

화학적 환원법으로 제작한 은나노유체의 흡광계수

이승현* · 김현진* · 최태종* · 김수빈* · 강예준* · 김동진* · 장석필†

Extinction Coefficient of Ag Nanofluids Manufactured by Chemical Reduction Method

S.-H. Lee, H. J. Kim, T. J. Choi, S. B. Kim, Y. J. Kang,
D. J. Kim and S. P. Jang

Key Words: Ag Nanofluids(은나노유체), Chemical Reduction Method(화학적 환원법), Extinction Coefficient(흡광계수), Maxwell-Garnett Model(Maxwell-Garnett 모델), Rayleigh Scattering Approximation Model(Rayleigh 근사 모델)

Abstract

In this study, we prepare the Ag nanofluids synthesized by the chemical reduction method and measure the extinction coefficient of those nanofluids at a wavelength of 632.8 nm. The Ag nanofluids are synthesized by the chemical reduction method using silver nitrate (AgNO_3) and sodium borohydride (NaBH_4) in water and ethylene glycol (EG). For stable dispersion of Ag particles in the base liquids, polyvinyl pyrrolidone (PVP) is added as a surfactant. The extinction coefficient of manufactured Ag nanofluids is measured by an in-house developed measurement system at the wavelength of 632.8 nm. The results show that the extinction coefficient of water-based and EG-based Ag nanofluids is linearly increased with respect to the particle loadings. Moreover, it is shown that the extinction coefficient of EG-based Ag nanofluids is higher than that of water-based Ag nanofluids. Finally we compare the experimental results with both the Maxwell-Garnett model and Rayleigh scattering approximation model, and they demonstrate that the Rayleigh scattering approximation model is reasonably predict the extinction coefficient of Ag nanofluids using hydraulic diameter of silver nanoparticle.

기호설명

d : 입자크기 (nm)
 K : 흡광계수 (1/cm)
 k : 소광지수 (상대굴절률의 허수부)
 I : 매질 투과 후 빛의 강도(W/m^2)
 I_0 : 매질 투과 전 빛의 강도(W/m^2)

l : 경로 길이 (cm)
 m : 상대굴절률
 n : 굴절률(상대굴절률의 실수부)
 Q : 광학적 효율

그리스문자

Received: 13 Mar 2015, Received in revised form: 16 Mar 2015, Accepted: 17 Mar 2015

*비회원, 한국항공대학교 항공우주 및 기계공학부

†책임저자, 회원, 한국항공대학교

E-mail : spjang@kau.ac.kr

TEL : (02)300-0179 FAX : (02)3158-4191

a : 크기 변수 (Size Parameter)
 ϵ : 복합 유전율
 ϕ : 부피비
 λ : 파장

하첨자

abs : 흡수(Absorption)
eff : 나노유체 물성치
f : 기본유체 물성치
p : 나노입자 물성치
scat : 산란(Scattering)
ext : 소멸(Extinction)

1. 서 론

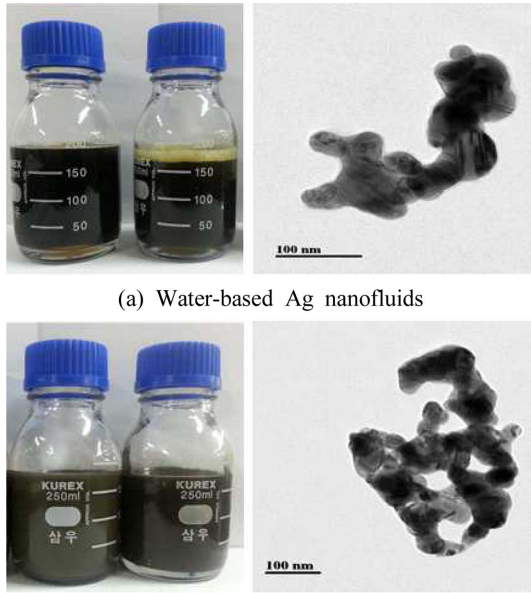
나노유체란 물이나 오일, Ethylene Glycol(EG)등 기존 열교환용 작동유체에 나노크기의 금속 또는 비금속 입자를 분산시켜 만든 공업용 유체로서 1995년 Choi⁽¹⁾에 의해 처음으로 개념이 소개되었다. 나노유체는 기존 유체대비 높은 열전도도 및 대류 열전달계수를 가진다고 알려져 있으며, 그에 따라 지난 20년간 차세대 냉각유체로서 많은 주목을 받으며 활발히 연구가 진행되어 왔다⁽²⁾. 최근 나노유체는 태양열에너지를 흡수하기 위한 흡수매체로서 새롭게 각광 받으면서 탄소나노튜브(Carbon Nanotube)⁽³⁾, 탄소나노혼(Carbon Nanohorn)^(4,5), 흑연(Graphite)^(3,6), 은(Silver)^(3,6) 등을 함유한 짙은 색의 나노유체에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 입자들은 매우 소량만을 유체에 분산시켜도 기본유체의 광학적 흡수특성을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 태양열 흡수매체로서 매우 적합한 형태의 유체이다. 따라서 이러한 종류의 나노유체들의 열적 물성치 및 광학적 물성치에 대한 연구가 현재 큰 주목을 받고 있다^(3,6). 이러한 나노입자들은 물이나 EG등 기존의 기본유체가 많이 흡수하지 못했던 가시광선영역에서의 흡수특성을 크게 개선시키기 때문에, 상대적으로 짧은 파장(Wavelength < 1,400 nm)영역에서 나노유체의 광학적 특성을 연구하는 것이 매우 중요하다⁽⁶⁾. 특히 은나노유체의 경우, 은나노입자 표면에서 발생하는 표면 플라즈몬 공명효과(Surface Plasmon Resonance Effect)로 인해 매우 적은 양을 사용하더라도 충분히 높은 흡수특성을 얻을 수 있다고 알려져 있어 연구자들이 크게 주목하고 있다⁽⁶⁾. 기존의 은나노유체를 사용한 연구를 살펴보면, 대부분이 은나노입자를 우선 제작 또는 구매한 후 기본유체에 분산시키는 Two-step 방식으로 은나노유체를 제조하였다^(3,6). 그러나 이러한 Two-step 방식은 한 번에 나노유체를 만드는 One-step 방식에 비해 열적 물성치 및

분산성 측면에서 한계를 가진다고 알려져 있다⁽²⁾. 예를 들어 Eastman 등⁽⁷⁾은 물리적 One-step 방법으로 Cu+EG 나노유체를 제조하였고, 부피비 0.3%에서 열전도도가 40%까지 증가한다고 보고하였다. 그러나 Patel 등⁽⁸⁾은 Two-step 방식으로 Cu+EG 나노유체 제조하였을 때, 열전도도 증가폭은 부피비 1%에서 15%에 그치는 것을 알 수 있다. 따라서 이승현 등⁽⁹⁾은 One-step 방식 중 하나인 화학적 환원법을 이용하여 물-기반 은나노유체를 제작하였고, 이에 대한 광학적 물성치를 측정할 바 있다. 하지만 이승현 등⁽⁹⁾은 은나노유체의 흡광계수(Extinction Coefficient)값을 바탕으로 직접흡수식 집열기(Direct Absorption Solar Collector)의 효율변화만을 이론적으로 살펴보았을 뿐, 광학적 물성치에 관해서는 자세히 연구하지 못했다. 나노유체의 광학적 특성에 관한 기존 예측 모델을 살펴보면 고전 모델인 Maxwell-Garnett(MG) Model⁽¹⁰⁾은 나노유체의 흡광계수를 예측하는데 적합하지 않는 반면, Rayleigh Scattering Approximation(RA) Model⁽¹¹⁾은 정성적으로 나노유체의 흡광계수값을 예측할 수 있다고 알려져 있다.⁽¹²⁾ 그러나 RA모델 또한 모든 나노유체에 대해서 잘 맞지는 않다고 알려져 있다⁽⁶⁾. 즉, 나노유체의 광학적 특성에 관한 메커니즘 및 모델은 아직까지 완전히 밝혀지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 물-기반 및 EG기반 은나노유체를 화학적 환원법으로 제작하여 흡광계수를 측정하였고, 기존 문헌의 실험결과들과 비교해 보았다. 마지막으로 은나노유체의 실험결과를 이론적 모델인 MG Model, RA Model과 비교한 후 은나노유체의 광학적 거동에 대해 토의해 보았다.

2. 실험적 연구

2.1 나노유체 제작 및 특성

본 연구에서는 은나노유체를 화학적 환원법을 이용하여 제작하였으며, 제작공정은 기존 문헌의 방식과 동일하다⁽⁹⁾. 화학반응을 위해 전구체(Precursor)로써 질산은(silver nitrate, AgNO₃)을 사용하였고, 환원제(Reducing Agent)는 수소화 붕소나트륨(Sodium Borohydride, NaBH₄)을 사용하였다. 화학적으로 생성된 은나노입자의 안정적인 분산을 위해 분산제인 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP)을 혼합용액에 첨가해 주었다. 물-기반 은나노유체의 자세한 제작 과정은 기존문헌^(9,13)에 자세히 명시되어 있다. Ethylene Glycol(EG)-기반 은나노유체⁽¹⁴⁾의



(a) Water-based Ag nanofluids

(b) Ethylene Glycol-based Ag nanofluids

Fig. 1 Pictures and TEM images of Ag nanofluids

경우에도, 물-기반 은나노유체와 비교하였을 때 용매가 물에서 EG로 바뀌었을 뿐 제작방식은 동일하다. Fig. 1 은 두 가지 종류의 은나노유체의 사진 및 나노입자의 Transmission Electron Microscope(TEM) 사진이다. 유체 사진을 살펴보면 모두 어두운 색을 띠는 가운데 노란색이 비치는 것을 알 수 있다(Yellow Colloidal Silver⁽¹³⁾). TEM 사진에서 보면 EG-기반 은나노유체는 물-기반 은나노유체 보다 입자들이 상당히 응집(Aggregation) 되어 있는 것을 알 수 있었다. 제작된 나노유체 속 은나노입자의 수력학적 지름을 Zetasizer Nano-S90으로 측정해 보면, 물-기반 은나노유체는 평균 118-250 nm⁽⁹⁾, EG-기반 은나노유체는 132-260 nm 정도의 크기를 가지는 것으로 나타났다. 즉, 두 나노유체는 대략적으로 평균~200 nm 정도의 은나노입자들이 분산, 부유된 것으로 알 수 있었다.

2.2 흡광계수 측정장치 및 검증실험

나노유체의 흡광계수를 측정하기 위해 본 연구팀에서는 He-Ne laser($\lambda=632.8$ nm)와 Photodiode, Powermeter를 이용하여 장비를 구축하였으며, 실험장비는 문헌 (9)와 (12)에서 확인할 수 있다. 나노유체의 흡광계수 측정 이론은 기본적으로 식 (1)과 같이 주어진 Lambert-Beer Law와 같다.

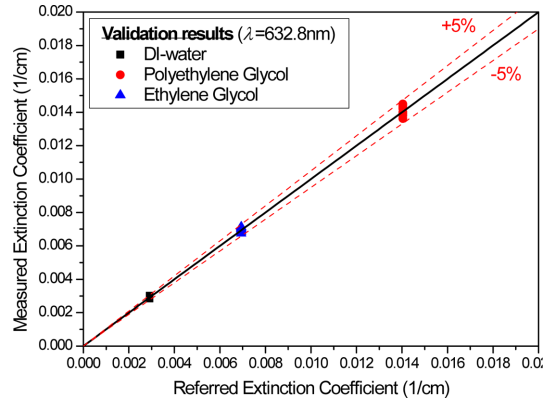


Fig. 2 Validation results of extinction coefficient

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KI} = e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}l} \quad (1)$$

여기서 I , I_0 , K , k , l , λ 는 각각 투과된 빛의 강도, 입사된 빛의 강도, 흡광계수(Extinction Coefficient), 소광지수(Extinction Index), 경로 길이(Path Length), 파장(Wavelength)이다. 그러나 입사된 빛은 큐벳 표면 및 유체와 큐벳 사이 경계면 등에서 모두 투과하지 않고 일부 반사되게 된다. 따라서 본 연구에서는 큐벳과 측정유체를 지나는 빛을 3단계로 모사한 3-slab System^(3,6,12) 이론을 이용하여 Lambert-Beer Law로부터 구한 값을 보정해 주었다. 위와 같은 이론을 바탕으로 제작한 장비의 검증을 위해 기존에 광학적 물성치가 잘 알려진 세 가지 기본유체(DI-Water, Polyethylene Glycol, Ethylene Glycol)에 대해 흡광계수를 측정해 보았다. 실험 결과 Fig. 2와 같이, 실험값이 5% 오차범위 내에서 잘 맞음을 확인할 수 있었다. 또한 오차분석(Error Propagation Analysis)을 수행해본 결과, 본 장비의 오차범위는 <5%임을 알 수 있었다⁽¹²⁾. 여기서 물의 흡광계수값은 Hale and Query⁽¹⁵⁾에서 참조하였으며, PG 및 EG의 흡광계수값은 Otanicar 등⁽¹⁶⁾의 결과를 참조하였다.

3. 이론적 연구

혼합물의 흡광계수를 예측할 수 있는 기존 모델들을 살펴보면, Maxwell-Garnett(MG) 모델과 Rayleigh Scattering Approximation(RA) 모델이 있다. MG 모델은 Effective Medium Approach(EMA)를 기반으로 혼합물을 하나의 유효물질로 보는 방식으로서, 두 물질의 물성

치 및 혼합비율(부피비)만으로 유효 물성치를 예측하게 된다. MG식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_f \frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_f + 2\phi(\varepsilon_p - \varepsilon_f)}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_f + \phi(\varepsilon_p - \varepsilon_f)} \quad (2)$$

여기서 ε 와 ϕ 는 유전율과 부피비를 나타낸다. 하첨자 eff, f, p 는 각각 나노유체, 기본유체, 나노입자를 나타낸다. 유효 유전율을 광학적 물성치로 변환해주기 위해서는 다음과 같은 관계식을 사용한다⁽¹¹⁾.

$$n_{eff} = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'_{eff}{}^2 + \varepsilon''_{eff}{}^2} + \varepsilon'_{eff}}{2}} \quad (3a)$$

$$k_{eff} = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'_{eff}{}^2 + \varepsilon''_{eff}{}^2} - \varepsilon'_{eff}}{2}} \quad (3b)$$

여기서, ε' 과 ε'' 는 각각 유전율의 실수부 및 허수부를 말한다. 여기서 구한 소광지수(k)는 다음과 같은 식으로 흡광계수(K)로 변환해준다.

$$K_{eff} = \frac{4\pi k_{eff}}{\lambda} \quad (4)$$

RA모델은 입자와 매질이 각각 빛을 산란 혹은 흡수하는 것을 고려한 모델로서, 원형입자의 크기가 파장보다 작은 영역에서 사용이 가능하다. RA모델은 다음과 같은 식들로 주어진다^(6,11).

$$Q_{scat} = \frac{8}{3}\alpha^4 \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2 \quad (5a)$$

$$Q_{abs} = 4\alpha^4 \times \text{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 (m^2 - 1)}{15(m^2 + 2)} \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right\} \right] \quad (5b)$$

$$Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs} \quad (5c)$$

여기서, $d, m, Q_{abs}, Q_{ext}, Q_{scat}, \alpha$ 는 각각 입자크기, 상대 굴절률($m = (n_p + k_p i) / (n_f + k_f i)$), 흡수효율, 소광효율, 산란효율, 크기변수(Size Parameter, α)이다. 위에서 계산한 광학적 효율을 바탕으로, 다음과 같은 식을 통해 최종적으로 나노유체의 흡광계수 값을 계산하게 된다.

$$K_p = \frac{3\phi Q_{ext}}{2d} \quad (6a)$$

$$K_f = \frac{4\pi k_f}{\lambda} \quad (6b)$$

$$K_{eff} = K_p + K_f \quad (6c)$$

4. 결과 및 토의

실험적으로 측정된 은나노유체의 흡광계수를 Fig. 3에 표시하였다. 실험결과 물-기반 및 EG-기반 은나노유체의 흡광계수 모두 부피비에 따라 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 다음과 같은 실험적 상관관계식을 얻을 수가 있었다.

$$K_{eff, Ag+W} = 1 + (4.38 \times 10^5)\phi \quad (7a)$$

$$K_{eff, Ag+EG} = 1 + (5.35 \times 10^5)\phi \quad (7b)$$

또한, Fig. 3은 EG-기반 은나노유체가 물-기반 은나노유체보다 동일 부피비에서 흡광계수값이 높음을 나타내고 있다. 즉, 화학적 환원법으로 은나노유체를 제작할 때, EG-기반 은나노유체가 물-기반 은나노유체

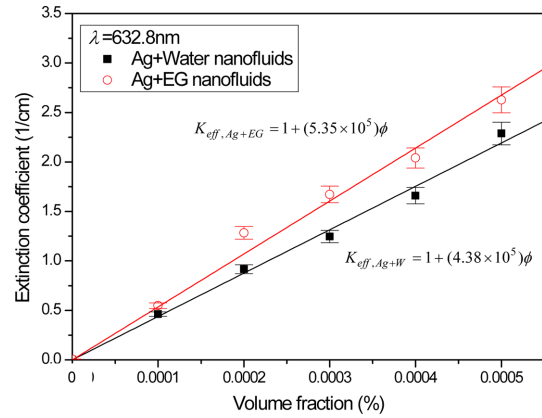


Fig. 3 Experimental results of extinction coefficient for Ag nanofluids

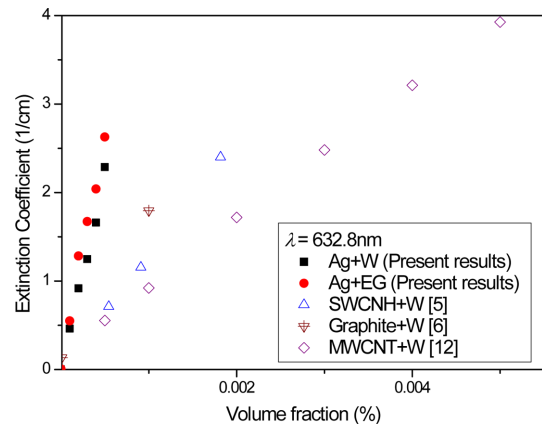


Fig. 4 Comparison between present experimental results with previous data

보다 광학적 흡수특성에서 더 유리함을 말해준다. Fig. 4는 본 연구의 실험결과와 기존 문헌의 실험결과들을 비교한 그래프로서, 본 연구에서 제작한 은나노유체의 흡광계수값이 기존 나노유체의 흡광계수값 보다 낮은 부피비 영역에서 훨씬 높음을 알 수 있었다. 이는 곧 은나노입자는 다른 나노입자보다 적은 양을 사용하여도 기본유체의 광학적 흡수특성을 더 효과적으로 높일 수 있음을 시사한다. 이는 은과 같은 금속나노입자 표면에서 발생하는 표면 플라즈몬 공명효과(Surface Plasmon Resonance Effect)⁽⁶⁾ 때문인 것으로 사료된다. 그러나 화학적 환원법으로 제작한 은나노유체는 부피비를 크게 높이는 데 한계를 가지고 있어, 더 높은 흡광계수값을 얻기 위해서는 제작방법에 대한 지속적인 개선이 필요하다. Fig. 5는 기존 흡광계수 예측 모델들과 실험결과를 비교한 것이다. 두 예측 모델에 필요한 광학적 물성치들은 Table 1에 정리하였다. Fig. 5를 살펴보면, RA모델은 두 은나노유체의 흡광계수값을 5% 이내에서 비교적 잘 예측하는 것을 알 수 있었다. 그러나 MG모델은 실험결과를 전혀 예측하지 못하고 굉장히 낮게 예측함을 알 수 있었다. 이 결과는 나노유체 내에서 빛은 RA모델의 가정 사항처럼 나노입자와 주변 매질에서 각각 산란 및 흡수가 이루어짐을 말해준

다. 즉, MG모델처럼 나노유체를 유효한 한 물질(Effective Medium)로 보는 EMA접근법은 타당하지 않음을 간접적으로 말해준다.

5. 결 론

본 연구에서는 나노유체의 One-step 제조방법 중 하나인 화학적 환원법을 이용하여 물-기반 및 EG-기반 은나노유체를 각각 제조하였다. 제작된 은나노유체는 어두운 노란색을 띠었으며 은나노입자의 평균 크기는 ~200 nm 정도였다. 흡광계수의 측정을 위해 632.8 nm 파장의 레이저 소스를 갖는 측정 장치를 직접 구축하였으며, 세 가지 기본유체에 대한 검증실험을 수행한 결과 본 장치의 측정오차는 5% 미만임을 알 수 있었다. 이렇게 검증된 측정장비를 이용하여 은나노유체의 흡광계수를 측정한 결과, 두 가지 나노유체 모두 부피비에 따라 선형적으로 증가하였고 EG-기반 은나노유체가 물-기반 은나노유체 보다 동일 부피비에서 높은 흡광계수를 가짐을 알 수 있었다. 또한 은나노유체의 실험결과를 MWCNT, SWCNH, Graphite 등 다른 입자를 포함한 나노유체와 비교해본 결과, 본 연구에서 제작한 은나노유체가 동일 부피비에서 훨씬 높은 흡광계수값을 가지는 것을 알 수 있었다. 그러나 화학적 환원법으로 고부피비의 은나노유체를 제작하는 데는 한계를 가지고 있기 때문에 더 높은 흡광계수값을 얻기 위해서는 추후 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다. 마지막으로 실험결과를 기존의 이론적 예측모델과 비교해본 결과, RA모델은 실험결과를 비교적 잘 예측하는 반면 MG 모델은 실험결과를 전혀 예측하지 못함을 알 수 있었다. 이는 나노유체 내에서 빛은 나노입자 및 주변 매질에서 각각 산란 및 흡수됨을 의미한다. 본 연구의 결과는 추후 직접 흡수식 태양열 집열기(Direct Absorption Solar Collector) 혹은 체적 흡수식 태양열 집열기(Volumetric Absorption Solar Thermal Receiver)의 작동유체로서 나노유체를 선정할 때 도움이 될 것으로 사료된다.

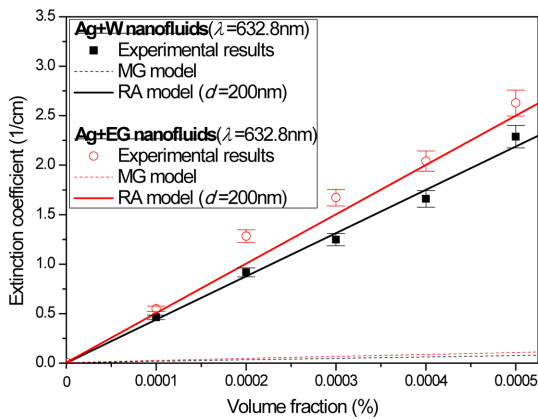


Fig. 5 Comparison between present experimental results with two prediction models

Table 1. Optical properties of materials (λ = 632.8 nm)

Materials	n	m
DI-Water ⁽¹⁵⁾	1.3317	1.47×10 ⁻⁸
EG ⁽¹⁶⁾	1.4318	3.49×10 ⁻⁸
Ag ⁽¹⁷⁾	0.1346	3.9880

후 기

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2014R1A2A1A11052109).

참고문헌

- (1) S. U. S. Choi, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles", *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, D. A. Siginer and H. P. Wang, eds., ASME, New York, FED-231/MD-66, 1995, pp. 99~105.
- (2) J.-H. Lee, S.-H. Lee, C. J. Choi, S. P. Jang and S. U. S. Choi, "A Review of Thermal Conductivity Data, Mechanisms and Models for Nanofluids", *International Journal of Micro-Nano Scale Transport*, Vol. 1, 2010, pp. 269~322.
- (3) T. P. Otanicar, P. E. Phelan, R. S. Prasher, G. Rosengarten and R. A. Taylor, "Nanofluid-based Direct Absorption Solar Collector", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 2, No. 3, 2010, p. 033102.
- (4) E. Sani, S. Barison, C. Pagura, L. Mercatelli, P. Sansoni, D. Fontani, D. Jafrancesco and F. Francini, "Carbon Nanohorns-based Nanofluids as Direct Sunlight Absorbers", *Optics Express*, Vol. 18, No. 5, 2010, pp. 5179~5187.
- (5) L. Mercatelli, E. Sani, G. Zaccanti, F. Martelli, P. D. Ninni, S. Barison, C. Pagura, F. Agresti and D. Jafrancesco, "Absorption and Scattering Properties of Carbon Nanohorn-based Nanofluids for Direct Sunlight Absorbers", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, No. 1, 2011, p. 282.
- (6) R. A. Taylor, P. E. Phelan, T. P. Otanicar, R. Adrian and R. Prasher, "Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, No. 1, 2011, p. 225.
- (7) J. A. Eastman, S. U. S. Choi, W. Yu and L. J. Thompson, "Anomalously increased effective thermal conductivity of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 6, 2001, pp. 718-720.
- (8) H. E. Patel, T. Sundararajan and S. K. Das, "An experimental investigation into the thermal conductivity enhancement in oxide and metallic nanofluids," *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 12, No. 3, 2010, pp. 1015-1031.
- (9) S.-H. Lee, Y.-J. Park, T. J. Choi and S. P. Jang, Efficiency of a Direct Absorption Solar Collector using Ag Nanofluids Synthesized by Chemical Reduction Method, *Journal of the Korean Solar Energy Society*, Vol. 34, No. 5, 2014, pp. 65~72.
- (10) J. C. Maxwell-Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films", *Philosophical Trans. Royal Society of London Series A*, Vol. 203, 1904, pp. 385~420.
- (11) C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley and Sons, New York, 1998, pp. 135~136.
- (12) S.-H. Lee and S. P. Jang, "Extinction coefficient of aqueous nanofluids containing multi-walled carbon nanotubes", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, Vol. 67, pp. 930~935.
- (13) S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz and L. Mulfinger, "Synthesis and Study of Silver Nanoparticles", *Journal of Chemical Education*, Vol. 84, No. 2, 2007, pp. 322~325.
- (14) H. Jiang, Synthesis of tin, silver and their alloy nanoparticles for lead-free interconnect applications (Ph.D Thesis), Georgia Institute of Technology, Georgia, 2008.
- (15) G. M. Hale and M. R. Querry, "Optical constants of water in the 200 nm to 200 m wavelength region", *Applied Optics*, Vol. 12, No. 3, 1973, pp. 555~563.
- (16) T. P. Otanicar, P. E. Phelan and J. S. Golden, "Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy system", *Solar Energy*, Vol. 83, No. 7, 2009, pp. 969~977.
- (17) E. D. Palik, "Handbook of Optical Constant of Solids," Academic Press. New York, 1985.