

마이크로-필터 상에 금속 나노입자 코팅에 의한 나노구조 기공층 멤브레인 필터 개발

이동근 · 박석주^{*,†} · 박영옥^{*} · 류정인

충남대학교 기계공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국에너지기술연구원 제로에미션연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2007년 6월 18일 접수, 2007년 7월 20일 채택)

Development of Membrane Filter with Nanostructured Porous Layer by Coating Metal Nanoparticles onto a Micor-Filter

Dong Geun Lee, Seok Joo Park^{*,†}, Young Ok Park^{*} and Jeong In Ryu

Department of Mechanical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

^{*}Zero Emission Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 18 June 2007; accepted 20 July 2007)

요 약

기존 마이크로 금속섬유 필터를 지지체로 그 표면 위에 나노입자 증착 후, 열처리를 하여 나노구조 기공층이 표면에 부착 형성된 멤브레인 필터를 제작하였다. 가지상 구조의 나노입자 응집체를 마이크로 금속섬유 필터상에 부착함으로써 기존 금속 멤브레인 필터에 비하여 여과성능이 향상된 나노구조 기공층 멤브레인 필터를 개발하였다. 증착한 나노구조 기공층을 지지체 필터 표면에 부착시키기 위한 열처리 온도가 증가함에 따라 나노입자 응집체의 수축 현상으로 인하여 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 차압은 감소하였지만, 여과효율의 감소는 미미하였다.

Abstract – The membrane filter coated with nanostructured porous surface layer was made by heat treatment after depositing nanoparticles onto a conventional micron-fibrous metal filter as a substrate filter. The nanostructured porous layer membrane filter (NSPL-MF), whose the filtration performance was improved compared with the conventional metal membrane filters, was developed by coating the nanoparticle agglomerates of dendrite structure onto the micron-fibrous metal filter. Pressure drop of nanostructured porous layer membrane filter decreased with increasing the heat treatment temperature to make the nanostructured porous layer adhered on the filter surface because the nanoparticle agglomerates shrank, but filtration efficiency did not decrease clearly.

Key words: Laser Ablation, Heat Treatment, Gas Resistance, Penetration, Filter Quality

1. 서 론

최근 나노입자에 대한 관심이 커지면서 여러 금속 나노입자의 제조에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 10억분의 1 미터 수준의 물질인 나노입자는 벌크(bulk) 재료나 심지어 마이크로 크기의 입자에서는 나타나지 않는 매우 특이한 성질을 가지고 있다. 즉, 입자의 크기가 작아질수록 체적특성(bulk property)은 감소하고, 표면 특성(surface property)이 두드러지게 나타난다[1]. 나노입자의 특이한 물리적, 화학적, 전기적, 기계적, 광학적, 자기적 특성들은 촉매, 센서, 정보기록 매체, 연마제, 항균/살균제, 사진 필름용 감광제, 페

인트, 잉크, 섬유 염료, 화장품, 세라믹, 전자파 차폐 필름, 전자파 차폐용 TV/컴퓨터 모니터 코팅, display 분야 등 여러 산업에 새롭게 이용할 수 있을 것으로 기대한다[2, 3].

현재 국내외 여러 연구자들은 나노입자 제조와 나노입자 응집현상 제어에 관한 연구를 수행하고 있으나, 나노입자 또는 그 응집체를 임의의 substrate 위에 부착 결합하여 나노구조 물질, 특히 나노기공체 제조에 적용한 연구는 아주 미미한 상태이다. Houriet 등[4]은 laser spark atomizer를 사용하여 탄소나노컬(carbon nano-curl)을 합성한 후, 그 탄소나노컬을 3차원의 메조기공으로 겹겹이 코팅하여 그물망 구조체를 형성한 탄소막(carbon film)을 제조하였다. 또한 그들은 레이저 애블레이션(laser ablation, LA) 기술을 이용하여 제조한 나노입자를 직접 알루미늄 멤브레인 필터 위에 직접 부착시켜

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@kier.re.kr

나노기공막(nano-porous film)을 제조한 연구 결과를 발표한 바 있다[5, 6]. 나노입자 합성 과정에서 고농도의 나노입자들은 충돌(coagulation)과 융합(coalescence) 현상에 의하여 나노응집체를 형성하며, 그 형상은 충돌 속도와 융합 속도의 상호 조절에 의하여 달라진다[7]. 충돌속도가 융합속도에 비하여 큰 경우는 입자 응집체가 가지(dendrite) 형상을 이루지만, 충돌속도에 비하여 융합속도가 큰 경우는 응집된 입자들이 다시 융합하여 최종 응집체 형상은 구 형상에 가까워진다. 레이저 에블레이션 기법은 대표적인 물리적 나노입자 합성 공정으로써, 이 공정에서는 나노입자들간의 융합속도보다 충돌속도가 크기 때문에 가지상의 나노입자 응집체를 용이하게 제조할 수 있다. 생성된 나노입자나 응집체는 반응기 내부에 설치된 임의의 지지판(substrate) 상에 부착하여 나노구조의 벌크 물질인 나노기공체를 제조할 수도 있고, 반응기 출구에 마이크로 필터를 설치하여 그 필터 상에 나노기공층을 형성할 수도 있다. 반응기 내부에 설치된 지지판 상에 나노구조 물질을 형성할 경우, 부착면에서 나노입자나 응집체의 형상은 부착면 주위의 유동장, 온도장 또는 전기장과 같은 외력(body force)을 제어함으로써 증착물과 증착상태를 제어할 수 있다. 또는 반응기 출구에 설치한 마이크로 필터 상에 나노구조 물질을 형성할 경우, 형성되는 나노기공층의 기공 구조는 합성한 나노입자의 크기, 나노응집체 크기, 나노응집체의 형상(플렉탈 차원수), 운반 가스의 유량 및 조성, 외력장 등으로 제어를 할 수 있다.

본 연구에서는 레이저 에블레이션에 의하여 합성된 금속 나노입자를 저압의 기존 마이크로 금속섬유 필터 상에 적층하여 나노구조 기공층을 코팅함으로써 새로운 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 제조 기술을 개발하고자 하였다. 일반적으로 금속 멤브레인 필터는 금속섬유 소결 필터와 금속분말 소결 필터로 크게 나눈다. 금속섬유 소결 필터는 낮은 차압의 장점을 가지지만 낮은 여과효율의 단점을 또한 가진다. 금속분말 소결 필터는 높은 여과효율의 장점을 가지는 반면 높은 차압의 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 기존 마이크로 금속섬유 필터를 지지체로 사용하여 그 표면에 나노입자들로 증착 소결하여 나노구조 기공층을 코팅함으로써 낮은 차압 조건에서 높은 여과 효율을 보유하는 나노구조 기공층 멤브레인 필터를 구현하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 나노입자 합성 장치와 제조한 나노입자들을 이용하여 표면에 나노구조 기공층이 형성된 필터(이하 '나노구조 기공층 멤브레인 필터', NSPL-MF: nanostructured porous layer membrane filter'로 명명함) 제조 장치를 Fig. 1에 도시하였다. 레이저 에블레이션에 의한 나노입자 합성 장치는 이송가스 공급부, 레이저 및 광학부, 에블레이션 챔버, 필터 및 배기부, 계측부로 구성하였다. 이송가스로는 질소 가스를 사용하였으며, 질량유량계로 가스 유량을 제어하였다. 레이저는 고출력 Nd:Yag Laser(continuum, surelite III-10)를 사용하였으며, 최대 출력은 1,064 nm 파장에서 1,000 mJ/pulse 이고, 본 실험에서는 532 nm 파장으로 변환하여 레이저 에너지(LE, laser energy)를 200 mJ/pulse로 고정하고 후 실험을 수행하였다. 광학부는 초점거리 300 mm인 렌즈를 사용하였으며, 렌즈를 렌즈홀더에 고정한 후 타겟과 일정한 거리를 유지하였다. 타겟 표면을 조사하는 레이저 빔의 집중면(FA, focusing area)의 직경을 1 mm로 고정

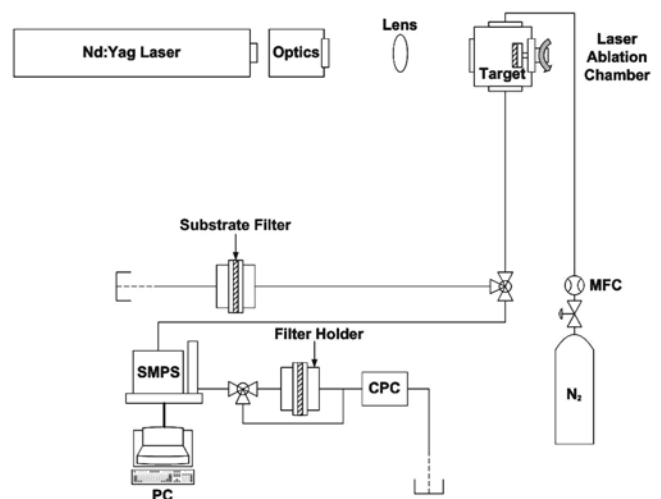


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

하여 실험을 수행하였다. 에블레이션 챔버는 미국 Huntington사의 6-way cube, view port, reducer, adaptor 등으로 구성하였으며, 내부에 설치한 원판 디스크에 스테인리스 스틸(SUS 316L) 금속시편을 부착한 후 외부로 연결된 구동 모터로 저속의 회전수를 조절할 수 있게 하였다. 스테인리스 스틸 금속시편에 레이저를 조사하여 제조한 스테인리스 스틸 금속 나노입자를 1 lpm의 이송가스로 운반하여 하류에 설치한 스테인리스 스틸 재질의 마이크로 금속섬유 필터(BEKAERT, BEKIPOR' ST 7CL4)의 표면에 여과속도 4.2 cm/s로 차압이 2 kPa가 될 때까지 부착하여 나노구조 기공층을 형성하였다. 마이크로 금속섬유 필터의 표면에 부착된 나노구조 기공층의 나노입자들을 마이크로 금속섬유 필터 상에 소결(sintering) 용착하기 위하여 나노입자가 부착된 필터를 아르곤 가스 분위기의 전기로(electrical furnace) 내에 장입하여 30 min 동안 서로 다른 온도 조건에 따라 열처리(heat treatment)를 하였다. 소결 용착 처리된 나노구조 기공층은 SEM(scanning electron microscope; HITACHI S-4700) 촬영을 통하여 그 형상을 관찰할 수 있으며, 나노구조 기공층이 형성된 필터의 여과 성능 시험 시 사용하는 입자의 수농도(number concentration)가 너무 높으면 시험입자들이 필터의 기공을 쉽게 막아버려 시험입자에 의하여 여과효율의 상승효과가 개입하므로, 정확한 열처리온도에 따른 상대적인 여과효율 분석이 어렵다. 그래서 나노입자 분급장치인 DMA(differential mobility analyzer: TSI 3081)를 이용하여 100 nm 크기의 입자만을 분급하여 UCPC(ultrafine condensation particle counter: TSI 3025A)를 사용하여 나노입자 필터 전후단의 입자 수농도를 측정함으로써 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 여과효율을 측정하였다.

3. 결 과

레이저 에블레이션에 의해서 나노입자를 합성하기 전, 파장이 532 nm 일때 레이저의 flashlamp discharge voltage와 Q-switch delay 시간에 따른 레이저 에너지의 세기를 보정하였으며, Fig. 2에서 보는 것과 같이 최대 에너지 세기는 375 mJ/pulse임을 알 수 있었다.

레이저 에블레이션 챔버 내에 설치한 타겟 표면에 집중(focusing)하는 레이저 빔의 직경이 1 mm, 운반가스인 질소 가스의 유량이 1 slm

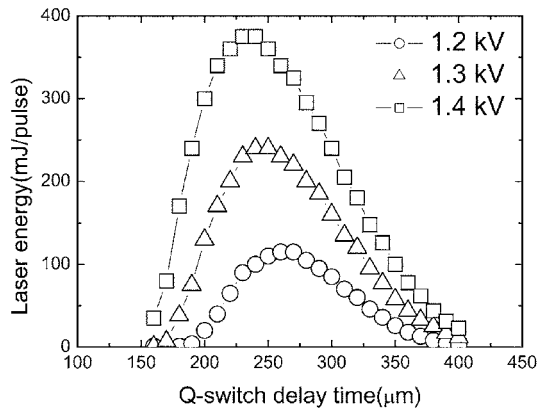


Fig. 2. The laser energy as function of Q-switch delay time at different laser discharge voltage.

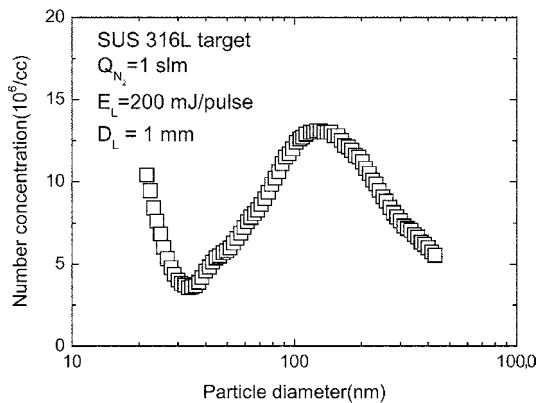


Fig. 3. Size distribution of nanoparticle-agglomerates synthesized by laser ablation.

(standard liter per minute), 레이저 에너지(LE, laser energy)가 200 mJ/pulse 일때, 스테인리스 스틸 금속시편으로부터 합성한 나노입자 및 그 나노입자 응집체의 크기 분포를 SMPS(scanning mobility particle sizer: TSI 3080)로 측정하여 Fig. 3에서와 같은 결과를 얻었다. 입자분포 크기는 bi-modal 분포를 보였으며, 작은 modal 분포는 응집되지 않은 나노입자의 크기 분포를 나타내며, 큰 modal 분포는 나노입자들이 응집된 응집체의 크기분포를 나타낸다. Fig. 4는 200 mJ/pulse 세기의 레이저를 20 sec 동안 금속타겟에 조사하여 생성된 나노입자 응집체를 1 slm의 운반가스를 공급하여 기공 크기가 0.2 μm인 알루미늄 멤브레인 필터에 여과속도 2.2 cm/s로 포집된 SEM 사진이다. 응집체들은 나노입자들로 이루어진 낮은 프랙탈 차원수의 가지상 나노구조체(dendrite nano-structure)가 형성됨을 알 수 있었다. 그리고 응집체를 이루고 있는 각 나노입자들의 크기는

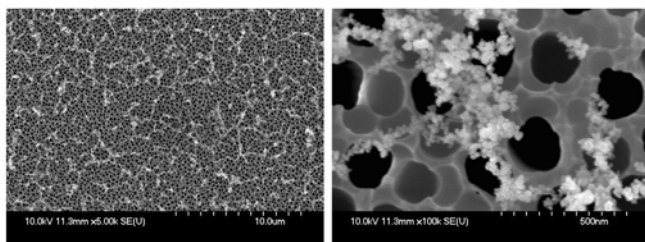


Fig. 4. Morphology of nanoparticle-agglomerates.

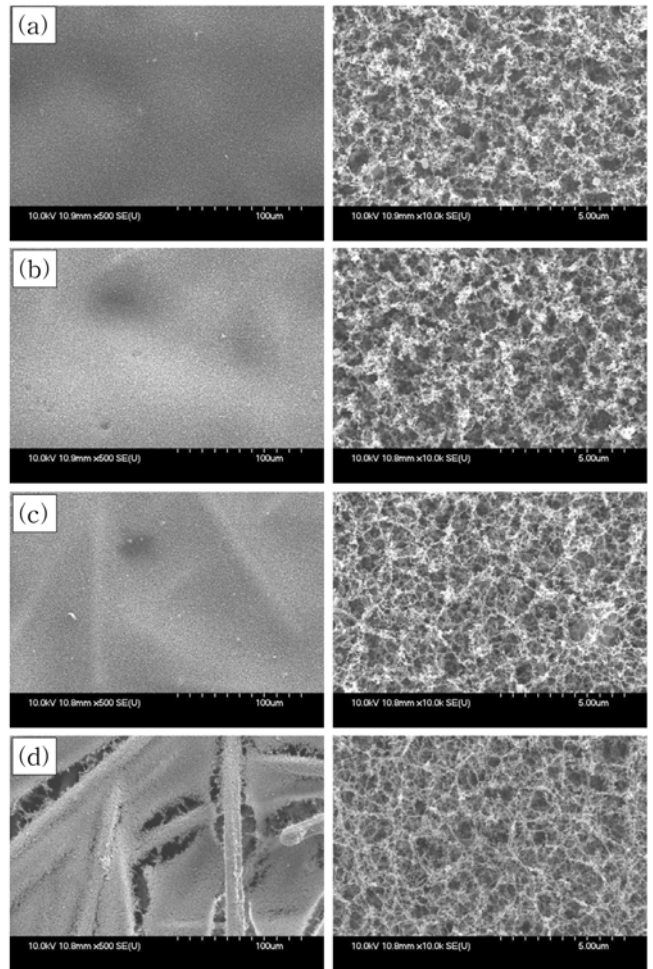


Fig. 5. Morphologies of nano-structured porous surface layers by heat treatment at different temperature; (a) 300 °C, (b) 500 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C.

30 nm 이하임을 알 수 있으며, 이를 통하여 Fig. 3의 작은 modal 크기 분포가 응집되지 않은 개별 나노입자의 크기 분포임을 다시 확인할 수 있었다. Fig. 5에서 레이저 에블레이션에 의하여 합성된 나노입자를 필터 상에 여과 부착한 후, 열처리 온도를 300~800 °C로 상승함에 따라 나노구조 기공층의 형상 변화를 관찰하였다. Fig. 5의 SEM 결과에서 볼 수 있듯이, 열처리 온도가 700 °C까지는 나노구조 기공층의 기공 구조 변화는 확연하게 큰 차이는 나지 않았지만, 열처리 온도가 증가함에 따라 나노입자간 소결로 인하여 나노입자 응집체의 형상이 섬유상에 더 가까워져 기공의 크기가 증가함을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도가 800 °C인 경우 가지상 구조의 나노구조 기공층이 고온 조건에서 나노입자간의 소결 융착으로 오그라들며 마이크로 섬유 주위의 응집체들이 마이크로 섬유 표면에 융착하지 못하고 뜯겨지는 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6에서는 열처리 온도에 따른 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 가스 저항률(gas resistance)인 압력손실의 변화를 분석하였다. 필터의 가스 저항률은 일정한 유량의 가스가 필터를 투과할 때 필터 양단의 압력차로 정의된다. 즉, 가스 저항률이 낮다는 것은 가스 투과율이 높다는 것을 의미한다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 가스 저항률은 열처리 온도가 상승함에 따라 감소하였고, 이는 마이크로 필터에 부착 형성한 나노구조 기공층의

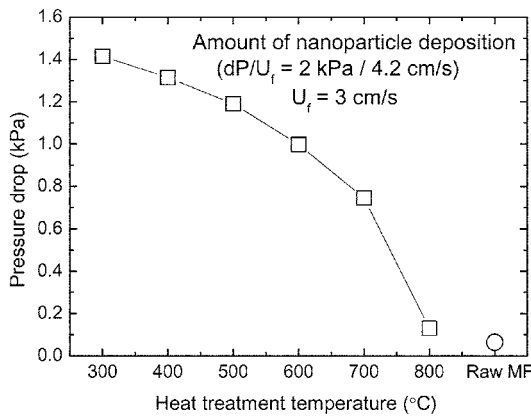


Fig. 6. Pressure drops of nanoparticle-coated membrane filter with nano-structured porous surface layer by heat treatment at different temperature.

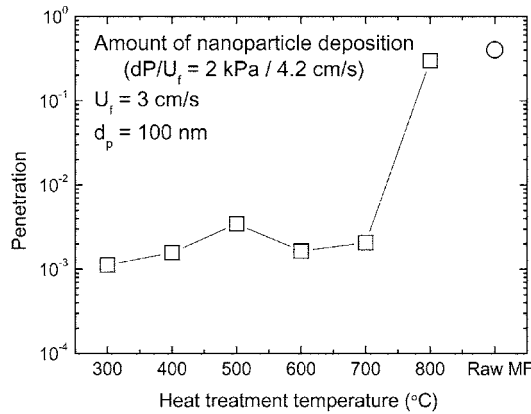


Fig. 7. Penetration rates of 100 nm particles through the nanoparticle-coated membrane filter with nano-structured porous surface layer by heat treatment at different temperature.

열처리에 따른 수축 현상(shrinkage)으로 인하여 나노구조 기공층의 기공 크기가 커지기 때문이다. 열처리 온도가 800 °C에서는 나노구조 기공층에 의한 차압 상승분이 아주 낮은데, 이는 나노구조 기공층의 크랙으로 인하여 가스 투과율이 높아졌기 때문이다. 이렇게 제조된 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 입자투과율(penetration, '1 - 여과효율'을 의미)을 측정한 결과, Fig. 7에서와 같이 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 여과효율은 기존 마이크로 필터에 비하여 월등히 향상되었으며, 열처리 온도가 300 °C인 경우 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 여과효율이 가장 높게 나타났으며, 700 °C까지의 열처리 온도 상승에 따른 여과효율의 차이는 미미하였다. 열처리 온도 800 °C에서는 나노구조 기공층의 크랙으로 인하여 여과효율이 나노구조 기공층 코팅 이전의 마이크로 금속섬유 필터의 여과효율 수준으로 급격히 감소하였다.

제조된 나노구조 기공층 멤브레인 필터의 여과성능을 기존 사용하고 있는 금속분말 소결 멤브레인 필터(Mott, media grade 5)의 여과성능과 비교하였다. 열처리 온도가 700 °C인 나노구조 기공층 멤브레인 필터와 Mott사에서 제조된 금속분말 소결 멤브레인 필터의 차압과 여과효율을 비교한 결과, Fig. 8에서와 같이 차압은 비슷한 수준이지만, 여과효율은 Mott사 금속분말 소결 멤브레인 필터가 75.2%이고 나노구조 기공층 멤브레인 필터는 99.8%로 큰 차이가

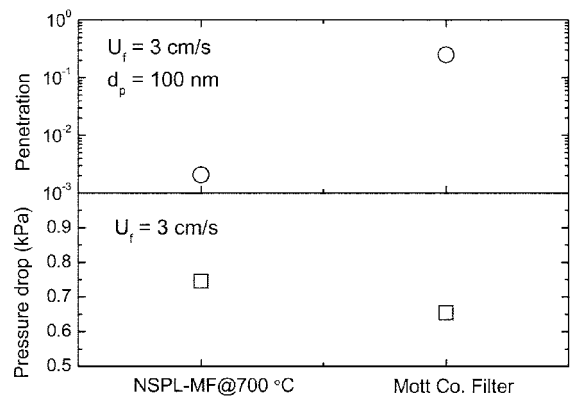


Fig. 8. Comparison of penetration rates of 100 nm particles and pressure drops through the nanoparticle-coated membrane filter by heat treatment at 700 °C and Mott corporation membrane filter (media grade 5).

Table 1. Summary of penetration, pressure and filter qualities

Filter	Penetration (%)	Pressure drop (kPa)	Filter quality (kPa) ⁻¹
NSPL-MF@300 °C	0.113	1.415	4.797
NSPL-MF@400 °C	0.157	1.315	4.910
NSPL-MF@500 °C	0.347	1.19	4.759
NSPL-MF@600 °C	0.164	0.998	6.426
NSPL-MF@700 °C	0.206	0.745	8.300
Mott Co. Filter	24.801	0.655	2.129

있음을 알 수 있다.

필터의 성능을 좌우하는 인자로는 차압과 여과효율을 들 수 있다. 필터의 성능을 여과효율만으로 나타낸다면 여재의 두께를 두껍게 하여 여과효율을 높일 수 있으나 상대적으로 차압이 커져 오염가스를 여과처리하기 위한 에너지의 소비가 증가한다. 필터의 차압은 낮을수록, 여과효율은 높을수록 필터의 성능은 향상된다고 할 수 있다. 필터 성능지수(filter quality)[8]는 다음 식 (1)로 정의된다.

$$q_F = \frac{-\ln(P)}{\Delta p} \quad (1)$$

이 식에서 Δp 는 필터 양단의 압력차, P 는 필터의 입자 투과율로써 필터 전단에서 측정한 입자 수농도에 대한 필터 후단에서 측정한 입자 수농도의 비를 나타내고, 성능지수가 높을수록 필터의 성능이 우수함을 의미한다. 필터의 성능 비교를 위하여 입자 투과율 분석에 사용한 입자의 직경은 100 nm, 여과속도는 3 cm/s이다. 실험한 필터들에 대한 필터 성능지수를 Table 1에 요약하였다. 700 °C에서 열처리하여 제조한 나노구조 기공층 멤브레인 필터(NSPL-MF@700 °C)의 성능이 가장 좋은 필터로써 기존의 금속 필터 제조 방식으로는 구현하지 못하는 낮은 차압조건에서 높은 여과효율을 보유하는 고성능 나노구조 기공층 멤브레인 필터를 구현할 수 있었다.

4. 결 론

레이저 애블레이션에 의해서 생성된 금속 나노입자를 이용하여 나노구조 기공층 멤브레인 필터를 제조하였다. 레이저 애블레이션에 의해서 합성된 나노입자들의 응집체는 낮은 프랙탈 차원수의 가

지상 구조 형상을 가진다. 가지상 구조의 나노입자 응집체를 마이크로 금속섬유 필터 상에 부착함으로써 기존 금속 멤브레인 필터에 비하여 여과성능이 향상된 나노구조 기공층 멤브레인 필터를 개발할 수 있었다. 마이크로 필터 표면에 형성된 나노입자 응집체로 이루어진 나노구조 기공층의 소결 용착을 위하여 열처리를 하였으며, 열처리 온도가 높을수록 나노입자 응집체의 수축 현상이 발생하여 나노구조 기공층의 기공 크기가 증가하였고, 이로 인하여 가스 투과율은 높아졌으나, 여과효율의 큰 감소는 일어나지 않았다. 즉 마이크로 금속섬유 필터를 지지층으로 그 표면에 나노구조의 기공층을 코팅함으로써 여과성능이 우수한 금속 멤브레인 필터를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. Cao, G., "Nanosturctures and Nanomaterials," Imperial College Press(2004).
2. Subramania, G., Constant, K., Biswas, R., Sigalas, M. M. and Ho, K. M., "Optical Photonic Crystals Synthesized from Colloidal Systems of Polystyrene Spheres and Nanocrystalline Titania," *J. Lightwave Tech.*, **17**(11), 1970-1974(1999).
3. Steigerwald, M. L., Alivisatos, A. P., Gibson, J. M., Harris, T. D., Kortan, R., Muller, A. J. and Thayer, A. M., "Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules," *J. Am. Chem. Soc.* **110**(10), 3046-3050(1988).
4. Houriet, R., Vacassy, R., Hofmann, H., Von Kaenel, Y. and Hofmeister, W., "Formation of a Novel Carbon Microstructure Using Laser Atomization: Carbon Nanocurls," *Carbon*, **39**(9), 1425-1429(2001).
5. Houriet, R., Vacassy, R., Hofmann, H. and Vogel, W., "Thin Film Growth Using Ablation of Ceramics with a Lina-Spark Atomizer," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **526**, 117-122(1998).
6. Houriet, R., Vacassy, R. and Hofmann, H., "Synthesis of Powders and Films Using a New Laser Ablation Technique," *Nano. Str. Mater.*, **11**(8), 1155-1163(1999).
7. Megaridis, C. M. and Dobbins, R. A., "Morphological Description of Flame-generated Materials," *R. A. Combust. Sci. and Tech.*, **71**(1-3), 95-109 (1990).
8. Hinds, W. C., "Aerosol Technology; Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particle," New York: John Wiley & Sone (1982).