

# 계면활성제 특성에 따른 나노입자 분산안정도 향상 연구

강 치 훈, 홍 성 욱, 강 용 태, 구 준 모<sup>†</sup>

경희대학교 기계공학과

## The Effects of the Surfactant Type on the Nanofluids Stability

Chi Hoon Kang, Sung Wook Hong, Yong Tae Kang, Junemo Koo<sup>†</sup>

Department of Mechanical Engineering, Kyung Hee University, Yong In, Gyeong-gi 449-701, Korea

**ABSTRACT:** The effects of the surfactant type, i.e., CTAB(cationic), SDS(anionic), and GA(polymeric), on the stability of 0.1 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluids were investigated. The changes in size and zeta potential of nanoparticles in nanofluids with pH, surfactant concentration, and time were experimentally observed. The nanofluids adding CTAB, which ionizes of the same charge with the bare particle surface, was found to have the best stability regardless of the surfactant concentration, whereas those with SDS became unstable under low surfactant concentration conditions, i.e. lower than the critical micelle concentration(CMC), before the charge reversal occurred. With higher SDS concentration over CMC, they became stable. Gum Arabic, which had been used often to stabilize the nanofluids, was also tested. In result, it was found that the type and concentration of surfactants to add should be selected considering pH and the sign of the bare particle surface charge.

**Key words:** Surfactant(계면활성제), Hydrophilic(친수성), Hydrophobic(친유성)  
Critical Micelle Concentration(임계마이셀농도), Zeta-potential(제타 전위)

### 기 호 설 명

- ζ : 제타 전위 [mV]
- κ<sup>-1</sup> : Debye 길이
- ε : 유전율
- μ : 점성계수
- U : 전기영동속도 [m/s per V/m]
- k<sub>b</sub> : 볼츠만 상수 [J · K<sup>-1</sup>]

### 1. 서 론

최근 나노입자를 이용한 열전달 향상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 그중에서도 열전달 향상에 대한 다양한 메커니즘과 이론들이 제시되고 있다. 하지만 높은 열전달 효과의 이점에도 불구하고 나노유체의 분산안정도(Dispersion stability)에 대한 문제가 나노유체의 각종 시스템에의 적용에 한계로 제시되어 왔다.<sup>(1,2)</sup>

우선 나노유체의 가장 큰 문제점인 입자들간의 응집 및 침전으로 인해 높은 열전달 향상에도 불구하고 열전달 향상 효과가 시간이 갈수록 떨어지

<sup>†</sup> Corresponding author  
Tel.: +82-31-201-3834; fax: +82-31-202-8106  
E-mail address: jmkoo@khu.ac.kr

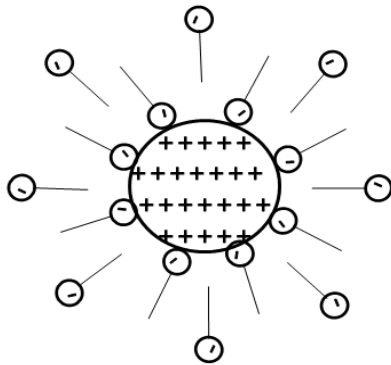


Fig. 1 SDS(antionic surfactant) adsorbtion on the particle surface

는 단점으로 나노유체의 시스템 적용에 한계가 있다. 또한 열전달 향상 효과의 시간 지속성 감소 뿐만 아니라 응집 및 침전으로 인해 열시스템의 작동이 중단되는 문제점으로 인해 분산안정도 문제에 대한 근본적인 연구 및 대책이 필요하다.

나노입자의 분산안정성 제어는 용액의 pH조절, 계면활성제를 이용한 제어, 입자표면의 개질(플라즈마, flashing)등을 통해 이루어진다.<sup>(3)</sup>

이중에서 계면활성제를 이용한 입자의 분산안정도 제어는 분산안정도 뿐만 아니라 입자의 극성 또한 제어할 수 있고 나노유체 외에도 애멀전에서도 적용이 가능하여 주목을 받고 있는 방법 중 하나이다.<sup>(1,2)</sup>

계면활성제를 이용한 분산안정도 제어는 계면활성제 분자들이 나노입자의 표면에 흡착하여 표면장력을 떨어뜨림으로써 서로 응집하여 안정화하려는 입자들의 응집을 방지하고 입자표면의 대전을 조절함으로써 결과적으로 제타 전위의 증가로 인해 정전기적 반발력을 높여 응집을 방지한다.<sup>(4,5,6)</sup>

본 연구에서는 0.1vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Water (pH=5) 나노유체에 일반적으로 사용되는 계면활성제(SDS, CTAB)와 GA(Gum Arabic)를 첨가하여 시간에 따른 입자크기 및 제타 전위를 일정시간 간격으로 측정하고 pH 값에 따른 입자 크기 및 제타 전위의 변화를 측정하여 분산안정도에 영향을 주는 인자에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 계면활성제 선정

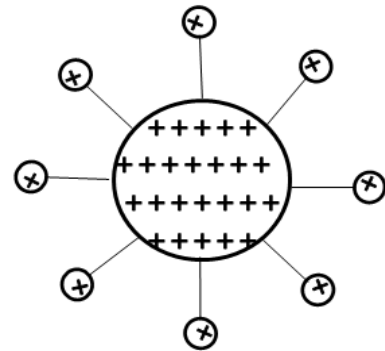


Fig. 2 CTAB(cationic surfactant) adsorbtion on the particle surface

일반적으로 계면활성제는 입자표면에 흡착하여 표면장력을 떨어뜨림으로써 유체 속에서 응집하여 안정화 하려는 입자를 분산시킨다. 계면활성제는 크게 양이온 계면활성제(Cationic surfactant)와 음이온 계면활성제(Antionic surfactant), 그리고 비이온 계면활성제(Non-ionic surfactant)로 나뉜다. 본 연구에서는 음이온 계면활성제로 SDS를, 양이온 계면활성제로 CTAB을 사용하였으며 고분자 흡착에 의한 영향을 고려하기 위하여 GA(gum Arabic)을 비교 첨가제로 사용하였다.

음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제는 그 대전된 특성에 따라 입자표면에 흡착되는 형상 및 과정이 다르다. Fig. 1과 2는 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제의 입자표면에 흡착되는 모습을 나타내었다. 즉 물속에서 양으로 대전된 산화 알루미늄에 두 계면활성제는 각각 친수기와 친유기의 방향을 달리 하여 배열함으로 유체속에서 분산한다. 이때 음이온 계면활성제(SDS)는 친유성인 꼬리 부분이 입자 밖으로 배열하여 불안정해진 상태에서 다시 꼬리 부분이 입자표면에 흡착하여 재분산 되는 2중층을 형성하며 분산한다.<sup>(3)</sup>

양이온 계면활성제의 경우 양으로 대전된 머리 부분의 정전기적 반발력으로 양으로 대전된 산화 알루미늄과 서로 반발하여 SDS와는 반대로 머리 부분이 입자 밖으로 향하게 된다. 이는 일반적으로 계면활성제에서 친수성(Hydrophilic)인 머리 부분과 친유성(Hydrophobic)인 꼬리 부분이 서로 반대방향으로 배열하는 차이로 인하여 입자가 안정화하는데 필요한 계면활성제의 농도에서 두 계면활성제는 차이를 보이게 된다.(Table 1) 또한, 대전이 서로 다른 두 계면활성제의 영향으로 인하여 유체 속에서 입자는 서로 다른 전하를 띄게

Table 1 surfactant & GA concentration

	SDS	CTAB		GA	
CMC	0.0082M	CMC	0.0009M	CMC	-
SDS1	1/10 CMC concentration	CTAB1	1/10 CMC concentration	GA25	25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight
SDS2	CMC concentration	CTAB2	CMC concentration	GA50	50% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight
SDS3	10 times CMC concentration	CTAB3	10 times CMC concentration	GA100	100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight

되어 제타 전위의 극성은 SDS가 (-), CTAB이 (+)로, 서로 반대가 된다.

## 2.2 임계 마이셀 농도 (Critical Micelle Concentration)

계면활성제는 일정한 온도 및 농도에서 서로 응집하여 마이셀(Micelle)을 형성한다. 이 농도를 임계마이셀농도(Critical Micelle Concentration)이라 하는데<sup>(3)</sup> 본 연구에서 첨가한 SDS와 CTAB의 CMC를 Table 1에 도시하였다. GA는 첨가한 산화알루미늄 질량의 25wt%, 50wt%, 100wt%로 각각 첨가하여 계면활성제 첨가 샘플과 비교하였다.

## 2.3 측정 방법

본 연구는 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 나노입자(2 ~ 15nm)를 사용하여 DI water(pH=7)에 계면활성제와 함께 첨가하여 분산시켜 pH5로 적정하였다. pH 적정 후, Ultrasonic(ULH-700S, JEIO TECH)으로 20kHz로 한시간동안 분산한 뒤 측정하였다. 측정에는 Otsuka electronics(Japan)사의 ELS-Z를 사용하였다.

입경분석 시, 평균 에러율(Avg. Residual)의 차수에 따라 Marquadt법과 NNLS법으로 선택적으로 재해석 하였으며 제타 전위값은 입자크기에 비해 Debye 길이가 입자크기에 비하여 작다고 가정하여 Smoluchowski식<sup>(3,4,5,6)</sup>을 이용하였다.

$$\zeta = \mu U / \varepsilon \quad (\kappa a \gg 1) \quad (1)$$

여기서  $\mu$ 는 용매의 점성,  $U$ 는 전기영동속도(Electrophoresis),  $\varepsilon$ 은 용매의 유전율이며  $\kappa$ 는 Debye 길이이며 다음과 같다.<sup>(7,8)</sup>

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon k_b T}{q^2 \sum_i C_i(B) Z^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

여기서  $\varepsilon$ 는 유전율(dielectric constant),  $k_b$ 는 볼츠만 상수,  $C(B)$ 는 벌크이온농도,  $Z$ 는 이온가수이다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 pH, 전해질 및 계면활성제 농도의 나노유체 안정성에의 영향

Fig. 1과 2는 pH에 따른 나노유체 제조 직후의 입자크기와 제타 전위값을 보인다. 측정 결과값은 측정기기의 광산란에 의한 산란광 강도분포, 입자의 체적분율 분포, 수 분포를 합산하여 낸 누적 평균으로 실제 입자 크기와의 차이가 있으나 전체적인 입자 크기의 변동을 살펴보기에는 타당한 데이터이다.

Fig. 1 The variation of nanoparticle size with pH right after the preparation

Fig. 3 Time effect of zeta-potential at pH5

Fig. 2 The variation of zeta-potential with pH right after the preparation

Fig. 4 Time effect of particle diameter distribution at pH5

입자크기는 pH5에서 가장 작은 값을 갖게 되고 pH5에서 멀어질수록 입자의 크기가 커지는 것을 알 수 있다. 이는, 등전점(IEP:Iso Electric Point)에서 멀어지면 입자간의 반발력이 증가하여 입자의 크기가 작아진다는 기존의 연구결과와는 다른 것으로 용액 내 이온 농도의 차이에 의한 것으로 보인다.

이 결과로부터 나노입자 분산 안정도에 첨가 전해질의 양도 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 이는 첨가 전해질 양의 증가에 따라 입자간의 정전기적 반발력은 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 2는 pH에 따른 제타 전위의 결과로 양이온 계면활성제인 CTAB과 음이온 계면활성제인 SDS 첨가에 따른 입자대전에의 영향을 나타낸다. 즉, 양이온 계면활성제를 사용한 입자는 표면 대전이 (+), 음이온 계면활성제를 사용한 입자는 (-)로 각각 대전이 됨을 알 수 있다. 이는 계면활성제 Fig. 3 Time effect of zeta-potential at pH5

성제의 극성으로 입자의 대전을 조절할 수 있을 보여준다. CTAB과 SDS의 경우, pH값이 증가할수록 제타 전위의 값이 작아졌다. CTAB의 경우, 양으로 대전된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자표면과 같은 극성으로 대전되어 모든 CTAB 첨가농도에서 pH 감소에 따라 제타전위가 증가함에 비해, SDS 첨가의 경우, 낮은 농도 조건에서는 전위반전(charge reversal)에 의한 제타전위 감소의 효과가 관찰되었다. 이로부터 SDS의 경우, 일정량(e.g. CMC) 이하가 첨가된 경우, 입자의 분산성을 악화시켜, 일정량 이상을 첨가해야함을 알 수 있다. GA는 pH3에서 낮고 pH9로 갈수록 높아지는 현상이 나타났다.

### 3.2 시간에 따른 입자 크기 및 제타 전위의 변화

Fig. 3과 4는 pH5로 적정된 산화알루미늄 나노유체의 계면활성제 종류 및 농도에 따른 제타전위와 입자의 크기 변화를 나타내었다. SDS1과

GA25를 제외하고는 대부분의 입자가 180시간동안 안정적인 입자 분포 및 크기를 유지하는 것으로 나타났다.

계면활성제를 첨가하지 않은 reference(Ref.) 샘플의 경우에도 계면활성제를 첨가한 샘플과 비슷한 분산안정도를 보이는 것으로 나타났다. 이는 나노유체의 분산안정도에서 적절한 pH값의 조절만으로도 180시간 정도는 안정적인 분산안정도를 유지할 수 있음을 보여준다.

SDS1의 경우, 음이온 계면활성제로 계면활성분자들의 입자 표면에 2중 흡착이 일어나기에 충분하지 않은 농도, 즉 CMC이하의 농도의 영향으로 입자표면 양전하와 SDS의 음전하간의 상쇄로 인해 제타전위가 0에 가까워져 응집한다.

CTAB의 경우, 양이온 계면활성제의 영향으로 표면에 계면활성분자가 완전히 흡착하여 입자표면의 제타전위가 지속적으로 높은 상태를 유지한다.(Table 1) 따라서 CMC이하의 농도에서도 입자 표면에 충분히 흡착함으로써 제타전위를 높게 유지하여 입자는 잘 분산한다. 입자크기도 첨가 농도에 관계없이 비슷하여 가장 안정적인 것으로 나타났다.

GA는 고분자 흡착에 관한 응집 및 분산의 현상으로 첨가 고분자가 입자에 흡착하는 양이 포화 흡착량보다 적을때, 고분자 가교에 의해 입자는 응집한다. GA의 경우, 제타 전위의 측정결과 음이온성 고분자로(Fig. 2, Fig. 3) 충분한 농도 이상에서의 분산은 고분자 하전의 영향으로 사료된다.<sup>(3)</sup>

Fig. 3에서 시간에 따른 제타 전위의 결과는 SDS1과 GA25를 제외하고는 모두 시간에 따라 안정적인 제타 전위의 값으로 유지되었다. 특히 CMC 이상의 농도의 계면활성제를 첨가한 샘플에서 높은 하전의 영향으로 높은 제타 전위값이 나왔다.

이 결과로 CMC이상에서의 계면활성제 농도는 입자하전에는 영향을 미치지 않지만 입자크기에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

계면활성제 종류 및 농도에 따른  $Al_2O_3$  + Water 나노유체의 분산안정도를 시간, pH, 이온 농도에 따른 입자 크기 및 제타 전위로 평가하였

다.

(1) pH에 따른 분산안정도는 SDS와 CTAB은 pH값이 증가함에 따라 입자크기가 커지고 불안정해지는 경향을 보였으나 GA의 경우는 이와 반대로 pH값이 높아짐에 따라 분산안정도가 향상되는 결과가 나왔다.

(2) 다양한 pH조건에서,  $Al_2O_3$  입자표면과 같은 극성을 띄는 CTAB 계면활성제의 경우 농도에 관계없이 안정적인 제타 전위와 입자크기를 보였으며, 입자표면과 반대되는 극성을 가진 SDS를 첨가하는 경우, CMC이상의 농도를 첨가해 주어야만 입자의 분산 안정성이 확보됨을 관찰하였다. 적은 양의 CTAB을 공급하여 분산시키는 경우, 현탁액의 이온농도를 낮게 가져갈 수 있어, 나노유체의 장기보존에 유리하다고 판단된다.

(3) pH5에서 계면활성제의 농도에 따라 입자크기 및 제타 전위의 차이가 나타남을 관찰하였다. 이는 계면활성제 농도를 임계마이셀농도(CMC)를 기준으로 SDS, CTAB, GA로 각각 측정하였을 때, SDS1과 GA25는 CMC농도 아래에서 강한 응집이 일어난 반면, CTAB의 경우는 모든 CMC 농도에서 안정적인 분산안정도를 보였다.

(4) GA의 경우 세가지 wt%에 대한 측정 결과 GA25에서 심한 응집이 나타났으며 GA50과 GA100에서는 SDS, CTAB과 비슷한 입자크기 및 제타 전위 값을 가지는 것으로 나타났다.

(5) 입자크기의 경우 계면활성제를 넣지 않은 Reference 샘플과 CMC이상 농도를 첨가한 샘플은 주어진 측정시간(180시간)에는 큰 차이가 나지 않았으나, 이온성 계면활성제의 영향에 의한 입자하전의 차이로 제타 전위의 차이가 나는 것으로 나타났다. 따라서 분산안정도를 시간에 따른 입자 크기 및 제타 전위의 결과로 볼 때, 계면활성제를 CMC이상 농도를 넣은 나노유체가 높은 하전으로 인한 안정적인 제타 전위 값으로 인해 Ref. 샘플보다 더욱 분산안정도가 좋을 것으로 예상된다.

#### 후 기

본 연구는 경희대학교 우수연구논문 장학사업 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

1. Hwang, Y., Lee, J. K., Lee, C. H., Jung, Y. M., Cheng, S. I., Lee, C. G., Ku, B. C., Jang, S. P., 2006, Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids, *Thermochimica Acta*, Vol. 455, pp. 70-74.
2. Hwang, Y., Lee, J. Y., Cheong, J. S., Ahn, Y. KIM, S., 2007, Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids, *Powder Technology*, Vol. 186, pp. 145-153.
3. Suh, T., Byoun, Y., Park, J., Ryu, P., Cho, H., Shim, C., Cho, J., Jung, J., Kang, Y., Park, Y., 2003, Particle science and technology, Haksul intelligence. co., part 3.
4. Jung, S. J., Lee, S. I., Lim, H. M., 2003, Effect of the concentration of suspension and electrolyte on zeta potential, *Journal of Korean Ceramic Society*, Vol. 40, No. 3, pp. 293-300.
5. Lee, S., Lee, C., Lee, Y., Hahm, Y., 2003, A study on the particle size control of spherical silica powder prepared by colloid aggregation, *J. Korean Ind. Eng Chem.*, Vol. 14, pp. 920-926
6. Lee, K., Lee, C., Kim, H., Jung, J., Kang, Y., 2006, Measurement of distribution stability of binary nanofluids by zeta-potential, *SAREK*, pp. 52-57
7. Richard M. Pashely., *Applied colloid and surface chemistry* J. Wiley., 2004
8. Hans-jurgen. Butt. et al., *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH, 2006
9. Hwang, Y., Park, H., Lee, J., 2005, An experimental study on thermal conductivity and stability of nanofluids, *KSME*.
10. Lee, J.K., Boo, K.S., Kim, S.C., Kim, W.K., 1995, Zeta potential Measurement of colloid particles suspended in a liquid, *KSME*, pp338-343
11. K. Higashitani., Masahiro Kondo., and Shintaro Hatade., 1991, *Journal of Colloid and interface Science* Vol. 142, No. 1 pp. 204