

총 설

효율적인 가시광 활성 음이온 도핑 광촉매

인 수 일[†]

펜실베이니아 주립대학교 화학과
PA 16802, 미국
(2010년 12월 8일 접수, 2010년 12월 23일 채택)

Efficient Visible Light Activated Anion Doped Photocatalysts

Su-II In[†]

Department of Chemistry, the Pennsylvania State University, PA 16802, USA
(Received 8 December 2010; accepted 23 December 2010)

요 약

가시광 영역에서 활성을 보이는 광촉매는 태양광을 이용한 광촉매분해, CO₂ 변환을 위한 융합 시스템과 물로부터 수소를 생산하는 분야에 있어서의 높은 실현 가능성 때문에 최근 많은 주목을 받고 있다. 현재의 합성방법은 높은 비용과 비재현성, 도핑 물질의 양을 조절하는 어려움 그리고 대량 생산의 불안정성 때문에 상용화의 어려움을 겪고 있다. 본 총설에서는 케임브리지 대학 Lambert 그룹에서 개발된 재현가능하고 컨트롤이 용이한 자연광 활성 음이온 도핑 TiO₂ 광촉매에 관해서 요약하였다.

Abstract – Visible light-activated photocatalysts (based on doped titania) are the subject of intensive current research due to the promise they offer in relation to solar powered systems for photocatalysis, hybrid systems for CO₂ conversion and hydrogen production from water. Current synthetic methodologies suffer from one or more serious shortcomings, which seriously hinder practical application. These include high cost, irreproducibility, difficulty in controlling the dopant level and unsuitability for scale up. In this review new reproducible and controllable methods (developed by Lambert group, Cambridge University) allowing the synthesis of practical quantities of efficient, visible light active anion (e.g. N, C and B) doped TiO₂ photocatalysts are summarized.

Key words: Photocatalysis, Anion Doped TiO₂

1. 서 론

광촉매를 활용한 연구는 환경에서부터 신재생 에너지 분야에 이르기까지 매우 다양하다. 또한 가까운 시일 내에 상용화가 가능하다는 점에서 높은 관심을 보이고 있다. 광촉매란 ‘빛을 받아서 화학 반응을 촉진시키는 물질’로 정의되고 있다. 우리나라에서는 새집증후군을 해결해 주는 페인트를 상업화하면서 일반에 널리 알려지기 시작했으며 지구 온난화와 녹색 에너지 바람을 타고 염료감응 태양전지(dye sensitized solar cell)[1,2], 환경오염물질 분해[3-5] 등의 상업화가 많은 관심을 받게 되었다. 반도체(semiconductor) 성질을 가지는 광촉매는 ZrO₂(5 eV), SnO₂(3.5 eV), TiO₂(3.2 eV), WO₃(2.7 eV), and Fe₂O₃(2.2 eV) 등의 Metal oxide와 ZnS(3.6 eV), CdS(2.4 eV), CdSe(1.7 eV), WS₂(1.35 eV) and MoS₂(1.17 eV) 등의 Metal chalcogenides 등이 있다(괄호안의 수는 band gap energy). 이들 중에서 대표적으로 많이 연구되고 관심을 받고 있는 광촉매로 TiO₂를 예로 들 수 있다. TiO₂가 많은 주목을 받는 이유는 1) 화학적으로 안정하며 2) 저렴하

고 3) 인체에 무해할 뿐만 아니라 4) 높은 촉매 활성을 보이기 때문이다.

따라서 TiO₂는 그 촉매적 성질이 밝혀지기 전부터 상업적으로 광범위하게 활용되었다. TiO₂는 대략 3.2 eV의 band gap energy를 가지고 있어 대략 376 nm 이하의 자외선(Ultra violet) 영역에서는 높은 촉매 활성을 보이는 것으로 밝혀졌다. 하지만 지구 표면까지 전달되는 자외선의 양은 ~5% 정도 밖에 되지 않고 강한 자외선은 인체에 유해하기 때문에 상업적인 활용에는 분명한 한계가 있다. 따라서 값싸고 안전한 TiO₂를 자연광(visible) 영역에서 촉매 활성을 보일 수 있도록 물성을 바꾸는 연구에 많은 관심을 보이고 있는 것이다.

광촉매 활성 반응에 대한 메커니즘을 간단하게 표현하면 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 TiO₂의 band gap energy 이상의 빛 에너지가 촉매에 가해지면 전자(e⁻)는 conduction band로 들뜨고 정공(h⁺)이 valance band에 남게 된다. 이때 들뜬 전자(e⁻)는 촉매 표면에 있는 산소와 반응하여 반응성이 강한 superoxide (·O₂⁻)를 만들고 이는 유기물질을 분해하는 역할을 한다. 정공(h⁺) 역시 촉매 표면의 물과 반응하여 반응성이 강한 super hydroxide(·OH)를 만들고 이는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: suil@psu.edu

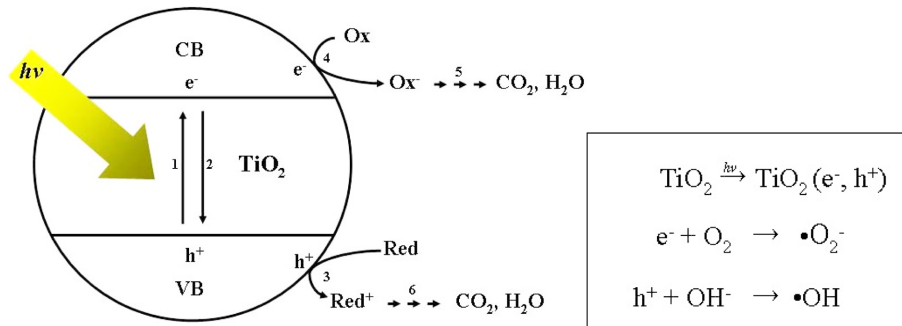


Fig. 1. Primary steps in the photocatalytic reaction: (1) formation of charge carriers by a photon; (2) charge carrier recombination; (3) initiation of an oxidative pathway by a valence band hole; (4) initiation of a reductive pathway by a conduction band electron; (5) and (6) further photocatalytic reactions to yield mineralisation products.

또한 유기 물질과 반응하여 분해하는 역할을 한다. 이러한 물리·전기 화학적 성질은 환경오염 물질을 분해하는 분야뿐만 아니라 water splitting[6], solar cell[2] 등 다양한 분야도 활용할 수 있다.

하지만 TiO_2 광촉매는 여러 가지 장점에도 불구하고 가시광 영역에서 활성이 거의 없다는 큰 단점을 가지고 있다. 광촉매 활성을 가시광 영역까지 높이는 대표적인 방법이 Band gap engineering이다. 예를 들면 전기음성도가 Oxygen보다 작은 anion을 TiO_2 내의 Oxygen과 치환(도핑)하는 것이다. 가장 잘 알려진 anion으로는 Carbon[7], Nitrogen[8], Sulfur[9] 등이 있다. 이러한 시도가 기존의 광촉매가 가지는 한계를 극복하는 성과를 보여준 것은 사실이나 아직까지 상용화하기에는 부족한 점이 많다. 이에 본 총설에서는 영국 케임브리지 대학교 화학과 Lambert 교수의 연구 그룹에서 수행된 Carbon, Nitrogen, Boron의 새로운 도핑 방법과 연구 결과를 소개하기로 하겠다.

2. 본 론

2-1. Nitrogen-doped TiO_2

Nitrogen을 TiO_2 의 Oxygen과 치환하여 TiO_2 band gap energy에 변화를 줌으로써 가시광 영역에서 활성을 보이도록 하는 연구는 이미 잘 알려져 있었고 Nitrogen을 TiO_2 에 도핑하는 다양한 방법이 소개된 바 있다[8]. 일반적으로 TiO_2 원재료를 $\text{NH}_3(\text{g})$ 와 고온에서 가열하면 쉽게 Nitrogen doped TiO_2 (이하 N- TiO_2)를 얻을 수 있다. 그러나 Nitrogen을 도핑하여 가시광에서 활성을 보이는 데 성공했다고 하더라도 그 촉매 활성의 원인이 분명하게 밝혀진 것은 아니다. 다만

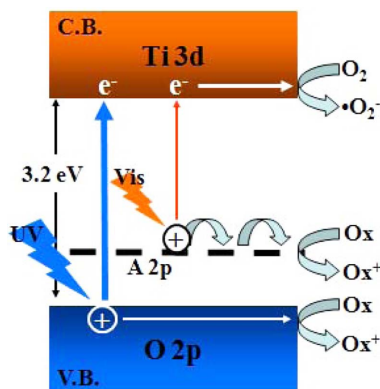
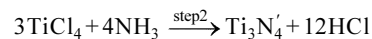
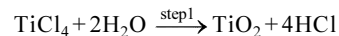


Fig. 2. Mechanism of visible light activated anion doped TiO_2 . Mid-band gap energy level of anion 2p is the origin of the visible light activated charge separation.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 Nitrogen 도핑은 TiO_2 의 band gap energy를 줄인다고는 하지만 도핑된 Nitrogen의 2p orbital mid-band gap energy level이 가시광 활성화에 기여한다는 이론이 우세하다[10].

TiO_2 에 도핑된 Nitrogen의 양에 따라 어떤 활성을 보이는 지에 관한 정량적인 실험 결과도 부족하다. 또한 Nitrogen 원자를 정량적으로 조절하여 N- TiO_2 를 합성해 내는 일은 잘 알려져 있지 않다. 이에 영국 케임브리지 대학의 Lambert 그룹은 1) 재현성 있고, 2) 저렴하며 3) Nitrogen의 양을 효과적으로 조절할 수 있는 합성방법을 개발하였다[11]. TiCl_4 의 일부를 제한적으로 NH_3 와 반응시키는 것이다. 반응 메커니즘은 다음과 같다.



이러한 방식으로 0.2~1.0 wt%의 N- TiO_2 를 만들어 500 °C에서 4시간 가열해 주면 anatase 결정의 N- TiO_2 를 얻는다. 이들의 UV-Vis absorbance spectra를 보면 Nitrogen의 양이 증가할수록 가시광 영역에서 더 많은 양의 빛을 흡수함을 알 수 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 1.0 wt%의 Nitrogen을 도핑한 것이 가장 많은 가시광을 흡수하고 있으며 blue shift가 일어났음을 알 수 있다.

0.2~1.0 wt%의 N- TiO_2 각각을 MTBE(methyl t-butylether) 광촉매 분해 테스트를 해본 결과는 매우 흥미롭다. 빛을 많이 흡수한다고

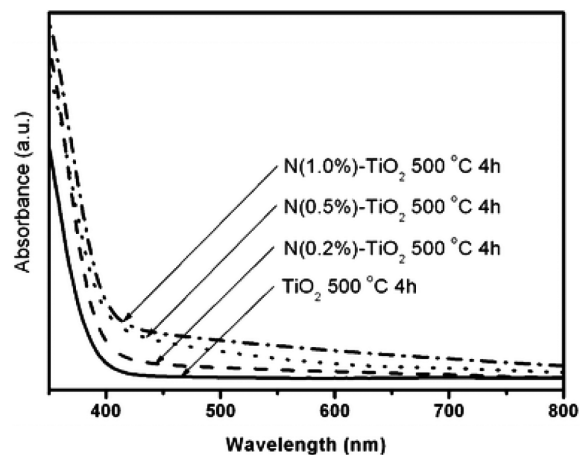


Fig. 3. UV-Vis absorbance spectra of unmodified anatase and N-doped TiO_2 powders for different concentrations of nitrogen [11]-Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

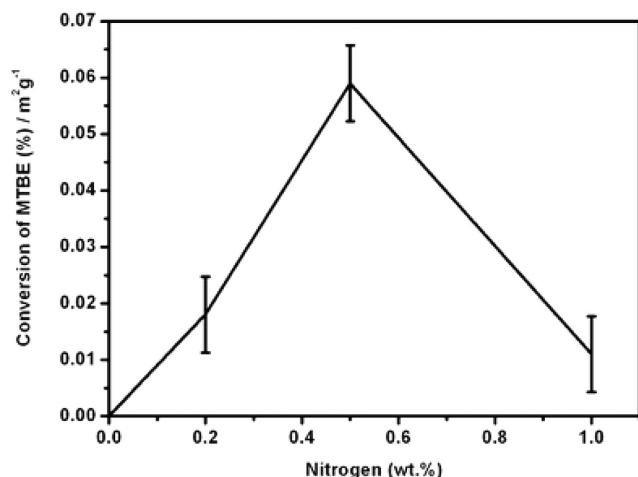


Fig. 4. Photocatalytic activity of the samples measured in single-pass reactor as a function of nitrogen concentration normalized for surface area [11]-Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

해서 반드시 광촉매 활성이 좋은 것은 아니라는 점이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 0.5 wt% N-TiO₂가 가장 좋은 광촉매 활성을 보인다. 즉, Nitrogen을 많이 도핑하면 가시광의 흡수는 어느 정도 좋아지나 촉매 활성 측면에서는 좋지 않다는 것이다. 이는 결정의 불안정성을 증가시키기 때문일 수도 있고 recombination 시간이 더 짧아졌기 때문일 수도 있다. 이는 N-TiO₂ 내에 존재하는 Ti-N 결합에서 측정되는 'active' Nitrogen 1s bonding energy의 양에 기인한다 할 수 있을 것이다. 이러한 현상에 대한 자세한 설명은 Boron을 도핑한 TiO₂ 연구에서 하겠다.

2-2. Boron-doped TiO₂

Boron 역시 TiO₂의 촉매활성을 가시광 영역으로 확대시킬 수 있는 원소로 주목받아왔으나 이렇다 할 연구 성과가 없었다[12,13]. Boron

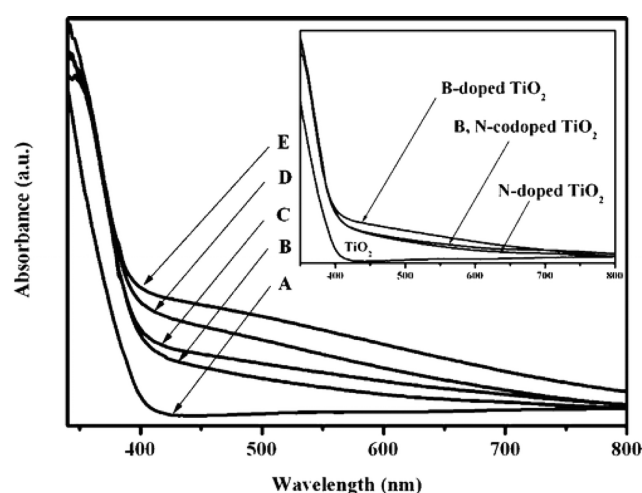


Fig. 5. UV-vis absorbance spectra of pure anatase and B-doped TiO₂ for different dopant levels: (a) TiO₂; (b) B(1.13 atom%)-TiO₂; (c) B(3.23 atom%)-TiO₂; (d) B(5.82 atom%)-TiO₂ and (e) B(11.9 atom%)-TiO₂. Inset shows comparison between B-doped(3.23 atom%), N-doped(3.23 atom%), and B,N codoped(1.5 atom% of both N and B) TiO₂ catalysts [16]-Reproduced by permission of American Chemical Society.

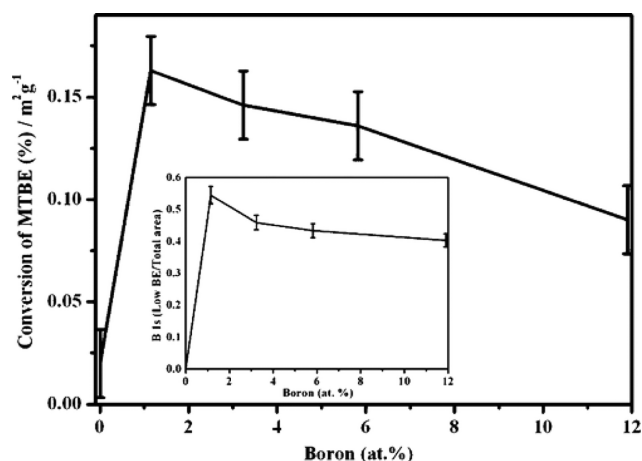


Fig. 6. Photocatalytic activity normalized for specific surface area as a function of nominal B content. Inset shows corresponding behavior of ratio of 190.6 eV intensity ("active B") to a total B 1s signal intensity [16]-Reproduced by permission of American Chemical Society.

을 도핑한 경우 오히려 band gap이 넓어진다거나 red-shift를 보인다는 보고가 있었다[14,15]. Lambert 그룹은 Nitrogen을 정량적으로 도핑하는 합성법과 유사한 방법을 이용하여 Boron 도핑을 효과적으로 조절하는 데 성공하였다. 또한 Nitrogen과 Boron을 동시에 도핑하여 co-doping 효과를 연구하였다[16].

간단하게 BH₃의 양을 조절하여 1.13~11.9 atom%의 다양한 Boron-doped TiO₂(이하 B-TiO₂)를 만들었다. 또한 BH₃와 NH₃의 비율을 조절하여 B, N-codoped TiO₂를 합성하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Boron의 양이 증가할수록 가시광 영역에서 빛의 흡수가 증가함을 알 수 있다. 이는 일반적인 N-TiO₂의 UV-Vis absorbance spectra 경향과 유사하다.

N-TiO₂와 마찬가지로 UV-Vis absorbance spectra는 촉매 활성에 대한 매우 제한적인 정보를 주기 때문에 MTBE 광촉매분해 실험으로 그 활성 정도를 측정하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 대략 1.13

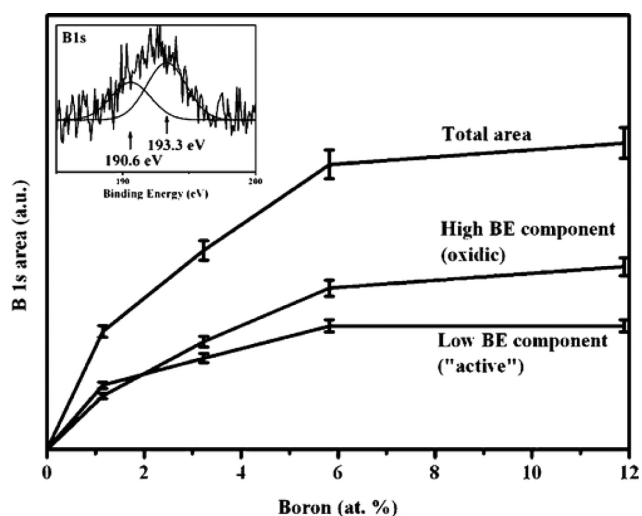


Fig. 7. Dependence of B 1s XPS integrated intensities on nominal boron content showing total boron and separate contributions from B₂O₃ and active boron component. Inset shows typical raw data [16]-Reproduced by permission of American Chemical Society.

atom%의 Boron을 도핑하였을 때 광촉매 활성이 가장 좋음을 알 수 있다.

Boron이 B-TiO₂ 내부에서 어떠한 물리화학적 상태로 존재하고 광촉매 활성의 원인이 무엇인지 알려진 바가 없었다. 이를 알아내기 위해 수행한 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)의 Boron 1s의 결합 에너지에 대한 분석 결과는 놀랍다.

Fig. 7의 작은 창에서 보여지는 바와 같이 B-TiO₂에서 Boron 1s는 두 종류의 결합 에너지를 가지고 있다. 높은 결합 에너지(193.3 eV)는 B₂O₃에서 오는 것으로 B-TiO₂ 표면에 존재한다. 또한 B₂O₃는 ~6.3 eV의 band gap을 가지고 있어 광촉매의 가시광 영역에서의 활성에 기여할 것으로 기대하기 어렵다. 반면에 B-TiO₂의 내부에서 Oxygen을 대신하여 Ti-B 결합을 하고 있는 Boron 1s의 낮은 결합 에너지(190.6 eV)가 발견되었다. 이를 활성 붕소(active Boron)라 부른다. Fig. 6과 같은 촉매 활성의 경향이 나타나는 원인을 설명하기 위해 active Boron 1s를 전체 Boron 1s의 양으로 나눈 값의 경향이 MTBE 광촉매 분해 과정에서 보이는 경향과 거의 일치함을 보였다(Fig. 6작은 창).

2-3. Carbon-doped TiO₂

탄소(Carbon) 도핑 역시 TiO₂의 활성을 가시광 영역까지 높일 수 있다는 연구 사례가 많이 발표되었다[7,17-19]. 하지만 일반적인 합성방법으로 탄소의 양을 제어한다는 것은 쉬운 일이 아니다. 더구나 위에서 언급한 N-TiO₂나 B-TiO₂의 합성 방법도 탄소산화물 등의 불순물을 100% 제거할 수는 없다. 따라서 Carbon을 도핑한 TiO₂(이하 C-TiO₂)를 합성하기 위해서 Lambert 그룹은 새로운 합성 방법을 고안하였다[20]. 즉 Fig. 8과 같이 탄소의 출입이 없는 진공상태에서 Ar 플라즈마를 이용하여 Titanium 나노 입자(~8 nm)를 만들고 동시에 일정량의 CH₄(g)를 가하여 Ti-C를 만들고 이후에 Oxygen를 가하여 C-TiO₂의 나노 입자를 합성한다. 이 합성 기술을 이용하면 다양한 표면에 광촉매 코팅이 가능하고 C-TiO₂뿐만 아니라 손쉽게 N-TiO₂나 B-TiO₂ 박막을 만들 수 있다.

Fig. 9에서 보여주는 것처럼 C-TiO₂ 역시 다른 anion doped TiO₂의 UV-Vis absorbance spectra 성향과 마찬가지로 blue-shift뿐만 아니라 TiO₂보다 많은 양의 가시광을 흡수하고 있다. 또한 Carbon의 양을 높인 것이 더 높은 absorbance를 보였다.

C-TiO₂ 박막의 광촉매 활성을 보기 위해 Resazurin 염료의 광분해 반응을 UV-Vis spectrometer로 측정한 결과 가시광 영역에서 C-TiO₂의 활성이 순수한 TiO₂ 박막보다 월등함을 보였다(Fig. 10). C-TiO₂의 XPS 연구에서도 active Carbon 1s binding energy가 발견되며 Ti-C

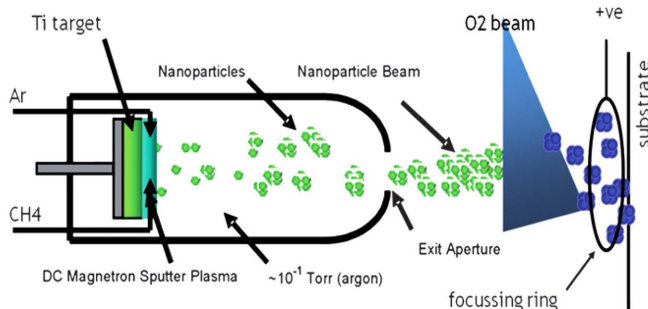


Fig. 8. Carbon-doped TiO₂ nanoparticles synthesis and deposition [20]-Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

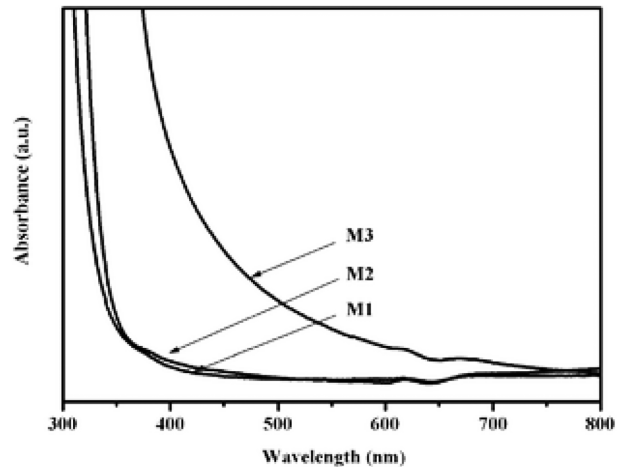


Fig. 9. The UV-Vis absorption spectra of TiO₂ (M1) and carbon-doped TiO₂ (M2 and M3) thin films [20]-Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

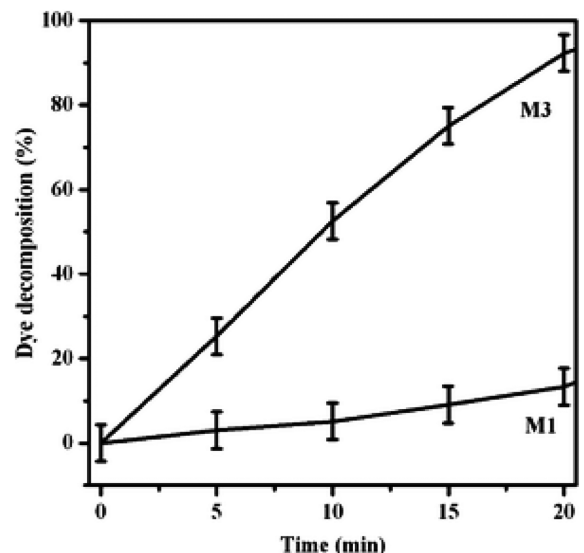


Fig. 10. Photo-mineralization of resazurin under visible light irradiation for samples M1 and M3. Performance of inactive sample M2 (not shown) essentially the same as M1 (un-doped anatase film) [20]-Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

에서 기인하는 Carbon 2p mid-band gap energy level이 촉매의 가시광 영역에서의 활성을 잘 설명해준다.

위에서 언급한 바와 같이 Lambert 그룹은 간단한 진공 플라즈마 장비로 가시광 영역에서 촉매 활성을 보이는 박막을 만드는 데 성공함으로써 태양전지, 자가 세척 분야 등 anion doped TiO₂의 폭넓은 응용이 가능하게 하였다.

3. 결 론

영국 Cambridge 대학의 Richard M. Lambert 교수는 재직 기간 동안 이상촉매 분야에서 많은 연구 업적을 남겼다. 특히 최근 수년간 이루어진 가시광 영역에서 활성을 보이는 광촉매에 관한 연구는 관련 분야에서 많은 주목을 받았다. 최근 Lambert 교수의 은퇴를 기념하여 가시광 활성 광촉매 연구에 관한 내용을 정리하였다. 빛에 의

해 촉매 활성을 보이는 광촉매는 환경과 에너지 문제를 해결할 수 있는 다양한 응용 분야 때문에 요즘 더욱 주목받고 있다. Lambert 그룹에서는 값싸고 재현 가능한 방법으로 anion을 도핑하여 anion 2p mid-band gap energy level을 형성하여 TiO₂ 촉매의 활성을 가시광 영역으로 끌어올리는 연구를 수행하였다. 특히 XPS 분석을 이용하여 활성 보론(active boron)을 발견하였고 광촉매 분해과정에서의 역할을 규명함으로써 유사 연구의 발전에 큰 공헌을 하였다. 또한 진공 플라즈마 방식을 응용하여 정밀하게 anion의 양을 조절할 수 있는 새로운 TiO₂ 박막 제조 기술에 성공함으로써 염료감응 태양전지 등 다양한 분야에 응용할 수 있게 되었다.

감 사

케임브리지 대학교 화학과 Richard M. Lambert 교수님께 감사드립니다. 본 총설은 한국과학재단의 지원을 받아 수행되었습니다(No. M06-2004-000-10026).

참고문헌

1. Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Lett.*, **6**(2), 215-218(2006).
2. O'Regan, B. and Gratzel, M., "A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films," *Nature*, **353** (6346), 737-740(1991).
3. In, S., Hou, Y. D., Abrams, B. L., Vesborg, P. C. K. and Chorkendorff, I., "Controlled Directional Growth of TiO₂ Nanotubes," *J. Electrochem. Soc.*, **157**(5), E69-E74(2010).
4. Vesborg, P. C. K., In, S., Olsen, J. L., Henriksen, T. R., Abrams, B. L., Hou, Y. D., Kleiman-Shwarscstein, A., Hansen, O. and Chorkendorff, I., "Quantitative Measurements of Photocatalytic CO-Oxidation as a Function of Light Intensity and Wavelength over TiO₂ Nanotube Thin Films in mu-Reactors," *Phys. Chem. C.*, **114**(25), 11162-11168(2010).
5. Lim, L. L. P., Lynch, R. J. and In, S., "Comparison of Simple and Economical Photocatalyst Immobilisation Procedures," *Appl. Catal., A*, **365**, 214-221(2009).
6. Fujishima, A. and Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238**(5358), 37(1972).
7. Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., "Carbon-Doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-Light Sensitive Photocatalyst," *Chem. Lett.* **32**(8), 772-773(2003).
8. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, **293**(5528), 269-271(2001).
9. Tang, X. H. and Li, D. Y., "Sulfur-doped Highly Ordered TiO₂ Nanotubular Arrays with Visible Light Response," *J. Phys. Chem. C.*, **112**(14), 5405-5409(2008).
10. Livraghi, S., Paganini, M. C., Giamello, E., Selloni, A., Di Valentin, C. and Pacchioni, G., "Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(49), 15666-15671(2006).
11. In, S., Orlov, A., Garcia, F., Tikhov, M., Wright, D. S. and Lambert, R. M., "Efficient Visible Light-Active N-doped TiO₂ Photocatalysts by a Reproducible and Controllable Synthetic Route," *Chem. Commun.*, **40**, 4236-4238(2006).
12. Grey, I. E., Li, C., MacRae, D. M. and Bursill, L. A., "Boron Incorporation into Rutile. Phase Equilibria and Structure Considerations," *J. Solid State Chem.*, **127**(2), 240-247(1996).
13. Moon, S. C., Mametsuka, H., Tabata, S. and Suzuki, E., "Photocatalytic Production of Hydrogen from Water Using TiO₂ and B/TiO₂," *Catal. Today*, **58**(2-3), 125-132(2000).
14. Chen, D., Yang, D., Wang, Q. and Jiang, Z. Y., "Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, **45**(12), 4110 (2006).
15. Zhao, W., Ma, W. H., Chen, C. C., Zhao, J. C. and Shuai, Z. G., "Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x Under Visible Irradiation," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(15), 4782-4783(2004).
16. In, S., Orlov, A., Berg, R., Garcia, F., Pedrosa-jimenez, S., Tikhov, M., Wright, D. S. and Lambert, R. M., "Effective Visible Light-Activated B-Doped and B,N-Codoped TiO₂ Photocatalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13790-13791(2007).
17. Xu, C. K., Killmeyer, R., Gray, M. and Khan, S. U. M., "Enhanced Carbon Doping of n-TiO₂ Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting," *Electrochem. Commun.*, **8**(10), 1650-1654(2006).
18. Irie, H., Washizuka, S. and Hashimoto, K., "Hydrophilicity on Carbon-Doped TiO₂ Thin Films under Visible Light," *Thin Solid Films*, **510**(1-2), 21-25(2006).
19. Li, Y. Z., Hwang, D. S., Lee, N. H. and Kim, S. J., "Synthesis and Characterization of Carbon-Doped Titania as an Artificial Solar Light Sensitive Photocatalyst," *Chem. Phys. Lett.*, **404**(1-3), 25-29(2005).
20. In, S., Kean, A. H., Orlov, A., Tikhov, M. S. and Lambert, R. M., "A Versatile New Method for Synthesis and Deposition of Doped, Visible Light-Activated TiO₂ Thin Films," *Energy Environ. Sci.*, **2**(12), 1277-1279(2009).