

PVP가 첨가된 탄소나노유체의 특성에 대한 연구

서 향 민, 박 성 식, 김 남 진[†]
 제주대학교 에너지공학과

Characteristics of Carbon Nano Fluid Added PVP

Hyang-Min Seo, Sung-Seek Park, Nam-Jin Kim[†]

Department of Nuclear and Energy Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

(Received November 11, 2009; revision received March 9, 2010)

ABSTRACT: In this study, the enhancement of the thermal conductivity of water in the presence of multi-walled carbon nanotubes, MWCNT, was investigated. Sodium Dodecyl Sulfate, SDS, and Polyvinylpyrrolidone, PVP, were employed as the dispersant. SDS or PVP was added in pure water. And then, MWCNT of 0.0005, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.01, and 0.02 vol% was dispersed respectively. The thermal conductivity and the viscosity were measured with a transient hot-wire instrument built for this study and the DV II+ Pro viscometer. The results showed that PVP had good thermal conductivity at 300 wt% and this was better than that of SDS 100 wt%, also, the viscosity of nano fluid added PVP rapidly increased until 0.02 vol%.

Key words: MWCNT(다중벽 탄소나노튜브), Dispersion(분산), Thermal conductivity(열전도도), Polyvinylpyrrolidone(고분자 화합물), Viscosity(점도)

1. 서 론

최근 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 나타내는 연구결과가 보고되면서 나노과학 기술이라는 새로운 영역이 생겨나게 되었고,⁽¹⁾ 이러한 나노과학 기술은 21세기를 선도해 나갈 수 있는 과학기술로서, 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등의 분야에서 필수적인 기술로 부각되었다. 나노기술 중 유체에 나노입자를 혼합하여 제조된 나노유체는 사용된 나노입자의 크기와 종류에 따라 열전달 및 유회성의 향상이 기대되는 신물질로써 나노분말 제조기술의 발달과 함께 그 관심이 증대되고 있다. 나노유체라는 용어는 미국 에너지부 산하 아르곤 국립연

구소의 Choi에 의하여 처음 소개되었으며, 유체에 나노입자를 혼합하여 제조된 유체를 말한다.⁽²⁾ 고체 금속입자 및 흑연구조를 가지는 탄소입자의 열전도도는 기본 유체가 가지는 열전도도에 비해 수백 배에서 수천 배가 크다. 이러한 열전도도가 우수한 나노입자를 기본 유체에 안정하게 분산시킨 나노유체는 열전도도 특성이 매우 우수하다는 사실이 보고된 이후 많은 연구들이 수행되고 있다.⁽³⁾ 특히, 다양한 나노재료 중에서도 전기 전도성과 열전도도가 우수한 탄소나노튜브가 나노과학에 있어서 아주 중요한 물질로 자리잡고 있다. 그러나 나노입자의 크기가 작아 분산시 안정성이 뛰어나기는 하나, 반데르발스 힘이 강하게 작용하여 응집된 입자가 분리되기 어렵기 때문에 단순히 기본 유체에 나노입자를 혼합하는 것만으로 나노유체의 특성을 기대하기 어렵다. 따라서 나노유체를 적절한 방법을 이용하여 균질한 혼합물로 만드는 것이 가장 중요하다.

현재 분산 안정성을 높이기 위해서 여러가지 방

[†] Corresponding author

Tel: +82-64-754-3643; fax: +82-64-757-9276

E-mail address: jnkim@jejunu.ac.kr

법들이 연구되어지고 있다. 그 중 한 가지 방법이 물리적 흡착에 의한 분산방법인 고분자 화합물을 첨가하는 것이다. O'connell et al.⁽⁴⁾는 유체에 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled Carbon NanoTubes, MWCNT)와 고분자 화합물의 한 종류인 Polyvinylpyrrolidone(PVP)를 혼합하였을 때 분산 안정성이 좋아진다고 발표하였으나 그 혼합비는 제시하지 않았다.

따라서 본 연구에서는 기계적 분산 방법인 초음파 분산과 고분자 화합물인 PVP를 첨가하는 물리적 분산방법으로 나노유체를 제조 한 후, 비정상 열선법을 이용 열전도도를 측정하여 PVP의 적정 혼합비율을 알아보고, 브룩필드사의 회전형 디지털 점도계를 이용하여 PVP를 첨가하였을 경우 나노유체의 점도를 측정하고 작동유체로서의 타당성을 알아보고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 탄소나노튜브 특성 및 나노유체 제조

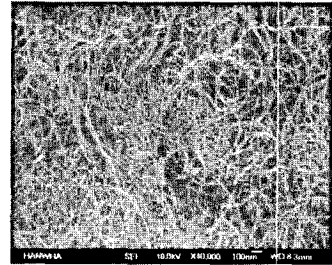
2.1 나노입자 및 기본 유체

본 연구에서 사용된 탄소나노튜브는 화학 증기 증착법으로 제조된 것으로서 순도 95%의 다중벽 구조로 된 탄소나노튜브이며 한화 나노텍에서 구입하였고, 물성치는 Table 1에 나타내었다. 나노유체를 제조하기 위해서 사용된 기본유체는 자동 증류수기(ADA-04)를 이용하여 1번 증류한 증류수를 사용하였다.

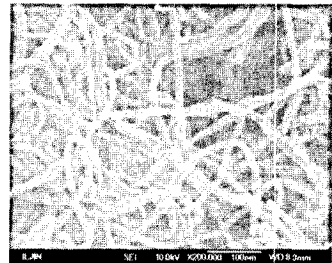
Fig. 1은 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브를 전자현미경으로 40,000배, 200,000배 확대하여 촬영한 사진이다. 사진에서 보는 것과 같이 탄소나노튜브는 길이 방향으로 긴 튜브형태를 가지며 여러 개의 탄소나노튜브가 서로 응집되어 거대한 응집체를 이루고 있음을 볼 수 있다.

Table 1 Properties of MWCNT(CM-95)

Properties	MWCNT(Value)
Diameter(nm)	10~15
Length(μm)	10~20
Purity(wt.%)	95
Bulk Density(g/cm^3)	0.1
True Density(g/cm^3)	1.8
Thermal conductivity ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	Max. 3000



(a) Microphoto of MWCNT($\times 40,000$)



(b) Microphoto of MWCNT($\times 200,000$)

Fig. 1 SEM microphoto of MWCNT.

2.2 나노유체의 제조 및 분산

탄소나노튜브의 분산을 위해서 사용한 첨가제는 고분자 화합물인 PVP로써 분자량이 360,000인 K=90을 사용하였다. PVP는 물 또는 다른 극성용매에 잘 녹으며, 녹은 상태에서는 좋은 젖음성을 보여 쉽게 필름화 한다. 이러한 성질을 이용해 나노유체의 코팅이나 코팅재료의 첨가제로 사용되며, 특히 탄소나노튜브를 순수물에 효과적으로 분산시키는 것으로 알려져 있다.^(5,6) 초음파 분산기는 초음파분산 전문업체인 영진 코퍼레이션사의 500 watt급 초음파 분산기인 VC-505를 사용하였다. 초음파 분산기를 사용하여 초음파를 액체 속으로 발사하면 초음파의 각 파동에 따라 용액내부에 파동이 생기는데 하나의 파동이 생겨 앞으로 나가면 나가는 방향으로는 정압이 생기고 그 바로 뒤편으로는 부압이 발생한다. 부압이 발생한 부위에는 기포형태로 된 수백만 개의 미세공간이 순간적으로 생성된다. 이 미세공간은 순간적으로 융합하여 크기가 커지기도 하나 바로 뒤이어 따라오는 또 다른 초음파 파동의 정압에 의해서 격렬하게 파쇄되게 된다. 미세공간이 생성되어 파쇄되기까지는 수밀리초에 불과하지만 이 미세공간이 파쇄될 때에는 물의 격한 흐름, 소용돌이 등의 현상에 의해서 강한 충격파가 발생한다. 이

러한 충격과가 용액의 작은 부분에서 수백만 개가 발생하면 이 충격파에 의한 에너지는 최대 100,000 atm에 이를 정도이다. 이때의 충격파 에너지를 이용하여 탄소나노튜브를 수용액 속에 분산시킨다. 본 연구에서는 증류수 50 ml에 탄소나노튜브의 체적분율을 0.0005~0.1 vol%로 변화시키면서 혼합하였고, 혼합된 탄소나노튜브의 체적분을 대비 고분자 화합물을 100~500 wt% 첨가한 후 2시간 동안 초음파 분산기로 분산하여 나노유체를 제조하였다. 제조된 나노유체의 열전도도 및 점도특성을 알아보고, 선행 연구에서 탄소나노튜브 분산 및 열전도도에 우수한 효과를 보이고 있는 계면활성제인 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS) 100 wt%⁽⁷⁾를 혼합한 나노유체와 비교 분석해 보았다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1 열전도도 측정

유체의 열전도도를 측정에는 비정상 열선법(transient hot-wire method)을 사용하였다. 이 방법은 정상상태법에서 문제가 되는 측정 유체내의 대류효과가 나타나지 않고 기초적인 전기지식만 있으면 비교적 간단히 전기회로를 구성하여 측정할 수 있다. 비정상 열선법을 이용한 열전도도 측정장치는 열선의 저항변화를 검출하는 휘트스톤 브리지와 데이터 로거 그리고 데이터 저장을 위한 컴퓨터로 구성된다. 휘트스톤 브리지는 정밀저항을 측정하는 회로로, 4개의 저항을 대칭으로 접속하여 Fig. 2와 같이 만들고 검류계를 설치하여 전압을 가하면 회로에 전류가 흘러 각 저항에 전압강하가 발생한다. 측정된 전압을 가지고 저항 및 온도 변환 후 열전

도도를 계산하게 된다.

본 실험에서는 테프론으로 코팅된 직경 76 μm, 길이 15 cm 백금선을 사용하였고, 계측기는 애질런트사의 34970A 데이터 로거를 사용하였다. 파워 서플라이는 20 V까지 조절 가능한 애질런트사의 E3648A를 사용하였다. 실험방법은 백금선을 측정 대상 유체에 완전히 잠기게 한 후 대상 유체의 온도와 항온수조의 온도가 평형이 된 후 실험을 수행하였다. 나노유체와 수조의 온도가 평형이 된 후, 10 kΩ의 가변저항을 조절하여 검류계에 걸리는 전압을 0으로 만든 후, 회로에 15V의 전압을 인가시키면 백금선의 저항에 의해 열이 발생하며 발생된 열이 백금선 표면의 온도를 변화시켜 백금선의 저항을 변화시키게 된다. 이러한 백금선 저항의 변화로 걸리게 되는 전압을 데이터 로거를 통하여 측정하고 저장하게 된다. 백금선의 전기 저항과 온도는 선형적인 관계이며 이 선형식에 대해서는 선행연구에서 잘 알려져 있다.⁽⁸⁾ 선형적인 관계식으로부터 구해진 온도는 비정상 구간에서 로그 시간 축에 대해 선형적인 관계를 가지게 되고, 측정된 온도-시간 관계 곡선에서 다음과 같은 식을 이용하여 나노유체의 열전도도를 계산하였다.

$$K = \frac{q}{4\pi(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) \quad (1)$$

여기서, K는 유체의 열전도도이며, T₁, T₂는 각각 시간 t₁, t₂에서 측정된 백금선의 온도이다.

3.2 나노유체의 점도 측정

실험에 사용된 점도계는 브룩필드사의 디지털 점도계 DV II + pro이며, 회전형 점도계로서 시료속에 담긴 회전추를 일정한 속도로 회전시킬 때 발생하는 회전하는 힘을 측정하여 점도를 나타낸다. DV II + pro는 회전수를 0~200 rpm까지 조절 가능하며, 이때의 회전수를 조절하기 위한 회전추 세트와 온도를 일정하게 유지하기 위한 브룩 필드사의 항온수조(TC-502), 데이터를 저장하기 위한 컴퓨터로 구성되어 있다. 데이터의 비교를 위해 나노유체 시료속의 온도를 25 ℃로 일정하게 유지하여 점도를 측정하였다. 또한, 비교적 저 점도를 측정하기 때문에 저 점도용 회전추 LV-64를 사용하였고, 최대 회전수인 200 rpm으로 하여 점도 값을 측정하였다. 측정된 데이터는 시리얼 포트를 통하여 컴퓨터로

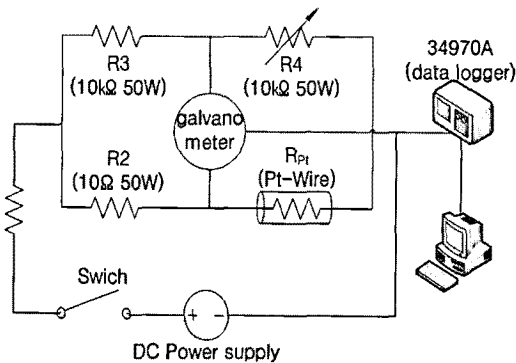


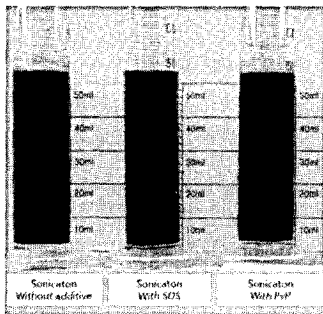
Fig. 2 Schematic diagram of Wheatstone Bridge.

보내지게 되고, 점도계 전용 프로그램인 Rheocalc V3.0을 통하여 데이터를 저장하였다.

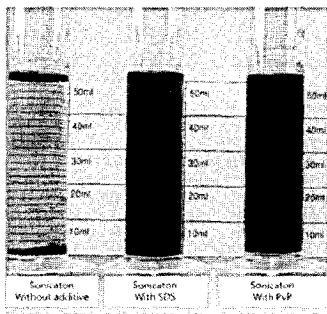
4. 실험 결과

4.1 탄소나노튜브 분산

Fig. 3은 탄소나노튜브 0.001 vol%에 탄소나노튜브 체적 대비 계면활성제 SDS 100 wt%와 고분자 화합물 PVP 300 wt%를 첨가하여 2시간 동안 초음파 분산한 사진이다. 분산을 끝낸 직후 탄소나노튜브가 증류수에 전부 비슷하게 분산되었지만, 2시간이 지난 후 탄소나노튜브만 혼합하여 초음파 분산한 경우 탄소나노튜브가 거의 모두 가라앉는 것을 볼 수 있다. 이것은 탄소나노튜브를 분산하기 위해서는 기계적 분산방법만 가지고는 장시간 분산이 어렵다는 것을 의미한다. 따라서 오랫동안 안정적으로 분산시키기 위해서는 계면활성제나 고분자 화합물을 첨가하여 분산시키는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.



(a) Photograph of after sonicator dispersion



(b) Photograph of 2 hour elapsed time

Fig. 3 Various nanofluids sedimentation by elapsed time.

4.2 열전도도 측정

Fig. 4는 실험장치의 타당성을 알아보기 위해서 기존에 보고된 증류수의 물성 데이터와 본 실험장치를 이용하여 측정한 증류수의 열전도도를 나타낸 그래프이다. 실험 장치의 오차를 줄이기 위해 10번의 반복 실험을 하여 열전도도를 계산하였다. 물의 물성치 데이터는 CRC Handbook of Chemistry and Physics에 나와 있는 데이터를 사용하였으며,⁽⁹⁾ 실험결과 문헌 값과 1% 이내의 편차로 실험 데이터가 일치하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 본 실험장치는 비교적 정확하게 만들어 졌다고 할 수 있다. Fig. 5는 PVP의 적정 무게분율을 알아보기 위해서 첨가된 탄소나노튜브 체적 대비 PVP를 100~500 wt%까지 변화시키면서 측정한 열전도도를 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 무게분율이 올라 갈수록 라 갈수록 열전도도가 점점 증가하지만, 300 wt% 이상이 되었을 때에는 더 이상 증가하지 않고 300 wt%를 첨가 하였을 경우와 비슷하거나 약간 감소하는 경향을 볼 수 있다. 따라서 PVP를 혼합할 경우 가장 적절한 무게분율은 첨가된 탄소나노튜브 체적 대비 300 wt%가 되는 것을 알 수 있었다. Fig. 6은 탄소나노튜브, SDS 100 wt%, PVP 300 wt%를 첨가한 나노유체의 열전도도를 비교한 그래프이다. 그림에서 SDS와 PVP를 첨가하였을 경우 탄소나노튜브만 혼합하였을 때보다 열전도도

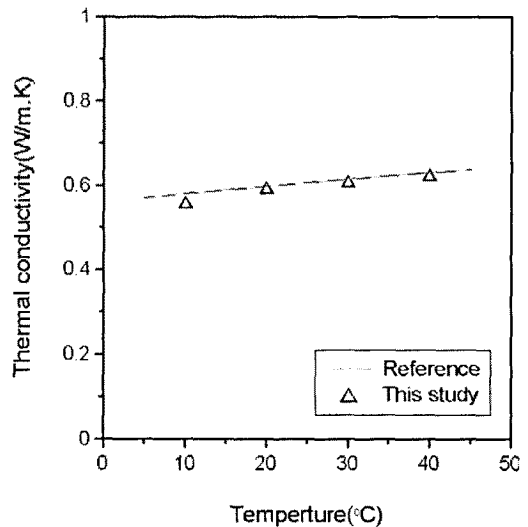


Fig. 4 Validation of water to measure the thermal conductivity of the base fluid.

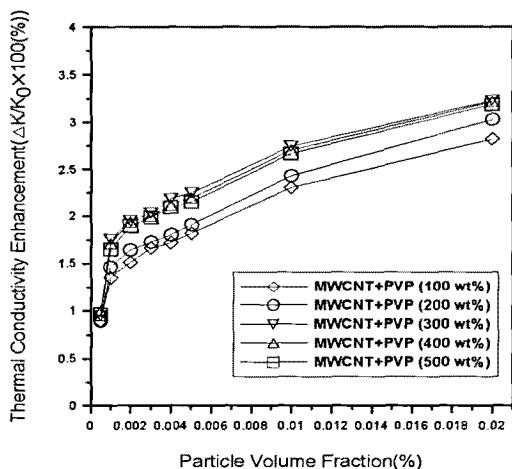


Fig. 5 Thermal conductivity of MWNT as a PVP fraction.

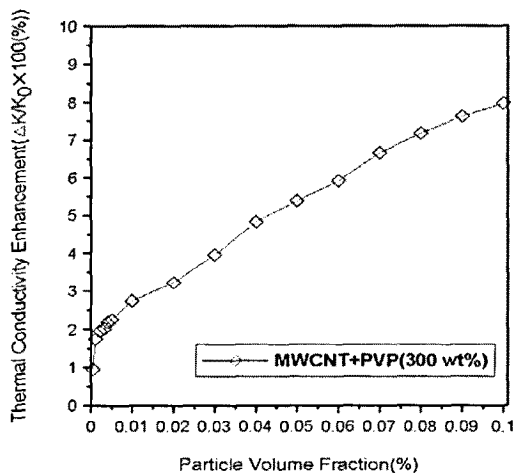


Fig. 7 The thermal conductivity as a particle volume fraction.

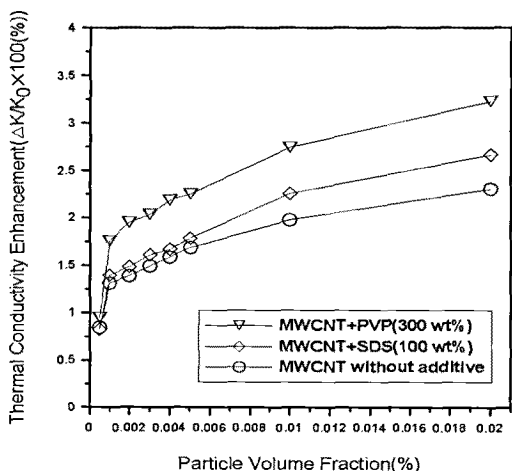


Fig. 6 Comparison of the thermal conductivity as a dispersion.

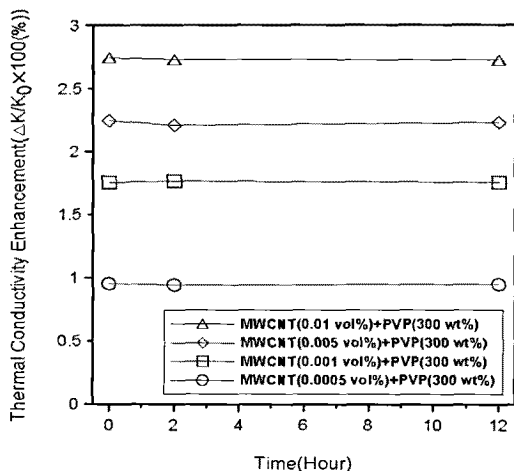


Fig. 8 Comparison of the thermal conductivity as a function of Time.

가 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 100 wt%의 SDS를 첨가하는 것보다 300 wt%의 PVP를 혼합하는 것이 열전도도 측면에서 우수하기 때문에 탄소나노튜브를 분산시키는데에는 PVP가 더 유리하다는 것을 알 수 있었다. Fig. 7은 탄소나노튜브의 체적분율을 0.1 vol%까지 증가시키고 열전도도가 가장 좋은 300 wt%의 PVP를 첨가하면서 측정된 열전도도이다. 그림에서 알 수 있듯이 0.001 vol%까지 열전도도의 증가가 급격하게 이루어진 이후 첨가된 탄소나노튜브의 체적분율과 비례하여 완만하게 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 시간에 따른 열전

도도를 나타낸 그래프이다. 12시간이 지나도 비슷한 열전도도를 보이고 있다. 따라서, PVP를 첨가하였을 때, 시간에 따른 분산도의 변화가 없는 것으로 사료 된다.

4.3 점도 측정

Fig. 9는 탄소나노튜브와 탄소나노튜브에 100 wt% SDS와 300 wt% PVP를 첨가한 나노유체의 점도를 측정된 그래프이다. 그림에서 보는 것과 같이 탄소나노튜브에 첨가제를 혼합하여 분산하였을 경우 분

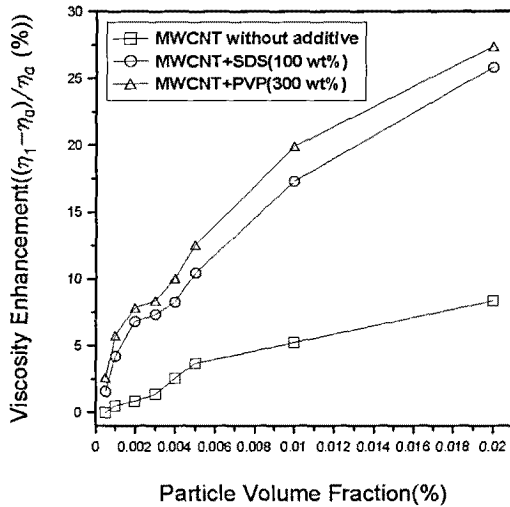


Fig. 9 Comparison of the viscosity as a dispersion.

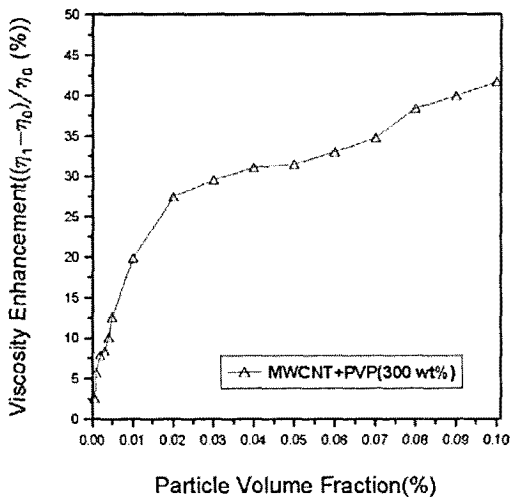


Fig. 10 The viscosity as a dispersion particle volume fraction.

산은 잘 이루어지지만 나노유체의 점도가 증가하는 것을 알 수 있다. 특히, 100 wt%의 SDS보다 300 wt%의 PVP를 첨가한 나노유체의 점도가 약간 증가하는 결과를 얻었다. 따라서 산업적인 목적으로 사용하기 위해서는 점도가 크게 증가하지 않고 분산시킬 수 있는 방법을 찾기 위한 연구가 필요하다고 하겠다. Fig. 10은 탄소나노튜브의 체적분율을 0.1 vol%까지 증가시키면서 300 wt%의 PVP를 첨가한 후 측정된 점도 그래프이다.

그림에서 볼 수 있듯이 0.02 vol%까지 점도가 급격하게 증가하다가, 이 후 증가되는 경향이 둔화되는 결과를 보이고 있다.

5. 결 론

본 연구는 PVP가 첨가된 탄소나노튜브 유체의 열전도도 및 점도를 측정하여 비교 분석 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 기본 유체에 첨가된 탄소나노튜브 체적분율 대비 300 wt%의 PVP를 첨가할 경우 열전도도가 가장 우수함을 알 수 있었다.
- (2) 300 wt%의 PVP가 선행연구에서 제시한 100 wt%의 SDS보다 열전도도가 우수하다는 것을 알 수 있었다.
- (3) 탄소나노튜브 0.001 vol%까지 열전도도가 급격히 증가하므로 유체에 소량의 탄소나노튜브를 첨가하여도 열전도도가 증가한다는 것을 알 수 있었다.
- (4) 첨가제를 혼합하여 나노유체를 제조하였을 경우 점도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 산업적인 목적으로 사용하기 위해서는 점도가 크게 증가하지 않고 분산시킬 수 있는 방법을 찾기 위한 연구가 필요하다고 사료된다.

후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2008-000-20575-0).

참고문헌

1. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L. and Heer, W. A., 1998, Carbon nanotube quantum resistors, *Science* Vol. 280, pp. 1744-1746.
2. Choi, S. U. S., 1995, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, *Development and Applications of Non-Newtonian Flows*, ed. by Singer, D. A. and Wang, H. P., FFD-Vol. 231/MD-Vol. 66, ASME New York, pp. 474-480.
3. Choi, S. U. S., Zhang, Z. G., Yu, W., Lockwood,

- F. E. and Grulke, E. A., 2001, Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 14, pp. 2252-2254.
4. O'connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C. Tour, J., Ausman, K. D. and Smalley, R. E., 2001, Reversible water-solubilization of singlewalled carbon nanotubes by polymer wrapping, *Chemical Physics Letters*, Vol. 342, pp. 265-271.
 5. Jiang, L., Gao, L. and Sun, J., 2003, Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 260, pp. 89-94.
 6. Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T. and Yodh, A. G., 2003, High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water, *Nano Lett*, Vol. 3, No. 2, pp. 269-273.
 7. Assael, M. J., Chen, C. F., Metaxa, I. and Wakeham, W. A., 2004, Thermal conductivity of suspensions of carbon nanotubes in water, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 25, No. 4, pp. 971-984.
 8. Bently, J. P., 1984, Temperature sensor characteristics and measurement system design, *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, Vol. 17, pp. 430-435.
 9. Lide, D. R., ed., 2008 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 89th ed. pp. 6-2.