

이성분 나노에멀전의 입도 및 열전도도 측정

조창환, 설혜연, 정정열*, 강용태*

경희대학교 기계공학과, *경희대학교 기계산업시스템공학부

Droplet Size and Thermal conductivity Measurements of Binary Nanoemulsion

Changhwan Cho, Hea Youn Sul, Jung-Yeul Jung*, Yong Tae Kang*

Department of Mechanical Engineering graduate school, Kyung Hee University, Yongin 446-701, Korea

*School of Mechanical and Industrial Systems Engineering, Kyung Hee University, Yongin 446-701, Korea

ABSTRACT: Binary nanoemulsions which are defined as the, oil-droplet suspensions in binary solution (H₂O/LiBr), are developed to enhance the heat and mass transfer performance of absorption refrigeration systems. In this study, a novel two-step method is proposed to prepare the stable oil-in-binary solution (O/S) emulsion. Polymer is used as a steric stabilizer to stabilize the oil-droplets in a strong electrolyte (H₂O/LiBr). It is found that the thermal conductivity of the binary nanoemulsion is inversely proportional to the emulsion size while the concentrations of oil and H₂O/LiBr are less dominant for the thermal conductivity of binary nanoemulsions.

Key words: Binary nanoemulsion(이성분 나노에멀전), Polymer stabilizer(폴리머 분산 안정제), Thermal conductivity(열전도도)

| | | |
|--------------------------------------|--------------------|------------|
| 기 호 설 명 | R_w : 열선의 저항 [Ω] | |
| DAQ : Data acquisition system | | 하첨자 |
| HLB _A : 유화제 A의 HLB 값 | | |
| HLB _B : 유화제 A의 HLB 값 | A : 유화제 A | |
| HLB _O : 오일의 유화에 필요한 HLB 값 | B : 유화제 A | |
| k : 열전도도 [W/mK] | O : 오일 | |
| k ₀ : 기준 열전도도 [W/mK] | W : 열선 | |
| R ₁ : 표준저항 [Ω] | | |
| R ₂ : 표준저항 [Ω] | | |
| R _v : 가변저항 [Ω] | | |

1. 서론

기존의 작동유체가 갖고 있는 낮은 열전도도를 개선하기 위한 방법으로 열전도도가 높은 고체입자를 혼합하는 방법이 제안되어 연구되어 왔다.⁽¹⁾ 그러나 마이크로(μm), 밀리(mm)크기의 고체 입

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2990; fax: +82-31-202-3260

E-mail address: ytkang@khu.ac.kr

자들은 쉽게 가라앉아 실용적으로 사용이 불가능하였다. 최근 나노(nm)크기의 입자 제조가 가능해지면서 브라운 운동을 이용하여 나노입자를 작동유체에 안정되게 부유시키는 기술이 개발되었다.⁽²⁾ 이렇게 제조된 나노유체는 오랜 시간동안 안정적으로 분산되며 작동유체보다 높은 열전도도 특성을 보여주었다. 이후 나노유체는 많은 연구자들에 의하여 이론적, 실험적으로 연구되어왔다.

그러나 흡수식 시스템에 적용하기 위한 이성분 나노유체의 경우, 작동유체(H₂O/LiBr)가 강전해질 용액으로써 나노입자가 쉽게 응집, 침전되는 문제가 발생하여 입자의 분산안정성이 중요한 인자로 대두 되었다.^(3,4) 강전해질 용액에는 나노입자 표면의 전기이중층의 두께가 얇아짐으로써 입자들이 쉽게 응집되어 침전하게 된다.⁽⁵⁾ 이러한 문제를 해결하기 위해서 나노입자의 표면에 폴리머를 붙임으로써 입자와 전해질과의 직접적인 접촉을 막아 입자를 안정적으로 분산시킬 수 있다.⁽⁶⁾

또한 열전도도가 낮은 작동유체에 상대적으로 열전도도가 높은 유체 액적을 부유시킴으로써 열전도도를 향상시키는 연구가 수행된 바 있다.⁽⁷⁾ 그러나 이성분 유체를 모유체로 하는 이성분 나노에멀전의 열전도도 향상에 대한 연구는 전무한 상태이다.

본 연구에서는 기존에 연구되어지지 않았던 이성분 나노에멀전을 제조하여 이성분 나노유체와 비슷한 경향의 열전도도 특성을 확인하였다. 이성분 나노유체의 경우와 같이 강전해질 용액에서는 첨가된 액적간의 거리가 가까워지고 두 유체의 계면장력이 작아짐으로써 액적이 장시간 안정적으로 부유하기 어렵다.⁽⁸⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 폴리머를 이용하여 나노에멀전을 분산안정 시킨 후, 이성분 작동유체와 혼합하는 방식을 이용하여 안정된 이성분 나노에멀전을 제조하였고, 모유체보다 높은 열전도도 특성을 얻었다. 본 연구의 목적은 이성분 나노에멀전을 안정적으로 제조하고, 열전도도 특성을 실험적으로 측정하여 흡수식 시스템의 성능측진에 적용할 수 있는 조건을 제시하는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

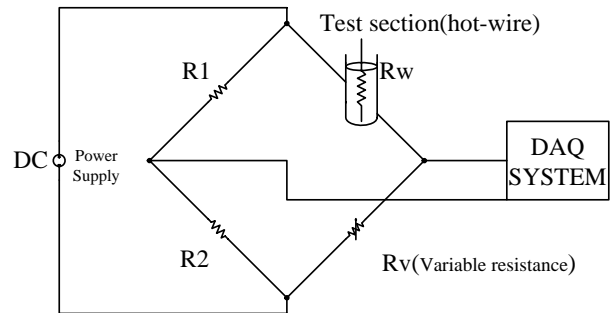


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

2.1 실험장치

본 연구에서는 이성분 나노에멀전의 열전도도를 측정하기 위하여 비정상 열선법(Transient hot-wire method)을 사용하였다. 비정상 열선법은 측정하고자 하는 유체 속에 잠긴 금속선에 전류를 흘려 시간에 따른 금속선의 온도변화를 측정하여 주변 유체의 열전도도를 측정하는 방법이다. 기존의 정상 상태법에 비해 유체 내에서 발생할 수 있는 자연대류의 영향을 효과적으로 억제함으로써 유체 열전도도의 정확한 측정이 가능하고, 측정에 소요되는 시간이 비교적 짧으며 측정 장치도 간결한 장점이 있다.^(9,10)

실험장치의 전체 구성에 대한 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 이 실험장치의 검증을 위해 열전도도가 잘 알려진 증류수, 10 ~ 50 wt% 리튬브로마이드용액(LiBr solution)과 40 wt% 에틸렌글리콜수용액(Ethylene glycol aqueous solution)을 문헌 값^(11,12,13)과 비교하는 실험을 우선적으로 수행하였다. 각 유체의 온도는 20 °C로 일정하게 유지하여 같은 조건에서 측정될 수 있도록 하였다. 이 결과를 Table 1, Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

입도의 측정에는 전기영동 광산란법을 이용한 오츠카 전자의 제타 전위 입경측정 시스템 ELS-Z(Otsuka, Japan)를 사용하였으며 제조 직후에 측정하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 나노에멀전과 이성분 나노에멀전의 제조

나노에멀전은 크게 오일을 모유체로 하여 물을

Table 1 Experimental results

| Measurement temperature (°C) | | 20 °C | |
|------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|
| | Reference value (W/mK) | Mean of measured value (W/mK) | Standard deviation |
| DI water | 0.5861 | 0.5806 | 0.0185 |
| 40 wt% EG solution | 0.4279 | 0.4274 | 0.0063 |
| 10 wt% H ₂ O/LiBr | 0.5530 | 0.5506 | 0.0103 |
| 20 wt% H ₂ O/LiBr | 0.5298 | 0.5228 | 0.0082 |
| 30 wt% H ₂ O/LiBr | 0.5058 | 0.5009 | 0.0084 |
| 40 wt% H ₂ O/LiBr | 0.4764 | 0.4719 | 0.0116 |
| 50 wt% H ₂ O/LiBr | 0.4430 | 0.4427 | 0.0098 |

나노액적으로 분산시킨 W/O (Water-in-Oil) 에멀전과 그 반대의 성질인 O/W (Oil-in-Water) 에멀전으로 분류된다. 본 실험에서는 물을 모유체로 n-decane을 나노액적으로 한 O/W 나노에멀전(n-decane-in-Water)을 제조하여 1~12 vol%의 오일 농도 변화에 따른 입도와 열전도도 측정 실험을 실시하였다. 또한 실제 시스템에 적용 가능한 이성분 나노에멀전(n-decane-in-H₂O/LiBr)을 제조하여 입도와 열전도도를 측정하였다.

오일 나노액적을 안정하게 분산시키기 위하여 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)를 이용하여 계면활성제의 농도를 조절하였다. HLB란 비이온 계면활성제의 친수성-소수성을 정량적으로 나타내는 값으로 O/W 에멀전의 경우 8~18의 값을 갖는다. 최적 유화 HLB값은 다음과 같이 정의된다.⁽¹⁴⁾

$$\frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{W_A + W_B} = HLB_O \quad (1)$$

본 연구에 사용된 오일은 n-decane이며 필요 HLB는 11이다. 오일 액적의 분산안정성을 높이

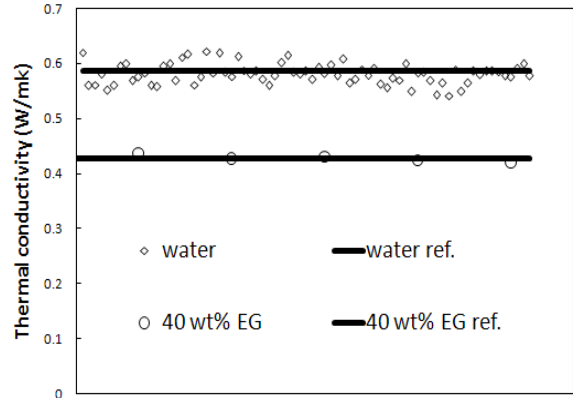


Fig. 2 Measured thermal conductivities of DI water and 40 wt% EG aqueous solution

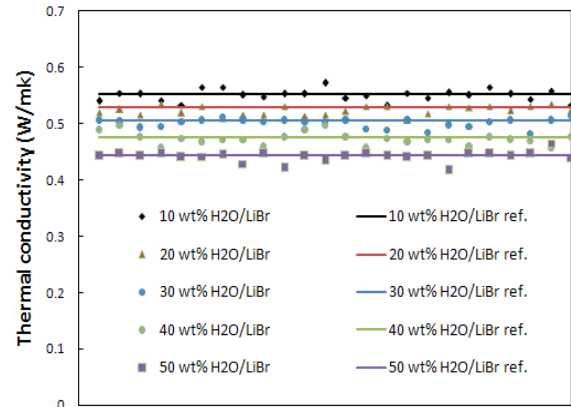


Fig. 3 Measured thermal conductivities of 10~50 wt% LiBr aqueous solution

기 위하여 사용된 계면활성제로는 HLB 8.6의 sorbitan monolaurate (C₁₈H₃₄O₆)-SPAN20과, HLB 15의 PEO(20) sorbitan monooleate (C₂₄H₄₄O₆)-TWEEN80을 사용하였다. 실험 조건들은 Table 2에 나타내었다. O/W의 경우 n-decane과 SPAN20, TWEEN80의 혼합물에 물을 첨가하여 1시간 동안의 초음파 분쇄 처리하였다.

이성분 나노 에멀전은 위에서 언급한 단성분 나노에멀전을 우선 제조하고 폴리머 분산안정제를 액적의 표면에 붙인다. 이렇게 부착된 폴리머는 액적과 이성분 모유체의 직접적인 접촉을 막아 안정적인 액적을 유지시켜준다. 본 연구에서는 gum arabic(GA)을 폴리머 분산안정제로 사용하였다. GA는 유화안정성을 증진시키며, 넓은 pH의 범위에서 안정된 유화물을 얻을 수 있고 식염

Table 2 Experimental conditions

| | | |
|--|----------------------------|--------|
| Measurement temperature | 20 °C | |
| stirring power | 700 rpm | |
| ultrasonic | Total mass | 550 mL |
| | Time | 1 hr |
| | Frequency | 20 kHz |
| | Power | 350 W |
| Oil | n-decane | |
| Surfactant | SPAN20, TWEEN80 | |
| SPAN20 : TWEEN80 | 62 : 38 | |
| Oil : Surfactant | 4 : 1 | |
| Concentration of Oil in O/W nanoemulsion | 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 vol% | |
| Concentration of Oil in O/S nanoemulsion | 0.5, 1, 2 vol% | |

등의 전해질이 있어도 O/W유화가 가능한 장점이 있다. 따라서 강전해질인 H₂O/LiBr에서의 분산안정성을 위해 오일 질량을 기준으로 1:1의 비로 첨가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 단성분 나노에멀전

이성분 나노에멀전의 제조에 앞서 물을 모유체로 하는 오일 나노에멀전을 제조하였다. n-decane의 농도 변화에 따른 O/W 나노에멀전의 입도와 열전도도를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 측정된 열전도도 값(k)을 n-decane의 농도 효과를 비교하기 위해 n-decane이 첨가되지 않는 경우, 즉 모유체인 물의 열전도도(k_0)와의 비(k/k_0)로 나타내었다.

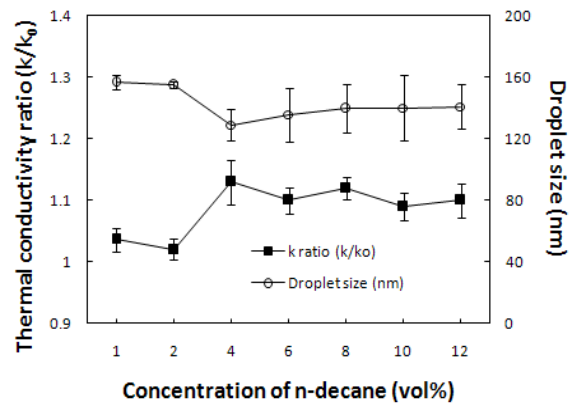


Fig. 4 Variations of thermal conductivity ratio and droplet size of n-decane in O/W nanoemulsion with the concentration of oil.

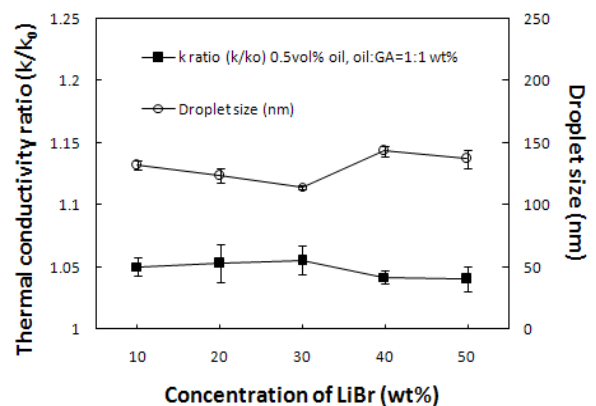


Fig. 5 Variations of thermal conductivity ratio and droplet size of 0.5 vol% of n-decane with the concentration of H₂O/LiBr in binary nanoemulsion.

n-decane의 농도를 1~12 vol%로 변화시켜 실험한 결과 4 vol%의 n-decane농도에서 갑작스러운 열전도도 증가를 보였으며, 그 이상의 농도에서는 열전도도의 증가율이 일정범위 내에서 불규칙하게 증가, 감소하는 경향을 나타내었다. 입도는 4 vol%까지는 선형적으로 감소하다가 그 이상의 농도에서는 20 nm 내의 범위에서 선형적으로 증가함으로서 거의 일정한 측정값을 나타내었다. 입도와 열전도도 모두 4 vol%에서 큰 변화가 있었으며, 4 vol%를 기준으로 그 이상의 농도에서 측정값의 증가, 감소의 경향이 바뀌거나 불규칙해졌다. 1~12 vol% 내의 입도와 열전도도 측정 결과를 전체적으로 보면 1~4 vol%

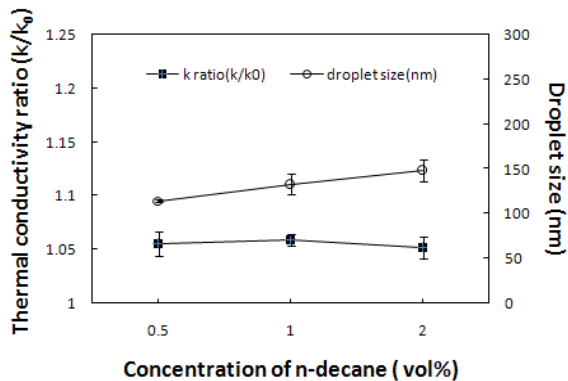


Fig. 6 Variations of thermal conductivity ratio and droplet size with the concentration of n-decane at 30 wt% of H₂O/LiBr.

까지 입도가 감소할수록 열전도도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 4 vol% 이상에서 입도가 거의 일정한 측정값을 나타낼 때 열전도도는 미세한 범위 내에서의 증가, 감소를 나타냄으로서 거의 일정한 측정값을 나타내었다.

3.2 이성분 나노에멀전

3.2.1 0.5 vol% O/S, oil : GA = 1 : 1 (wt%)

0.5 vol% n-decane과 H₂O/LiBr을 모유체로 한 이성분 나노에멀전의 입도와 열전도도를 Fig. 5에 나타내었다. H₂O/LiBr의 농도를 10~50 wt%로 변화시키고, n-decane과 GA의 중량비를 1:1로 고정하였다. 측정된 열전도도는 각 조건의 모유체와의 비(k/k_0)로 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 모든 H₂O/LiBr 농도에서 열전도도가 증가했음을 알 수 있다. 그러나 선형적으로 증가하던 열전도도가 30 wt% H₂O/LiBr를 기준으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 입도 역시 30 wt% H₂O/LiBr까지는 점차 감소했으나, 그 이후의 농도에서는 갑작스러운 증가, 감소를 나타내었다. 10~30 wt% H₂O/LiBr에서 입도가 감소할수록 열전도도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그 이상의 H₂O/LiBr농도에서는 입도가 증가하였고 열전도도는 감소하는 경향을 나타내었다. 열전도도는 H₂O/LiBr의 농도 변화에는 미미하게 영향을 받지만, 에멀전의 입도에 민감하다는 사실을 알 수 있었다.

3.2.2 30 wt% H₂O/LiBr + 0.5, 1, 2 vol% n-decane

30 wt% H₂O/LiBr에 n-decane의 첨가량을 0.5, 1, 2 vol%에 대한 열전도도와 입도를 Fig. 6에 나타내었다. n-decane의 첨가량에 대한 열전도도의 변화량은 미미하였으나, 입도가 증가할수록 열전도도가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 앞서 언급한 단성분 나노에멀전의 열전도도, H₂O/LiBr의 농도에 따른 열전도도의 경향과 유사한 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 새로운 방식의 이성분 나노에멀전 제조 방법을 제안하였다. 전기영동 광산란법과 비정상 열선법을 이용하여 액적의 입도와 열전도도를 각각 측정하였다. 본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 폴리머 분산 안정제(GA)를 사용하여, 강전해질의 LiBr 수용액에 오일(n-decane) 나노 에멀전을 안정적으로 만들 수 있었다.
- (2) 단성분, 이성분 나노에멀전의 열전도도는 첨가되는 오일의 농도, H₂O/LiBr의 농도에 의한 영향은 미미하였으며, 에멀전의 입도에 반비례한다는 사실을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업, 나노작동유체 열물성 촉진 과제 (과제번호: 2008-E-CM11-P-08-3-040-2008)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Maxwell J C, 1873, "A Treatise on Electricity and Magnetism", Clarendon Press
2. Choi, S. U. S., 1995, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, ASME New York, FED-Vol. 66, pp. 99-105
3. Kang, Y. T. and Kim, J. K., 2006, Comparisons of mechanical and chemical treatments and nano technologies for absorption applications, HVAC&R Research,

- Vol. 12, No. 3b, pp. 807-819.
4. Kim, J. K., Jung J. Y. and Kang Y. T., 2007, Absorption performance enhancement by nano-particles and chemical surfactants in binary nanofluids, *International Journal of Refrigeration*, Vol. 30, No. 1, pp. 50-57.
 5. Hunter R J, 1987, "Foundations of Colloid Science 1st ed.", *Clarendon Press: Oxford*
 6. Napper D H, 1983, "Polymeric stabilization of colloidal dispersions", *Academic Press: London*
 7. B. Yang and Z. H. Han, 2006, "Thermal conductivity enhancement in water-in-FC72 nanoe-mulsion fluids", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88
 8. 2Abdurahman H. Nour and Rosli Mohd. Yunus, 2006, "Stability Investigation of Water-in-Crude Oil Emulsion", *J. Appl. Sci.*, Vol. 6, No. 14
 9. Nagasaka, Y. and Nagashima, A., 1981, Simultaneous measurement of the thermal conductivity and the thermal diffusivity of liquids by the transient hot-wire method, *American Institute of Physics, Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 52, No. 2, pp. 229-232.
 10. S. Lee, S. U. -S. Choi., S. Li, J. A. Eastman, 1999, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 121, pp. 280-289.
 11. Sengers, J. V. and Watson, J. T. R., 1986, *Journal of Physical and chemical Reference Data* 15, pp. 1291-1322.
 12. DiGuilio, R. M., Lee, R. J., Jeter, S. M. and Teja, A. S., 1990, Properties of lithium bromide-water solutions at high temperatures and concentrations - I thermal conductivity, *ASHRAE Transactions*, Paper 3380, RP-527, pp. 702-708.
 13. Melinder, A., 1997, *The IIR/IIF handbook on secondart refrigerants : Thermophysical properties of liquid secondary refrigerants*, International Institute of Refrigeration, Paris.
 14. Jacqueline Moreira de Moraes, Orlando David Henrique dos Santos, Tatiani Delicato, Ricardo Azzini Goncalves, and Pedro Alves da Rocha-Filho, 2006, " Physicochemical Characterization of Canola Oil/Water Nano-emulsions Obtained by Determination of Required HLB Number and Emulsion Phase Inversion Methods", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 27, No. 109-115