

< 논문 >

나노유체의 열전도도 향상에 관한 새로운 메커니즘

이 동근[†] · 김재원^{*}

(2006년 1월 26일 접수, 2006년 4월 26일 심사완료)

A New Mechanism for Enhanced Heat Transport of Nanofluid

Donggeun Lee and Jae-Won Kim

Key Words : PH Dependence(pH 의존성), Effective Thermal Conductivity(유효열전도도), Nanofluids (나노유체), Interfacial Layer(경계층), Fractal Model(프랙탈 모델)

Abstract

Although various conjectures have been proposed to explain abnormal increase in thermal conductivity of nanofluids, the detailed mechanism could not be understood and explained yet. The main reason is primarily due to the lack of knowledge on the most fundamental factor governing the mechanisms such as Brownian motion, liquid layering, phonon transport, surface chemical effects and agglomeration. By applying surface complexation model for the measurement data of hydrodynamic size, zeta potential, and thermal conductivity, we have shown that surface charge state is mainly responsible for the increase in the present condition and may be the factor incorporating all the mechanisms as well. Moreover, we propose a new model including concepts of fractal and interfacial layer. The properties such as thickness and thermal conductivity of the layer are estimated from the surface charge states and the concept of electrical double layer. With this, we could demonstrate the pH dependences of the layer properties and eventually of the effective thermal conductivity of the nanofluid.

1. 서론

전자기기의 소형화와 자동차의 고출력화 등의 시대적인 추세를 고려할 때 매년 열적인 부하가 급속도로 증가하므로, Fin 등을 이용하여 냉각성능을 향상시킬려는 노력외에도 냉각유체 자체의 열전도도를 향상시키는 노력이 필요하다. 1995년 U.S. Choi⁽¹⁾가 나노입자를 포함하는 새로운 유체를 사용할 경우 열전도도가 향상될 수 있음을 발표한 이래로, 100% 이상으로 열전도도가 증가함을 보고⁽²⁾하여 많은 주목을 받았고, 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 다양한 종류의 입자와 기본유체를 검사하여 최적의 조합을 보고하는 것⁽²⁻¹⁰⁾과 실험

인자(parameter)의 영향 또는 메커니즘을 추정 보고하는 것⁽¹¹⁻¹⁶⁾이 연구의 주류를 이루었다.

Kebllinski 등⁽¹³⁾은 기존의 이론으로 설명되지 않을 정도로 향상된 이유를 입자의 브라운운동, 입자표면에 유체층의 형성, phonon의 ballistic한 전파 등으로 설명하였고 일종의 가이드라인으로 인식되고 있다. 그들은 간단한 차원해석을 통해 브라운운동에 의한 열의 이류(Advection)는 무시할 만하다고 보고하였지만, Jang과 Choi⁽¹⁴⁾ 또는 Kumar 등⁽¹⁵⁾은 브라운운동에 의해 유발된 대류를 고려하는 수식을 각각 제시하여 유효 열전도도를 잘 예측하였고 브라운운동이 주된 메커니즘이라고 주장하였다. 그러나, 각각 다른 수식으로도 동일하게 잘 예측할 수 있었다는 사실은 오히려 비현실적인 fitting 인자가 존재함을 나타낸다. (Kumar 등의 연구에 관한 Comments 참고; Phys. Rev. Lett. 95, 019401와 209401, 2005). 또한 그들 모두는 상용 파우더로 제조된 나노 유체의

[†] 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부
E-mail : donglee@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-2365 FAX : (051)512-5236

^{*} 부산대학교 대학원 기계공학과

열전도도를 예측할 때 비구형 입자의 기본입자 크기를 사용하였고, 입자의 형상을 구형으로 가정하였다. 실제로 그들이 모델의 검증에 사용한 기존의 실험 결과들[Jang and Choi⁽¹⁴⁾에서 참고문헌 (16)과 Kumar 등⁽¹⁵⁾에서 참고문헌 (14)]은 모두 기본입자가 상호결합(aggregated)된 프랙탈 집합체(fractal aggregate)였다. 이러한 집합체의 크기는 기본입자의 크기보다는 훨씬 크다. 이렇게 큰 입자는 기본입자보다 훨씬 느리게 운동하므로, 기본입자의 크기로 가정할 경우 브라운 운동의 영향이 과대평가 되었을 수 있다.

두 번째 요인으로 생각할 수 있는 유체층의 역할^(13,16,17)에 대해서 살펴보면, 발표된 모델을 사용하기 위하여 유체층의 두께와 열전도도의 정보가 필요한데, 물리적 근거 없이 fitting 변수로써 구해내었다. 세번째, Phonon의 전파에 대해서는 정량적으로 사용 가능한 모델이나 실험적인 결과조차 없는 실정이다. 마지막으로 두 그룹^(10,7)에서 또 하나의 영향인자(표면의 화학적 영향(surface chemical effect))를 추가하였다. Xie 등⁽¹⁰⁾은 탄소나노튜브를 수중에 부유시킬 때 산을 이용하여 표면을 소수성에서 친수성으로 변화 시킴으로써 부유안정도와 열전도도를 향상 시킬 수 있었다. Patel 등⁽⁷⁾은 4nm의 Au 나노입자를 툴루엔에서 유기코팅하여 제조된 나노유체가 코팅되지 않은 20nm Au-물 나노유체에 비해 50배나 더 효과적인 임을 보고하였다. 특히 Patel 등의 실험결과는 일반적인 크기효과에 정면으로 위배되는 것으로 흥미롭다.

현재까지 알려진 여러 영향 인자들(크기, 형상, 브라운운동, 표면영향, phonon)에 관한 일관된 실험결과가 부족하고 상호 모순되는 점 때문에 나노유체의 열전도도 향상 메커니즘에 대한 Consensus가 이루어지지 않다고 사료된다. 그러므로 본 연구에서는 많은 영향인자에 영향을 줄 수 있는 기본적인 요소로서 표면대전을 선택하여, 나노유체의 pH를 변화함으로써 수중에 부유하는 나노입자의 표면대전 상태를 실험적으로 규명하고 DLVO 이론^(18,19)을 적용하여 부유안정도를 정량화 하였다. 또한 표면 대전으로 형성된 전기적 이중층과 경계의 유체층(interfacial layer)의 개념을 연결하고, 이중층에 존재하는 이온과 표면대전된 곳에 의해 phonon이 전파될 수 있음을 고려하여, 최초로 경계 유체층의 두께와 열전도도에 대한 개념을 정립하였다. 새로운 Fractal 모델을 개발하여 액체의 pH가 열전도도에 미치는 영향을 설명하였다.

2. 실험

2.1 나노유체의 제조

본 연구에서는 기존의 문헌에 실험결과가 많이 제시되어 있는 상용 CuO 나노입자(Aldrich)와 비독성의 냉각유체로서 사용되는 물(De-ionized water)을 기본 유체로 혼합하여 나노유체를 제조한다. 입자의 부피분율은 0.3%로 전체 실험동안에 유지한다. 먼저 입자의 형상을 관찰하기 위하여 나노유체의 일부를 10배 희석한 뒤 초음파로 분산을 유도한다. 희석된 샘플을 전자현미경 그리드에 떨어뜨린 후 상온건조를 통하여 전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 1에서 입자는 약 35nm의 기본입자(primary particle)로 구성된 집합체(aggregate)로 확인된다. 10배 희석된 용액에서 입자의 표면간 거리는 약 1 μ m로 증발 시 발생할 수 있는 응집을 최소화 하기에 충분해 보인다. 또한 실제 수중에서 운동하는 입자의 응집도를 나타내기 위하여, 동적 광산란을 이용하여 입자의 확산계수를 측정하고 입자의 운동도 등가직경을 측정한다. 입자의 등가직경은 Fig. 1의 기본입자 크기의 약 6배 이상으로 나타나서 실제 입자는 집합체로서 운동함을 확인하였다.

전술한 바와 같이, 나노유체의 기본 인자로서 입자의 표면대전상태를 변화시키기 위하여, HCl과 NaOH를 물에 용해시켜 기본유체의 pH를 조절한다. 다음 CuO 입자를 부유하면 약간의 pH가 감소한다. 다시 용액의 pH를 정해진 값으로 조절하였다. 보다 나은 부유 안정성을 확보하기 위해 700W의 초음파 파쇄기로 부유하는 집합체 입자를 기본입자로 분쇄 시도하였으나, 동적광산란을 이용한 입자의 크기 측정 결과, 파쇄 전후에 큰 차이가 없는 것으로 밝혀졌다. 이는 상용 CuO 입자가 이미 상당히 집합체화 되어 있음을 나타낸다. 부유하는 입자 표면의 대전정보를 얻기 위하여 다양한 pH에서 제타포텐셜을 측정(Otsuka, jp)한다.(상세한 과정은 3장 참조)

2.2 나노유체의 유효열전도도 측정

25°C로 유지되는 나노유체의 열전도도를 기존의 비정상 열선법^(2-4,8)을 이용하여 측정하였고 Fig. 2에서 보는 바와 같이 디지털 멀티미터, DC 전원, Teflon 코팅된 70 μ m의 Pt 열선과 표준저항으로 구성되어 있고 그림에서 M, V_o, R_{hw}, R로 각각 심볼화 되어있다. 저항에서 하첨자 s는 표준저항, hw는 열선, w는 가변저항을 나타낸다.

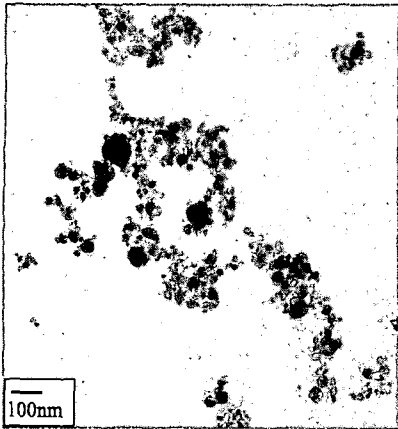


Fig. 1 TEM observation of CuO particles in water

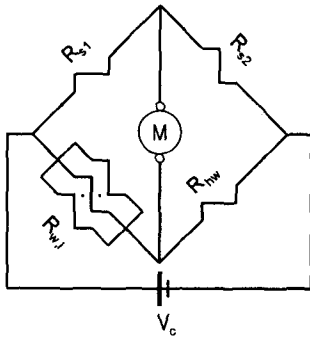


Fig. 2 A Schematic of transient hot wire method

Nagasaka와 Nagashima⁽²⁰⁾는 코팅이 있는 열선에서 유체로의 1차원 비정상 열전도에 대한 이론 해를 유도하고, 가열초기부터 시간 t에 따른 열선의 온도 상승분 $T(t)-T_0$ 과 가한 파워 q, 유체의 열전도도 k의 상관관계를 아래와 같이 제시하였다. 식에서 C는 상수를 의미한다.

$$T(t) - T_0 \approx \frac{q}{4\pi k} [\ln t + C] \quad (1)$$

위 식에서 온도 증분과 $\ln(t)$ 의 그림의 기울기로부터 유체의 열전도도를 측정할 수 있다. Fig. 2에서 $R_{w,i}$ 는 기존의 불안정한 가변저항 대신 2, 4, 8, 16, 32, 64 Ohm... 등의 2의 배수의 크기를 가지는 다양한 표준저항을 병렬로 연결하여 안정적인 가변 저항을 모사한다.

낮은 제타포텐셜을 가지는 조건에서는 부유 안정도가 저하하여 입자의 크기증가와 침전에 의해 실험 조건이 변화하는 것을 방지하기 위하여, 모든 열전도도 측정 실험을 나노유체 제조 후 30분 후에 실시하였다. 이 시간은 초기 유동 교란을 제거하기에 충분히 길고, 측정 셀의 바닥에 입자의 침전 층이 관찰되지 않았기 때문에 입자의 침전이 일어나기에는 너무 짧다고 사료된다.

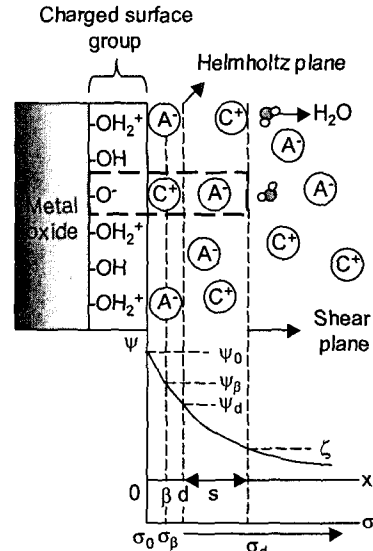


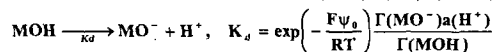
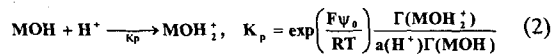
Fig. 3 Structure of electrical double layer (EDL) formed at the metal oxide-water interface

실험 중 이온강도(ionic strength)를 충분히 유지하기 위해 사용된 NaCl은 $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 이었고, NaCl의 경우 입자의 침전이 발생하는 임계 용합 농도(critical coagulation concentration)가 $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 으로 100배 이상 크기 때문에 침전이 미미할 것으로 판단되어 합리적인 측정시간으로 생각한다.

3. 표면대전의 영향

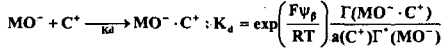
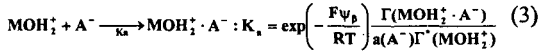
3.1 Surface Complexation 모델

산화물, 황화물과 비용해성 염 등이 수중에 존재할 때, 그들의 표면에는 표면의 hydroxyl 그룹(-OH)의 protonation/deprotonation 과정에 의해 아래와 같이 표면대전을 띠게 된다.^(18,19) 식 (2)에서 M은 금속양이온 (Cu(II)), a는 전체 용액에서의 activity 계수, K_p 와 K_d 는 protonation/deprotonation 과정에 대한 각각의 평형상수, ψ_0 는 대전된 표면그룹 MOH_2^+ 와 MO^- 의 수에 의해 결정되는 표면 포텐셜, Γ 는 표면그룹의 분포밀도(site density)를 각각 나타낸다.



수중에서 반대극성을 띠는 Counter 이온은 대전된 표면 그룹에 전기적으로 강하게 끌려서 결합하게 되고 표면에서 멀어질수록 정미포텐셜이 점차 감소하게 된다. 이러한 이온들이 입자의 표면에

흡착하는 현상은 다음 식으로 수식화 된다.⁽¹⁸⁾



여기서 A⁻와 C⁺는 본 연구에서 Na⁺와 Cl⁻이온이 된다. 식 (2)의 반응을 통해 대전된 장소의 표면 밀도(surface site density, SSD) $\Gamma(\text{MOH}_2^+)$ 와 $\Gamma(\text{MO}^-)$ 는 식 (3)에 의해 $\Gamma^*(\text{MOH}_2^+)$, $\Gamma^*(\text{MO}^-)$, $\Gamma(\text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-)$, $\Gamma(\text{MO}^- \cdot \text{C}^+)$ 로 재분해되어 2차 평형에 도달한다. 이 네가지로 대전된 표면 밀도들의 합(Γ_{tot})과 대전 되지 않은 SSD인 $\Gamma(\text{MOH})$ 의 합은 초기 입자의 표면적에 비례하게 되고 Γ_{tot} 로써 정의한다. 35nm 직경의 기본입자가 점 접촉으로 집합체를 구성할 때, Γ_{tot} 은 $5.9 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (3.5 sites nm^{-2})이 된다. pH가 달라져도 기본 입자의 크기는 변화하지 않으므로 Γ_{tot} 은 일정 하게 유지된다. 주어진 K_p , K_d , K_a , K_c , ψ_0 , ψ_β 을 식 (2)와 (3)에 적용하여 $\Gamma(\text{MOH})$ 를 구한다.

$$\frac{\Gamma_{\text{tot}}}{\Gamma(\text{MOH})} = 1 + \frac{a(\text{H}^+)K_p \exp\left(-\frac{F\psi_\beta}{RT}\right) + K_d/a(\text{H}^+) \exp\left(\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)}{1 + K_a a(\text{A}^-) \exp\left(\frac{F\psi_\beta}{RT}\right) + 1 + K_c a(\text{C}^+) \exp\left(-\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)} \quad (4)$$

$$+ \frac{a(\text{H}^+)K_p \exp\left(-\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)}{1 + K_a a(\text{A}^-) \exp\left(\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)} a(\text{A}^-) K_a \exp\left(\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)$$

$$+ \frac{K_d/a(\text{H}^+) \exp\left(\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)}{1 + K_c a(\text{C}^+) \exp\left(-\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)} a(\text{C}^+) K_c \exp\left(-\frac{F\psi_\beta}{RT}\right)$$

Fig. 3의 O와 β면에서 표면 대전 밀도(surface charge density)는 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma_o = F[\Gamma(\text{MOH}_2^+) + \Gamma(\text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-) - \Gamma(\text{MO}^-) - \Gamma(\text{MO}^- \cdot \text{C}^+)] \quad (5)$$

$$\sigma_\beta = F[\Gamma(\text{MO}^- \cdot \text{C}^+) - \Gamma(\text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-)]$$

삼중층 모델⁽¹⁹⁾에서 표면과 결합된 정미 표면 대전 밀도 σ_s 는 Fig. 3의 확산층에서의 대전밀도 σ_d 와 균형을 이루어 아래식으로 구할 수 있다.⁽¹⁸⁾

$$\sigma_s = \sigma_o + \sigma_\beta = F[\Gamma(\text{MOH}_2^+) - \Gamma(\text{MO}^-)] = -\sigma_d = -\frac{4FI}{\kappa} \sinh\left(\frac{F\psi_\beta}{2RT}\right) \quad (6)$$

여기서 I는 이온강도, F는 파라데이상수, β면에서의 포텐셜 ψ_β 는 원칙적으로 d면의 포텐셜 ψ_d 에 가까운 값을 가진다. Debye-Huckel 매개변수의 역수인 κ^{-1} ($= \sqrt{\epsilon_o \epsilon_r RT / 2000F^2 I}$)는 일반적으로 Fig. 3의 전기적 이중층의 두께를 대표하는 값이 된다. ψ_0 는 Nernstian 포텐셜 ψ_N ($= \log[a(\text{H}^+)/apzc(\text{H}^+)] RT/F$)와 90%의 정확도로서 근사될 수 있다.⁽¹⁹⁾ 가정된 평형상수를 이용하여 제타포텐셜 (ζ)을 예측하고 측정값과 비교하여

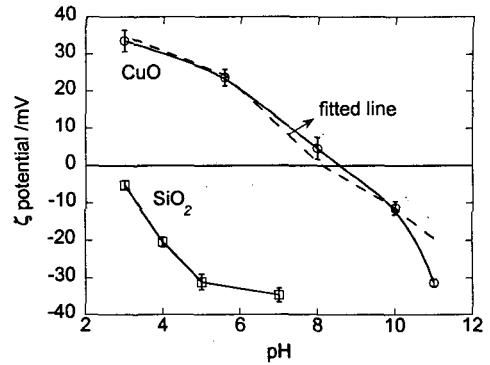


Fig. 4 Change of z potential of CuO and SiO2 with pH; the error bar denotes standard deviation of data from more than 10 measurements

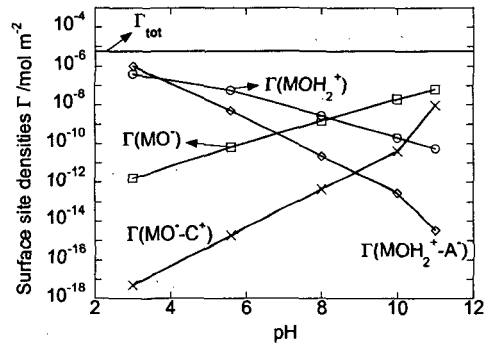


Fig. 5 The site densities of charged surface species at different pHs

다시 평형상수를 update한다. 이 과정을 반복하여 최적으로 fitting될 때의 평형상수를 구해낸다. 구체적인 fitting과정은 다음과 같다.

- (1) 측정된 제타포텐셜에 Gouy-Chapmann (GC) 이론을 적용하여 ψ_0 ($\approx \psi_N$)과 ψ_β ($\approx \psi_d$)를 구한다: $\tanh(F\zeta/4RT) = \tanh(F\psi_d/4RT) \exp(-\kappa s)$.
- (2) 가정된 K_p , K_d , K_a , K_c 를 수식 (2)에 적용하여 $\Gamma(\text{MOH})$ 를 구한다.
- (3) 수식 (2)와 (3)에서 모든 SSD를 구한다.
- (4) 수식 (5)와 (6)에서 σ_o 와 σ_β 를 구한다.
- (5) 수식 (6)과 GC 이론을 σ_s 와 ψ_d 에 적용하여 ψ_β ($\approx \psi_d$)와 ζ 를 예측한다.
- (6) 예측된 ζ 와 측정된 값이 최적으로 일치할 때까지 수정된 평형상수를 이용하여 (2)-(5) 과정을 반복한다.

3.2 표면대전상태와 제타포텐셜에 미치는 pH의 영향

Fig. 4는 pH의 함수로써 SiO₂와 CuO 입자가

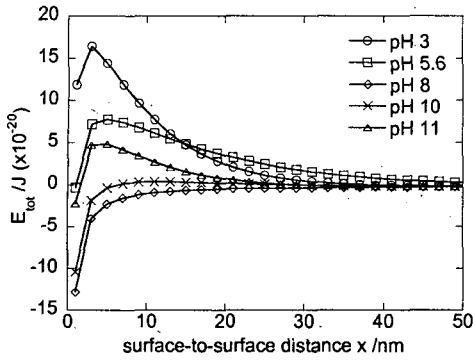


Fig. 6 The interaction potentials at various pHs as a function of inter-particle distance

수중에 누유알 배의 ζ의 면을 나타낸다. 등전점(Iso-electric point, IEP, ζ가 0이 될 때의 pH값)이 문헌치(2-4, SiO₂; 8.5-9.5, CuO)⁽²¹⁾와 잘 일치한다. CuO에 대한 주 평형상수 K_p와 K_d는 알려지지 않아서 다양한 값들을 테스트 한 결과 위 그림에 최종 사용된 값은 K_p= 6x10⁴ mol⁻¹ dm³과 K_d= 2x10⁻¹² mol dm⁻³이다. 그림에서 점선으로 표시된 예측결과와 실선의 측정값이 잘 일치함을 알 수 있다. 두 평형상수가 물리적으로 타당한지를 검토하기 위하여 0.5log(K_p/K_d)을 문헌에 알려진 PZC(point of zero charge)와 비교하였다. 이 두 값은 원칙적으로 일치 하여야 하고 계산된 값 8.3은 문헌에서 알려진 PZC(8.5~9.5)의 유효구간에 가까운 것을 알 수 있다.⁽¹⁸⁾

용액의 pH가 등전점에서 멀어짐에 따라 표면의 Hydroxyl기가 산(H⁺) 또는 염기(OH⁻) 조건에서 이온의 공격에 의해 분해되고[식 (2) 참고], 표면 대전 밀도(σ)와 모든 SSD(Γ), 그 결과인 ψ_d와 ζ의 절대값들이 부호에 관계없이 증가하게 된다. 따라서 산에서는 +로, 염기에서는 -로 대전된다. 이러한 방법으로 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 표면 대전과 관련된 모든 SSD를 구할 수 있다. 사용된 모든 인자(parameter)를 Table 1에 정리 하였다.

3.3 pH가 나노유체의 부유안정도에 미치는 영향
유체에 부유하는 입자는 서로간의 전체 작용 에너지의 합(E_{tot})의 부호에 따라 밀치거나 당긴다. E_{tot}는 Van der Waals의 인력(E_A)과 전기적인 반발 포텐셜 E_{el}의 합으로 정의된다. 표면 포텐셜 ψ_{d1}과 ψ_{d2}으로 대전된 입자 사이의 전기적 반발 에너지 E_{el}은 DLVO이론에 의해 다음으로 근사된다.^(18,19)

$$E_{el} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \Gamma_1 \Gamma_2}{r_1 + r_2} \left\{ 2\psi_{d1} \psi_{d2} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa x)}{1 - \exp(-\kappa x)} \right) + (\psi_{d1}^2 + \psi_{d2}^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa x)) \right\} \quad (7)$$

Table 1 Parameters used for the estimation of the ζ potential

$K_p = 6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, $K_d = 2 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_a = 10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, $K_c = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $\epsilon_r = 80$ for water
--

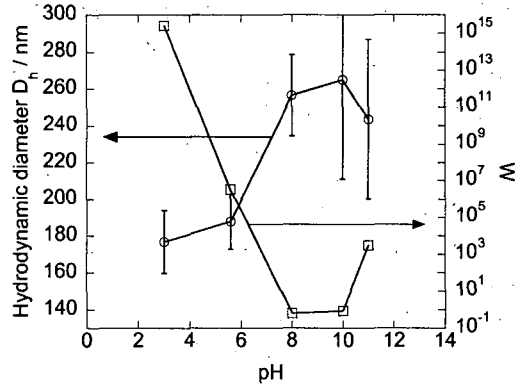


Fig. 7 Relationship between the hydrodynamic size and stability coefficient at various pHs

앞 식에서 r은 입자의 반경, x는 입자의 표면간 거리, 그리고 ε₀와 ε_r은 진공중 Permittivity와 물의 유전율을 나타낸다. 또한 액체에 부유하는 입자가 동일한 종류일 경우 표면포텐셜은 같은 부호를 띠를 고려하면, 포텐셜의 부호에 관계없이 절대값이 증가할수록 전기적 반발 에너지는 근사적으로 ζ²에 비례하여 증가한다.

Van der Waals 포텐셜 에너지는 Hamaker 식: E_A = -A₁₃₂ r/(12x) 에 의해 구해진다. 금속산화물에 대한 Hamaker 상수 A₁₃₂는 일반적으로 10⁻²⁰ J의 오더를 가진다.^(18,22) 식 (7)과 Hamaker식, fitting의 결과로 주어진 ψ_d를 이용하여 전체 작용에너지 E_{tot}을 거리 x의 함수로 계산하여 Fig. 6에 다양한 pH의 조건에서 나타내었다. Fig. 5에서 pH가 IEP에서 멀어지면, 표면대전이 증가하고, 전기적 반발이 증가하여 부유안정도가 향상될 것임을 알 수 있다. pH가 IEP값에 가까울 때, 즉 pH가 8과 10의 경우에는, 대부분의 거리에서 인력이 작용하여 입자가 성장할 것으로 예측된다. Fucks의 부유안정도 계수 W와 E_{tot}의 상관식:

$$W = 2r \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{E_{tot}}{k_b T}\right) \frac{dx}{(2r+x)^2} \quad (8)$$

을 이용하면, pH에 의한 부유안정도의 변화를 정량적으로 표현할 수 있고 Fig. 7에 나타내었다. 입자의 운동성 등가직경이 기본입자의 크기보다 훨씬 큰 것을 알 수 있고, 또한 부유안정도의

변화에 정확히 반비례적으로 입자의 크기가 변화함을 확인할 수 있다.

4. 열전도도 예측을 위한 모델

4.1 경계 유체층의 성질 예측

Fig. 3에서 대전된 표면으로 유체층에 존재하는 극성이 다른 이온이 와서 흡착 및 결합하게 되고, 거기에 반대 극성의 이온이 전기적으로 다시 결합한다. 이 결합이 어느 정도 계속 반복되면서 전기적 포텐셜이 감소한다.⁽¹⁸⁾ 여기서 전기적 이중층이, 나노유체의 유체층과 물리적으로 상사성을 가질 것으로 생각되고, 전기적 이중층의 두께는 앞의 κ^{-1} 에 비례하므로 유체층 두께 $t=C\kappa^{-1}$ 로 가정 하였다. 이때, 흥미롭게도 유체층의 두께는 이온의 강도가 커질수록 감소하고 온도가 증가할수록, 또한 유체의 유전율이 클수록 증가함을 알 수 있다. 입자의 표면에 부착된 유체층이 두꺼울수록 유효 부피분율이 증가하는 효과를 나타내고 결과적으로 나노유체의 열전도도를 향상시키게 될 것으로 예상된다.

실제로 본 실험조건에서 pH가 3에서 8까지 변화하면 κ^{-1} 는 7에서 13nm까지 달라진다. 앞에서 상수 $C=1$ 일 때, 유체층의 두께는 기본입자의 직경에 비교될 만하지만, 운동성 직경에 비해서는 10% 미만으로 작다. 따라서 많은 이전 연구자처럼 부피가 같은 구로 입자의 형상을 무시하면 그 영향이 상대적으로 과소평가될 것으로 사료된다. 따라서, 유체층의 영향을 정확히 고려하기 위하여서는, 실제의 입자의 형상에 대한 Fractal 이론을 도입하여야 한다.

다음으로 유체층의 열전도도를 구하기 위하여 Phonon의 전파경로를 고려하였다. 앞서 설명한 바와 같이 유체내의 이온이 표면의 이온과 결합을 반복하여 Fig. 3에서 점선으로 표시한 바와 같이 column을 형성할 것으로 예상된다. 칼럼이 표면에 형성될 때, 그 결합강도와 칼럼 내부의 결합강도가 Phonon의 전파효율에 아주 중요한 영향을 미칠 것으로 사료된다. Phonon이 입자의 내부에서 표면을 거쳐 유체층으로 전달될 때, 에너지의 전송은 결합의 강도에 비례하는 것으로 알려져 있다.⁽²³⁾ 칼럼의 결합력은 결합되는 이온의 수 농도가 많을수록 증가할 것이기 때문에 확산층에서의 이온의 밀도($\sigma_d\kappa$)가 그 영향 인자가 된다. 또한, 칼럼의 수가 많으면 phonon의 유효 전달 경로가 병렬적으로 많아지므로 표면의 전체

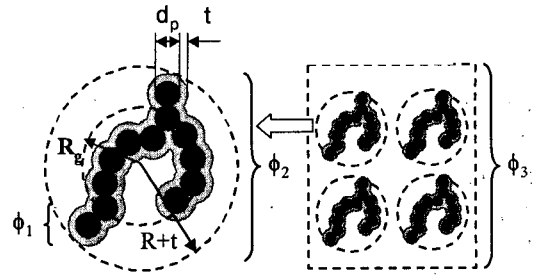


Fig. 8 Geometrical configuration of a fractal aggregate covered with interfacial layer in a nanofluid

대전면 밀도(Surface charged site density, Γ_{ion})가 또 하나의 인자가 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 유체층의 열전도도 K_f 을 아래와 같이 멱승적으로 가정하였다.

$$\frac{K_f - K_f}{K_p - K_f} = \left(\frac{(\Gamma_{ion} \sigma_d \kappa)_{pH}}{(\Gamma_{ion} \sigma_d \kappa)_{pH=3}} \right)^n \quad (9)$$

K_p 와 K_f 는 입자와 기본유체의 열전도도에 해당된다. 기본유체의 열전도도가 PH의 변화를 위하여 물에 용해한 산 또는 염기에 의해 변화할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 각각의 pH에서 혼합액의 열전도도를 각각 측정하여 기본유체의 열전도도로 정하였다. 그 값의 변화는 1% 미만으로 무시할 수 있었다.

4.2 Fractal model

Fig. 1에서의 형상과 같은 집합체는 다음의 멱승법칙으로 설명되는 Fractal 특성을 가진다. 집합체 입자를 구성하는 기본입자의 수 N_p 는 최대 반경 R 또는 회전반경(radius of gyration) R_g 의 멱승으로 표현된다.

$$N_p = k_0 \left(\frac{2R}{d_p} \right)^{D_f} = k_t \left(\frac{2R_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad (10)$$

D_f 는 fractal dimension, k_0 와 k_t 는 R 과 R_g 에 대응하는 상수이다. Koylu 등⁽²⁴⁾은 k_0 는 k_t 와 D_f 의 함수로써 정확하게 표현됨을 집합체 모사를 통하여 밝혔다.

$$k_0 = k_t \left(\frac{D_f}{D_f + 2} \right)^{D_f/2} \quad (11)$$

D_f 는 식 (10)에서 N_p 와 $2R/d_p$ 의 log-log 차트의 기울기로부터 구할 수 있고 통상적으로 Fig. 1과 같은 형상의 경우 1.5에서 1.8정도로 변화한다.^(11,12,24,25) 또한 그 차트의 y절편으로부터 구한 k_0 와는 1에 가깝고 본 연구에서는 이전 연구⁽²⁵⁾에서의 값 $D_f=1.8$ 과 $k_0=1.34$ 를 사용하였다. 식 (11)을 식 (10)에 대입하면 R_g 와 R 의 관계식을 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$R_t = R \left(\frac{D_t}{D_t + 2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

R_g 는 13%의 오차 범위 내에서 운동도 증가 반경 (R_h)로 근사되므로⁽²⁶⁾ 측정된 R_h 로부터 식 (10~12)를 이용하여 R , k_p , N_p 를 구해낸다. 전질에서 상술한 바와 같이 t 와 K_1 로 특성화 된 유체층이 fractal 집합체 입자를 덮고 있는 것을 Fig. 8에 표시하였다.

첫 단계로서 유체층을 가지는 기본입자를 직경 $d_p + 2t$ 의 유효구(effective sphere)로 간주하고, 이 유효구 N_p 개로 구성된 집합체 복합 입자를 고려하였다. 이는 Wang 등⁽¹²⁾이 사용한 가정과 동일하다. 이러한 구형의 복합 기본입자의 내부에 있는 core 입자의 부피분율은 다음과 같다.

$$\phi_1 = \left(\frac{d_p}{d_p + 2t} \right)^3 \quad (13)$$

현재 조건에서 최대 ϕ_1 은 33% 정도이므로 통상적인 Maxwell-Garnett 모델⁽¹²⁾이나 Hamilton-Crosser(HC) 모델⁽¹⁶⁾의 사용범위를 벗어나기 때문에, 부피분율의 제한이 없는 Bruggeman 모델⁽¹²⁾을 사용하여 유효기본입자의 열전도도(K_{cl})를 계산하였다.

$$\phi_1 \left[\frac{K_p - K_{cl}}{K_p + 2K_{cl}} \right] + (1 - \phi_1) \left[\frac{K_1 - K_{cl}}{K_1 + 2K_{cl}} \right] = 0 \quad (14)$$

앞에서 구한 유체층의 열전도도 K_1 과 두께 t 를 이용하여 식 (14)를 K_{cl} 에 대해 정리하면 다음과 같다.

$$K_{cl} = \frac{1}{4} [3\phi_1(K_p - K_1) + (2K_1 - K_p) + \sqrt{A}] \quad (15)$$

$$A = [3\phi_1(K_p - K_1) + (2K_1 - K_p)]^2 + 8K_p K_1$$

다음으로 Fig. 8에서와 같이 반경 $R+t$ 의 가상적인 구(외부 점선으로 표시)의 영역은 유효기본입자로 구성된 집합체 입자의 고체부와 유체부로 구성된 큰 구형의 유효입자로 볼 수 있다. 이 경우 큰 구형 입자 내부에 존재하는 유체층을 포함하는 고체부분의 부피분율은 다음과 같다.

$$\phi_2 = \frac{(d_p/2 + t)^3 N_p}{(R+t)^3} \quad (16)$$

Bruggeman 모델을 한번 더 사용하여 큰 구형 복합 입자의 유효 열전도도(K_{c2})를 유사하게 구한다.

$$\phi_2 \left[\frac{K_{cl} - K_{c2}}{K_{cl} + 2K_{c2}} \right] + (1 - \phi_2) \left[\frac{K_1 - K_{c2}}{K_1 + 2K_{c2}} \right] = 0 \quad (17)$$

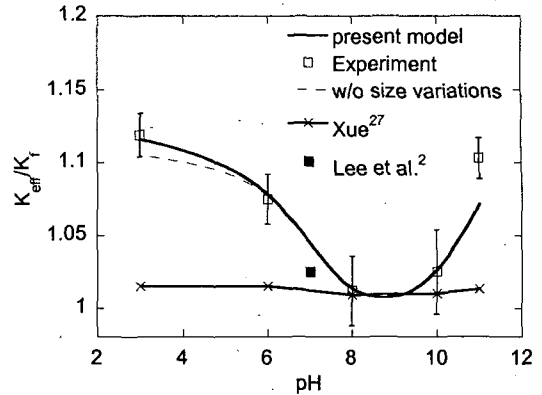


Fig. 9 Prediction of thermal conductivity by a new fractal model regarding surface charge states and comparisons with others

0.3%로 유지되는 초기 입자만의 부피분율 ϕ_{exp} 을 실제 입자부피 v_s 로 나누면 입자의 수농도(n)가 결정된다.

$$n = \frac{\phi_{exp}}{v_s} = \frac{6\phi_{exp}}{N_p \pi d_p^3} \quad (18)$$

큰 가상의 구의 평균 부피 v_s 와 n 을 곱하면, 반경 $R+t$ 를 가지는 가상 구의 평균 부피분율은 다음과 같다.

$$\phi_3 = nv_s = n \frac{4\pi}{3} (R+t)^3 \quad (19)$$

이때 ϕ_3 는 MG모델을 사용할 정도로 낮아서 최종적으로 나노유체의 열전도도 K_{eff} 예측에 MG모델이 사용되었다.

$$\frac{K_{eff}}{K_1} = \frac{(1 - \phi_3)(K_{c2} + 2K_1) + 3\phi_3 K_{c2}}{(1 - \phi_3)(K_{c2} + 2K_1) + 3\phi_3 K_1} \quad (20)$$

기본입자의 크기가 작아지면, 비록 Fractal 형상으로 운동도 크기가 커서 Brownian 운동 효과는 작더라도, 상대적으로 유체층의 기여도가 커져서 열전도도는 더 증가하게 된다. 이것이 본 연구에서의 제시한 fractal 모델에 내재적으로 포함된 크기 효과이다.

4.3 실험결과와의 비교

전질에서 설명한 모델을 이용하여 pH에 따른 나노 유체의 열전도도를 예측하였고 Fig. 9에 실험결과와 함께 나타내었다. 실험결과와 검증에 사용한 기존의 실험 데이터는 중성인 pH=7의 결과 외에는 없기 때문에 대표적으로 Lee 등⁽²⁾의 결과를 표시하였다. 본 실험결과와 합리적으로 일치함을 알 수 있다. 본 연구에서 제시한 모델은 기존의 어떠한 모델로도 불가능한 pH의 영향을 정확히 예측하고 있음을 강조하고 싶다. 이것은 본 연구에서 처음으로 제시한 전기적 이중층의

개념과 표면대전의 영향에 의한 것으로 나타났다.

Fig. 7에서와 같이, pH에 따라 입자의 크기가 달라지기 때문에, 기존 Brownian 운동효과에 의해 Fig. 9의 pH 영향이 나타날 수 있다. 이를 확인하기 위하여, Jang과 Choi⁽¹⁴⁾의 모델과 Kumar 등⁽¹⁵⁾의 모델을 이용하여 계산한 결과, 모두 Brownian 운동의 영향은 1% 미만으로 무시될 수 있었다. 또한 구형의 입자에서 경계층의 영향을 다룬 Xue⁽²⁷⁾의 모델을, 동일한 두께와 열전도도의 유동경계층을 가지는 구형입자에 대해, 적용하여 그림에서 나타내었다. 그 결과 모든 pH에서 실험값보다 훨씬 낮은 예측결과를 나타내었다. 이것은 집합체 입자를 운동성이 같은 큰 구형의 입자로 가정하는 것은, 표면적에 비례하는 유체층의 영향을 제대로 표현하지 못하고 과소평가함을 나타낸다.

결론적으로 원래의 fractal 형상이 고려될 때, 실제 유체층의 영향이 고려될 수 있음을 알 수 있다. 반면, 기본입자가 집합체화 하여도 표면의 경계층을 그대로 가지고 있는 경우, 집합체화의 의미는 크지 않다. 다양한 pH에서 실제 입자의 크기는 변화하지만, 평균값으로 입자의 크기가 일정하다는 가정을 할 때, 경계층의 물성의 변화가 커서 Fig. 9의 점선과 같이 거의 같은 향상도를 나타낸다.

5. 결론

본 연구에서는 나노유체의 많은 영향인자를 지배하는 가장 기본적인 요소로서 표면 대전을 제시하고, 실험적으로 pH를 변화함으로써 나노유체의 열전도도를 향상시킬 수 있음을 밝힌다. 또한 이론적인 Surface complexation 모델을 적용하여 입자의 표면대전상태를 규명하고 DLVO 이론을 사용하여 부유안정도를 정량화 하였다. 이에 더 나아가, 실험적으로 규명된 기존입자의 집합체화를 고려하여 새로운 Fractal 모델의 개발 및, 주위 환경에 따라 다른 두께와 열전도도의 유체경계층이 형성될 수 있음을 제시하고 외재적인 관계식을 도출하였다. 마지막으로 이를 이용하여 성공적으로 나노유체의 열전도도에 미치는 pH의 영향을 모사할 수 있었다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비 (2년)에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

(1) Choi, S.U.S., 2002, *ASME FED*, Vol. 231, p. 99.

- (2) Choi, S.U.S., Zhang, Z.G., Yu, W., Lockwood, F.E., and Grulke, E.A., 2001, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, p. 2252.
- (3) Das, S.K., Putra, N., Thiesen, P. and Roetzel, W., 2003, *ASME Trans. J. Heat Trans.* Vol. 125, pp. 567~574.
- (4) Murshed, S.M.S., Leong, K.C. and Yang, C., 2005, *Int. J. Thermo. Sci.*, Vol. 44, pp. 367~373.
- (5) Eastman, J.A., Choi, S.U.S., Li, S., Yu, W. and Thompson, L.J., 2001, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, pp. 718~720.
- (6) Xuan, Y. and Li, Q., 2000, *Int. J. Heat Fluid Fl.*, Vol. 21, pp. 58~64.
- (7) Patel, H.E., Das, S.K., Sundararajan, T., Nair, A. S., George, B. and Pradeep, T., 2003, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, pp. 2931~2934.
- (8) Xie, H., Wang, J., Xi, T. and Liu, Y., 2002, *Int. J. Thermophys.*, Vol. 23, pp. 571~580.
- (9) Lee, S., Choi, S. U. S., Li, S. and Eastman, J. A., 1999, *ASME Trans. J. Heat Trans.*, Vol. 121, pp. 280~289.
- (10) Xie, H., Lee, H., Youn, W. and Choi, M., 2003, *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, pp. 4967~4971.
- (11) Xuan, Y., Li, Q. and Hu, W., 2003, *AIChE J.*, Vol. 49, pp. 1038~1043.
- (12) Wang, B.-X., Zhou, L.-P. and Peng, X.-F., 2003, *Int. J. Heat Mass Trans.*, Vol. 46, pp. 2665~2672.
- (13) Keblinski, P., Phillpot, S. R., Choi, S. U. S. and Eastman, J. A., 2002, *Int. J. Heat Mass Trans.*, Vol. 45, pp. 855~863.
- (14) Jang, S. P. and Choi, S.U.S., 2004, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, pp. 4316~4318.
- (15) Kumar, D. H., Patel, H. E., Kumar, V. R. R., Sundararajan, T., Pradeep, T. and Das, S. K., 2004, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 144301.
- (16) Xue, Q. and Xu, W.-M., 2005, *Materials Chem. Phys.*, Vol. 90, pp. 298~301.
- (17) Yu, W. and Choi, S.U.S., 2003, *J. Nanoparticle Res.*, Vol. 5, pp. 167~171.
- (18) Hunter, R. J., 1987, *Foundations of Colloid Science*, 1st ed.; Clarendon Press: Oxford.
- (19) Kallay, N. and Zalac, S., 2001, *Croat. Chem. Acta*, Vol. 74, pp. 479~497.
- (20) Nagasaka, Y. and Nagashima, A., 1981, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 14, pp. 1435~1440.
- (21) Parks, G.A., 1965, *Chem. Rev.*, Vol. 65, pp. 177~198.
- (22) Bergstrom, L., 1997, *Adv. Colloid Interfac.*, Vol. 70, pp. 125~169.
- (23) Xue, L., Keblinski, P., Philpot, S.R., Choi, S.U.S. and Eastman, J.A., 2003, *J. Chem. Phys.*, Vol. 118, pp. 337~339.
- (24) Koylu, U.O., Faeth, G.M., Farias, T.L. and Carvalho, M.G., 1995, *Comb. Flame*, Vol. 100, pp. 621~533.
- (25) Lee, D. and Choi, M., 2002, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 33, pp. 1~16.
- (26) Kim, A.S. and Yuan, R., 2005, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 285, pp. 627~633.
- (27) Xue, Q.-Z., 2003, *Phys. Lett. A*, Vol. 307, pp. 313~317.