〈 논문 〉

알루미나/산화아연/이산화티타늄 나노유체의 열전도율 측정

김상현*· 최선락*· 홍종간*· 김동식†

(2005 년 7 월 2 일 접수, 2005 년 8 월 17 일 심사완료)

Measurement of the Thermal Conductivity of Alumina/Zinc-Oxide/ Titanium-Oxide Nanofluids

Sang Hyun Kim, Sun Rock Choi, Jonggan Hong and Dongsik Kim

Key Words : Nanofluid(나노유체), Thermal Conductivity(열전도율), Particle Size(입자크기)

Abstract

The thermal conductivity of water- and ethylene glycol-based nanofluids containing alumina (Al_2O_3), zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles is measured by varying the particle diameter and volume fraction. The transient hot-wire method using an anodized tantalum wire for electrical insulation is employed for the measurement. The experimental results show that nanofluids have substantially higher thermal conductivities than those of the base fluid and the ratio of thermal conductivity enhancement increases linearly with the volume fraction. It has been found that the ratio of thermal conductivity enhancement increases with decreasing particle size but no empirical or theoretical correlation can explain the particle-size dependence of the thermal conductivity. This work provides, for the first time to our knowledge, a set of consistent experimental data over a wide range of nanofluid conditions and can therefore serve as a basis for developing theoretical models to predict thermal conduction phenomena in nanofluids.

기호설명

a	:	열선의 반지름, m
C	:	$\exp\gamma = 1.781\cdots$
C_1	:	비례 상수
C_P	:	유체의 열용량, kJ/kg·K
I	:	전류, A
k	:	유체의 열전도율, W/m·K
m	:	질량, kg
n	:	입자 형상 계수
Pr	:	Prantdl 수
q	:	열유속, W/m^2
r	:	열선으로 부터의 거리, m
R_s, R_0	:	저항, Ω
$Re_{d_{particle}}$	:	나노입자에 의한 Reynolds 수
t	:	시간, s
T	:	온도, K
V	:	부피, m^3

그리스문자

α	:	유체의 열확산도, m^2/s
β_1, β_2	:	저항/온도 계수, K^{-1}
γ	:	오일러 상수, 0.5772…
ϕ	:	부피 비율
ρ	:	밀도, kg/m^3
ξ	:	열전도율의 크기비, $k_{particle}/k_{BF}$

하첨자

BF	:	기본유체(base fluid)
$particle$	:	나노입자

† 책임저자, 회원, 포항공과대학교 기계공학과
E-mail: dskim87@postech.ac.kr,
TEL: (054) 279-2179, FAX: (054) 279-3199
* 포항공과대학교 기계공학과

1. 서 론

나노기술의 대두와 더불어 나노입자를 액체에 혼합하여 고열전도율을 갖는 나노유체를 구현하려는 연구에 대한 관심이 높아지고 있다.[1-4] 금속 또는 금속산화물 입자를 유체와 혼합하면 열전도율을 획기적으로 증진시킬 수 있다는 사실은 100여년 전 Maxwell 이 혼합물 이론을 제안했을 때부터 알려져 왔으나,[5] 금속입자의 침전, 막힘 현상, 장치의 마모 등의 문제점이 연구의 진척을 제한해 왔다. 하지만 최근 100 nm 이하의 나노입자를 제조할 수 있는 다양한 방법들이 개발되면서 나노입자를 물, 냉매, 윤활유, 오일 등과 혼합하여 초고열전도 유체를 개발하려는 연구가 근래 수행되고 있다.

나노유체의 제조공정에 관한 연구와 더불어 나노유체의 열전도율을 실험적으로 측정하고 이론적으로 예측하기 위한 연구도 근래에 들어 활발히 진행되고 있는데, 이는 마이크로스케일 열전달 효과로 인해서 나노유체의 열전도율을 단순한 혼합법칙을 통해 예측하기 힘들기 때문이다. Lee 등은 물과 에틸렌글리콜에 평균지름이 24 nm 인 산화구리(CuO)와 평균지름이 38 nm 인 알루미나(Al_2O_3) 나노입자를 혼합하여 제조한 나노유체의 열전도율을 측정하였다.[4] 또한 실리콘 산화물(SiO_2), 티타늄 산화물(TiO_2) 등의 금속산화물과 실리콘탄화물(SiC) 입자를 함유한 나노유체에 대한 실험이 수행되어 입자와 기본유체의 종류, 크기 등에 따른 열전도율이 측정되었다.[6,7] Eastman 등은 직접응축법 (direct condensation process)을 통하여 10 nm 이하의 구리 나노입자를 합성하고 thioglycolic acid 를 분산제로 첨가하여 부유안정성을 높인 나노유체를 제조하였으며, 구리 나노유체가 금속산화물 나노유체에 비해서 열전도율의 향상이 훨씬 뛰어남을 보였다.[2] 또한, 금속이나 금속산화물이 아닌 다중벽 탄소나노튜브를 이용하여 제조한 나노유체의 열물성에 관한 실험 결과도 보고되었다.[8,9] 최근에 Das 등은 산화구리와 알루미나 나노유체의 열전도율을 온도의 함수로 측정하여 온도가 나노유체의 열전도율에 미치는 영향을 분석하기도 하였다.[10] 하지만 위에 언급한 다양한 연구에도 불구하고 아직도 나노유체의 열전도율을 예측 가능한 신뢰할 수 있는 이론/경험식이 존재하지 않을 뿐 아니라 입자와 나노유체를 열시스템에 이용하는데 필요한 물성값으로서 열전도율 자료도 크게 부족한 실정이다. 이러한 실험 데이터의 부족은 기본유체와 입자의 종류, 입자크기, 농도, 온도, 압력 등 나노유체의 열전도율에 영향을 미치는 변수가 다양할 뿐 아니라 열전도율이 부유입자의 분산 안정성, 형상, 크기분포 등 정량화하기 힘든 인자들에 의해서도 크게 변화하기 때문이다. 특히, 단일한 실험장치를 가지고 나노입자의 평균 직경, 체적비 등에 따른 열전도율 변화를 넓은 범위에서 일관성 있게 측정한 자료가 존재하지 않는데, 이러한 자료의 제공은 나노유체 내의 열전도 현상 해석을 위한 전제조건이다.

따라서 본 연구의 일차적인 목적은 다양한 크기를 갖는 알루미나(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 이산화티타늄(TiO_2) 나노입자를 물과 에틸렌글리콜에 혼합한 나노유체의 열전도율을 넓은 범위에서 측정하여 일관성 있는 물성 자료를 제공하여 이론 연구의 기반을 제공하고자 하는 것이다. 알루미나 나노유체의 경우 기존 연구를 통해 농도에 따른 열전도율이 비교적 잘 알려져 있으나,[4,6] 산화아연과 이산화티타늄 나노유체의 경우에는 이산화티타늄/물 나노유체의 열전도율을 이산화티타늄 입자의 크기를 변화시키며 측정한 연구를 제외하고는 열전도율 값이 보고된 바 없다.[6] 따라서 본 연구에서는 알루미나, 산화아연, 이산화티타늄 나노입자의 크기와 농도를 다양하게 변화시키면서 물 및 에틸렌글리콜을 기반으로 하는 나노유체의 열전도율을 측정하고 물성값이 입자/기본유체 종류, 입자크기 및 농도에 따라 어떻게 변화하는지를 분석하였다. 특히, 10-70 nm 범위에서 나노유체에 함유된 입자의 크기가 열전도율 증진에 미치는 효과를 실험적으로 분석하여 나노유체 열전도율의 이론 해석을 위한 토대를 제공하고자 하였다. 열전도율은 일반적으로 함유 입자의 크기에 반비례하여 증가하는 것으로 알려져 있고 근래 이러한 크기 효과를 실험적, 이론적으로 분석한 연구도 수행되었으나[4,6,11,17] 아직까지 크기 효과 뿐 아니라 나노입자에 의해 열전도율이 증진되는 물리적 기작(mechanism)도 명확히 밝혀지지 않았다. 열전도율 측정 실험을 위해서 전기 절연층으로서 산화피막 처리된 탄탈륨 열선을 사용한 비정상열선법 (Transient hot-wire method) 측정 장치를 개발하였으며 물, 톨루엔 등 표준물질의 열전도율을 측정하여 장치의 신뢰성을 검증하였다.

2. 실험 방법

2.1 나노유체 제조

증류수와 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 기본유체로 하여 알루미나(Al_2O_3), 산화 아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2) 나노입자를 기본 유체에 혼합하는 2

단계 방법으로 나노유체를 제조하였다. 본 연구에 사용한 나노입자의 종류와 특성은 Table 1 과 같다. 입자의 형상을 투과전자현미경으로 분석한 결과를 Fig. 1 에 도시하였다. ZnO 의 경우 실린더 모양으로 정확히 크기를 정의하기가 어려으므로 제조사에서 제시한 평균크기를 입자의 평균지름으로 사용하였다. 나노유체 제조 시 기본 유체인 물과 에틸렌글리콜에 나노입자를 정해진 체적 비율로 넣고 나노입자의 집체화를 방지하기 위해서 나노입자에 1 시간동안 초음파 진동을 가해주었다. 나노유체를 균질화시키기 위해서 자력 교반기를 이용하여 10 시간 동안 교반해 주었다. 또한 나노유체의 안정성 향상을 유도하기 위해 나노유체에 계면활성제로서 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 C.M.C.(critical micelle concentration=0.01 M) 이상인 0.05 M 을 첨가하였다. 계면활성제를 첨가하지 않는 경우 나노유체 제조 후 입자의 집체화와 침착으로 인해 열전도율이 시간에 따라 급격히 감소하는 것이 관찰된 반면, 계면활성제를 임계값 이상 첨가한 경우에는 적어도 5-6 시간 동안은 열전도율이 측정오차 범위 내에서 변화하지 않았다. 본 연구에서는 나노유체를 제조한 후 수 분 이내에 열전도율을 측정하였으므로 시간에 따른 입자의 집체화와 침착이 열전도율에 미치는 영향을 무시할 수 있다. 물론 제조된 나노유체의 장기적인 안정성 시험은 따로 수행하지 않았으므로 시간이 지날수록 열전도율이 퇴화할 가능성은 클 것으로 예상된다. 하지만 장기적인 분산안정성에 대한 분석은 본 연구의 범위를 벗어난다.

나노유체 제조 시 기본유체에 첨가하는 나노입자의 질량은 혼합되는 나노입자의 기본유체에 대한 부피비를 결정한 후 다음과 같은 관계식을 이용하여 결정할 수 있다.

$$m_{particle} = \frac{\rho_{particle}}{\rho_{BF}} \times m_{BF} \times \phi = \rho_{particle} \times V_{BF} \times \phi \quad (1)$$

식 (1)에서 ρ_{BF}, m_{BF} 는 기본유체인 증류수의 밀도와 질량을 나타내고 $\rho_{particle}$, $m_{particle}$ 는 나노유체의 밀도, 혼합할 나노입자의 질량을 나타내는 것이다.

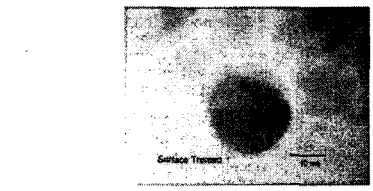
2.2 비정상열선법

나노유체의 열전도율을 측정하기 위해서 액체 열전도율 측정에 있어서 표준적인 방법인 비정상

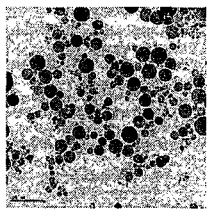
Table 1 *Nanoparticle samples*

	Al_2O_3	ZnO	TiO_2
Average Particle Size	38 nm [b]	10 nm [a] 30 nm [d] 60 nm [b]	10 nm [a] 34 nm [b] 70 nm [c]
True Density	3.6 g/cc	5.6 g/cc	3.95~4.2 g/cc
Morphology	Spherical	Elongated	Nearly spherical

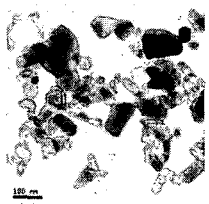
Manufacturers of nanoparticles
[a] Meliorum Technology
[b] Nanophase Technology Corporation
[c] TAL materials, Inc
[d] Advanced materials, Inc



(a) TiO_2



(b) Al_2O_3



(c) ZnO

Fig. 1 Typical TEM (transmission electron microscope) *images of nanoparticles*

열선법을 적용하였다. 비정상 열선법에서 발생된 열은 전도에 의해서만 주위로 전달되며 유체의 물성은 온도의 변화에 무관하게 일정하다는 가정하에 열선 주위의 온도는 다음의 열전도방정식을 따른다.

$$\frac{k}{\rho C_p}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

열선으로부터 r 만큼 떨어진 곳의 온도상승 ($\Delta T(r,t) = T(r,t) - T_0$)을 적절한 초기 조건과 경계조건을 적용하여 구하면, 열확산도($k = \alpha / \rho C_p$)가 일정하고 ($a^2/4\alpha t$)값이 작은 값이라는 가정하에서 다음과 같이 주어진다.[12]

$$\Delta T(a,t) = \frac{q}{4\pi k} \ln\left(\frac{4\alpha t}{a^2 C}\right) \quad (3)$$

식 (3)에서 $C = \exp\gamma = 1.781\cdots$ 이며 $\gamma = 0.5772\cdots$ 인 Euler 상수이다. 열선의 반지름이 작은 경우 식 (3)의 둘째 항 이하를 무시할 수 있으며, 열선 표면에서의 온도 상승은 아래 식으로 표현된다. 따라서 시간의 변화율에 따른 온도 상승($\Delta T(a,t)$)을 측정하면 $[\ln t - \Delta T]$의 그래프는 직선이 되고, 그 기울기를 이용하여 유체의 열전도율을 다음과 같이 구할 수 있다.

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

열선으로는 직경 25 ㎛, 길이 73 mm 인 탄탈륨선을 사용하였다. 탄탈륨선에 전기 절연층을 형성하기 위해서 양극 산화법을 이용하였다. 산화 처리되지 않은 탄탈륨선을 고정한 열선 셀에 0.01 wt %의 구연산(citric acid)을 넣고 열선을 양극에 연결한 다음 두 전극 사이에 50 V 의 일정한 전압을 가하여 산화막을 형성하였다.[13] 나노유체 열전도율 측정에 사용된 실험장치의 개략도는 Fig. 2 와 같으며 크게 신호증폭을 위한 휘스톤 브리지 회로와 신호처리 장치로 구성된다. R_1 에는 568.1 Ω 저항을 R_2 에는 10 Ω 표준 저항을 사용하였으며 R_v 는 브리지 회로의 초기 평형을 맞추기 위한 가변 저항이다. 열선에 공급하는 열유속의 크기는 회로에 흘려주는 정전류의 크기에 따라 정해진다. Fig. 2 에서 휘스톤 브리지 회로로 정전류 I_c 가 공급되면 열선으로부터 열이 발생하고, 온도상승에 따른 열선의 저항변화는 브리지 양단의 전위차를 발생시킨다. 전위차는 회로에 의하여 증폭되고, 그에 따른 열선의 저항변화가 구해진다. 증폭기는

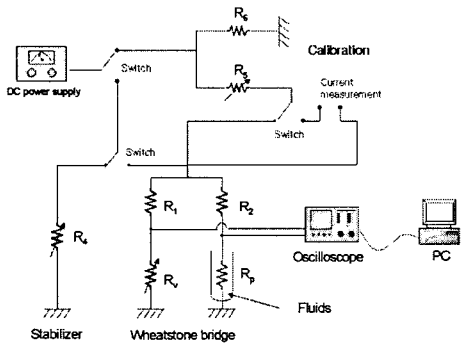


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

상용제품(큐리오택, 모델 CTA-1000)을 이용하였으며 증폭비를 별도 측정하여 실험을 수행하였다.

열선의 시간에 따른 저항변화 $R_s(t)$가 구해지면, 열선의 온도-저항 관계인 식 (5)를 이용하여 시간에 따른 열선의 온도변화를 구한다.

$$R_s = R_o\left[1 + \beta_1 \cdot T + \beta_2 \cdot T^2\right] \quad (5)$$
$$\begin{pmatrix}\beta_1 = 3.9092\times10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1} \\ \beta_2 = -5.917\times10^{-7}\,\mathrm{K}^{-2}\end{pmatrix}$$

실험시 공급전류를 크게 할 경우 발생신호가 커지므로 상대적인 노이즈의 크기가 감소하는 장점이 있으나, 열선 주위의 유체의 온도를 상승시켜 자연대류의 발생을 촉진시키는 단점이 있다. 반면 공급전류를 작게 하면 온도상승에 따른 자연대류의 발생을 억제할 수는 있으나 신호를 높은 증폭비로 증폭해야 하고, 상대적인 노이즈의 크기가 증가하게 된다. 따라서 본 실험에서는 1 초에 약 2 K 정도의 온도 상승을 일으키도록 공급 열유속의 크기를 설정하였다. 브리지 양단의 전위차는 차동증폭기를 통해서 약 1000 배 증폭시킨 후 오실로스코프를 통해서 초당 2500 개의 신호를 얻었다.

3. 결과 및 토의

3.1 실험장치의 검증

먼저 측정 장치의 신뢰도를 확인하기 위해서 표준물질로 알려진 톨루엔, 물, 에틸렌글리콜의 열전도율을 측정하였다. 측정된 톨루엔, 물, 에틸렌글리콜의 열전도율은 각각 0.131, 0.607, 0.252 W/m·K 로 문헌값과 0.3, 0.8, 0.1 %의 차이를 보였다.[14,15] 각각의 열전도율은 10 회 측정값을 평균하여 구했으며 이때 최대 반복오차는 0.6 %로 측정되었다. 따라서 구성된 실험장치가 1 % 오차범위 내에서 정상 작동하고 있음을 알 수 있다.

3.2 나노유체의 열전도율

물과 에틸렌클리콜을 기본유체로 하는 알루미나, 산화아연, 이산화티타늄 나노유체의 열전도율 측정결과를 Table 2~4 에 정리하여 나타냈다. 평균 직경 10 nm 의 산화아연의 경우 에틸렌글리콜에 대한 분산성이 좋지 않아 열전도율을 측정할 수 없었다. 이러한 불안정성의 원인을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 나노입자를 기본유체에 체적 비율 3 %까지 혼합한 경우 최대 약 20 % 정도의 열전도율 증진 효과가

Table 2 Thermal conductivity of Al_2O_3-water and by Al_2O_3-ethylene glycol nanofluids compared with the previous research

	Volume fraction [%]	Thermal conductivity [W/m·K]			
		Distilled-water		Ethylene glycol	
		(1)	(2)	(1)	(2)
Al_2O_3 Nanofluids (38 nm)	0.3	0.613	-	-	-
	0.5	0.615	-	-	-
	0.8	0.618	-	-	-
	1	-	0.622	0.259	0.260
	1.5	0.630	-	-	-
	2	0.639	0.637	0.270	0.267
	3	0.656	0.653	0.279	0.277

(1) Present experiment
(2) Ref. [4]

Table 3 Thermal conductivity and thermal conductivity ratio of ZnO-water and ZnO-EG nanofluids

	Ave. particle size [nm]	Vol. frac. [%]	Distilled-water		Ethylene glycol	
			(1)	(2)	(1)	(2)
ZnO Nanofluids	10	1	0.637	1.0494	-	-
		2	0.665	1.0956	-	-
		3	0.693	1.1417	-	-
	30	1	0.627	1.0329	0.267	1.0595
		2	0.650	1.0708	0.284	1.1270
		3	0.677	1.1153	0.305	1.2103
	60	1	0.618	1.0181	0.260	1.0317
		2	0.637	1.0494	0.270	1.0714
		3	0.651	1.0725	0.279	1.1071

(1) Thermal conductivity[W/m·K]
(2) Thermal conductivity ratio

Table 4 Thermal conductivity and thermal conductivity ratio of TiO_2-water and TiO_2-EG nanofluids

	Ave. particle size [nm]	Vol. frac. [%]	Distilled-water		Ethylene glycol	
			(1)	(2)	(1)	(2)
TiO_2 Nanofluids	10	1	0.627	1.0329	0.266	1.0514
		2	0.654	1.0774	0.278	1.0988
		3	0.676	1.1137	0.292	1.1542
	34	1	0.624	1.0280	0.262	1.0356
		2	0.645	1.0626	0.273	1.0791
		3	0.660	1.0873	0.284	1.1225
	70	1	0.619	1.0198	0.259	1.0237
		2	0.633	1.0428	0.266	1.0514
		3	0.646	1.0643	0.272	1.0751

(1) Thermal conductivity[W/m·K]
(2) Thermal conductivity ratio

관찰되었다. 먼저, 이미 기존 연구를 통해 열전도율 특성이 잘 알려진 알루미나 나노유체의 열전도율을 분석해 본 결과 본 실험 결과가 기존 문헌값과 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 3 은 평균 직경 38 nm 의 Al_2O_3 나노입자를 증류수와 에틸렌글리콜에 분산한 나노유체의 열전도율을 측정한 결과이다. 나노유체의 열전도율이 나노입자의 혼합 부피비가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그림에서 직선들은 실험값의 곡선맞춤(curve fitting) 결과이다. 아울러 본 연구에 사용한 평균 직경 38 nm 의 Al_2O_3 나노입자는 Lee 등이 나노유체의 열전도율 측정 실험에 사용한 나노입자와 동일한 제조사에서 제조된 것으로서[4] 본 실험의 결과와 직접적인 비교가 가능한데 측정결과를 보면 매우 유사하게 측정된 것을 알 수 있다.

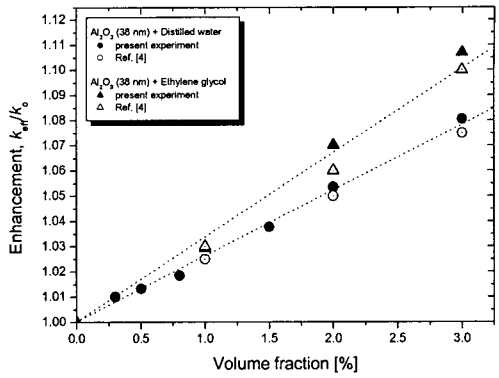


Fig. 3 Thermal conductivity enhancement by Al_2O_3-water and by Al_2O_3-ethylene glycol nanofluids as a function of volume fraction

Fig. 4 와 5 는 산화아연과 이산화티타늄 나노유체의 결과를 나타낸다. 혼합 부피비가 증가할수록 열전도율이 거의 선형적으로 증가하며, 동일한 조건에서 기본유체가 에틸렌글리콜인 경우 기존 연구결과와 마찬가지로 열전도율의 향상 정도가 더 큼을 알 수 있다.[4] 한편 Fig. 6, 7 은 본 연구에서 측정한 ZnO 나노유체와 TiO_2 나노유체의 열전도율 증가율을 고전적인 Hamilton-Crosser model 과 비교한 것이다.[16] Hamilton-Crosser model 은 혼합물의 열전도율을 혼합 입자의 열전도율, 부피비, 모양 등을 고려해 예측하며 식 (6)으로 정의된다.

$$\frac{k_{eff}}{k_{BF}} = \frac{\xi + (n-1) - (n-1)(1-\xi)\phi}{\xi + (n-1) + (1-\xi)\phi} \tag{6}$$

n 은 형상계수(empirical shape factor)로서 혼합입자의 모양이 구형인 경우는 3, 실린더 형상인 경우는 그 값이 6 이다. ZnO 나노입자의 형상은 Fig. 1 에 나타나 있는 것처럼 대체적으로 실린더 형상이지만 그 모양이 아주 불규칙하다. 따라서 정확한 형상계수를 정의할 수 없으므로 산화아 연 나노유체의 경우 Hamilton-Crosser model 이 정확성

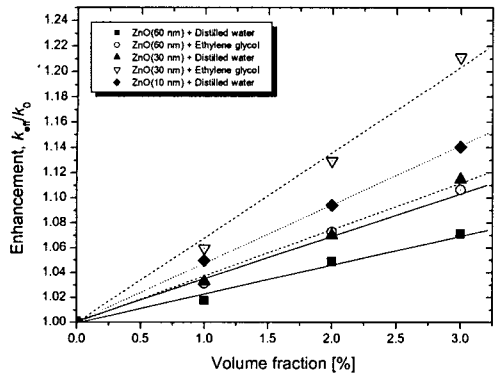


Fig. 4 Normalized thermal conductivity of ZnO-water and ZnO-ethylene glycol nanofluids

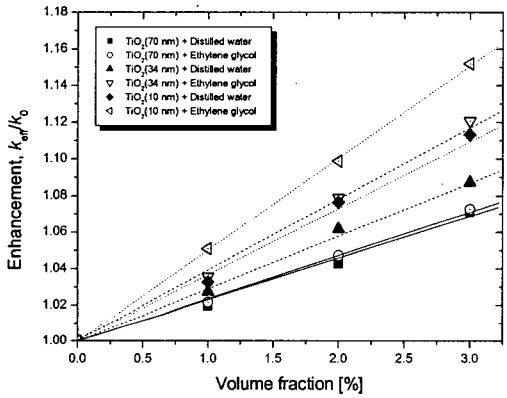
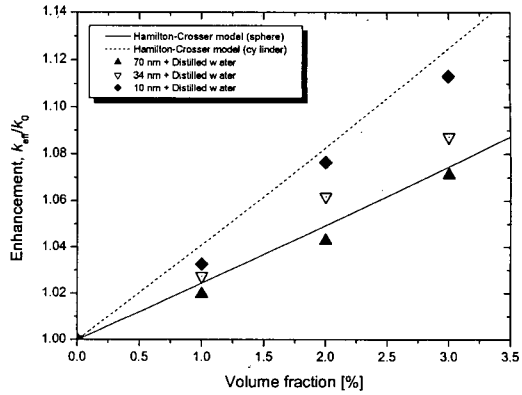
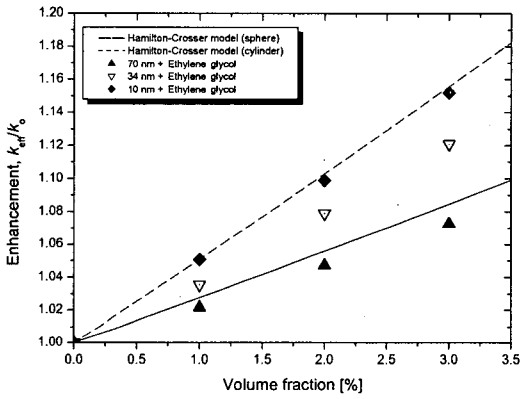


Fig. 5 Normalized thermal conductivity of TiO_2-water, TiO_2-ethylene glycol nanofluids



(a)



(b)

Fig. 6 Normalized thermal conductivity: (a) ZnO - water nanofluids and (b) ZnO - ethylene glycol nanofluids

을 갖기 힘들다. 뿐만 아니라 입자의 크기 변화에 따라 열전도율이 향상되는 정도가 변화하는 경우 크기 효과가 고려되지 않은 Hamilton- Crosser model 과 같은 전통적인 혼합법칙은 나노유체의 열전도율을 예측하는데 있어서 본질적인 한계를 지닌다. TiO_2 나노입자의 경우는 그 형상이 대체적으로 구형이므로 Fig. 7 에 나타난 70 nm 의 입자의 경우가 거의 모델의 예측결과와 비슷하게 나타난다. 하지만 입자의 크기가 작아짐에 따라 예측 모델과 실험결과와의 차이가 크게 나타남을 알 수 있다.

3.3 나노유체 열전도율의 입자크기 의존성

본 연구를 통해서 나노입자의 크기가 줄어듦에 따라 열전도율 향상이 증대됨을 실험적으로 입증하였다. 평균 직경 10 nm 의 산화아연의 경우 에틸렌글리콜에 대한 분산성이 좋지 않아 열전도율을 측정하지는 못 했지만, 평균 직경 30 nm 의 산화아연을 에틸렌글리콜에 분산시킨 체적비율 3 % 나노유체의 경우 열전도율이 기본유체에 대하여 20 %이상 향상되는 결과를 보였다. 이산화티타늄 나노유체의 경우 입자 자체의 열전도율은 벌크 산화 티타늄의 열전도율을 기준으로 비교해 보면 산화아연에 비해서 1/5 정도로 낮지만, 평균 직경 10 nm 의 이산화티타늄을 에틸렌글리콜에 분산시킨 체적 비율 3 %의 나노유체의 경우 열전도율이 15 % 정도 향상되는 결과를 보였다. 따라서 나노유체의 열전도율 향상에 있어서 나노입자의 종류, 농도(혼합 부피비) 및 기본유체의 종류 뿐만 아니라 입자 크기의 영향이 매우 중요함을 확인할 수 있다.

Fig. 8, 9 에는 부유 입자의 크기가 나노유체 열전도율에 미치는 영향을 도시하였다. 그림을 보면 나노유체의 열전도율이 입자크기 감소에 따라 대체로 증가하며 증가율은 입자 크기가 작아질수록 더욱 커짐을 알 수 있다. 하지만 전반적으로 선형적인 관계식에서 크게 벗어나지 않는 것으로 측정

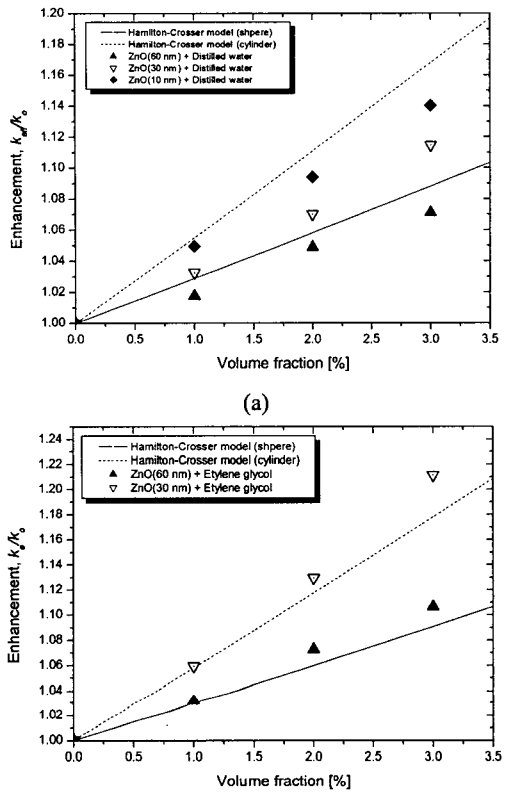


Fig. 7 Normalized thermal conductivity: (a) TiO_2 - water nanofluids and (b) TiO_2 - ethylene glycol nanofluids

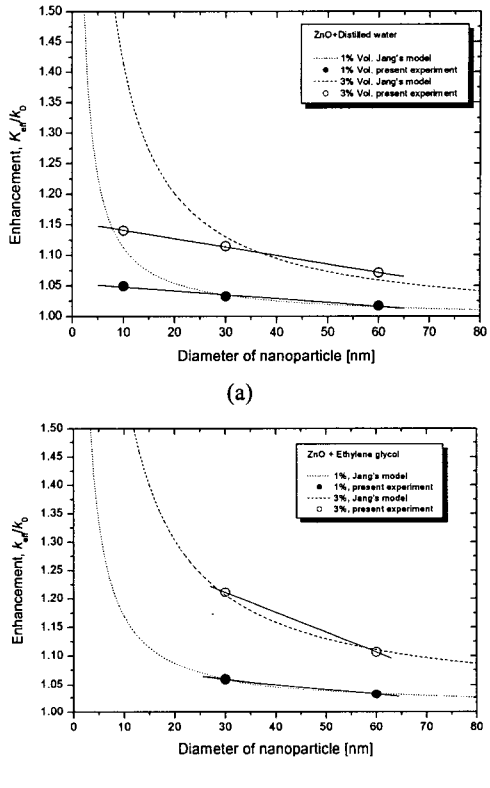


Fig. 8 Comparison of normalized thermal conductivity with Jang's model[11]: (a) ZnO - water nanofluids and (b) ZnO - ethylene glycol nanofluids

되었다. Fig. 8, 9 에서 실선은 실험값의 선형곡선맞춤 결과이고 점선은 최근 Jang 과 Choi 에 의해 제안된 이론 모델을 이용한 곡선맞춤 결과이다.[11] Jang 과 Choi 는 입자의 브라운 운동에 주목하여 아래 식과 같은 나노유체의 열전도율 모델을 제시하였다.

$$k_{eff} = k_{BF}(1-\phi) + k_{particle}\phi + 3C_1 \frac{d_{BF}}{d_{particle}} k_{BF} \mathrm{Re}^2_{d_{particle}} \mathrm{Pr}\phi \quad (7)$$

식 (7)에서 C_1 은 실험결과를 통해 결정해야 할 자유인자(free parameter)이다. 그림을 살펴보면 본 실험 결과를 열전도율 식 (7)을 통해 곡선맞춤하는 경우 작은 직경 영역에서 큰 오차를 나타냄을 알 수 있다. ZnO-ethylene glycol 나노유체의 경우에는 10 nm 의 입자에 대한 실험 데이터를 얻지 못해서 30 nm 와 60 nm 의 결과만을 가지고 비교하였는데, 이 경우는 이론적 모델과 잘 일치함을 알 수 있으나 이는 단지 두 점에서의 측정결과를 가지고 곡선맞춤을 한 결과로 보여진다. 이상의 결과를 통해서 현재까지 일반적인 나노유체 열전도율 예측모델을 가지고 광범위한 나노유체의 거동을 예측하기에는 한계가 있음을 알 수 있다. Jang 등이 제시한 모델과 본 실험결과의 차이를 가져오는 가장 주요한 원인으로 입자의 응집과 분산성, 입자의 불균일성에 대한 영향이 고려되지 않은 점을 들 수 있다. 앞서 언급한 것처럼 본 연구에서 산화아연-에틸렌글리콜 나노유체를 제외하면 수시간 정도에 걸친 단기적인 나노유체의 안정성 저하는 관찰되지 않았으나 산화아연-에틸렌글리콜 나노유체의 경우를 통해 알 수 있듯이 입자의 크기가 작아지면서 나노유체의 부유안정성이 급격히 떨어지게 된다. 나노유체의 분산 안정성은 기본 유체의 종류와 입자의 성질에 따라 결정되는데, 입자크기가 줄어들면 상대적인 표면적이 커지므로 분안정한 입자의 분산성이 급격히 나빠지게 된다. 산화아연과 에틸렌글리콜의 경우에도 이처럼 크기가 작아지면서 표면 성질의 효과가 극대화 되어

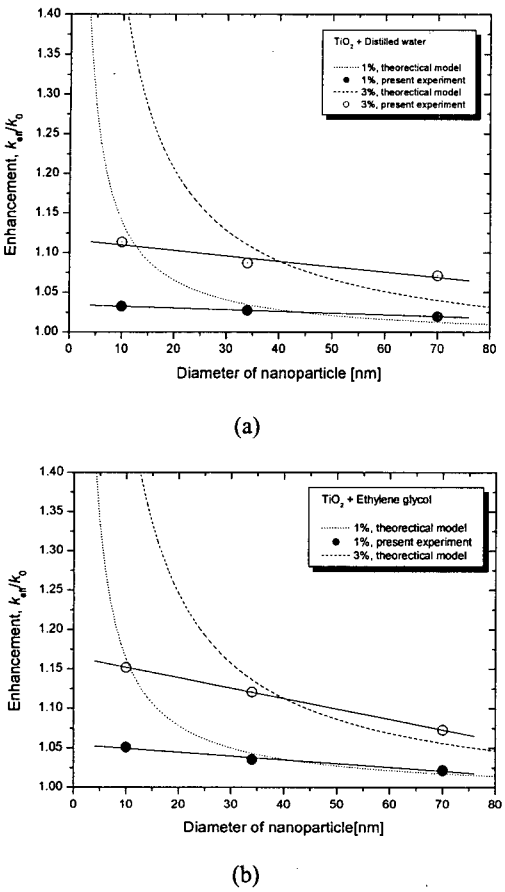


Fig. 9 Comparison of normalized thermal conductivity with Jang's model[11]: (a) TiO_2 - water nanofluids and (b) TiO_2 - ethylene glycol nanofluids

급격히 분산성이 떨어지는 것으로 보인다. 따라서 응집된 입자는 브라운 운동에 의한 무작위적인 운동 속도가 떨어지게 되고, 나노유체 내에서의 브라운 운동에 의한 에너지 전달효과도 떨어지게 된다. 이러한 이유로 크기 효과로 인한 열전도율의 증대 효과도 아울러 감소하게 되고 예측모델과 실험결과와의 차이가 발생할 수 있다. 이러한 경향성은 혼합 부피비가 큰 경우에 실험결과와 예측모델과의 차이가 더 크게 나타나는 것을 통해서도 확인할 수 있다. 그러나 측정결과와 기존 모델과의 차이를 정확히 설명하고 나노유체의 열전도율을 이론적으로 예측하기 위해서는 나노유체의 열전도 증진 기작에 대한 좀 더 확고한 이해와 더불어 많은 신뢰성 있는 실험 자료의 축적이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

(1) Al_2O_3, ZnO, TiO_2 나노입자를 물과 에틸렌글리콜에 분산시킨 나노유체를 제조하고, 양극 산화법으로 산화막을 형성한 탄탈륨선을 이용하여 비정상 열선법에 의한 실험 장치를 구성하였으며, 1 % 이내의 정확도로 다양한 입자크기와 혼합비율에 따른 열전도율을 측정하였다. 특히 이산화티타늄/에틸렌클리콜, 산화아연/물, 산화아연/에틸렌글리콜 나노유체의 열전도율을 최초로 측정하여 물성자료를 확보하였다. 이러한 연구결과는 향후 나노유체 내 열전달에 관한 이론 모델을 개발하기 위한 기초 자료로 이용될 수 있다.

(2) 본 연구를 통하여 나노유체의 열전도율이 입자 농도에 선형 비례하여 증가하는 반면 부유하는 나노입자의 크기에는 반비례함을 실험적으로 확인하였다. 나노유체의 열전도율은 입자 크기 감소에 따라 대체로 선형적으로 증가하였으며 이러한 크기효과를 현존하는 열전도율 관계식을 이용하여 정확히 설명할 수는 없었다. 따라서 이에 대한 보다 심층적인 연구가 요구된다.

후 기

본 연구는 학술진흥재단 선도연구자 지원사업의 후원으로 수행되었다.

참고문헌

(1) Keblinski, P., Phillpot, S. R., Choi, S. U. S. and Eastman, J. A., 2002, "Mechanisms of Heat Flow in Suspensions of Nano-Sized Particles (Nanofluids)," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 45, pp. 855~863.

(2) Eastman, A., Choi, S. U. S., Li, S., Yu, W. and Thompson, L. J., 2001, "Anomalously Increased Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles," *Applied Physics Letters*, Vol. 78, pp. 718~720.

(3) Xuan, Y. and Roetzel, W., 2000, "Conceptions for Heat Transfer Correlation of Nanofluids," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 43, pp. 3701~3707.

(4) Lee, S., Choi, S.U.S., Li, S. and Eastman, J.A., 1999, "Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles," *Journal of Heat Transfer*, Vol. 121, pp. 280~289.

(5) Maxwell, J.C., 1881, "A Treatise on Electricity and Magnetism," second ed., Vol. 1, *Clarendon Press*, Oxford, UK, p. 435.

(6) Masuda, H., Ebata, A., Teramae, K. and Hishinuma, N., 1993, "Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-Fine Particles," *Netsu Bussei*, Vol. 4, pp. 227~233.

(7) Xie, H., Wang, J., Xi, T. and Liu, Y., 2002, "Thermal Conductivity of Suspensions Containing Nanosized SiC Particles," *International Journal of Thermophysics*, Vol. 23, pp. 571~580.

(8) Choi, S. U. S., Zhang, Z. G., Yu, W., Lockwood, F. E. and Grulke, E. A., 2001, "Anomalous Thermal Conductivity Enhancement in Nanotube Suspensions," *Applied Physics Letters*, Vol. 79, pp. 2252~2254.

(9) Xie, H., Lee, H., Youn, W. and Choi, M., 2003, "Nanofluids Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Enhanced Thermal Conductivities," *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, pp. 4967~4971.

(10) Das, S. K., Putra, N., Thiesen, P. and Roetzel, W., 2003, "Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids," *Journal of Heat Transfer*, Vol. 125, pp. 567~574.

(11) Jang, S. P. and Choi, S. U. S., 2004, "Role of Brownian Motion in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids," *Applied Physics Letters,* Vol. 84, pp. 4316~4318.

(12) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., 1959, Conduction of heat in solids 2nd Ed., Oxford University Press.

(13) Duenas, S., Castan, E. and Barbolla, J., 1999, "Use of Anodic Tantalum Pentoxide for High-Density Capacitor Fabrication," *Journal of materials science: Materials in electronics*, Vol. 10, pp. 379~384.

(14) Ramire, M.L.V. et al, 2000, "Reference Data for the Thermal Conductivity of Saturated Liquid Toluene over a Wide Range of Temperature," *Journal of Physical and Chemical Reference Data,* Vol. 29, pp. 133~139.

(15) Incropera, F. P. and DeWitt, D. P., 1996, "Fundamentals of Heat and Mass Transfer 4th edition," *John Wiley & Sons.*

(16) Mafune, F., Kohno, J., Takeda, Y. and Kondow, T., 2002, "Growth of Gold Clusters into Nanoparticles in a Solution Following Laser-Induced Fragmentation," *Journal of Physics and Chemistry B*, Vol. 106, pp. 8555~8561.

(17) Jang, S. P., 2004, "Thermal Conductivities of Nanofluids," *Trans of the KSME B*, Vol. 28, pp. 968~975.