

화학적 환원법으로 제조된 은나노유체를 사용한 직접흡수식 태양열 집열기의 효율

Efficiency of a Direct Absorption Solar Collector using Ag Nanofluids Synthesized by Chemical Reduction Method

이승현* · 박용준* · 최태종* · 장석필*†

Seung-Hyun Lee*, Yong-Jun Park*, Tae Jong Choi* and Seok Pil Jang*†

(Submit date : 2014. 8. 22., Judgment date : 2014. 8. 29., Publication decide date : 2014. 10. 20.)

Abstract : In this paper, the water-based Ag nanofluids are synthesized by the chemical reduction method and their extinction coefficients are measured by an in-house developed measurement device. The Ag nanofluids are manufactured by the chemical reduction method with the mixing of silver nitrate (AgNO_3) and sodium borohydride (NaBH_4) in an aqueous solution of polyvinyl pyrrolidone (PVP). The extinction coefficients of Ag nanofluids are measured by means of the in-house developed apparatus at a wavelength of 632.8nm according to the particle volume fractions. The results show that the extinction coefficient of water-based Ag nanofluids increases with the increase of nanoparticle concentrations. Finally, the temperature field and efficiency of direct absorption solar collector (DASC) are analytically estimated based on the measured extinction coefficient of water-based Ag nanofluids. The results indicate that the direct absorption solar collectors using nanofluids have the feasibility to improve the efficiency of conventional flat-plate solar collectors without using an absorber plate.

Key Words : 화학적 환원법 (Chemical reduction method), 물-기반 은나노유체 (Water-based Ag nanofluids), 흡광계수 (Extinction coefficient), 직접흡수식 태양열 집열기 (Direct absorption solar collector), 집열기 효율 (Collector efficiency), 집열기 온도 분포 (Temperature field of solar collector)

*† 장석필(교신저자) : 한국항공대학교 항공우주 및 기계공
학부

E-mail : spjang@kau.ac.kr, Tel : 02-300-0179

*이승현, *박용준, *최태종 : 한국항공대학교 항공우주
및 기계공학부

*† Seok Pil Jang (corresponding author) : School of Aerospace
and Mechanical Engineering, Korea Aerospace University.

E-mail : spjang@kau.ac.kr, Tel : 02-300-0179

*Seung-Hyun Lee, *Yong-Jun Park, *Tae Jong Choi : School
of Aerospace and Mechanical Engineering, Korea Aerospace
University.

기 호 설 명

AR	: 가로세로비(Aspect Ratio)
I	: 투과후 빛의 강도(W/m^2)
I_0	: 초기 빛의 강도(W/m^2)
K	: 흡광계수 ($1/cm$)
k	: 소광지수
H	: 집열기의 높이(mm)
l	: 빛이 통과한 길이 (cm)
Nu	: 열손실의 Nusselt Number
Pe	: 유동의 Peclet Number
T	: 투과도
x_{out}	: 집열기 길이(m)

그리스 문자

a	: 수식의 고유치(Eigenvalue)
n	: 집열기의 효율
θ	: 무차원 온도
τ	: 광학두께(Optical Thickness)
ϕ	: 나노입자의 부피비
λ	: 빛의 파장 (nm)

1. 서 론

나노유체란 물과 에틸렌글리콜, 기름 등 기존의 열교환 작동유체에 나노크기의 금속 또는 비금속 나노입자를 분산시킨 작동유체로서, 기존 열교환 작동유체의 낮은 열적 특성을 보완할 수 있는 새로운 방법으로서 주목받으며 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁾ 이러한 나노유체는 기존 열교환 작동유체에 비해 높은 열전도도 및 대류열전달 계수로 인해 공업용 열교환기²⁾는 물론, 자동차 라디에이터³⁾, 히트 파이프⁴⁾ 등 실제 열전달 시스템에 적용하기 위한 연구가 한창 진행되고 있다. 2009년 이후부터는 나노유체의 뛰어난 태양열 흡수 특성

이 새롭게 각광받으면서 직접 흡수식 태양열 집열기 (Direct Absorption Solar Collector, DASC)의 흡수매체로서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{5),6),7),8)} 직접 흡수식 태양열 집열기란 열전달 작동유체에 직접 태양열을 흡수하는 체적흡수식 방식(Volume-based Absorption Mechanism)으로서, 기존 방식인 집열관을 이용하여 태양열을 흡수한 후 열전달 유체에 전달하는 표면흡수방식(Surface-based Absorption Mechanism)에 비해 전체적인 시스템이 간단하고, 열전달에 따른 손실을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다.⁵⁾ 은나노입자의 경우 매우 소량만을 기본유체에 첨가하여도 기본유체의 광학적 흡수특성이 큰 폭으로 상승하기 때문에, 은나노유체는 체적흡수식 집열기의 흡수매체로서 큰 주목을 받고 있다. Otanicar 등⁵⁾ 및 Taylor 등⁷⁾은 이러한 은나노유체를 이용해서 태양열 흡수특성 및 집열기 효율에 대한 실험적 연구를 수행한바가 있다. 하지만 기존의 은나노유체를 이용한 태양열 및 광학적 흡수특성 관련 연구를 살펴보면, 모두 Two-step 방법으로 제조한 은나노유체를 사용한 것을 알 수 있다. Two-step 방법이란 상용 나노입자를 구매한 후 기본유체에 분산시켜 나노유체를 제조하는 방법을 말하며, 작동유체 속에 나노입자를 직접 생성해서 만드는 One-step 방식에 비해 열적 성능 및 분산성 측면에서 한계를 가진다고 알려져 있다.¹⁾ 기존 연구자들은 분산성이 우수한 One-step 방식으로 나노유체를 제조할 경우 열적특성만을 주로 연구하였으며, 아직까지 태양열 흡수특성에 대해서는 체계적으로 보고한 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 One-step 방식중 하나인 화학적 환원법(Chemical Reduction Method)을 이용하여 물-기반 은나노유체를 제조하였고, 직접 제작한 흡광계수 측정 장치를 사용하여 부

피비에 따른 은나노유체의 흡광계수값(Extinction Coefficient)을 측정하였다. 또한 측정된 흡광계수값을 기존의 물-기반 탄소나노튜브 나노유체의 흡광계수값과 비교하여 입자에 따른 광학적 특성변화를 파악해 보았다. 마지막으로 은나노유체 및 탄소나노튜브 나노유체의 흡광계수값을 바탕으로, 직접흡수식 태양열 집열기의 내부 온도 분포 및 효율을 이론적으로 예측해 보았다.

2. 실험적 연구

2.1 은나노유체의 제작

은나노입자의 화학적 제조에 관한 연구는 촉매 및 전자공학, 광학분야에서 많은 연구가 이루어져 왔다.⁹⁾ 본 연구에서는 제조 방법이 비교적 간단하며, 화학반응시간이 짧은 초음파 에너지를 이용한 방법을 사용하여 은나노유체를 제조하였다. 우선, 물 200ml에 부피비 0.045%의 분산제 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone, PVP)과, 부피비 0.0005%의 전구체(Precursor) 질산은(silver nitrate, AgNO₃)을 각각 첨가하여 30분정도 초음파에너지를 가해 잘 용해된 수용액을 제작하였다. 이후 해당 수용액에, 환원제(Reducing Agent)인 수소화 붕소나트륨(sodium borohydride, NaBH₄) 1g을 첨가하고 초음파에너지를 15분정도 가해주면 은나노유체가 완성된다. 은나노입자가 환원되는 화학적 반응식은 다음과 같다.¹⁰⁾

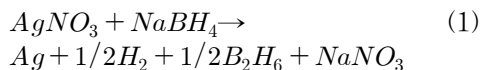


Fig. 1은 제작된 은나노유체의 사진으로 짙은 노란(dark yellow)색을 띄고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 은나노유체의 TEM 사진으로

로서 평균 입자의 크기는 100nm정도이며 원형에 가까운 모습을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 분산제인 PVP가 은나노입자 주변을 감싸고 있다. 마지막으로 동적광산란법(Dynamic Light Scattering, DLS)을 이용하여 은나노입자의 크기를 측정된 결과, 평균 118-250nm 정도의 크기를 갖는 것을 알 수 있었다.

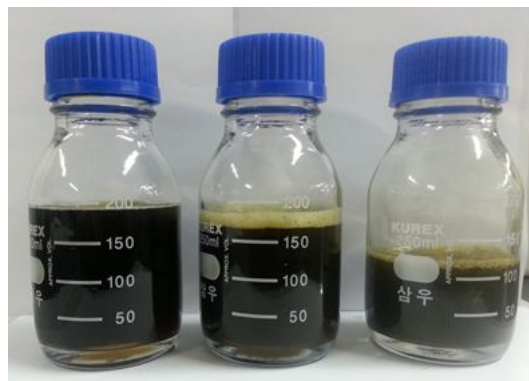


Fig. 1 Photograph of water-based Ag nanofluids

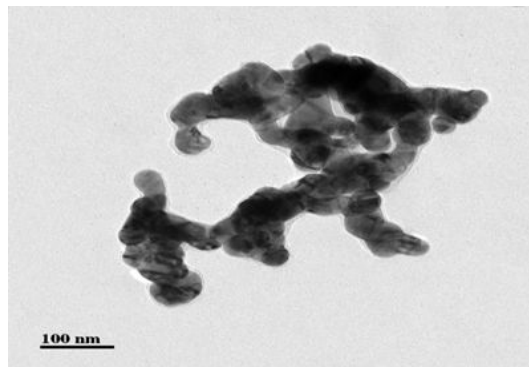


Fig. 2 TEM image of Ag nanoparticles synthesized by chemical reduction method

2.2 흡광계수 측정 장치

흡광계수의 측정 장치는 Fig. 3과 같으며 레이저 소스(He-Ne Laser, 파장:632.8nm) 및 파워미터 (Power meter), 포토다이오드(Photodiode)로 이루어져 있다. 나노유체의 흡광계수는 다음

식처럼 주어지는 램베르트-비어(Lambert-Beer) 법칙과 빛의 반사 및 투과되는 것을 고려한 Three-slab system^(5),7),8)을 이용하여 구했다.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-Kl} \quad (2)$$

여기서, I , I_0 , K , l , T 는 각각 큐벳(Cuvette)을 통과한 후의 빛의 강도, 초기 빛의 강도, 흡광계수(1/cm), 빛이 통과한 길이(cm), 빛 투과도(Transmittance)이다. 흡광계수는 물질의 단위 길이당 빛을 흡수하는 능력을 나타내며, 입자의 함유량에 비례하여 증가하는 값이다. 흡광계수 측정 장치의 검증에 위해 기존의 흡광계수값이 잘 알려진 물과 에틸렌글리콜에 대해 검증실험을 수행한 결과 장비의 불확실도는 5% 미만임을 알 수 있었다.⁸⁾

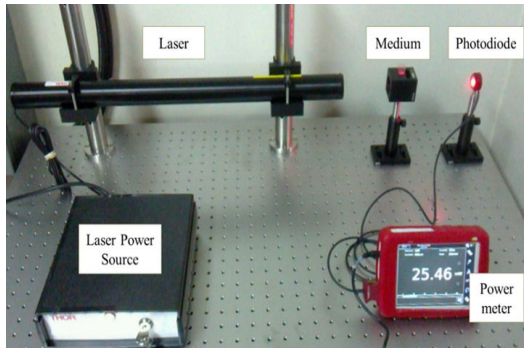


Fig. 3 Experimental apparatus

3. 이론적 연구

본 연구의 이론적 모델은 Fig. 4와 같다. $x=0$ 인 지점에서 유체가 공급되며 이때 입구 온도는 외기온도와 동일한 $26.8^\circ\text{C}(=300\text{K})$ 로 설정하였다. 집열기의 윗면($y=0$)에서는 태양 빛이 입사하고 동시에 외기로 대류에 의한 열 손실이 발생한다. 집열기의 바닥면인 $y=H$ 지

점은 단열조건이 적용되었다. 본 모델의 지배 방정식은 2차원 에너지 방정식으로서 상기 언급한 경계조건을 바탕으로 집열기의 온도분포 및 효율을 계산하는 이론식을 구하면 다음과 같다.^(11),12)

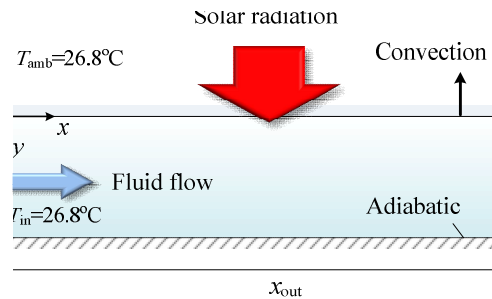


Fig. 4 Analytical model of direct absorption solar collector

$$\theta = \left[C_1 - \frac{1}{\tau \exp(\tau \bar{y})} - \frac{\bar{y}}{\exp(\tau)} \right] + \sum_{n=1}^{20} \frac{A_n}{\exp(\alpha_n^2 \bar{x})} \frac{\cos(\alpha_n(\bar{y}-1))}{\sin(\alpha_n)} \quad (3)$$

$$\eta = \left(\frac{Pe}{AR} \right) \left[C + \frac{1 - \exp(\tau)}{\tau^2 \exp(\tau)} - \frac{1}{2 \exp(\tau)} \right] + \left(\frac{Pe}{AR} \right) \sum_{n=1}^{20} \frac{A_n}{\alpha_n} \exp\left(-\alpha_n^2 \frac{AR}{Pe}\right) \quad (4)$$

여기서, $C = \left[\frac{1}{Nu} + \frac{1}{\tau} - \left(\frac{1}{Nu} \right) \frac{1}{\exp(\tau)} \right]$

$$A_n = \frac{4\alpha_n \cdot \sin \alpha_n}{\{2\alpha_n + \sin(2\alpha_n)\}} \times (B_n + C_n)$$

$$B_n = -\frac{C \cdot \sin \alpha_n}{\alpha_n} + \frac{1 - \cos \alpha_n}{\alpha_n^2 \cdot \exp(\tau)}$$

$$C_n = \frac{1}{\tau^2 + \alpha_n^2} \left(\frac{\alpha_n \cdot \sin \alpha_n}{\tau} + \cos \alpha_n - \frac{1}{\exp(\tau)} \right)$$

여기서, Pe , Nu , AR , a_n , τ 는 각각 유동의 Peclet Number, 외부열손실의 Nusselt Number, 집열기의 가로세로비(Aspect Ratio), 수식의 고유치(Eigenvalue), 광학 두께(Optical Thickness)

이다. 여기서 광학두께는 나노유체의 빛을 흡수할 수 있는 능력을 표현하는 무차원값이다. 자세한 유도과정은 참고문헌 11과 12에 명시되어 있다. 기존 문헌을 살펴보면 나노유체의 부피비가 낮을 경우, 300-1100nm 구간에서 파장에 따른 흡광계수의 변화가 크지 않다.⁶⁾ 이 영역은 태양 입사량의 약 75% (T=5,800K에서 Planck 분포 적분)에 해당하는 영역으로서, 본 연구처럼 632.8nm에서만 흡광계수값을 측정하여도 해당 나노유체의 흡광계수값을 어느 정도 대표할 수 있다고 판단된다. 따라서 본 연구에서처럼 단파장의 흡광계수값을 바탕으로 효율을 예측하여도 충분히 물리적 의미를 갖는다고 사료된다.

4. 결과 및 토의

4.1 흡광계수 측정 결과

제작한 은나노유체의 흡광계수 측정 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 측정 결과를 살펴보면, 은나노유체의 흡광계수값이 기존에 측정된 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 나노유체⁽⁸⁾보다 동일 부피비에서 훨씬 높은 값을 가지는 것을 알 수 있었다. Taylor 등⁽⁷⁾은 은나노입자와 같은 금속 나노입자의 경우, 금속 표면의 플라즈몬 공명 (Surface Plasmonic Resonance) 효과로 인해 다른 비금속 나노입자들 보다 높은 흡광계수값을 가진다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서도 은나노유체가 탄소나노튜브 나노유체보다 동일 부피비에서 더 큰 흡광계수값을 가지는 것으로 사료된다. 실험결과를 바탕으로 각 나노유체별 흡광계수에 대한 상관관계식을 구해보면 다음과 같다.

$$K_{MWCNT} = (8.06 \times 10^4) \phi + \frac{4\pi k_{H_2O}}{\lambda} \quad (5)$$

$$K_{Ag} = (4.38 \times 10^5) \phi + \frac{4\pi k_{H_2O}}{\lambda} \quad (6)$$

여기서, k 는 유체의 소광지수(Extinction Index), λ 는 빛의 파장을 말한다. 여기서 물의 소광지수는 $k_{H_2O} = 1.47 \times 10^{-8}$ 이다.

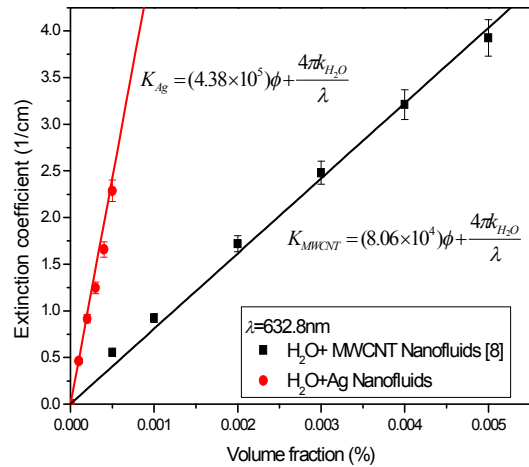


Fig. 5 Extinction coefficient of MWCNT nanofluids and Ag nanofluids

4.2 집열기 내부 온도 분포 및 효율

측정된 흡광계수에 관한 상관관계식 (5, 6)을 바탕으로 직접 흡수식 태양열 집열기 내부 온도분포 및 효율에 대해 평가해 보았다. 집열기의 높이는 10mm, 길이는 1m (AR=100)로 하였고, 기본유체의 물성치는 물의 물성치를 사용하였다. 열손실 Nusselt 수는 0.106(대류 열손실 계수, $h=6.43W/m^2K$)을 사용하였으며, Peclet 수는 68.66(속도 0.001m/s)을 사용하였다. Fig. 6에서 보이듯, 동일 부피비에서 Ag 나노유체를 사용한 집열기가 탄소나노튜브 나노유체를 사용한 집열기보다 내부 온도가 더 높게 올라가는 것을 알 수 있었다. 이는 동일 부피비에서 은나노유체가 탄소나노튜브 나노유체 보다 훨씬 높은 흡광계수를 갖기 때

문이다. 집열기 효율 측면에서도 은나노유체를 사용한 집열기가 탄소나노튜브 나노유체를 사용한 집열기보다 동일 부피비에서 더 높은 효율을 갖는 것을 Fig. 7을 통해 알 수 있었다. 하지만 Fig. 7에서 보이듯, 어느 정도 이상의 부피비가 되면 흡광계수값이 더욱 커져도 태양으로부터 오는 에너지는 일정하기 때문에

더 이상 효율이 증가하지 않고 일정 값에 수렴하게 된다. 마지막으로, 직접 흡수식 태양열 집열기의 효율을 기존 평판형 태양열 집열기의 효율¹³⁾과 비교해 보았을 때, 일정 부피비 이상의 나노유체를 사용할 경우 기존 평판형 집열기 보다 높은 효율을 갖는 집열기를 설계할 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서 이론적으로 예측한 나노유체 태양열 집열기의 효율은 외기온도와 입구온도의 차이가 없는 경우이며, 집열기 윗면으로의 대류열손실만을 고려하여 계산한 효율이다. 따라서 실제 평판형 집열기의 효율과 직접적으로 비교하는데 있어 다소 한계를 가진다고 볼 수 있다. 하지만 나노유체를 이용한 직접 흡수식 집열기는 기존의 금속 집열판 없이도 기존 집열기의 효율 보다 높은 혹은 유사한 성능을 가질 수 있다는 점에서 본 연구가 의미를 가진다고 판단 된다.

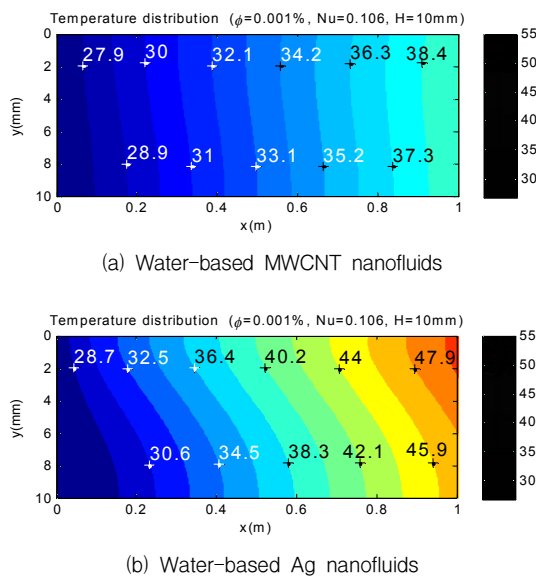


Fig. 6 Temperature field of DASC using MWCNT nanofluids and using Ag nanofluids ($\phi=0.001\%$)

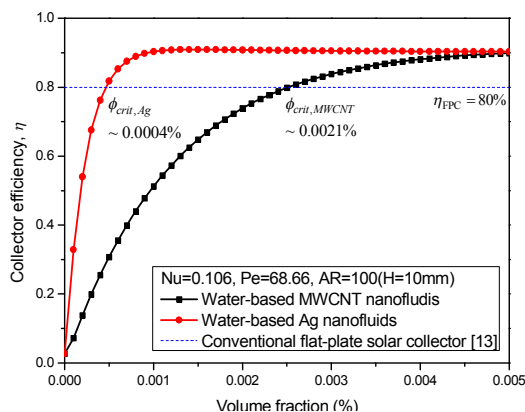


Fig. 7 Collector efficiency comparison between MWCNT nanofluids and Ag nanofluids

5. 결 론

본 연구에서는 화학적 환원법을 이용하여 물-기반 은나노유체를 제작하였고, 직접 제작한 흡광계수 측정 장치를 이용하여 은나노유체의 흡광계수를 632.8nm 파장에서 부피비에 따라 측정하였다. 실험결과, 물-기반 은나노유체의 흡광계수값이 기존의 물-기반 다중벽 탄소나노튜브 나노유체보다 동일 부피비에서 훨씬 높은 값을 가짐을 알 수 있었다. 이렇게 실험적으로 측정된 흡광계수값을 바탕으로 집열기 내부의 온도 분포 및 효율을 이론적으로 파악해 본 결과 은나노유체를 작동유체로 사용할 경우, 직접 흡수식 태양열 집열기의 내부 온도 및 효율이 탄소나노튜브 나노유체를 작동유체로 사용한 집열기보다 동일 부피비에서 훨씬 높은 값을 가짐을 알 수 있었다. 즉, 은나

노유체가 탄소나노튜브 나노유체보다 경제적이며, 광학적으로 우수한 직접흡수식 집열기의 작동유체임을 알 수 있었다. 마지막으로 나노유체를 사용한 직접 흡수식 태양열 집열기와 기존 평판형 집열기의 효율을 비교해 보았을 때, 제한적 조건에서 직접 흡수식 집열기가 높은 성능을 가질 수 있음을 파악하였다. 실제 평판형 집열기는 외기온도와 입구온도의 차이, 일사량, 투과체의 반사 및 복사, 열손실 등을 고려한 종합적인 효율로서 본 연구에서 예측한 나노유체 집열기와 직접적인 비교에 있어 한계를 가진다고 볼 수 있다. 하지만, 나노유체를 사용한 직접 흡수식 집열기는 기존의 금속 집열판을 사용하지 않고도 충분히 기존 집열기 보다 높은 혹은 유사한 성능을 보일 가능성을 보였다는 점에서 본 연구가 큰 의미를 가진다고 사료된다. 본 연구의 결과는 추후 직접흡수식 태양열 집열기를 설계하고, 최적의 작동유체를 선정하는데 있어 도움이 될 것으로 사료된다.

후 기

이 논문은 2011년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었으며(No. 2011-0013579), 또한 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었음(계약번호 UD120030ID)

Reference

1. Lee J. H., Lee S. H., Choi C. J., Jang S. P. and Choi S.U.S., A review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids, *International Journal of Micro-Nano Scale Transport*, Vol. 1, No. 4, pp. 269-322, 2010
2. Duangthongsuk W. and Wongwises S., Heat transfer enhancement and pressure drop characteristics of TiO₂ - water nanofluid in a double-tube counter flow heat exchanger, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, No. 7 ~ 8, pp. 2059 ~ 2067, 2009
3. Peyghambarzadeh S. M., Hashemabadi S. H., Jamnani M. S. and Hoseini S. M., Improving the cooling performance of automobile radiator with Al₂O₃/water nanofluid, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 31, No. 10, pp. 1833 ~ 1838, 2011
4. Do K. H. and Jang S. P., Effect of nanofluids on the thermal performance of a flat micro heat pipe with a rectangular grooved wick, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 53, No. 9 ~ 10, pp. 2183 ~ 2192, 2010
5. Otanicar T. P., Phelan P. E., Prasher R. S., Rosengarten G. and Taylor R. A., Nanofluid-based direct absorption solar collector, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 2, No. 3, p. 033102, 2010
6. Sani E., Barison S., Pagura C., Mercatelli L., Sansoni P., Fontani D., Jafrancesco D. and Francini F., Carbon nanohorn-based nanofluids as direct sunlight absorbers, *Optics. Express*, Vol. 18, No. 5, pp. 5179 ~ 5187, 2010
7. Taylor R. A., Phelan P. E., Otanicar T. P., Adrian R. and Prasher R., Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, p. 225, 2011
8. Lee S. H. and Jang S. P., Extinction coefficient of aqueous nanofluids containing multi-walled carbon nanotubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 67, pp. 930 ~ 935, 2013
9. Radziuk D., Skirtach A., Sukhorukov G., Shchukin D. and Möhwald H., Stabilization of silver nanoparticles by polyelectrolytes and poly(ethylene glycol), *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 28, No. 7, pp. 848 ~ 855, 2007

10. Mulfinger L., Solomon S. D., Bahadory M., Jeyarajasingam A. V., Rutkowsky S. A. and Boritz C., Synthesis and study of silver nanoparticles, *Journal of Chemical Education*, Vol. 84, No. 2, pp. 322 ~ 325, 2007
11. Veeraragavan A., Lenert A., Yilbas B., Al-Dini S. and Wang E. N., Analytical model for the design of volumetric solar flow receivers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 55, No. 4, pp. 556 ~ 564, 2012
12. Lee S. H., Kim H. J., Kim K. H. and Jang S. P., Extinction coefficient of water-based multi-walled carbon nanotube (MWCNT) nanofluids for application in Direct-Absorption Solar Collectors (DASC), *Micro&Nano Letters*, Vol. 9, No. 10, pp. 635 ~ 638, 2014
13. Kalogirou S. A., Solar thermal collectors and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, No. 3, pp. 231 ~ 295, 2004