

미립 피복 상변화 물질의 상변화 온도에 대한 연구

최 은 수[†]

명지대학교 기계공학과

Phase-change Temperature of Micro-encapsulated Phase-change Material

Eunsoo Choi[†]

Department of Mechanical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received January 11, 2002; revision received January 21, 2002)

ABSTRACT: In order to obtain a new heat transfer fluid having a high thermal capacity, micro-capsules of a phase-change material can be a successful candidate to be added into water. In this study, 25, 50, 100, and 200 μm diameter micro-encapsulated Lauric acids were tested by a differential scanning calorimeter. The Lauric acid itself had a single freezing curve, but the micro-encapsulated Lauric acid had double freezing curves. The second freezing dominated for 25 μm diameter Lauric acids. But the first freezing energy became big as the size of the capsule increased.

Key words: Lauric acid(로릭산), Micro-encapsulated phase-change material(미립 피복 상변화 물질), Convective heat transfer(대류 열전달), Differential scanning calorimeter(열분석기), Undercooling(과냉각), Melting(용융), Freezing(응고)

1. 서 론

상변화를 수반하는 열전달은 현열만의 열전달에 비하여 엄청난 크기의 잠열이 추가되기 때문에 열전달 측면에서 효율성이 대단히 크다. 특히 액상과 기상 사이에서의 상변화는 오래 전부터 비등 및 응축열전달이라는 열전달의 하나의 분야를 형성하게 만들었다. 고상과 액상 사이에서의 상변화는 상변화 과정에서 부피의 변화, 또는 압력의 변화가 작으면서도 잠열을 수반하는 편리한 상변화이나 열전달의 측면에서 크게 각광을 받지 못한 것은, 상변화 물질이 고상이 되면 유동성이 없어 상변화 물질을 필요한 위치로 운반시키기가 용이하지 않은 것이 그 하나의 이유이다.

근래에는 상변화 물질을 입자로 만들어 액체(운반유체)와 함께 흘려 보내는 방법이 연구되고 있다. 최근의 연구들을 종합하여 보면, 크게 두 부류로 나누어 볼 수가 있는데, 하나는 상변화 물질 슬러리(phase-change material slurry, PCM slurry)이며, 다른 하나는 미립 피복 상변화 물질 슬러리(micro-encapsulated phase-change material slurry, MCPCM slurry)이다. PCM 슬러리는 상변화 물질을 미세한 입자(직경이 약 10~100 μm 정도)로 만들어 직접 액체(운반유체) 속에 분산시켜, 운반유체와 함께 흘려 보내는 방법으로서, 얼음 슬러리(Ice slurry) 및 파라핀 슬러리(Paraffin slurry)가 이에 속한다. 특히 파라핀 슬러리는 유화제를 이용하여 파라핀을 물 속에 미세한 입자의 형태로 분산시키는 방법인데, 이것은 운반유체의 분자구조가 극성이고 분산물질의 분자구조가 비극성인 경우나, 또는 그 반대의 경우에만 이용할 수 있다. 반면에 운반유체의 분

[†] Corresponding author

Tel.: +82-31-330-6429; fax: +82-31-321-4959

E-mail address: choies@mju.ac.kr

자구조가 다같이 극성이거나, 또는 다같이 비극성인 경우에는 유화제를 사용할 수 없다.

MCPCM은 상변화 물질을 속이 빈 미세한 구형용기(직경이 5~200 μm 정도) 속에 채워 넣은 것으로서, 이를 운반유체에 분산시키면 MCPCM 슬러리가 된다. MCPCM의 기술은약품 및 식품의 제조, 무탄소복사지의 제조 등에 현재 널리 쓰이고 있는 기술을 상변화 물질에 적용한 것으로서, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 등을 피복재로 많이 사용한다. Roy and Sengupta^(1,2)는 MCPCM의 기계적 강도를 연구하였다. MCPCM을 순환시키면서 응고와 용융을 반복하였을 때 피복이 어떻게 파괴되는지를 연구 하였다. 이를 토대로 하여 Charunyakorn et al.⁽³⁾은 수치해석을 통하여 MCPCM 슬러리의 열전달이 물의 경우보다 2~4배 우수함을 보였다. Colvin and Mulligan^(4,5)은 MCPCM에 관한 특허를 획득하였으며, Colvin et al.⁽⁶⁾은 제작된 MCPCM을 이용하여 실험도 하였다고 보고하였으나 명확하지가 않다.

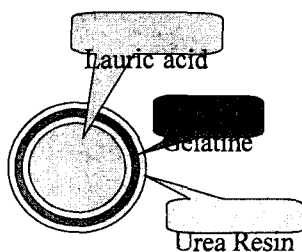
MCPCM 슬러리는 PCM 슬러리에 비하여 가격이 비싸지만, 상변화 물질을 운반유체로부터 완전히 분리할 수 있고, 운반유체의 극성에 관계없이 사용할 수 있다. 또 피복하는 물질의 종류 및 두께를 적절히 선택함으로써 입자의 밀도를 조절하여, 운반유체의 밀도와 같게 만들어, 슬러리가 유동하지 않아도 입자를 균일하게 분산시킬 수 있다. 이러한 MCPCM 슬러리에 대한 연구는 현재 MCPCM을 생산하는 단계까지 와 있으며, MCPCM 슬러리를 이용한 열전달에 관해서는 부분적으로 연구 발표된 바가 있으나 아직 잘 알려지지 않은 것으로 보인다. 본 연구에서는 MCPCM 슬러리 열전달 해석의 첫 단계로서 여

러 가지 크기(25, 50, 100, 200 μm)의 MC 로릭산의 상변화 온도에 대하여 알아보려고 한다. 결과에서 구체적으로 언급하겠지만, 로릭산의 상변화 온도와 캡슐화된 로릭산의 상변화 온도는 일반적으로 서로 다르다.

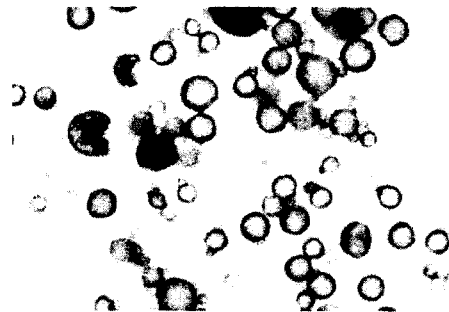
2. 실험

2.1 미립 피복 로릭산의 제작

본 연구에 사용된 MC 로릭산은 일본캡슐회사(Japanese capsular Inc.)에 의뢰하여 제작한 것으로서, 로릭산을 직경 25, 50, 100 및 200 μm 의 속이 빈 구형 용기에 담은 것으로서, 캡슐(capsule: 속이 빈 구형 용기)의 벽은 세 개의 층으로 되어 있다. 먼저 로릭산을 입자로 만들고 이를 요소수지(urea)로 피복을 하여, 로릭산이 용융을 하여도 액체 로릭산이 캡슐의 외부로 누출이 되지 않게 하였다. 로릭산과 요소수지로 구성된 MCPCM은 물보다 가볍기 때문에 물과 함께 슬러리를 만들었을 경우 물 위로 떠서 슬러리의 분리가 일어나므로 이 MCPCM의 밀도를 크게 하여야 한다. 물보다 밀도가 크면서 피복이 용이한 물질로서 젤라틴(gelatin)을 선택하였고 이를 요소수지의 피복 위에 다시 피복하였다. 젤라틴은 단백질의 일종이므로, 박테리아가 표면에 생기기 쉽고 결국 악취와 함께 피복이 파손될 가능성이 있다. 따라서 젤라틴의 피복 위에 다시 요소수지를 피복하였다. 결국 본 연구에 사용된 MC 로릭산은 로릭산을 세 겹의 물질, 즉, 요소수지-젤라틴-요소수지의 피복을 하여, 최종 입자의 직경이 25, 50, 100 및 200 μm 가 되게 한 것이다. Fig. 1



(a) Schematic diagram of a MC lauric acid



(b) Photograph of MC lauric acid

Fig. 1 Micro-encapsulated lauric acid.

(a)는 MC 로릭산의 구조를 개략적으로 나타낸 것이며, Fig. 1(b)는 실제 제작된 MC 로릭산의 외관을 현미경사진으로 나타낸 것이다.

2.2 실험장치

로릭산 및 MC 로릭산의 상변화 온도를 측정하기 위하여 열분석기(Differential-Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하였다. DSC의 원리는 소량의 상변화 물질을 작은 용기(Sample pan)에 담고, 이 용기를 일정 속도의 열량으로 가열하면서, 용기의 온도변화를 측정하여 그 온도변화 곡선을 기지의 물질의 온도변화 곡선과 비교 해석함으로써, 용기에 담긴 상변화 물질의 용융온도 및 용융에너지를 구하는 것이다. 본 실험에 사용된 DSC 시스템은 일본 맥사이언스 회사 제품으로서 모델명은 시스템 WS002이었으며, Fig. 2에 그 외관이 나타나 있다. Fig. 2(a)는 시스템의 주 컨트롤러로서 전체 시스템을 컨트롤하면서 측정된 데이터를 PC에 전송하는 역할을 하며, Fig. 2(b)는 DTA 및 DSC 셀(cell)로서 오른쪽의 DSC 셀이 앞의 주컨트롤러와 연결되어 사용되었으며, Fig. 2(c)는 DSC 셀을 필요에 따라 냉각시켜 주는 액체질소 공급장치이다. Fig. 2에는 나타내지 않았으나 시스템에 연결된 PC가 전용 소프트웨어를 이용하여 전체 시스템을 작동시키면서 데이터 해석을 수행하였다.

2.3 실험방법

로릭산 또는 미립 피복 로릭산을 미소량(약 5 mg) 채취하여 샘플용 작은 알루미늄 용기에 넣

고 뚜껑을 덮어 프레스로 밀봉을 한다. 밀봉된 시료를 DSC 셀에 기준 용기와 함께 넣고 액체 질소를 이용하여 냉각을 한다. 시료가 충분히 응고하는 점까지 온도가 내려가면 프로그램에 의하여 DSC 셀을 가열 및 냉각을 한다. DSC 곡선의 재현성을 보기 위해서는 가열 및 냉각을 반복하는 작업을 하고, 가열속도의 영향을 보기 위해서는 여러 가지 가열속도를 프로그램화하여 작업을 하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 DSC의 교정실험

일반적으로 어떤 물질의 용융온도는 실험의 환경에 거의 영향을 받지 않아, 반복 실험을 수행할 때 항상 일정한 값을 나타내는 반면에, 그 물질의 응고온도는 과냉각의 영향과 함께 실험의 환경에 아주 민감하여, 실험의 환경이 완벽하게 같지 않는 한, 반복 실험의 경우 같은 샘플에 대하여도 일정한 값을 얻을 수가 없다. 따라서 DSC를 보정(calibration)할 때 어떤 순수물질의 용융온도 및 용융에너지를 이용한다.

본 실험에서는 순수한 물을 이용하여 실험에 사용될 DSC의 교정실험을 수행하였다. 가열속도를 변화시켜 가면서(1, 2, 5 및 10°C/min) Table 1의 결과를 얻었다. 여기서 볼 수 있듯이 각 가열속도에 따라 측정된 용융온도 및 용융에너지가 달라짐을 볼 수 있고, 따라서 가열속도에 따라 교정값을 달리하여야 한다. 가열속도가 커짐에 따라 용융온도 및 용융에너지가 약간씩 증가하였다. 또 용융과 응고를 수 회 반복하는 사이클 실험

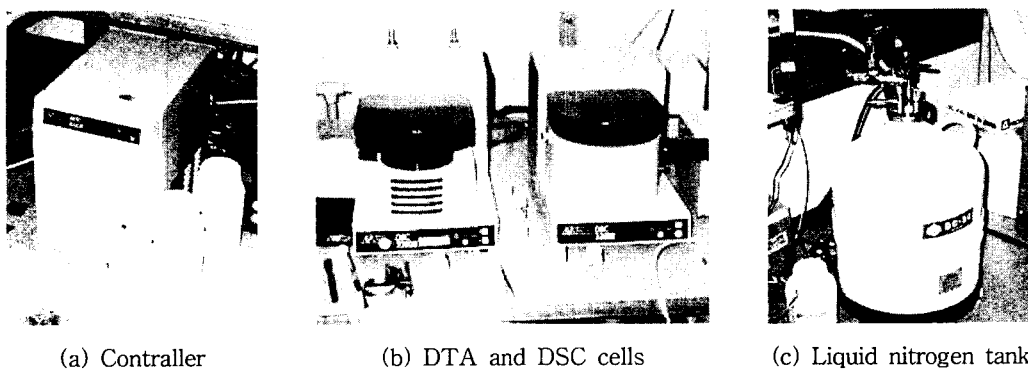


Fig. 2 Photographs of DSC system.

Table 1 Calibration of DSC by using pure water

Number of measurement		1	2	3	Average
1°C/min	Melting temp. (°C)	-1.5	-1.4		-1.4
	Melting energy (kcal/kg)	65.70	65.35		65.35
2°C/min	Melting temp. (°C)	-0.8	-1.1	-1.2	-1.15
	Melting energy (kcal/kg)	70.89	73.49	73.45	73.47
5°C/min	Melting temp. (°C)	-1.3	-1.0	-0.9	-0.95
	Melting energy (kcal/kg)	74.10	74.47	74.42	74.45
10°C/min	Melting temp. (°C)	-0.4	-0.5	-0.6	-0.55
	Melting energy (kcal/kg)	76.11	75.90	76.25	76.08

험을 수행하여 보면, 일반적으로 첫번째 사이클의 결과는 그 이후의 결과와 차이가 있음을 알 수 있고, 평균을 구할 때 이 첫번째 사이클의 결과는 제외하였다.

3.2 로릭산 및 MC 로릭산의 DSC 곡선

로릭산 및 MC 로릭산의 DSC 곡선의 특징을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 로릭산을 DSC 셀에 설치하고 셀을 냉각하여 로릭산을 응고시킨 후 이를 가열하여 로릭산을 용융시키고 다시 냉각하여 응고시키기를 10회 반복한 결과를 나타낸 것이다. 이때의 가열 및 냉각속도는 2°C/min이었다. 아래로 볼록한 부분은 로릭산이 용융하는 과정을 나타낸 것이며, 위로 볼록한 부분은 로릭산이 응고하는 것을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 용융하는 경우에는 처음에 단 한번의 과정만이 나머지 아홉 번의 경우와 궤적이 어긋나는 것을 볼 수 있고, 나머지 아홉 번의 경우에

는 거의 일치하여 하나의 곡선으로 보인다. 반면에 응고의 경우에는 처음의 궤적을 제외하더라도 나머지 아홉 번의 궤적이 서로 약간씩 어긋나는 것을 볼 수 있다. 즉 응고의 경우에는 같은 샘플을 사용하더라도 완전히 일치하는 결과를 얻기 힘들음을 보여주는 것이다.

직경 200 μm 의 MC 로릭산의 경우 위와 똑같은 실험을 반복하여 그 결과를 나타낸 것이 Fig. 3(b)이다. 이 경우에도 용융의 경우에는 첫번째 용융곡선을 제외하고는 나머지 아홉 번의 용융곡선이 잘 일치함을 관찰할 수 있었다. MC 로릭산의 상변화 과정은 응고에 있어서 로릭산의 경우와 크게 다름을 알 수 있다. 로릭산의 경우에는 단 한번의 응고과정이 존재하는 데 반하여 MC 로릭산의 경우에는 두 번의 응고과정이 존재하는 것을 볼 수 있다.

MC 로릭산의 경우에 왜 두 번의 응고과정이 존재하는가에 대하여 일반적인 재료의 응고 측면에서 다음과 같은 가설을 생각해 보았다. 내부의

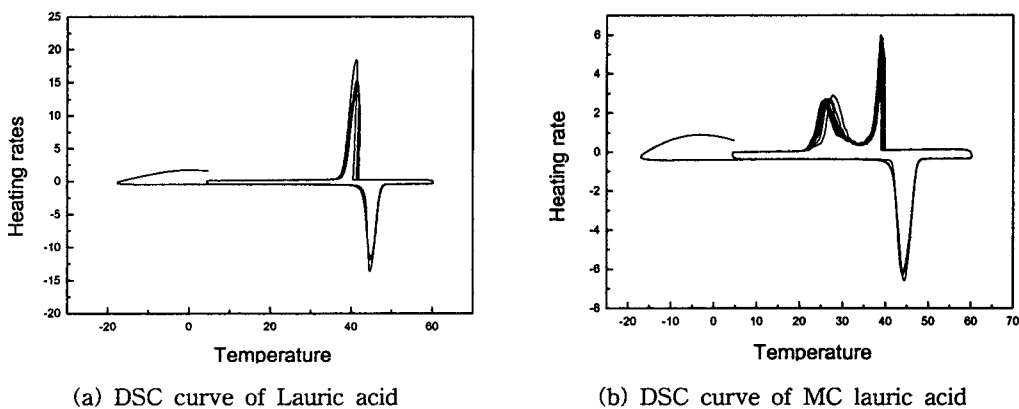


Fig. 3 DSC curves.

로릭산이 용융상태인 MC 로릭산이 냉각되면 가장 먼저 캡슐의 내벽에 로릭산의 결정이 생성되고 이 결정이 내부로 성장하게 되는데 이를 1차 응고라 하자. 일반적으로 이 1차 응고과정은 시간이 많이 걸리므로 캡슐의 내벽 가까이에서만 생기는 현상이므로, 나머지 대부분의 액체 로릭산은 온도가 응고점보다 낮으면서도 응고의 핵이 없어 상당기간 과냉(Super-cooling)상태로 존재하다가 과냉이 심해지면 마침내 동시에 응고되는데 이를 2차 응고라 하자. 이와 같이 1차 및 2차 응고를 가정한다면 Fig. 3(b)와 같이 이중 응고곡선이 가능하리라 생각한다.

MC 로릭산 내부의 로릭산 응고가 2단계로 이루어진다면 MC 로릭산을 열전달 유체의 일부분으로 사용할 때 이를 고려하는 것은 당연하다고 하겠다. 본 연구에서는 이와 같은 MC 로릭산의 2 단계 응고가 캡슐의 크기에 어떤 영향을 받는지를 알아보려고 한다.

3.3 로릭산의 상변화

가열속도를 2°C/min으로 하여 로릭산을 용융 및 응고시키기를 10회 반복하여 얻은 결과인 Fig. 3(a)를 해석하여 용융 및 응고온도와 용융 및 응고에너지를 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 로릭산의 용융온도는 측정 횟수에 무관하게 거의 일정하였으며 평균은 42.9°C였다. 물을 이용한 교정실험치를 교정하면 44.1°C가 로릭산의 용융온도라 추정할 수 있다. 응고온도는 용융온도에 비하여 반복 실험치가 변동이 심함을 알 수 있는데, 이는 앞에서도 설명하였듯이 결정의 성장과정이 조

그만 환경변화에도 민감하게 변하기 때문이다. 응고온도의 평균은 42.8°C로서 1.3°C의 과냉각이 존재함을 알 수 있고, 이는 물의 일반적인 과냉각에 비하여 아주 작은 양이다. 즉, 로릭산은 과냉각이 매우 작은 물질이라고 말할 수 있다. 일반적으로 순수 로릭산의 용융온도는 43.2°C로 알려져 있으며, 측정치는 이 값에 근사하다.

로릭산의 평균 용융에너지 및 평균 응고에너지는 35.36 및 35.89 kcal/kg로 측정되었으며, 물을 이용한 교정치를 교정하면, 각각 38.50 및 39.08 kcal/kg이었다. 용융에너지와 응고에너지가 서로 약간 다른 것은 과냉각과 관련이 있다고 할 수 있다.

Fig. 5는 여러 가지의 가열속도에 따른 로릭산의 열적 특성을 나타낸 것이다. 가열속도가 증가함에 따라 로릭산의 용융온도는 서서히 증가함을 보이는 반면, 응고온도는 서서히 감소함을 보였다. 따라서 가열속도가 증가하면 로릭산의 과냉각도 약간씩 증가한다고 할 수 있다. 용융온도를 보면 가열속도가 5°C/min 이하인 경우에는 거의 일정함을 볼 수 있다. 가열속도는 실험에 소요되는 시간 및 경비에 대단히 중요한 영향을 미치는 것으로서, 가능하면 가열속도를 크게 하여야 시간 및 경비를 줄일 수 있다. 가열속도를 변화시켜도 상변화 에너지는 크게 변하지 않았다.

3.4 여러 가지 직경의 MC로릭산의 상변화

본 연구에서는 직경 25, 50, 100 및 200 μm의 여러 가지 크기의 MC 로릭산을 제작하여 각각의 경우에 상변화 온도가 어떻게 변화하는지를 관찰

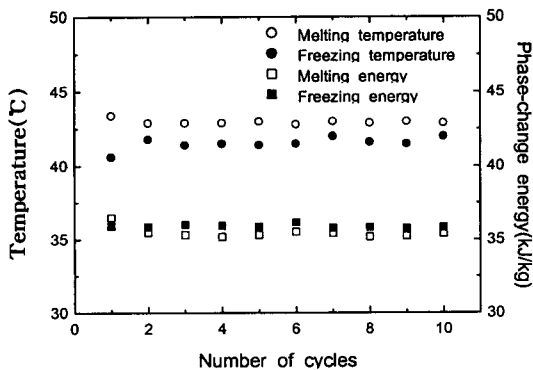


Fig. 4 Thermal analysis of lauric acid in cycle tests.

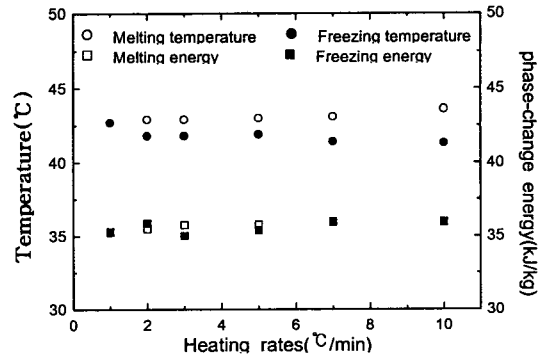


Fig. 5 Thermal analysis of the microcapsules with various heating rate.

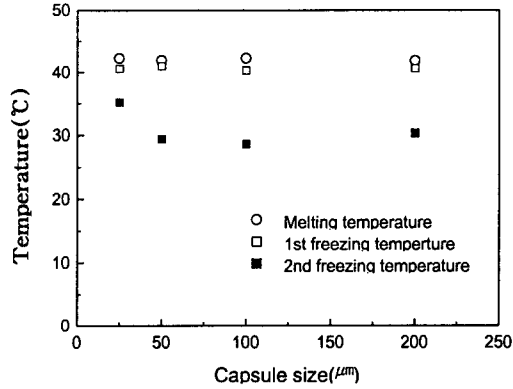


Fig. 6 Phase-change temperatures of the microcapsules with various sizes.

하였다. Fig. 6에서는 용융온도와 응고온도를 여러 가지 크기의 MC 로릭산에 대하여 나타내었다. 여기서 가열속도는 1°C/min으로서 가장 느린 속도로 하였다. 원모양 표시로 나타낸 것이 용융온도로서, 어느 경우나 용융온도는 일정함을 볼 수 있다. 즉, 캡슐의 크기에 무관하게 용융온도는 일정한 것으로 보이며, 이것은 입자의 크기가 캡슐 내의 로릭산의 용융에는 아무런 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 앞에서 언급한 바와 같이 MC 로릭산의 응고는 두 단계가 있어 각각의 경우에 대하여 응고온도를 구하여 네모 표시로 나타내었다. 속이 빈 네모 표시는 1차 응고온도로서 용융온도와 유사하며, 캡슐의 크기에 무관하여 보인다. 이것은 캡슐의 내벽에 결정이 성장하는 것은 과냉각이 거의 일어나지 않아 캡슐의 크기에 무관하다고 설명할 수 있다. 그러나 검은 네모로 표시한 2차 응고온도는 입자의 크기가 커짐에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 입자의 크기가 증가함에 따라 과냉각이 커진다고 할 수 있고, 이것은 입자 내부로의 열전달이 지연됨을 나타낸다고 할 수도 있다.

1차 및 2차 응고의 영향이 전체의 응고에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각의 상변화 에너지를 알아야 하며, Fig. 7에 이를 나타내었다. 여기서도 1차 응고에너지는 속이 빈 네모로 표시하였고, 2차 용융에너지는 검은 네모로 표시하였다. 1차 응고에너지는 입자의 크기가 커짐에 따라 감소하는 반면, 2차 응고에너지는 증가하는 것을 볼 수 있다. 입자가 커짐에 따라 표면적과 부피의 비가 작아지므로 표면적에 비례할 것으로 보

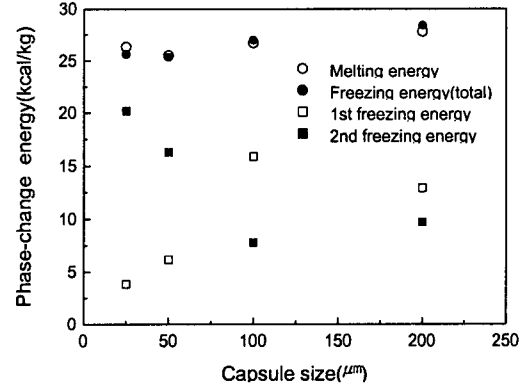


Fig. 7 Phase-change energies of the capsules with various sizes.

이는 1차 응고에너지가 감소할 것으로 생각하였으나, 결과는 오히려 반대로 나타났다. 본 연구에서는 그 원인을 여러 가지로 검토하여 다음과 같이 추론할 수 있었다. 즉, 입자의 크기가 클수록 부피에 비하여 상대적으로 표면적이 감소하여 열전달이 잘 일어나지 않고 내부로의 열전달에 더욱 빈약하여 2차 응고의 양이 크기가 작은 캡슐의 경우에 비하여 상대적으로 작아진 것이 아닌가 생각된다. 본 실험에서 보면 캡슐의 크기가 100 및 200 μm이면 1차와 2차 응고의 양이 서로 비슷한 정도이므로, 캡슐 이용시에 이 두 가지를 함께 고려하여 주어야 한다. 반면에 캡슐의 직경이 25 μm이면 2차 응고만 고려해 주어도 된다고 볼 수 있다.

4. 결론

로릭산을 직경이 25, 50, 100 및 200 μm인 캡슐에 넣어 MC 로릭산을 만들었을 때 생기는 현상들을 DSC를 이용하여 연구하였다. 로릭산 자체는 용융 및 응고시에 단 하나의 상변화 곡선을 보이나, 로릭산을 캡슐화하였을 경우에는 응고과정이 복잡하여, 두 개의 응고곡선을 보여주었다. 이는 다음과 같은 가설로 설명할 수 있다. 즉, 피복물질이 응고과정에서 일종의 핵으로 작용하여 로릭산의 응고와는 다른 응고과정을 일으키며, 캡슐의 내벽에서 로릭산의 결정이 생겨 이 결정이 성장하는 1차 응고와, 이보다 더 안쪽의 로릭산이 과냉각되어 있다가 응고가 일어나는 2차 응고로 나누어 생각할 수 있다. 캡슐이 작을 때(직경

25 μm)는 2차 응고가 대부분이나, 크기가 커짐에 따라 1차 응고의 양이 증가하여 직경이 100 및 200 μm 의 경우에는 1차 및 2차 응고의 양이 서로 비슷하여졌다. 따라서 MC 로릭산을 이용할 때에는 2차 응고로 인한 상변화 온도 저감을 고려해 주어야 한다. 아울러 캡슐의 직경이 커짐에 따라 1차 응고의 양이 증가하는 원인을 다음과 같이 설명하였다. 즉, 입자의 크기가 커짐에 따라 부피가 표면적에 비하여 상대적으로 증가하여 로릭산의 냉각이 열등하여져 표면에서의 응고인 1차 응고의 양이 상대적으로 증가하였기 때문이다.

후 기

본 연구는 2000년도 명지대학교 교내연구비(신진교수)에 의해 수행되었으며, 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다.

참고문헌

1. Roy, S. K. and Sengupta, S., 1987, The melting process within spherical enclosures, *J. Heat Transfer*, Vol. 109, pp. 460-462.
2. Roy, S. K. and Sengupta, S., 1991, An evaluation of phase change microcapsules for use in enhanced heat transfer fluids, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, Vol. 18, pp. 495-507.
3. Charunyakorn, P., Sengupta, S. and Roy, S. K., 1991, Forced convection heat transfer in microencapsulated phase change material slurries: flow in circular ducts, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 34. No. 3, pp. 819-833.
4. Colvin, D. P. and Mulligan, J. C., 1989, Thermal energy storage apparatus using enhanced phase change material, U.S. Patent 4,807,696.
5. Colvin, D. P. and Mulligan, J. C., 1989, Method of using a PCM slurry to enhance heat transfer in liquids, U.S. Patent 4,911,232.
6. Colvin, D. P., Mulligan, J. C. and Bryant, Y. G., 1992, Enhanced heat transfer in environmental systems using micro encapsulated phase change materials, 22nd International Conference on Environmental Systems.