25, 97-104 (1980)
38. Alario, J. and Haslett, R., "High Temperature Active Heat Exchanger Research for Latent Heat Storage," *Proc. of the 6th Ann. Thermal and Chem. Storage Contractors' Res. Meeting*, 377-382 (1982).
39. Lad, R.A. and Simon, S.L., "A Study of Corrosion and Mass Transfer of Nickel by Molten Sodium Hydroxide," *Corrosion*, 10, 435 (1964).
40. Gregory, J.N., Hodge, N. and Iredale, J.V.G., "The Static Corrosion of Nickel and Other Materials in Molten Caustic Soda," *AERE-C/M-272* (1956).
41. Cohen, B.M., Rice, R.E., "NaOH-based High Temperature Heat of Fusion Thermal Energy Storage Device," *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 13th, 941-947 (1978).
42. Janz, G.J. and Perano, J.L., "High Temperature Heat Content and Fusion Properties for Binary Carbonate Mixtures: Li₂CO₃, K₂CO₃ and Na₂CO₃," *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1742-1744 (1964).

43. Janz, G.J. and Conte, A., "Corrosion of Gold-Palladium, Nickel and Type 347 Stainless steel in Molten Alkali Carbonates," *Corrosion*, 20, 237t-238t (1963).
44. Janz, G.J. and Conte, A., "Potentiostatic Polarization Studies in Fused Carbonates-I, The Noble Metals, Silver and Nickel," *Electrochimica, Acta*, 9, 1269-1278 (1964).
45. Ingram, M.D. and Janz, G.J., "The Thermodynamics of Corrosion in Molten Carbonates: Application of E/pCO₂ Diagrams," *Electrochimica. Acta*, 10, 783-792 (1965).
46. Janz, G.J., "Molten Carbonate Electrolytes as Acid-Base Solvent Systems," *J. Chem. Educ.*, 44(10), 581-590 (1967).
47. Janz, G.A. and Conte, A., "Potentiostatic Polarization Studies in Fused Carbonates-II. Stainless steel," *Electrochimica. Acta*, 9, 1279-1287 (1964).
48. Janz, G.J., Conte, A. and Neuenschwander, E., "Corrosion of Platinum, Gold, Silver and Refractories in Molten Carbonates," *Corrosion*, 19, 292t-294t (1963).
49. Janz, G.J., Neuenschwander E. and Kelly, F.J., "High Temperature Heat Content and related Properties for Li₂CO₃, K₂CO₃ and Na₂CO₃, and the Ternary Eutectic Mixture," *Trans. Faraday Soc.*, 59, 841-845 (1963).
50. Maru, H.C. Kardos, A. Huang, V.M. Dullea, J.F., Paul, L. and Marianowski, L.G., "Molten Salt Thermal Energy Storage Systems; System Design," Institute of Gas Technology, ERDA Report COO-2888-2, February, 1977.
51. Wang, K.Y. West, R.E. and Kreith, F. Lynn, P., "High Temperature Sensible Heat Storage Options," *Energy* 10 (10), 1165-1175 (1985).
52. Ives, J., Newcomb, J.C. and Pard, A.G., "High Temperature Molten Salt Storage Concept," *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 21th, Vol. 2, 862-866 (1986).
53. Lalchandani, R. and Grover, P.D., "Thermal Stability and Corrosion Rates of Heat Transfer Salt," *Indian Chem. Eng.*, 14, 34(1972).
54. Kamimoto, M., Tanaka, T., Tani, T. and Horigome, T., "Investigation of Nitrate Salts for Solar Latent Heat Storage," *Solar Energy*, 24, 581-587 (1980).
55. Tracey, T.R., Scott, O.L. and Goodman, B., "Economical High Temperature Sensible Heat Storage Using Molten Nitrate Salt," *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 21th, Vol. 2, 850-855 (1986).
56. Vrable, D.L. and Quade, R.N., "High Efficiency Thermal Energy Storage System for Utility Applications," *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 13th, 917-922 (1978).
57. Goebel, J.A., Pettit, F.S. and Goward, G.W., "Mechanisms for the Hot Corrosion of Nickel-Base Alloys," *Met. Trans.*, 4, 261 (1973).