

## 수분이 NaKZn-Chloride의 녹는점과 고온안정성에 미치는 영향

이정환\*\*\* · 김 영\*\*\*,† · 윤석호\*\*\* · 이공훈\*\* · 최준석\*\*

\*과학기술연합대학원대학교 플랜트기계공학과

34113 대전광역시 유성구 가정로 217

\*\*한국기계연구원 열시스템연구실

34103 대전광역시 유성구 가정북로 156

(2018년 3월 27일 접수, 2018년 5월 31일 수정본 접수, 2018년 6월 4일 채택)

## Effect of Moisture on the Melting Point and High-Temperature Stability of NaKZn-Chloride

Lee Jeong Hwan\*\*\*, Kim Young\*\*\*,†, Yoon Seok Ho\*\*\*, Lee Kong Hoon\*\* and Choi Jun Seok\*\*

\*Department of Plant System and Machinery, University of science and Technology, 217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Korea

\*\*Department of Thermal Systems, Korea Institute of Machinery and Materials, 156, Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34103, Korea

(Received 27 March 2018; Received in revised form 31 May 2018; accepted 4 June 2018)

### 요 약

NaCl-KCl-ZnCl<sub>2</sub> 혼합물(NaKZn-Chloride)의 열물성을 조사하여 열저장 매체로서의 잠재성을 평가하였다. 고온용 축열물질로 이용하기 위해서는 축열온도 범위에서 안정된 열물성을 유지하여야 하는데, 사전실험 결과 해당 혼합물은 알려진 고온안정온도인 850 °C 보다 훨씬 낮은 온도에서 급격한 분해가 진행되었다. 이에 본 연구에서는, 흡수된 수분에 의해 축열물질의 열적 성질이 변화되는지 확인하고자 하였다. 혼합물의 수분함량에 따라 열물성이 변화되는 지를 열물성 장비로 측정하였으며, 가열-냉각 반복실험을 통해 다시 한 번 확인하였다. 그 결과 녹는 점의 경우 흡수된 수분에 관계없이 일정하지만, 고온 안정성의 경우 흡수한 샘플에서 다소 낮아지는 것을 알 수 있었다. 본 연구결과에 따라 흡습성을 가지는 고온 축열물질을 사용하는 시스템에서 수분과의 접촉을 줄임으로써 축열물질의 손실을 줄일 수 있다.

**Abstract** – The high temperature stability of a chloride mixture, NaCl-KCl-ZnCl<sub>2</sub> (NaKZn-Chloride), is investigated to evaluate its potential as a thermal storage material. A thermal storage media should maintain a stable thermal properties within the temperature range of heat storage. Results from an a priori experiment showed that the NaKZn-chloride is stable only up the much lower temperature, while its stability limit is reported to be 850 °C in the literature. This study aims to investigate if the thermal property is changed by the moisture absorbed in the heat storage material. The effect of moisture content on the thermal properties was measured. The results show that the melting point remains the same regardless of the amount of moisture absorbed. Meanwhile, the high temperature stability is lower for the moisture treated samples. The results of this work infer that the loss of a hygroscopic thermal storage media can be reduced by avoiding its contacts to moisture in designing high temperature thermal storage systems.

Key words: Molten salt, NaKZn-chloride, Hygroscopicity, Stability limit, Thermal property

### 1. 서 론

열에너지 저장 장치는 태양 에너지와 같은 열에너지를 저장해 두었다가 밤이나 다른 기간 동안 사용 가능하도록 하며, 버려지는 열을 저장하여 필요시 재사용 가능하게 하는 이점을 가진다[1]. 열에

너지 저장법 중 잠열 축열 방식의 저장법은 현열 축열에 비해 장치 크기를 줄이며, 상전이가 일정한 온도에서 축열, 방열을 하므로 에너지의 질이 균일하지만 별도의 이송 유체가 필요하다는 단점이 있다[2]. 액체나 기체 상태에서 이용하는 현열 축열의 경우 열저장 매체를 직접 이송유체로도 이용가능한 장점이 있으며, 산업에서 운전가능한 액체의 경우 시스템 설계 및 운영에 훨씬 유리하다. 발전 시스템을 위한 현열 축열의 경우, 저장 및 이용할 수 있는 고온온도가 높을수록 전체 발전 효율이 올라가는데[3], 열저장 온도를 높이기 위해서는 운전하고자 하는 온도범위에서 저장매체의 열적 안정성이 매우 중요하다[4,5]. 또한 고온 열저장을 산업에서 발생하는

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ykim@kimm.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고온열의 효율적인 활용에 기여할 수 있다[6].

다양한 저장매체 중에서 용융염은 높은 온도에서도 액체상태를 유지하여 밀도가 높고 열적 안정성을 가지는 장점이 있다. 용융염을 고온 열저장 매체로 이용하기 위하여 낮은 녹는점을 가지며, 높은 열적 안정성을 가지는 Nitrate/nitrite계, Carbonate계, Chloride계 용융염의 열전도도, 열용량, 부식, 전기화학적 특성 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[7-11]. 열의 이용효율을 높이기 위해서는 사용 가능한 온도범위가 넓을수록, 즉 고온에서 안정성을 가지면서도 녹는점이 낮을수록 좋으므로[12], 고온 안정성이 높은 물질의 공융혼합물에 대한 연구가 주로 이루어졌다. 적절한 조성의 공융혼합물이 형성되면, 분자간 힘을 파괴하여 엔탈피의 변화를 줄이거나 상변화시 발생하는 무질서도를 증가시켜 녹는점이 크게 감소하게 된다[13].

이러한 목적으로 Chloride계 혼합물은 고온에 적용 가능하면서도 가장 온도범위가 넓은 물질로 제안된 바 있으며, 특히 NaCl-KCl-ZnCl<sub>2</sub> 혼합물(NaKZn-Chloride)은 낮은 녹는점과 높은 고온안정온도를 지녀 고온 저장매체의 후보물질로 발표되었다[7,14,15]. Li 등의 연구에서 NaCl-KCl-ZnCl<sub>2</sub> 액체의 구조, 조성 등의 상호작용 조사를 위하여 분자시뮬레이션을 수행한 결과, ZnCl<sub>2</sub>의 농도가 높을 때 액체의 기본 구조에 지배적인 네트워크 특성을 나타내며, KCl의 비율이 높은 경우 낮은 점도와 높은 열전도성을 나타내었다[12]. Halotechnics에서는 다양한 조성에 대한 실험을 수행하여 해당 혼합물의 최적조성을 제시하였고(NaCl : KCl : ZnCl<sub>2</sub> = 7.5 : 23.9 : 68.6), 이 때 녹는점이 204 °C, 고온 안정온도(Stability limit)가 850 °C 라고 발표하였다[7,13,16]. 그러나 사전실험 결과 선행 연구와 다른 결과를 얻었는데, 원료물질인 ZnCl<sub>2</sub>과 KCl이 모두 흡습성이 높은 특성을 가짐에 따라 NaKZn-Chloride 혼합물도 높은 흡습성을 가지게 되어, 보고된 물성과 측정된 물성의 차이에 흡습성이 미치는 영향에 대한 평가가 필요하였다.

기존 연구에서 흡습에 대한 영향을 살펴본 예로 나노 복합 재료의 수분 흡수에 따라 재료는 연성이 되며, 물리적 노화에도 영향을 미침을 밝힌 바 있다[17]. 폴리우레탄 형상 기억 폴리머의 경우에도 수분 흡수가 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 현저히 감소시켰다[18]. T<sub>g</sub> 이상에서 비정질 재료의 결정화가 수분 함량 및 시간에 의존하여, 건조 및 저장시의 온도, 시간의 변화에 물리적상태, 성분에 영향이 있다[19].

공융 조성물에 대한 연구에서는 대기중의 수분 흡습에 의해 용융온도가 15 °C 이상 감소한 바 있다[20]. 수분 함량에 따라 DSC 장비를 사용하여 잠열을 알아 보고자 할 때 수분에 의해 측정값이 달라졌다[21]. 한편, AlQaydi 등의 연구에서는 모래와 수분 등의 실제 자연조건을 모사하여 이에 따른 Nitrate계 용융염의 고온 안정온도, 녹는점, 열용량의 변화를 살펴보고, 수분과 모래 조건이 이들에 미치는 영향이 있음을 밝혔다[22].

따라서, 본 연구에서는 흡습이 NaKZn-Chloride 물질의 축열재료로서의 물성과 녹는점에 미치는 영향을 확인하고, NaKZn-Chloride 물질의 고온안정온도가 적절히 측정되었는지를 확인하고자 하였다.

Table 2. Experimental condition for DSC and TGA measurements

	DSC	TGA
Crucible (Pan)	Al 40 µl	Al 100 µl
Atmosphere	N <sub>2</sub>	
Temperature profile	25 °C (5 min) - Heating - 500 °C (5 min)	Heating - 800 °C (5 h)
Heating rate	10 (°C/min)	

## 2. 실험

기존 문헌에 나와있는 최적 조성의 NaKZn-Chloride 혼합물[7]의 열물성을 확인하기 위해 NaCl 7.5 wt%, KCl 23.9 wt%, ZnCl<sub>2</sub> 68.6 wt%의 조성을 가지는 혼합물을 제조하여 실험에 사용하였다. 시약은 모두 대정화금[23] 으로부터 공급받아 사용하였으며, NaCl과 KCl은 순도 99%, ZnCl<sub>2</sub>은 순도 98%의 제품을 사용하였다.

### 2-1. 수분함량에 따른 열물성 변화 측정 실험

흡습의 영향을 알아보기 위하여 같은 질량으로 조합된 물질을 서로 다른 시간 동안 상온에 노출시켜 흡습시켜 수분함량이 다른 샘플을 제조하였다. 수분함량 0%의 건조 샘플은 대정화금의 Silicagel Blue 제품을 넣은 DURAN사의 일반 데시케이터에서 6시간 동안 건조시켜 제조하였다. 수분 함유는 실제 상용 플랜트에서 흡습이 있는 경우를 고려하여, 6% 수분 함유된 물질은 온도 약 19 °C, 습도 약 45%의 상온에서 3시간 동안 수분에 노출시켜 제조하였으며, 24% 수분 함유된 물질도 같은 온도, 습도에서 6시간 동안 노출하여 얻었다. Table 1에 표현된 바와 같이 수분환경에 노출 전 질량 대비 늘어난 질량으로부터 수분함량을 계산하였다.

준비된 각 샘플에 대해 Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA)를 이용하여 Table 2에서 제시한 조건 하에서 녹는점과 고온에서의 질량변화를 측정하여 열 물성이 변화하였는지를 평가하였다.

### 2-2. 고온 가열-냉각 Cycle 반복 실험

TGA를 이용하여 물질의 고온안정성을 측정하는 방법은 물성평가에 가장 많이 이용되는 방법이지만, 매우 소량에 대한 측정이며 특히 본 연구의 대상물질인 NaKZn-Chloride의 경우 측정값이 불안정한 양상을 보였으므로 TGA 결과만으로는 정확한 질량 손실량을 측정하기 힘들다고 판단하였다. 따라서 정확한 질량 손실의 양을 알기 위하여 대용량에 대하여 고온가열로(Furnace)를 이용한 실험을 추가로 실시하였으며, TGA 측정 결과 약 430 °C 이후까지가 고온 안정온도로 보았기 때문에 그보다 낮은 300 °C를 기준으로 실험을 진행하였다. 또한, 고온 축열재료로서의 안정성이란 축열-방열의 Cycle이 반복되어도 물성이 변하지 않고 손실이 없는 것을 의미하므로, 각 Cycle 마다 샘플의 질량변화를 측정하여 비교해보았다.

Cycle 반복실험을 위해 NaKZn-Chloride를 각각 100 g 두 개의 샘플을 스테인레스 스틸 304 재질의 용기에 담아 준비하였다. 두 개의 샘플 중 하나의 샘플은 흡습시키지 않은 샘플이며, 다른 샘플은

Table 1. Moisture contents of the samples calculated from the mass change

Moisture content (NaKZn-chloride)	0%	6%	24%
Initial weight (g)	0.51	0.51	0.51
After exposure to moisture (g)	0.51	0.54	0.63
Moisture absorbed (wt%)	0	5.88	23.53

흡습 처리 한 샘플이었다. 흡습 처리과정에서 샘플은 빠른 흡습을 위해 온도 25 °C, 습도 90% 조건의 항온항습조에서 100 g 대비 약 5% 정도의 질량 증가가 될 때까지 흡습을 시켰다. 흡습 전 두 샘플의 초기 질량을 측정 한 후 흡습 처리한 샘플은 흡습 후 질량 측정을 한번 더 실시한다.

그런 다음 가열 처리과정에서 흡습 처리하지 않은 샘플과 흡습 처리한 샘플의 초기 질량을 측정한 후 두 샘플을 고온가열로에 넣고 300 °C에서 1시간 유지한 후 꺼내어 질량을 측정하였다. 가열 후 샘플은 고온가열로에서 꺼내어 상온에서 약 60분 이상 두어 냉각시켰으며, 냉각시킨 두 샘플 중 흡습 샘플을 다시 항온항습조에 넣고 흡습을 시켰다.

이와 같은 흡습, 가열의 과정을 Fig. 1에 제시된 1번의 가열-냉각 Cycle로 정하였다. 약 60시간 동안 18번 반복 실험을 하였다. 흡습 시킨 샘플의 한 사이클당 수분 함량에 따른 질량 변화는 Fig. 2와 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 수분함량에 따른 녹는점 변화 비교

수분함량의 샘플에 대하여 DSC로 녹는점을 같은 샘플을 3번 반복하여 확인하였다. Fig. 3을 보면 24% 수분함량의 샘플에 대해 처

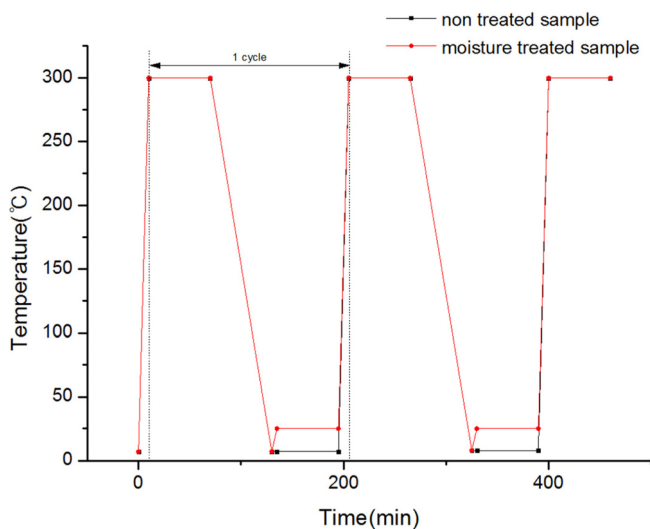


Fig. 1. Temperature profile in the heating-cooling cycle.

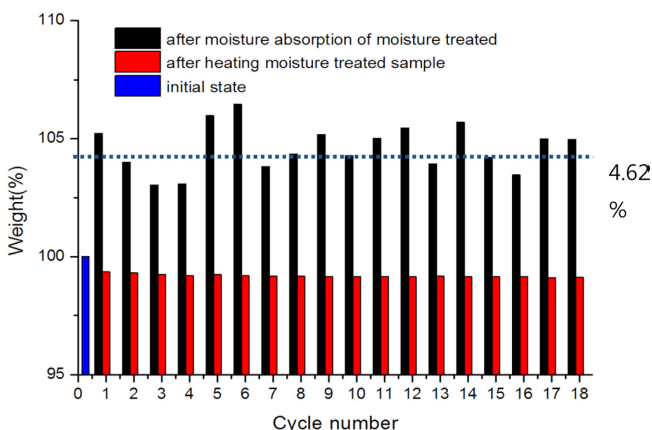


Fig. 2. Weight change of moisture treated sample.

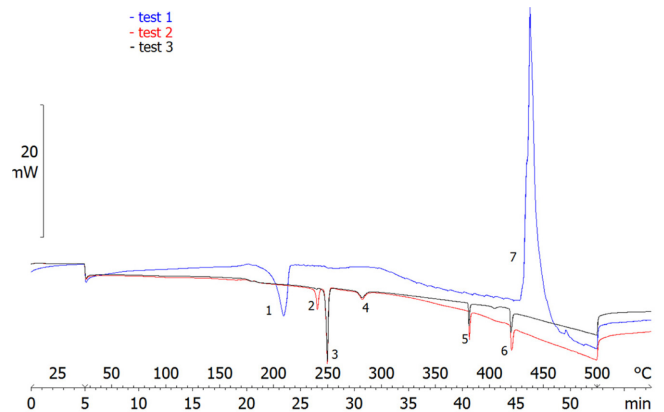


Fig. 3. DSC three times repeated test results of 24% moisture containing material.

음 DSC 결과를 파란색, 두 번째 측정 시 결과를 빨간색, 세 번째 측정 시 결과를 검은색 그래프로 나타내었다.

Fig. 3에 표시된 피크 1은 수분에 의한 변화로 낮아진 녹는점이라고 생각된다. 피크 3은 물질의 녹는점으로 수분에 의한 영향이 사라진 두 번째와 세 번째 측정시 동일한 온도에서 나타났다. 따라서, 첫 번째 가열에서는 해당 물질이 녹는점이 변화하였더라도 수분이 제거된 후에는 다시 본래의 녹는점을 유지함을 확인할 수 있다. 피크 2, 4, 5, 6은 첫 번째 측정에서는 나타나지 않았고, 피크의 위치가 변하는 특성을 보였다. 이는, 첫 번째 측정을 위한 가열시 생성된 물질이 참여하는 반응에 의한 것으로 보인다. 첫 번째 측정의 결과 그래프에서 300 °C 부근의 영역에서 변곡점이 발생하였고, 이로 보아 피크로 나타나지 않은 또 다른 반응이 있었을 수 있다. 마지막 피크 7은 첫 번째 측정에서만 관찰되었으므로 수분이나 불순물과 관련된 발열 반응으로 보인다.

Fig. 4-6에 각 0%, 6%, 24% 수분함량의 샘플에 대한 DSC 측정 결과를 나타내었다. 0% 샘플의 경우 Onset 값이 247 °C로 측정되었으며, 수분함량 6% 샘플은 Onset 값이 247 °C, 수분함량 24% 샘플 또한 같은 247 °C로 측정되었다. 이로부터 초기의 수분량과 관계 없이 수분제거 후 혼합물의 녹는점에는 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

그런데, 녹는점에서의 엔탈피 변화를 비교하여 보면 수분이 없을 경우 -27.34 J/g 인데 비해, 6%와 24% 수분함량 샘플의 경우에는

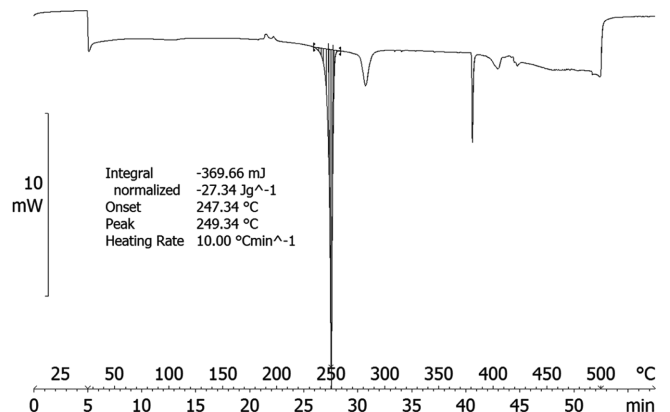


Fig. 4. DSC result of 0% moisture containing material.

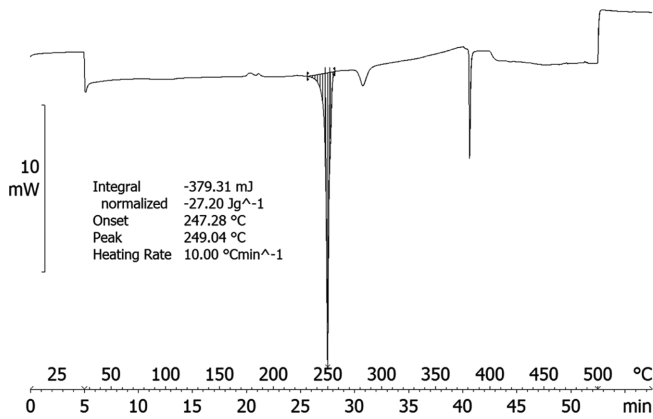


Fig. 5. DSC result of 6% moisture containing material.

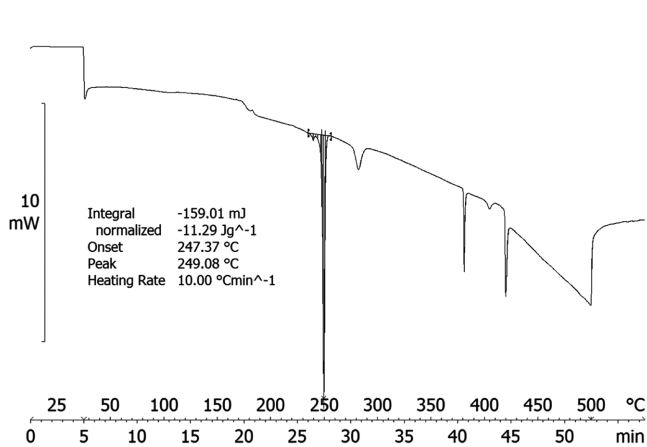


Fig. 6. DSC result of 24% moisture containing material.

각각 -27.20 J/g, -11.29 J/g으로 수분함량이 높아질수록 용융엔탈피가 낮아졌음을 알 수 있다. 또한 수분함량이 높아질수록 녹는점 이외의 온도에서 흡열 피크의 생성이 늘어나는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4-6의 DSC 결과는 모두 세 번째 측정의 결과이며, 두 번째와 세 번째의 측정에서 녹는점 온도에는 변화가 없었으므로, 앞서 기술한 바와 같이 수분은 대부분 제거된 상태였을 것으로 추정된다. 따라서 이러한 용융엔탈피의 차이는 수분에 의한 직접적인 영향이라기 보다는 수분과 반응하여 생성된 물질에 의해 혼합물의 조성이 바뀌었기 때문에 나타난 것으로 판단된다.

### 3-2. 수분함량에 따른 녹는점 고온 안정온도 비교

각 0%, 6%, 24% 수분함량의 샘플에 대하여 TGA로 고온 안정성을 확인하였다. Fig. 7에서는 800 °C 까지의 질량 감소를 나타내었다. 약 400 °C 이후에서 급격한 질량 감소가 보인다. 이를 자세히 보기 위하여 Fig. 7의 y축을 스케일을 조정하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 변곡점을 기준으로 구간을 나누었는데 질량 감소의 원인이라고 생각되는 반응식들을 Table 3에 구간별로 나누어서 나타내었다.

### 3-3. 고온 가열-냉각 Cycle 반복 실험 결과

Fig. 9의 첫 번째 Cycle에서 질량의 급격한 감소는 1% 이내의 변화로 흡습 처리하지 않은 샘플과 흡습 처리한 샘플 두 가지 샘플에

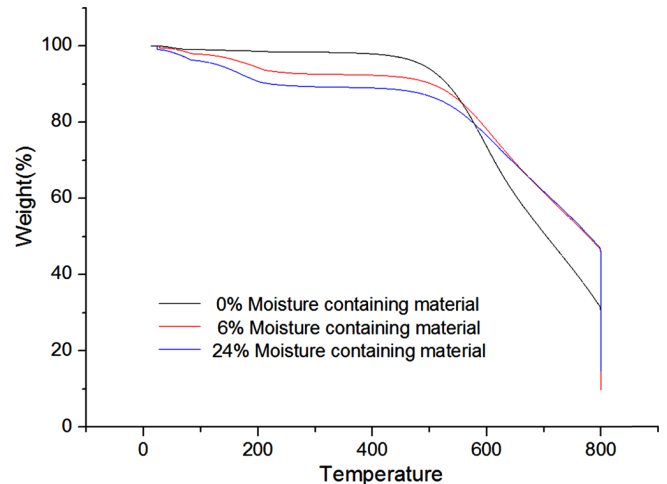


Fig. 7. Weight loss of the samples by temperature increase

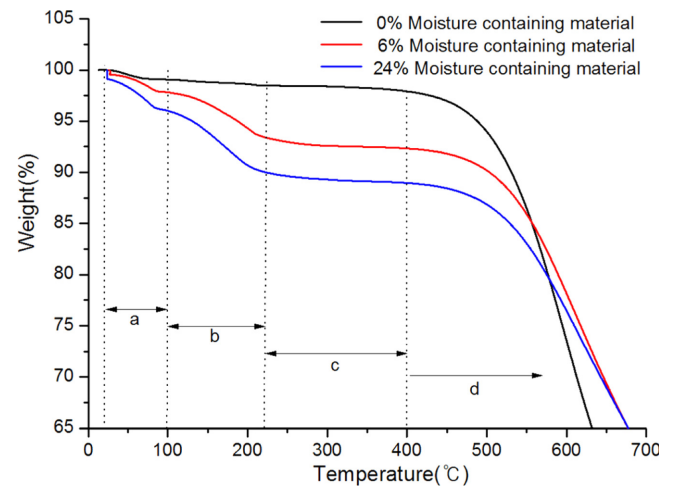


Fig. 8. Temperature of material mass loss.

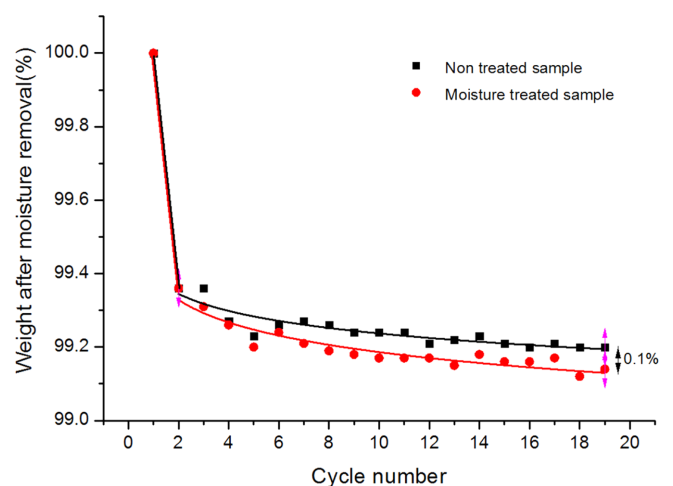


Fig. 9. Weight change measured after heating in each cycle.

서 모두 비슷한 크기로 나타났다. 이러한 변화는 두 번째 Cycle부터는 나타나지 않으므로 불순물에 의한 급격한 감소로 추정된다. 18회 Cycle 반복 실험한 결과 흡습 처리한 샘플이 흡습 처리하지

**Table 3. Expected chemical equations of zinc chloride involved with moisture and heating**

Section	Reaction formula	Temperature (°C)	Reference	Note
a	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	0~100		
	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	heat	[28]	
	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	heat	[28]	
b	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	150~175	[25]	
	$2\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl} + 3\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{ZnO}$	160~194	[26]	
	$2\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl} + 3\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow 4\text{ZnO} + [\text{ZnCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}] + 0.5\text{H}_2\text{O} \uparrow$	192~219	[26]	
	$\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	197~225	[28]	
	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{ZnO} \rightarrow 5\text{ZnO} + 2\text{HCl} \uparrow \equiv 5\text{ZnO}$	194~447	[26]	
b,c	$2\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl} \rightarrow 0.5\text{ZnCl}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} + 0.5\text{ZnCl}_2 \uparrow + 0.5\text{H}_2\text{O} \uparrow$	217~260	[26]	
	$2\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl} + 3\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow 4\text{ZnO} + [\text{ZnCl}_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}] + 0.75\text{H}_2\text{O} \uparrow$	220~230	[24]	
	$\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl} \rightarrow 3\text{ZnO} + \text{HCl}$	225	[25]	Crystallinity improved at 200 °C
	$2\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl} \rightarrow \text{ZnO} + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	227~310	[27]	
	$4\text{ZnO} + [\text{ZnCl}_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}] + 0.75\text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow 4.25\text{ZnO} + 0.5\text{HCl} \uparrow + 0.75\text{ZnCl}_2 \uparrow \equiv 4.25\text{ZnO}$	230~	[24]	Dry N <sub>2</sub>
	$4\text{ZnO} + [\text{ZnCl}_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}] + 0.75\text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow 5\text{ZnO} + 2\text{HCl} \uparrow \equiv 5\text{ZnO}$	230~	[24]	Humid N <sub>2</sub>
	$2\text{ZnCl}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_2\text{OCl}_{2(l)} + 2\text{HCl}$	290~	[29]	During heating by hydrolysis
	$2\text{ZnCl}_{2(l)} + 0.5\text{O}_{2(g)} = \text{Zn}_2\text{OCl}_{2(l)} + \text{Cl}_{2(g)}$	290~	[29]	Melt by the oxidation of ZnCl <sub>2</sub>
	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{HCl}$	226~400~	[27]	Slow rate Appreciable
	$4\text{ZnO} + [\text{ZnCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}] + 0.5\text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow 4.5\text{ZnO} + \text{HCl} \uparrow + 0.5\text{ZnCl}_2 \uparrow$	219~602	[26]	-
c,d	$0.5\text{ZnCl}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} + 0.5\text{ZnCl}_2 \uparrow + 0.5\text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow 0.5\text{ZnO} + \text{HCl} \uparrow + \text{ZnO} \equiv 1.5\text{ZnO}$	350~730	[26]	-
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2(\text{amorphous}) \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{HCl}_{(g)}$	400~	[28]	
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2(\text{amorphous}) \rightarrow \text{ZnO} + \text{ZnCl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	400~	[28]	Moisture content of the atmosphere
	$\text{ZnCl}_{2(s)}(\text{anhydrous}) \rightarrow \text{ZnCl}_{2(l)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(g)}$	About 500	[28,30]	Volatility of ZnCl <sub>2</sub>

**Fig. 10. Sample state of after heating.**

얇은 샘플에 비해 약 0.1%가량 질량 손실률이 적은 것을 알 수 있었다. Fig. 10과 같이 실제 시료와 용기의 변색 차이가 존재하여 시료의 수분이 부식성에도 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 NaKZn-chloride 혼합물의 녹는점에 수분이 미치는 영향을 살펴보았다. DSC를 이용한 측정과 고온가열로를 이용한 실험에서 흡습된 수분에 의해 녹는점이 낮아지고 450 °C 부근에서 발열 반응이 존재한다는 것을 밝혔다.

수분이 제거된 뒤의 반복 실험에서는 초기 수분함량에 관계없이 NaKZn-chloride 혼합물의 녹는점이 안정되게 유지되었지만, 초기 수분함량이 높을수록 녹는점에서의 용융엔탈피 값이 낮아지고 다른 온도에서 엔탈피 변화가 늘어나는 것으로 보아 수분이 참여하는 반응에 의해 혼합물의 조성이 변동한 것으로 추정할 수 있다.

TGA를 이용한 질량손실 측정에서는 수분량에 관계 없이 450 °C 부근에서 급격한 질량 감소를 보이는 것을 확인하였으며, 이는 주성분인 ZnCl<sub>2</sub> 성분의 산화 또는 휘발성에 의한 것으로 추정된다.

또한, 고온가열로를 이용하여 실시한 가열-냉각 반복 실험에서 흡습한 샘플의 경우 질량 손실률이 다소 높았다. 따라서 흡습성을 가지는 고온 축열물질의 경우, 시스템 설계시 수분과의 접촉을 줄임으로써 축열물질의 손실을 줄일 수 있음을 알 수 있다.

본 연구로부터 축열물질의 고온 안정성에 수분의 함량이 미치는 영향을 알 수 있었으며, 이는 추후 흡습성을 가지는 다른 축열물질의 특성 평가 및 활용시에 유용한 자료가 될 것이다.

#### 감 사

본 연구는 한국기계연구원 주요사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

#### References

- Hasnain, S. M., "Review on Sustainable Thermal Energy Storage Technologies, Part 1: Heat Storage Materials and Techniques," *Energy Convers. Mgmt.*, **39**(11), 1127-1138(1998).
- Lee, M. H., Song, Y. S., Rhee, Y. W. and Oh, I. H., "Optimization of CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O-based PCM for Latent Heat Storage System," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(3), 429-433(2000).
- Nju, X., Yu, J. and Wang, S., "Experimental Study on Low-temperature Waste Heat Thermoelectric Generator," *J. Power Sources.*, **188**, 621-626(2009).

4. Velraj, R., Seeniraj, R. V., Hafner, B., Faber, C. and Schwarzer, K., "Heat Transfer Enhancement in a Latent Heat Storage System," *Solar Energy*, **65**(3), 171-180(1999).
5. Mettawee, E. B. S. and Assass, G. M. R., "Thermal Conductivity Enhancement in a Latent Heat Storage System," *Solar Energy*, **81**, 839-845(2007).
6. Shin, J. S., Cho, S. J., Choi, S. H. et al., "A Simulation Study of Inter Heat Exchanger Process in SI Cycle Process for Hydrogen Production," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(4), 459-466(2014).
7. Vignaroban, K., Xu, X., Arvay, A., Hsu, K. and Kannan A. M., "Heat Transfer Fluids for Concentrating Solar Power Systems - A Review," *Applied Energy*, **146**, 383-396(2015).
8. Yang, Z. and Garimella, S. V., "Thermal Analysis of Solar Thermal Energy Storage in a Molten-salt Thermocline," *Solar Energy*, **84**, 974-985(2010).
9. Mao, A., Park, J. H., Han, G. Y., Seo, T. and Kang, Y., "Heat Transfer Characteristics of High Temperature Molten Salt for Storage of Thermal Energy," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(5), 1452-1457(2010).
10. Cho, Y. Z., Yan, H.-C., Lee, H.-S. and Kim, I.-T., "Characteristic of Oxidation Reaction of Lanthanide Chlorides in Oxygen-Eutectic Salt Bubble Column," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(4), 465-469(2009).
11. You, H. Y., Jeong, S. M. and Kim, J. -G., "Electrochemical Behavior of  $Mg^{2+}$  Ions in  $MgCl_2$ - $CaCl_2$ - $NaCl$  Molten Dalt," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(6), 939-944(2012).
12. Andika, R., Kim, Y., Yoon, S. H., Kim, D. H., Choi, J. S. and Lee, M., "Techno-economic Assessment of Technological Improvements in Thermal Energy Storage of Concentrated Solar Power," *Solar Energy*, **157**, 552-558(2017).
13. Raade, J. and Padowitz, D., "Inorganic Salt Heat Transfer Fluid," US20120056125A1, *Halotechnics Inc.* (2012).
14. Raade, J., Vaughn, J. and Elkin, B., "Thermal Energy Storage with Molten Salt," US20130180520A1, *Halotechnics Inc.* (2013).
15. Manga, V. R., Swintek, N., Bringuier, S., Lucas, P., Deymier, P. and Muralidharan, K., "Interplay between Structure and Transport Properties of Molten Salt Mixtures of  $ZnCl_2$ - $NaCl$ - $KCl$ : A Molecular Dynamics Study," *J. Chem. Phys.*, **144**, 094501(2016).
16. Li, P. W., Gervasio, D., Lucas, P., Muralidharan, K., Chan, C. L., Hao, Q., Momayez, M., Kannan, A. M., Jeter, S. and Teja, A., "Halide and Oxy-halide Eutectic Systems for High Performance High Temperature Heat Transfer Fluids," *SunShot Concentrating Solar Power Program Review*(2013).
17. Vlasveld, D. P. N., Groenewold, J., Bersee, H. E. N. and Picken, S. J., "Moisture Absorption in Polyamide-6 Silicate Nanocomposites and its Influence on the Mechanical Properties," *Polymer*, **46**, 12567-12576(2005).
18. Yu, Y. J., Hearon, K., Wilson, T. S and Maitland, D. J., "The Effect of Moisture Absorption on the Physical Properties of Polyurethane Shape Memory Polymer Foams," *Smart Mater. Struct.*, **20**, 085010(2011).
19. Roos, Y. and Karel, M., "Differential Scanning Calorimetry Study of Phase Transitions Affecting the Quality of Dehydrated Materials," *Biotechnol. Prog.*, **6**, 159-163(1990).
20. Meng, X., Busserolles, K. B., Husson, P. and Andanson, J. M., "Impact of Water on the Melting Temperature of Urea + Chlorine Chloride Deep Eutectic Solvent," *New J. Chem.*, **40**, 4492(2016).
21. Omaran, S., Heggs, P. and Ding, Y., "The Influence of Moisture Content on the Evaluation of Latent Heat of Molten Salts Used for Thermal Energy Storage Application," *Energy Procedia*, **46**, 317-323(2014).
22. AlQaydi, M. S., Delclos, T., AlMheiri, S., McKrell, T. and Calvet, N., "Effect of Sand and Moisture on Molten Salt Properties for Open Direct Absorption Solar Receiver/Storage System," *American Institute of Physics*, **1734**, 050002(2016).
23. Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., <http://www.daejungchem.co.kr/main/main.asp>.
24. Kozawa, T., Onda, A., Yanagisawa, K., Masuda, Y. and Kishi, A., "Effect of Water Vapor on the Thermal Decomposition Process of Zinc Hydroxide Chloride and Crystal Growth of Zinc Oxide," *J. Solid State Chem.*, **184**, 589-596(2011).
25. Tanaka, H. and Fujioka, A., "Influence of Thermal Treatment on the Structure and Adsorption Properties of Layered Zinc Hydroxy-chloride," *Materials Research Bulletin.*, **45**, 46-51(2010).
26. Martinez, O. G., Vila, E., Vidales, J. L. M. D., Rojas, R. M. and Petrov, K., "On the Thermal Decomposition of the Zinc (II) Hydroxide Chlorides  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  and  $\beta$ - $Zn(OH)Cl$ ," *J. Mater. Sci.*, **29**, 5429-5434(1994).
27. Srivastava, O. K. and Secco, E.A., "Studies on Metal Hydroxyl Compounds. I. Thermal Analysis of Zinc Derivatives  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$ ,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ,  $\beta$ - $Zn(OH)Cl$  and  $ZnOHF$ ," *Can. J. Chem.*, **45**, 579(1967).
28. Moezzi, A., Cortie, M. and McDonagh, A., "Transformation of Zinc Hydroxide Chloride Monohydrate to Crystalline Zinc Oxide," *Dalton Trans.*, **45**, 7385(2016).
29. Son, S. H. and Tsukihashi, F., "Vapor Pressure Measurement of Zinc Oxychloride," *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 392-395(2005).
30. Wei, X. Q., Li, Q. H., Li, H. C., Li, H. J. and Chen, S. X., "The Use of  $ZnCl_2$  Activation to Prepare Low-cost Porous Carbons Coated on Glass Fibers Using Mixtures of Novolac, Polyethylene Glycol and Furfural as Carbon Precursors," *New Carbon Materials*, **60**(6), 579-586(2015).