

용액 플라즈마 공정을 이용하여 제조된 금 나노유체의 특성평가

허용강 · 이상율*
한국항공대학교 항공재료공학과

Synthesis and Characterization of Gold Nanofluid Prepared by the Solution Plasma Processing

Yong Kang Heo and Sang Yul Lee*

Nano Materials Processing Laboratory

Department of Material Engineering, Korea Aerospace University, 100 Hangkongdae-Gil,
Goyang-si, Gyunggi-Do, 412-791, South Korea

(Received July 2, 2010; Revised August 2, 2010; Accepted August 13, 2010)

Abstract In the present work, water-based gold nanofluids were synthesized by the solution plasma processing (SPP). The size distribution and the shape of gold nanoparticles in the nanofluids were investigated using high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The dispersion stability of gold nanofluids was characterized using zeta potential, as well. The thermal properties of gold nanofluids were measured by utilizing lambda measurement device. Nanofluids containing nanoparticles with 64.0 ± 42.1 nm~ 18.10 ± 5.0 nm in diameter were successfully synthesized. As diameter of nanoparticles decreased, dispersion stability of nanofluids increased and the enhanced ratio of thermal conductivity increased. The nanofluid with nanoparticles of 18.10 ± 5.0 nm in diameter showed approximately 3% improvement in thermal conductivity measurement and this could be due to the enhanced Brownian movement.

Keywords : Nanofluids, Solution Plasma, Gold, Zeta potential, Thermal conductivity, Brownian movement

1. 서 론

최신 나노기술과 종래 열전달 유체 기술이 융합되어 탄생된 나노유체(nanofluids)는 1993년 미국 Argonne National Laboratory(ANL)의 Choi에 의해 처음 도입된 개념으로써, 액체보다 수백~수만배 뛰어난 열전도도를 갖는 고체 나노입자를 일반유체에 미량 균일하게 분산하고 안정적으로 부유시킴으로써 기존의 유체가 가지지 못한 높은 열전도율(thermal conductivity)을 갖는 열전달유체이다[1, 2]. 나노유체의 제조법은 제조방법에 따라 크게 두 가지로 구분되며, 나노입자 제조 후 유체에 분산을 시키는 two step method[3]와 유체 내에서 직접 나노입자를 형성하여 나노유체를 제조하는 one step method[4]

가 있다. Two step method는 나노유체의 대량생산이 가능한 장점이 있으나 입자의 표면성질과 유체의 특성이 상이할 경우 분산안정성이 좋지 않은 단점이 있다. 나노유체의 분산안정성 확보를 위한 대안으로서 one step method가 연구되고 있지만, 대량생산이 어려운 단점이 있다. 최근까지 나노유체의 경우 엔진 윤활제와 같이 낮은 분산도를 갖는 경우에도 사용이 가능한 저분산안정성 나노유체에 관한 연구는 비교적 많이 진행되어져 우수한 연구 결과[5, 6]가 나온 반면, 열효율 향상 열매체의 경우와 같이 매우 높은 분산도 및 열안정성 조건을 요구하는 나노유체는 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 만족할 만한 특성을 갖는 나노유체를 제조할 수 있는 기술은 아직 개발되어 있지 않는 상황이다. 즉, 나노유체 연구는

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-300-0166; E-mail : sylee@kau.ac.kr]

제조공정 개발에 연구 목적을 두기보다는 기존의 이론으로는 설명되지 않는 나노유체의 높은 열전달 특성을 검증하고, 유체 내 입자크기, 형상, 브라운운동, 표면영향, phonon등과 같은 열전달 원인을 찾아서 새로운 이론으로 재해석하고자 하는 연구가 우선으로 진행되었기 때문이다. 이와같이, 개발 초기 나노유체 제조는 대부분 two step method에 의해 제조가 되었으며, one step method에 의한 나노유체 제조와 관련된 연구는 대단히 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 용액 플라즈마 공정[7-9]을 이용하여 금+물 나노유체를 one step으로 제조하였다. 제조된 나노유체의 분산안정성 평가를 위해서 제타 전위 분석을 하였다. 입자 형상 및 크기 평가를 위해서 투과전자현미경분석을 하고, 제조된 나노입자의 크기별 열전도도의 변화특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 용액 플라즈마 공정법을 이용한 금 나노유체의 제조

본 연구에서 활용하고자하는 유체플라즈마 활용 기술은 나노입자 제조와 분산이 유체에서 연속적인 공정으로 이뤄지는 one step method이며, 나노입자제조에 있어 기술적 중요도가 큰 물리적 방법과 기술의 성숙도가 큰 화학적 방법을 동시에 이용할 수 있는 방법이다. 고밀도/고에너지 플라즈마를 액체 속에서 발생시켜 나노입자들을 합성하는 기술로서, 경제적이며 생산성 확보가 가능한 물리적 방법에 의한 나노분말 제조 방식에 유체 제조 기술을 접목하여 보다 효

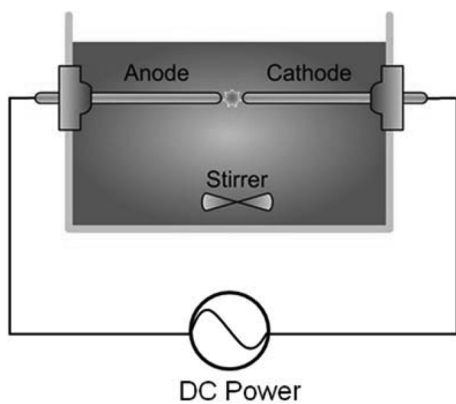


Fig. 1. A schematic of the SPP system.

율적인 고분산 나노유체를 제조할 수 있다[9]. 그림 1은 용액 플라즈마 공정 장비의 개요도이다.

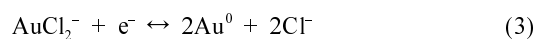
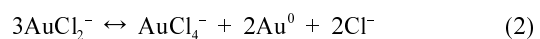
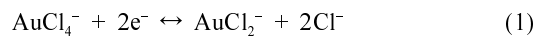
2.2. 특성평가

금 나노유체를 제조하기 위한 유체 준비로서 기본 액체는 DI water 200 ml에 전구체 H₂AuCl₄(3H₂O, 99.9%, Kojima) KOH(99.9% purity, Fluka) 0.5 mM, solution plasma 반응성을 위한 KOH 2 mM 용해시켰다. solution plasma를 발생시키기 위한 조건을 전압과 파형, 방전시간 및 극간거리를 각각 달리하여 다양한 입자 크기의 금 나노유체를 제조하였다.

용액 플라즈마 공정으로 제조된 금 나노유체의 입자 형상 및 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경(HR-TEM 300 kJ, JEM 3010, Japan)을 이용하였다. 제조된 금 나노유체의 분산안정성 평가를 위해 제타 전위 측정기(Brookhaven Instruments Corporation, USA)을 이용하였다. 금 나노유체의 열전도도는 열선법(hot wire method)을 원리로 제작된 측정장치 Lambda(F5 Technology)를 이용하여 측정하였고, 20°C에서 나노입자의 크기에 따른 열전도도 특성변화를 측정 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2와 표 1은 용액 플라즈마 공정을 이용하여 제조된 금 나노입자의 투과전자현미경 사진과 평균 입자 크기를 보여주고 있다. 금 나노입자는 대부분 구형의 형상을 가지며 평균 크기가 가장 큰 것으로는 64.0±42.1 nm이고, 평균 크기가 가장 작은 것으로는 18.1±5.0 nm이다. 용액 플라즈마 공정법으로 나노유체 제조시 인가되는 전기에너지 총량에 따라서 생성되는 나노입자의 크기가 결정된다[9]. 유체내에서 금 나노입자 형성의 선행연구로서 Prez-Juste[10] 연구팀은 물에 용해된 H₂AuCl₄에 분산제(surfactant)에 의한 전자가 제공되면 Au⁰로 환원하게 됨으로 보고하였다.



위의 식은 분산제에 의한 전자제공에 기인을 하지만, 유체플라즈마 발생 시 전류 흐름에 의한 전자의

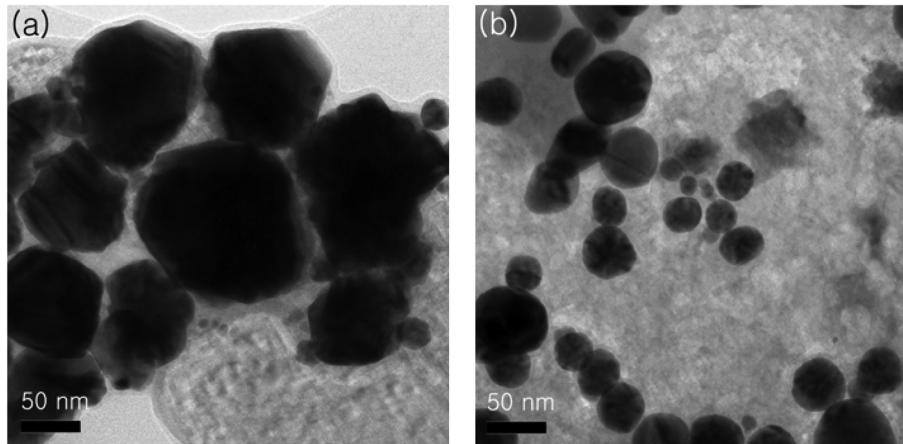


Fig. 2. TEM image of gold nanoparticles synthesized by the solution plasma processing(a) 64.0 ± 42.1 nm (b) 18.10 ± 5.0 nm.

Table 1. Zeta potential and thermal conductivity enhancement results with various diameter of fold nanoparticles

Diameter (nm)	18.1 ± 5.0	19.1 ± 7.1	20.7 ± 7.6	23.2 ± 9.0	25.4 ± 8.8	30.4 ± 8.8	40.9 ± 5.6	42.5 ± 13.1	64.0 ± 42.1
Zeta potential (mV)	-50.8 ± 1.8	-41.7 ± 1.6	-43.4 ± 1.4	-45.4 ± 0.6	-31.7 ± 1.5	-33.2 ± 2.5	-27.6 ± 1.1	-18.4 ± 1.1	-13.0 ± 1.1
Thermal conductivity enhancement (%)	3.0	0	0	0	0	0	0	0	0

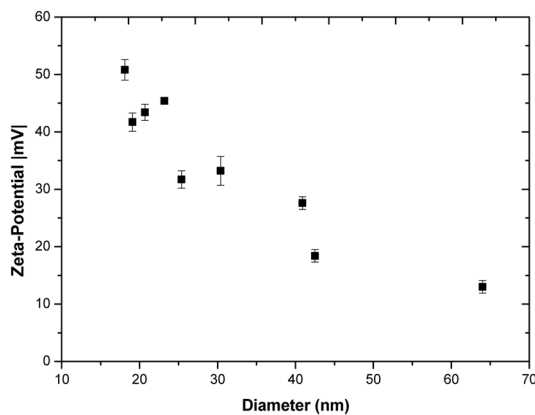


Fig. 3. Plots of zeta potential of water based gold nanofluids against diameter of nanoparticles.

제공이 있기 때문에 화학식 (1), (3)의 반응으로 나노입자가 형성됨으로 판단한다.

용액 플라즈마 공정으로 제조된 나노유체의 분산안정성 평가를 위해서 제타전위 분석을 하였다. 수용액과 접하는 고체의 계면은 특별한 경우를 제외하고는 전하를 띠고 있다. 제타전위 값의 부호는 입자가 띠고 있는 전하의 부호를 나타내며, 절대값은 입자 전하의 세기이다. 그림 3는 나노입자크기별 제타전위

데이터이다. 제조된 모든 금 나노유체의 절대값은 음의 부호를 갖으며, 이는 음전하 혹은 수산화이온과 같은 음극원자로 대전되어 있음으로 판단할 수 있다. 액중 플라즈마로 제조한 나노유체는 분산안정성이 증가함으로 측정되었는데, 제조된 입자 크기에 반비례하는 경향을 보여준다. Goree[11, 12] 연구팀에서 플라즈마 효과에 대한 연구결과 플라즈마가 발생되면 입자들을 음전하로 대전된다고 보고하고 이를 "Plasma Charge Effect"라고 보고하였다. 대전효과로 인한 음전하 대전 정도는 입자 표면적에 비례함으로 보고되었으며, 관계식은 아래와 같다[11, 12].

$$Q = C \times \Phi_s \quad (4)$$

Q = charge

C = capacitance of the particle in the plasma

Φ_s = surface potential

나노입자의 특징은 체적당 입자 표면적 증가이다. 18.1 ± 5.0 nm 크기의 입자 표면전위는 -50.8 ± 1.8 mV로서 매우 높은 분산안정성을 나타내었다. 하지만, 입자크기가 증가됨에 따라서 입자 표면전위는 감소되며, 64.0 ± 42.1 nm 크기의 입자 표면전위는 -13.0 ± 1.1

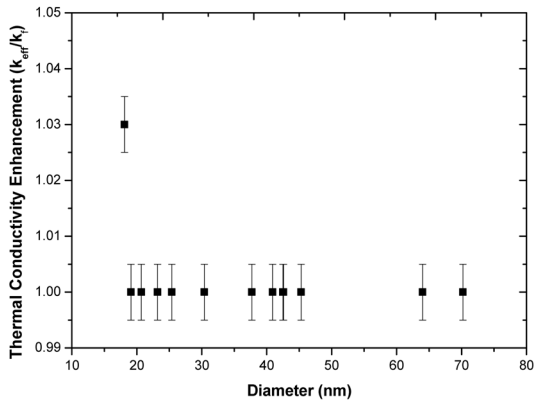


Fig. 4. Plots of thermal conductivity enhancement of water based gold nanofluids against diameter of nanoparticles.

mV로서 매우 낮은 분산 안정성을 나타내었다.

금 나노유체의 물 대비 열전도도 증가율은 그림 4에 나타내었다. 람다 장비는 휘트스톤 브릿지의 원리를 이용한 유체 열전도도 측정장비이다. 유체에 담긴 저항의 차이와 온도변화를 측정하여, 유체의 열전도도를 계산하여 구할 수 있다. 평균 오차도가 1%로서 분석정확도가 매우 높은 장비이다. 입자 크기에 대한 열전도도 증가율은 전체적으로 0%로서 증가율을 보이지 않았다. 하지만, 입자 크기가 가장 작은 18.1±5.0 nm 나노유체는 3%의 열전도도 증가가 측정되었다. 이러한 결과는 나노입자의 크기가 감소함에 따라서 열에 의해서 발생된 교란(fluctuation)으로 나노입자가 초당 수 백만번 방향을 바뀌게 되는 브라운 운동에 의한 열전달효과 때문이라고 보고되어졌다[13]. Jang과 Choi 모델[13]은 열전도도 향상율의 이론식이다. 나노입자의 크기가 감소할수록 나노유체의 열전도도 향상율은 증가함을 나타내며, 관계식은 아래와 같다.

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = (1-\phi) + \beta \frac{K_p}{K_f} \phi + C_1 \frac{d_f}{d_p} Re_d^2 Pr \phi \quad (5)$$

ϕ : particle volume concentration

K_p : particle thermal conductivity

K_f : fluids thermal conductivity

d_p : particle size

d_f : molecule size of fluids

Re : reynolds number

Pr : prandtl number

β : kapitza resistance coefficient

C_1 : experimental coefficient

평균 나노입자 크기가 18.1±5.0 nm인 나노유체의 열전도도 향상은 나노입자의 크기가 감소함에 기인한다고 판단할 수 있다. 또한, 입자 크기가 감소함에 따라서 분산안정성이 증가한 결과가 나노유체의 열전도도 향상에 기인했다고 판단한다. 제타전위값이 큰 나노유체는 입자간 반발력이 크기 때문에 분산안정성도 증가한다. 이는 제타전위 값이 큰 나노유체가 제타전위 값이 작은 나노유체보다 입자간 거리가 더 멀음을 말해준다. 이처럼 입자가 거리가 멀기 때문에 나노유체의 열전도도 증가 원인인 브라운 운동의 효과가 증가됨으로 판단하고 있다. 하지만, 제조된 금 나노유체의 농도가 0.5 mVol%인 저농도이기 때문에 열전도도 효율성 증가폭은 매우 낮은것으로 평가된다.

4. 결 론

본 연구에서는 물리적 제조 방식 중 하나인 용액 플라즈마 공정을 이용하여 공정 및 포집까지 한 사이클 내에서 0.5 mVol% 농도의 금 나노유체를 제조하였다. 제조된 금 나노유체는 평균 나노입자 크기가 64.0±42.1 nm에서 18.1±5.0 nm가 됨을 투과전자현미경 분석을 통해 알 수 있었다. 나노입자 크기가 감소함에 따라 제타 전위 값이 증가함으로써 나노유체의 분산안정성이 증가됨을 확인하였다. 제조된 금 나노유체의 대부분은 열전도도가 증가되지 않았지만, 평균 나노입자 크기가 18.1±5.0 nm인 나노유체는 3% 증가됨으로 평가되었다. 이는 유체내의 나노입자 크기가 감소함에 따라서 브라운 운동이 증가되어 나노유체의 열전달 효과가 증대되는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지·자원기술개발 사업의 일환(2008ECM11P070000)으로 수행되었습니다. 제타 전위 측정기 및 lambda 장비 사용 및 분석에 도움을 주신 이창규 박사님과 이경자 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

- [1] E. Mamut: Rom. Jour. Phys., **51** (2006) 5.
- [2] S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu and T. Pradeep: Nanofluids Science and Technology. John Wiley & Sons, New

- Jersey (2008).
- [3] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu and F. J. Ai: *J. of Mat. Sci. Lett.*, **21** (2002) 1469.
- [4] J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu and L. J. Thompson: *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 718.
- [5] Y. H. Oh, G. H. Lee, J. H. Park and C. K. Rhee: *J. Kor. Powder. Metall. Inst.*, **12** (2005) 186. (*Korean*)
- [6] H. M. Lee, J. H. Park, S. M. Hong, Y. R. Uhm and C. K. Rhee: *J. Kor. Powder. Metall. Inst.*, **16** (2009) 243. (*Korean*)
- [7] J. Hieda, N. Saito and O. Takai: *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 5343.
- [8] S. M. Kim, G. S. Kim and S. Y. Lee: *Mat. Lett.*, **62** (2008) 4354.
- [9] Y. K. Heo and S. Y. Lee: *Phys. Scr.*, **T139** (2010) 014025.
- [10] J. Prez-Juste, L. M. Liz-Marzn, S. Carnie, D. Y. C. Chan and P. Mulvaney: *Adv. Funct. Mat.*, **14** (2004) 571.
- [11] J. Goree: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3** (1994) 400.
- [12] C. Cui and J. Goree: *IEEE Trans. on Plasma Scien.*, **22** (1994) 151.
- [13] S. P Jang: *Kor. Socie. Mech. Eng. B.*, **28** (2004) 968.