

## 전기선 폭발법을 이용하여 제조된 구리 나노유체의 특성평가

김창규 · 이경자 · 이창규\*  
한국원자력연구원 원자력재료연구부

### Synthesis and Characterization of Cu Nanofluid Prepared by Pulsed Wire Evaporation Method

Chang Kyu Kim, Gyoung-Ja Lee, and Chang Kyu Rhee\*

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),  
Daejeon, 305-353, Republic of Korea

(Received June 4, 2010; Revised June 15, 2010; Accepted June 23, 2010)

**Abstract** Ethylene glycol-based Cu nanofluids were prepared by pulsed wire evaporation (PWE) method. The structural properties of Cu nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The average diameter and Brunauer Emmett Teller (BET) surface area of Cu nanoparticles were about 100 nm and 7.46 m<sup>2</sup>/g, respectively. The thermal conductivity and viscosity of copper nanofluid were measured as functions of Cu concentration and temperature. As the volume fraction of Cu nanoparticles increased, both the enhanced ratios of thermal conductivity and viscosity of Cu nanofluids increased. As the temperature increased, the enhanced ratio of thermal conductivity increased, but that ratio of viscosity decreased.

**Keywords** : Nanofluid, Thermal conductivity, Viscosity, Copper, Pulsed wire evaporation

### 1. 서 론

나노유체란 나노미터 크기의 입자가 유체에 안정적으로 분산되어 있는 용액으로 1990년대 중반 S. Choi와 Eastman[1-4]이 나노유체가 순수한 유체보다 월등히 높은 열전도도를 갖는다는 사실을 보고한 이후 고효율 열전달 매체로써 주목을 받기 시작하였다. 나노유체를 이용하면 대류에 의한 열 전달이 제한되는 소형 채널 내에서도 효과적으로 열 전달을 일으킬 수 있으며 마이크론 분말이 분산된 유체가 가지는 낮은 분산성 및 채널 내 파울링 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다. 최근 이러한 나노유체의 열전달 향상기구 규명에 대한 연구가 다양한 곳에서 이뤄지고 있지만 아직까지 열전달 향상을 일으키는 이유에 대해서는 결론이 나지 않은 상태이며 유체의 종류, 나노입자 형상 및 농도, 온도에 따른 나노유체

열전달 거동의 변화에 대해서도 체계적인 연구가 필요하다.

나노유체의 제조공정에 관한 연구와 더불어 나노유체의 열전도율을 실험적으로 측정하고 이론적으로 예측하기 위한 연구도 근래에 들어 활발히 진행되고 있는데[5-8] 나노유체의 열전도도 향상을 마이크로 스케일 열 전달에 사용되는 단순한 혼합법칙(Maxwell)[9]을 통해 예측하기는 힘들다. 나노유체의 열전도도 측정을 위해 Lee 등은 물과 에틸렌글리콜에 산화구리(CuO)와 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 나노입자를 혼합하여 제조한 나노유체의 열전도율을 측정하였다[10,11]. 또한 실리콘 산화물( $SiO_2$ ), 티타늄 산화물( $TiO_2$ )의 금속 산화물을 포함한 나노유체에 대한 실험이 수행되어 입자와 기본유체의 종류, 크기에 대한 열전도율이 측정되었다[12,13]. Eastman 등은 직접응축법(direct condensation process)을 이용하여 구리 나노분말을 합

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

성하고 thioglycolic acid을 계면활성제로 첨가하여 부유안정성을 높인 나노유체를 제조하여 구리 나노유체가 금속산화물 나노유체에 보다 열전도율이 훨씬 높음을 증명하였다[14]. 또한 열전도도가 좋은 나노다이아몬드를 이용한 나노유체의 제작, 금속이나 금속산화물이 아닌 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 나노유체의 제조를 통한 열전도도 결과에 대한 실험 결과도 제시되고 있다[15]. 최근에 Das 등은 산화구리와 알루미늄 나노유체 열전도율의 온도 의존성에 관한 결과를 보고하였다[16]. 하지만 위에 언급한 다양한 연구에도 불구하고 아직도 나노유체 열전도도의 농도 및 온도와의 관계에 관한 연구결과는 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 공정 과정에서 원치 않는 불필요한 요인이 첨가될 수 있는 확률을 최소화 하기 위해 물리적 제조 방식인 전기선폭발(Pulsed Wire Evaporation, PWE)[17,18] 장치를 이용하였으며, 외부 불순물과의 접촉을 최소화하기 위해 제조부터 포집까지 1단계 공정 방식으로의 in-situ 공정을 실시하였다. 구리선(wire)을 이용하여 에틸렌글리콜에 분산된 구리 나노유체를 제조하였으며, 유체 내 구리 입자의 형상 및 상을 투과전자현미경과 X-선 회절법을 사용하여 각각 살펴보았다. 또한 구리 나노유체의 농도 및 유체온도에 따른 점도 및 열전도도의 변화 특성을 살펴보고, 기존에 제시된 모델과의 비교분석을 실시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 전기선 폭발법을 이용한 구리 나노유체의 제조

금속 나노분말을 제조하기 위한 물리적 방법 중의 하나인 전기선폭발법은 금속 선에 전기에너지(펄스파워)를 가하여 전기적인 폭발을 발생시킴으로써, 금속선의 증발을 통해 나노분말을 제조하는 원리이다. 그림 1에 전기선폭발 장치의 모식도를 나타내었다. 전체적으로 전원공급 파트, 금속선 공급 파트, 챔버 파트 세 부분으로 구성된다. 전기선폭발법을 이용하여 금속 나노분말을 제조 시, 챔버에 공급되는 불활성가스는 반응 챔버 내부의 두 전극 사이에 인가되는 전기에너지에 의해 가스 이온이 되며, 금속증기의 핵 생성 측면에서 이러한 가스 이온은 금속증기를 응축시키는 역할을 한다. 특히, 단원자인 아르곤가스는

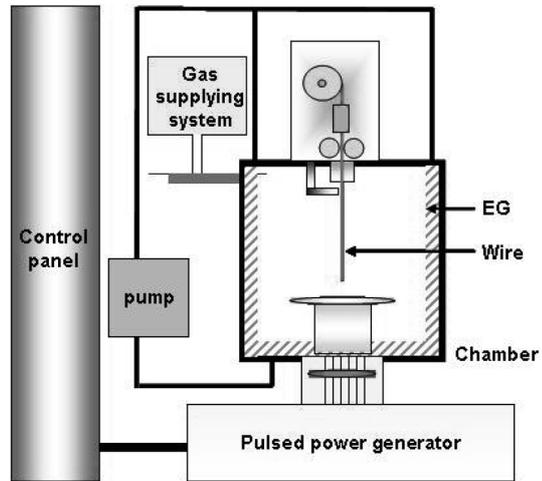


Fig. 1. The schematic diagram of pulsed wire evaporation (PWE) system.

이원자 분자인 질소가스보다 상대적으로 낮은 전기 에너지에 의해 가스 이온이 될 수 있기 때문에, 같은 전기에너지에 의해 가스 이온화가 발생하는 경우 가스이온의 농도는 아르곤가스의 경우가 질소가스보다 높다. 따라서 아르곤 가스를 사용 시에 보다 쉽게 금속증기의 응축이 발생할 수 있으므로, 제조된 금속 나노분말의 입경을 작게 할 수 있는 장점이 있다[19].

따라서 본 연구에서는 구리 나노유체 제조를 위해 반응 챔버에 공급되는 불활성가스로써 아르곤 가스를 선정하였으며, 순도  $\geq 99.9\%$ , 직경 0.4 mm의 구리선을 사용하여 1.5 bar의 챔버 내 압력에서 전극 사이에 23 kV의 인가전압을 가하였다. 이 때, 구리선의 주입 속도는 분당 30회, 한번 폭발 시 주입되는 구리선의 길이는 10 cm로 하였다. 전기선 폭발과 함께 구리 금속증기들은 아르곤 가스를 만나 냉각이 되고, 챔버 내부벽을 타고 흐르는 에틸렌글리콜과 만나 표면오염을 최소화하는 방식으로 나노유체가 완성되었다. 또한 구리선 폭발 횟수를 변화시켜 0.5~5.5 vol.%의 다양한 농도를 갖는 구리 나노유체를 제조하였다.

금속선 1회 폭발 시에 생성되는 나노분말의 질량 ( $M_1$ )은 아래 식 (1)과 같다.

$$M_1 = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times L \times \rho_m \times \psi \quad (1)$$

여기서  $L$ ,  $D$ ,  $\rho_m$ 은 각각 금속선의 길이, 직경, 밀도를 나타내며  $\psi$ 는 금속선을 전기선 폭발시켜 나노분

말화할 때의 수율을 나타낸다. 위의 식으로부터  $N$ 회 폭발 시 생성되는 나노분말의 질량( $M_N$ )은 식 (1)에 폭발횟수( $N$ )를 곱하여 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$M_N = M_1 \times N \quad (2)$$

식 (2)를 이용하여 용매 부피와의 관계를 통해 구리 나노유체의 농도를 계산하였다.

## 2.2. 제조된 구리 나노유체의 특성 평가

전기선 폭발법으로 제조된 구리 나노유체의 입자 형상 및 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM; 200 kV, JEOL 6300, JAPAN)을 이용하였으며, 상 분석을 위해 X-선 회절법(X-ray diffraction, XRD; Cu K $\alpha$ , Rigaku D/Max III, 40 kV, 30 mA)을 이용하였다. 또한 제조된 구리 나노유체의 비표면적은 액체질소 흡착법(Bel-mini, Japan)을 이용하여 결정되었다. 이때, 건조시킨 구리분말 약 0.4 g을 80°C에서 한 시간 동안 진처리하여 함유하고 있는 수분을 제거한 후 비표면적 측정을 실시하였다.

구리 나노유체의 점성은 컵 형태의 용액홀더가 장착된 점도계(Brookfield DV II+LV, Spindle no. S00)를 이용하여 측정하였다. 점도 측정 전 구리 나노유체를 30분 동안 초음파 교반시켜 에틸렌글리콜 내 구리 나노입자를 균일분산 시켰으며, 분당 5회로 스펀들을 회전시켜 점도 값을 얻은 후 같은 조건에서 측정된 에틸렌글리콜의 점도 값과 비교하여 점도 증가율을 결정하였다. 0.5~5.5 vol.%의 다양한 농도를 갖는 구리 나노유체의 점도를 25°C, 40°C, 60°C, 80°C에서 각각 측정하여 온도에 따른 점도 특성 변화를 살펴보았다. 나노유체의 열전도도는 열선법(hot wire method)을 이용한 상용화된 측정장치(LAMBDA, F5 Technology)를 이용하여 측정하였고, 20°C에서 90°C 까지 온도를 증가시켜 가면서 나노유체 농도 및 온도에 따른 열전도도 특성변화를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 전기선폭발 장치를 이용하여 제조된 구리 나노입자의 투과전자현미경 사진을 보여주고 있는데, 구형의 구리 나노입자는 100 nm 미만의 입도를 갖는 것이 확인되었다. 전기선폭발 장치를 이용한

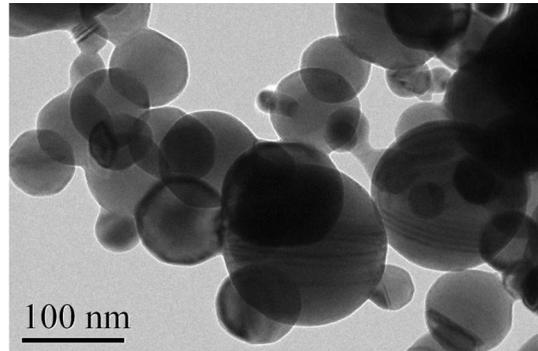


Fig. 2. TEM image of Cu nanopowders synthesized by PWE method.

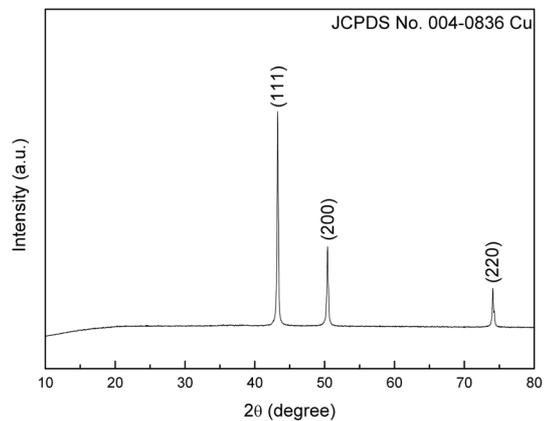
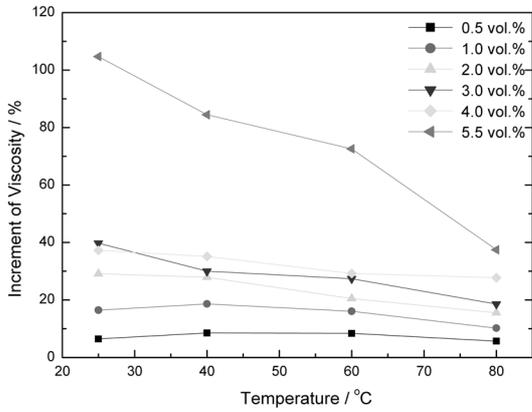


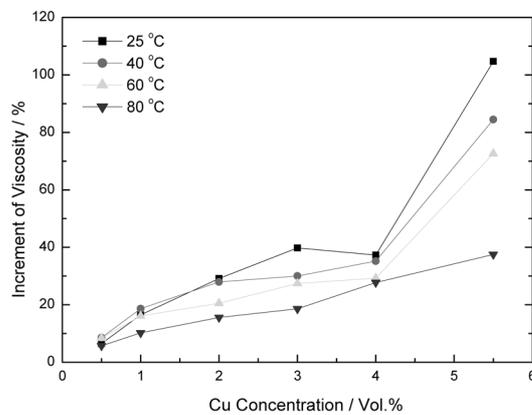
Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern of Cu nanopowders.

나노입자 제조는 고순도 및 대량생산의 장점을 가지고 있으나, 그림 2에서 보듯이 나노입자의 입도분포가 화학적인 방법에 비해 균일하지 못한 것을 알 수 있다. 이는 전기선 폭발장치를 이용한 나노입자 제조법의 가장 큰 단점이자 해결해야 할 사항이나, 본 연구에서 이 부분에 대한 더 이상의 논의는 접어두도록 하겠다. 그림 3에서 보듯이 제조된 구리 나노입자는 X-선 회절법으로 분석한 결과 다른 불순물이나 산화물 없이 고순도의 Cu 상(JCPDS no.004-0836)을 갖는 것이 확인되었고, 질소가스흡착법을 이용하여 구리 나노입자의 비표면적을 측정한 결과 7.46 m<sup>2</sup>/g 임이 확인되었다.

에틸렌글리콜을 기본유체로 하는 구리 나노유체의 온도별/농도별 점도특성 변화를 그림 4에 도시하였다. 그림 4(a)는 온도변화에 따른 점도증가율을 나타낸



(a)

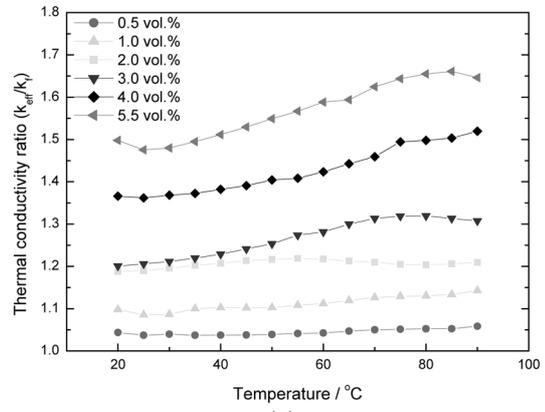


(b)

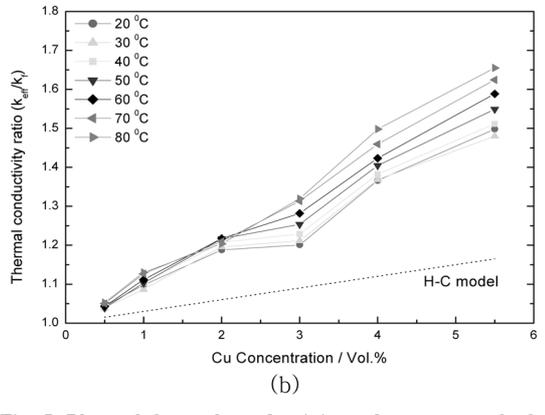
Fig. 4. Plots of viscosity enhancement of ethylene-glycol based Cu nanofluid vs. (a) temperature and (b) Cu concentration.

것으로써 0.5~4.0 vol.% 영역의 농도 값에서는 온도변화에 따른 특이한 경향 없이 거의 일정한 점도 증가율을 보이지만 5.5 vol.% 구리 나노유체의 경우, 온도가 증가함에 따라 점도가 크게 감소하는 것이 확인되었다. 그림 4(b)는 구리입자 농도에 따른 점도증가율을 도시한 것으로써 전 온도구간에서 농도가 증가함에 따라 점도 또한 증가하는 것을 알 수 있었다.

그림 5는 (a)온도 및 (b)구리입자 농도에 따른 나노유체의 열전도도 증가율을 나타낸 것이다. 그림 5(a)에서 살펴보면 저 농도(0.5~2 vol.%)에서 열전도도 증가율은 뚜렷한 온도의존성을 보이지 않지만, 고 농도(3~5.5 vol.%)에서는 온도가 증가함에 따라 열전도도 향상율도 함께 증가하는 온도의존성을 보



(a)



(b)

Fig. 5. Plots of thermal conductivity enhancement of ethylene-glycol based Cu nanofluid vs. (a) temperature and (b) Cu concentration.

인다. 유체 내 입자농도의 증가에 따라서는 모든 온도 영역에서 농도가 증가할수록 열전도도가 높아지는 것이 확인되었다(그림 5(b)). 특히 5.5 vol.% 구리 나노유체의 경우 온도가 증가함에 따라 에틸렌글리콜에 비해 약 50%에서 65% 정도까지 열전도도가 향상되는 매우 우수한 결과를 보였다.

우선, 유체에 고체 입자가 분산되어 있는 계의 열전도도는 여러 가지 형태로 표현가능하나 특히 농도와 유체 내 고체 입자의 형상을 고려하여 가장 널리 사용되는 모델 식인 Hamilton-crosser(H-C) 모델(식 (3))[20]을 이용하여 본 연구에서 제조된 구리 나노유체의 열전도도 특성을 비교분석 하였다.

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + (n-1)k_f + (n-1)\phi(k_p - k_f)}{k_p + (n-1)k_f - \phi(k_p - k_f)} \quad (3)$$

여기서  $k_{eff}$ 는 열전도도 효율,  $k_f$ 는 기본 유체의 열전

도도,  $k_p$ 는 입자의 열전도도,  $\phi$ 는 농도,  $n$ 는 입자 모양 지수(3/y)로써 구형의 입자 모양 지수는 3으로 가정한다. 그림 5(b)에 위의 H-C 모델을 이용하여 계산된 농도에 따른 열전도도 향상율을 실선으로 나타내었다. 결과에서 보듯이 본 연구에서 제조된 구리 나노유체의 열전도도 증가율은 기존의 H-C 모델을 이용하여 계산된 예측값을 훨씬 상회하는 결과를 보였다. 한편, H-C 모델은 온도영향을 배제하고 유체 내 입자농도만 고려하여 열전도도를 예측한 것으로서 저 농도(0.5~2 vol.%) 구리 나노유체의 열전도도 증가율 경향은 H-C 모델의 예측값과 같이 온도의존성이 없었지만, 고 농도(3~5.5 vol.%) 나노유체의 경우 온도에 따른 열전도도 향상율의 증가는 H-C 모델을 이용하여 설명하기 부적절하다.

최근, Das[21]나 Jang[22]의 보고에 의하면, 온도가 증가함에 따라 베이스 유체의 역확적도는 떨어지며 유체 내의 나노분말 브라운 운동은 증가하여, 결국 대류 열전달 특성이 증가함에 따라 열전도도 증가율이 높아진다고 보고하였다. 본 연구에서 제조된 고농도 구리 나노유체의 열전도도 향상율의 온도 의존성 또한 이러한 현상 때문이라 예상되며 이 부분에 대해서는 앞으로 더 깊은 연구가 필요할 것이라 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기선 폭발장치를 이용하여 고순도의 구리 나노유체를 대량생산하는 기술을 확립하였고, 제조된 나노유체의 점도 및 열전도도 특성을 입자농도와 온도를 변화시켜 가면서 살펴보았다. 점도는 유체 내 입자농도가 증가함에 따라 증가하고, 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, 열전도도 향상율은 저농도(0.5~2 vol.%)에서는 온도의존성을 보이지 않았으나 고농도(3~5.5 vol.%)에서 온도에 따라 증가하는 것이 확인되었고, 이는 유체 내 나노분말의 브라운 운동의 증가 때문이라 생각된다. 결론적으로, 나노유체 내 입자의 농도증가는 열전도도 향상측면에서는 유리하나 점도 증가측면에서는 불리하며, 온도의 증가는 열전도도 및 점도특성을 모두 향상시키는 것으로 확인되었다. 따라서, 실제 열전달 매체로 사용 시 상온보다 온도가 높아질수록 구리 나노유체가 가지는 열전도도 및 점도 특

성은 더 좋아질 것이며, 실제 시스템의 요구조건에 맞추어 작동 온도 및 농도를 결정하는 최적화 연구가 필요할 것이라 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(R200904026)으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] J. C. Maxwell: second ed., Clarendon Press, Oxford, UK (1881).
- [2] S. P. Jang and S. U. S. Choi: App. Phys. Lett., **84** (2004) 4316.
- [3] P. Keblinski, J. A. Eastman and D. G. Cahill: Materials Today, **8** (2005) 36.
- [4] S. K. Das, S. U. S. Choi and H. E. Patel: Heat Transfer Eng., **27** (2006) 3.
- [5] S. K. Das, N. Putra, P. Thisen and W. Roetzel: J. Heat Transfer, **125** (2003) 567.
- [6] D. Wen and Y. Ding: J. Ther. Heat Trans., **18** (2004) 481.
- [7] R. Prasher, P. Bhattacharya and P. E. Phlan: Phys. Rev. Lett., **94** (2005) 025901.
- [8] K. Y. Kwak and C. G. Kim: Korea-Australia Rheo, J., **17** (2005) 35.
- [9] C. Zhang, H. Gu and M. Fujii: Exp. Ther. Flu. Sci., **31** (2007) 593.
- [10] S. Lee, S. U. S. Choi, S. Li and J. A. Eastman: J. Heat Trans., **121** (1999) 280.
- [11] Y. Xuan and Q. Li: Int. J. Heat Fluid Flow, **21** (2000) 58.
- [12] H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae and N. Hishinuma: Netsu Bussei, **4** (1993) 227.
- [13] H. Xie, J. Wang, T. Xi and Y. Liu: Inter. J. Ther., **23** (2002) 571.
- [14] A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu and L. J. Thompson: App. Phys. Lett., **78** (2001) 718.
- [15] T. H. Cho, S. D. Park, Y. S. Lee and I. H. Baek: Kor. Chem. Eng. Res., **42** (2005) 624.
- [16] N. Putra, W. Roetzel and S. K. Das: Heat and Mass Trans., **39** (2003) 775.
- [17] G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim: J. Ind. Eng. Chem., **9** (2003) 71.
- [18] C. K. Kim, G. J. Lee and C. K. Rhee: Kor. J. Mater. Res., **19** (2009) 468.
- [19] H. M. Lee, J. H. Park, S. M. Hong, Y. R. Uhm and C. K. Rhee: J. Kor. Powder Metall. Inst., **16** (2009) 243.

- (*Korean*)
- [20] R. L. Hamilton and O. K. Crosser: I & EC Fundamentals, **1** (1962) 187.
- [21] S. K. Das, N. Putra, P. Thiesen and W. Roetzel: J. Heat Transfer, **125** (2003) 567.
- [22] S. P. Jang and S. U. S. Choi: Transaction of the ASME, **129** (2007) 617.