TiO_{2-x}N_x의 저온제조 및 광화학적 특성

정 동 운*

원광대학교 생명나노화학부

(접수 2009. 12. 11; 수정 2009. 12. 30; 게재확정 2010. 1. 10)

Low Temperature Preparation and Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x

Dongwoon Jung*

Department of Bio-nano Chemistry and Institute of Natural Basic Sciences, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

*E-mail: djung@wonkwang.ac.kr

(Received December 12, 2009; Revised December 30, 2009; Accepted January 10, 2010)

요약. 용액침전법에 의해 TiO₂ 및 TiO_{2-x}N_x를 제조하였다. TiO_{2-x}N_x 시료는 순수한 TiO₂의 띠 간격인 3.20 eV (390 nm 흡광)로부터 1.77 eV (700 nm 흡광)까지 띠 간격이 줄어들게 되어 자외선 영역 뿐 아니라 가시광선 전체 영역에서도 흡광이 발생하였다. 가시광선에서의 광촉매 활성에서도 TiO_{2-x}N_x 시료는 순수한 TiO₂ 및 P-25보다도 더 높은 활성도를 나타냈다.

주제어: TiO₂, 질소치환-TiO₂, 광촉매, 띠 간격

ABSTRACT. TiO₂ and N-substituted TiO_{2-x}N_x were synthesized by using precipitation method. TiO_{2-x}N_x compound absorbed whole UV light as well as long wavelength of visible light (400 - 700 nm) because of the change of band gap from 3.2 eV to 1.77 eV. Results obtained revealed that TiO_{2-x}N_x showed higher activity than pure TiO₂ or P-25 for visible-photocatalytic degradation of 1,4-dichlorobenzene.

Keywords: TiO₂, N-doped TiO₂, Photocatalyst, Band gap

서론

신재생 에너지 및 물과 공기의 정화에 대한 욕구의 증가는 기존의 기술을 능가하는 새로운 재료의 개발을 요구하고 있다. 광촉매는 에너지 변환, 대기의 정화, 그리고 유해한 유기 물질들의 분해에 가장 훌륭한 수단으로 인식되어 왔으며 실제 널리 이용되어 왔다.^{1,2} 이러한 측면에서 산화티탄(TiO₂)은 높은 광촉매 효율, 가격의 저렴함, 그리고 장기적인 사용에도 화학적으로 안정하다는 이유 때문에 지금까지 많은 관심을 받아왔다. 그러나 이 물질은 상대적으로 큰 띠 간격 때문에 자외선 영역에서만 활성화되는 단점이 있다 (Anatase의 띠 간격: Eg=3.2 eV). 태양광 중의 자외선 에너지 비율은 5% 미만인 반면 가시광선 에너지의 비율은 약 42%에 달한다. 또한 TiO₂의 낮은 양자효율 때문에 이 물질의 응용이 많은 제한을 받아왔다. 따라서 가시광선 영역에서 높은 양자효율로 작동하도록 하기 위하여 TiO₂에 여러 가지 변화를 주는 많은 연구들이 진행되고 있다. 가장 확실한 방법은 가시광선 영역에서 TiO₂가 유해한 유기 물질들을 분해하는 광촉매 역할을 잘 하도록 적절한 방법으로 이 물질을 개조하는 것이다.

TiO₂의 띠 간격 조절을 위한 주요한 연구 주제의 하나는 TiO₂ 중의 Ti⁴⁺ 이온을 다른 양이온으로 도핑하거나 O²⁻ 이온을 다른 음이온으로 도핑하는 것이다. 최근에 산소를 탄소,³⁻⁵ 질

소,^{6,7} 황,⁸ 불소⁹로 치환하거나 두 가지 원소로 동시에 치환¹⁰ 하는 방법을 이용하여 TiO₂의 광 촉매 활성을 증진시키는 연구결과들이 보고되었다. 또한 Ti를 다른 전이금속¹¹⁻¹⁶ 또는 란타넘계열 금속^{17, 18}으로 치환하여 TiO₂의 띠 간격을 줄인 연구결과들도 보고되었다. 또 다른 연구결과로는 Ti와 O를 각각 다른 전이금속 및 다른 비금속 원소로 동시에 치환하여 띠 간격의 조절에 성공한 것으로 나타났다.¹⁹⁻²⁰ 광 흡수영역이 낮은 에너지 영역(작은 띠 간격)으로 변화하면서 가시광선 영역에서의 광촉매 활성이 나타나도록 하는 도핑방법에서 치환하는 물질의 종류에 따른 광촉매 활성도의 영향에 대해서는 아직까지 확실하게 결론지어진 것이 없다. 다만 지금까지의 결과를 종합하면 띠 간격의 변화를 위해서는 도핑이 필수적이며 특히 산소의 위치에 질소를 일부 치환하는 방법이 다른 비금속 원소를 치환하는 방법에 비하여 반응이 용이하고 또한 질소치환 TiO₂가 가시광선 영역에서 일반적으로 높은 광촉매 효율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이는 질소의 2p-궤도 띠가 산소의 그것과 혼성을 형성하면서 전체적인 띠 간격을 줄이기 때문이다.

용액침전법은 보통 80 - 90 °C 정도의 저온에서 결정을 성장시키는 방법이므로 특별한 장비가 없이도 생성물의 제도가 가능하므로 최근 들어 매우 각광받는 입자 제조법이다. 특히 이 방법은 낮은 온도에서 매우 경제적으로 많은 양의 생성

물을 얻을 수 있기 때문에 기존의 고체반응법이나 수열합성법에 비하여 오늘날 아주 훌륭한 반응법으로 알려져 있다. 그러나 용액침전법으로 제조되는 TiO₂ 나노입자는 입자의 크기가 제각각이며 또한 morphology가 서로 다른 경우가 많아 아직도 해결해야 할 과제가 많은 분야이다. 더구나 TiO₂ 중의 산소나 Ti를 다른 원소로 치환하는 경우는 향후 해결해야 할 많은 문제를 가지고 있다. 이 논문에서는 용액침전법으로 TiO₂를 제조하고 제조된 시료중의 산소를 질소로 치환한 TiO_{2-x}N_x 시료의 광학적 특성에 대하여 알아볼 것이다.

실험방법

5 °C 이하의 온도를 유지할 수 있도록 얼음중탕을 준비하고 여기에 둥근 플라스크를 장치한다. 플라스크에 증류수를 넣은 후 용액을 교반하면서 TiCl₄ (Aldrich, 99.9%)를 한 방울씩 서서히 가한다. TiCl₄ 용액을 모두 첨가한 후 약 1시간 동안 계속해서 교반을 하여 TiOCl₂ 모액이 생성되도록 한다. 생성된 모액을 자석젓개와 함께 바이엘 병에 넣고 뚜껑을 완전히 막은 후 80 °C로 유지하면서 2시간 동안 교반하였다. 원심분리기를 작동하여 얻어진 생성물을 증류수로 3회 수세한 후 오븐에서 건조시켰다. 얻어진 입자는 결정성이 부족한 상태이며 따라서 이 입자들을 500 °C에서 3시간 동안 열처리하여 결정형 Anatase상 TiO₂를 제조하였다. 얻어진 TiO₂와 Thiourea (Aldrich)를 4:1의 몰비로 혼합한 후 pellet 상태로 500 °C에서 1시간 동안 가열하여 TiO₂ 중의 산소 일부를 질소로 치환하였다. 실험에서 얻어진 모든 입자들은 다음 단계로 넘어가기 전에 XRD (Rigaku)를 통하여 구조분석 및 2차 생성물의 존재 여부를 분석하였다. 또한 치환된 생성물은 치환을 확인하기 위하여 XPS (Thermoscientific, K-alpha)를 이용하여 산소 및 질소의 binding energy를 측정하는 분석을 하였다. 또한 FE-SEM (Hitachi S-4800) 영상을 이용하여 치환 전후의 입자 크기 및 입자의 morphology를 확인하였다. 구조분석 및 성분분석을 마친 후 시료들의 광 특성을 파악하기 위하여 자외선-가시광선 분광계 (Shimadzu reflectance UV-vis spectrophotometer)를 통하여 스펙트럼을 확인하였다. 광촉매 효과를 살펴보기 위하여 현재 시판되는 Daegusa P-25 광촉매와 본 실험에서 제조된 TiO_{2-x}N_x를 사용하여 가시광선 영역에서 유기물 분해능 실험을 하였다. 이 때 사용된 유기물은 물에 희석된 1,4-dichlorobenzene을 사용하였다. 시간에 따른 유기물의 농도는 자외선 분광계에서 나타난 peak의 면적을 계산하여 구하였다. 가시광선 영역에서의 광촉매 실험을 위해서는 자외선 차단 필름을 사용하여 자외선을 차단하고 필름을 투과하는 가시광선에 의한 촉매활성을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에 순수한 TiO₂ 및 TiO_{2-x}N_x의 XRD pattern을 나타냈

다. 전형적인 anatase 상의 특징적인 2θ 위치에 peak들이 잘 나타나 있어 순수한 TiO₂ 및 TiO_{2-x}N_x가 모두 anatase 상 구조를 가지는 것으로 확인되었다. 질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x의 경우에도 peak의 위치가 순수한 TiO₂의 peak 위치와 거의 동일하게 나타나 있다. 이는 질소가 산소의 위치에 치환되었다고 이들의 크기가 거의 비슷하여 TiO₂ 단위격자의 크기가 거의 변화되지 않음을 뜻한다.

질소의 치환이 성공적으로 이루어졌나를 확인하기 위하여 XPS 분석을 통하여 N 1s의 binding energy를 확인하였다. Fig. 2에서는 Ti 2p, O 1s, 그리고 N 1s의 binding energy peak를 보여주고 있다. TiO₂에서 생성된 Ti-O 결합 때문에 Ti 2p는 458.75 eV 및 465 eV에서 전형적인 peak들이 나타나며 [Fig. 2(a)] O 1s는 530 eV에서 전형적인 peak이 관찰된다 [Fig. 2(b)]. Fig. 2(c)에서 나타난 바와 같이 N 1s의 binding energy peak는 두 개의 서로 다른 peak들이 혼합되어 있으며 이를 세분화하면 396 eV 및 400 eV의 두 가지 peak로 나타나는데 이는 N-doping에 의해 Ti-N 결합이 형성되었을 때 나타나는 위치와 같다.²¹⁻²⁵ 따라서 생성된 TiO_{2-x}N_x 시료에서는 미량의 질소가 산소의 위치에 성공적으로 치환되어 있음을 확인할 수 있다.

질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x의 SEM 영상이 Fig. 3에 나타나 있다. 15 - 20 nm의 입자들이 포도송이처럼 모여 70 - 90 nm의 덩

Fig. 1. XRD patterns of (a) pure TiO₂ and (b) N-doped TiO₂.

Fig. 2. Binding energy of (a) Ti 2p, (b) O 1s and (c) N 1s in N-doped TiO_2 .

어리를 이루며 이 덩어리들이 다시 모여 2-2.5 mm 크기의 독립된 큰 입자를 이루고 있다. 모든 입자들이 구형을 나타내며 비교적 고르게 분포함을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 순수한 TiO_2 , $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, 그리고 비교대상으로 선택한 Daegusa의 P-25에 대한 UV 흡광도를 나타내고 있다.

Fig. 3. SEM images of N-doped TiO_2 .

Fig. 4. UV-Vis Reflectance spectra of ① P-25, ② TiO_2 and ③ N-doped TiO_2 .

그림에서 나타났듯이 순수한 TiO_2 와 P-25는 410 nm에서 absorption edge가 형성되며 파장이 짧아질수록 급격하게 흡광도가 증가하여 400 nm 이하의 파장에서는 흡광이 완전하게 일어나고 있어 전형적인 자외선 흡수체의 모양을 띠고 있다. 그러나 질소가 치환된 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 의 경우에는 absorption edge가 70 nm에서 시작되어 가시광선 영역에서 흡광도를 보이고 있다. 가시광선 영역에서는 파장이 짧아질수록 점점 흡광도가 증가하다가 400 nm 이하의 자외선 영역에서는 순수한 TiO_2 및 P-25

Fig. 5. Photodegradation of 1,4-dichlorobenzene under visible light for 0, 30 min with (a) P-25, (b) TiO₂ and (c) N-doped TiO₂.

Table 1. Photocatalytic activity of catalysts under visible light

	P-25	TiO ₂	N-doped TiO ₂
Initial concentration	16.686	16.115	16.759
Final concentration	15.196	14.591	14.627
% decrease	8.9%	9.5%	12.7%

와 마찬가지로 완전한 흡광도를 나타내고 있다. 결과적으로 질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x는 가시광선 영역에서 빛을 흡수하여 활성화 될 수 있는 가능성을 가지고 있음을 알 수 있다. 결국 질소가 치환될 경우 순수한 TiO₂의 띠 간격인 3.20 eV (390 nm 흡광)로부터 1.77 eV (700 nm 흡광)까지 띠 간격이 줄어들게 되어 자외선 영역 뿐 아니라 가시광선 전체 영역에서도 흡광이 발생하게 된다. 자외선-가시광선 흡광도에서 질소 치환 후 저에너지 영역의 흡광이 특징적으로 생기는 것을 볼 때 치환 시 TiO₂의 띠 구조 변화는 주로 질소의 존재에 따른 불순물 준위의 생성에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 TiO₂에서 Ti를 다른 금속으로 치환했을 때의 띠 간격 변화결과와 매우 유사하다.²⁶⁻²⁸ 가시광선 영역에서 흡광이 일어나기 때문에 TiO_{2-x}N_x 시료는 백색이 아니라 색깔이 약간 나타난다.

Fig. 5에서는 순수한 TiO₂, 질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x, 그리고 P-25를 광촉매로 사용하여 가시광선을 조사했을 때 시간에 따라 수용액에 혼합된 1,4-dichlorobenzene의 농도가 변화하는 결과를 나타내고 있다. 1,4-dichlorobenzene은 benzene 고리를 함유하여 220 nm에서 강한 흡광을 보이는 물질로 광촉매 실험에서 자외선-가시광선 분광계를 이용한 분석에 널리 사용되는 유기물이다. 1,4-dichlorobenzene에 의한 자외선 흡광도의 변화를 calibration하여 이 유기물의 농도를 측정하였는데 30분이 지난 후 세 가지 광촉매에서 모두 1,4-dichlorobenzene의 농도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 특히 TiO_{2-x}N_x 시료를 광촉매로 사용했을 때 1,4-dichlorobenzene의 농도가 다른 두 가지 시료에 비하여 더 많이 감소하는 것을 알 수 있다.

Table 1에서는 시간에 따라 세 가지 광촉매에 의해 변화된 자외선 흡광도의 넓이를 계산하여 1,4-dichlorobenzene의 농도를 구한 값이 나타나 있다. 순수한 TiO₂의 경우 가시광선에 의한 광촉매 활성화는 P-25와 비슷하나 TiO_{2-x}N_x 시료에 비하여 활성도가 2/3 정도로 현저히 낮았다. 결과적으로 질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x의 경우 N 2p 궤도와 O 2p 궤도의 혼성으로 인하여 띠 간격이 순수한 TiO₂에 비하여 줄어들게 되어 가시광선 영역에서의 흡광도가 나타나며 따라서 가시광선에 의한 촉매 활성이 증진되는 것을 확인할 수 있었다.

결론

용액침전법에 의해 질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x를 제조하였다. XPS 분석을 통하여 질소가 Ti와 직접적으로 결합한 것으로 확인되어 치환 화합물이 잘 생성되었음을 알 수 있었다. 자외선 분광계를 사용한 실험결과를 보면 질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x 시료는 순수한 TiO₂의 띠 간격인 3.20 eV (390 nm 흡광)로부터 1.77 eV (700 nm 흡광)까지 띠 간격이 줄어들게 되어 자외선 영역 뿐 아니라 가시광선 전체 영역에서도 흡광이 발생하였다. 가시광선 영역에서 1,4-dichlorobenzene의 분해능을 관찰하여 얻은 광촉매 활성화 결과에서 순수한 TiO₂는 활성이 작았으나 질소가 치환된 TiO_{2-x}N_x 시료는 P-25보다도 더 높은 활성도를 나타냈다. 결과적으로 TiO₂에서 질소가 미량 치환될 경우 순수한 TiO₂에 비하여 향상된 가시광선 흡수율을 나타냈고 이로 인하여 가시광선 영역에서 훨씬 높은 촉매 활성을 보였다.

REFERENCES

1. Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
2. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
3. Nakano, Y.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 052111.
4. Liu, H.; Imanishi, A.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8603.
5. Ren, W.; Ai, Z.; Jia, F.; Zhang, L.; Fan, X.; Zou, Z. *Appl. Catalysis* **2007**, 69, 138.
6. Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Selloni, A.; Valentin, C. D.; Pacchioni, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15666.
7. Sato, S.; Nakamura, R.; Abe, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 284, 131.
8. Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 454.
9. Chen, D.; Yang, D.; Wang, Q.; Jiang, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 4110.
10. Li, D.; Ohashi, N.; Hishita, S.; Kolodiazny, T.; Haneda, H. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3293.
11. Carneiro, J. O.; Teixeira, V.; Portinha, A.; Dupak, L.; Magalhaes, A.; Coutinho, P. *Vacuum* **2005**, 78, 37.
12. Zhang, X.; Zhou, M.; Lei, L. *Catal. Commun.* **2006**, 7, 427.
13. Sonaeane, R. S.; Kale, B. B.; Dongare, M. K. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 85, 52.

14. Nahar, Mst. S.; Hasegawa, K.; Kagaya, S.; Kuroda, S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 286.
 15. Yuan, Z.; Zhang, J.; Li, B.; Li, J. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7091.
 16. Barakat, M. A.; Schaeffer, H.; Hayes, G.; Ismat-Shah, S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *57*, 23.
 17. Quan, X.; Zhao, Q.; Tan, H.; Sang, X.; Wang, F.; Dai, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 90.
 18. Shen, X. Z.; Liu, Z. C.; Xie, S. M.; Guo, J. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1193.
 19. Rane, K. S.; Mhalsiker, R.; Yin, S.; Sato, T.; Cho, K.; Dunbar, E.; Biswas, P. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3033.
 20. Bettinelli, M.; Dallakasa, V.; Falcomer, D.; Fornasiero, P.; Gombac, V.; Montini, T.; Romano, L.; Speghini, A. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146*, 529.
 21. Sato, S.; Nakamura, R.; Abe, S. *Appl. Catal. A* **2005**, *284*, 131.
 22. Nambu, A.; Graciani, J.; Rodriguez, J. A.; Wu, Q.; Fujita, E.; Frenandez-Sanz, J. J. *Chem. Phys.* **2006**, *125*, 094706-1.
 23. Diwald, O.; Thompson, T. L.; Goralski, E. G.; Walck, S. D.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 52.
 24. Saha, N. C.; Tompkins, H. G. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3072.
 25. Chen, X.; Lou, Y.; Samia, A. C.; Burda, C.; Gole, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 41.
 26. Deng, J.; Wang, D.; Wei, X.; Zhai, R.; Wanh, H. *Surf. Sci.* **1991**, *249*, 213.
 27. Bullen, H. A.; Garret, S. J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 243.
 28. Sakthivel, S.; Kisch, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4908.
-