



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0096447  
(43) 공개일자 2013년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C09K 5/06* (2006.01) *F28D 20/00* (2006.01)  
*C01B 31/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0017896

(22) 출원일자 2012년02월22일

심사청구일자 2012년02월22일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스  
내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

강용대

서울특별시 서초구 서초4동 서초래미안아파트  
104-905

최다희

경기도 수원시 영통구 영통동 1018-3번지 202호  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 5 항

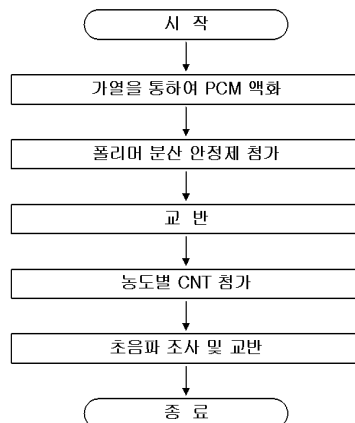
(54) 발명의 명칭 **축열 시스템용 상변화물질**

**(57) 요약**

본 발명은 축열 시스템에 사용되는 상변화물질의 제조방법에 관한 것으로, 탄소나노튜브 나노입자를 첨가하여 열전도도를 향상시킨 상변화물질을 제공한다.

열전도도가 향상된 상변화물질은 축열 시스템의 열전달율을 향상시키고 결정화 문제를 해결할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**김영진**

서울특별시 광진구 자양동 이튼타워 3지구 C동 50  
4호

**이주혁**

경기도 구리시 인창동 원일아파트103동 2304호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010201010028A-12-2-100

부처명 지식경제부

연구사업명 고효율히트펌프 냉온수기 개발

연구과제명 가정용 소형 히트 펌프 냉온수기 개발

주관기관 LG 전자 (주)

연구기간 2010.11.01 ~ 2013.10.31

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

탄소나노튜브 나노입자 및 스테아르산을 포함하는 축열 시스템용 상변화물질.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 나노입자는 스테아르산 유체의 0.05 내지 3.0 vol%가 첨가된 것인 축열 시스템용 상변화물질.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 축열 시스템용 상변화물질에 추가로 분산안정제를 첨가한 것을 특징으로 하는 축열 시스템용 상변화물질.

### 청구항 4

(a) 가열을 통하여 상변화물질을 액화하고 교반하는 단계; 및 (b) 탄소나노튜브 나노입자를 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계를 포함하는 축열 시스템용 상변화물질의 제조방법.

### 청구항 5

제5항에 있어서,

(a) 단계를 수행한 후에 추가로 분산안정제를 첨가하는 단계를 포함하는 축열 시스템용 상변화물질의 제조방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 축열 시스템에 사용되는 상변화물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 탄소나노튜브 나노입자를 첨가하여 열전도도를 향상시킨 상변화물질을 제공한다.

### 배경기술

[0002] 축열 시스템을 통한 열에너지의 효율적인 저장 및 활용 기술은 다양한 범위에 걸쳐 연구되어 왔다. 축열 시스템은 열에너지의 저장을 통하여 과잉 열원의 회수, 에너지의 공급과 수요의 시간적 불일치를 해소하기 위한 열원의 안정적 확보와 공급을 목적으로 하며, 다양한 방법으로 적용될 수 있고 관련 분야에서 상업적인 목적으로도 널리 응용된다.

[0003] 잠열축열방식은 현열축열방식에 비해 월등히 많은 에너지를 저장할 수 있고 잠열 장치의 상변화물질은 단위부피, 단위무게당 열에너지의 저장용량이 커서 현열 장치보다 부피나 무게를 크게 줄일 수 있다는 장점이 있기 때문에 최근에는 현열보다는 상변화물질(Phase Change Material, PCM)의 잠열을 이용해 고밀도 에너지 저장과 에너지 효율을 높이기 위한 신기술의 개발에 중점을 두고 있다.

[0004] 고열 조건에서 사용되는 축열 시스템은 상변화물질로 그 시스템에 알맞은 온도인 71 ℃에 적합한 스테아르산을 사용한다. 스테아르산의 융점과 용융열은 각각 67.5 ℃와 38 cal/g이고, 고체상태와 액체상태에서 각각 0.33 kW/mK, 0.16 kW/mK의 낮은 열전도도를 갖기 때문에 축열 시스템에서 열교환시 효율이 다소 떨어질 수 있다.

[0005] 또한, 축열 시스템에서 잠열을 이용해 열교환을 할 때 상변화물질에서 축열조 내의 저온 관으로 잠열이 방출되는데 이때 관 외벽부터 상변화물질의 결정화가 시작된다. 이 결정화현상으로 인하여 아직 액체상태로 열을 내포

하고 있는 상변화물질과 관 내부와의 열교환시 열전달이 방해받게된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국 공개특허공보 제 2009-0236079 호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 축열 시스템의 상변화물질로 스테아르산을 사용하였을 때 발생하는 열 교환 시스템의 낮은 효율과 상변화물질의 결정화 및 그로 인한 문제점을 해결하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 탄소나노튜브 나노입자 및 스테아르산을 포함하는 축열 시스템용 상변화물질을 제공한다.

[0009] 또한 본 발명은 가열을 통하여 상변화물질을 액화하고 교반하는 단계 및 탄소나노튜브 나노입자를 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계를 포함하는 축열 시스템용 상변화물질의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 열전도도가 향상된 상변화물질은 축열 시스템의 열전달율을 향상시키고 열교환시 결정화 문제를 해결할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 나노 상변화물질의 제조방법을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 나노 상변화물질의 제조방법을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에서의 상변화물질 제조 시 첨가되는 탄소나노튜브를 주사형 전자 현미경(FE-SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 4는 실시예 2에 따른 분산안정도 실험 결과이다.

도 5는 나노 상변화물질의 열전도도 측정에 사용되는 장치를 나타내는 개략적인 도면이다.

도 6은 탄소나노튜브의 농도에 따른 상변화물질의 열전도도를 나타내는 도면이다.

도 7은 탄소나노튜브의 농도에 따른 상변화물질의 유효 열전도도 증가율을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 탄소나노튜브 나노입자 및 스테아르산을 포함하는 축열 시스템용 상변화물질을 제공한다.

[0013] 시스템의 작동온도에 적용 가능한 상변화물질에는 유기물인 스테아린산(녹는점 71 ℃), 무기물인  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (녹는점 73.5 ℃) 등을 사용할 수 있다. 그러나 무기물을 상변화물질로 사용할 경우 무기물이 상변화를 거듭하며 상분리현상이 나타나거나 부식성이 강하다는 단점이 있다. 유기 상변화물질은 나프탈렌(78.2 ℃), 프로필아미드(81.3 ℃), 폴리글리콜E6000(66 ℃) 등 일 수도 있다.

- [0014] 상기 탄소나노튜브 나노입자가 스테아르산 유체의 0.05 내지 3.0 vol%가 첨가된 것인 축열 시스템용 상변화물질을 제공한다.
- [0015] 탄소나노튜브의 농도는 상변화물질의 열전도도에 영향을 미친다. 0.05 vol% 이하에서는 탄소나노튜브 나노입자의 응집이 일어나고, 3.0 vol% 이상에서는 열전도도가 낮아진다.
- [0016] 본 발명은 상기 축열 시스템용 상변화물질에 추가로 분산안정제를 첨가한 것을 특징으로 하는 축열 시스템용 상변화물질을 제공한다.
- [0017] 분산안정제로는 PVP(poly vinyl pyrrolidone), SDS(sodium dodecyl sulfate), Triton X-100, DTAB(dodecyl-trimethyl ammonium chloride)를 사용할 수 있다.
- [0018] 분산안정제를 넣지 않은 경우, 탄소나노튜브 나노입자들은 용매인 스테아르산 안에서 서로 응집되거나 가라앉아 열전도도 상승에 영향을 줄 뿐만 아니라, 축열 시스템으로의 적용이 불가하다.
- [0019] 본 발명의 한 구체예에서, 폴리머 분산안정제인 PVP(Polyvinyl pyrrolidone)는 탄소나노튜브 나노입자를 둘러싸게 되어 입자간 직접적인 접촉을 방지하게 되어 나노 상변화물질의 분산안정도를 높인다.
- [0020] 본 발명은 가열을 통하여 상변화물질을 액화하고 교반하는 단계 및 탄소나노튜브 나노입자를 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계를 포함하는 축열 시스템용 상변화물질의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 또한 본 발명은 상기 제조방법에서 추가로 분산안정제를 첨가하는 단계를 포함하는 축열 시스템용 상변화물질의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 도 1 및 2와 같이 녹는점 이상의 온도로 가열하여 액화시킨 스테아르산에 분산안정제를 첨가하고 교반시키며 카본나노튜브 입자를 첨가한 후 초음파분쇄 처리하여 제조한다.
- [0023] 초음파 처리를 함에 있어, 1 W 내지 200 kW의 에너지를 가하도록 주파수 1 kHz 내지 200 MHz로 60분 이상 초음파 처리를 수행한다. 또한, 여기에서 교반 처리는 마그네틱 등을 이용한 일체의 교반 처리를 일컫는다. 상기 교반은 100 내지 700 rpm에서 60 내지 120 분 동안 수행할 수 있다.
- [0024] 열전도도가 뛰어난 탄소나노튜브 나노입자를 첨가함으로써 지방산인 스테아르산 유체에 분산안정성을 유지시킬 수 있다. 탄소나노튜브 나노입자가 첨가된 스테아르산은 탄소나노튜브 나노입자의 대류에 의해 활발하게 유동하여 유체의 열전도도가 향상되고, 그에 따라 축열시스템에서 발생하는 결정화 문제를 해소하고 축열 시스템의 효율을 높일 수 있다.
- [0025] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0026] <실시예 1> 축열 시스템용 상변화물질 제조
- [0027] 도 1은 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 나노 상변화물질의 제조방법을 나타낸 것이다. 스테아르산(DAE JUNG Chemical & Metal 사)의 녹는점인 71.0 °C 이상 가열하여 액화시킨 스테아르산에 폴리머 분산안정제로 쓰이는 PVP(Polyvinyl pyrrolidone, Aldrich Chem에서 구입)를 1:5 중량비로 첨가하고 교반하였다. 충분히 녹여준 다음 카본 나노튜브 입자(CNT CO. LTD. 사의 MWCNT-100 모델, 도 3)를 넣고 교반하며 초음파분쇄기를 이용하여 분쇄하였다. 탄소나노튜브 나노입자 및 PVP는 전체 샘플의 양 400 g(약 600 ml)를 기준으로 아래의 표 1과 같이 첨가하였다. 교반 처리는 마그네틱바를 이용하였고, 초음파 처리는 영진코퍼레이션 사의 VCX-750모델(Ultrasonic Processor 750watt)을 이용하여 350 W, 20 kHz로 60 분 동안 수행하였다.

표 1

| vol% | Carbon nanotube (g) | Polyvinyl Pyrrolidone (g) |
|------|---------------------|---------------------------|
| 0.05 | 0.01063             | 0.05316                   |
| 0.1  | 0.02127             | 0.10636                   |
| 0.5  | 0.10679             | 0.53396                   |
| 1.0  | 0.21466             | 1.07331                   |
| 3.0  | 0.65726             | 3.28631                   |

[0028]

[0029] 표 2는 본 발명에 사용된 물질과 그 상태량을 나타낸 것이다.

표 2

|                              |                      |                               |
|------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| Stearic acid                 | Assay                | 95.0 %                        |
|                              | Melting point        | 64.0~71.0 °C                  |
|                              | Latent heat capacity | 203 kJ/kg                     |
|                              | Thermal conductivity | 0.33/0.16 W/mK (Solid/Liquid) |
| Multi-walled Carbon nanotube | Purity               | > 95 wt %                     |
|                              | Average Diameter     | 20 nm                         |
|                              | Bulk Density         | 0.03~0.05 g/cm <sup>3</sup>   |
|                              | Thermal conductivity | 3000 W/mK                     |

[0030]

[0031] <실시예 2> 분산안정성 평가

[0032] 본 발명에 따른 상변화물질의 PVP 유무에 따른 분산안정성을 170 시간 동안 관찰하여 시각적으로 평가하였다.

[0033] 도 4는 탄소나노튜브의 농도가 0.05 vol%일 때 PVP를 첨가하지 않은 것(좌), 첨가한 것(우)을 제조 직후, 50시간 후, 170시간 후 관찰한 사진이다. PVP를 첨가하지 않은 경우에는 50시간 후 탄소나노튜브 나노입자가 응집되어 침전된 것을 관찰할 수 있었고, PVP를 첨가한 경우에는 170시간 후에도 분산안정성을 유지함을 확인하였다.

[0034] <실시예 3> 열전도도 측정

[0035] 표 3은 본 발명에 따른 상변화물질의 열전도도 측정 시 온도 조건과 제조 시 사용되는 초음파분쇄기의 운전 조건을 나타낸 것이다.

표 3

|                      |           |        |
|----------------------|-----------|--------|
| Measuring Temp.      | 71 °C     |        |
| Total vol. of sample | 600 mL    |        |
| Ultra sonication     | Time      | 60 min |
|                      | Frequency | 20 kHz |
|                      | Power     | 350 W  |

[0036]

[0037] 열전도도 측정에 사용된 장치를 도 5에 개략적으로 나타내었다. 상기 장치를 이용하여 나노 상변화물질의 열전도도 증가율을 정량적으로 평가할 수 있다.

[0038] 나노 상변화물질의 열전도도 측정을 위하여 유체의 열전도도 측정에 일반적으로 사용되는 Carslaw & Jaeger 식을 기반으로 하는 비정상 열선법(Transient hot-wire method)이 사용되었다. Carslaw & Jaeger 식은 수학적 1에 나타내었다. 비정상 열선법은 매우 가는 금속선에 전류를 흘려주어 시간에 따른 금속선의 온도상승을 측정하여 주변 유체의 열전도도를 측정하는 방법으로 유체 내에서 일어나는 자연대류의 영향을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 측정시간이 짧고 실험장치가 간결하며 정밀한 측정이 가능하다는 장점이 있다.

수학식 1

$$k = \frac{\frac{q}{4\pi}}{\frac{d\Delta T}{d(\ln t)}}$$

[0039]

[0040] 도 6은 탄소나노튜브의 농도에 따른 상변화물질의 열전도도를 나타내는 도면이다.

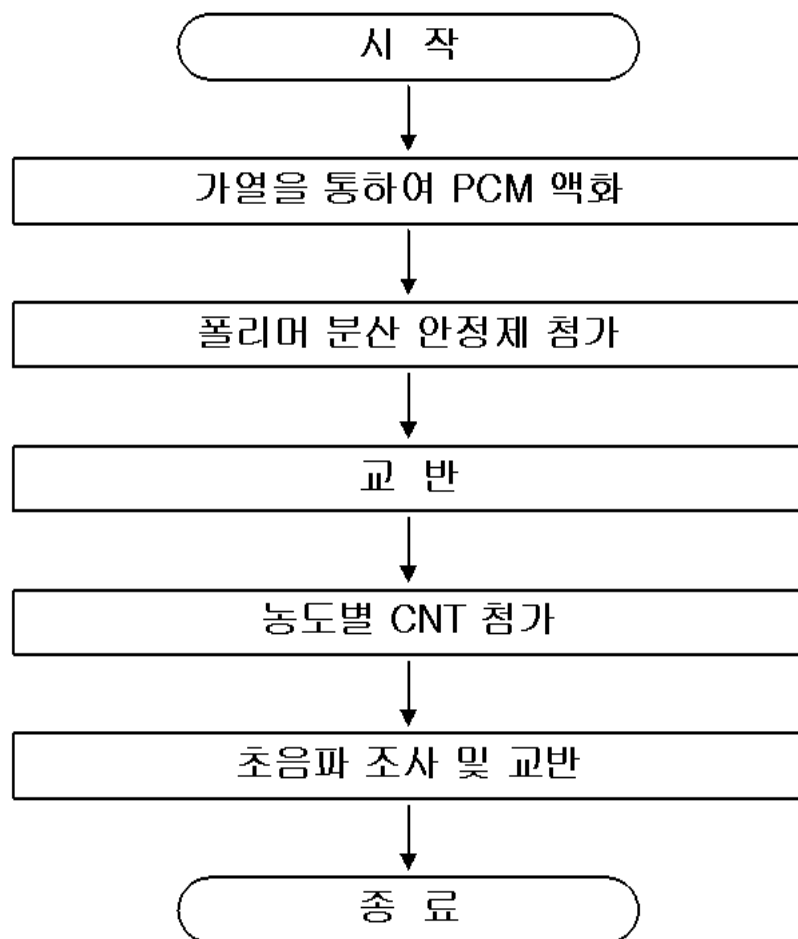
[0041] 탄소나노튜브 나노입자를 1.0 vol%의 농도로 첨가한 경우에 열전도도가 가장 높게 측정되었다. 1.0 vol% 이하의 농도에서는 CNT 나노 입자의 첨가율이 높아질수록 열전도도 또한 상승하는 경향을 보이고 있으나, 3.0 vol% 에서는 오히려 1.0 vol% 보다 열전도도가 낮게 측정되었다. 이것은 눈에 띄진 않지만 고농도 일수록 상변화물질 내에서 탄소나노튜브 나노입자들의 미세하게 응집이 일어나기 때문인 것으로 추측된다.

[0042] 도 7은 탄소나노튜브의 농도에 따른 상변화물질의 유효 열전도도 증가율을 나타낸 것이다.

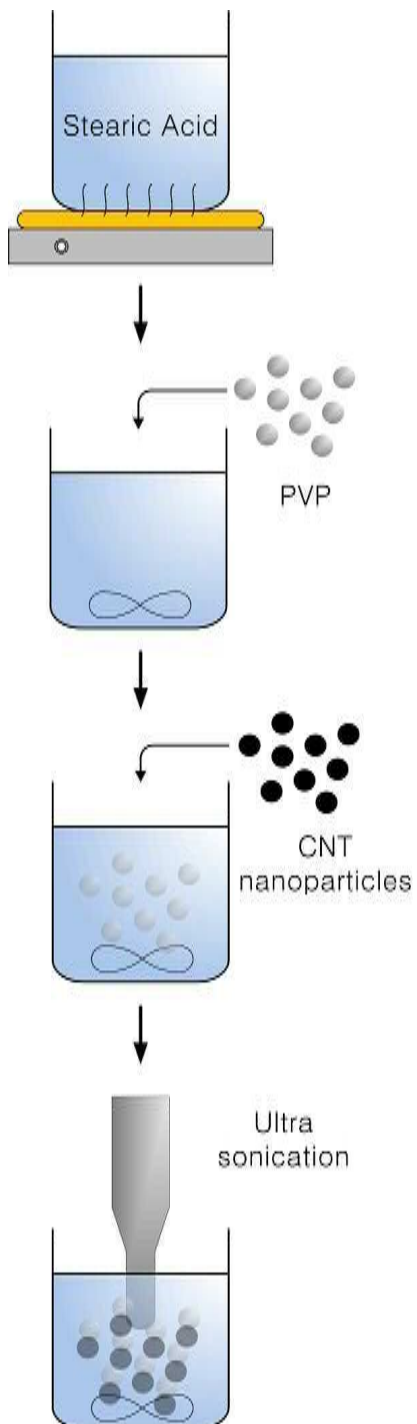
[0043] 유효 열전도도 증가비를  $k/k_{\text{pure}}$  로 나타내었으며 여기에서  $k_{\text{pure}}$ 는 탄소나노튜브 나노입자를 첨가하지 않은 순수한 스테아르산의 열전도도를 의미한다. 열전도도가 가장 높은 1.0 vol%의 경우에 순수 스테아르산의 경우보다 21.4% 가 증가한 것으로 나타났다.

도면

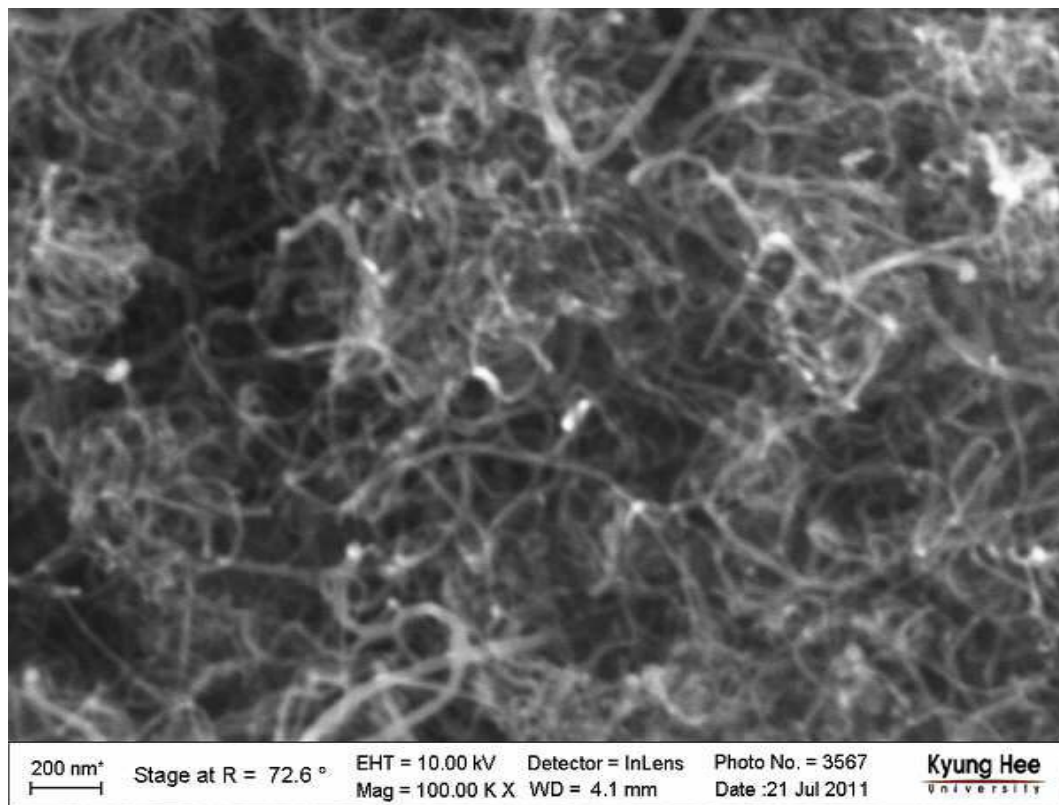
도면1



도면2



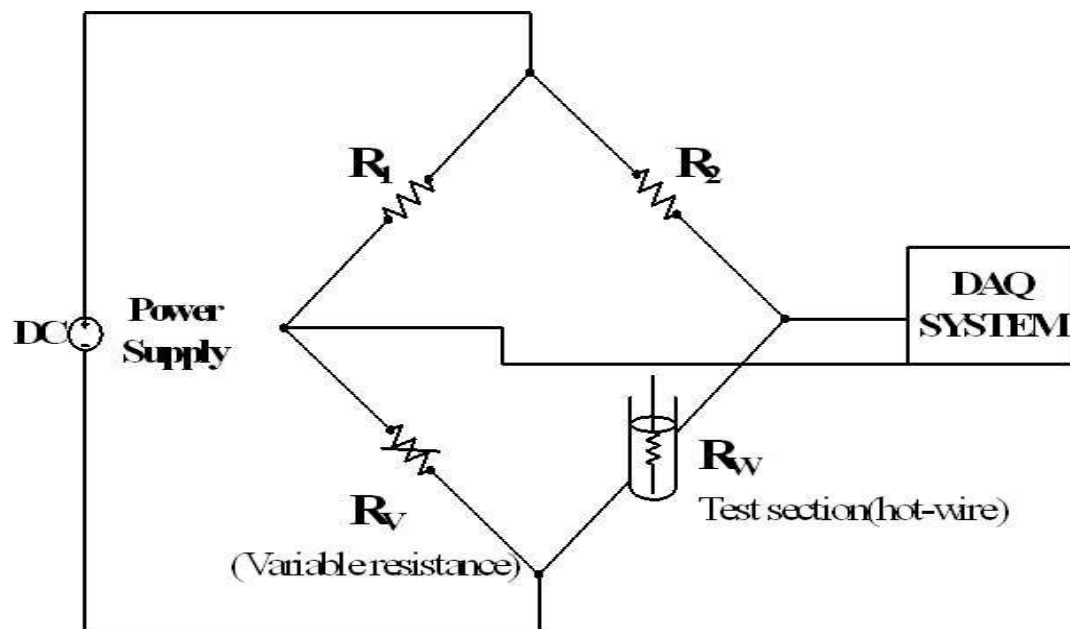
도면3



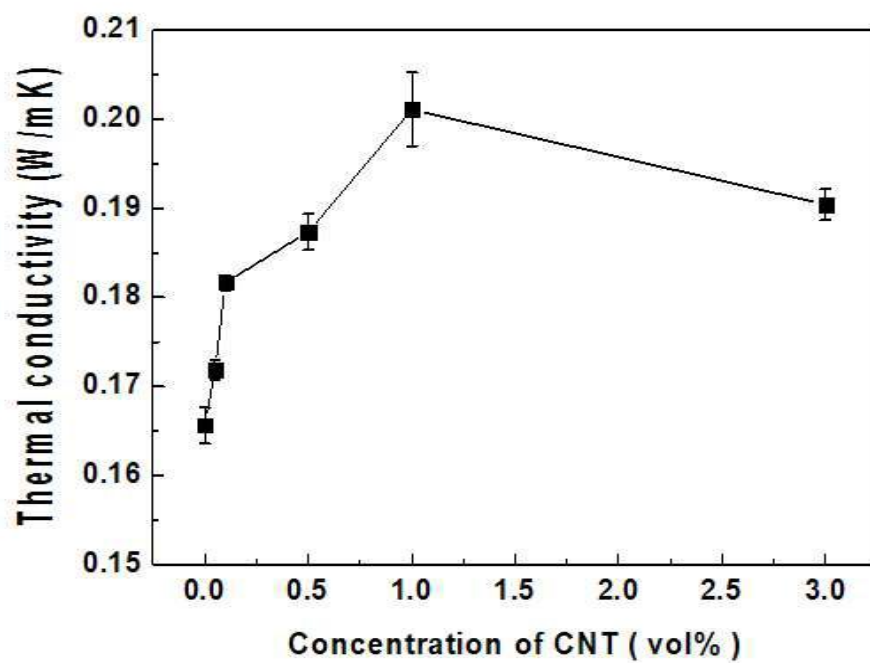
도면4

| hours     | without PVP |    | with PVP |    |     |
|-----------|-------------|----|----------|----|-----|
|           | 0           | 50 | 0        | 50 | 170 |
| 0.05 vol% |             |    |          |    |     |

도면5



도면6



도면7

