Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 2, April, 2008, pp. 397-401

마이크로-필터 상에 소결 처리된 금속 나노입자 고착에 의한 나노기공체 금속 필터 개발

이동근 · 박석주*,† · 박영옥* · 류정인

충남대학교 기계공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국에너지기술연구원 청정시스템연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2007년 8월 16일 접수, 2007년 12월 3일 채택)

Development of Metal Filter with Nanoporous Structure by Adhesion of Metal Nanoparticles Sintered 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 System Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*
(Received 16 August 2007; accepted 3 December 2007)

요 약

레이저 애블레이션에 의해서 가지상 구조체 형상인 나노입자 응집체를 합성하였다. 기존 마이크론 금속섬유 필터의 표면상에 나노입자 응집체를 고착하여 여과성능을 향상시켰다. 에어로졸 상에서 소결 처리된 나노입자 응집체를 증착한 후 열처리를 하여 나노구조체가 표면상에 형성된 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터를 제작하였다. 소결 온도가 증가할수록 마이크론 금속섬유 필터 표면상에 고착된 나노입자 응집체의 표면적 증가로 인하여 차압은 조금 증가하지만 여과효율은 현저하게 증가하였다.

Abstract – The nanoparticle-agglomerates are synthesized by laser ablation, which have the morphology of dendrite structure. The filtration performance of a conventional micron-fibrous metal filter was improved by adhering nanoparticle-agglomerates onto the filter surface. The Sintered-Nanoparticle-Agglomerates-adhered Filter (SNAF) adhered with nanostructured material was made by heat treatment after deposition of nanoparticle-agglomerates sintered in aerosol phase onto the micron-fibrous metal filter. As the sintering temperature increases, the pressure drop of the filter increases a little but the filtration efficiency increases remarkably. This is due to increase of surface area of nanoparticle-agglomerates adhered onto the micron-fibrous metal filter.

Key words: Laser Ablation, Infrared Furnace, Gas Resistance, Penetration, Filter Quality

1. 서 론

최근 전자, 정보통신 및 생명공학 산업의 급속한 발전으로 인하여 나노 기술에 대한 전 세계적인 관심이 높아지고 있다. 나노기술은 소자, 가공, 재료기술로 나눌 수 있으며 그중 나노재료 기술은 나노소자 및 나노가공의 기반이 되는 기술이다. 또한, 나노재료분야에서 가장 활발히 연구되고 있는 분야는 분말재료 분야이며, 산업적 측면에서 응용범위가 높은 분야는 나노금속재료 분야이다. 지금까지 금속분말재료 분야는 마이크로 크기의 재료가 개발, 응용되어 왔으나, 보다 고특성의 첨단 분말재료를 개발하기 위해 최근에는 나노 크기의 분말재료에 대한 연구가 급증하고 있다. 이 재료는 입자 크기가 극미세해짐에 따라 일반 분말재료에서는 발견되지 않았던 매우 특이한 성질을 가지고 있다. 즉, 입자의 크기가 작아질수록 체적특성(bulk property)은 감소하고, 표면특성(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, 페인트, 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]

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

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(LA, laser ablation) 기술을 이용하여 제조한 나노입자를 직접 알루미나 멤브레인 필터 위에 부착시켜 나노기공막(nano-porous film)을 제조한 연구 결과를 발표한 바 있다[5, 6]. 나노입자 합성 과정에서 고농도의 나노입자는 충돌(coagulation)과 융합(coalescence) 현상에 의하여 나노입자 응집체(nanoparticle-agglomerates)를 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 응집한 입자들이 다시 융합하여 최종 응집체 형상은 구 형상에 가까워진다. 레이저 애블레이션 기법은 대표적인 물리적 나노입자 합성 공정으로써, 이 공정에서는 나노입자 간의 융합속도보다 충돌속도가 크기 때문에 가지상의 나노입자 응집체를 용이하게 제조할 수 있다. 생성된 나노입자나 응집체는 반응기 내부에 설치한 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 설치한 지지판 상에 나노구조 물질을 형성할 경우, 부착면에서 나노입자나 응집체의 부착 현상은 부착면 주위의 유동장, 온도장 또는 전기장과 같은 외력(body force)을 제어함으로써 증착률과 증착상태를 제어할 수 있다. 또는 반응기 출구에 설치한 마이크로 필터 상에 나노구조 물질을 형성할 경우, 형성되는 나노기공층의 기공 구조는 합성된 나노입자의 크기, 나노응집체 크기, 나노응집체의 형상(플랙탈 차원수), 운반 가스의 유량 및 조성, 외력장 등으로 제어를 할 수 있다.

본 연구에서는 레이저 애블레이션에 의하여 합성된 금속 나노입자를 저급의 기존 마이크론 금속섬유 필터 표면상에 소결 증착하여 나노구조체를 형성함으로써 새로운 나노입자 고착 필터의 제조 기술을 개발하고자 하였다. 기존 마이크론 금속섬유 필터를 지지체로 사용하여 그 표면상에 나노입자 응집체로 소결 증착한 나노구조체를 고착함으로써 낮은 차압 조건에서 높은 여과 효율을 보유하는 나노입자 고착 필터를 구현하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 나노입자 합성 장치와 제조된 나노입자 응집체를 소결 처리 후 표면상에 나노구조체가 형성된 필터(이하 '소결처리된 나노입자 응집체 고착 필터, SNAF : sintered-nanoparticle-agglomerates-adhered filter'로 명명함) 제조 장치를 Fig. 1에 도시하였다. 레이저 애블레이션에 의한 나노입자 합성 장치는 이송가스 공급부, 레이저 및 광학부, 애블레이션 챔버, 적외선 전기로(infrared furnace), 필터 및 배기부, 계측부로 구성하였다. 이송가스로는 질소가스를 사용하였으며, 질량유량계로 가스 유량을 제어하였다. 레이저는 고출력 Nd:Yag laser(contiuum, surelite III-10)를 사용하였으며, 최대 출력은 1,064 nm 파장에서 1,000 mJ/pulse이고, 본 실험에서는 532 nm 파장으로 변환하여 레이저 에너지(LE, laser energy)를 200 mJ/pulse로 고정한 후 실험을 수행하였다. 광학부는 초점거리 300 mm인 렌즈를 사용하였으며, 렌즈를 렌즈홀더에 고정한 후 시편과 일정한 거리를 유지하였다. 시편 표면을 조사하는 레이저 빔의 집

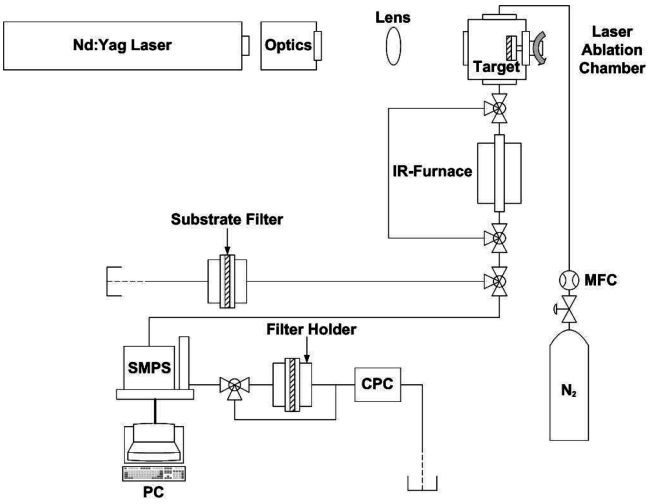

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

중면적(FA, focusing area) 직경을 1 mm로 고정하여 실험을 수행하였다. 애블레이션 챔버는 미국 Huntington사의 6-way cube, view port, reducer, adaptor 등으로 구성하였으며, 내부에 설치한 원판 디스크에 스테인리스 스틸(SUS316L) 금속시편을 부착한 후 외부로 연결된 구동 모터로 원하는 회전수를 조절할 수 있게 하였다. 스테인리스 스틸 금속시편에 레이저를 조사하여 제조된 스테인리스 스틸 금속 나노입자를 1 slm(standard liter per minute) 이송가스에 의해서 적외선 전기로(infrared furnace)를 에어로졸 상으로 열을 받으면서 통과시켰다. 통과한 나노입자는 열 때문에 수축(shrinkage)이 일어나고 나노입자 응집체의 형상을 변형시킨 후, 하류에 설치된 스테인리스 스틸(SUS316L) 재질의 마이크론 금속섬유 필터(BEKAERT, BEKIPOR^r ST 7CL4)의 표면상에 여과속도 4.2 cm/s로 차압이 0.2 kPa가 될 때까지 소결 처리후 증착하여 나노구조체를 형성하였다. 마이크론 금속섬유 필터의 표면상에 증착된 나노구조체가 형성된 나노입자 응집체들을 서로 고착시키고 동시에 금속섬유 필터 표면상에 고착하기 위하여 나노입자 응집체가 증착된 필터를 아르곤 가스 분위기의 전기로(electrical furnace) 내에 장입하여 30 min 동안 600 ºC로 열처리(heat treatment)를 하였다. 소결 처리 후 고착된 나노구조체는 SEM(scanning electron microscope; HITACHI S-4700) 촬영을 통하여 그 형상을 관찰할 수 있으며, 나노구조체가 형성된 필터의 전·후단의 압력차는 차압계(testo 445)로 측정하였다. 시험에 사용한 시험 입자는 0.2 M의 염화나트륨 수용액을 분무 입자발생기에 채워 염화나트륨 액적을 분무 발생한 후, 확산 건조기를 거쳐 액적의 수분을 제거하여 입자만 공급 사용하였다. 여과 성능 시험 시 사용되는 입자의 수농도(number concentration)가 너무 높으면 시험입자들이 필터의 기공을 쉽게 막아버려 시험입자에 의하여 여과효율의 상승효과가 개입하므로, 정확한 여과효율 분석이 어렵다. 그래서 나노입자 분급장치인 DMA(differential mobility analyzer : TSI 3,081)를 이용하여 100 nm 크기의 입자만을 분급하여 UCPC(ultrafine condensation particle counter : TSI 3,025A)를 사용하여 나노입자 응집체가 고착된 필터 전·후단의 입자 수농도를 측정함으로써 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터의 여과효율을 측정하였다.

3. 결 과

레이저 애블레이션에 의해서 나노입자를 합성하기 전, 파장이 532 nm 일 때 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 있다.

레이저 애블레이션 챔버 내에 설치된 시편 표면에 집중(focusing)하는 레이저 빔의 직경이 1 mm, 이송가스인 질소 가스의 유량이 1 slm, 레이저 에너지가 200 mJ/pulse일때, 스테인리스 스틸 금속시편으로부터 합성된 나노입자 및 그 나노입자 응집체를 200~800 °C인 온도 조건의 적외선 전기로를 에어로졸 상으로 빠져나오는 나노입자 응집체를 SMPS(scanning mobility particle sizer : TSI 3,080)로 나노입자 응집체의 크기 및 수농도 분포의 변화를 측정하여 Fig. 3에서와 같은 결과를 얻었다. 소결 온도(sintering temperature)가 증가함에 따라 낮은 프랙탈 차원수(fractal dimension)의 가지상 구조체(dendrite structure)가 형성된 응집체들이 수축하여 평균 공기역학적 직경 크기가 감소함을 알 수 있다. 그리고 적외선 전기로 내부 온도가 증가할수록 입자간 충돌률도 증가하기 때문에 입자의 수농도 또한 감소함을 알 수 있다. 소결에 의한 나노입자 응집체의 형상 변화를 직접 관찰하기 위하여 적외선 전기로를 통과하여 배출되는

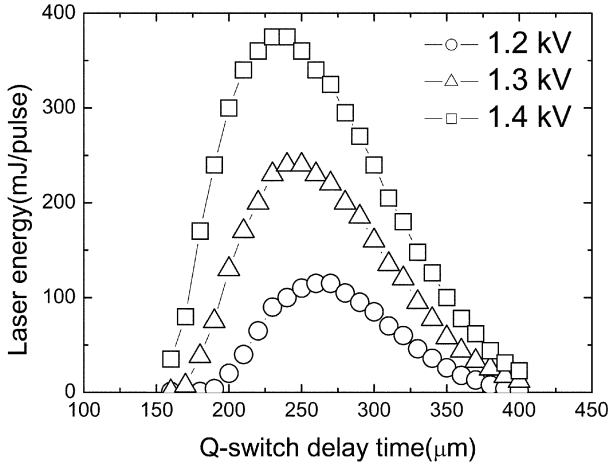

Fig. 2. The laser energy as function of Q-switch delay time at different laser voltage.

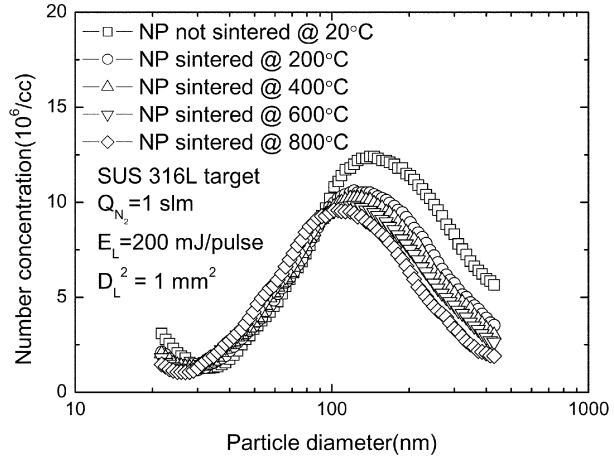

Fig. 3. Size distributions of nanoparticle-agglomerates sintered through IR furnace at different temperature by using the laser ablation.

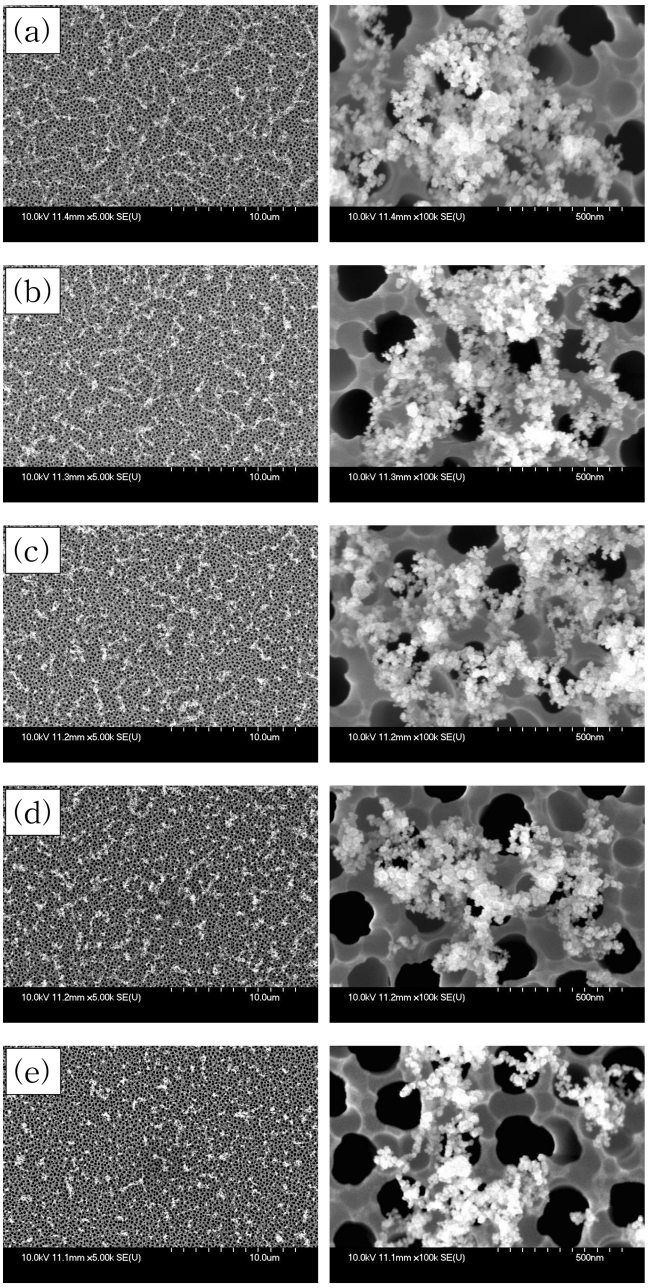

Fig. 4. Morphology of nanoparticle-agglomerates sintered through IR furnace at different temperature; (a) 20 °C, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C, and (e) 800 °C.

나노입자 응집체를 20 sec 동안 기공 크기가 0.2 μm인 알루미나 멤브레인 필터에 여과속도 2.2 cm/s로 나노입자 응집체를 포집하였다. 그 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 적외선 전기로가 가열되지 않은 상온 조건에서의 응집체들은 나노입자로 이루어진 낮은 프랙탈 차원수의 가지상 구조체를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 소결 온도가 증가함에 따라 나노입자 응집체는 급격히 수축하여 가지상 구조체의 크기가 줄어들었음을 알 수 있고, 소결 온도가 더욱 더 높아질수록 나노입자 응집체의 형상은 더욱 오그라들어 800 °C의 조건에서는 가지상 구조체가 현저하게 감소함을 알 수 있다. 또한, 여과속도 4.2 cm/s에서 차압이 0.2 kPa이 되도록 소결 처리된 나노입자 응집체를 마이크론 금속섬유 필터 표면상에 증착한 후, 열

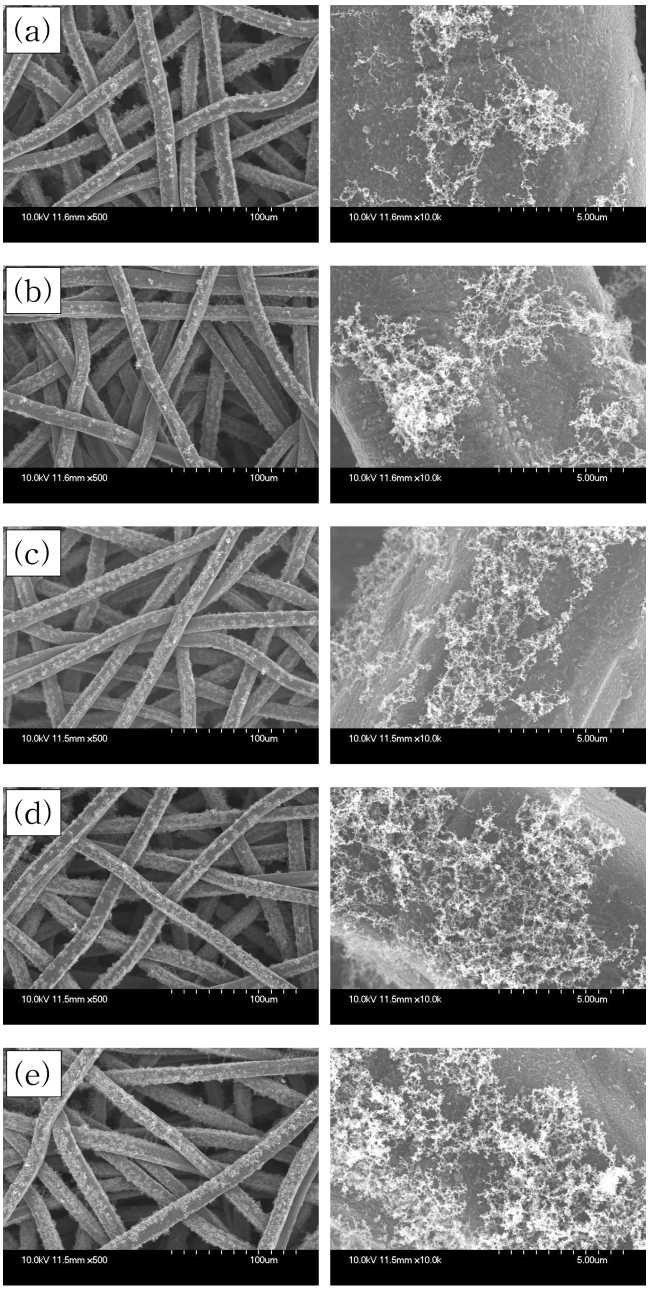

Fig. 5. Morphologies of nanoporous structure by adhesion of nanoparticle-agglomerates sintered through IR furnace at different temperature; (a) 20 ºC, (b) 200 ºC, (c) 400 ºC, (d) 600 ºC, and (e) 800 ºC.

처리(heat treatment) 온도를 600 ºC로 하여 마이크론 금속섬유 필터에 고착한 다음 나노구조체의 형상 변화를 관찰하였다. Fig. 5의 SEM 결과에서 볼 수 있듯이, 소결 온도가 증가함에 따라 나노구조체가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 적외선 전기로의 소결 온도가 높을수록 나노입자 응집체가 더 많이 수축되기 때문에 마이크론 금속섬유 필터의 차압이 0.2 kPa가 되기 위해서는 나노입자 응집체의 증착 시간이 더 많이 소요된다. 따라서 수축된 나노입자 응집체가 금속섬유 표면상에 촘촘히 증착되어 나노구조체의 표면적이 증가하였으며, 또한 적외선 전기로의 소결 온도가 200, 400 ºC일 때 미리 나노입자 응집체가 수축 되었지만, 열처리 온도가 600 ºC 이므로 나노입자 응집체의 수축 여력이 남아있어 소결 온도가 낮아질수록 열

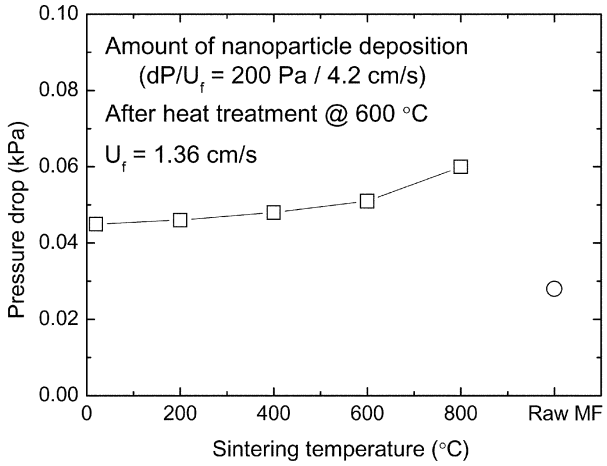

Fig. 6. Pressure drops of SNAF with nanostructured material by adhesion of nanoparticle-agglomerates sintered through IR furnace at different temperature.

처리로 인한 수축 현상이 증가하기 때문에 나노구조체의 표면적이 감소하였다. Fig. 6은 소결 온도에 따라 나노입자 응집체를 에어로졸 상에서 소결 처리 후 마이크론 금속섬유 필터에 증착하여 600 ºC로 열처리 한 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터의 차압(pressure drop) 변화를 분석하였다. 필터의 가스 저항률은 일정한 유량의 가스가 필터를 투과할 때 필터 양단의 압력차로 정의한다. 즉, 가스 저항률이 낮다는 것은 가스 투과율이 높다는 것을 의미한다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터의 가스 저항률은 소결 온도가 상승함에 따라 조금 증가하였다. 이는 금속섬유 표면상에 고착된 가지상 구조체의 가지가 1 μm 이하이므로 기체의 미끄럼 영향(slip effect)[8, 9] 때문에 가스 저항률이 조금 증가한 것이다. 이렇게 제조된 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터의 입자 투과율(penetration, '1-여과효율'을 의미)을 측정한 결과, Fig. 7에서와 같이 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터의 여과효율은 기존 마이크론 금속섬유 필터(Raw MF, raw metal filter)에 비하여 월등히 향상되었으며, 나노입자 응집체의 소결 온도가 증가함에 따라 여과효율이 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다.

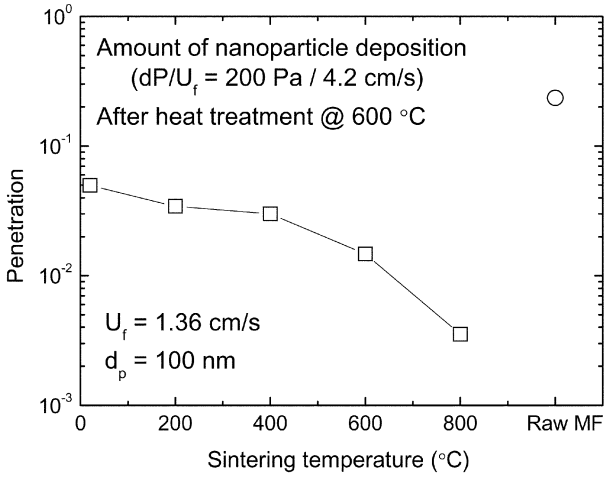

Fig. 7. Penetrations of 100 nm particles through the SNAF with nanostructured material by adhesion of nanoparticle-agglomerates sintered through IR furnace at different temperature.

Table 1. Summary of penetrations, pressure drops, and filter qualities

Filter	Penetration (%)	Pressure drop (kPa)	Filter quality (kPa)-1
RawMF	23.5200878	0.028	51.6898333
SNAF@20 °C	4.9781294	0.045	66.6692443
SNAF@200 °C	3.4213452	0.046	73.3725303
SNAF@400 °C	3.0012559	0.048	73.0445696
SNAF@600 °C	1.4668187	0.051	82.7857698
SNAF@800 °C	0.3535101	0.060	94.0835555

이는 소결 온도가 증가할수록 표면적의 증가로 인하여 더 많은 염화나트륨 입자를 제거하는 여과체로 작용했기 때문이다.

필터의 성능을 좌우하는 인자로는 차압과 여과효율을 들 수 있다. 필터의 성능을 여과효율만으로 나타낸다면 여재의 두께를 두껍게 하여 여과효율을 높일 수 있으나 상대적으로 차압이 커져서 에너지 소비가 증가한다. 필터의 차압은 낮을수록, 여과효율은 높을수록 필터의 성능은 향상된다고 할 수 있다. 필터 성능지수(filter quality)[9]는 다음 식 (1)로 정의된다.

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

이 식에서 Δp는 필터 양단의 압력차, P는 필터의 입자 투과율로써 필터 전단에서 계측한 입자 수농도에 대한 필터 후단에서 계측한 입자 수농도의 비로 나타내었고, 성능지수가 높을수록 성능이 좋은 필터를 의미한다. 필터의 성능 비교를 위하여 입자 투과율 분석에 사용한 입자의 직경은 100 nm, 여과속도는 1.36 cm/s이다. 제조된 필터들에 대한 필터 성능지수를 Table 1에 요약하였다. 나노입자 응집체를 에어로졸 상에서 800 °C로 소결하여 제조한 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터(SNAF@800 °C)의 성능이 가장 좋은 필터로써 기존의 금속 필터 제조방식으로는 구현하지 못하는 낮은 차압조건에서 높은 여과효율을 보유하는 고성능 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터를 구현할 수 있었다.

4. 결 론

레이저 애블레이션에 의해서 생성된 금속 나노입자를 이용하여 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터를 제조할 수 있었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

레이저 애블레이션에 의해서 합성된 나노입자들의 응집체는 낮은 프랙탈 차원수의 가지상 구조 형상을 가진다. 에어로졸 상에서 소결 처리된 나노입자 응집체를 마이크론 금속섬유 필터 표면상에 증착하여 열처리함으로써 기존 금속섬유 필터에 비하여 더 높은 여과성능을 보유한 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터를 개발할 수 있다. 에어로졸 상에서의 소결 온도가 증가함에 따라 나노입자 응집체의 입자간 수축 현상으로 인하여 가지상 구조체의 크기가 줄어든다. 이렇게 수축된 나노입자 응집체를 마이크론 금속섬유 필터 상에 증착하여 열처리 한 결과, 소결 온도가 증가할수록 나노구조체의 표면적이 증가하며, 소결 처리된 나노입자 응집체 고착 필터의 차압은 조금 증가하고, 여과효율은 현저하게 증가를 한다. 즉 마이크론 금속섬유 필터를 지지층으로 그 표면상에 에어로졸 상에서 소결 처리된 나노입자 응집체를 고착함으로써 여과성능이 우수한 금속 필터를 제조할 수 있다.

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 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 Microstucture 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," *NanoStr. Mater.,* **11**(8), 1155-1163(1999).
7. Megaridis, C. M. and Dobbins, R. A., "Morphological Description of Flame-Generated Materials," *Combust. Sci. and Tech.,* **71**(1-3), 95-109(1990).
8. Davies, C. N., "Air Filtration," New York: Academic Press (1973).
9. Hinds, W. C., "Aerosol Technology; Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particle," New York: John Wiley & Sone(1982).