

다중벽 탄소나노튜브와 PVP가 첨가된 나노유체의 특성 비교 연구

박 성 식, 박 윤 철*, 김 남 진†
제주대학교 에너지공학과, *제주대학교 기계공학과

A Comparative Study on the Characteristics of the MWCNTs and PVP Added Nanofluids

Sung-Seek Park, Youn Cheol Park*, Nam-Jin Kim†

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

*Department of Mechanical Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

(Received September 30, 2010; revision received November 25, 2010)

ABSTRACT: In this study, the characteristics of multi-walled carbon nanotubes added nanofluid were investigated. Sodium Dodecyl Sulfate, SDS, and Polyvinylpyrrolidone, PVP, were employed as the dispersant. SDS or PVP was added in pure water. And then, 0.0005, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.01, and 0.02 vol% of CM-95 and CM-100 were 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 the thermal conductivity of CM-100 was better than that of CM-95. However, the viscosity of CM-100 was higher than that of CM-95.

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

1. 서 론

나노과학기술은 21세기를 주도해 나갈 수 있는 미래기술로 각광받고 있으며, 최근에는 나노과학기술의 발달로 인하여 획기적으로 높은 열전도도를 나타내는 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled Carbon NanoTubes, SWCNTs)와 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled Carbon NanoTubes, MWC-CNTs)의 대량생산이 가능하게 되었다.⁽¹⁾ 또한 열교환기용 열매체내에 열전도도가 우수한 고체입자를 분

산시켜 유체의 열전도도를 증가시킬 수 있다는 이론이 Maxwell⁽²⁾에 의하여 제시된 이후 이를 시스템에 적용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 열전도도가 높은 나노입자를 혼합하여 제조된 기능성 유체에 관한 연구가 미국 아르곤 연구소에서 수행되어 최용소 박사에 의하여 최초로 나노유체라고 명명되었다.⁽³⁾ 따라서 최근에는 열전도도가 우수한 기능성 탄소나노튜브를 기본유체 또는 한정적인 특성을 지니는 유체에 분산시켜 새로운 특성을 가지는 물질을 개발하고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.⁽⁴⁾

O'connell et al.⁽⁵⁾은 물리적 흡착에 의한 분산방법으로 유체에 단일벽 탄소나노튜브와 고분자 화합물의 한 종류인 Polyvinylpyrrolidone(PVP)를 첨가

† Corresponding author

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

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

하였을 때 분산 안정성이 좋아진다고 보고하였다. 그리고 Xie et al.⁽⁶⁾은 탄소나노튜브를 물과 에틸렌 글리콜, Decene에 혼합하여 나노유체의 열전도도를 측정하였다. 그 결과 적은 양의 체적 비에서도 나노유체의 열전도도가 크게 향상되었고, 나노유체의 열전도도는 탄소나노튜브의 체적비가 증가함에 따라 비선형적으로 증가하며, 이러한 비선형적인 증가는 탄소나노튜브 입자의 크기와 형상 때문이라고 보고하였다. 또한 Seo et al.⁽⁷⁾은 단일벽 탄소나노튜브보다 경제성이 높은 다중벽 탄소나노튜브의 한 종류인 CM-95와 고분자 화합물인 PVP를 첨가하였을 때 나노유체의 열전도도가 증가하며 분산 안정성이 좋아진다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 Seo et al.⁽⁷⁾이 제시한 다중벽 탄소나노튜브인 CM-95와 물성치는 같고 입자의 길이만 다른 CM-100을 이용하여 나노유체를 제조하고, 이 두 종류의 나노유체에 대한 열전도도 및 점도를 측정하여 열교환기 작동유체로서의 적용 가능성을 비교 분석하였다.

2. 탄소나노튜브의 특성 및 분산

2.1 탄소나노튜브

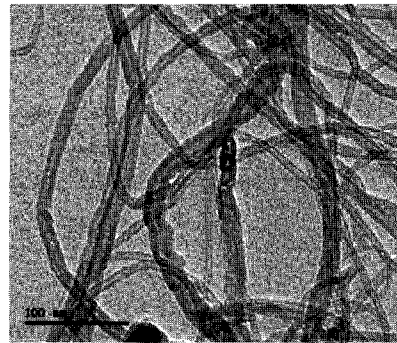
본 연구에서 사용된 CM-95와 CM-100 두 종류의 다중벽 탄소나노튜브는 한화나노텍에서 구입한 것으로 자세한 물성치는 Table 1에 나타내었다. 표를 보면 알 수 있듯이 CM-95와 CM-100은 직경, 순도 등 동일한 물성치를 가지고 있으며, 길이만 다른 특징을 가지고 있다. 또한 본 연구에서 사용된 CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브를 전자현미경으로 확대하여 촬영한 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사진을 보면 알 수 있듯이 두 종류의 탄소나노튜브 모두 가늘고 긴 튜브형태를 가지며 서로 응집되어 응집체를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이렇게 응집체를 이루어 엉켜있는 탄소나노튜브 입자를 잘 분리시켜 유체에 균일하게 분산할 수 있어야 나노유체의 열전달 성능을 효과적으로 증진시킬 수 있을 것이라고 판단된다.

2.2 탄소나노튜브의 분산

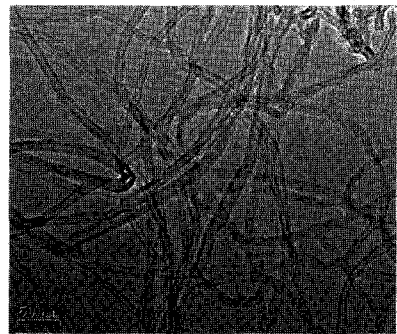
탄소나노튜브는 흑연판 사이의 상호작용과 유사하게 튜브와 튜브간의 강한 반데르발스 상호 작용

Table 1 Properties of MWCNTs

Properties	CM-95	CM-100
Diameter(nm)	10~15	10~15
Length(μm)	10~20	~200
Purity(wt.%)	95	95
Bulk Density(g/cm^3)	0.1	0.05
Surface Area(m^2/g)	200	225



(a) CM-95



(b) CM-100

Fig. 1 SEM microphoto of MWCNTs.

으로 인하여 다발이나 응집체 형태로 존재하기 때문에 단순히 열매체내에 탄소나노튜브 입자를 첨가하여 혼합하는 것만으로는 열매체내에서 탄소나노튜브가 적절하게 분산되지 않는다. 또한 응집된 탄소나노튜브가 개개의 입자로 분산되지 않으면 높은 열전도도를 나타내는 탄소나노튜브의 장점을 발휘할 수 없다. 따라서 탄소나노튜브간의 간격을 벌리고 효과적으로 작동유체 내에 분산시키는 기술은 나노유체 제조에 있어서 가장 중요한 단계라고 할 수 있다. 나노유체에 탄소나노튜브를 분산시키는 방법으로는 기계적 분산, 물리적 흡착에 의한 분산, 화

학적 개질에 의한 분산 등이 있다. 그러나 탄소나노튜브는 반데르발스 상호작용으로 인한 응집현상 때문에 기계적 힘에만 의존하여 분산하는 것은 대단히 어렵다. 따라서 본 연구에서는 초음파 분산기를 이용한 기계적 분산방법과 고분자 화합물의 한 종류인 PVP K = 90을 이용한 물리적 흡착에 의한 분산방법 두 가지를 동시에 이용하여 다중벽 탄소나노튜브를 1차 증류수에 분산시켰다. 이 때 CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브의 혼합비율은 증류수 50 ml에 탄소나노튜브를 0.0005~0.1 vol%로 변화시켰다. 그리고 혼합된 다중벽 탄소나노튜브의 체적대비 고분자 화합물인 PVP를 100~500 wt% 첨가한 후 2시간 동안 초음파 분산기로 분산하여 제조한 두 종류의 나노유체의 열전도도 및 점도를 비교하였다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1 열전도도 측정

나노유체에 포함되어 있는 물질은 대부분 전기적으로 전도성이 있는 입자이며, 물과 같은 유체의 경우에 유체 자체에 전기 전도성이 있으므로 전기 절연성 유체에 적용되었던 기존의 비정상 열선법을 그대로 사용할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 Nagasaka⁽⁸⁾가 제시한 전기 전도성 유체의 비정상 열선법(Transient Hot-wire Method)을 사용하여 나노유체의 열전도도를 측정하였으며, 기존에 보고된 증류수의 물성 데이터와 본 실험 장치를 이용하여 측정한 증류수의 열전도도를 비교한 결과 문헌 값과 1% 이내의 편차로 실험 데이터가 일치하였다.⁽⁷⁾

Fig. 2는 비정상 열선법을 이용한 열전도도 측정 장치를 나타낸 개략도이다. 그림에서 나타낸 바와

같이 열선의 저항변화를 검출하는 휘트스톤 브리지와 전압을 공급해 주기 위한 파워 서플라이, 데이터의 계측을 위한 데이터 로거, 데이터 저장과 모니터링을 위한 컴퓨터로 구성되어 있다. 휘트스톤 브리지는 10 Ω, 10 kΩ의 저항과 10 kΩ의 가변저항, 그리고 테프론으로 코팅된 직경 76 μm, 길이 15 cm 백금선을 사용하여 구성하였다.

열전도도 측정실험방법은 백금선과 나노유체가 들어 있는 매스실린더를 항온수조에 넣어 나노유체의 온도를 실험온도인 25℃로 만든 후, 휘트스톤 브리지의 가변저항 10 kΩ을 조절하여 검류계에 걸리는 전압을 0으로 만든다. 그리고 회로에 15 V의 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 이용하여 측정하고, 백금선의 저항을 계산하였다. 또한 Bently의 백금선의 전기저항과 온도에 관한 선형식을 이용하여 계산된 저항 값을 가지고 온도를 계산하였으며, 백금선의 온도-저항계수는 Bently가 제시한 0.0039092/℃를 사용하였다.⁽⁹⁾ 그리고 다음과 같은 시간에 따른 열선의 온도 변화식을 이용하여 나노유체의 열전도도를 계산하였다. 여기서, k는 유체의 열전도도이며, T₁, T₂는 각각 시간 t₁, t₂에서 측정된 백금선의 온도이다.

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

모든 실험은 유체온도를 25℃로 일정하게 유지하여 실시하였고, 실험의 정확도를 높이기 위하여 동일한 조건하에서 10번의 반복실험을 수행 한 후 평균값을 구하였다.

3.2 점도 측정

본 연구에서는 회전점도계법을 사용하여 나노유체의 점도를 측정 하였으며, 브룩필드사의 디지털 점도계 DV II+pro를 사용하였다. DV II+pro 점도계는 회전형 점도계로서 시료 속에 담긴 회전 추를 일정한 속도로 회전시킬 때 발생하는 회전력을 측정하여 점도 값으로 환산시킨다. 또한 회전 추가 회전하여 연속적으로 점도를 측정하며, 시료용액의 전단율을 일정하게 유지시킬 수 있으므로 뉴턴유체와 비 뉴턴유체의 측정에 모두 유용하다. 또한 DV

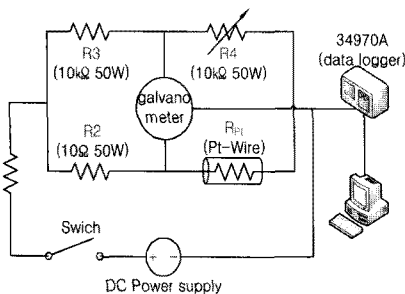


Fig. 2 Schematic diagram of Wheatstone Bridge.

II+pro 점도계는 회전수를 0~200 rpm까지 조절할 수 있으며, 회전수를 조절하기 위한 회전 추 세트와 온도를 일정하게 유지하기 위한 항온수조(TC-502), 데이터를 저장하기 위한 컴퓨터로 구성되어 있다. 본 연구에서는 데이터의 비교를 위해 두 종류의 나노유체 온도를 모두 열전도도 실험온도인 25°C로 일정하게 유지하여 점도를 측정하였으며, 비교적 저 점도를 측정하기 때문에 저 점도용 회전 추 LV-64를 사용하여 최대 회전수인 200 rpm으로 나노유체의 점도 값을 측정하였다.

4. 실험 결과

4.1 탄소나노튜브 분산

다중벽 탄소나노튜브인 CM-95와 CM-100을 각각 0.001 vol% 혼합하고 초음파 분산하여 제조한 두 종류의 나노유체와 이들 나노유체에 탄소나노튜브 체적대비 계면활성제인 SDS를 100 wt%, 고분자 화합물인 PVP를 300 wt% 각각 첨가한 후 초음파 분산하여 제조한 나노유체들의 분산 직후 사진을 Fig. 3에 나타내었으며, 분산을 끝낸 후 2시간이 지난 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 사진을 보면 알 수 있듯이 분산을 끝낸 직후 CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브는 모두 분산정도가 비슷하지만, 2시간이 지난후의 사진을 보면 CM-95, CM-100 다중벽 탄소나노튜브만을 혼합하고 기계적 분산방법인 초음파 분산만을 이용하여 나노유체를 제조한 경우 입자가 모두 가라앉아 분산 안정성이 좋지 못하다는 것을 알 수 있다. 이는 분산 안정성이 좋은 나노유체를 제조하기 위해서는 기계적 분산방법과 물리적 흡착방법인 계면활성제나 고분자 화합물을 첨가하는 두 종류의 분산방법을 동시에 이용하는 것이 효과적이라는 것을 알려준다.

4.2 열전도도 측정

CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브에 첨가하는 고분자 화합물 PVP의 적정 첨가비율을 알아보기 위하여 PVP의 양을 다중벽 탄소나노튜브 체적대비 100~500 wt%로 첨가하여 나노유체를 제조한 후 열전도도를 측정하여 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 두 종류의 나노유체 모두 300 wt%까지는 첨가하는 PVP의 양이 증

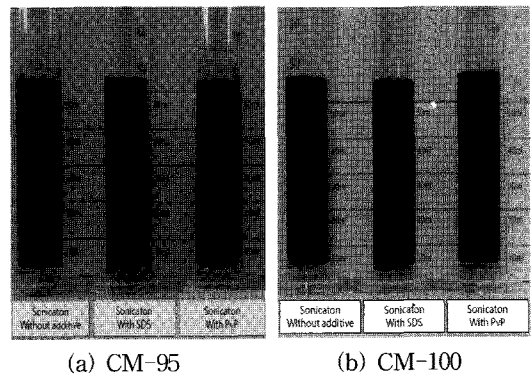


Fig. 3 Photographs of after sonicator dispersion.

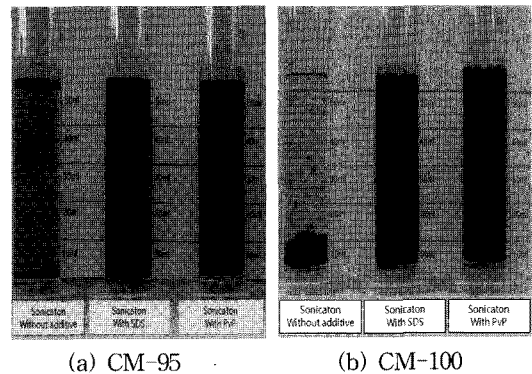


Fig. 4 Photographs of 2 hour elapsed time.

가할수록 열전도도가 증가하였다. 그러나 첨가하는 PVP의 양이 300 wt%를 초과하였을 때는 열전도도가 더 이상 증가하지 않았으며, 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 탄소나노튜브의 분산을 위해 첨가된 고분자 화합물인 PVP가 나노유체의 열전도도를 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 혼합된 다중벽 탄소나노튜브 체적대비 300 wt%의 PVP를 첨가할 때 가장 최적의 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브에 계면활성제인 SDS를 100 wt%, 고분자 화합물인 PVP를 300 wt% 첨가한 나노유체의 열전도도를 각각 비교하여 나타낸 그래프이다. 그림을 보면 알 수 있듯이 물리적 흡착방법을 이용하여 계면활성제인 SDS와 고분자 화합물인 PVP를 첨가하였을 경우, 모두 다중벽 탄소나노튜브만 혼합하였을 때보다 열전도도가 증가한다는 것을 알 수 있으며, 계면활성제인 SDS를 100 wt% 첨가하는 것보다 고분자 화합물인 PVP를 300 wt% 첨가하는 것이 열전도도

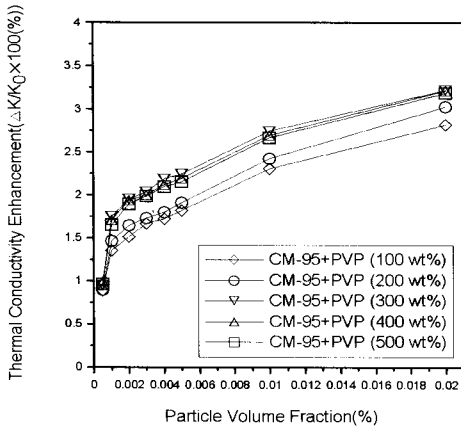


Fig. 5 Thermal conductivity of CM-95 as a function of PVP fraction.

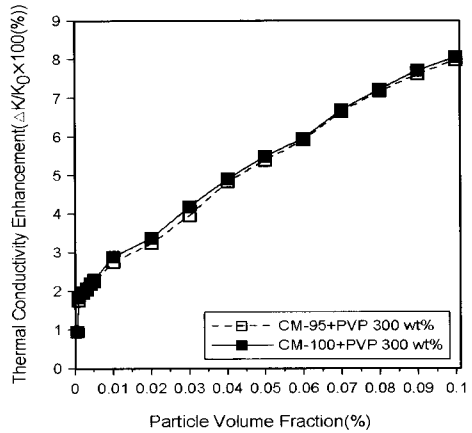


Fig. 8 Comparison of the thermal conductivity as a function of particle volume fraction.

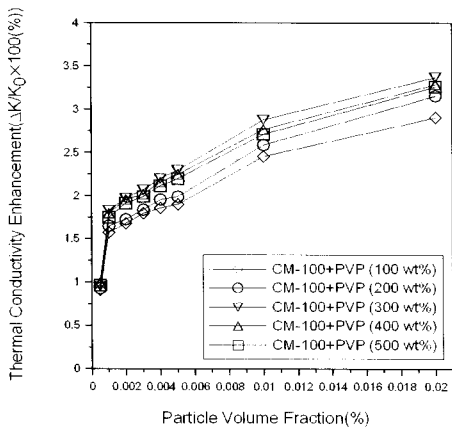


Fig. 6 Thermal conductivity of CM-100 as a function of PVP fraction.

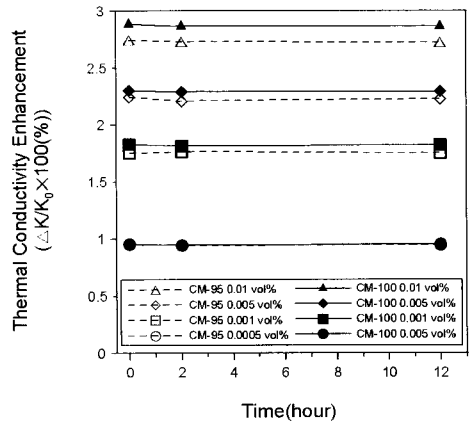


Fig. 9 Comparison of the thermal conductivity as a function of time at PVP 300 wt%.

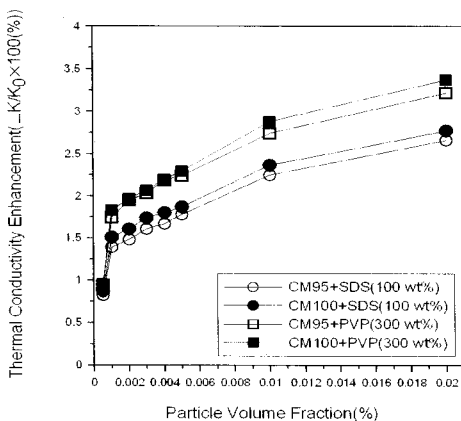


Fig. 7 Comparison of the thermal conductivity as the dispersant.

의 증가가 더 높다는 것을 알 수 있다. 이는 고분자 화합물인 PVP를 첨가하였을 때 탄소나노튜브 입자의 반데르발스 힘을 약화시켜 입자간의 응집현상을 줄여주기 때문에 탄소나노튜브입자의 열적특성이 잘 발휘되기 때문인 것으로 판단된다.

또한, CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브를 0.0005~0.1 vol%까지 혼합하고, 가장 좋은 효과를 보였던 고분자 화합물인 PVP를 300 wt% 각각 첨가하여 제조한 나노유체의 열전도도를 측정하여 Fig. 8에 비교하여 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 0.1 vol%까지 혼합된 탄소나노튜브의 비율과 비례하여 두 종류의 나노유체 모두 열전도도가 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, CM-95 다중벽 탄소나노튜브가 혼합된 나노유체보다 입자의 길

이가 긴 CM-100이 혼합된 나노유체의 열전도도가 더 높음을 확인하였다. 이는 탄소나노튜브의 길이가 나노유체의 열전도도에 영향을 미치며, 길이가 긴 탄소나노튜브가 효과가 좋다는 것을 의미한다. 그리고 CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브를 혼합하고, 고분자 화합물인 PVP를 300 wt% 각각 첨가하여 제조한 나노유체의 시간에 따른 열전도도의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림을 보면 알 수 있듯이 분산 직후 측정된 열전도도는 2시간, 12시간이 지난 후에도 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 고분자 화합물인 PVP를 첨가하였을 때, 시간에 따른 열전도도는 거의 변화가 없는 것으로 판단되며, 이는 시간이 지나도 나노유체의 분산 안정성이 유지되기 때문인 것으로 생각된다. 이 실험결과는 나노유체를 작동유체로 사용할 때 상당히 유리한 조건이라고 생각된다.

4.3 점도 측정

0.0005~0.02 vol%의 CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브와 계면활성제인 SDS를 100 wt%, 고분자 화합물인 PVP를 300 wt% 첨가하여 제조한 나노유체의 점도를 측정된 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림을 보면 알 수 있듯이 계면활성제인 SDS와 고분자 화합물인 PVP를 첨가한 두 종류의 나노유체 모두 혼합된 다중벽 탄소나노튜브의 양이 증가함에 따라 점도도 같이 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한 계면활성제인 SDS를 첨가한 나노유체보다 고분자 화합물인 PVP를 첨가한 나노유체의 점도가 조금 더 높다는 것을 확인하였다.

또한, CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브를 각각 0.1 vol%까지 혼합하고, 고분자 화합물인 PVP를 300 wt% 각각 첨가하여 제조한 나노유체의 점도를 측정하여 그 결과를 Fig. 11에 비교하여 나타내었다. 나노유체의 열전도도 측정실험에서 CM-100 다중벽 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체가 CM-95 다중벽 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체보다 열전도도가 높다는 것을 확인 하였으나, 그림에서 볼 수 있듯이 점도측정에서는 CM-100이 혼합된 나노유체의 점도가 CM-95가 혼합된 나노유체보다 높다는 것을 알 수 있다. 이는 CM-95 다중벽 탄소나노튜브보다 CM-100 다중벽 탄소나노튜브 입자의 길이가 더 길기 때문이며, 작동유체로서는 불리한 조건이라고 판단된다.

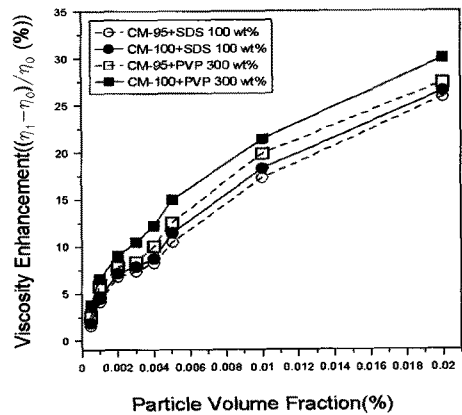


Fig. 10 Comparison of the viscosity as the dispersant.

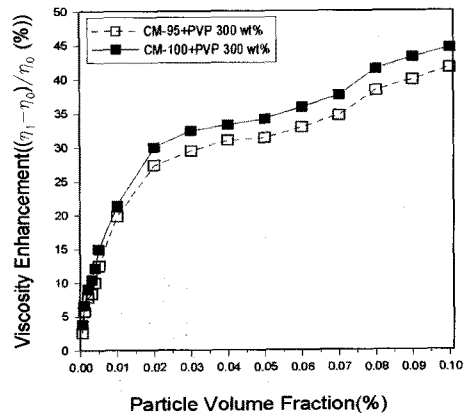


Fig. 11 The viscosity as a function of dispersion particle volume fraction.

5. 결 론

본 연구는 CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브로 제조된 두 종류의 나노유체의 열전도도 및 점도를 측정하여 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브를 혼합하여 나노유체를 제조함에 있어 물리적 흡착방법인 계면활성제나 고분자 화합물을 첨가한 후 기계적으로 분산시키는 방법이 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

(2) CM-95와 CM-100 다중벽 탄소나노튜브 모두 고분자 화합물인 PVP 300 wt%를 첨가한 나노유체가 가장 최적의 효과를 나타낸다는 것을 알 수

있었으며, 12시간이 지난 후에도 열전도도 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있었다.

(3) CM-95 다중벽 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체보다 CM-100 다중벽 탄소나노튜브를 혼합하여 제조한 나노유체의 열전도도가 높다는 것을 알 수 있었다.

(4) CM-95와 CM-100 두 종류의 나노유체 모두 고분자 화합물인 PVP를 첨가했을 때, 계면활성제인 SDS를 첨가한 나노유체보다 열전도도가 증가함을 알 수 있었다.

(5) 고분자 화합물인 PVP를 첨가한 나노유체의 점도가 계면활성제인 SDS를 첨가한 나노유체보다 더 높다는 것을 확인하였다. 또한 길이가 긴 CM-100이 혼합된 나노유체의 점도가 길이가 짧은 CM-95가 혼합된 나노유체 보다 높다는 것을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(No.R01-2008-000-20575-0)과 지식경제부 산업원천기술개발 사업(과제번호 : 10035530)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

- Berber, S., Kwon, Y. and Tomanek, D., 2000, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, Vol. 84, No. 20, pp. 4613-4616.
- Maxwell, J. C., 1904, *Electricity and magnetism*, Part II, 3rd ed., Clarendon, Oxford, p. 440.
- Choi, S. U. S., 1995, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, *Development and applications of non-newtonian flows*, edited by Singer, D. A. and Wang, H. P., FED-Vol. 231/MD-Vol. 66, ASME New York, pp. 474-480.
- Lee, Y. H. 2003, Application of carbon nanotube, *Physics and High Technology*, Vol. 12, pp. 24-30.
- 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 single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping, *Chemical Physics Letters*, Vol. 342, pp. 265-271.
- 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, No. 8, pp. 4967-4971.
- Seo, H. M., Park, S. S. and Kim, M. J., 2010, Characteristics of carbon nano fluid added PVP, *Journal of Air-conditioning and Refrigeration*, Vol. 22, No. 5, pp. 289-295.
- Nagasaka, Y. and Nagashima, A., 1981, Absolute Measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hot-wire method, *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, Vol. 14, pp. 1435-1440.
- Bently, J. P., 1984, Temperature sensor characteristics and measurement system design, *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, Vol. 17, pp. 430-435.