



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

工學碩士 學位論文

초임계 이산화탄소를 이용한
Polyester 섬유에의
상전이 물질 함침



釜慶大學校 大學院

化學工學科

金 兌 原

工學碩士 學位論文

초임계 이산화탄소를 이용한
Polyester 섬유에의
상전이 물질 함침

指導教授 周 昌 植

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2007 년 2 월

釜 慶 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

金 兌 原

金兌原의 工學碩士學位論文을 認准함

2006 年 12 月



主 審 工學博士 千 再 基 (印)
委 員 工學博士 李 碩 熙 (印)
委 員 工學博士 周 昌 植 (印)

Impregnation of Phase Change Materials into Polyester Fiber Using Supercritical Carbon Dioxide

Tae Won Kim

*Department of Chemical Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Latent heat storage is one of the most efficient ways storing thermal energy. Unlike the sensible heat storage method, the latent provides much higher storage density, with a smaller temperature different between storing and releasing heat.

There are large numbers of phase change materials(PCMs) that melt and solidify at a wide range of temperature, making them attractive in a number of applications. Paraffin waxes are cheap and have moderate thermal energy storage density but low thermal conductive and, hence, require large surface area. Hydrated salts have larger energy storage density and higher thermal conductivity but supercooling and phase segregation, and hence, their application requires the use of some nucleating and thickening agents.

Supercritical fluid(SCF), a fluid above its critical temperature and pressure, is a highly nonideal fluid which has unique features in physical properties like a blending of gas and liquid. SCFs have been established as good solvents for many nonvolatile and thermally labile compounds and are useful in many chemical processes because the solvent power can be manipulated over a wide range by adjusting temperature and pressure.

A new technique preparing polyester fiber impregnated with organic PCMs was proposed and experimentally examined. The impregnation apparatus consisted of a high pressure pump, two consecutive high pressure cylinders and auxiliary facilities. Polyester fiber was bound on cylindrical stainless steel net inside equilibrium cylinder and was impregnated with supercritical solution of PCM. PCMs, paraffin waxes and organic acids, were successfully impregnated into the polyester fiber even at temperature below its glass transition temperature(T_g), and the impregnated fibers showed high energy storage and release capacity around the melting point of respective PCMs.

목 차

목 차	i
표 목차(List of tables)	iii
그림 목차(List of figures)	iv
1. 서 론	1
2. 이 론	4
2.1. 상전이 물질(PCMs)	4
2.1.1. PCMs의 특성과 분류	4
2.1.2. 상격리와 과냉각 현상의 문제	12
2.1.3. PCM 열적 특성의 장시간 안정성	14
2.1.4. 열 전달 향상 기술	17
2.2. 초임계 공정	18
3. 실 험	26
4. 결과 및 고찰	29
4.1. 함침 평형 시간의 결정	32

4.2. PCMs 종류에 따른 영향	34
4.3. 열에너지 저장과 방출 능력	36
4.4. 함침 온도에 따른 영향	40
4.5. 함침 압력의 영향	43
5. 결 론	45
REFERENCE	46



List of Tables

Table 1. Comparison between the different methods of heat storage	10
Table 2. Subcooling range of thickened PCMs with different nucleating agents	15
Table 3. Measured thermophysical data of some PCMs	16
Table 4. Comparison of the physical properties of gas, liquid and supercritical fluid phase	20
Table 5. Critical properties of some supercritical solvents	21
Table 6. Formation of composite micro-particles for dissolution enhancement	24
Table 7. Solubility data of the eicosane at 1,700 psi	30

List of Figures

Fig. 1.	Latent heat of melting of PCMs.	7
Fig. 2.	Pressure-temperature projection of the phase diagram for a pure component.	19
Fig. 3.	Schematic diagram of supercritical impregnation equipment for polyester fibers.	28
Fig. 4.	Effect of impregnation time on the eicosane at 45°C and 1,700 psi	33
Fig. 5.	Amount of supercritical impregnation of PCMs into polyester fibers at 55°C and 2,500 psi.	35
Fig. 6.	DSC analysis of impregnation polyester fibers with eicosane at 35°C and 1,700 psi for 20min.	37
Fig. 7.	DSC analysis of impregnation polyester fibers with eicosane at 35°C and 1,700 psi for 30min.	38
Fig. 8.	DSC analysis of impregnation polyester fibers with eicosane at 35°C and 1,700 psi for 90min.	39
Fig. 9.	Effect of impregnation temperature on the equilibrium eicosane uptake at 1,700 psi.	41

Fig. 10. Solubility of eicosane in ScCO_2 at 1,700 psi.	42
Fig. 11. The amount of eicosane uptake at different impregnation pressure at 45°C.	44



1. 서 론

사회 경제적인 생산활동의 증가로 에너지 수요의 폭발적인 증가 문제뿐만 아니라 생산되는 에너지 소비의 시간과 장소적 불일치를 해결하기 위하여 에너지 저장에 관한 연구가 시급한 문제로 대두되고 있다. 이를 해결하기 위한 여러 방법 중에 물질의 상(phase)이 변할 때 등온에서 흡수 또는 방출하는 열, 즉 잠열을 이용한 축열 방법이 제기되고 있다.

에너지 저장 시스템에 있어서 잠열 저장은 작은 온도 차이에서 열을 저장하는 방식으로 높은 에너지 저장 밀도를 가지기 때문에 열에너지를 저장하는 가장 효율적인 방법들 중의 하나이다. 상전이를 이용하여 열을 저장하는데 사용되는 물질은 큰 잠열과 높은 열전도도 그리고 적절한 녹는점을 가져야 한다. 그리고 과냉각(subcooling)이 적고, 화학적으로 안정해야 하고, 독성과 부식성이 없으며, 가격이 저렴할 뿐 아니라 실제 작동온도에서 녹을 수 있는 물질이어야 한다[1~3]. Paraffin waxes를 비롯한 유기 상전이 물질은 과냉각이 적고, 화학적으로 안정할 뿐 아니라 상격리(phase segregation)가 없어 많이 사용되고 있다.

잠열을 저장할 수 있는 편리한 방법 중의 하나는 유기 상전이 물질을 마이크로 캡슐화하는 방법이다[1]. 이 방법의 주된 장점은 열전달 면적이 매우 크고, 상전이 물질이 외부 물질과 반응하는 것을 막을 수 있을 뿐만 아니라 상변화가 일어날 때 저장물질의 부피 변화를 조절할 수 있다는 것이다. 하지만 이 상전이 물질을 캡슐화하는 방법이 많은 유리한 점을 가지고 있지만, 마이크로 캡슐을 제조하는 공정은 아직 복잡하고 완전히 확립되어

있지 않다.

초임계 유체는 기체와 같은 확산 계수와 액체와 같은 밀도를 가지기 때문에 물질 전달을 촉진시킬 뿐 아니라, 높은 용매력으로 인하여 비휘발성 물질이나 열에 약한 화합물의 훌륭한 용매로 자리 잡고 있다. 초임계 유체 중에서도 이산화탄소는 상대적으로 임계 온도와 임계 압력이 낮고, 용매 오염의 가능성이 없으며, 값이 싸고, 독성이 없기 때문에 기존의 유기용매를 대체할 수 있는 유용한 물질로 알려져 있다. 특히 이산화탄소는 임계 온도가 낮기 때문에 열에 민감한 향료, 의약품, 불안정한 지질 등을 취급하는데 적당하다.

초임계 이산화탄소(ScCO_2)를 비롯한 초임계 유체는 PCMs(phase change materials)을 포함하는 휘발성이 없는 많은 유기 물질에 대하여 높은 용해도를 가진다. 그리고 물질 전달성이 매우 우수하여 추출과 함침에 많이 응용되고 있다. 더욱이 초임계 이산화탄소는 많은 고분자의 유리전이 온도(T_g)를 크게 낮추어 고분자 조직 내부로의 물질전달 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러므로 초임계 이산화탄소는 열가소성 수지에의 향료 함침[4], polyester[5], poly methyl methacrylate(PMMA)[6], 및 poly ethyleneterephthalate(PET)[7]의 염색 등 다양한 고분자 개질에 사용되고 있다.

M. Rita de Giorgi 등[8]은 초임계 이산화탄소를 이용한 polyester 섬유의 염색에 대한 실험을 행하였다. 이 실험은 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 와 $2,500\sim 4,000$ psi 에서 행해졌으며 염색된 섬유의 물성에 있어서 정착성 등이 수성 매개체를 이용하였을 때보다 뛰어남을 보였다. O. Muth 등[9]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 polymer의 변형에 대한 실험을 행하였다. 그 결과 초임계

이산화탄소를 이용함으로써 polymer 표면을 매끄럽게 바꾸는 것이 가능하였고, 게다가 초임계 이산화탄소는 새로운 polymer 혼합체를 발생시키는 잠재력을 가지고 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 물성이 우수하여 가장 많이 생산되고 있는 polytester 섬유 내부로 상온에서 작용하는 축열물질인 PCMs를 초임계 이산화탄소를 사용하여 함침시키는 실험적 조사를 행하였다. PCMs의 함침에 미치는 조작 변수들의 영향을 체계적으로 조사하였으며, PCMs이 함침된 polyester 섬유의 열저장 및 방출 용량을 열분석기(DSC)로 측정하였다.



2. 이 론

2.1 상전이 물질(PCM's)

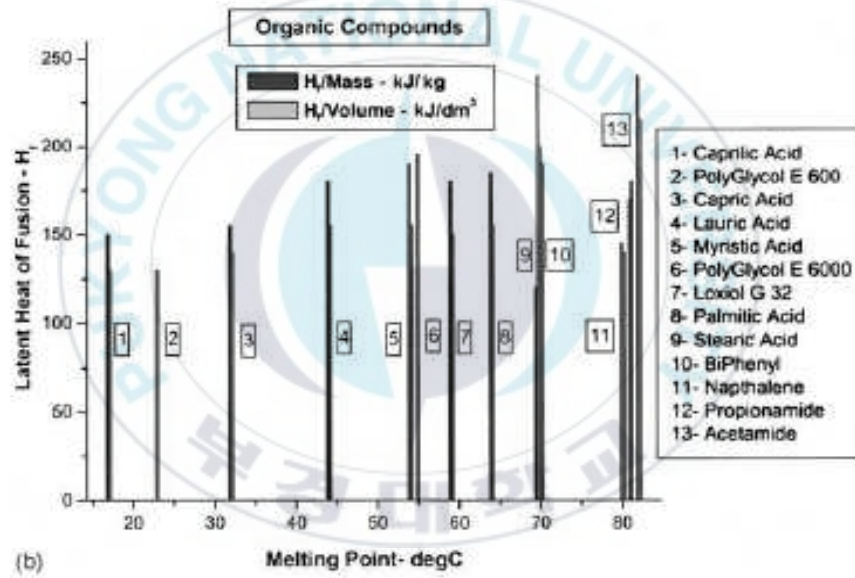
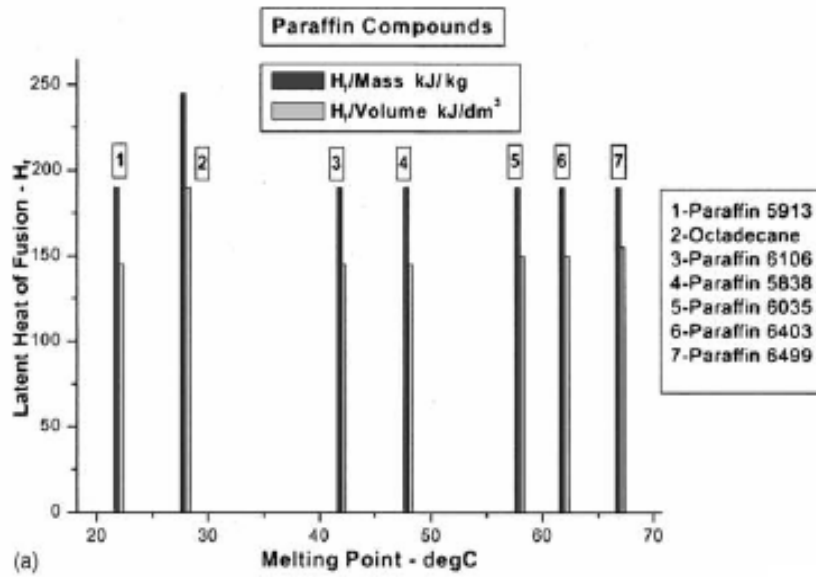
2.1.1 PCM's의 특성과 분류

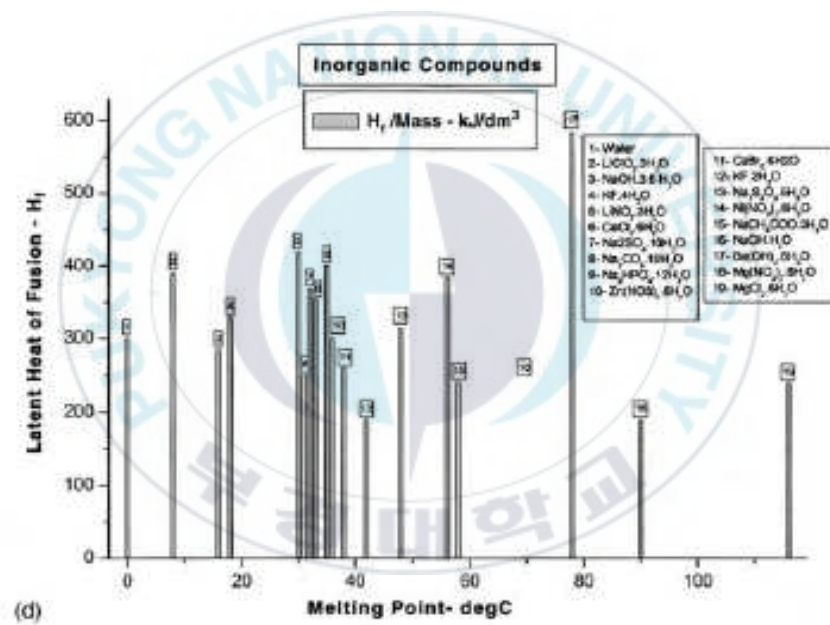
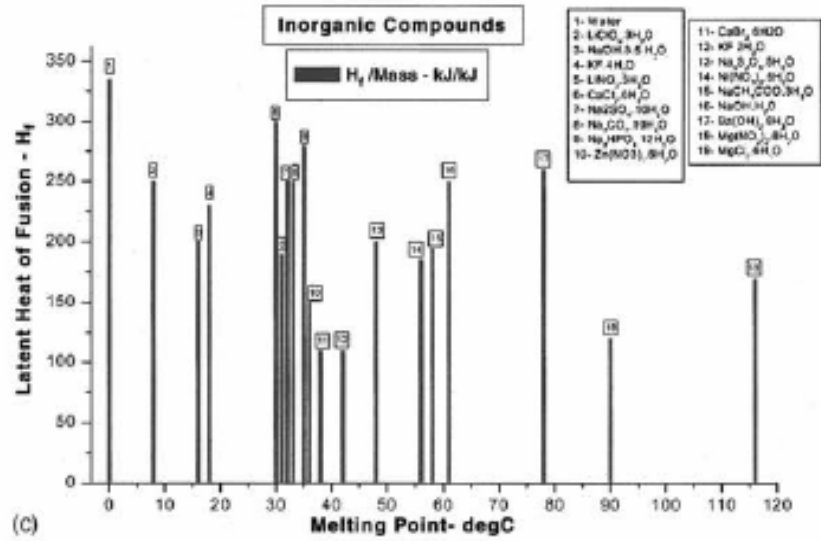
상전이를 이용한 열에너지 저장에 사용되는 물질은 큰 잠열과 높은 열전도도를 가지고 있어야 한다. PCM's는 실제 조작 범위에서 보다 낮은 녹는점을 가지고, 최소의 과냉각과 화학적으로 안정하게 녹으며, 저비용, 무독성, 비부식성을 가진다. 지난 40년간 연구 되어진 물질은 수산화염, paraffin waxes, 지방산, 유기물과 무기물의 공융 혼합물이 있다.

적용되는 분야에 따라, 먼저 PCM's는 녹는점에 기초를 두고 선택되어야 한다. 15℃ 이하에서 녹는 물질은 냉·난방 장치에서 냉기 저장에 사용되고, 90℃ 이상에서 녹는 물질은 흡수 냉각에 사용된다. 15~90℃ 사이에서 녹는 다른 물질들은 태양열에너지 저장에서 적용될 수 있는데 이러한 녹는점을 가지는 물질들이 가장 많이 연구되고 있다.

Fig. 1은 잠열 저장에 사용될 수 있는 대부분의 가능한 물질의 포괄적인 목록을 나타낸다[10]. Lorsch[11], Lane[12], Humphries 및 Griggs[13]는 잠열 저장에서 넓은 범위에서 사용 가능한 물질에 대하여 연구하였다.

시판용 paraffin waxes는 알맞은 열저장 밀도($\sim 200\text{kJ/kg}$ or 150MJ/m^3)와 넓은 범위의 녹는점을 가지고 있으며(Fig. 1.(a)) 가격이 싸다. 또한 무시할 수 있을 정도의 과냉각과 화학적으로 불활성이며 상격리가 없어





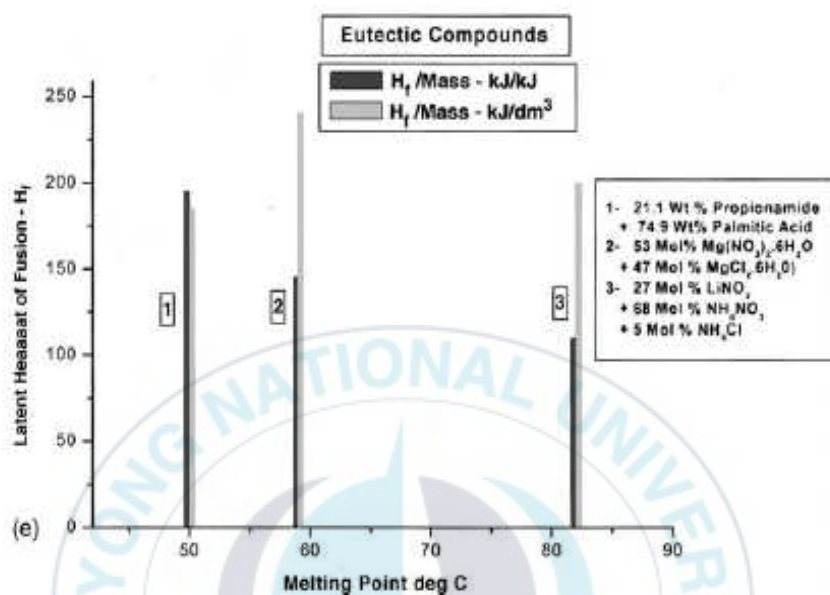


Fig. 1. (a) Latent heat of melting of paraffin compounds. (b) Latent heat of melting of non-paraffin organic compounds. (c) Latent heat of melting/mass of inorganic compounds. (d) Latent heat of melting/volume of inorganic compounds. (e) Latent heat of melting of eutectic compounds.

안정하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 $\sim 0.2\text{W/m}^\circ\text{C}$ 의 낮은 열전도도를 가지므로 사용되는 분야에 있어서 제한을 받는다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 금속을 함유한 필터, 금속 매트릭스 구조물, finned tubes 그리고 알루미늄 조각들을 paraffin waxes의 열전도도를 향상시키기 위해 사용되어 왔다[14]. 순수한 paraffin waxes는 매우 비싸기 때문에 특수한 등급의 paraffin이 사용되고 특히 55°C 주변에서 녹는 시판용 paraffin waxes가 가장 많이 연구되고 있다. Farid[15]는 44 , 53 및 64°C 의 녹는점을 가지고 각각 167 , 200 및 210 kJ/kg 의 잠열을 가지는 3가지 시판용 paraffin waxes를 사용하였다. P-116은 가장 많이 사용되는 paraffin waxes 중에 하나로서 47°C 에서 녹으며 210kJ/kg 의 잠열을 가진다.

Feldman 과 Shapiro[16]는 지방산(capric, lauric, palmitic 및 stearic acid)과 이것들의 이원 혼합물의 열적 성질을 분석하였다. 그 결과 잠열 에너지 저장을 위해 우수한 물질이라는 결과를 얻었다. 지방산의 녹는 범위는 $30\sim 65^\circ\text{C}$ 로 나타났으며, 잠열의 변화는 $153\sim 182\text{kJ/kg}$ 으로 관찰되었다. 이 성질은 잠열 에너지 저장 시스템의 설계에서 매우 중요하다.

Hasan[17]은 에너지 저장을 위해 PCM으로 parametic acid의 실험적 연구를 행하였다. 상전이 변화의 parametic 연구는 사용된 원형 튜브 저장 장치의 열 유속 특징 외에도 변화 시간, 온도 범위와 고액 표면의 전달을 포함한다.

Dimaano와 Escoto[18]는 낮은 온도에서의 저장을 위해 capric acid 와 lauric acid 혼합물을 검토하였다. 이 혼합물의 녹는점은 14°C 이고 잠열은 혼합 비율에 따라 $113\sim 133\text{kJ/kg}$ 의 범위를 보였다. 물질 중 몇몇은 저장 성능 연구에 사용되고 있지만, 실제 적용되기는 힘들다. 예로써 dimethy-

sulfoxide는 16.5℃의 녹는점을 가지고 단지 86kJ/kg의 잠열을 가진다 [19]. 그리고 maleic anhydride는 52℃에서 녹으며 145kJ/kg의 잠열을 가진다[20].

수산화염(Fig. 1(c,d))은 높은 저장 밀도 ($\sim 350\text{MJ/m}^3$), 높은 열전도도 ($\sim 0.5\text{W/m}^\circ\text{C}$)를 가지며 paraffin waxes 와 비교하여 알맞은 가격으로 인해 열 에너지 저장에서 유용한 물질로 알려져 있다. 무게 비로 44% Na_2SO_4 와 56% H_2O 비율을 가지는 Glauber salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)는 일찍이 1952년부터 연구되기 시작하였다[21,22]. Glauber salt는 32.4℃의 녹는점과 254kJ/kg (377MJ/m^3)의 높은 잠열을 가진다. 그리고 열에너지 저장을 위해 사용 되어질 수 있는 가장 싼 물질 중의 하나이다. 하지만 상격리와 과냉각으로 인해 적용 분야에 있어서 제한을 받는다. Biswas[21]는 중무수염의 형성을 방지하기 위해 여분의 물을 사용하는 원리를 제안하였다. 하지만 이것은 비록 반복되는 순환으로 시스템을 안정하게 만들지라도 저장 밀도를 낮추고 고온에서 조작성이 가능한 시스템이 요구된다. Bentonite clay 처럼 약간 두꺼운 agent와 Glauber salt 혼합물의 사용은 상격리 문제를 극복할 수 있다. 하지만 불행하게도 이것은 혼합물의 낮아진 열전도도로 인해 결정화 속도와 열전달 속도를 감소 시킬 문제점을 가지고 있다. 과냉각을 최소화 하기 위해 nucleating agent 로서 Telkes[22]는 오랫동안 borax 를 연구 하였다. 하지만 이것은 고밀도 borax의 침전을 방지하기 위해 두꺼운 agent가 요구된다. 이 외의 대부분의 수산화염은 같은 문제점을 가지고 있다.

Table 1은 민감한 열저장에 사용되는 rock bed와 물탱크 그리고 잠열 저장에 사용되는 유기물, 무기물 혼합물들을 비교한 표이다. 민감한 열에

Table 1. Comparison between the different methods of heat storage

Property	Rock	Water	Organic PCM	Inorganic PCM
Density, kg/m ³	2,240	1,000	800	1,600
Specific heat, kJ/kg	1.0	4.2	2.0	2.0
Latent heat, kJ/kg	–	–	190	230
Storage mass for 10 ⁶ J, kg	67,000	16,000	5,300	4,350
Storage volume for 10 ⁶ J, m ³	30	16	6.6	2.7
Relative storage mass	15	4	1.25	1.0
Relative storage volume	11	6	2.5	1.0

대해 잠열의 이점은 열량 저장을 위해 요구되는 저장 단위의 부피와 질량의 비교에서 확실히 알 수 있다. 또한 Table 1과 Fig. 1.(d)의 무기 화합물 그림으로부터 알 수 있는데 수산화염과 같은 무기화합물은 높은 잠열과 밀도로 인해 대부분의 유기 화합물 보다 높은 체적 열저장 밀도를 가지고 있다.



2.1.2 상격리와 과냉각 현상의 문제

수산화염의 높은 저장 밀도는 유지하기가 어렵고 보통 반복되는 상변화에 의해 감소한다. 이것은 대부분의 수산화염이 저장 효율에서 지속적인 쇠퇴를 이끌어 적은 수산화염을 형성하고 녹기 때문이다. 과냉각은 모든 수산화염이 가지고 있는 매우 심각한 문제이다. 이 문제를 극복하기 위한 노력으로 많은 연구자들[23~27]은 혼합할 수 없는 열 전달 유체와 수산화염을 직접 접촉하는 것으로 수산화염을 사용하였다. 이것은 열전달 유체가 과냉각을 최소화하고 상격리를 방지하는 이유에서 거론 되었다. 연구에 사용된 수산화염은 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 그리고 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이다.

여분의 물을 사용하는 원리는 유체화된 층의 방해와 수산화염의 저장 밀도를 낮추는 무수화염의 형성을 방지하는데 사용되었다. 이 수산화염의 결정화 온도는 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 사이 인데 이것은 태양 열에너지 적용 분야에 있어서 매우 적당한 것으로 알려져 있다. 상 그래프를 기초로 이 염들을 사용하는 열 방출 공정은 액체상의 희석화로 인해 지속적인 결정화 감소를 일으킨다는 것은 명백하다. 이러한 저장 시스템의 조작과 관련된 어려움들은 대부분의 적용에 있어서 바람직하지 못하다.

열저장 시스템에서 수산화염의 적용에 관련된 문제에도 불구하고 많은 회사들은 nucleating agents와 수산화염의 안정제 개발에 주목할만한 성과를 보이고 있다. 적어도 구형의 플라스틱 구에 캡슐화된 시판용 PCMs를 개발한 잘 알려진 회사가 있다. 이 제품은 많은 횟수의 반복된 테스트를 통해 안정성을 입증하였다. 시판용 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 잠열은 267MJ/m^3 [28]으

로 이것은 여분의 물과 nucleating 그리고 사용된 두꺼운 agent로 인해 순수한 염보다는 낮은 수치이다. 탱크의 1m^3 을 기준으로 체적 저장 밀도는 160J 이다. Calcium chloride는 다른 염에 비해 낮은 잠열에도 불구하고 사용되어 지는데 아마도 이것은 안정화가 쉽고 최소한의 상격리를 보이기 때문일 것으로 판단되어 진다. Rye[29]은 다양한 염에서 사용될 수 있는 적절한 두께와 uncleating agent 를 연구하였다. Table 2는 적절한 nucleating 과 두께를 가진 agent 적용에 의해 과냉각 정도의 눈에 띄는 감소를 나타낸다.

열저장 응용에 유용하다고 증명된 PCMs는 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 있다. 언급한 것처럼 대부분의 수산화염은 저장된 열의 추출 동안에 고체화전 물질의 과냉각이라는 단점을 가지고 있다. 이러한 현상은 물질의 유용성을 감소시킨다. 예를 들어 결정 구조, 용해도와 수산화물 안정성과 같은 많은 인자들은 첨가물이 nucleation을 촉진할지 안 할지를 결정한다.

2.1.3 PCM 열적 특성의 장시간 안정성

잠열 저장의 폭넓은 사용을 제한하는 가장 중요한 기준은 PCM-보관장치 시스템과 많은 반복에도 어떠한 특성의 저하가 없이 견딜 수 있는 사용 가능한 수명에 있다. 저장 물질의 장기간에 대한 부적절한 안정성은 물질 자체의 낮은 안정성 또는 PCM과 보관장치 사이의 부식작용의 두 가지 요소 때문이다[30].

PCMs는 가열과 냉각의 반복되는 순환에 견딜 수 있어야 하므로 PCM 보관 용기의 개발은 물리적, 열적 안정성을 증명하는 방향으로 기울려야 한다. 이 가열과 냉각의 반복되는 테스트의 목적은 결과가 PCM 이동의 결과인지 또는 PCM의 열적 성질에 영향을 미칠 것인지에 대해 결정하는 것이다.

Kimura 와 Kai[31]는 화학양적인 결합보다 약간의 물이 더 포함된 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 안정성을 향상시키기 위해 NaCl을 사용하였다. 염은 1000 번 이상의 반복되는 가열-냉각에서 매우 안정한 것으로 밝혀졌다. Gibbs와 Hasnain[30]은 paraffins이 매우 뛰어난 열적 안정성을 가진다고 확증하였다. 많은 연구자들이 PCM의 부식작용 테스트에서 수산화염을 사용하였다. PCM 석고 벽판을 개발하고 최고의 에너지 연구를 이루기 위한 노력으로 열적 순환 테스트는 24wt%의 PCM이 함침된 벽판으로 행해졌다.

PCM의 밀도는 단위 부피당 저장효율에 영향을 미치기 때문에 중요하다. 수산화염은 paraffins 보다 일반적으로 촘촘하고 이 때문에 단위 부피당 효율이 더 크다. 상태 변화에서의 부피 변화는 사소한 문제를 의미한다[33]. Table. 3은 몇몇 PCM에서 액체;고체상의 열물질적 특성을 나타낸다[34].

Table 2. Subcooling range of thickened PCMs with different nucleating agents

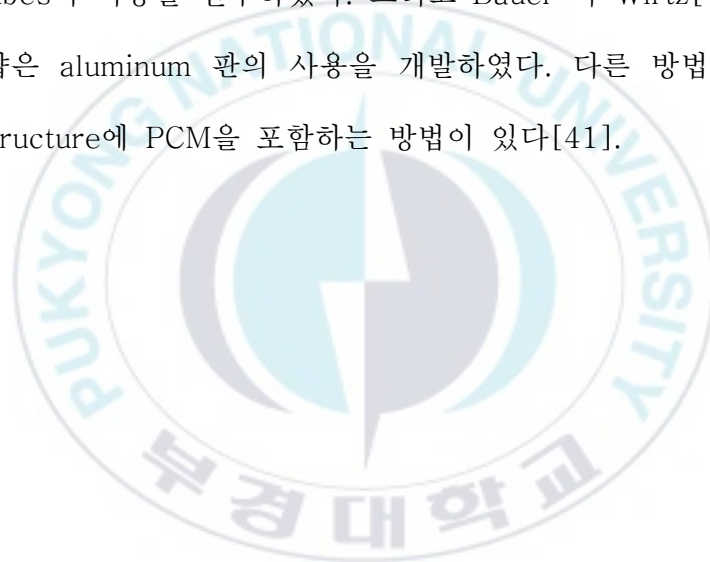
PCM	Thickener	T _m (°C)	Nucleating agent (size, μm)	Subcooling (°C)	
				w/o nucleator	w/nucleator
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	SAP	32	Borax (20*50–200*250)	15–18	3–4
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	SAP	36	Borax (20*50–200*250)	20	6–9
			Carbon (1.5–6.7)		0–1
			TiO ₂ (2–200)		0–1
			Copper (1.5–2.5)		0.5–1
			Aluminum (8.5–20)		3–10
CH ₃ COONa·3H ₂ O	CMC	46	Na ₂ SO ₄	20	4–6
			SrSO ₄		0–2
			Carbon (1.5–6.7)		4–7
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	CMC	57	K ₂ SO ₄	30	0–3
			Na ₂ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O		0–2

Table 3. Measured thermophysical data of some PCMs

Compound	Melting temp. (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)	Thermal conductivity(W/m K)	Density (kg/m ³)
<i>Inorganics</i>				
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	168.6	0.570 (liquid, 120°C) 0.694 (solid, 90°C)	1450 (liquid, 120°C) 1569 (solid, 20°C)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89	162.8	0.490 (liquid, 95°C) 0.611 (solid, 37°C)	1550 (liquid, 94°C) 1636 (solid, 25°C)
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	48	265.7	0.653 (liquid, 85.7°C) 1.225 (solid, 23°C)	1937 (liquid, 84°C) 2070 (solid, 24°C)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	190.8	0.540 (liquid, 38.7°C) 0.1088 (solid, 23°C)	1562 (liquid, 32°C) 1802 (solid, 24°C)
<i>Organics</i>				
Paraffin wax	64	173.6	0.167 (liquid, 63.5°C) 0.346 (solid, 33.6°C)	790 (liquid, 65°C) 916 (solid, 24°C)
Polyglycol E600	22	127.2	0.189 (liquid, 38.6°C) –	1126 (liquid, 25°C) 1232 (solid, 4°C)
<i>Fatty acids</i>				
Palmitic acid	64	185.4	0.162 (liquid, 68.4°C) –	850 (liquid, 65°C) 989 (solid, 24°C)
Capric acid	32	152.7	0.153 (liquid, 38.5°C) –	878 (liquid, 45°C) 1004 (solid, 24°C)
Caprylic acid	16	148.5	0.149 (liquid, 38.6°C) –	901 (liquid, 30°C) 981 (solid, 13°C)
<i>Aromatics</i>				
Naphthalene	80	147.7	0.132 (liquid, 83.8°C) 0.341 (solid, 49.9°C)	976 (liquid, 84°C) 1145 (solid, 20°C)

2.1.4 열 전달 향상 기술

중요한 문제 중의 하나는 대부분의 PCMs이 낮은 열전도도를 가진다는 것이다. 따라서 열 전달 향상 기술은 잠열 저장(latent heat thermal storage)적용을 위해 요구된다[35]. 다양한 방법들이 잠열 저장에서 열 전달을 위한 목적으로 사용된다. Metallic fillers, metal matrix structures, finned tubes 그리고 aluminum sharings은 paraffins 의 열전도도 향상을 위해 사용되고 있다[10]. Moros[36], Sadasuke 와 Naokatsu[37], Costa [38], Padmanabhan 및 Murthy[39]는 다른 형태의 열 저장 시스템에서 finned tubes의 사용을 연구하였다. 그리고 Bauer 와 Wirtz[40]는 PCM이 채워진 얇은 aluminum 판의 사용을 개발하였다. 다른 방법으로는 metal martix structure에 PCM을 포함하는 방법이 있다[41].



2.2 초임계 공정

초임계 유체(SCF, Supercritical fluid) 기술은 최근 20여 년 간 미국, 일본 및 독일 등 선진 외국의 화학산업 분야에서 새로운 관심을 모으고 있는 신기술의 하나라 할 수 있다. 초임계 상태란 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 유체의 고유 임계점 이상의 압력과 온도에서 존재하는 유체로 정의되며, 기존의 기체나 액체에서 나타나지 않는 독특한 특성을 가지고 있다[42].

유체가 초임계 상태에 있을 때, 다수의 혼합물 중 특정 성분에 대하여 선택적인 분리능력을 나타내는 등의 특이한 열역학적 거동들은 이미 100여 년 전부터 관찰 연구되어온 분야이다. 반면에 초임계 현상의 이론적 규명의 어려움으로 인하여 최근까지 초임계 현상을 실제 혼합물의 분리 문제에 적용하는 연구는 미진한 상태에 있었다. 그러나, 1970년대 접어들면서 중화학 공업에 직면하게 된 몇 가지의 사안들(에너지 가격의 급격한 상승, 환경오염문제, 화학 제조산업의 패턴변화에 따라 재래의 분리공정으로는 효과적인 분리나 정제가 어려운 신물질의 창출 등)에 힘입어 초임계 유체 공정은 정밀화학, 식품, 의학 그리고 에너지 산업 등에서 실로 다양한 응용가능성을 지닌 대체 신 공정으로 대두되기 시작하였다.

초임계 유체는 Table 4에 제시된 것처럼 기체에 가까운 확산계수와 액체에 가까운 밀도를 가지기 때문에 높은 용해도를 가지고 있다. 용매의 물성은 분자의 종류와 분자 사이의 거리 즉, 분자 간 상호 작용력에 의해 결정된다. 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 하지만 초임계는 온도와 압력의 변화에 의해 밀도를 이상기체에 가까운 희박 상태에

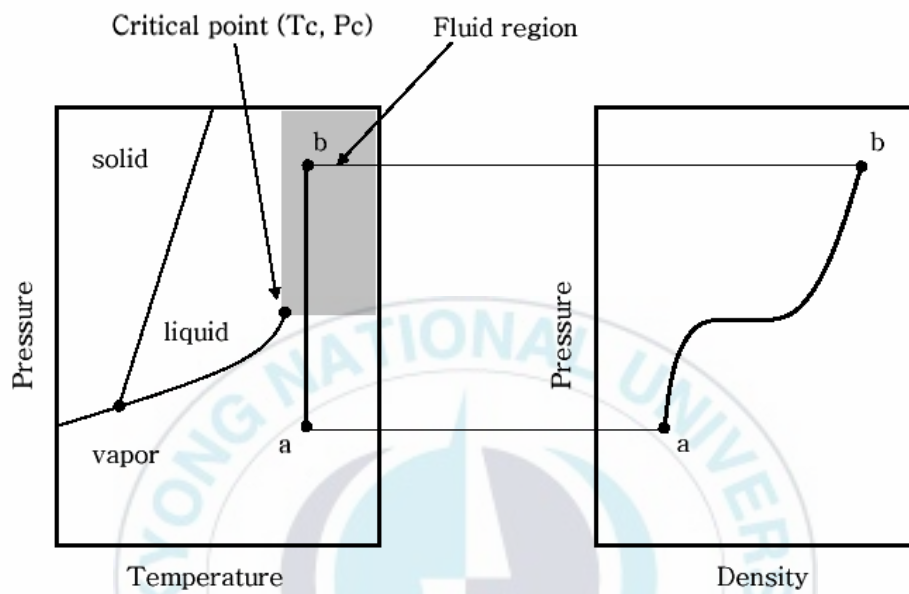


Fig. 2. Pressure-temperature projection of the phase diagram for a pure component.

Table 4. Comparison of the physical properties of gas, liquid and supercritical fluid phase

Property	Unit	Phase		
		Gas	SCF	Liquid
Density	g/cm ³	(0.6~2.0)×10 ⁻³	0.2~0.9	0.6~1.6
Diffusion coefficient	cm ² /s	0.1~0.4	(0.2~0.7)×10 ⁻³	(0.2~2.0)×10 ⁻⁵
Viscosity	cP	(1~3)×10 ⁻³	(1.0~9.0)×10 ⁻²	0.2~0.3

Table 5. Critical properties of some common supercritical solvents

Solvent	P _c (bar)	T _c (°C)	ρ_c (g/cm ³)
Carbon Dioxide	73.8	31.0	0.468
Propane	42.5	96.8	0.217
n-Pentane	33.7	196.6	0.237
Propylene	46.0	91.8	0.276
Ethanol	61.4	240.8	0.276
Water	221.2	374.1	0.315

서부터 액체 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성(용해도, entrainer 효과) 과 전달 물성(점도, 확산 계수, 열전도도)뿐만 아니라 용매화 및 분자 cluster 상태를 조절할 수 있게 된다[43]. 특히 용질 주위에 존재하는 초임계 유체의 국부밀도 (local density) 는 일괄 밀도(bulk density) 보다 훨씬 높다고 한다. 이러한 용매화 특성을 공간적 비동질성(inhomogeneity in space), 시간적 파동(fluctuation in time) 이라는 단어로 표현한다.

위와 같은 특성을 가지는 초임계 유체는 화학, 의약, 식품, 생화학 분야 등에서 널리 이용되어 왔다[44]. 특히 의약 분야에서 약물 전달시스템에 대한 연구가 활성화되면서, 초임계 유체에 대한 관심이 높아지고 있다. 여기서 약물 전달시스템이란 기존 의약품의 부작용을 최소화하고 효능 및 효과를 극대화 시켜 필요한 양의 약물을 효율적으로 전달할 수 있도록 설계한 제형을 말한다.

약물 전달시스템의 연구에서 많이 사용되는 초임계 공정에는 아래의 4가지가 있다[45-46].

- ① Rapid expansion of supercritical solution (RESS) : 초임계 유체에 용해 되는 용질을 초임계 용액에 용해시킨 후 nozzle 을 통하여 급팽창시키면 빠른 핵생성으로 인하여 미세입자가 생성되는 공정
- ② Supercritical anti-solvent (SAS) : 용질을 적절한 용매에 용해시키고 이것을 반응매 (anti-solvent) 인 초임계 유체와 함께 접촉하면, 용매의 용해력 저하로 인하여 용액 중에 용질이 석출되는 공정
- ③ Particles from gas-saturated solutions (PGSS) : 용용액에 초임계 유

체를 녹여서 가스-포화용액을 만든 후 이를 nozzle 을 통하여 팽창 시켜서 입자나 액적을 만드는 공정

- ④ 입자 제조를 위한 초임계 공정 : 캡슐화, CD (cyclodextrin) 함유물, 함침

초임계를 이용한 4 가지 공정 모두 난용성 약물의 용해 속도를 높이기 위해 사용되지만[45], composite particle 은 난용성 약물의 용해 속도 강화뿐 아니라 제어방출 (release controlled) 과 고체상에서 불안정한 물질에 대한 안정성 문제까지 해결할 수 있는 공정이다[46]. Table 6은 Perrut[47]가 제시하였으며, 이는 composite particle 제조 시 공정에 대한 기준을 제시한 것이다.

여기서 CD (cyclodextrin) 이란 물질이 제시되어 있는데, 이 물질은 등우리 형태의 구조를 가지고 있으며, 외부는 친수성, 내부는 소수성을 나타낸다. 이런 특성에 의해 약물은 안정성을 가지게 되고 용해속도 강화 및 제어방출 등에 기여하게 된다. 그러므로 이런 특성을 가지는 물질들은 약물 전달 시스템의 설계에 자주 고려되고 있다[48]. 더욱이 친수성인 다공질 운반체의 함침에는 활성성분을 운반하는 매체로서 초임계 유체를 사용할 수 있다[49]고 제시되어 있다.

Table 6에 제시된 “CPF (concentrated powder formation) impregnation” 은 액체 화합물에 적용하는 공정이다. 이것은 액체가 고압의 이산화탄소에 액체가 포화되면서 액체의 점도가 감소하고, 이로 인하여 다공성 매체에 침투하는 원리를 이용한 것이다[50].

따라서 초임계 유체를 이용하는 공정은 표적 지향성, 지능성 약물 전달

Table 6. Formation of composite micro-particles for dissolution enhancement [35]

Substrate solubility in SCF	Matrix solubility in SCF	Available process	Type of particles produced	Remarks
Yes	Yes	RESS	Microspheres	-Few substrates/coating both soluble in SCF CO ₂ -Possible use of polar SCFs
Yes	No	SCF impregnation	Active adsorbed onto a porous carrier	-Carrier impregnation by extracted active -Easy scale-up -Rarely used for dissolution enhancement
No	No	Supercritical solvent	anti- Microspheres and microcapsules CD complexes	-Difficult solvent/fluid separation and scale-up
		Fluid-assisted micro-encapsulation	Microspheres/capsules	-Very low CO ₂ consumption -Easy scale-up
		CPF impregnation	Liquid active adsorbed onto a porous carrier	-Continuous process -Easy scale-up -Rarely used for dissolution enhancement

시스템을 생산하는 기초 기술로서 그 전망이 기대된다.



3. 실험

본 실험에서 사용한 함침 장치의 개략도는 Fig. 3과 같다. 실험장치는 이산화탄소 저장탱크, 저온수조, 수송용 고압펌프와 함침 반응기로 이루어져 있다. 이산화탄소 저장탱크에서 저온수조 그리고 고압펌프까지는 1/4in 이고, 고압펌프에서 반응기를 거쳐 출구까지는 1/8in 의 고압용 스테인리스관을 사용하였다. 함침 반응기(impregnation reactor)는 Swegelok 316L SS Double-Ended DOT-Compliant Sample Cylinder 로써 150cm³ 2 개를 사용하였다.

Stainless steel 망으로 제조된 원통에 polyester 섬유를 감아 반응기 내부에 장착하였고, PCMs (Phase Change Materials)는 다른 반응기에 천에 싸서 삽입하였다. 이 때 PCMs의 양은 초임계 이산화탄소에 대한 PCMs의 용해도를 고려하여 충분한 양을 장입하였다. 가열기를 가동시켜 함침조를 원하는 온도까지 가열한 후, 병렬 연결된 3개의 이산화탄소를 20분간 흘려 함침조 내부의 공기와 수분을 완전히 제거하였다. 고압펌프를 이용하여 액체 이산화탄소를 유입시켜 함침조 내부를 원하는 압력까지 가압하였다. 원하는 온도와 압력에 도달하면 일정 시간 동안 polyester 섬유에 PCMs를 함침시켰다. 함침이 완료되면 배출 밸브를 열어 이산화탄소를 배출시키고, 함침된 polyester 섬유를 회수하였다.

함침 실험 순서는 먼저 평형 반응기에 과량의 PCMs을 천과 유리 솜에 싸서 삽입하고 함침 반응기에 stainless steel 망으로 제조된 원통에 polyester 섬유를 감아 삽입한다. 두 개의 반응기를 설치한 후 가열기를

작동하여 함침조를 원하는 온도로 일정하게 유지시킨 뒤, 반응기 내의 공기와 수분을 제거하기 위해 반응기 끝의 배출 밸브를 열어 20분간 이산화탄소를 purge 시킨다. 이 때 반응기 내부의 안정을 위해 천천히 방출한다. 모든 준비가 끝난 뒤 고압펌프를 이용하여 일정한 압력까지 가압한다. 이 때 압력의 흔들림을 최소화 하기 위해 천천히 올려준다. 일정 시간 동안 정상상태를 유지하여 polyester 섬유에 PCMs 을 함침시키고 함침이 완료되면 배출 밸브를 열어 이산화탄소를 배출하여 반응기 내부의 압력을 제거한다.

PCMs이 함침된 polyester 섬유의 외관, 질량 및 형상의 변화를 조사하였다. Polyester 섬유에 함침된 PCMs의 양은 미량저울(Statorius BP211D, resolution 10^{-5} g)을 사용하여 함침 전후의 polyester 섬유 무게 변화를 측정하는 방법으로 결정하였다. DSC (Perkin Elmer Pyris1)를 통하여 PCMs가 함침된 polyester 섬유의 열저장 및 방출 용량을 측정하였고, 또한 반복된 가열과 냉각으로 인한 안정성을 살펴보았다.

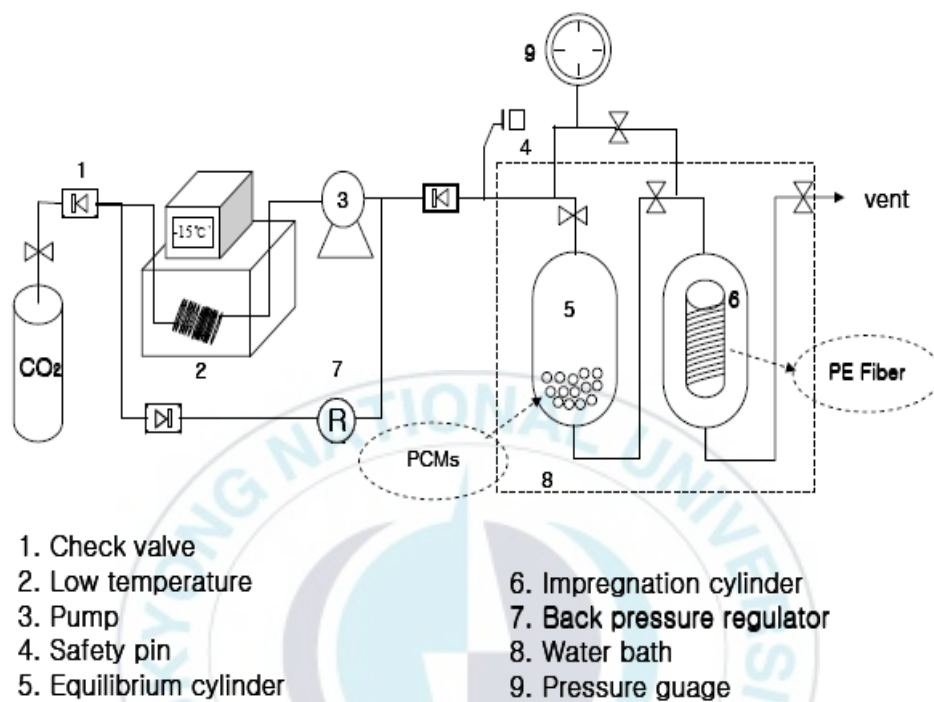


Fig. 3. Schematic diagram of supercritical impregnation equipment for polyester fibers.

4. 결과 및 고찰

물성이 우수하여 가장 많이 생산되고 이용하고 있는 polyester 섬유 내부로 상온에서 작용하는 축열 물질인 eicosane을 초임계 이산화탄소를 사용하여 함침시키는 실험적 조사를 행하였다. eicosane의 함침에 미치는 조작변수들의 영향을 체계적으로 조사하였으며, eicosane이 함침된 polyester 섬유의 열 저장 및 방출 용량을 열분석기로 측정하였다. 이렇게 조사된 최적의 조건에서 eicosane과 다른 PCMs 물질을 비교하였다.

Eicosane의 용해도 자료를 Table 7에 제시하였다. 그리고 실험에 대한 조작 변수로는 압력, 온도, 함침시간 그리고 물질에 따른 변화를 관찰 하였다. 압력과 온도 범위는 1,700~2,700psi, 35~75℃로 설정하였고 함침시간은 10~90 min에서 행하였다. Eicosane의 융점은 37℃이다. 그리고 polyester 섬유의 유리전이 (glass transition, Tg) 온도가 70℃로 알려져 있다. 하지만 초임계 상태에서 polyester 섬유의 유리전이 온도가 낮아진다는 연구 결과가 있다[51]. 따라서 eicosane의 함침에 대한 온도 범위를 35~75℃로 결정하였다.

감압 후 함침된 polyester 섬유의 무게 변화를 결정하기 위해 함침된 polyester 섬유의 무게는 7일 동안 주기적으로 측정 하였다. 감압 후 측정 결과 시간이 지나도 무게 변화를 관찰 할 수 없었다. Uzer 등은 ScCO₂를 이용하여 polymethylmethacrylate(PMMA) 바에 naphthalene의 swelling과 함침에 대한 연구를 하였다. 그 결과 함침 후 급격한 무게 변화를 관찰 할 수 있다고 보고하였다[52]. 이 상반된 결과는 막대와 섬유 사이의 차이

Table 7. Solubility data of the eicosane at 1,700 psi

Temperature [°C]	Solubility [mol fraction×10⁴]
97.25	1.110
97.2	1.080
92.17	1.000
92.19	1.000
87.19	1.000
82.18	1.000
77.22	1.060
72.19	1.210
67.2	1.490
62.22	2.220
57.23	3.800
52.17	7.950
47.22	17.50
45.19	22.60

로부터 해석할 수 있다.



4.1. 함침 평형 시간의 결정

Polyester 섬유에 PCMs의 최적 함침시간을 결정하기 위해 함침 등온선을 45°C , 1,700psi에서 얻었다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 Polyester 섬유에 PCMs 함침량은 함침 시간에 따라 서서히 증가하였고 포화상태는 함침 후 30~50min 동안에 도달하였다. Min 등은 ScCO_2 로 polyester 섬유에 초임계 염색에 대한 연구를 하였다. 그 결과 포화상태는 위와 비슷한 조건에서 3시간 후에 도달하는 것으로 나타났다[53]. 이 결과 ScCO_2 에 대한 PCMs의 높은 용해도는 분산 염료에 비해 포화시간을 단축시키고 높은 함침량을 가진다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 초임계 상태에서 PCMs의 포화상태는 1시간이면 충분하다는 결론을 얻을 수 있었다.



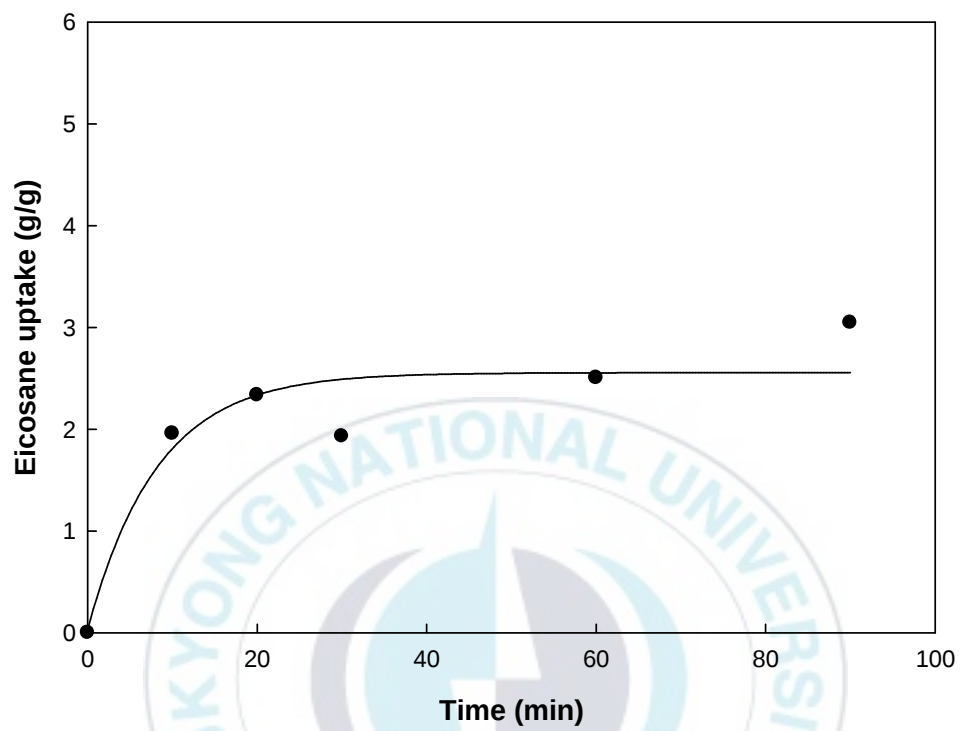


Fig. 4. Effect of impregnation time on the eicosane at 45°C and 1,700psi

4.2. PCMs 종류에 따른 영향

Fig. 5는 55℃, 2,500psi에서 polyester 섬유의 PCMs 함침량을 나타낸 것이다. PCMs의 함침량은 stearic acid를 제외하고 함침량의 변화를 거의 보이지 않았다. 또한 분자량이 커질수록 함침량이 작게나마 증가하는 것을 볼 수 있었다. Paraffin waxes의 녹는점은 분자량에 따라 서서히 증가하고 eicosane의 경우 이들 가운데에서 녹는점을 가진다.

본 연구에서는 상온 범위에서 비점을 가지고 잠열을 효과적으로 비축할 수 있는 매우 효율적인 물질로 알려진 eicosane을 선택하여 상온에서 열에너지 저장과 방출이 가능한 polyester 섬유의 제조를 위해 eicosane을 이용한 함침에 중점을 두었다.



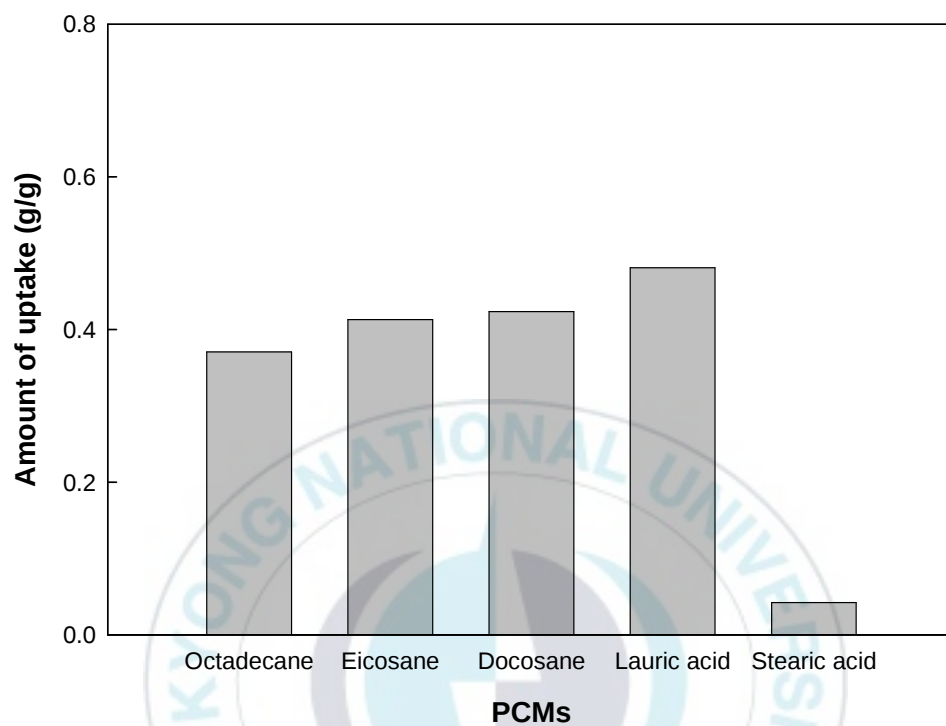


Fig. 5. Amount of supercritical impregnation of PCMs into polyester fibers at 55 °C and 2,500 psi.

4.3. 열에너지 저장과 방출 능력

초임계 상태에서 PCMs으로 함침된 polyester 섬유의 열에너지 저장과 방출 능력은 함침 시간에 따라 각각 20min , 30min 그리고 90min 에서의 DSC 분석결과를 Fig. 6~8에 나타내었다. peak 1과 2는 각각 처음 단계에서 가열과 냉각에서의 열에너지 저장과 방출을 나타내고 peak 3은 재 가열하였을 때 에너지 저장 용량을 나타낸다.

함침된 polyester 섬유에서 eicosane의 녹는점 부근에서 높은 열에너지 저장과 방출 능력이 나타났으며 에너지 저장 능력은 섬유의 반복되는 가열과 냉각에 의해서도 감소되지 않았다. 함침된 polyester 섬유의 열에너지 저장과 방출 용량은 320J/g 이상으로 나타났다. Hawlader 등[54]은 마이크로 캡슐화된 PCM(paraffin waxes)의 열 에너지 저장 시스템에 대해 연구하였는데 최대 용량이 239.78J/g 이었다.

이 결과 초임계 상태에서 PCMs로 함침된 polyester 섬유의 열에너지 저장과 방출 능력이 보다 더 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

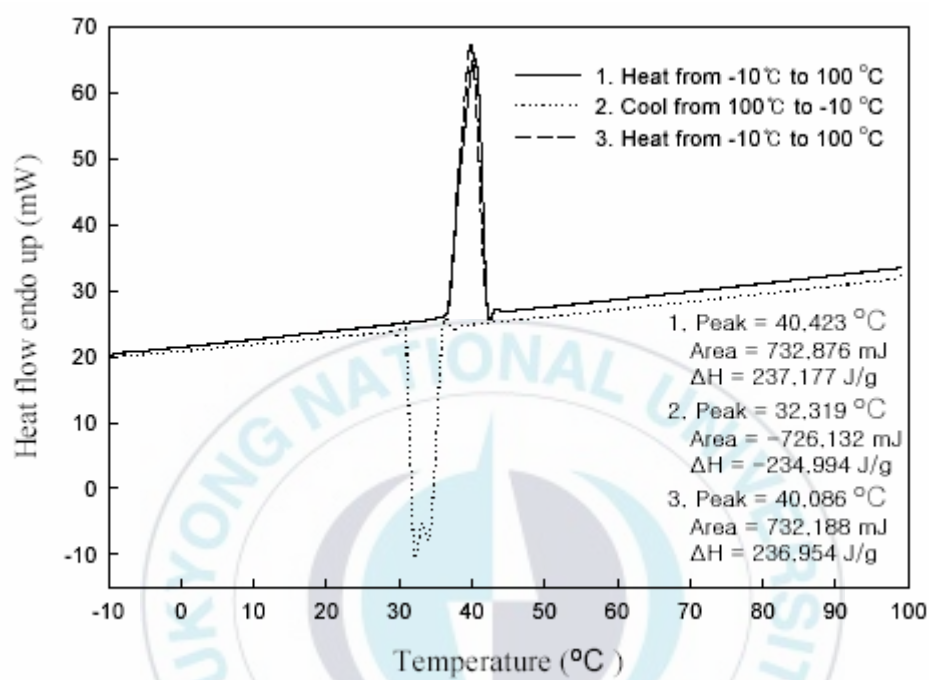


Fig. 6. DSC analysis of impregnated polyester fiber with eicosane at 45 °C and 1,700 psi for 20min.

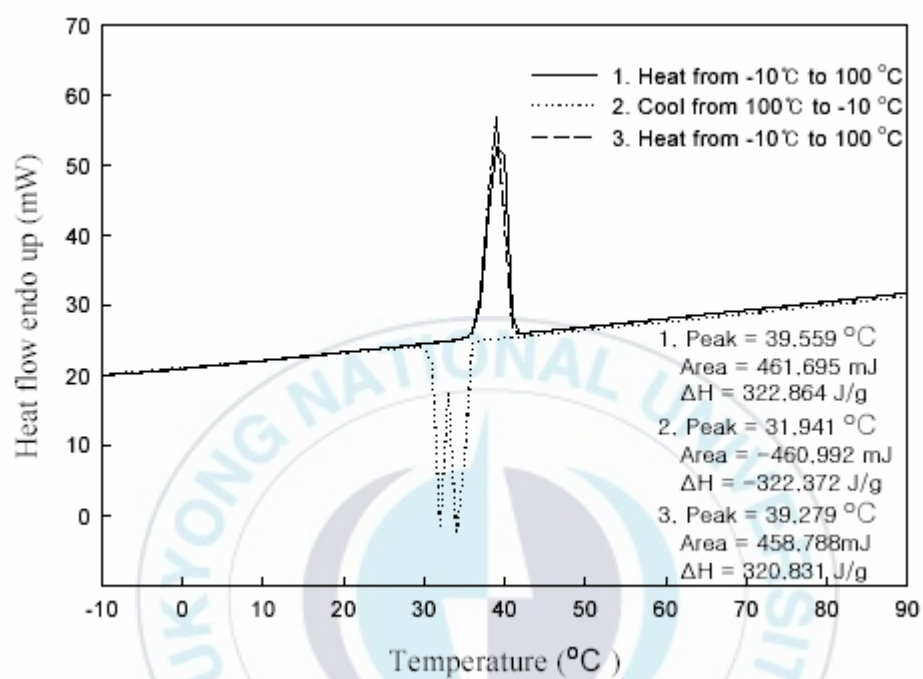


Fig. 7. DSC analysis of impregnated polyester fiber with eicosane at 45 °C and 1,700 psi for 30min.

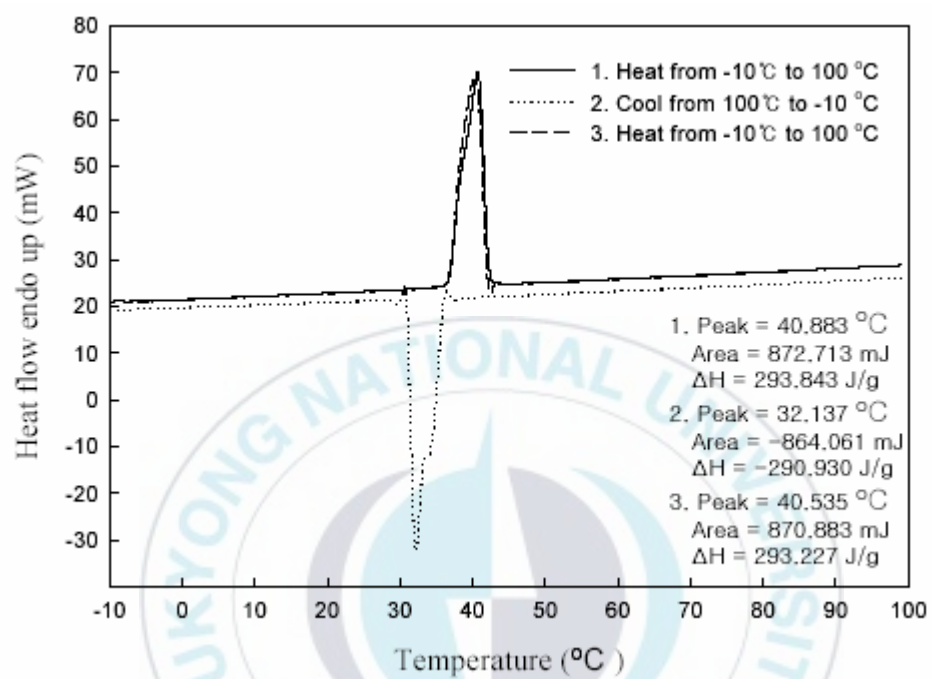


Fig. 8. DSC analysis of impregnated polyester fiber with eicosane at 45 °C and 1,700 psi for 90min.

4.4. 함침 온도에 따른 영향

Fig. 9와 Fig. 10은 각각 1,700psi에서 eicosane 함침량에 대한 함침 온도의 영향과 ScCO_2 에 대한 eicosane의 용해도를 나타낸다. Eicosane의 용해도 데이터는 Gregorowicz의 연구로부터 얻을 수 있었다[55]. 온도가 증가함에 따라 함침량과 용해도는 낮아진다. 따라서 확산성은 온도에 따라 감소 될 것으로 예상되고 확산 속도 또한 그러할 것이라 기대된다. Eicosane 함침량은 eicosane의 용해도가 온도가 증가할수록 감소하기 때문에 유리전이 온도 이하에서 뚜렷하게 감소한다. 하지만 함침 온도가 유리전이온도(T_g)에 근접할 때, 함침은 polyester 섬유의 chain 구조의 증가된 운동에 의하여 자극을 받게 되어 용해도가 감소함에도 불구하고 함침량은 적은 양의 증가를 보였다. 함침 온도가 유리전이온도(T_g)를 넘게 되면 함침량은 용해도의 감소에 의해 다시 감소하게 된다.

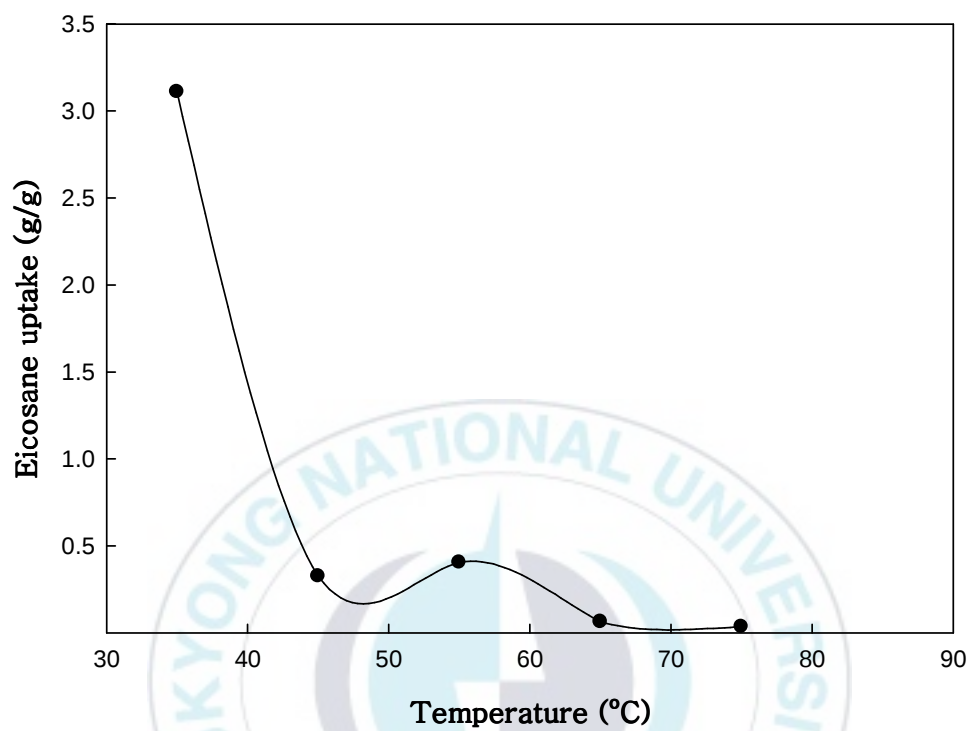


Fig. 9. Effect of impregnation temperature on the equilibrium eicosane uptake at 1,700 psi.

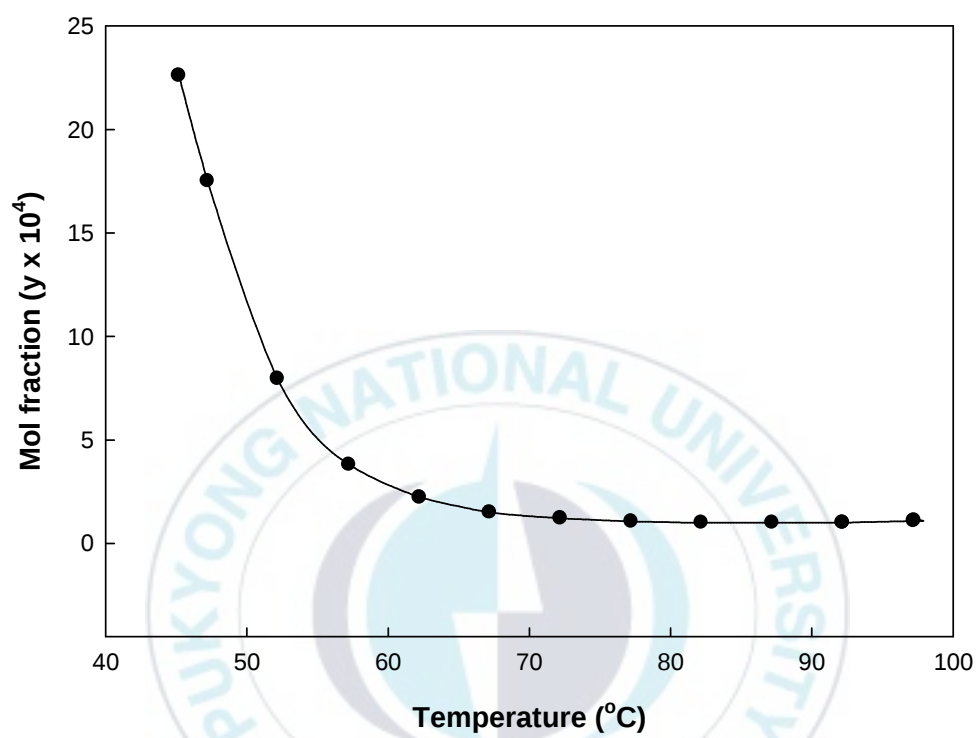


Fig. 10. Solubility of eicosane in ScCO₂ at 1,700 psi.

4.5. 함침 압력의 영향

Fig. 11은 polyester 섬유에 eicosane 함침량에 대한 압력의 영향을 나타낸다. Fig. 9에서 압력이 증가함에 따라 함침량 또한 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 압력이 증가하면 eicosane의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

비록 함침된 섬유의 유연성은 감소하지만 2g 이상의 eicosane이 polyester 섬유에 함침 될 수 있었다.



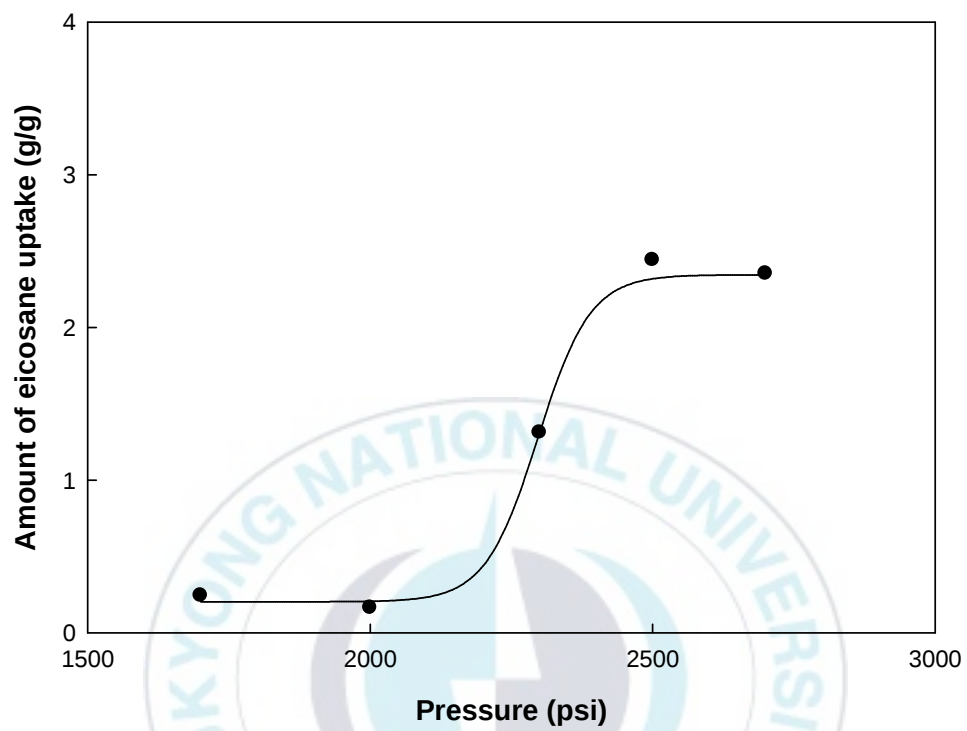


Fig. 11. The amount of eicosane uptake at different impregnation pressure at 45°C.

5. 결 론

상온에서 열에너지 저장과 방출이 가능한 polyester 섬유의 제조를 위한 목적으로 행한 초임계 이산화탄소를 이용한 polyester 섬유에 상전이 물질을 함침시키는 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) Polyester 섬유에 PCMs 함침량은 시간에 따라 서서히 증가하였고 포화상태는 함침 후 30~50min 동안에 도달하였다.
- (2) PCMs 에 따른 함침량은 분자량이 커질수록 함침량이 작게나마 증가하는 것을 볼 수 있었다.
- (3) 함침된 polyester 섬유에서 eicosane 의 녹는점 부근에서 높은 열에너지 저장과 방출 능력이 나타났으며 에너지 저장 용량은 320J/g 이상으로써 섬유의 반복되는 가열과 냉각에 의해서도 감소하지 않았다.
- (4) 온도에 따른 용해도의 영향으로 온도가 증가할수록 eicosane 함침량은 감소하였다. 하지만 유리전이온도(T_g)에 근접할 때, 용해도의 감소에도 불구하고 함침량이 적은 양 증가하는 것을 보였다.
- (5) 압력이 증가함에 따라 eicosane 용해도의 영향으로 함침량은 증가하였다.

Reference

- [1] M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin and M. M. Khin : Applied Energy, Vol. 74, p.195(2003).
- [2] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack and S. Al-Hallaj : Energy Conversion and Management, Vol. 45, p.1597(2004).
- [3] Y. Hong and G. X. Shi : Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 64, p.37(2000).
- [4] A. R. Berens, G. S. Huvard and R. W. Korsmeyer : US Patent 4, 820, 752(1986).
- [5] M. R. De Giorgi, E. Cadoni, D. Maricca and A. Piras : Dyes and Pigment, Vol. 45, p.75(2000).
- [6] B. L. West, S. G. Kazarian, M. F. Vincent, N. H. Brantley and C. A. Eckert : J. Appl. Polym. Sci., Vol. 69, p.911(1998).
- [7] S. Sicardi, L. Manna and M. Banchero : J. of Supercri. Fluids Vol. 17, p.187(2000).
- [8] M. Rita De Giorgi, Enzo Cadoni, Debora Maricca and Alessandra Poras : Dyes and Pigments Vol. 45, p.75-79(2000).
- [9] O. Muth, Th. Hirth and H. Vogel : J. of Supercri. Fluids Vol. 17, p.65-72(2000).

- [10] Abhat A, Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, *Solar Energy*, 30:30:313–32(1983).
- [11] Lorsch HG, Kauffman KW and Denton JC, Thermal energy storage for heating and air conditioning, Future energy production system. *Heat Mass Transfer Processes*, 1:69–85(1976).
- [12] Lane GA, Glew DN, Clark EC, Rossow HE, Quigley SW and Drake SS, et al., Heat of fusion system for solar energy storage subsystems for the heating and cooling of building, Charlottesville, Virginia, USA, (1975).
- [13] Humphries WR, Griggs EI, A designing handbook for phase change thermal control and energy storage devices, NASA Technical Paper, p.1074(1977).
- [14] Hasnain SM., Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part 1: Heat storage materials and techniques, *Energy Convers Mgmt*, 39:1127–38(1998).
- [15] Farid MM, Kim Y, Kanzawa A, Thermal performance of heat storage module using PCM_s with different melting temperatures-experimental, *Trans ASME, J Solar Energy Eng.*, 112:125–31(1990).
- [16] Feldman D and Shapiro MM, Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage, *Solar Energy Mater*, 18:201–16(1989).

- [17] Hasan A, Phase change material energy storage system employing palmitic acid, *Solar Energy*, 52:143–54(1994).
- [18] Dimaano M and Escoto A, Preliminary assessment of a mixture of capric and lauric acid for low temperature thermal energy storage, *Energy*, 23:421–7(1998).
- [19] Farid MM, Hamad FA and Abu-Arabi M, Phase change cool storage using dimethyl-sulfoxide, *Energy Convers Mgmt*, 39:819–26(1998).
- [20] Zuca S, Pavel PM and Constantinescu M, Study of one dimensional solidification with free convection in infinite plate geometry, *Energy Convers Mgmt*, 40:261–71(1999).
- [21] Biswas DR, Thermal energy storage using sodium sulphate decahydrate and water, *Solar Energy*, 19:99–100(1977).
- [22] Telkes M, Nucleation of super saturated inorganic salt solution, *Indust Eng Chem*, 44:1308(1952).
- [23] Costello YA, Melsheimer SS and Edie DD, Heat transfer and calorimetric studies of a direct contact-latent heat energy storage system; thermal storage and heat transfer in solar energy system, ASME Meeting, San Francisco, USA, p.10–5(1978).
- [24] Edie DD and Melsheimer SS, An immiscible fluid-heat of fusion energy storage system. In: *Proceedings of Sharing the Sun: Solar Technology in the Seventies*, A Joint Conference of the American Section of the International Solar Energy Society and the Solar

Energy Society of Canada Inc., Winnipeg. The American Section of the International Solar Energy Society, p.227–37(1976).

- [25] Fouda AE, Despault GJ, Taylor JB and Capes CE, Solar storage system using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange—II, characteristics of pilot operating with sodium sulfate solution, *Solar Energy*, 32:57–65(1984).
- [26] Farid MM and Yacoub K, Performance of direct contact latent heat storage unit, *Solar Energy*, 43:237–52(1989).
- [27] Farid MM and Khalaf AN, Performance of direct contact latent heat storage units with two hydrated salts, *Solar Energy*, 52:179–89(1994).
- [28] Cristopia Energy System Web Site[www.cristopia.com].
- [29] Ryu HW, Woo SW, Shin BC and Kim SD, Prevention of subcooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials, *Solar Energy Mater Solar Sells*, 27:161–72(1992).
- [30] Zalba B, Marin J, Cabeza L and Mehling H, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Appl Therm Eng*, 23:251–83(2003).
- [31] Kimura H and Kai J, Phase change stability of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Solar Energy*, 33:557–63(1984).
- [32] Gibbs B and Hasnain S, DSC study of technical grade phase change heat storage materials for solar heating applications. In: *Proceedings of the 1995 ASME/JSME/JSEJ International Solar*

Energy Conference, Part 2(1995).

- [33] Dincer I and Rosen MA, Thermal energy storage: system and applications. England: John Wiley and Sons; 2002. M.M. Farid et al. / Energy Conversion and Management, 45, 1597–1615 1613(2004).
- [34] Lane GA, Low temperature heat storage with phase change materials, Int J Energy Res, 5:155–60(1980).
- [35] Velraj R, Seeniraj RV, Hafner B, Faber C and Schwarzer K, Heat transfer enhancement in a latent heat storage system, Solar Energy, 65:171–80(1999).
- [36] Morcos VH, Investigation of a latent heat thermal energy storage system, Solar Wind Technol, 7:197–202(1990).
- [37] Sadasuke I and Naokatsu M, Heat transfer enhancement by fins in latent heat thermal energy devices, Solar Eng, ASME 223–8(1991).
- [38] Costa M, Buddhi D and Oliva A, Numerical simulation of a latent heat thermal energy storage system with enhanced heat conduction, Energy Convers Mgmt, 39:319–30(1998).
- [39] Padmanabhan PV and Murthy MV, Outward phase change in a cylindrical annulus with axial fins on the inner tube, Int J Heat Mass Transfer, 29:1855–68(1986).
- [40] Bauer C and Wirtz R, Thermal characteristics of a compact, passive thermal energy storage device. In: Proceedings of the

2000 ASME IMECE, Orlando, USA(2000).

- [41] Kamimoto M, Abe Y, Kanari K, Swata S, Tani T and Ozawa, T, Heat transfer in latent heat thermal storage units using pentarythritol slurry, thermal energy storage, World Congress of Chemical Engineering, Tokyo, Japan(1986).
- [42] T. Clifford, Fundamentals of Supercritical Fluids, Oxford University Press, Oxford(1999).
- [43] F. V. Bright, Supercritical fluid Technology, American Chemical Society, Washington(1992).
- [44] M. A. McHugh and V. J. Krukoni, Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice, 2nd ed., Butterworth-Heinemann(1994).
- [45] M. Perrut, J. Jung and F. Leboeuf, International Journal of Pharmaceutics 288, 3(2005).
- [46] M. Perrut, J. Jung and F. Leboeuf, International Journal of Pharmaceutics 288, 11(2005).
- [47] M. Perrut, STP Pharm. Sci. 13, 83(2003).
- [48] D. O. Thompson, Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst. 14, 1(1997).
- [49] W. Majewski, M. Perrut, Proceedings of the Seventh Meeting on Supercritical Fluids 2, 779(2000).
- [50] J. Jung, M. Perrut, J. Supercrit. Fluids 20, 179(2001).
- [51] M. R. De Fiori, E. Cadoni, D. Maricca and A. Piras, Dyes and Pigment, Vol. 45 p.195(2000).
- [52] S. Uzer, U. Akman and O. Hortacsu, J. Supercrit. Fluids, Vol. 17,

p.187(2000).

[53]. J. M. Min, M. W. Park, J. H. Jeon, B. S. Choi and Bae, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 42, p.213(2004).

[54]. M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin and M. M. Khin, Applied Energy, Vol. 74, p.195(2003).

[55]. J. Gregorowicz, Fluid Phase Equilibria, Vol. 238, p.142(2005).



감사의 글

실험실 들어온다고 교수님과 면담한 것이 불과 며칠 전 일인 것 같은데 어느덧 졸업을 앞두고 되었습니다. 이렇듯 저의 실험실 생활을 끝까지 잘 마무리 할 수 있게 많은 가르침을 주신 주창식 교수님께 깊은 감사를 드리며 논문 지도를 맡아주신 천재기 교수님과 이석희 교수님 그리고 화공과 여러 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 처음 실험실에 들어와서 어리버리 하던 절 잘 보듬어준 세란이 누나, 영우 선배. 나의 둘도 없는 대학친구 재준이. 그리고 언제나 힘이 되어준 정택이. 저의 4년 동안의 실험실 생활에서 얻은 또 하나의 열매입니다. 그리고 후배 민희, 승희 그리고 정임이에게 고맙다는 말을 전합니다. 고등학교 동기들 정호, 종현 그리고 효준이. 언제나 날 반갑게 맞아 주던 너희들이 있기에 그 동안 잘 견뎌 낼 수 있었던 것 같다. 앞으로도 함께하길 바랄게. 고마워~. 나의 대학 생활의 활력소가 되어준 마군단 재준, 화성, 상오, 보라, 진례, 현미 그리고 순정, 상미, 미경에게 감사의 말씀을 전합니다.

대학원 생활에서 항상 함께 해준 나의 사람. 앞으로도 영원히 함께하길 바랍니다.

끝으로 지금까지 절 지켜봐 주신 부모님과 누나 그리고 매형에게 고맙고 사랑한다는 말을 전합니다.

절 생각하고 사랑해주신 모든 분들께 이 글을 바칩니다.

2007년 1월

金 兌 原 올림