

에어로졸 증착법을 이용한 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막 제조 및 박막의 여과 특성Fabrication of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin Film Using Aerosol Deposition Method and its Filtration Characteristics최 원 열<sup>1)</sup> · 이 진 우<sup>2)</sup> · 김 시 준<sup>3)</sup> · 김 종 오<sup>†</sup>

Choi, Wonyoul · Lee, Jinwoo · Kim, Shijun · Kim, Jongho

**ABSTRACT** : The objective of this study is to evaluate the effect of operational parameters such as rotation speed and vibrating milling time for the fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film using aerosol deposition methods. TiO<sub>2</sub> powders produced in the range of 1,000-3,000 rpm of rotation speed of centrifugal separator are ineffective on the fabrication of TiO<sub>2</sub> thin film by aerosol deposition due to the problem of nozzle powder jam. TiO<sub>2</sub> powders controlled by vibrating milling had about 420 nm of average diameter after 2 hr of vibrating milling time. The result of XRD analysis indicated that TiO<sub>2</sub> powders had a anatase phase. Vibrating milling methods was considered to be an effective pre-treatment process for TiO<sub>2</sub> powder control. Consequently TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin film with dispersion of anatase crystallites controlled by vibrating milling was successfully fabricated by aerosol deposition. The permeation flux of TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin film with the immobilized TiO<sub>2</sub> powder was higher than that of suspended TiO<sub>2</sub> powder. Therefore, TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin film promises to be one of the effective methods for enhancing filtration performance for the treatment of organic pollutants.

**Keywords** : Aerosol deposition, TiO<sub>2</sub> thin film, Vibrating milling, Photocatalytic, Filtration

**요 지** : 본 연구에서는 에어로졸 증착법을 사용하여 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하기 위하여 원심분리기의 회전속도, vibration milling 시간에 의한 입경 변화 등과 같은 운전인자의 영향을 검토하였고, 제조된 고정화 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막의 경우와 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분말을 부유 상태로 존재시킨 경우와의 막투과 특성의 변화를 실험적으로 비교검토 하였다. 원심분리기의 회전속도 1000-3000rpm 에서 얻어진 TiO<sub>2</sub> 분말은 저온 분사 성형법(aerosol deposition, AD)으로 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하는데 있어서 nozzle powder 막힘 현상과 같은 문제점을 나타내었다. 한편, vibrating milling에 의해 제어된 TiO<sub>2</sub> 분말의 평균입경 크기는 vibrating milling 2시간 후 약 420nm로 AD법을 이용한 입자의 증착에 효과적인 것으로 나타났다. XRD 분석 결과, 광촉매에 효과적인 아나타제 상을 잘 유지하고 있는 것으로 나타났으며, 이러한 결과로부터 vibrating milling은 TiO<sub>2</sub> 분말을 제어하는데 있어 적절한 전처리 공정임을 확인할 수 있었다. 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 여과 특성으로 TiO<sub>2</sub> 분말을 분리막의 표면에 고정화 한 경우가 부유 상태일 경우보다 더 높은 막투과 유속을 나타내었다.

**주요어** : 에어로졸 증착법, TiO<sub>2</sub> 박막, Vibrating milling, 광촉매, 여과

## 1. 서 론

환경기술의 패러다임이 오염물질을 효율적으로 처리하기 위한 환경기술 개발에서 환경/생태와 경제의 상생 차원의 통합적 환경관리를 목표로 한 환경기술 패러다임으로 전환하고 있으며 하폐수처리분야에서도 처리수 방류개념에서 처리수를 대체 수자원으로 인식하는 재이용 개념으로 변화하였다(환경부, 2005). 최근 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 기술은 정수 및 폐수 중의 난분해성 유기화합물 및 무기화합물을 산화 혹은 환원시킬 수 있으며 유기화합물의 경우 완전한 분해가 가능한 것으로 알려져 주목받고 있는 기술 중의 하

나이대(Selli 등, 1999; Lee, S. A. 등, 2001). 그러나 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 공정이 유기물질 제거에 효과적인 것으로 알려져 있지만 TiO<sub>2</sub>의 입자분리는 공정의 실제 현장 적용 및 처리수 재이용 과정에서 해결되어야 할 중요한 과제로 지적되고 있다(Temakone 등, 1995).

이러한 추세속에서 최근 반도체 소자, 고온 초전도막, 유기박막, 복합 산화물막 등의 박막제조가 다양한 방법으로 시도되고 있다. 기존의 박막제조방법으로는 물리적인 방법으로 ionized-beam 법, 스퍼터링 법 등이 있으며, 화학적인 방법으로는 chemical vapor deposition(CVD) 법 그리고 졸-겔 법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 장치가 복잡하고

† 정희원, 강릉원주대학교 토목공학과 부교수(E-mail : jokim@nukw.ac.kr)

1) 비희원, 강릉원주대학교 금속재료공학과 부교수

2) 정희원, 강릉원주대학교 토목공학과 대학원

3) 비희원, 한국폐기물협회 선임연구원

제조 조건이 까다로우며 공정변수를 제어하는데 어려운 점이 많다. Chemical aerosol deposition(CAD) 법은 용매를 녹인 용액을 압력 분무나 초음파 분무를 통하여 미세한 액방울을 만들고 생성된 액방울을 가열된 기관으로 이동시켜 박막을 형성하는 기술이다. 즉, 생성된 aerosol을 노즐을 통하여 가열된 기관위에 분무하면 이들이 기관에 도달하기 전에 aerosol 속에 포함된 용매는 증발하고 source 물질인 용질만이 기관에 도달하여 기관위에서 분해반응이 일어나 막을 형성하게 된다. 이 방법은 CVD를 비롯한 다른 박막제조 기술과 비교하면 원료 물질을 가열하여 증기로 만들 필요가 없기 때문에 사전 열분해를 최대한 억제할 수 있고 aerosol이 형성되어 이동할 때에 혼합물 조성의 분리가 일어나지 않기 때문에 혼합물의 조성을 조정하여 임의의 혼합박막을 이룰 수 있다. 또 분해반응 온도가 그리 높지 않은 유기금속 화합물(300-500°C)의 사용에 적합하여 다양한 박막제조가 가능할 뿐 아니라 장치가 간단하기 때문에 공정제어가 용이하고 경제적이다(김겸동 등, 1993; Morosanu, 1990). 그러나 여러 연구자들에 의해 연구가 활발하게 이루어졌음에도 불구하고 아직까지 충분한 메커니즘이 규명되어 있지 않은 상태이다.

Haug 등(2006)과 Wang 등(2008)은 aerosol deposition 법을 이용하여 미세 전자기계 소자(Microelectromechanical system, MEMS)에 압전재료(Piezoelectric material)로써 가장 잘 알려진 lead-zirconate-titanate(PZT) 박막 형성에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과, Wang 등(2008)은 2-18 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 PZT 박막 형성에 대한 연구결과를 보고했다. Ryu 등(2008)은 실내온도 20°C에서 aerosol deposition 법을 이용하여 마이크로 크기의 TiO<sub>2</sub> 분말로부터 나노 크기의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막을 성공적으로 제조하였으며, 제조된 박막은 UV 또는 태양광과의 반응을 통해 광촉매 활성을 가지는 것으로 보고하였다. 또한, Akedo 등(2002)은 PZT 위에 미세한 세라믹 분말을 코팅하기 위해 aerosol deposition 법을 이용했고 Tsurumi 등(2003)은 RF(radio frequency) modules에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막을 제조하기 위해 aerosol deposition 법을 이용하였으며 그 결과 성공적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막을 제조하였다.

본 연구에서는 고온 소결에 따른 thermal stress에 의한 문제점을 해결하고 공정 단가를 감소시키고자 새로운 박막 증착법인 저온 에어로졸 분사 성형(Aerosol deposition, AD)법을 이용하여 SUS mesh 기관층 위에 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막을 제작하였다. 따라서 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막 제조 시, 영향을 미칠 수 있는 원심분리기의 회전속도, vibrating milling 시간에 의한 입경 변화 등과 같은 운전인자의 영향을 검토하였고, 제조된 고정화 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막의 경우와 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분말을 부유상태로 존재시킨 경우와의 막두께 특성의 변화를 비교, 검토하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 금속망 필터

국내에서 제작 가능한 여과율이 2 $\mu\text{m}$  이상의 금속망(능침직 #270/2000)을 압연공정을 통해 여과율이 0.5-1 $\mu\text{m}$ 의 여과율을 가지는 압연된 금속망 필터를 제작하였다. 압연된 능침직 금속망을 여과층으로 사용하여 가압소결 방법을 이용해 지름이 50mm인 disk 형태의 5-layer sintered mesh filter를 제작하였다. 가압소결은 1 $\times 10^{-5}$  torr의 진공조건에서 약 1200°C로 1시간 동안 10gf/cm<sup>2</sup> 이상의 압력을 가했다. 가압소결로 만들어진 5-layer sintered mesh filter는 capillary flow porometer를 이용하여 bubble point pore diameter와 bubble point pore diameter를 측정하였으며 각각 9.27과 4.94 $\mu\text{m}$ 이다. 그림 1에 TiO<sub>2</sub> 박막 증착을 위한 금속망 필터의 구조를 나타내었다.

### 2.2 TiO<sub>2</sub> 박막 제조

저온 에어로졸 분사 성형 방법의 이용은 고온소결이 불필요하게 되어 열팽창계수 차이에 의한 stainless steel(SUS) mesh membrane 기관층과 TiO<sub>2</sub> 박막층 간의 균열 발생을 억제할 뿐만 아니라 초음속의 속도로 TiO<sub>2</sub> 분말이 기관에 증착됨으로써 결합력을 향상시킬 수 있다. 그림 2는 본 연구에서 이용된 aerosol deposition 증착 장비의 개략도 및 aerosol deposition 법의 개념도를 나타낸 것이다. 광촉매 TiO<sub>2</sub> 분말이 전송가스와 함께 수 torr 정도로 감압된 챔버 내에 노즐(0.4 $\times$ 10mm)을 통해 가속되며, 400-1500m/sec의 초음속으로 광촉매 TiO<sub>2</sub> 분말이 분사되어 세라믹 기관이나 mesh에 충돌하고, 충돌시의 광촉매 TiO<sub>2</sub> 분말의 운동에너지는 박막 형성을 위한 열에너지로 전환되어 원료 입자를 소성 성형시킴으로써 원료 분말과 같은 특성을 지닌 과인 세라믹스 박막을 상온에서도 얻을 수 있다. 주요 공정 변수로는 기관에

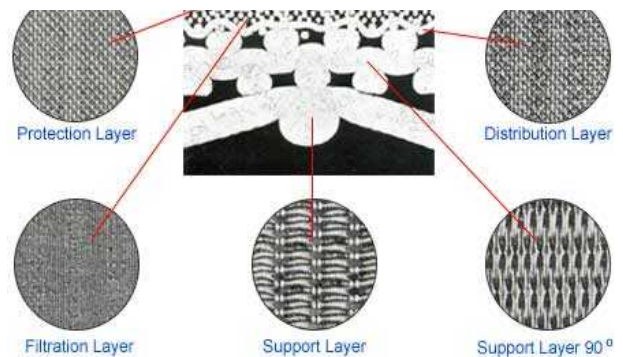


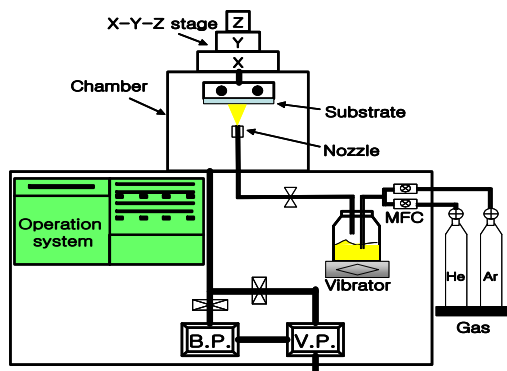
그림 1. TiO<sub>2</sub> 박막 증착을 위한 SUS 분리막의 다층 단면 구조도

분말이 붙어 닦칠 때의 성막 조건, 원료 미립자 크기, 기계 특성, 표면 물성 등이 있으며, 이와 같은 변수를 적절하게 관리함으로써 광촉매 특성이 우수한 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막을 형성할 수 있고 저온에서 수처리용 membrane이나 세라믹 기판에 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막 제조 및 고정화가 가능하다. 이런 장점을 갖고 있는 저온 에어로졸 분사 성형 방법을 이용하여 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막을 형성하기 위해 다음과 같이 증착방법을 수행하였다. 먼저, 나노분말을 aerosol 상태로 유지하기 위해 TiO<sub>2</sub> 분말에 함유되어 있는 수분을 제거하여 2차 분말의 형성을 억제하고 aerosol 형태로 분산되는 것을 촉진시켰으며 이미 생성된 2차 분말을 분쇄 및 1차 입자의 분산을 고르게 하기 위해서 알코올 bath 속에서 90분간 초음파 세척 후 150°C에서 12시간 이상 건조 시킨 후 aerosol deposition 법을 이용하여 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막을 형성하였다. 진공 챔버의 압력을 10<sup>-2</sup> torr 이하의 진공상태로 유지했고 박막 제조시 aerosol bath의 압력은 500 torr, chamber의 압력은 0.4 torr였다. 이런 압력차는 0.4×10mm 크기의 노즐을 통해 TiO<sub>2</sub> 나노 분말을 초음속으로 가속하여 기판에 증착시켰다. 박막 제조를 위해 사용한 기판은 수질정화에 응용하기 위해 직경 50mm인 원판 SUS mesh를 사용하였다. 운반가스로 He를 사용하였으며 대면적의 기판에 박막을 증착시키기 위해 X,

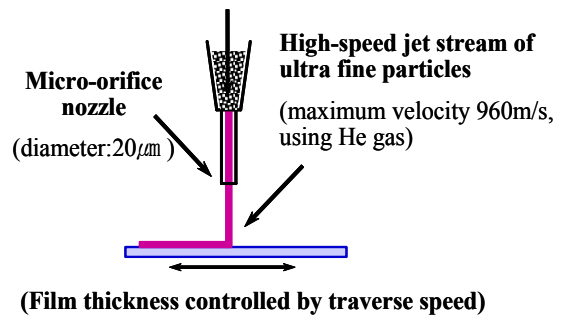
Y축으로 기판을 주기적으로 이동시켰다. X축 방향으로의 시편 이동 경로는 40mm로 하고 Y축 방향으로의 시편이동 경로는 3mm×7회로 하였다. 증착 후 TiO<sub>2</sub> 분말과 증착된 박막을 분석하고자 scanning electron microscope(SEM, S-5200, HITACHI, Japan)을 사용하였고, 상(Phase) 변화를 관찰하고자 D-8 Discover의 X-ray diffraction(XRD, Bruker, Germany) 분석 장비를 사용하였다. 또한 LS 230 particle size analyzer (Beckman Coulter Co., USA)를 이용하여 입경이 제어된 분말의 입경분포를 관찰하였다.

### 2.3 금속필터 여과 시스템

그림 3은 본 연구에 이용된 금속필터 여과 시스템의 반응기 외관 및 내관을 나타낸 것이다. 실험에 이용된 금속필터는 지름 50mm, 두께 10mm인 disk 형태의 5-layer sintered mesh filter 이다. 막 면적은 0.00196m<sup>2</sup>(유효 막 면적 0.00181m<sup>2</sup>)이고 반응기는 stainless steel 재질로서 유효 용량은 800mL이다. 막투과 성능 평가를 위해 filtration time은 100분, sampling time 매 20분 그리고 suction pressure 34kPa에서 운전하였다. 막투과 성능 평가를 위한 막투과유속(Permeation flux)은 직렬여과저항 모델식을 바탕으로 해서 측정하였으며 다음과 같다(Kim 등, 2002; Lee, S. M. 등, 2001).



(a)



(b)

그림 2. 에어로졸 증착 장치의 시스템 구조도(a) 및 증착 방법의 개요도(b)



(a)



(b)

그림 3. 제조 금속 필터의 여과 시험을 위한 실험실 규모 장치(a), 장치분리도(b)

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (1)$$

여기서,  $J$  = 막투과유속(막투과유량/막면적,  $m^3/(m^2 \cdot sec)$ )

$\Delta P$  = 막간차압(Pa)

$\mu$  = 점성계수(Pa·sec)

$R_t$  = 총저항(1/m)

### 3. 실험결과 및 고찰

저온 에어로졸 분사 성형법을 위한 분말의 입경분포에 따른 변화를 관찰하기 위해서는 입자크기의 변화가 요구되며 이를 위해 분산제 및 원심분리를 이용하여  $TiO_2$  분말의 크기를 제어하였다. 분산을 위해 고농도의 염산 용액을 사용하여 pH 2.0의 산성 수용액을 만든 후  $TiO_2$  분말을 수용액에 분산시켰다. 이렇게 분산시킨 수용액을 일주일 동안 상온에서 방치하여 침전물을 제거한 후 수용액만을 따로 분류해서 원심분리기를 이용하여 회전속도 1000, 2000, 그리고 3000rpm에서 각각 분말을 분리하였으며, 그림 4에 원심분리기의 회전속도에 따른 평균 입경크기의 변화를 나타내었다. 그 결과, 평균 입경크기의 변화는 원심분리기의 회전속

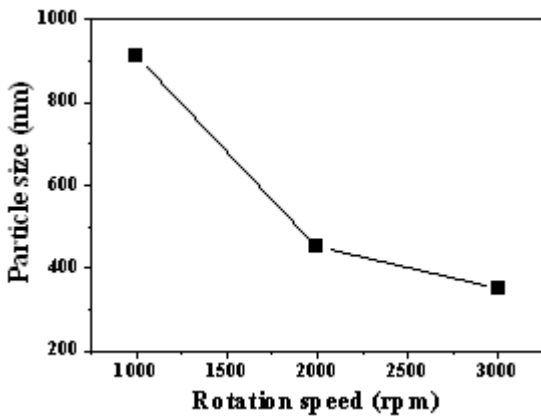


그림 4. 원심 분리 속도 변화에 따른  $TiO_2$  입자의 평균 크기 변화

도 1000rpm보다 2000rpm에서 입경크기가 절반이상 크게 감소하였으며 2000rpm에서 3000rpm로 회전속도를 증가시켰을 때 평균입경크기는 약 350nm로 입경크기의 감소율이 점차 작아지는 경향으로 보았을 때 원심분리기의 회전속도의 효과가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 원심분리기의 회전속도 2000 그리고 3000rpm에서 얻어진  $TiO_2$  분말은 저온 에어로졸 분사 성형법으로 증착하기에는 너무 소량으로 증착되는 특성을 나타내어 1000rpm에서 얻어진  $TiO_2$  분말을 이용하여 기관 위에 증착시켜 균일도와 증착속도를 관찰하였다. 그 결과 표면적의 균일도가 향상되었고 증착속도는 약  $200 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었다. 그러나 시간의 경과와 함께 입경크기에 의한 노즐의 막힘 현상(Powder jam)을 초래하였고 이로 인해 박막 표면의 균일도가 다시 저하되는 특성을 나타내었다.

그림 5는 aerosol deposition을 위한 nozzle의 단면 모식도(a)와 나노  $TiO_2$  powder를 이용하여 aerosol deposition 공정을 수행할 경우 발생하는 nozzle의 powder jam 현상(b) 그리고 이를 해결하기 위해 개선된 nozzle의 단면 모식도(c)를 나타낸 것이다. 그림 5(b)에서 보여주는 것처럼, nozzle 내부 벽의 친수성에 의해 나노분말들이 nozzle의 벽에 부착되고 이로 인해 nozzle 입구가 나노  $TiO_2$  powder에 의해 막힘 현상이 발생하여  $TiO_2$  박막의 균일도가 저하되는 것으로 나타났다. 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 소수성의 teflon adhesive를 친수성 nozzle 내부 벽에 부착하여 표면 특성을 소수성으로 개선하였고, 그 결과 소수성 내부벽 특성에 의해 nozzle의 powder jam 현상이 감소하여  $TiO_2$  박막의 균일도가 향상되는 것으로 나타났다.

상기 연구결과로부터 원료 분말의 원심분리 공정에 의한 분말 입경분포가 미세하고 균일해짐에 따라  $TiO_2$  박막의 균일도가 향상됨을 알 수 있었으며 aerosol deposition 공정에 적합한  $TiO_2$  분말의 입경제어를 위해서는 분산제와 원심분리를 이용한 방법보다는 보다 더 많은 분량의 분말을 제조할 수 있는 새로운 방법이 필요한 것을 알게 되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 ball milling 법을 개선한

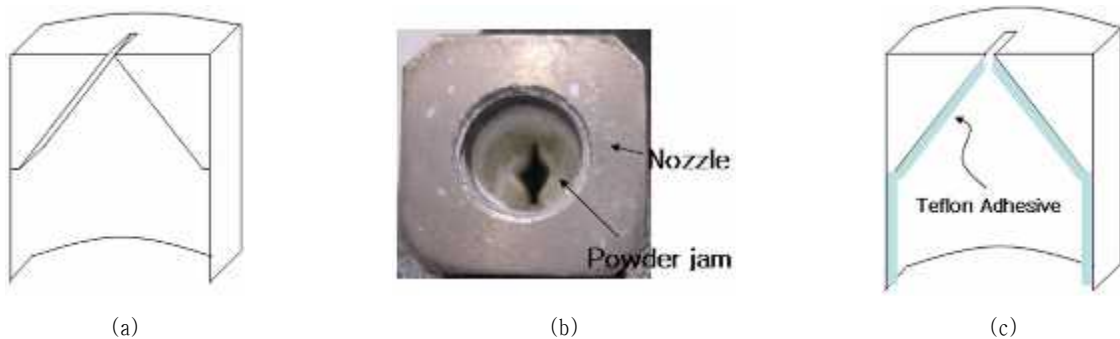
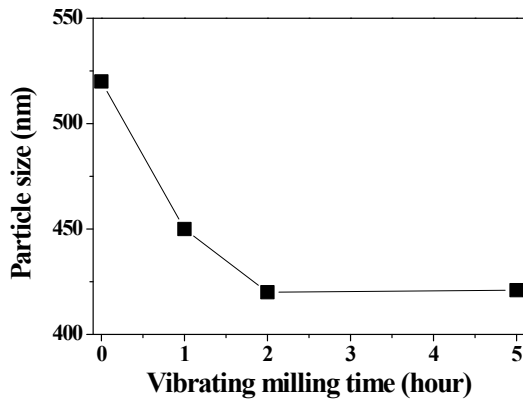


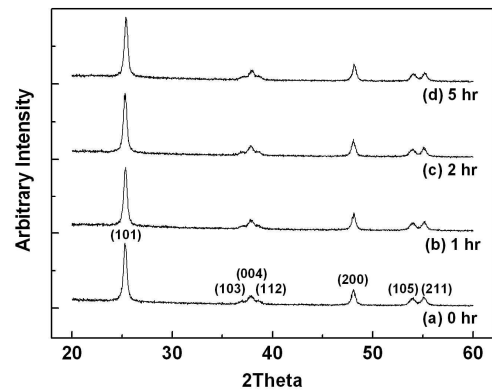
그림 5. 에어로졸 증착을 위한 노즐 단면 모식도(a), 노즐 막힘(b), 및 개선된 노즐의 단면 모식도(c)

vibrating milling 방법을 채택하였다. 그림 6에 vibrating milling 시간에 따른 평균입경 변화(a) 및 XRD 분석(b)에 대한 실험결과를 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 분말의 미세한 입경을 위해 vibrating milling 시간을 0, 1, 2 그리고 5hr로 변화시켰다. 그림 6(a)에서 vibrating milling 시간에 따른 TiO<sub>2</sub> 분말의 입경크기를 분석한 결과, vibrating milling의 초기에는 평균 입경의 크기가 급격히 감소하는 특성을 보이다가 2hr 이후에는 평균입경 크기가 약 420nm로 안정화 되는 특성을 보였다. 그림 6(b)에서 vibrating milling에 의해 분쇄된 TiO<sub>2</sub> 분말의 XRD를 분석한 결과, vibrating에 의한 holder의 온도 상승에 따른 2차상의 형성이 없고 기존에 갖고 있던 anatase상을 잘 유지하고 있는 것으로 나타났다. 상대적으로 피크의 크기가 큰 것은 작은 입자크기를 나타내고, 그것은 XRD 분석에 (101)로부터 Scherrer's 방정식을 사용하여 대략 9nm로 평가되었다(S. Nakade 등, 2002). 입자크기가 8-10nm의 범위에 있다는 것은 주목할 가치가 있고, 그것은 높은 촉매작용에 최적조건으로 알려져 있다(Z. Zhang 등, 1998). 따라서 이런 결과로부터 vibrating milling이 aerosol deposition을 위한 적절한 분말 전처리 공정임을 확인 할 수 있었다.

그림 7은 2시간 동안 vibrating milling에 의해 입경 제어된 TiO<sub>2</sub> 분말을 사용하여 다층 SUS membrane에 증착된 TiO<sub>2</sub> 박막을 SEM을 이용하여 분석한 표면 (a) 및 단면 (b) 사진이다. 그림 7(a)의 SEM 분석을 통해 알 수 있듯이, vibrating milling에 의해 분쇄된 미세한 입자의 grain이 박막 표면에 존재하는 것으로 나타났으며 다공성 TiO<sub>2</sub> 박막이 잘 형성된 것을 볼 수가 있다. TiO<sub>2</sub> 박막의 고정화를 위해 평침직 (12/64) membrane을 기존의 다층 SUS membrane의 cover로 사용하였으며 이를 위해 압연공정을 실시하였다. 이때 사용한 롤의 회전속도는 50hz이고 상 롤러와 하 롤러간의 간격은 0.2mm이다. 그림 7(b)는 이렇게 개선된 다층 SUS membrane에 증착된 TiO<sub>2</sub> 박막의 SEM 단면 사진으로, aerosol deposition 조건으로는 1회 scanning한 TiO<sub>2</sub> 박막이다. SEM 분석 결과, vibrating milling에 의해 존재하는 미세한 분말들이 다층 SUS membrane의 층간에 잘 증착된 것으로 나타났다. 이 박막은 거친 표면과 수많은 나노돌기를 통해 넓은 표면적을 가진다고 판단되며, 일반적으로 이용가능한 표면적 증가는 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 작용으로 유기오염물질의 부하를 높인다. 그러므로 넓은 표면적을 형성할 수 있는 거친 표면을 가

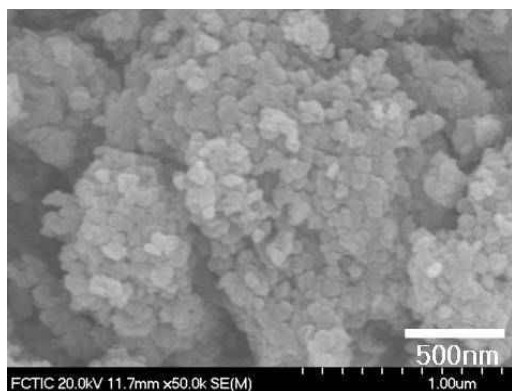


(a)

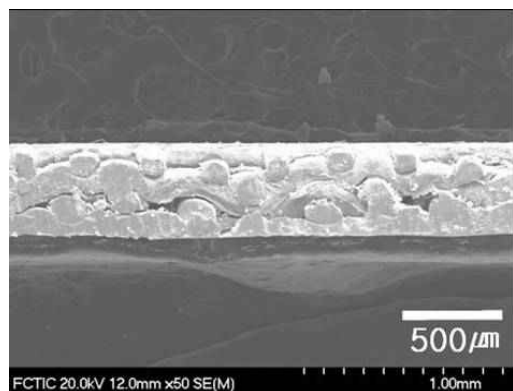


(b)

그림 6. vibrating milling에 의한 TiO<sub>2</sub> 입자의 평균 크기 변화(a) 및 X-ray diffraction(b)



(a)



(b)

그림 7. vibrating milling을 통한 입경 제어 방법에 의하여 TiO<sub>2</sub>가 증착된 박막 표면 SEM사진(a) 및 단면도(b)



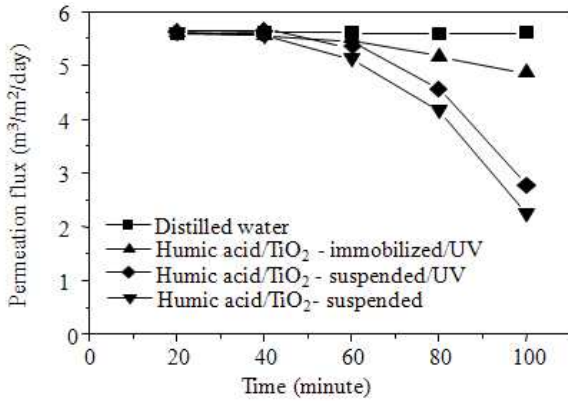


그림 8. TiO<sub>2</sub> 입자의 부유 및 고정 상태에 따른 막투과 유속의 변화

진 미소한 다공성의 TiO<sub>2</sub> 입자나 박막은 더 뛰어난 광촉매 효율을 가진다(B. Ohtani 등, 1997; C. B. Almquist 등, 2002; N. Xu 등, 1999). 따라서 SUS membrane에 존재하는 TiO<sub>2</sub> 박막의 비표면적을 증대시켜 광촉매 반응 효과를 향상시킬 것으로 판단된다.

Humic acid를 사용하여 광촉매 TiO<sub>2</sub> 분말을 분리막에 고정화 한 경우와 단순히 부유 상태로 존재하게 한 경우에 있어서의 유기물 제거 효율 비교와 그림 8에 나타난 것과 같은 막투과 성능의 변화를 분석하였다. TiO<sub>2</sub> 분말을 분리막의 표면에 고정화 한 경우가 부유상태일 경우보다 여과에 따른 막투과 유속이 높은 것으로 나타났고 UV의 조사 유무에 관계없이 여과 개시 60분 이후부터 막투과 유속이 급격하게 저하되는 여과 특성을 보여주었다. 이는 TiO<sub>2</sub> 분말을 분리막의 표면에 고정화 한 경우가 TiO<sub>2</sub> 분말을 부유시킨 경우보다 여과의 진행에 따른 막오염의 정도가 덜한 것으로 판단된다. 즉, TiO<sub>2</sub> 분말을 부유시킨 경우에는 여과가 진행됨에 따라 광촉매 TiO<sub>2</sub> 입자가 분리막의 표면과 내부에 증착되어 여과성능을 저하시킨 것으로 사료된다. 이러한 연구 결과로부터 수처리를 위한 광촉매의 적용에 있어서는 TiO<sub>2</sub> 분말을 분리막 표면에 고정화하여 적용하는 것이 여과성능의 개선에는 효율적일 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

저온 에어로졸 분사 성형(AD)법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막 제조 시, 노즐 크기, vibrating milling 시간에 의한 입경변화 등과 같은 운전인자의 영향 및 고정화 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막의 경우와 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분말을 부유 상태로 존재시킨 경우와의 막투과 성능의 변화를 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 원심분리기의 회전속도가 1000-2000rpm의 범위에서 입자의 평균 입경크기는 크게 감소하였고 3000rpm에서는 2000rpm과 거의 비슷한 크기로 점차 원심분리기 회전속도의 효과가 감소하는 것으로 나타났다. 2000rpm과 3000rpm에서 얻어진 TiO<sub>2</sub> 분말은 기관에 너무 소량이 증착되기 때문에 1000rpm의 원심분리 회전속도를 채택하여 운전한 결과 노즐의 막힘 현상(powder jam)을 초래하였다.
- (2) 친수성 nozzle 내부벽에 의해 발생하는 노즐 막힘 현상을 해결하기 위해 teflon adhesive를 이용하여 nozzle 내부벽을 소수성으로 개선시킴으로써 powder jam 현상이 감소하였고 TiO<sub>2</sub> 박막의 균일도가 향상되는 것으로 나타났다.
- (3) Vibrating milling은 저온 에어로졸 분사 성형을 위한 적절한 분말 전처리 공정이며 분쇄된 TiO<sub>2</sub> 분말의 XRD 분석을 통해 vibrating에 의한 holder의 온도 상승에 따른 2차상의 형성이 없고 기존에 갖고 있던 anatase상 특성을 잘 유지하는 것으로 나타났다. 또한 SEM 분석을 통해 vibrating milling에 의해 분쇄된 미세한 분말들이 다층 SUS membrane의 층간에 잘 증착된 것을 확인하였다.
- (4) TiO<sub>2</sub> 분말을 분리막의 표면에 고정화 한 경우가 부유 상태일 경우보다 여과에 따른 막투과유속이 높은 것으로 나타났고, 이는 부유 상태일 경우 TiO<sub>2</sub> 입자들에 의한 막 기공의 막힘에 기인된 것으로 판단된다.
- (5) 이러한 결과를 바탕으로 개발한 박막은 필터로 지하수 정화나 폐수 처리 등의 수처리 분야에 폭넓게 적용할 수 있을 것으로 판단되며, 앞으로 수처리 분야의 적용성을 위한 실험도 진행될 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 지식경제부의 출연금으로 수행한 산학협력중심대학 육성사업과 일부 강릉원주대학교 연구지원사업(장기해외과견)에 의해 수행된 연구결과입니다.

#### 참 고 문 헌

1. 김겸동, 이수근, 김선근 (1993), Chemical Aerosol Deposition에 의한 막형성, *HWAHAK KONGHAK*, Vol. 31, No. 6, pp. 776~787.
2. 환경부 (2005), 신소재 분리막과 촉매오존 공정에 의한 저농도 폐수처리시스템의 실용화, pp. 3.

3. Akedo, J. and Lebedev, M. (2002), Powder Preparation in Aerosol Deposition Method for Lead Zirconate Titanate Thick Films, *Jpn J. Appl. Physic.*, Vol. 41, pp. 6980.
4. Almquist, C. B. and Biswas, P. (2002), Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO<sub>2</sub> on Its Photo-activity, *J. Catal.* Vol. 212, pp. 145~156.
5. Haung, C. M., Wang, S. F., Peng, C. J., Shieg, J., Chang, C. S. and Lin, T. S. (2006), Microstructures and Dielectric Properties of PZT Thick Films Prepared by Aerosol Plasma Deposition with Microwave Annealing, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 133, pp. 181~185.
6. Kim, J. O., Shin, E. B., Bae, W. E., Kim, S. K. and Kim, R. H. (2002), Effect of Intermittent Back Ozonation for Membrane Fouling Reduction in Microfiltration Using a Metal Membrane, *Desalination*, Vol. 143, pp. 269~278.
7. Lee, S. A., Choo, K. H., Lee, C. H., Lee, H. I., Hyeon, T., Choi, W. and Kwon, H. H. (2001), Use of Ultrafiltration Membrane for the Separation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in Drinking Water Treatment, *Ing. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, pp. 1712~1719.
8. Lee, S. M., Jung, J. Y. and Chung, Y. U. (2001), Novel Method for Enhancing Permeate Flux of Submerged Membrane System in Two-Phase Anaerobic Reactor, *Wat. Res.*, Vol. 35, pp. 471~477.
9. Morosanu, C. E. (1990), *Thin Films Science and Technology*, Elsevier, New York, Vol. 7, pp. 47.
10. Nakade, S., Matsuda, M., Kambe, S., Saito, Y., Kitamura, T., Sakata, T., Wada, Y., Mori, H. and Yanagida, S. (2002), Dependence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Preparation Methods and Annealing Temperature on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, No. 39, pp. 10004~10010.
11. Ohtani, B., Ogawa, Y. and Nishimoto, S. (1997), Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*. Vol. 101, No. 19, pp. 3746~3752.
12. Ryu, J. G., Park, D. S., Hahn, B. D., Choi, J. J., Yoon, W. H., Kim, K. Y. and You, H. S. (2008), Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Thin Film by Aerosol-Deposition: From Micron-Sized Particles to Nano-Grained Thin Film at Room Temperature, *Applied Catalysis B: Environ.*, Vol. 83, pp. 1~7.
13. Selli, E., Baglio, D., Montanarella, L. and Bidoglio, G. (1999), Role of Humic Acids in the TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Degradation of Tetrachloroethene in Water, *Wat. Res.*, Vol. 33, pp. 1827.
14. Temakone, K., Tilakaratne, C. T. K. and Kottegoda, I. R. M. (1995), Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water with TiO<sub>2</sub> Supported on Polythene Films, *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol. 87, pp. 177.
15. Tsurumi, T., Nam, S. M., Mori, N., Kakemoto, H., Wada, S. and Akedo, J. (2003), Room-Temperature Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Films by Aerosol Deposition Method for Integrated RF Modules, *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 40, pp. 715~719.
16. Wang, X. Y., Lee, C. Y., Peng, C. J., Chen, P. Y. and Chang, P. Z. (2008), A Micrometer Scale and Low Temperature PZT Thick Film MEMS Process Utilizing and Aerosol Deposition Method, *Sensors and Actuators A*, Vol. 143, pp. 469~474.
17. Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J., Shi, J. and Hu, M. Z. -C. (1999), Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions, *Ing. Eng. Chem. Res.* Vol. 38, pp. 373~379.
18. Zhang, Z., Wang, C.-C., Zakaria, R. and Ying, J. Y. (1998), Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, No. 52, pp. 10871~10878.

(접수일: 2009. 5. 11 심사일: 2009. 6. 11 심사완료일: 2009. 12. 18)