

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0120586 (43) 공개일자 2015년10월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 5/06 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2014-0046169	(72) 발명자 박수진 서울특별시 강남구 역삼2동 716-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호	
(22) 출원일자 2014년04월17일 심사청구일자 2014년04월17일	신혜경 전라북도 전주시 덕진구 안덕원로 251 한신희플러스아파트 115동 1003호	
	(74) 대리인 이은철	

전체 청구항 수 : 총 5 항

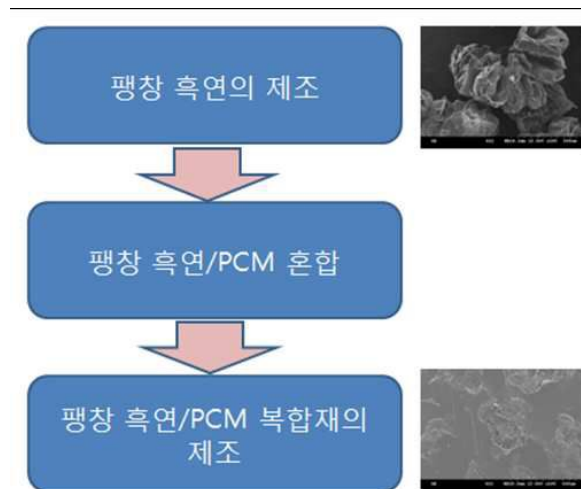
(54) 발명의 명칭 **상변이 물질 복합재의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 상변이 물질 복합재의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 팽창 흑연을 함유하는 상변이 물질 복합재의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면 열적 성질이 작은 상변이 물질에 팽창 흑연을 첨가함으로써, 열전도도를 향상시키고 팽창흑연 내 존재하는 팽창 간격으로 인하여 고체-액체, 액체-고체 상변화시 발생할 수 있는 열량 손실을 방지하여 열 손실을 최소화하는 형태 안정성을 부여한 상변이 물질 복합재를 제조하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20122020100030

부처명 산업통상지원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 상변이 축열재를 이용한 고밀도 열저장 소재 및 축열 컨테이너 모듈의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.10.01 ~ 2015.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 흑연을 산처리하는 단계;
- (2) 상기 산처리한 흑연을 열처리하여 팽창흑연을 제조하는 단계;
- (3) 상기 제조한 팽창흑연을 상변이 물질 및 증점제와 혼합하는 단계;를 포함하는 상변이 물질 복합재의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 산처리는 염산, 황산, 과염소산 및 질산을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 산으로 산처리하는 것을 특징으로 하는 상변이 물질 복합재의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 열처리는 200 내지 1500 ℃에서 10초 내지 2시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 상변이 물질 복합재의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계에서 상변이 물질은 탄화수소계 물질, 무기물수화계 물질 및 당알코올을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 하는 상변이 물질 복합재의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계에서 혼합공정은 용융된 상변이 물질을 혼합하여 진공 상태에서 혼합하거나 초음파를 가하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 상변이 물질 복합재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 상변이 물질 복합재의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 팽창 흑연을 함유하는 상변이 물질 복합재의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

화석 연료로부터 발생된 열에너지는 기계 에너지와 전기 에너지 등으로 변환시켜 얻는 에너지로 이용이 편리한 양질의 에너지이지만, 이용 후 남은 저온의 열에너지는 다른 에너지로 전환이 어려운 저급의 에너지이고 대부분

버려지는 폐에너지이다. 예를 들어, 산업공정에서 폐기되고 있는 폐열을 보면 산업용 요로는 30~60%, 보일러의 경우에는 9~20%, 대형 빌딩 공조의 경우에는 30~50%의 폐열이 배출되는 것으로 알려져 있고, 특히 발전기 부문에서 발생하는 배출 가스의 현열은 전체 입력 에너지의 50%를 넘는 것으로 나타나고 있다. 대부분의 폐열은 배가스, 배공기, 폐온수, 폐증기 등과 같은 형태여서 이를 회수하거나 저장하여 유용하게 활용하는 것은 에너지 이용 효율을 높이는 가장 좋은 방법이다. 따라서, 저급 및 폐에너지를 양질의 에너지로 전환 및 보관하기 위해 저급 및 폐열을 고밀도화하여 열 손실을 최소화할 필요가 있다. 관련 선행기술로는 한국 공개특허 제10-2011-0034577호(축열재의 제조 방법, 축열재, 축열 기능을 가진 흡착재, 및 캐니스터), 한국 등록특허 제10-0426828호(축열제조성물) 등이 있다.

[0003]

상변이 물질의 잠열 축열 복합재라는 것은 상변이 물질(Phase change material, PCM)이 온도에 의해 상이 변화하면서 발생하는 잠열의 형태로, 에너지 저장 가능 물질이며 에너지 고밀도화, 열회복성, 일정한 열온도로 유지하는 등의 특성을 가지고 있어 에너지 저장 매체로 많은 주목을 받고 있다. PCM 물질은 주로 유기물질과 무기물질로 분류된다. 유기물질의 PCM으로는 탄화수소로 이루어진 탄화수소계열 및 당류 등의 물질이 있으며, 무기물질의 PCM으로는 수화물 형태의 염화칼슘, 초산삼수화물 등이 있다.

[0004]

그러나, 대부분의 PCM 소재는 고체에서 액체로 상이 변화할 때 튜브나 일정한 용기 등을 필요로 하는데 이는 열저항의 증가 또는 원가 상승의 원인이 된다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 PCM 소재에 보조물질을 첨가하여 용융이나 응고 과정에서 PCM의 누출을 막고 전체적으로 고체 상태의 안정성을 향상시킬 필요가 있다. 또한, PCM은 열전도율이 낮아 주변의 열을 흡수하는 능력이 낮아 열전도성이 높은 물질을 보조제로 첨가할 필요가 있다. 보조제 첨가로 인한 열량 손실을 막기 위한 보조제의 형태도 중요하며, PCM을 용융할 때 PCM 내 보조제의 상변리를 제거하기 위한 증점제의 양과 종류도 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

본 발명의 목적은 상변이 물질의 열적 성질을 개선하기 위한 것으로서, 열전도성과 열적 안정성이 우수한 상변이 물질 복합재를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 흑연을 산처리하는 단계; (2) 상기 산처리한 흑연을 열처리하여 팽창흑연을 제조하는 단계; (3) 상기 제조한 팽창흑연을 상전이 물질 및 증점제와 혼합하는 단계;를 포함하는 상변이 물질 복합재의 제조방법을 제공한다.

[0007]

상기 (1)단계에서 산처리하는 염산, 황산, 과염소산 및 질산을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 산으로 산처리하는 것을 특징으로 한다.

[0008]

상기 (2)단계에서 열처리하는 200 내지 1500 °C에서 10초 내지 2시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0009]

상기 (3)단계에서 상변이 물질은 탄화수소계 물질, 무기물수화계 물질 및 당알콜을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 한다.

[0010]

상기 (3)단계에서 혼합공정은 용융된 상변이 물질을 혼합하여 진공 상태에서 혼합하거나 초음파를 가하여 혼합하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011]

상기와 같은 본 발명에 따르면 열적 성질이 작은 상변이 물질에 팽창 흑연을 첨가함으로써, 열전도도를 향상시키고 팽창흑연 내 존재하는 팽창 간격으로 인하여 고체-액체, 액체-고체 상변화시 발생할 수 있는 열량 손실을 방지하여 열 손실을 최소화하는 형태 안정성을 부여한 상변이 물질 복합재를 제조하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 본 발명에 따른 상변이 복합재의 제조공정도.

도 2는 열전도성 측정 결과.

도 3은 잠열 측정 결과.

도 4는 재순환 후의 잠열 측정 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0014] 본 발명은 (1) 흑연을 산처리하는 단계; (2) 상기 산처리한 흑연을 열처리하여 팽창흑연을 제조하는 단계; (3) 상기 제조한 팽창흑연을 상전이 물질 및 증점제와 혼합하는 단계;를 포함하는 상변이 물질 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 (1)단계에서 산처리는 염산, 황산, 과염소산 및 질산을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 산으로 산처리하는 것이 바람직하며, 2종의 산을 선택하여 혼합하는 왕수(aqua regia)처리하는 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0016] 상기 (2)단계에서 열처리는 200 내지 1500 °C에서 10초 내지 2시간 동안 실시하는 것이 바람직하며 고온 열처리 온도 및 시간에 따라 팽창 간격이 다른 팽창흑연을 제조할 수 있다. 상기 열처리 온도는 바람직하게는 400 내지 1500 °C, 더욱 바람직하게는 600 내지 1500 °C에서 실시하는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 고온의 온도가 200 °C 미만인 경우 산처리한 흑연의 팽창이 원만하지 않으며, 1500 °C를 초과할 경우 과도한 열처리에 의한 불필요한 비용이 소요되고 목적으로 하는 팽창흑연의 구조를 얻을 수 없다. 또한, 상기 열처리 시간은 바람직하게는 90초 내지 1 시간인 것이 최적의 효과를 나타낸다. 처리 시간이 10초 미만일 경우 팽창흑연 제조에 부족한 시간이 될 수 있고, 2 시간을 초과할 경우 흑연이 더 이상 팽창할 수 없는 한계 시간이 될 수 있으며 장시간의 열처리는 불필요한 시간, 에너지, 비용의 손실을 초래한다.
- [0017] 상기 (3)단계에서 상변이 물질로 옥타데칸, 헥사데칸, 노나데칸, 테트라데칸, 도데칸, 데칸, 옥탄, 사이클로옥탄, 페닐사이클로헥산과 같은 탄화수소계 물질, 염화칼슘과 같은 무기물수화물계 물질 및 에리스리톨, 만니톨, 갈락티톨과 같은 당알콜이 적용 가능하다. 또한, 증점제는 셀룰로오스, 회합형 우레탄, 알카리스웰러블(alkali swellerble)을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것이 바람직하며, 증점제의 종류와 양은 PCM 내 팽창흑연의 상 분리 제거에 영향을 미친다.
- [0018] 상기 (3)단계에서 혼합공정은 용융된 상변이 물질을 혼합하여 진공 상태에서 혼합하거나 초음파를 가하여 혼합하는 것이 바람직하다. 팽창흑연, 용융된 상변이 물질 및 증점제를 수 분에서 수 시간 동안 혼합공정 처리하여 물질들을 잘 섞음으로써, 팽창흑연이 고체-액체, 액체-고체 상변화시 발생할 수 있는 열량 손실로부터 보호할 수 있는 용기와 같은 보조제 역할을 수행하여 형태적 안정성과 열적 안정성을 부여해 주고 재순환시 팽창흑연의 애벌레와 같은 구조와 팽창 간격에 의하여 에너지 손실을 최대한 막을 수 있는 효과가 있다.
- [0019] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0020] **실시예 1.**
- [0021] 천연흑연 20 g을 황산과 질산 혼합액(4:1 v/v)에 첨가하여 24 시간 동안 반응시킨 후, 여과하여 증류수로 수회 세정하였다. 세정된 흑연은 진공 오븐 80 °C에서 8 시간 동안 건조시키고, 건조된 시료는 900 °C에서 90초 동안 고온 열처리하여 팽창흑연을 제조하였다.
- [0022] PCM으로는 당류의 일종인 에리스리톨을 10 g 취하여 120 °C에서 용융시킨 후 팽창흑연 0.25 g을 넣고 용융된 에리스리톨 내 팽창흑연의 상분리 방지를 위해 증점제로 carboxymethyl cellulose(CMC) 0.4 g을 첨가하여 팽창흑연을 고무 분산시켰다. 팽창흑연이 고무 분산된 용융 에리스리톨을 초음파 장치를 이용하여 1시간 이상 처리하였고, 이로써 팽창흑연 내 틈 사이로 용융 에리스리톨이 충전될 수 있도록 하였다.
- [0023] 이후, 팽창흑연이 함유된 용융 에리스리톨을 일정한 몰드에 부어 냉각시켜 PCM 복합체를 제조하였다.
- [0024] **실시예 2.**
- [0025] 상기 실시예 1에서 팽창흑연의 고온 열처리 시간을 3분을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PCM 복합체를 제조하였다.
- [0026] **실시예 3.**
- [0027] 상기 실시예 1에서 팽창흑연의 고온 열처리 시간을 10분을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PCM 복합체

를 제조하였다.

실시예 4.

상기 실시예 1에서 팽창흑연의 고온 열처리 시간을 30분을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PCM 복합재를 제조하였다.

실시예 5.

상기 실시예 1에서 팽창흑연의 고온 열처리 시간을 60분을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PCM 복합재를 제조하였다.

실시예 6.

상기 실시예 1에서 팽창흑연의 고온 열처리 시간을 120분을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PCM 복합재를 제조하였다.

비교예 1.

상기 실시예 1에서 팽창흑연 대신 천연흑연을 넣는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PCM 복합재를 제조하였다.

실험예 1. 열전도성 측정

팽창흑연을 함유한 PCM 복합재의 열전도성을 측정하기 위해 Thermo Con Tester M100을 사용하였으며, 순수 에리스리톨 복합재는 C-0, 천연흑연을 함유한 복합재는 C-1, 900 °C에서 90 초간 처리하여 얻은 팽창흑연을 함유한 복합재는 C-2, 900 °C에서 3 분간 처리하여 얻은 팽창흑연을 함유한 복합재는 C-3, 900 °C에서 10 분간 처리하여 얻은 팽창흑연을 함유한 복합재는 C-4, 900 °C에서 30 분간 처리하여 얻은 팽창흑연을 함유한 복합재는 C-5, 900 °C에서 60 분간 처리하여 얻은 팽창흑연을 함유한 복합재는 C-6, 900 °C에서 120 분간 처리하여 얻은 팽창흑연을 함유한 복합재는 C-7이라고 명칭하였다.

도 2를 참조하면 흑연을 함유하지 않은 순수 에리스리톨 복합재는 열전도도 값 약 0.3 W/mK를 나타냈으며, 천연흑연을 함유한 복합재는 1.13 W/mK를 나타냈다. 그러나, 팽창흑연이 함유된 복합재를 보면 열전도도 값이 2.06 W/mK에서 3.56 W/mK로 나타났다. 이는 팽창흑연의 팽창 간격이 넓어질수록 열전도도 값이 증가함을 나타내며, C-7 복합재의 경우 3.56 W/mK 정도의 높은 열전도도 값을 나타냈다. 이는 팽창흑연의 팽창 간격이 넓어질수록 팽창흑연 간의 접촉면 간격이 좁아져 열전도성이 용이해졌기 때문인 것으로 판단된다.

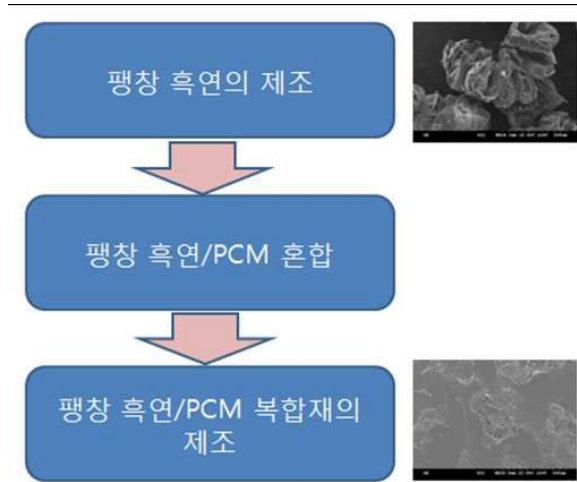
실험예 2. 잠열 측정

복합재에 대한 잠열은 시차주사 열량 측정법에 의한 DSC Q100 instrument를 사용하여 측정하였다. 일반적으로 PCM의 잠열은 흡열 피크의 면적에 의해 측정되는데, 도 3을 참조하면 순수 에리스리톨 복합재, 천연흑연을 함유한 복합재, 팽창흑연을 함유한 복합재 순으로 열량이 작게 나타났고 이는 흑연 첨가물에 의한 것으로 판단된다. 하지만 도 4를 참조하면, 순수 에리스리톨 복합재는 재순환시켰을 경우 열량 손실이 큰 반면, 팽창흑연을 함유한 복합재는 재순환시 열량 손실이 적음을 알 수 있다. 또한, 팽창흑연의 팽창 간격이 커질수록 잠열 값이 높아졌고 열량 손실은 더 적어짐을 알 수 있었다.

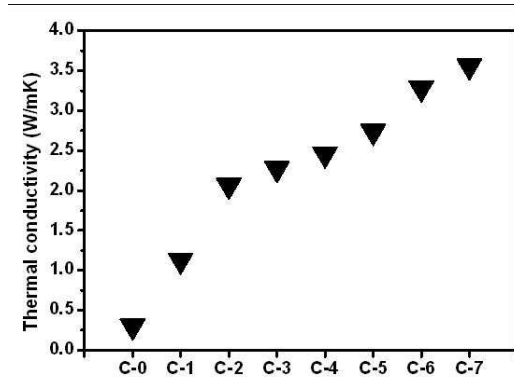
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

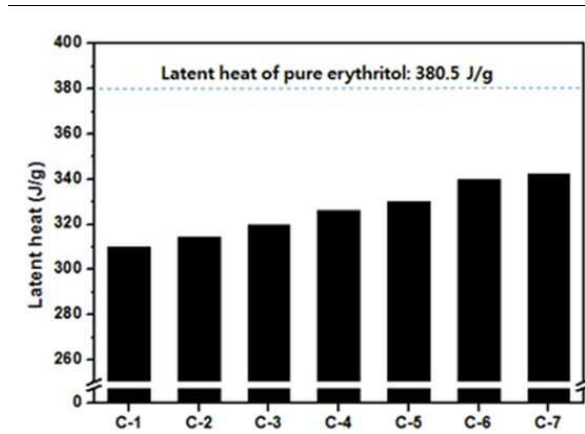
도면1



도면2



도면3



도면4

