건축적용을 위한 다공성 물질을 이용한 상안정 PCM 제조

Preparation of Shape Stabilized PCM Using Porous Materials for Application to Buildings

정수광(Su-Gwang Jeong), 유슬기(Seulgi Yu), 장슬애(Seulae Jang), 박진성(Jin-Sung Park),
김태현(Taehyun Kim), 이정훈(Jeong-Hun Lee), 김수민(Sumin Kim)[†]

승실대학교 건축학부 건축환경재료연구실

Building Environment and Materials Lab, School of Architecture, Soongsil University, Seoul 156-743, Republic of Korea

(Received November 16, 2012; revision received May 6, 2013)

Abstract The increase of greenhouse gas emission and decrease of fossil fuel are being caused by the indiscreet consumption of energy by people. Recently, green policy has been globally implemented to reduce energy consumption. This paper studied the research to reduce the energy consumption in buildings, by using the heat storage properties of PCM. PCM has to prevent leakage from the liquid state. Therefore, we prepared form stable PCM, by using the vacuum impregnation method. Three kinds of organic PCMs were impregnated into the structure of porous material. The characteristics of the composites were determined by using SEM, DSC, FTIR and TGA. SEM morphology showed the micro structure of silica fume/PCM. Also, thermal properties were examined by DSC and TGA analyses; and the chemical bonding of the composite was determined by FTIR analysis.

Key words Phase Change Material(상변화 물질), Porous Material(다공성 물질), Vacuum Impregnation(진공 함침), Energy Saving(에너지 저감)

[†] Corresponding author, E-mail: skim@ssu.ac.kr

1. 서 론

삶의 질 향상에 따른 에너지 소비의 증가는 온실가스 배출량 증가와 화석연료의 감소를 가져왔다. 화석연료에 대한 의존도가 높은 국내의 경우 환경에 대한 고려와 더불어 에너지 효율을 향상시키는 것이 중요하다는 인식이 날로 높아지고 있다.^(1, 2) 세계적으로 건축분야의 에너지 소비량은 갈수록 증가하고 있으며 선진국으로 갈수록 총 에너지 소비량 대비 건축분야의 에너지 소비 비율은 높다. 따라서 건축분야에서 에너지 효율을 향상시키고 에너지 소비를 줄여 지구환경에 대한 부하를 줄여야 한다. 건축분야에서 에너지 소비를 줄이기 위한 방법으로 축열 특성을 이용하는 방법이 있다.⁽³⁾ 축열을 이용한 물질로 PCM(Phase Change Material)이 있다. PCM은 잠열의 형태로 열을 흡수하고 방출하기 때문에 열적 효율이 매우 뛰어난 물질이다. 하지만 건축적용에 있어 액체상태에서의 누출이 우려되기 때문에 상안정에 대한 고려가 필요하다.⁽⁴⁾ PCM의 상안정에 관한 연구는 크게 3가지의 형태로 진행되

고 있다. 3가지 방법으로는 폴리머와 PCM의 혼합을 통한 방법,⁽⁵⁾ 캡슐의 형태로서 PCM의 상안정을 시키는 방법,^(6, 7) 그리고 다공성 물질로의 함침을 통한 방법이 있다.⁽⁸⁻¹⁰⁾ 함침이란 다공성 물질의 기공 및 공극에 액상상태의 PCM을 주입시키는 것을 말하며, 함침된 PCM은 그 자체로서 모세관 현상과 표면장력 등의 힘으로 인하여 액체상태에서의 누출이 방지된다. 본 연구에서는 3가지의 다공성 물질에 대한 진공 함침법을 적용하여 PCM의 상안정을 유도하였다. 다공성 물질로 규조토와 실리카 폼을 사용하였고 PCM으로는 유기 PCM 중 상변화 온도가 다른 hexadecane, octadecane 그리고 paraffin을 사용하였다. 다공성 물질로는 기존에 건축 재료로서 사용되고 있는 규조토 및 실리카 폼을 적용하였다. PCM의 함침은 기존 건축재료에 대한 축열 성능을 부여와 함께 건축재료의 열적 성능 향상을 가져올 수 있다. 따라서 본 논문은 다공성 물질과 PCM의 진공함침을 통하여 상안정 PCM을 제조하고 이에 대한 열적 분석을 실시하고 건축적용 가능성을 모색하고자 한다.

2. 재료 및 실험

2.1 재료

본 연구에서는 3가지의 유기 PCM을 사용하였다. 사용된 PCM은 hexadecane, octadecane, paraffin을 사용하였고, 세 가지 PCM은 용융점이 다양하기 때문에 바닥재, 천장재, 벽면 등의 온도변화에 따라 다양하게 적용할 수 있다. 사용된 각각의 PCM의 용융점은 18°C, 28°C 그리고 56°C이다. 또한, 각각의 PCM의 잠열량은 254.7 J/g, 247.6 J/g 그리고 144.6 J/g이다. PCM은 Celsius Korea에서 수급하였다. 다공성 물질로는 규조토와 실리카 폼을 사용하였다. 규조토는 SGC사에서 수급하였고, 실리카 폼은 태왕교역에서 수급하였다.

2.2 제조 및 방법

PCM과 다공성 물질의 함침을 통한 상안정 PCM의 제조는 진공 함침법에 의해 이루어진다. 진공 함침법에 관한 모식도는 다음의 Fig. 1에서 보여준다. 제조과정은 다음과 같다. 우선 50 g의 건조된 다공성 물질을 플라스크 안에 넣고 관을 통해 진공 펌프와 연결한다. 여기에 PCM의 유입을 조절하기 위한 플라스크와 PCM 컨테이너에 밸브를 둔다. 컨테이너에는 80 g의 PCM을 담아두고 밸브를 잠근다. 진공 펌프를 작동하여 플라스크를 진공상태로 만들고 90 min 동안 유지시켜준다. 이후 밸브를 열어 PCM이 다공성 물질에 함침이 되도록 하고 30 min동안 유지시켜 준다. 이후에 진공을 풀고 필터링 과정을 통하여 함침이 되지 못한 PCM을 걸러낸다. 실험 진행상 최대 PCM을 함침시키기 위해서 50 g의 다공성 물질에 80 g의 PCM을 함침시키기 때문에 함침이 되지 못한 PCM이 생기게 된다. 따라서 필터링을 해줌으로 인해 함침되지 못한 PCM을 걸러내어 준다. 필터링

Fig. 1 Schematic of vacuum impregnation method.

이후 진공건조기로 hexadecane이 함침된 샘플의 경우 24 h, octadecane의 경우 48 h, paraffin의 경우 72 h동안 80°C의 온도에서 건조시켜준다. 용융점이 다르기 때문에 용융점에 따라 각기 시간을 달리하여 건조시킨다.

2.3 분석방법

분석방법으로 SEM(Scanning electron microscopy), FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), DSC(Differential scanning calorimetry)와 TGA(Thermal gravimetric analysis) 분석을 실시하였다. SEM 분석을 통하여 샘플의 미세구조를 파악할 수 있으며, 이를 통해 PCM이 다공성 물질에 얼마나 함침이 잘 되었는지를 확인할 수 있다. FTIR을 통해서 샘플의 화학적인 결합 유무를 확인할 수 있다. DSC 분석은 샘플의 축열 성능 및 용융점과 응고점을 확인하기 위해 사용되었다. TGA 분석을 통해 샘플의 열적 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 SEM 분석

Fig. 2는 규조토와 각각의 PCM과 규조토의 혼합샘플의 SEM 이미지를 보여준다. 보여준다. Fig. 2(a)는 규조토의 SEM 이미지를 보여주며 규조토가 구조상 공극이 많음을 확인할 수 있다. Fig. 2를 통해서 PCM의 함침을 통하여 규조토의 공극이 메워진 것을 확인할 수 있다. 이것은 PCM 분자가 규조토의 공극 내부로 함침이 된 것을 의미한다. 각각의 PCM/규조토 혼합샘플의

Fig. 2 SEM analysis of PCM/diatomite composites.

Fig. 3 SEM analysis of PCM/silica fume composites.

SEM 이미지가 조금 다른 것을 알 수 있는데, 이것은 hexadecane, octadecane 그리고 paraffin의 물성이 조금씩 다르기 때문인 것을 알 수 있다. 진공 함침법에 의한 제조과정으로 인하여 PCM 분자는 규조토 내부에서 모세관 현상 및 표면장력의 힘으로 액체상태에서의 누출이 없게 된다. Hexadecane의 경우 SEM 분석을 실시할 때 이미 용융점 이상의 온도에서 측정함에도 불구하고 상누출로 인한 문제를 발생시키지 않았다. Fig. 3에서는 실리카 흙과 PCM/실리카 흙의 혼합샘플의 SEM 이미지를 보여준다. 규조토의 경우와 마찬가지로 실리카 흙도 PCM과의 함침으로 인하여 공극이 많이 메워진 것을 확인할 수 있었다. 규조토와는 다른 형상을 보여주고 있지만 분자간의 인력 및 모세관 현상과 같은 힘이 작용하기 때문에 상안정성이 확보되었음을 확인할 수 있다. SEM 분석을 통하여 규조토 및 실리카 흙과 같은 다공성 물질의 공극속에 잘 함침되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 다공성 물질의 공극 내부에 스며든 PCM이 성능발현을 잘 할 수 있을 것으로 보인다.

3.2 FTIR 분석

FTIR 분석은 재료의 화학적 결합의 유무를 확인하기 위하여 실시된다. 각각의 분자결합에 따른 고유의 피크가 그래프 상에 나타난다. 물질간의 혼합 이후에 고유 피크가 변하거나 새롭게 나타나는 피크를 통하여 물질간에 어떠한 반응이 일어났음을 확인할 수 있다. Fig. 4는 규조토와 실리카 흙 그리고 hexadecane에 대한 고유 피크와 hexadecane이 함침된 샘플의 피

Fig. 4 FTIR analysis of PCM/porous materials composites.

크를 보여준다. 규조토와 실리카 흙은 실리카 계열의 물질이 대부분을 이루고 있기 때문에 Si-O-Si 결합 및 Si-O 결합의 피크를 보여주고 있다. Si-O-Si 결합 피크는 대칭 구조와 비대칭구조에 따라 피크가 달라지는데 비대칭구조일 때 $1200\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 을 보여주고 대칭구조일 때는 802 cm^{-1} 를 나타낸다. 또한, Si-O 결합 피크는 944 cm^{-1} 을 보여준다. Hexadecane의 경우 유기 PCM의 일종으로서 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 의 분자식으로 나타내며 이들간 분자구조는 C-H 및 C-H₂의 결합으로 나타낼 수 있다. C-H 결합은 대칭구조의 경우 $2870, 2876\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 나타나고 비대칭 구조인 경우 $2954, 2955, 2961\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. C-H₂ 결합의 경우도 대칭구조인 경우 2860 cm^{-1} 에서 피크가 생기며 비대칭구조인 경우 2920 cm^{-1} 에서 피크가 나타난다. 그래프 상단에서 규조토와 hexadecane 혼합샘플 및 실리카 흙과 hexadecane의 혼합샘플의 피크를 확인할 수 있다. 피크를 살펴보면 규조토 및 실리카 흙의 FTIR 피크가 혼합샘플에서도 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 규조토 및 실리카 흙의 화학적인 성질이 변하지 않고 그대로 유지되고 있음을 말한다. 또한 hexadecane의 경우 역시 피크가 변하지 않은 것을 볼 수 있다. 이 역시 hexadecane도 물성이 변하지 않다는 것을 알 수 있으며 규조토 및 실리카 흙의 내부 공극 안에서도 축열 성능을 발현시킬 수 있다는 것을 말한다. Octadecane 및 paraffin 역시 C-H 결합을 이루고 있어 물질 자체의 결합 피크는 크게 변함이 없었다. 또한 규조토 및 실리카 흙으로 함 침후에도 피크상에 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 즉, FTIR 분석을 통하여 혼합된 PCM과 다공성 물질의 물성이 변하지 않았다는 것은 향후 건축 재료로서 적용할 때 그 고유의 성능을 발현할 수 있음을 뜻한다.

Table 1 FTIR spectra of PCMs and PCM/porous materials

Vibration	Wave number Range(cm ⁻¹)
Si-O-Si Asymmetric stretch	1200-1000
silanol Si-O stretch	944
Si-O-Si symmetric stretch	802
C-H ₃ Asymmetric stretch	2954, 2955, 2961
C-H ₃ Symmetric stretch	2870, 2876
C-H ₂ Asymmetric stretch	2920
C-H ₂ Symmetric stretch	2860

3.3 DSC 분석

DSC 분석을 통하여 물질이 가지고 있는 축열 특성을 확인할 수 있다. 또한 피크의 위치에 따라서 용융점 및 응고점을 알 수 있다. Hexadecane, octadecane과 Paraffin의 용융점 및 잠열량이 다르기 때문에 혼합샘플이 보이는 피크도 다를 수 있다. Fig. 5는 구조토와 PCM 혼합샘플에 대한 DSC 그래프를 보여준다. 그래프를 살펴보면 각각의 피크가 혼합된 PCM의 용융점에 따라 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 순수한 hexadecane, octadecane과 paraffin의 잠열량은 254.7 J/g, 247.6 J/g 그리고 144.6 J/g이다. 그래프에서 보여지는 각각의 잠열량은 heating시에 120 J/g, 116.8 J/g 그리고 61.96 J/g이다. DSC 분석결과 PCM과 구조토 혼합샘플의 잠열량은 순수한 PCM에 비해 50% 정도인 것을 확인하였다. Cooling 시에도 마찬가지로 50% 정도의 잠열성능을 발현하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 PCM이 질량대비 50%가 함침된 것이라고 할 수 있다. Fig. 6은 실리카 폼에 함침된 PCM 샘플의 DSC 그래프를 보여준다. 실리카 폼은 구조토에 비해 PCM의 함침률이 조금 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 그래프에 나와 있는 실리카 폼과 PCM의 혼합샘플의 잠열량은 heating시에 86.16 J/g, 90.72 J/g과 56.19 J/g을 보이고 있다. 하지만 이 경우에도 거의 50%의 함침률을 보이는 것을 확인할 수 있다. DSC 분석을 통하여 PCM의 구조토 및 실리카 폼에 대한 함침률이 50% 정도인

Fig. 5 DSC analysis of PCM/diatomite composites.

Fig. 6 DSC analysis of PCM/diatomite composites.

것을 확인할 수 있었다. 또한 PCM의 축열성능이 구조토 및 실리카 폼과 함침 후에도 여전히 발휘되는 것을 확인하였다. 비록 순수한 PCM에 비해 잠열량이 떨어지는 것을 확인하였지만, 50%의 잠열량이 여전히 구조토와 실리카 폼의 내부에서 확보할 수 있는 것을 알 수 있다.

Table 2 Latent heat capacity and phase change temperature of PCM samples

PCM Samples	Melting point(°C)	Freezing point(°C)	Latent heat(J/g)	
			solid-liquid	liquid-solid
Pure hexadecane	20.84	16.78	254.7	250.6
Hexadecane/diatomite	23.68	13.17	120.1	118.0
Hexadecane/silica fume	22.32	12.85	86.16	86.32
Pure octadecane	30.40	26.23	247.6	245.8
Octadecane/diatomite	31.29	23.65	116.8	112.9
Octadecane/silica fume	33.61	22.48	90.72	91.76
Pure paraffin	57.09	53.76	144.6	144.4
paraffin/diatomite	54.24	50.23	61.96	59.74
paraffin/silica fume	58.39	49.04	56.19	57.40

3.4 TGA 분석

TGA 분석을 통하여 샘플의 열적 안정성에 대한 측정을 실시하였다. Fig. 7은 규조토와 실리카 흙 및 hexadecane과 혼합샘플의 TGA 그래프를 보여준다. 순수한 hexadecane의 경우 220~230°C에서 산화되어 사라지는 것을 확인할 수 있다. 반면에 규조토와 실리카 흙은 실리카 기반으로 이루어진 물질이기 때문에 열적인 안정성이 매우 뛰어나다. Hexadecane이 150°C에서 감소 피크를 보이기 때문에 hexadecane이 함침된 규조토와 실리카 흙 혼합샘플 모두 150°C에서 감소를 보이는 것으로 확인하였다. 순수한 PCM에 비해서 샘플의 경우 50% 정도는 규조토 및 실리카 흙으로 인하여 고온에서도 안정함을 나타내는 것을 확인하였다. TGA 그래프에서 혼합샘플의 경우 50% 정도 감소를 보이는 것은 총 질량대비 50% 정도 PCM이 함침되었기 때문인 것으로 분석하였다. Octadecane 및 paraffin의 분석결과에서도 비슷한 거동을 보임을 확인하였다. TGA 분석결과 다공성 물질에 대한 PCM의 함침율이 50% 정도인 것을 확인하였고, 규조토 및 실리카 흙으로 인한 혼합샘플 자체는 순수한 PCM의 경우보다 열적인 안정성이 확보되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PCM은 잠열의 형태로써 열을 축적 및 방출함으로써 열을 저장하기 때문에 열적 효율이 매우 높은 물질이다. 하지만 PCM을 건축 재료로서 적용하기 위해서는 액체 상태에서의 상안정성이 요구된다. 상누출을 막기 위하여 본 연구에서는 다공성 물질에 PCM을 함침시키는 방법을 적용하였다. 연구에 사용된 PCM 함침법은 진공 함침법을 사용하였고 사용된 다공성 물질은 규조토와 실리카 흙을 사용하였다. PCM은 유기 PCM의 종류인 hexadecane, octadecane 그리고 paraffin을 사용하였다.

Fig. 7 TGA analysis of Hexadecane/porous materials.

세 가지 종류의 PCM은 용융점이 다르기 때문에 온도 변화가 있는 부분에 대하여 적용할 수 있다. 제조된 샘플에 대해서는 SEM, FTIR, DSC 그리고 TGA 분석을 실시하였다. 분석결과 PCM이 규조토 및 실리카 흙의 공극속으로 잘 함침되는 것을 확인할 수 있었고, 또한 50% 정도의 함침율을 보이며, 잠열량 및 열적 안정성 확보를 통해 함침율과 비슷하게 50% 정도 발현하는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 샘플은 화학적 결합이 아닌 물리적 결합으로 이루어졌음을 확인할 수 있었고 이는 PCM의 상안정성 확보에 따라 PCM 및 다공성 물질이 고유의 성질을 잃지 않았음을 확인할 수 있었다. 향후 연구에 있어 PCM이 가진 열적 효율은 건축분야 및 타 분야에서도 활용될 것으로 보인다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국창의과학재단(학부연구생프로그램사업)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

1. Castellón, C., Medrano, M., Roca, J., Cabeza L. F., Navarro, M. E., Fernández, A. I., Lázaro, A., and Zalba, B., 2010, Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels, *Renewable Energy*, Vol. 35, No. 10, pp. 2370-2374.
2. Tyagi, V. V., Kaushik, S. C., Tyagi, S. K., and Akiyama, T., 2011, Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings : A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, No. 2, pp. 1373-1391.
3. Jeon, J., Jeong, S., Lee, J., Seo, J., and Kim, S., 2012, High thermal performance composite PCM's loading xGnP for application to building using radiant floor heating system, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 101, pp. 51-56.
4. Jeong, S., Jeon, J., Seo, J., and Kim, S., 2011, Consideration for application of Phase change material (PCM) for building energy saving, *Journal of Korean Institute of Architectural Sustainable Environment and Building Systems*, Vol. 5, No. 1, pp. 7-15.
5. Zhang, Y. P., Lin, K. P., Yang, R., Di, H. F., and Jiang, Y., 2006, Preparation, thermal performance and application of shape-stabilized PCM in energy efficient buildings, *Energy and Buildings*, Vol. 38, No. 10, pp. 1262-1269.
6. Schossig, P., Henning, H. M., Gschwander, S., and

- Hausmann, T., 2005, Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 89, No. 2-3, pp. 297-306.
7. Jeong, S., Jeon, J., Seo, J., Lee, J., and Kim S., 2012, Performance evaluation of the microencapsulated PCM for wood-based flooring application, *Energy Conversion and Management*, Vol. 64, pp. 516-521.
8. Karamana, S., Karaiepli, Sari, A., and Biçer A., 2011, Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, No. 7, pp. 1647-1653.
9. Kim, S., Jeong, S., Lee, J., and Kim, S., 2013, Preparation and Thermal Properties of Octadecane/xGnP Shape-Stabilized Phase Change Materials to Improve the Heat Storage Performance of Buildings, *Korean Journal of Air-conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 25, No. 3, pp. 126-130.
10. Kim, S., Jeong, S., Lim, J., and Kim, S., 2013, Preparation and Thermal Characteristics of Hexadecane/xGnP Shape-stabilized Phase Change Material for Thermal Storage Building Materials, Vol. 33, No. 1, pp. 73-78.