

벤젠제거에 대한 광촉매 효율의 여기광원 의존성

Excitation Light Source Dependence of Photo-catalytic Efficiency for Benzene Removal

최용석¹, 김성진^{1,a}, 한영현¹, 유순재², 이은아³, 김학수³, 김송강⁴
(Yong-Seok Choi¹, Seong-Jin Kim^{1,a}, Young-Heon Han¹, Soon-Jae Yu², Eun-Ah Lee³, Hak-Soo Kim³, and Song-Gang Kim⁴)

Abstract

We have investigated the excitation-light source dependence of photo-catalytic efficiency for the benzene removal. The photo-catalytic module for the benzene removal is fabricated by a combination of GaN-based ultraviolet light-emitting diode (UV GaN-LED) and TiO₂ thin film coated on an aluminum plate. The benzene reduction rates of 365 nm and 375 nm modules at 60 mA junction current are approximately 8.95 %/Hr and 9.2 %/Hr, respectively, which indicates that 365 nm GaN-LED is more effective than 375 nm GaN-LED. The benzene reduction efficiency is also noticeably dependent on the excitation wavelength and excitation-light power, as well as it is increased with the shorter wavelength and higher excitation power. This result exhibits that UV GaN-LED is useful to remove the volatile organic compounds (VOCs) existing in the environment.

Key Words : UV GaN-LED, Volatile organic compound, Benzene, Photo-catalytic, TiO₂

1. 서론

일상생활에서 오일 및 유기 화합물 사용량이 증가하면서 방출되는 휘발성 유기화합물 (VOCs; Volatile Organic Compounds)도 급증하고 있다. 이들 휘발성 유기화합물은 광 스모그, 오존층의 파괴, 지구 온난화, 공기오염 등 환경오염의 주요 원인이 되고 있고, 이들의 해로운 성질은 인체에 위협적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 휘발성 유기 화합물은 건축자재, 가구, 접착제, 카펫, 흡연

및 연료의 연소 등 다양한 오염원으로부터 방출되어 빌딩증후군(Sick Building Syndrome)의 원인물질로 추정되고 있으며 점막자극, 두통, 구역질 및 현기증과 같은 증상을 일으키는 것으로 알려져 있다[1,2].

최근, 유기물질에 대한 연구결과에 따르면 공기 중의 금속성분과 휘발성 유기화합물은 인체에 중요한 발암성 물질이거나 만성 또는 급성의 건강장해를 일으킴으로써 인체에 나쁜 영향을 미친다. 특히, 겨울철 에너지 비용증가에 따라 실내공기를 환기하는 횟수가 감소하여 현대인의 유기화합물질에 장기간 노출되는 것은 피할 수 없는 현실이 되고 있다.

한편, 자외선 발광 다이오드 (UV GaN-LED; Ultraviolet GaN-Based Light-Emitting Diode)는 백색 발광 다이오드를 제조하기 위한 형광체 여기광원과 산화티탄(TiO₂)의 여기광원, 바이오 응용가능성 때문에 많은 관심을 불러일으키고 있으며, 고효율 발광 다이오드를 제작하기 위한 많은 노력

1. (주) 이츠웰 부설연구소
(충북 청원군 옥산면 남촌리 오창과학산업단지 9-4블럭)
2. 선문대학교 전자정보통신공학부
3. 선문대학교 화학공학과
4. 중부대학교 정보통신학과
a. Corresponding Author : kseongjin@itswell.com
접수일자 : 2005. 2. 21
1차 심사 : 2005. 3. 29
심사완료 : 2005. 5. 6

을 기울이고 있다[3,4]. 그러나 자외선 고출력 발광 다이오드를 얻기 위해서는 발광 다이오드의 결정성은 물론, 소자의 구조를 개선시켜야 한다. 특히, 단파장 발광 다이오드를 얻기 위해서는 InGaAlN의 질화물반도체에서 Al의 조성비를 증가시켜야 하지만 Al의 조성비 증가로 결정성을 저하시켜 비발광 중심이 증가하게 되고 발광 다이오드의 발광 효율을 저하시키게 된다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 질화물반도체 기판에 질화물 반도체를 성장하는 연구가 진행되고 있고 많은 특성향상을 보고하고 있지만[5,6] 제조원가 문제를 해결해야 하는 과제를 안고 있다.

본 논문은 화학물질 중 일반 대기 중에 다량으로 포함되어 있는 인체에 유해한 벤젠(C₆H₆), 톨루엔, 자일렌과 포름알데히드(CHCHO), 일산화탄소(CO) 등의 휘발성 유기화합물 중에서 대표적인 화합물인 벤젠을 반응가스로 선정하여 TiO₂의 광촉매 여기광원 파장과 여기광원 출력이 벤젠 제거 효율에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

촉매란 어떤 화학반응에서 자신은 변하지 않고 반응속도를 변화시키거나 반응을 개선시키는 등의 역할을 수행하는 것을 의미하고, 광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매작용이 빛 에너지를 받아 일어나는 것을 말한다.

광촉매에 사용할 수 있는 물질로는 TiO₂, ZnO, CdS, ZrO₂, SnO₂, V₂O₅, WO₃ 등과 페롭스카이트형 복합금속산화물(SrTiO₃) 등이 있다. 그러나 실질적으로 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 광학적으로 활성이 있으면서 광 부식이 없는 것이 바람직하고 생물학적, 화학적으로 안정하여야 하며, 가시광선이나, 자외선 영역의 빛을 이

용할 수 있어야 할 뿐 아니라, 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다. Ti은 지각 중에 아홉 번째로 많은 원소이고 화장품에 사용하는 백색안료나 백색 페인트는 주로 TiO_x으로 제조한 것이다. 안료는 가능하면 빛에 의해 반응하지 않는 TiO_x이 사용되고, 공기청정기 등의 광촉매 응용제품에도 광에 반응을 잘하는 TiO_x이 사용된다. 또한, TiO_x는 매우 풍부한 자원이고, 광촉매로서 내구성, 내마모성이 우수하며, 안전하고 무독물질로 폐기하여도 2차 공해에 대한 염려가 없다. 특히, TiO_x은 광촉매의 조건과 활성화를 고려해 볼 때, 빛을 받아도 자신은 변화하지 않기 때문에 반영구적으로 사용할 수 있고, 광 반응에 의해 생성되는 활성산소(-OH)는 염소(Cl₂)나 오존(O₃) 보다 산화력이 높아 살균력이 뛰어나며, 모든 유기물을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있는 기능을 갖고 있어 광촉매 물질로 많은 연구가 이루어지고 있다[7].

그림 1은 광촉매 반응기의 모식도를 나타낸 것이다. 그림 1에서와 같이, 15L의 밀폐된 반응기 내부에 MFC (Mass Flow Controller)를 통해 100 ppm의 벤젠을 주입하여 자외선 GaN-LED의 구동

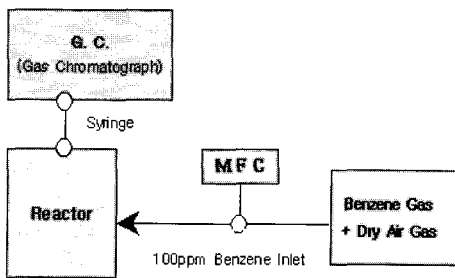


그림 1. 광촉매 반응기의 모식도.
Fig. 1. Schematic diagram of photo-catalytic reaction chamber.

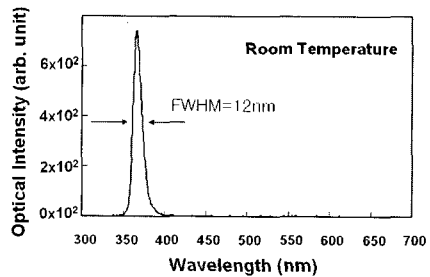


그림 2. 365 nm GaN-LED의 20 mA 발광 스펙트럼.
Fig. 2. 20 mA electroluminescence (EL) spectrum of 365 nm GaN-LED.

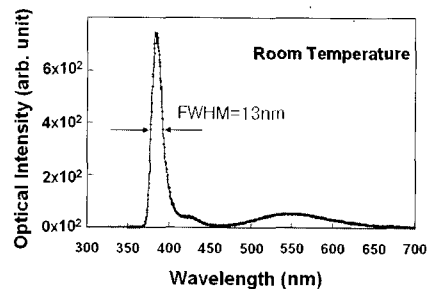


그림 3. 375 nm GaN-LED의 20 mA 발광스펙트럼.
Fig. 3. 20 mA electroluminescence (EL) spectrum of 375 nm GaN-LED.

전류 및 구동시간 경과에 따른 벤젠 제거율을 auto sampling valve가 장착된 HP 6890 GC (Gas Chromatography) 장비를 통하여 단위 시간간격으로 측정하여 모니터링 하였다.

그림 2 와 그림 3은 20 mA의 구동전류에서 365 nm와 375 nm GaN-LED의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 365 nm GaN-LED의 발광 중심파장, 반치폭, 광출력은 각각 365.5 nm, 12 nm와 1 mW 이고, 375 nm GaN-LED의 발광 중심파장, 반치폭, 광출력은 각각 375.6 nm, 13 nm와 2.1 mW이다. 이와 같은 결과는 GaN-LED의 발광파장에 따라 광출력이 크게 의존하는 것을 의미한다. 발광 파장이 짧은 수록 광 출력이 낮은 것은, 단파장화를 위하여 Al조성을 증가시켜야 하며 Al조성이 증가 할 수록 질화물반도체의 막질이 나빠져 비 발광 중심 밀도가 증가했기 때문이다.

그림 4는 375 nm GaN-LED로 제작된 벤젠 제거실험용 광촉매 모듈 사진이다. 광촉매 모듈은 100개의 375 nm GaN-LED와, 100개의 365 nm GaN-LED를 PCB (Printed Circuit Board)기판에 집적화시켜 제작하였다.

광촉매 여기 광원인 자외선 발광 다이오드 모듈은 bar coater 장비를 이용하여 TiO_x 박막을 약 4 um 두께로 코팅한 알루미늄 관으로부터 100 mm 간격으로 양면에 고정시켜 반응기에 장착한 후, 100 ppm의 벤젠 표준 가스를 주입하여 단위 시간 간격으로 GC를 이용하여 반응기내의 벤젠 제거율을 측정하였다. 반응기내의 단위 시간당 벤젠 제거율은 GaN-LED의 발광 파장과 GaN-LED에 주입되는 구동전류에 따라 측정하였다.

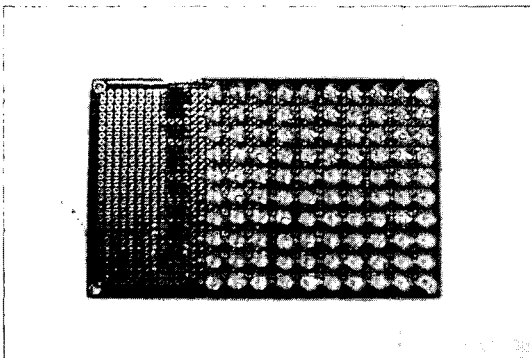


그림 4. 100개의 375 nm GaN-LED를 사용한 광촉매 모듈사진.

Fig. 4. Photograph image of 375 nm GaN-LEDs array module(100 ea).

3. 결과 및 토론

그림 5는 밴드 다이어그램의 개략도 및 광촉매 반응의 모식도를 나타낸 것이다. 그림 5(a)에서 보는 바와 같이, 광촉매 반응은 TiO₂ 표면에 밴드 갭 이상의 에너지를 가지는 파장 ($\lambda < 400$ nm)의 빛을 조사할 경우, TiO₂ 표면에 있는 전자는 가전자대 (Valence Band)에서 전도대 (Conduction Band)로 전이가 일어나게 되고, 이로 인하여 가전자대에는 정공 (Hole)이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 정공은, 그림 5(b)에서 보는 바와 같이, TiO₂ 표면으로 확산 이동하여 TiO₂ 표면에 흡착된 물이나 OH⁻과 정공이 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 하고 공기에 존재하는 산소의 경우에는 전자와 반응하여 O₂²⁻를 생성하여 더 많은 OH 라디칼을 생성시켜 TiO₂ 표면의 유기물질을 분해하게 된다. 또한 OH 라디칼과 O₂²⁻라디칼은 반응 중간 생성물로 생성되는 H₂O₂에 의하여 발생되기도 한다. H₂O₂, O₂, HO₂는 생성된 전자를 소비하여 재결합을 방지하고 OH 라디칼의 생성을 증가시키며 광촉매 반응에서 생성된 OH 라디칼과 O₂²⁻라디칼은 유기물질을 산화시키는 산화제 역할을 한다.

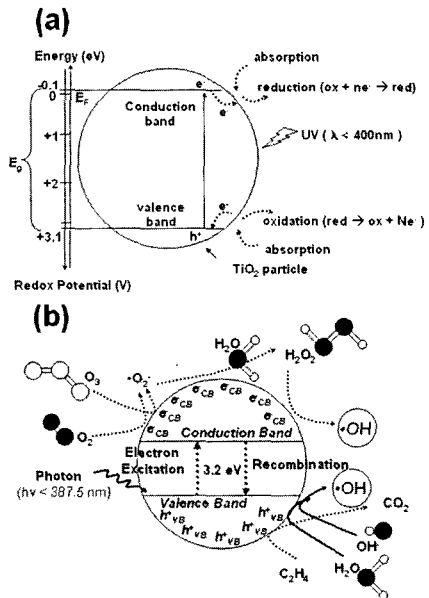


그림 5. (a) 밴드 다이어그램 개략도, (b) 광촉매 반응 모식도.

Fig. 5. Schematic diagrams of (a) band structure and (b) photo-catalytic reaction.

그림 6은 100개의 365 nm, 100개의 375 nm의 GaN-LED로 구성된 광촉매 모듈에 대한 광촉매 여기광원의 파장과 여기광원의 광 출력에 대한 반응기 내의 벤젠 제거율과 벤젠제거 효율의 변화를 나타낸 것이다. 벤젠 제거율은 광촉매 여기광원의 파장과 여기광원 출력 (구동전류)에 크게 의존하고, LED구동전류 및 반응시간이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 벤젠 제거효율은 반응시간에 따라 감소함을 알 수 있다.

375 nm GaN-LED의 광촉매 모듈에 60 mA 구동전류를 인가하였을 때 시간당 최대 9.20 %의 벤젠제거율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 시간에 따라 벤젠 제거효율이 낮아지는 것은 고 전류인가에 의한 발광 다이오드의 열화 및 UV광원에 의한 에폭시 경화에 기인하는 것으로 사료되며, 발광 다이오드의 열화문제는 발광 다이오드의 열배기 어셈블리를 결합하여 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 UV광원에 의한 에폭시 경화 문제는 열배기 장치를 도입한다 할지라도 쉽게 해결 할 수 없으며, UV광원에 반응하지 않는 Si 에폭시 채용 또는, 에폭시를 사용하지 않는 TO 패키징을 함으로서 해결 할 수 있다. 그러나 발광 다이오드와 공기의 중간 굴절률을 갖는 에폭시를 사용하지 않은 것은 발광 다이오드의 고 출력화를 저해하기 때문에 이에 대한 지속적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

한편, 365 nm GaN-LED의 광촉매 모듈에 60 mA 구동전류를 인가하였을 때 시간당 최대 8.95 %의 벤젠제거율을 얻을 수 있음을 보여준다. 이와 같은 결과는 375 nm GaN-LED 광촉매 모듈은 365 nm GaN-LED 광촉매 모듈보다 효과적으로 벤젠을 제거하고 있음을 의미한다.

광촉매 여기광원의 파장과 벤젠제거 효율과의 상관관계를 보다 정량화된 결과를 유추하기 위하여 단위시간, 단위광출력당 벤젠제거 효율을 환산해 보았다. 그림 6에서 보는 바와 같이, 벤젠제거 효율은 반응시간이 경과함에 따라 감소하는 것을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 앞에서 논의한 바와 같이 GaN-LED의 열화 및 에폭시 경화현상 때문이다. 60 mA의 구동전류에서 365 nm GaN-LED의 벤젠제거 효율은 최대 $2.6 \times 10^{-2} \%$ /mW·hr (광출력: $344 \text{ mW}@60 \text{ mA} = 3.44 \text{ mW} \times 100$ 개)이고, 375 nm GaN-LED의 벤젠 제거효율은 $1.3 \times 10^{-2} \%$ /mW·hr (광출력: $712 \text{ mW}@60 \text{ mA} = 7.12 \text{ mW} \times 100$ 개)이다. 이것은 앞에서 논의한 벤젠제거율에 대한 결과와 상반되며, 단위 GaN-LED당 벤젠제거효율은 375 nm GaN-LED가 높다 할지라도, 단위시간, 단위광출력당 벤젠제거 효율은 365 nm의 광촉매 여기광원이 375 nm 광촉매 여기광원 보다 효과적으로 TiO_x 를 활성화시킨다는 것을 의미한다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때, 벤젠제거효율을 증가시키기 위해서는 GaN-LED의 단파장화 및 고출력화를 달성하는 것이 바람직하다. 최근, GaN-LED의 단파장화 및 고출력화를 달성하기 위한 연구가 많이 진행되고 있고, 표면에 거칠기를 주어 광 추출효율을 증가시킨 GaN-LED, GaN기판에 일종접합 성장하여 결정결함을 줄여 내부양자효율을 증가시킨 GaN-LED, 사파이어 기판을 열전도가 우수한 금속 기판으로 대체 시켜 고효율화를 달성시킨 수직전극형 GaN-LED가 대표적인 연구사례라고 할 수 있다.

그러나 광촉매 여기광원이 단파장일수록 벤젠제거 효율이 높다 할지라도 GaN-LED 제조와 GaN-LED 고출력화 관점에서 보면 단파장 GaN-LED를 제조하는 것은 장파장 GaN-LED를 제조하는 것보다 용이하지 않을 뿐만 아니라, 단파장 GaN-LED의 고출력화도 용이하지 않기 때문에 가능한 장파장에서 광촉매 효율이 우수한 광촉매 재료를 개발하는 것이 중요하고, GaN-LED를 이용한 환경응용제품이 널리 보급되기 위해서는 제조 원가와 광촉매 효율을 고려한 시스템 구성이 중요하다.

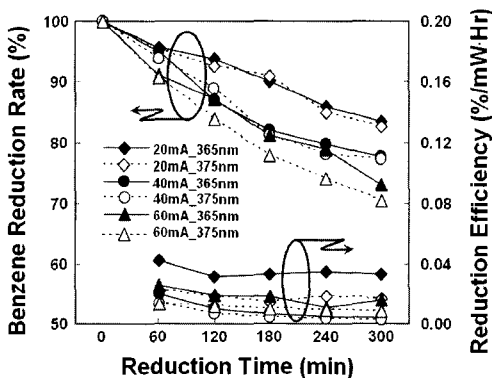


그림 6. 100개의 UV GaN-LED를 사용한 광촉매 모듈의 반응시간과 광촉매 여기광원에 따른 반응기 내의 벤젠 제거율 및 벤젠제거 효율 의존성.

Fig. 6. The dependences of benzene reduction rate and benzene reduction efficiency as the functions of reaction time and excitation-light source for UV GaN-LEDs modules.

4. 결 론

벤젠제거 효율을 개선시키기 위하여 광촉매 효율의 여기광원 파장 및 광 출력 의존성을 조사하였다. 광촉매 효율은 여기광원의 파장에 크게 의존하였으며, 여기광원이 단파장일수록 광촉매 효율은 개선되었다.

100개의 375 nm GaN-LED와 365 nm GaN-LED를 이용한 광촉매 모듈은 60 mA 구동전류에서 각각 시간당 최대 9.20 %와 8.95 %의 벤젠제거율을 보였다. 이러한 결과는 365 nm GaN-LED와 375 nm GaN-LED에 대하여 각각 2.6×10^{-2} %/mW hr, 1.3×10^{-2} %/mW hr의 벤젠제거 효율임을 의미하며, 365 nm 광촉매 여기광원이 375 nm 광촉매 여기광원보다 효과적으로 벤젠을 제거함을 의미한다.

참고 문헌

- [1] 신혜수, 김윤신, 허귀석, "실내의 공기중 휘발성 유기화합물질(VOCs)의 농도조사에 관한 연구", 한국대기보전학회지, 9권, 4호, p. 310, 1993.
- [2] B. Y. Lee, S. H. Park, S. C. Lee, M. S. Kang, C. H. Park, and S. J. Choung, "Optical properties of Pt-TiO₂ catalyst and photocatalytic activities for benzene decomposition", Korean J. Chem. Eng., Vol. 20, No. 5, p. 812, 2003.
- [3] T. Mukai, D. Morita, and S. Nakamura, "High-power UV InGaN/AlGaIn double-heterostructure LEDs", J. Cryst. Growth, Vol. 189/190, p. 778, 1998.
- [4] K. Tadatomo, H. Okagawa, Y. Ohuchi, T. Tsunekawa, Y. Imada, M. Kato, and T. Taguchi, "High output power InGaN ultraviolet light-emitting diodes fabricated on patterned substrates using metalorganic vapor phase epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 6B, p. L583, 2001.
- [5] 김창연, 김성진, 최용석, 한영현, 유순재, 김송강, "405 nm GaN-LED의 고 휘도화에 의한 백색발광다이오드의 특성 향상", 새물리, 50권, 3호, p. 180, 2005.
- [6] M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, and T. Mukai, "InGaIn-based near ultraviolet and blue-light-emitting diode with high external quantum efficiency using a patterned sapphire substrate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, No. 12B, p. L1431, 2002.
- [7] 정재훈, 문정오, 문병기, 순세모, 정수태, "광화학 반응에 의한 TiO₂ 나노입자 형성 및 광학 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 2호, p. 125, 2003.