

분자동역학을 이용한 열원 주변에서의 나노입자의 분포에 대한 연구

이태일*.#

*경남대학교 기계공학부

A Study of Nano-particle Distributions near a Heated Substrate using Molecular Dynamics Simulations

Taeil Yi*.#

*School of Mechanical Engineering, Kyungnam University

(Received 1 April 2019; received in revised form 6 April 2019; accepted 15 April 2019)

ABSTRACT

Since nanofluids (NFs), which are a mixture of a small amount of nanoparticles and a bulk liquid solvent, were first proposed by Stephen Choi at the Argonne National Lab in 1995, they have been considered for use in many technical studies of power cooling systems and their practical application due to their high thermal conductivity and heat transfer coefficients compared to conventional coolants. Although nanofluids are a well-known form of engineering fluid that show great promise for use in future cooling systems, their underlying physics as demonstrated in experiments remain unclear. One proven method of determining the heat transfer performance of nanofluids is measuring the concentration of nanoparticles in a mixture. However, it is experimentally inefficient to build testbeds to systematically observe particle distributions on a nanoscale. In this paper, we demonstrate the distribution of nanoparticles under a temperature gradient in a solution using molecular dynamics simulations. First, temperature profiles based on substrate temperature are introduced. Following this, the radial pair distribution functions of pairs of nanoparticles, solvents, and substrates are calculated. Finally, the distribution of nanoparticles in different heating regions is determined.

Key Words : Nanofluids(나노유체), Lennard-Jones Solvent(레너드-존스 용매), Molecular Dynamics(분자동역학), Radial Pair Distribution Function(방사형 짝 분포함수), Aggregation(응집)

1. 서 론

최근 출시되고 있는 고성능 전산장비를 포함한 전자통신장비를 비롯하여 전기자동차에 사용되는 고효율 모터, 에너지 저장장치, 전력변환 장치 등 고에너지 밀도를 가지는 제품들이 다양한 개발업체를 통하여 소개되고 있다^[1-2]. 일반적으로 고에너지 밀도를

가지는 시스템의 경우 더 많은 에너지 손실이 발생하며 대부분의 에너지 손실은 열로 변환되어 방출된다. 전자기기들의 효율적인 열관리는 실제 제품의 성능과 수명에 크게 영향을 미친다. 생산공정 기술의 발달로 시스템의 집적도가 높아져 운용 시 발생하는 단위면적당 발열량이 증가함에 따라 적정 운용온도 유지를 위하여 특수한 냉매를 이용하여 강제 순환식 냉각시스템을 사용한다^[3]. 이와 같

Corresponding Author : yti0811@kyungnam.ac.kr
Tel: +82-55-249-2227, Fax: +82-505-999-2160

은 단상 냉각시스템의 성능을 구현하는데 있어서 가장 중요한 요소는 냉매의 열전달 효율이다. 즉, 고효율의 냉매를 사용할 경우 방열구간에서의 문제가 없다는 가정 하에 냉각시스템의 소형화가 가능하게 될 것이며 그 결과 냉각수 운용을 위한 펌프의 용량과 소비전력도 줄일 수 있게 된다.

나노유체는 기존의 단순 액상 용매로만 이루어진 냉매 대비 높은 열전도도를 가지는 냉매로 미래의 냉각시스템에서 요구되는 높은 열효율 조건을 만족하는 혼합냉매이다^{4,5)}. 19세기 말에 Maxwell이 제시한 액상용매와 극소량의 구형 고체 용질이 섞인 현탁액(suspension)에 대한 열전도도의 이론을 제시한 이래 실제 시스템에서 운용 가능한 공업용 현탁액을 구현하기 위한 연구가 진행되어 왔으나 대부분 실패를 하였다⁶⁾. 주요 원인은 현탁액 제작에 사용된 용질 입자 또는 나노입자들이 뭉쳐진 클러스터의 크기가 수 마이크로미터 이상으로 커지며 열성능은 향상되었으나 쉽게 침강되어 well-mixed condition을 만족하지 못하였기 때문이다. 최근 공정기술의 발달로 혼합액에 사용될 나노입자들이 고르게 분포하게 하여 뭉침에 의한 침강현상의 저감이 가능하게 되어 나노유체가 고성능 냉각수의 후보로 다시 관심을 받게 되었다⁷⁾.

일반적으로 나노유체는 용매에 섞여있는 나노입자의 농도에 비례하여 열전도도가 증가한다. 실험적으로 시스템에 적용되는 나노유체에 포함되는 나노입자의 농도는 단순히 균질하게 분포한다는 가정 하에 계산하여 사용된다. 그러나 특정 조건에 따라 입자들이 불균질하게 분포하게 될 경우 전체적인 시스템의 열전달 효율이 예상한 값과 다르게 나올 수 있다.

본 연구에서는 나노유체의 균질성이 평판 채널 내부에 채워진 나노유체가 평판의 온도에 따라 받는 영향을 분자동역학(Molecular Dynamics, 이하 MD) 시뮬레이션을 이용하여 구현하자 한다. 우선 평판 온도에 따른 나노유체의 온도 프로파일을 확인하고, 방사형 짝 분포함수(Radial Pair-wise Distribution Function, 이하 RDF)을 구하여 입자간의 상대적인 위치의 변화가 존재하는지 분석을 하고자 한다. 끝으로 나노입자의 분포도를 구하여 이에 대한 정성적 해석을 진행하고자 한다.

2. MD 시뮬레이션 설정

본 연구에서는 평판 온도에 따라 레너드-존스 용매 내부에 녹아들어 있는 나노입자들이 만들어내는 분포에 대한 결과를 확인하기 위하여 MD 시뮬레이션으로 구현하였다.

Figure 1은 288개의 나노입자(Nanoparticle, 이하 NP)와 120,000개의 용매(Solvent, SV) 입자가 각각 4056개의 입자로 구성된 상하평판 내부에 둘러싸여 있는 모습으로 분자동역학 시뮬레이션을 사용하여 구현한 결과를 시각화하여 나타낸 그림이다. SV입자는 내부에 퍼져있는 NP입자를 나타내기 위하여 반투명하게 표현하였다. 본 시뮬레이션에는 레너드-존스(Lennard-Jones, 이하 LJ) 단위계가 사용되었으며 기본적으로 사용되는 단위는 Table 1에 기술하였다⁸⁾. 나노유체의 밀도는 $0.86 \text{ EA}/\sigma^3$ 이고 나노입자의 체적비율은 1.88%이다. 단위 시스템의 경계 조건은 x-, y-방향들만 주기 경계 조건을 사용하였으며, $14.142 \times 14.142 \times 110[\sigma]$ 의 크기를 가지도록 구성하였다. 상하평판들의 원자들은 격자상수가 1.4142σ 인 면심입방구조(Face Centered Cubic)로 각 입자들은 초기위치에 가상스프링으로 묶여있도록 구성하여 평판의 무게중심은 유지가 될 수 있도록 구성하였다.

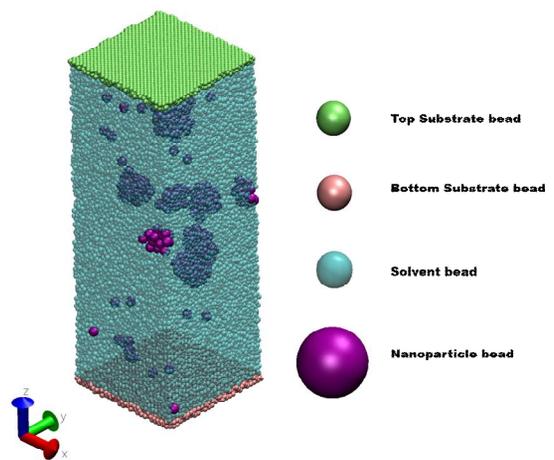


Fig. 1 A snapshot of nanofluids in a channel simulated by LAMMPS

MD 시뮬레이션에서는 NP-NP, NP-SP 포텐셜 에너지 식은 Everaers와 Ejtehadi가 제시한 Colloidal 포텐셜(Eqn. 1&2)을 적용하여 진행하였다^[9].

$$U_{NP-NP} = -\frac{A_{NP-NP}}{6} \left[\frac{2r_{NP}^2}{r^2 - 4r_{NP}^2} + \frac{2r_{NP}^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4r_{NP}^2}{r^2} \right) \right] + \frac{A_{NP-NP}}{6} \frac{\sigma^6}{r} \left[\frac{r^2 - 14rr_{NP} + 54r_{NP}^2}{r^7} + \frac{r^2 - 14rr_{NP} + 54r_{NP}^2}{(r + 2r_{NP})^7} - \frac{2(r^2 - 30r_{NP}^2)}{r^7} \right], r < r_c^{NP-NP}$$

$$U_{NP-SV} = -\frac{2r_{NP}^2 \sigma^3 A_{NP-SV}}{9(r_{NP}^2 - r^2)^3} \left[1 - \frac{\sigma^6 (5r_{NP}^6 + 45r_{NP}^4 r^2 + 64r_{NP}^2 r^4 + 15r^6)}{15(r_{NP}^2 - r^2)^6} \right], r < r_c^{NP-SV}$$

A는 Hamaker 상수이고, 두 개의 아래첨자들은 입자의 종류를 나타내며, r_{NP} 는 NP입자의 반경이며, r_c 는 NP입자에 대한 cut-off distance이다. NP-Substrate, SV-Substrate, 그리고 SV-SV 포텐셜 모델은 다음에 표현된 LJ 포텐셜을 사용하였다^[8].

$$E_{LJ}^{A-B} = 4\epsilon_{LJ}^{A-B} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}^{A-B}}{r_{A-B}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}^{A-B}}{r_{A-B}} \right)^6 \right], \quad (3)$$

Table 1 Reduced unit system

Physical quantity	Unit
Mass	m
Distance	σ
Time	τ
Energy	ϵ
Velocity	σ/τ
Temperature	ϵ/k_B
Density	m/σ^3

여기서 ϵ_{LJ}^{A-B} 와 σ_{LJ}^{A-B} 는 r_{A-B} 만큼 떨어져 있는 입자 A와 B사이에 적용되는 LJ 포텐셜의 우물 깊이와 포텐셜 에너지가 0이 되는 입자간의 거리를 나타낸다. Eqn. (1)-(3)에서 소개된 두 포텐셜 모델의 매개변수 값들은 Table 2에 기술하였다.

초기 나노유체 및 상하 평면의 온도는 Canonical ensemble 조건을 만족하는 상태에서 Langevin thermostat을 적용하여 평형을 이루도록 하였다. 열평형을 만족시키도록 진행한 시뮬레이션 시간은 time step이 0.003로 설정된 상태에서 2×10^6 steps이다. 이후 나노유체에 적용된 thermostat을 멈춘 뒤 상하 평판에 대해서만 Table 3에 나온 온도 값들로 적용하여 추가로 1×10^6 steps을 진행 한 뒤 얻은 데이터를 이용하여 후처리를 진행하고 형상에 관한 해석을 진행하였다.

본 과제에서 사용한 소프트웨어는 미국의 Sandia National Laboratory에서 개발하여 공개하고 있는 Large scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)를 사용하였으며 분자 모델의 시각화는 UIUC에서 제공된 Visual Molecular Dynamics (VMD)를 사용하였다^[10,11]. 추가적인 데이터 처리에는 MATLAB을 사용하였다.

Table 2 Hamaker constant values of Colloidal potentials of NP-NP and NP-SV particles and intermolecular potential parameter values of LJ potentials of NP-Substrate, SV-Substrate, and SV-SV particles

Parameter	Value
A^{NP-NP}	39.478
A^{NP-SP}	75.398
$\epsilon_{LJ}^{NP-Substrate}$	1.0
$\sigma_{LJ}^{NP-Substrate}$	1.5
$\epsilon_{LJ}^{SV-Substrate}$	1.0
$\sigma_{LJ}^{SV-Substrate}$	1.0
ϵ_{LJ}^{SV-SV}	1.0
σ_{LJ}^{SV-SV}	1.0
r_c^{NP-NP}	7.0
r_c^{NP-SV}	5.5

Table 3 Simulation Set-up of Temperatures of a Top and Bottom Substrate

CASE NO.	T_{TOP}	T_{BOTTOM}
1	1.0	1.0
2	1.1	1.0
3	1.2	1.0
4	1.3	1.0
5	1.4	1.0
6	1.5	1.0

3. 실험결과 및 고찰

3.1 평판 내 용액의 온도 변화 프로파일

Figure 2 에서는 미리 주어진 상하 평판의 온도에 대하여 z방향에 따라 변하는 나노유체 내부의 온도변화 값을 그래프로 나타내고 있다. 본 논문에서는 상판을 열원으로 지정하여 온도를 변화시키고 하판은 온도를 고정시켜 놓았다. 온도측정을 위하여 두 평판 내부 공간을 z방향으로 20개의 구간으로 나누었으며 측정 시점에 따라 구간 내에 위치하는 입자들의 온도를 에너지 등분배 정리(energy equipartition theorem)에 입각하여 계산하고 평균온도(T)를 계산하여 error bar와 함께 표시하였다. 상하 평판의 온도는 Table 3에서 제시한 값에 대하여 표준편차 0.021 이내로 유지가 되고 있으며 나노유체의 온도 역시 표준편차 0.016 이내로 선형으로 변화하는 것을 보여주고 있다.

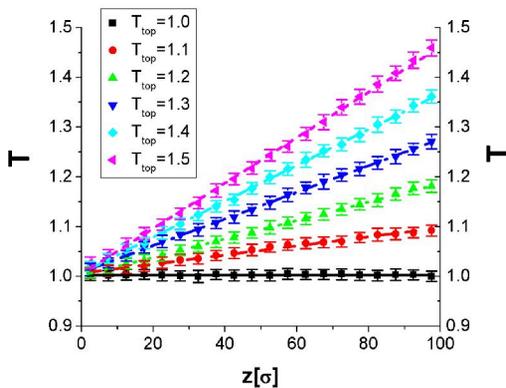


Fig. 2 Temperature profiles of nanofluids by temperatures of substrates

3.2 온도에 따른 나노입자 및 용매입자 간의 분포

Figure 3 에서는 상판온도의 다양한 온도조건에 따라 변화하는 NP입자와 NP입자(Fig. 3(a)), NP입자와 SV입자(Fig. 3(b)), 그리고 SV입자와 SV입자들(Fig. 3(c)) 간의 상대적인 분포에 대한 값을 방사형 쌍 분포함수(Radial Pair Distribution Function, $g(r)$)을 이용하여 그래프로 나타내고 있다. 각 그림들은 일반적으로 $g(r)$ 은 입자들 간의 거리에 따라 변화하는 상대적인 밀도분포를 나타낸다.

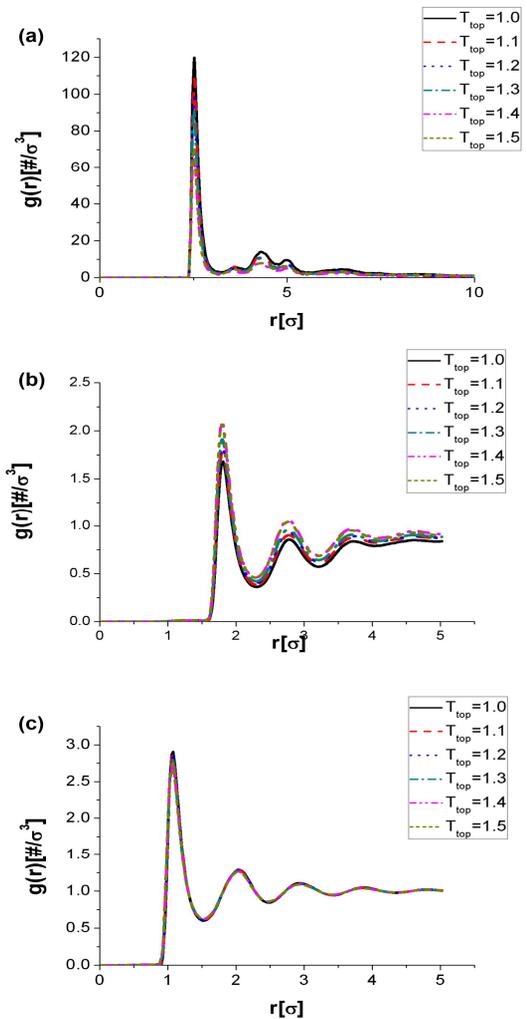


Fig. 3 Radial distribution functions of (a)NP-NP, (b)NP-SV, and (c)SV-SV

Fig. 3(a)은 NP입자의 거리에 따른 상대적인 밀도를 나타낸 것으로 첫 번째 local maximum 위치가 $r \sim 2\sigma$ 근처에서 나타나고 이후 $r \sim 3\sigma$, $r \sim 4\sigma$, 그리고 $r \sim 5\sigma$ 에서도 존재함을 보여주고 있다. 이는 NP입자가 뭉쳐서 클러스터 구조를 이루고 있음을 간접적으로 보여준다. 온도의 영향으로 열원의 온도가 증가함에 따라 각 pitch 위치에 대응하는 $g(r)$ 값들이 작아지는 경향을 보이고 있다. 이는 NP입자들의 뭉쳐져서 구성된 클러스터의 크기가 열원의 온도가 높아지면서 작아짐을 나타낸다. Fig. 3(b)는 NP-SV입자들 간의 $g(r)$ 값으로 온도가 올라감에 따라 상대적으로 pitch 위치에서의 $g(r)$ 값들이 높아지고 있다. 이는 온도가 올라가면서 NP입자 주변에 SV입자들이 상대적으로 더 많이 분포하게 되어 NP입자들뿐만 아니라 이루어진 클러스터 크기가 작아지고 있음을 알려주는 추가적인 결과이다. Fig. 3(c)는 SV-SV입자들 간의 $g(r)$ 이며 온도변화에 따른 차이는 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있었다.

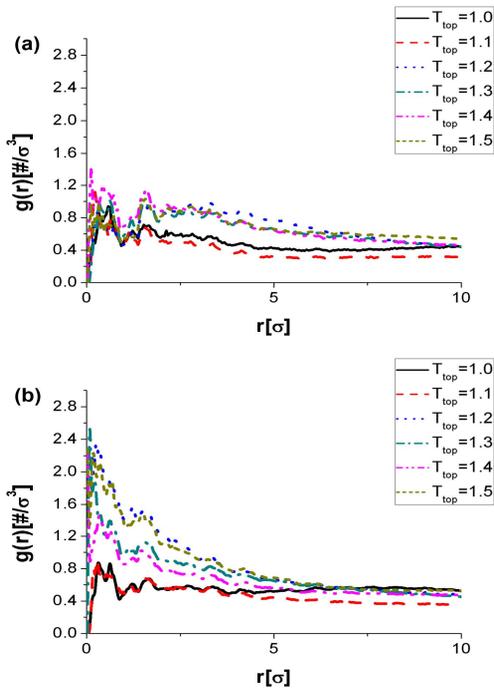


Fig. 4 Radial distribution functions of (a)NP-Top substrate and (b)NP-Bottom substrate

3.3 열원 주변에서의 나노입자의 분포

Figure 4(a)에서는 열원 주변에서의 나노입자 분포를 구하고자 열원인 상판을 구성하는 입자들과 NP입자 사이의 방사형 짝 분포함수 $g(r)$ 의 값을 그래프로 나타내었다. 추가로 열원의 효과를 위한 비교군으로 초기온도가 1.0으로 유지되고 있는 하판입자들과 NP입자사이의 짝 분포함수 역시 Fig. 4(b)에서 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 열원에 의한 온도구배가 발생하는 경우 NP입자들은 상판보다는 하판에 더 밀집되어 있다. 이는 NP입자가 열원에 의해 가열되어 운동에너지가 증가하여 표면 주변에 머무르기보다는 이동을 하려는 경향이 커져서 그렇다고 판단된다. 물론 NP입자와 평판 사이의 인력이 충분히 클 경우에는 증가된 움직임에 의한 평판표면 주변으로 이동할 확률이 올라가 오히려 열원에서 더 많은 나노입자가 존재할 수 있을 것으로 예상된다.

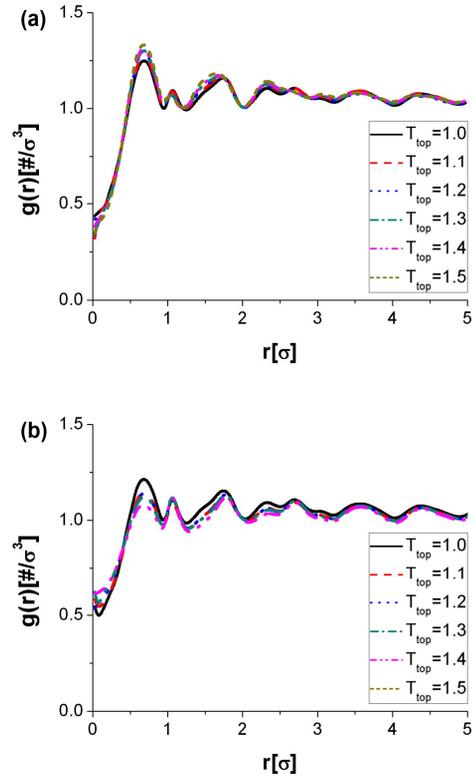


Fig. 5 Radial pair distribution functions of (a)SV-Top substrate and (b)SV-Bottom substrate

Figure 5는 열원조건에 따른 SV입자들의 분포를 나타낸 것으로 열원주변에서는 고온일 때 상대적으로 더 높은 밀도를 보이고 있다. 반대로 온도가 고정된 하판에서는 오히려 밀도가 낮아지고 있음을 확인할 수 있다. NP입자가 SV입자보다 더 많은 체적을 차지하므로 고열원부에서 NP입자가 더 작은 공간을 확보하게 되어 상대적으로 SV입자들이 많은 공간을 채우게 되어 $g(r)$ 값이 높아지게 되었다고 추정된다.

4. 결 론

분자동역학을 이용하여 구현한 레너드 존스 용매에 퍼져있는 나노입자들의 열원의 온도에 따른 분포도에 관한 시뮬레이션 결과를 도출하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도가 다른 두 평판 내부에 존재하는 용액의 온도 변화는 나노유체와 단일 유체 모두 선형으로 변하는 것을 확인할 수 있었다.
2. 나노입자의 경우 열원 주변에서 더 적게 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 열원주변에서 입자들의 움직임이 더욱 활발하여 입자들이 표면에 머무르기 보다는 이동을 할 것으로 보이며 또한 묻쳐있던 입자들의 경우 인력에 의한 퍼텐셜 에너지보다 강한 운동에너지에 의해 떨어져 나갈 확률적으로 증가하였음을 확인할 수 있었다.
2. MD 시뮬레이션은 실험으로 관측하기 어려움이 있는 나노입자와 같이 수십 나노미터 크기의 입자분포 경향을 관측하는데 타당한 방식임을 확인하였다.

후 기

“이 연구결과물은 2017학년도 경남대학교 신진교수연구비 지원에 의한 것임.”

REFERENCES

1. Hannan, M. A., Hoque, M. M., Mohamed, A., Ayob, A., “Review of energy storage systems for

electric vehicle applications: Issues and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 69, pp. 771-789, 2017.

2. Ren, G., Ma, G., Cong, N., “Review of electrical energy storage system for vehicular applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 41, pp. 225-236, 2015.
3. Deasy, M. J., Baudin, N., O’Shaughnessy, S.M., Robinson, A.J., "Simulation-driven design of a passive liquid cooling system for a thermoelectric generator," *Applied Energy*, Vol. 205, pp. 499-510, 2017.
4. Eastman, J., Choi, U., Li, S., Thompson, L., & Lee, S., “Enhanced Thermal Conductivity through the Development of Nanofluids,” *MRS Proceedings*, Vol. 457, No. 3, 1996.
5. Kim, J., Park, C., Park, J., Park, S., "Characteristics of Nano-Fluid Improvement of Lubrication for Compressor Friction Parts," *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 16, No. 2, pp. 108~113, 2017.
6. Maxwell, J. C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 2nd Ed., Clarendon Press, 1881.
7. Kim, S. C., Chen, D., Qi, C., Gelein, R. M., Finkelstein, J.N., Elder, A., Bentley, K. Oberdörster, G., Pui, D.Y.H., "A nanoparticle dispersion method for in vitro and in vivo nanotoxicity study," *Nanotoxicology*, Vol. 4, pp. 42-51, 2010.
8. Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular Simulation Second Edition*, Academic – Press., pp. 465-478, 2002.
9. Everaers, R. and Ejtehadi, M. R., “Interaction potentials for soft and hard ellipsoids,” *Physical Review E*, Vol. 67, Issue 4, pp. 041710, 2003.
10. Plimpton, S., “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, pp.1-19, 1995.
11. Humphrey, H., Dalke, A., and Schulten, K., “VMD: Visual Molecular Dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, Vol. 14, pp.33-38, 1996.