

에탄올을 첨가한 TMA 포접화합물의 냉각특성에 대한 연구

김 창 오, 김 진 흥*, 정 낙 규*, 김 석 현**

조선대학교 대학원, *조선대학교 공과대학 기계공학부, **국민대학교 기계·자동차공학부

The Study on Cooling Characteristics of TMA Clathrate with Ethanol

C. O. Kim, J. H. Kim*, N. K. Chung*, S. Kim**

Graduate School, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received May 13, 2002; Revision received July 8, 2002)

ABSTRACT: The purpose of this study is to investigate the propriety of TMA clathrate as a cold storage medium. Particularly, this is to examine the extent of subcooling improvement when the additives is added to the TMA clathrate, because water used for cold storage material has low phase change temperature and subcooling. This study has been analyzed and compared pure water with TMA 30 wt% clathrate how phase change temperature, subcooling and specific heat in the various concentrations are changed. This results prove low phase change temperature and subcooling control effect when the ethanol is added to the TMA 30 wt% clathrate than the TMA 30 wt% clathrate. In addition, it results low specific heat when there is added to the TMA 30 wt% clathrate over 0.5 wt% ethanol in the cold heat source temperature under -7°C . The other side, it results high specific heat when the ethanol is added in it at the cold heat source temperature under -5°C . Therefore, it is found that the additive must be controlled by available solution limit and study for new additive must be lasted to know its effect.

Key words: Clathrate(포접화합물), Cold storage medium(축냉재), Phase change(상변화), Subcooling(과냉도), Thermal properties(열물성)

기 호 설 명

c_p : 정압비열 [kJ/kgK]

m_m : 축냉물질 질량 [kg]

m_w : 증류수 질량 [kg]

ΔT : 과냉도 [$^{\circ}\text{C}$]

T_1 : 초기온도 [$^{\circ}\text{C}$]

T_2 : 최종온도 [$^{\circ}\text{C}$]

T_f : 과냉온도 [$^{\circ}\text{C}$]

T_p : 상변화온도 [$^{\circ}\text{C}$]

t_1 : T_1 에서 T_2 까지 증류수 냉각소요시간 [s]

t_2 : T_1 에서 T_2 까지 축냉재 냉각소요시간 [s]

W : 시험관의 물당량 [kJ/K]

하첨자

† Corresponding author

Tel.: +82-62-230-7046 ; fax: +82-62-230-7046

E-mail address: jhbkim@mail.chosun.ac.kr

m : 축냉물질

W : 증류수

1. 서론

국내에서는 최근 들어 유가 상승 추세에 대응하기 위한 대체연료의 확보대책 및 환경문제의 대두로 인하여 대체에너지 기술개발과 보급, 확산에 관한 중요성이 새삼 강조되고 있는 실정이다. 이에 정부에서는 대체에너지 기술개발은 물론 개발된 기술과 시스템의 보급, 확대, 그리고 대국민 교육 및 홍보 증진에 큰 관심을 기울이고 있다. 또한 여러 사회단체 및 개인 차원에서 환경오염이 없는 대체에너지원에 대한 이해와 기술개발 및 보급확대의 필요성이 강조되고 있는 상황이다.

그리고 산업의 발전 및 국민소득의 향상에 따른 하절기 냉방수요의 급격한 증가는 국가의 기간산업인 발전설비의 비효율적 운영을 초래하는 주된 원인이 되고 있는 상황에서, 주로 발전설비의 부하조절용으로, 즉 하절기 주간의 첨두부하를 심야시간대로 전이하여 부하평준화를 이룰 수 있는 빙축열시스템의 필요성이 증가하고 있다.

이러한 환경과 에너지기술에 관련된 저온축열시스템의 연구는 국가 정책적인 차원에서 하절기 전력수급의 안정화를 주목적으로 금융지원, 법적 강제규정(건축법시행령 제87조 및 건축물의 설비기준 등에 관한 규칙 제23조) 등의 여러 가지 장려정책 등으로 활발하게 진행되고 있다.

빙축열시스템의 가장 큰 결점인 낮은 증발부온도로 인한 COP 저하의 해결방안으로서 상대적으로 빙점(4~15℃)이 높은 포접화합물(clathrate)은 순수한 얼음보다 높은 온도에서 수화물 결정을 생성하며, 상분리 현상 없이 비교적 큰 잠열을 가지고 있어 저온잠열축열물질로서 적용이 크게 기대되고 있다.⁽¹⁾

본 연구에서 사용된 트리메틸아민(Tri-Methyl-Amine ; TMA(CH₃)₃N)에 관한 연구는 1930년대 Felsing et al.⁽²⁾과 Patterson et al.⁽³⁾이 25℃에서 클로로포름과 물 중에서 TMA의 분포도와 열용량 그리고 용해열을 실험적으로 측정한 결과를 발표하였고, 1940년대에 Day et al.⁽⁴⁾은 TMA의 증기압력, 임계온도 및 임계압력을 측정한 실험 결과를 발표하였다.

국내에서는 Yun et al.⁽⁵⁾이 테트라-하이드로-퓨란(Tetra-Hydro-Furan ; THF, C₄H₈O) 및 R-141a의 포접화합물을 이용한 축냉특성에 대한 연

구를 수행한 바 있으며 Chung et al.⁽⁶⁾은 R-141b 포접화합물에서 첨가제가 과냉각에 미치는 효과에 대한 연구를 하였다. 그리고 Lim⁽⁷⁾과 Kim⁽⁸⁾은 TMA-물계 포접화합물의 농도와 냉열원의 온도 및 첨가제의 농도에 따른 열물성에 대한 실험적 연구를 수행하였다.

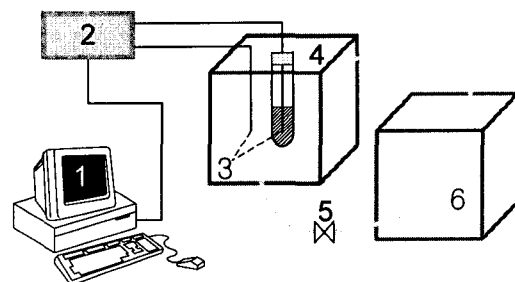
본 연구에서는 TMA 30 wt% 포접화합물에 대하여 계면활성작용에 의한 과냉각효과를 연구할 목적으로 TMA 30 wt% 포접화합물에 용해되는 에탄올(Ethanol ; C₂H₅OH)을 소량 첨가하였을 때 소수기인 C₂H₅와 친수기인 OH의 결합으로 구성되어 있어 TMA 수용액에 수소결합으로 인한 계면활성작용을 부여해 줄 수 있어 상변화온도와 과냉도의 개선효과를 기대하여 실험적으로 고찰하여 건물공조용으로서의 TMA-물계 포접화합물의 잠열축열재로서의 타당성을 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에는 첨가제가 첨가된 포접화합물의 상변화온도, 과냉도, 비열 등을 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다.

Fig. 1과 같이 시험관 세트와 아크릴제 실험조, 저온 항온조, 순환펌프, 그리고 계측장치로 구성되었다. 그리고 잠열축열재의 상변화온도, 비열, 과냉도를 계측할 수 있도록 data acquisition system을 설치하여 컴퓨터의 모니터로 관찰을 할 수



- 1. Computer
- 2. A/D converter
- 3. Thermocouple
- 4. Test Chamber
- 5. Valve
- 6. Constant Temp. bath

Fig. 1 Schematic diagram of thermal properties tester.

있도록 하였으며, 잠열축열재의 온도를 측정하기 위해 $\phi 0.25$ 의 K형 열전대가 설치된 실험관 세트와 이것을 냉각시키기 위해 단열된 아크릴제 실험조($300 \times 200 \times 250$ mm)를 제작하여 사용하였다.

아크릴로 제작된 실험조는 단열을 시켜 외부 온도의 영향을 최소화하였으며 설정한 온도가 자동으로 조정되는 저온 항온조와 연결하여 브라인이 일정한 속도와 유량으로 순환될 수 있도록 순환펌프를 사용하였다. 또한 TMA 30 wt% 포접화합물에 질량농도(wt%)로 첨가제를 첨가한 파이렉스(pyrex) 시험관(정량 50 g) 세트는 TMA 30 wt%의 증발압력을 고려하여 TMA 30 wt%가 누출되는 것을 방지하기 위해 완전 밀봉을 하여 실험의 정확도를 기하였으며, 시험관 세트가 안정되게 유지될 수 있도록 지지판에 고정하였다.

2.2 실험방법

잠열축열재의 상변화과정 및 열물성을 측정하기 위해 열전대가 설치된 시험관 세트와 이것을 냉각시키기 위해 단열된 실험조 및 시스템의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 저온항온조 내의 브라인을 냉열원으로 하여 시험관 내의 잠열축열물질을 냉각시키면서 상변화하는 과정을 PC와 A/D 변환기 및 Data Acquisition System을 이용하여 냉각곡선을 취득한 후 열물성을 측정하였다. 그리고 잠열축열재로서 TMA 30 wt% 포접화합물에 첨가제를 질량농도에 따라 첨가했을 때의 열물성에 관한 실험을 수행하였다.

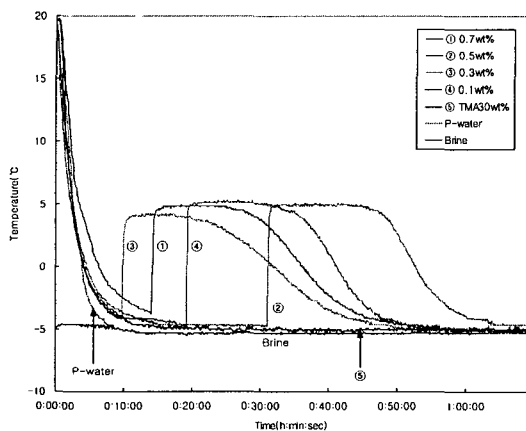


Fig. 2 Phase change curves of TMA clathrate with C_2H_5OH in heat source of $-5^\circ C$.

본 연구에서는 열물성 측정물질로서 시약용 1급품인 TMA 30 wt% 수용액을 사용하였으며, 온도측정을 위하여 K형 열전대를 사용하였다. 그리고 과냉도 개선을 위해서 TMA에 대해 가용성을 갖는 알콜계 첨가제 에탄올(ethanol; C_2H_5OH)을 TMA 30 wt% 용액에 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 wt%의 질량농도(wt%)로 혼합하여 파이렉스 시험관에 각각 30 g을 충전한 후 냉열원 온도 $-5^\circ C$, $-7^\circ C$, $-9^\circ C$ 에서 반복 실험하였다.

각 냉열원의 온도에서 취득한 실험데이터는 상변화온도와 과냉도 및 비열을 분석하여 그 값의 평균으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상변화온도

상변화온도는 동결 개시온도로 나타내었으며, Data Acquisition System을 통하여 5초 간격으로 기록된 값들을 Fig. 2~4와 같은 냉각곡선으로 나타내었다. 그리고 각 냉열원에서 첨가제의 질량농도의 변화에 따른 상변화온도의 평균값을 Fig. 5로 나타내었다.

Fig. 2는 냉열원의 온도가 $-5^\circ C$ 일 때 에탄올을 각 질량농도별로 첨가한 TMA 30 wt%을 시험관에 30 g씩 충전한 후 냉각하는 동안의 그래프이다.

에탄올을 첨가하지 않은 경우는 상변화를 하지 않았으며, TMA 30 wt%에 에탄올을 0.1 wt%을 첨가한 경우 상변화온도가 $5.1^\circ C$ 로서 최고값을 나

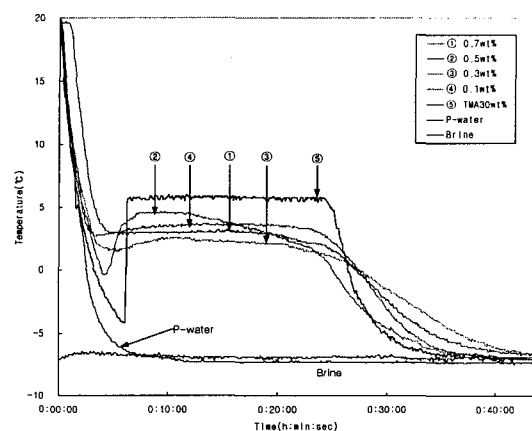


Fig. 3 Phase change curves of TMA clathrate with C_2H_5OH in heat source of $-7^\circ C$.

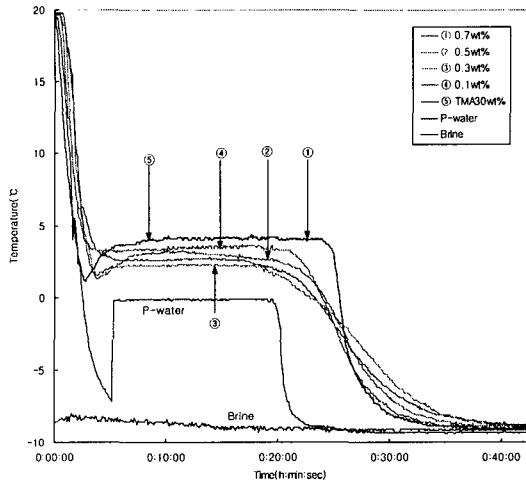


Fig. 4 Phase change curves of TMA clathrate with C₂H₅OH in heat source of -9°C.

타내었고, 0.3 wt%을 첨가한 경우 4.1°C로 최하값을 나타내었다. 0.5 wt%, 0.7 wt%을 첨가한 경우에는 각각 4.9°C, 4.7°C의 상변화온도를 나타내었다. Fig. 3은 TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 첨가하여 30g씩 충전한 후 -7°C에서 냉각한 경우이다. 에탄올을 첨가하지 않은 경우보다는 에탄올을 첨가한 경우에서 상변화온도가 낮았으며, 각 에탄올의 질량농도에 따른 상변화온도는 0.3 wt%을 첨가한 경우 최하 2.4°C, 0.5 wt%을 첨가한 경우 최고 3.8°C의 상변화온도를 나타내었다.

Fig. 4는 TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 첨가하여 30g씩 충전하여 -9°C에서 냉각한 경우이다. 에탄올을 첨가하지 않은 상변화온도는 4.2°C이었고, 에탄올을 0.3 wt% 첨가한 경우에 상변화온도는 2.2°C로서 최하값을 나타내었

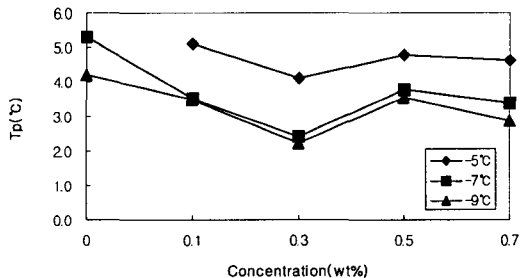


Fig. 5 Phase change temperature of TMA-clathrate with C₂H₅OH in variant heat source.

고, 0.5 wt% 첨가한 경우에는 3.6°C로서 최고의 상변화온도를 나타내었다.

Fig. 5는 냉열원의 온도별 에탄올의 각 질량농도에 따른 상변화온도 특성을 나타낸 선도이다. 에탄올을 첨가한 경우에는 첨가하지 않는 TMA 30 wt%보다 낮은 상변화온도를 나타내었다. 이는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 대한 에탄올의 계면활성작용에 의한 엔탈피 변화와 반응에너지의 변화 때문이라 사료된다.

3.2 과냉각 특성

Fig. 6은 상변화온도 T_p 와 과냉온도(과냉각 상태를 유지한 최저온도) T_f 의 온도차로서 과냉도 특성을 나타낸 선도이다. 과냉도는 용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기 표면의 상태, 대류, 용액의 교반 여부에 따라 그 정도가 다르기 때문에 물질의 고유한 성질이라 할 수 없다.

과냉도는 TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 wt%을 첨가하여 시험관 세트에 30g을 충전한 후 이것을 냉열원 -5, -7, -9°C의 실험조건에서 실험한 결과를 식(1)에 의해 과냉도를 구하였다.

$$\Delta T = T_p - T_f \quad (1)$$

TMA 30 wt%에 각 질량농도별로 에탄올을 첨가하여 시험관에 각각 30g을 충전하고, 냉열원 온도 -5°C에서 냉각하였을 때 0.1 wt% 첨가한 경우에는 가장 높은 과냉도인 9.7°C을 나타내었고, 0.3 wt%을 첨가한 경우에서 가장 낮은 과냉도인

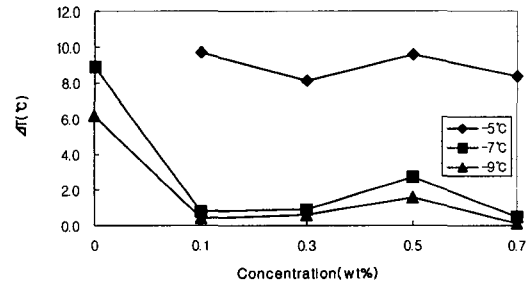


Fig. 6 Subcooling of TMA clathrate with C₂H₅OH in variant heat source.

8.1°C을 나타내었다. 그리고 0.5 wt%, 0.7 wt%을 각각 첨가한 경우, 9.6°C, 8.6°C의 과냉도를 나타내었다. 대체적으로 8.0°C 이상의 과냉도를 나타내었으며, TMA 30 wt%에 에탄올을 첨가하지 않은 경우에는 과냉각상태가 지속되었다.

냉열원온도 -7°C에서 냉각하였을 때 TMA 30 wt%에 에탄올을 0.5 wt%을 첨가한 경우에는 2.7°C의 과냉도를 나타내었으며, 0.1, 0.3, 0.7 wt%을 첨가한 경우는 0.9°C 이하의 과냉도를 나타내었다. 그러나 에탄올을 첨가하지 않은 경우는 8.9°C의 과냉도를 나타내었으며, 에탄올을 첨가함으로써 각 질량농도에 따라 6.2~8.4°C의 과냉억제효과를 나타내었다.

같은 조건에서 냉열원온도를 -9°C로 하여 냉각하였을 때 TMA 30 wt%에 에탄올을 0.5 wt% 첨가한 경우에는 1.6°C의 나타내었으며, 0.1, 0.3, 0.7 wt%을 첨가한 경우는 0.6°C 이하의 과냉도를 나타내었다. 그러나 에탄올을 첨가하지 않은 경우는 6.2°C의 과냉도를 나타내었으며, 에탄올을 첨가함으로써 각 질량농도에 따라 4.6~6.1°C의 과냉억제효과를 나타내었다.

냉열원온도가 -5°C일 때, TMA 30 wt%에 에탄올을 첨가하지 않은 경우에는 과냉각상태가 해소되지 않았으며, 에탄올을 첨가하였을 때는 과냉각이 해소되어 약 8~10°C의 과냉도를 나타내었다. 그리고 -7, -9°C의 냉열원에서는 TMA 30 wt%에 에탄올을 첨가하지 않았을 때는 6~9°C의 과냉도를 나타내었고, 에탄올을 각 질량농도별로 첨가한 경우에는 0.1~2.7°C의 과냉도를 나타내었다. 냉열원온도 -7°C에서 에탄올을 각 질량농도별로 첨가하였을 경우 6.2~8.4°C의 최대 과냉억제효과를 나타내었다. 이는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 대한 에탄올의 수소결합으로 인한 계면활성작용에 의해 과냉각 유지시간의 단축과 엔탈피 증가 때문이라 사료된다. 또한 냉열원온도 -5°C의 경우 과냉도가 큰 이유는 -7, -9°C에 비해서 냉열원온도가 높기 때문에 냉열원과 실험물질 간의 에너지전달량이 작아 과냉각 유지시간이 길어져 상변화시 일시에 큰 에너지를 방출하기 때문이라고 사료된다.

3.3 비열

비열은 TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 혼합한 축열물질과 증류수를 시험관 세트에

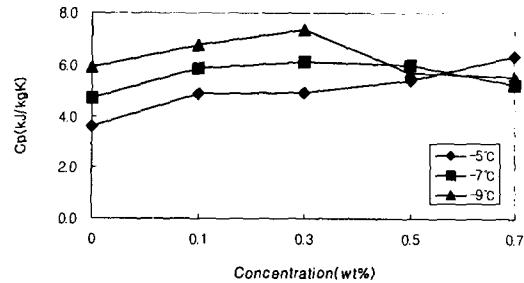


Fig. 7 Specific heat of TMA clathrate with C₂H₅OH in variant heat source.

각각 30 g을 충전한 후 냉열원온도를 -5, -7, -9°C로 변화시키며 반복 실험하여 얻은 상변화 곡선으로부터 12°C에서 7°C까지 냉각되는 소요시간을 조사한 후 식(2)에 의하여 비열을 구하였다. 이 비열을 평균하여 얻은 값을 각 냉열원의 온도별로 Fig. 7로 나타내었다.

$$c_{pm} = \frac{m_w c_{pw} t_2 + W(t_2 - t_1)}{m_m t_1} \quad (2)$$

여기서, t_1 은 T_1 에서 T_2 까지의 증류수 냉각 소요시간이며, t_2 는 T_1 에서 T_2 까지의 축열물질의 냉각 소요시간이다. 그리고 c_{pm} 과 c_{pw} 는 각각 축열물질 및 증류수의 비열을, W 는 시험관의 물당량(kJ/K)을, 그리고 m_m 및 m_w 는 축열물질과 증류수의 질량을 각각 나타낸다.

TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 첨가한 후 시험관에 30 g씩 충전하여 냉열원온도 -5°C에서 냉각한 경우, 0.7 wt%을 첨가하였을 때 6.347 kJ/kgK의 최대 비열값을 나타내었으며, 0.1 wt%을 첨가한 경우에서 4.493 kJ/kgK의 최소 비열값을 나타내었다. 그리고 0.3 wt%, 0.5 wt%을 첨가한 경우에는 4.521 kJ/kgK, 5.216 kJ/kgK의 비열값을 각각 나타내었다. 그러나 에탄올을 첨가하지 않은 TMA 30 wt%의 비열은 3.6 kJ/kgK을 나타내었으며, 에탄올을 첨가한 경우 비열이 1.3~2.7 kJ/kgK 증가하는 경향을 나타내었다.

냉열원온도 -7°C에서 냉각하였을 때 TMA 30 wt%에 에탄올을 0.3 wt% 첨가한 경우에는 6.115 kJ/kgK로서 최대 비열값을 나타내었고, 0.7 wt%을 첨가한 경우에는 5.217 kJ/kgK의 최소 비열값을 나타내었다. 그리고 0.1 wt%, 0.5 wt%에서

는 각각 5.863 kJ/kgK, 5.973 kJ/kgK의 비열값을 나타내었고, TMA 30 wt%에 에탄올을 첨가하지 않은 경우의 비열은 4.7 kJ/kgK을 나타내었다.

냉열원온도 -9°C 의 조건에서 냉각한 경우 TMA 30 wt%에 에탄올을 0.3 wt%을 첨가하였을 때 7.344 kJ/kgK의 최대 비열값을 나타내었으며, 0.7 wt%을 첨가하였을 때 5.507 kJ/kgK의 최소 비열값을 나타내었다. 그리고 0.1 wt%, 0.5 wt%을 첨가한 경우에는 각각 6.749 kJ/kgK, 5.682 kJ/kgK의 비열을 나타내었으며, TMA 30 wt%에 에탄올을 첨가하지 않은 경우의 비열은 5.9 kJ/kgK을 나타내었다.

TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 첨가하여 냉열원온도 -5°C 에서 냉각한 경우 에탄올의 질량농도가 클수록 비열값이 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 냉열원온도 $-7, -9^{\circ}\text{C}$ 의 냉열원에서 냉각하였을 때 에탄올을 0.1 wt%, 0.3 wt% 첨가한 경우는 비열값이 증가하는 경향을 나타내었으나, 0.5 wt% 이상 첨가하였을 경우에는 비열값이 감소하는 경향을 나타내었다.

이상으로부터 에탄올을 0.3 wt%까지 첨가하였을 경우에는 첨가제의 계면활성작용으로 비열이 증가하였다고 생각되며, 0.5 wt% 이상 첨가한 경우는 냉열원온도 $-7, -9^{\circ}\text{C}$ 에서는 비열이 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이는 TMA 30 wt%에 첨가제를 가용한계 이상으로 첨가하여 첨가제가 용질로서 용액에 남아 있게 되어 오히려 계면활성작용을 저하시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 에너지의 합리적 이용과 대안으로서 주목받고 있는 공조용 잠열축열재로서 TMA-물계 포접화합물의 열물성에 미치는 첨가제의 영향에 대하여 비교·분석하였다. 첨가제의 농도에 따른 상변화온도, 과냉도, 그리고 비열을 통하여 상변화과정과 과냉역제 특성의 개선효과가 어느 정도인지 검토해 보았고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 상변화온도는 TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 첨가하였을 때는 $2.2\sim 5.1^{\circ}\text{C}$ 로서 에탄올을 첨가하지 않은 경우보다 낮은 상변화온도를 나타내었다.

(2) 과냉도는 TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질

량농도별로 첨가하여 냉열원온도 -7°C 에서 냉각한 경우 $0.5\sim 2.7^{\circ}\text{C}$ 의 과냉도를 나타내었으며, 에탄올을 첨가하지 않은 경우의 과냉도 8.9°C 로서 $6.2\sim 8.4^{\circ}\text{C}$ 의 과냉역제효과를 나타내었다.

(3) 냉열원온도 -5°C 에서는 TMA 30 wt%에 에탄올을 각 질량농도별로 첨가하였을 때 비열값이 상승하는 경향을 나타내었으나, 냉열원온도 -7°C 이하에서는 에탄올을 0.5 wt% 이상 첨가하였을 때 비열값이 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 에탄올을 첨가함으로써 과냉도가 개선되어 냉동기 가동시간의 단축과 성적계수의 증가를 기대할 수 있다. 또한 과냉도가 개선된 저온잠열축열물질을 적용한 축열시스템을 중·소형 건물을 중심으로 보다 광범위하게 보급할 수 있을 것이며, 축열시스템의 국산화를 통한 가격인하를 기대할 수 있다. 그리고 축열물질에 대한 본 연구결과를 건물공조용 축열시스템의 저온축열물질로서의 적용에 대한 중요한 자료가 될 것으로 기대된다.

후 기

본 논문은 1999년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 이에 관계자 여러분들에게 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Yun, J.H., Yun, C.H. and Yoo, J.I., 1993, Development of clathrate cool storage system, Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy.
2. Felsing, W.A. and Jessn, F.W., 1933, The heat capacities of gaseous mono- and dimethyl- amines, J. of American Chemical Society 55 : 4418-4422.
3. Patterson, A. and Felsing, W.A., 1946, The heats of solution of gaseous di- and trimethylamine, Journal of the American Chemical Society 60 : 2693-2695.
4. Day, H.O. and Felsing, W.A., 1950, Some vapor pressures and the critical constants of trimethylamine, Journal of the American Chemical Society 72 : 1698-1699.

5. Yun, J. H., Yun, C. H. and Yoo, J. I., 1993, Development of clathrate cool storage system, Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy.
6. Chung, I. S. et al., 1994, An experimental study on the performance of cool storage system using R141b clathrate, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 6, pp. 354-364.
7. Lim, J. K., 2001, A Study on Phase Change of Clathrate for Cold Storage Medium, A master's thesis, Chosun University, Gwangju, Korea.
8. Kim, C. O., 2002, The effect of additives on thermal properties of TMA-clathrate, A master's thesis, Chosun University, Gwangju, Korea.