

TiO₂ 광촉매 나노구조에 따른 광유체 미세반응기 정수 효과

권현아* · 김혜정†

Effects of the TiO₂ nanostructures for water purification in optofluidic microreactor

Hyunah Kwon* and Hyejeong Kim†

Abstract The shortage of available freshwater is a major global issue worldwide and an increasing demand for clean water requires efficient water purification strategies. Here we describe a method to drastically increase the efficiency of a microreactor for photocatalytic water purification. To find out how the shape of the catalyst affects water purification, nanostructured catalysts of different structures, such as dense film, nanorod, and nanohelix, are prepared and their water purification characteristics are analyzed. Compared to the flat catalyst, the nanostructured catalyst showed a distinct ability in its pollutant degradation, but the detailed structural variation does not significantly affect the water purification. To further increase efficiency, we apply a micromixer to nanorod-based microreactor, which allows even enhanced mass transfer. This enables the solution of the water purification problem and greatly contributes to the industries where the efficiency of photocatalytic activity has attracted extensive interest.

Key Words : Water purification (수정화), Photocatalyst (광촉매), Micromixer (미세혼합기), Nanofabrication (나노가공)

1. 서론

지속적인 산업의 발달로 환경오염문제가 날로 심각해지면서 깨끗한 수자원을 확보하는 것은 인류가 추구해 나가야할 중요한 부분이 되었다. 이에 한 가지 효율적인 전략으로써 폐수를 정화하여 재사용하려는 노력들이 다양하게 시도되어 왔으며, 여과, 응집, 분해 등 물리적 혹은 생화학

적 공정을 통한 수질정화기술이 개발되어 왔다.⁽¹⁾ 그러나 이러한 기술들은 고가의 설비투자 또는 다량의 화학약품 사용이 필수적인지라 경제적 혹은 환경적으로 많은 한계점을 지니기에 새로운 수처리기술의 지속적인 개발이 필요하다.

광촉매는 빛에너지만으로 오염물질을 분해하거나 광물화하는 친환경 물질이라는 점에서 수질정화 분야에 유망하게 응용되는 물질이다.^(2,3) 촉매가 밴드갭(band gap) 이상의 에너지를 흡수하면 광여기된 전자-정공 쌍이 생성되며, 이들이 주변 산소 및 물 분자와 반응하여 슈퍼옥사이드, 하이드록실 라디칼과 같은 활성산소종을 생성하고 이들은 최종적으로 유기오염 물질을 CO₂ 및 H₂O와 같은 무해한 물질로 분해한다.

† School of Mechanical Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea, Assistant professor
E-mail: h_kim@korea.ac.kr

* Max Planck Institute for Intelligent Systems, Heisenbergstr. 3, Stuttgart, 70569, Germany, Postdoctoral researcher

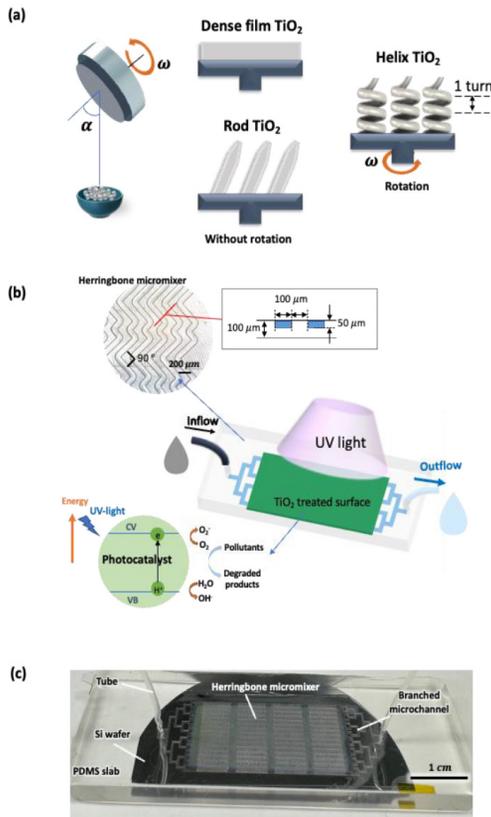


Fig. 1. (a) Schematic of glancing angle deposition technique to fabricate dense film, nanorod and nanohelix structured TiO₂. (b) Schematic of optofluidic microreactor for photocatalytic water purification. Rhodamine 6G solution is introduced into the microreactor under UV illumination, and the Rh6G molecules are decomposed by photocatalytic reaction at the TiO₂ treated bottom surface. The microreactor has a rectangular reaction chamber with a flat- or herringbone-structured PDMS on top. (c) Optical image of fabricated microreactor with herringbone shaped PDMS chamber on TiO₂ treated Si substrate.

광촉매를 이용한 수질 정화의 성능은 주로 광촉매 고유의 반응률과 물질전달효율에 달려있다. 광촉매의 본질적인 효율을 크게 향상시키기 위해 열수공정, 졸-겔 공정 또는 전기방사 등을 사용하여 막대, 튜브, 섬유 등 형태의 큰 표면대 부피 비율을 가지는 다양한 나노구조의 광촉매가 제작되어왔다.⁽⁴⁻⁶⁾ 또한 촉매 주변의 물질

전달 효율을 촉진하기 위해 미세유체기와 광촉매를 결합한 광유체 미세반응기가 제안되었다.⁽⁷⁻⁹⁾ 오염물을 포함한 용액이 광촉매로 개질된 미세유체 채널을 통과하는 동안 빛 에너지가 공급되면 오염물을 분해하는 촉매 반응이 일어난다 (Fig. 1b). 광유체 미세반응기는 짧은 분자 확산 경로, 큰 표면적 대비 부피 비율, 균일한 노광 및 효율적인 광수확 등의 장점으로 정수 효과를 향상시킨다. 나노구조의 촉매를 도포한 광유체반응기를 사용하여 수정화기능을 분석한 연구가 진행된 바 있으나, 나노촉매의 정교한 구조를 대면적으로 제작하는데 어려움이 있어, 광촉매의 나노구조에 따른 수정화 효율이 논의된 바가 없다.

본 연구에서는 평면 광촉매 미세반응기에서 광촉매 물질의 구조 및 내부 유동이 정수 효과에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다. 나노구조 TiO₂ 광촉매는 경사각증착법 (glancing angle deposition, GLAD) 기술로 평판 (dense film), 막대 (rod), 나선 (helix) 구조의 다공성 나노구조 필름 형태로 제작되었다 (Fig. 1a). 전자빔증착기 (e-beam evaporation)에 적용된 경사각증착법은 일정한 vapor flux를 가지는 증착 환경에서 기판을 기울이는 기술로, 초기에 형성되는 핵에 의해 그림자 영역이 생겨서 높은 공극률을 가지는 나노 구조가 형성되는 원리를 이용한다. 또한, 기판의 각도와 회전을 동시에 조절하여 다양한 나노구조의 물질을 제작할 수 있다. 수질정화성을 극대화 하기 위해 나노구조의 TiO₂ 광촉매와 미세혼합기를 결합하여 대류 유동을 인가하였다. 추가적으로 막대형 촉매 기판에 비대칭 헤링본 모양의 홈이 있는 미세혼합기를 적용하여 낮은 레이놀즈 수 영역에서 유체의 혼합 효율을 크게 높여 수정화 능력을 더욱 향상시켰다. 본 연구의 결과는 보다 효율적인 정수 시스템 개발을 위한 해결책을 제공하는데 기여할 것이며, 나아가 화학 및 생물 처리 뿐 아니라 에너지 응용을 위한 광촉매의 일반적인 사용에도 적용되리라 기대한다.

2. 실험 방법

2.1 나노구조의 광촉매 기판 제작

대표적인 광촉매인 이산화타이타늄 (TiO_2)는 경사각증착법이 가능하도록 맞춤형 제작된장비를 사용하여 다양한 나노구조로 제작되었다 (Fig. 1a). 비스듬히 입사하는 TiO_2 증기는 Si 기판에 증착하며 기판의 각도 및 회전속도를 제어하여 다양한 구조의 다공성 나노구조 필름을 생성할 수 있다. 본 연구에서는 평판 (dense film), 막대 (rod), 나선 (helix) 구조의 광촉매를 제작하여 미세반응기에 적용하였다. 나선구조의 경우 2 \AA/s 의 일정한 증착 속도에 87° 의 기판 기울기로 제작되었으며, 회전속도를 조절하여 2번 회전 (0.024 rpm), 5번 회전 (0.060 rpm)한 나노구조의 기판을 제작하였다. 모든 기판은 anatase 상으로 결정화되도록 2시간동안 500°C 에서 어닐링 하였다.

2.2 광유체 반응기 제작

미세반응기는 TiO_2 기판 위에 평평하거나 헤링본 구조의 polydimethylsiloxane (PDMS) 직사각형 반응 챔버를 덮어 제작하였다 (Fig. 1b, c). 평평한 미세반응기 챔버의 체적 치수는 1.5 cm (너비) $\times 3.0 \text{ cm}$ (길이) $\times 100 \text{ }\mu\text{m}$ (높이) = $45 \text{ }\mu\text{L}$ 이다. 교차순배열이 있는 헤링본 홈은 유동의 혼합을 유도하도록 설계하였다.⁽¹⁰⁾ 헤링본 채널의 전체 높이는 $100 \text{ }\mu\text{m}$, 홈의 높이는 $50 \text{ }\mu\text{m}$, 이웃하는 홈 사이 간격은 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 이며 채널의 세로축과 헤링본 구조 사이의 각도는 45° 이다. PDMS 반응기의 마스터 몰드는 밀링머신을 사용하여 아크릴로 제작되었다. PDMS elastomer와 경화제를 10:1 비율로 혼합하여 몰드에 주조하고 75°C 오븐에서 2 시간 동안 경화하였다. 경화된 PDMS 조각의 입구와 출구에 직경 0.5 mm 의 구멍을 뚫고 TiO_2 기판과 정밀하게 접합하였다. 마지막으로 유체 주입을 위해 두 개의 튜브를 입구와 출구에 각각 연결하였다. 반응기의 입구와 출구에서 전체 챔버에 걸쳐 균일한

유량이 흐르도록 연속적인 대칭 분지구조의 미세채널을 구성하였다.

2.3 광유체 미세반응기의 수정화 능력 평가

미세반응기의 수정화 성능을 평가하기 위해 대표적 유기물질 모델인 0.05 M Rhodamine 6G (Rh6G, Sigma Aldrich) 염료 용액이 UV-light ($310\text{--}390 \text{ nm}$, UVICO, Rapp OptoElectronic GmbH) 노광하에 광분해되는 정량적인 수치를 평가하였다. Rh6G 용액은 주사기펌프 (Harvard Apparatus, PHD2000)로 최소 $45 \text{ }\mu\text{L/min}$ 에서 최대 $640 \text{ }\mu\text{L/min}$ 범위 내 다양한 유속으로 주입되었고, 미세반응기를 통과하면서 광촉매에 의해 분해되었다 (Fig. 1b). 이때 UV광은 반응기 상단에 3 cm 가량 떨어져 수직으로 조사되었다. 분해된 Rh6G 용액을 미세반응기 출구에서 수집하고 UV-visible 분광광도계 (Sunrise, TECAN, Germany)를 사용하여 분해 전후 644 nm 빛의 흡수 스펙트럼을 분석하였다. 분해 효율 (degradation efficiency, %) 및 반응속도상수 (reaction rate, min^{-1})는 각각 $(1 - \frac{c}{c_0}) \times 100$ 와 $-\ln(\frac{c}{c_0})/t$ 로 정의되며, 여기서 c , c_0 와 t 는 각각 Rh6G 용액의 현재 및 초기 농도와 모든 용액이 입구에서 출구로 흐르는데 필요한 유효반응시간을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노구조체 광촉매의 수정화 효율 영향

실리콘 (silicon, Si) 기판에 형성된 TiO_2 의 형상들을 scanning electron microscopy (SEM, Quanta 250 FEG; FEI Ltd.)을 이용하여 관찰하였다 (Fig. 2). 평판의 TiO_2 (dense film TiO_2 , DT)는 약 400 nm 의 두께로 형성되었고, nanorod TiO_2 (RT), 2-turned nano-helix TiO_2 (2-HT) 및 5-turned nano-helix TiO_2 (5-HT)는 대략 450 nm 두께로 적층 되었으며 평균 60%의 다공성을 나타냈다. 본 TiO_2 기판들에 평평한 챔버의 PDMS slab을 덮어 네 가지 다른 기판의 미세반응기 (DT 반응기,

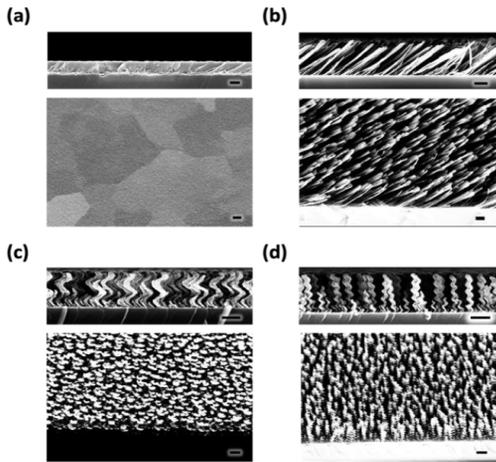


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of TiO₂ surfaces with a (a) dense film structure (b) nanorod structure (c) 2-turned nanohelix structure and 5-turned nanohelix structure on Silicon substrate. (Upper) side view, (below) top view. Scale bar: 200 nm.

RT 반응기, 2-HT 반응기, 5-HT 반응기)를 제작하였다.

Rhodamine 6G (Rh6G) 용액은 대표적인 유기 염료 오염물질로 부식성이 강하고 수생환경에 심각한 생태학적 영향을 미칠 수 있다. Rh6G가 광촉매반응으로 분해되면 이산화탄소(CO₂) 및 물(H₂O)과 같은 환경에 무해한 독성이 덜한 유기 부산물로 분해된다. Rh6G 용액은 135 $\mu\text{L}/\text{min}$ 에서 640 $\mu\text{L}/\text{min}$ 영역의 다양한 유속으로 TiO₂ 기반 미세반응기에 주입되었다. 용액이 UV노광 하에서 미세반응기를 통과할 때, 용액 내의 Rh 6G 분자는 바닥 표면에서 광촉매에 의해 분해된다. 본 시스템의 확산과 대류간 상대적 중요성의 척도인 Péclet number, $P_e = \frac{Uh}{D}$ (U , h , D 는 각각 유속, 채널 높이 및 물에서 Rh6G의 확산계수 $2.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)가 180–2500 인 것을 고려하면 확산에 의한 물질 수송 보다는 대류현상이 우세한 상황이다.⁽¹¹⁾ 광촉매 반응은 반응기 표면에서 일어나므로 광촉매 표면적이 작은 평면 DT 반응기 (DT-reactor)의 경우 전유속에서 반응속도가 상대적으로 낮다. 반응기를 통과하는 동안 약 10 % 미만의 Rh6G가 분해되었다. 단위 시간당

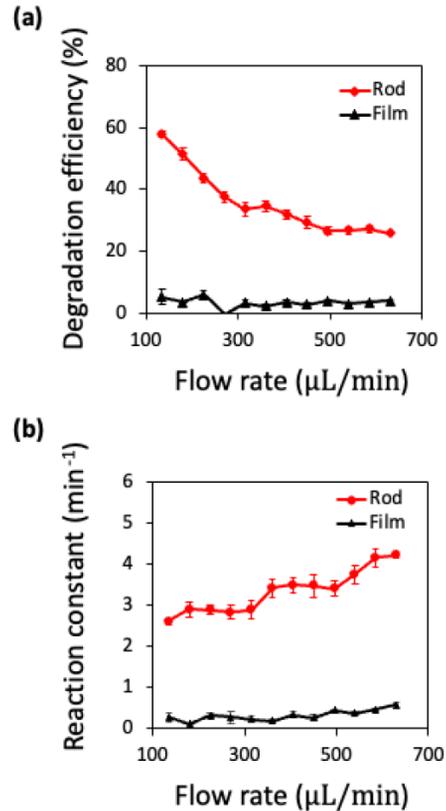


Fig. 3. Water purification capacity by photocatalytic degradation at different flow rates. (a) The Rh6G degradation efficiency and (b) reaction constant of the TiO₂ dense film-based microreactor and nanorod TiO₂ based microreactor. The error bars represent the standard deviations of the experimental results.

정제 능력을 나타내는 반응속도상수 k 값 또한 유량에 관계없이 $0.31 \pm 0.12 \text{ min}^{-1}$ 의 거의 일정한 값으로 현저히 낮았다 (Fig. 3b). 반면 RT기판을 이용한 경우 반응기 (RT-reactor)의 경우 상당히 개선된 수질정화 능력을 보여주었다. 135 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 낮은 유속에서 거의 모든 염료가 평균 분해 효율 약 58 %로 분해되었으며, 630 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 높은 유속에서도 평균 분해 효율은 27.9 %로 유지되었다. 반응속도상수의 범위는 2 min^{-1} 에서 4 min^{-1} 로 평면기판 반응기에 비하여 약 11 배 더 높은 값을 나타냈다. 유속이 증가함에 따라 반응기 내 체류시간이 그에 따라 감소했기 때문에 분해 효율도 감소했다.

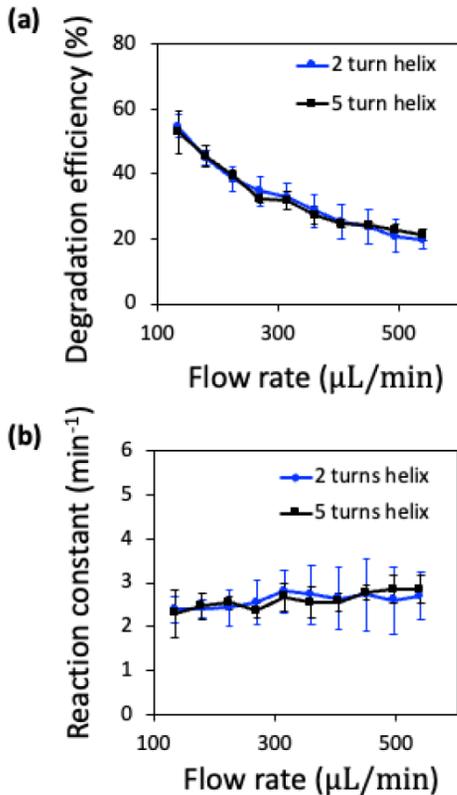


Fig. 4. Effect of nanostructures on water purification capacity by photocatalytic degradation at different flow rates. (a) The Rh6G degradation efficiency and (b) reaction constant of 2-turned nano-helix TiO₂ based microreactor and 5-turned nano-helix TiO₂ based microreactor. The error bars represent the standard deviations of the experimental results.

본 결과는 TiO₂ 가 조밀한 구조일때보다 다공성 나노구조일 때 광촉매 반응기의 정화능력을 확연히 향상시키며 대류 흐름 또한 물질전달 결핍을 해결해준다는 것을 보여준다. 반응 효율은 주로 광촉매 고유의 효율과 반응물의 물질 전달 효율에 의해 결정된다. 본 시스템은 바닥면에서 촉매반응이 일어날 때 반응에 필요한 Rh6G, 산소, 물 등의 반응물들이 채널 높이 방향의 확산과 유동 방향의 대류로 촉매에 공급된다.⁽¹²⁾ 이 때 고유 광촉매 효율이 높고, 반응에 필요한 반응물이 촉매 주변에 충분하지 않은 경우 물질의 결핍이 발생하고 반응 효율이 저하된다. 유속이

낮아 대류에 의한 새로운 반응물 공급이 상대적으로 적을때는 촉매반응이 채널 높이 방향의 확산으로 공급되는 물질량에 의존하게 되어 결핍 현상이 더욱 두드러질 수 있다. RT 반응기의 경우 반응속도상수는 유속이 증가함에 따라 점진적으로 증가하였는데 이는 유동 방향의 느린 유속과 채널 높이 방향의 확산만으로는 충분하게 공급되지 못하던 반응물이 유속의 증가로 충분히 공급되면서 활발한 촉매반응을 할 수 있었음을 나타낸다. 반면 DT반응기의 경우 유속과 관계없이 비교적 일정한 반응률을 보이는데, 촉매의 고유 반응률이 낮기때문에 전유속에서 촉매 반응에 필요한 물질을 충분히 확보되어 있었음을 유추할 수 있다.

그렇다면 nano-scale TiO₂ 자체의 구조적 변화는 수정화능력에 어떠한 영향을 끼치는지 알아보고자, 2HT 와 5HT 기반의 미세반응기의 수정화 능력을 평가하였다. Rh6G 용액은 135 μL/min에서 540 μL/min 영역의 다양한 유속으로 TiO₂ 기반 미세반응기에 주입되었다. 용액이 UV에 노광되며 미세반응기를 통과할 때, Rh6G 분자는 바닥 표면에서 광촉매에 의해 분해된다. 결론적으로 2HT 반응기와 5HT 반응기의 반응 성능은 크게 다르지 않았다. 130 μL/min의 비교적 낮은 유속에서는 각각 용액내 54.74 ± 4.5 %, 52.82 ± 8.86 %의 Rh6G를, 540 μL/min 유속에서는 20.0 ± 5.42 %, 21.17 ± 1.02 %의 Rh6G를 분해하였다. 두 경우 반응속도상수 또한 2 min⁻¹에서 3 min⁻¹ 사이의 거의 비슷한 값을 보였다. 본 값들은 RH 반응기의 결과값과도 유사한 수준이다. 이에따라 다양한 3차원 나노구조의 구조적 다양성은 수정화 능력에 큰 영향을 끼치지 않는다는 것을 확인하였다.

3.2 미세혼합기를 이용한 광반응기의 수정화 능력 향상

수정화 효율을 더욱 향상시키기 위해 헤링본 미세혼합기를 미세반응기에 적용하였다. 헤링본 미세혼합기는 안정적인 층류를 유지하는 미세반응기 내부에 규칙적이고 반복적인 와류를

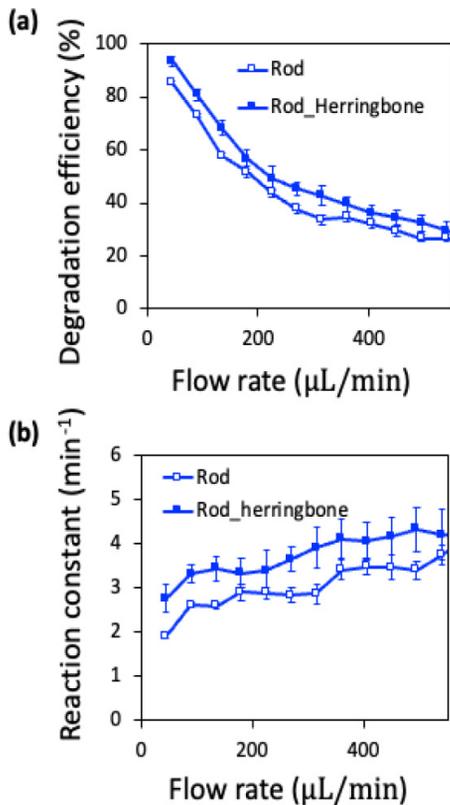


Fig. 5. Water purification capacity of nanorod TiO₂ based microreactor when applying the herringbone micromixer. Comparison of the performance (a) of the Rh6G degradation efficiency and (b) reaction constant at different flow rates. The error bars represent the standard deviations of the experimental results.

형성하여 혼합기내에 물질순환을 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁰⁾ 혼합기를 사용하여 RT 반응기의 정수 성능을 UV 조명하에서 다양한 유속에서 Rh6G 분해 능력을 측정하여 비교하였다. 헤링본 미세혼합기는 전유속에서 미세반응기의 정수화능력을 향상시켰다. 45 μL/min의 낮은 유속에서 혼합기가 있는 반응기의 경우 거의 93%의 Rh6G를 분해하였으며 이는 혼합기가 없는 반응기에 비해 9.3% 더 효율적이었다. 540 μL/min의 비교적 높은 유속에서도 미세혼합기 반응기는 30% 가량의 Rh6G를 분해하여 혼합기가 없을 때보다 6% 더 향상된 효율을 보였다. 이러한 증가 경향은 반응속도상수에서도 명확

히 관찰되었으며, 전유속에서 평균 21%의 향상된 수치를 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 광촉매를 이용한 미세반응기 수정화 시스템에서 광촉매의 다양한 나노구조가 수정화능력에 미치는 영향을 다루었다. 실험 결과 nanorod 혹은 helix 구조의 광촉매의 경우 평판의 광촉매에 비해 평균 10배 가량 향상된 정수 효율을 보였다. 한편 2-turned-helix와 5-turned-helix 광촉매 기반 기판을 사용한 반응기로 나노구조체 형상에 따른 정수효율을 비교하였을 때, 두 경우 거의 비슷한 정수 효율을 보였다. 이로 미루어보아 나노구조체의 광촉매는 매우 큰 표면 대 부피 비율을 가져 평판광촉매에 비해 정수효과를 크게 향상시키나, 나노구조의 형상 자체의 다양성은 정수효과에 큰 효과를 끼치지 않는다는 것을 알 수 있다. 더불어 nanorod TiO₂ 기반 반응기에 적용된 헤링본 미세혼합기는 반응기를 따라 물질 전달효율을 크게 향상시켜 평균 21% 정화효율을 향상시켰다. 본 연구결과는 에너지, 환경과학 및 생물학 분야 등 광촉매 및 광유체 미세반응기가 적용될 수 있는 많은 분야에 유용한 정보를 제공할 것이다.

본 광촉매 기반 수처리 시스템이 실제 산업에서 사용되기 위해서는 몇 가지 극복해야 할 요소들이 있다. 우선 정화할 수 있는 물의 양을 늘릴 필요가 있으며, 이는 반응기 시스템을 병렬 또는 직렬로 연결하여 해결할 수 있으리라 사료된다. 또한, 자외선 뿐만 아니라 더 넓은 파장의 자연광에서도 활발하게 반응하는 광촉매를 이용하여 좀더 사용하기 쉬운 시스템을 만들 수 있다. 더불어 현재 반응기를 여러 번 재사용할 수 있다 하더라도 향후 제품의 안정성을 보장하기 위해서 대면적 광촉매 나노구조체를 보다 견고하게 제조해야 할 필요가 있다.

후 기

이 연구는 한국연구재단 개인기초연구사업(기본연구) 과제번호 NRF-2021R1F1A1062297의 연구비 지원으로 수행되었음.

REFERENCE

- 1) Shannon, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* **452**, 301-310 (2008).
- 2) Akpan, U. G. & Hameed, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials* **170**, 520-529 (2009).
- 3) Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **25**, 1-29 (2015).
- 4) Lv, M. *et al.* Optimized porous rutile TiO₂ nanorod arrays for enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* **6**, 1615-1622 (2013).
- 5) Farrugia, C. *et al.* Suitability of different titanium dioxide nanotube morphologies for photocatalytic water treatment. *Nanomaterials* **11**, 708 (2021).
- 6) Liao, J. *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3D nanotube arrays. *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 171-177 (2012).
- 7) Nagamine, S. Photocatalytic microreactor using TiO₂/Ti plates: Formation of TiO₂ nanostructure and separation of oxidation/reduction into different channels. *Advanced Powder Technology* **31**, 521-527 (2020).
- 8) Nagamine, S. & Inohara, K. Photocatalytic microreactor using anodized TiO₂ nanotube array. *Advanced Powder Technology* **29**, 3100-3106 (2018).
- 9) Li, L., Tang, D., Song, Y. & Jiang, B. Dual-film optofluidic microreactor with enhanced light-harvesting for photocatalytic applications. *Chemical Engineering Journal* **339**, 71-77 (2018).
- 10) Hassell, D. & Zimmerman, W. Investigation of the convective motion through a staggered herringbone micromixer at low Reynolds number flow. *Chemical Engineering Science* **61**, 2977-2985 (2006).
- 11) Magde, D., Elson, E. L. & Webb, W. W. Fluorescence correlation spectroscopy. II. An experimental realization. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules* **13**, 29-61 (1974).
- 12) Lee, J., Lim, K. G., Palmore, G. T. R. & Tripathi, A. Optimization of microfluidic fuel cells using transport principles. *Analytical chemistry* **79**, 7301-7307 (2007).