

질소 도핑 티타니아의 제조와 광촉매 활용의 연구동향

오경석*[†] · 황덕근**

*인하공업전문대학 화공환경과
22212 인천광역시 미추홀구 인하로 100

**중소벤처기업진흥공단 진단기술처
52851 경상남도 진주시 동진로 430

(2018년 12월 27일 접수, 2019년 3월 8일 수정본 접수, 2019년 3월 22일 채택)

Brief Review on the preparation of N-doped TiO₂ and Its Application to Photocatalysis

Kyeongseok Oh*[†] and Duck Kun Hwang**

*Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College, 100, Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon, 22212, Korea

**Corporate Diagnosis & Technology Department, Korea SMEs and Startups Agency,
430, Dongjin-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52851, Korea

(Received 27 December 2018; Received in revised form 8 March 2019; accepted 22 March 2019)

요 약

광촉매로 검토된 물질 중에는 티타니아가 가장 큰 주목을 받아왔다. 그러나, 티타니아는 밴드갭 에너지가 높음으로 인하여 자외선 영역에서만 그 활성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 티타니아의 광촉매 활성을 가시광선 영역으로 확대하려는 노력들이 있어왔으며, 대표적인 방안들은 티타니아의 표면 개질을 통해 시도되었다. 티타니아 광촉매가 가시광선 영역에서 활성을 갖기 위해서는 표면 개질을 요구한다. 티타니아의 다양한 표면 개질 방안 중 질소 도핑은 제조의 수월성과 친환경적인 장점을 가진다. 질소 도핑 티타니아는 가시광선 영역에서도 가전자대의 전자가 전도대로 여기되며, 광촉매 활성을 잘 나타내고 있다. 본 연구에서는 발표된 많은 자료에 근거하여 티타니아 내부에 도핑된 질소 형태에 주목하였다. 여전히 논쟁이 계속되는 질소 도핑 제조방법과 티타니아 내부의 질소 형태에 대해서 살펴보고자 한다. 특히, 질소 도핑 형태는 주로 두 가지로 보고되고 있으며, 티타니아 격자를 구성하는 산소를 질소가 치환하는 경우와 티타니아 격자 사이에서 질소산화물의 형태로 위치하는 경우가 알려져 있다. 지금도 가시광선 영역에서 물 분해를 할 수 있는 잠재력을 활용하려는 시도들은 지속적으로 나오고 있으며, 질소 도핑 티타니아의 향후 전망에 대해서도 살펴보았다.

Abstract – Titania has become the most applicable material for photocatalytic application. Nevertheless, titania has the weak point in its wide band gap energy that is mainly activated by UV irradiation. There have been vast research challenges in order to make the wide band gap energy of titania narrow that could be activated in the presence of visible light. Various modifications of titania surface were popular because titania needs to change its surface to respond in visible light. Among the methodological approaches, N-doping to titania can be the alternative candidate because it is facile process and eco-friendly. The activated electron from valence band in N-doped TiO₂ migrates to conduction band in the presence of visible light irradiation, which shows photocatalytic activity as well. In this study, focused on the evaluation of nitrogen state after N-doping through brief review. Arguments are still existed in nitrogen states and their different effects on photocatalytic activity. In particular, two nitrogen states are generally reported; substitutional and interstitial states. The research articles regarding N-doped TiO₂ are continuously appearing because the potential application of water split in visible light is still fascinate. The future of N-doped TiO₂ is also presented by referrals based on various literature.

Key words: N-doped TiO₂, Photocatalyst, Visible light, Band gap energy

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kyeongseok.oh@inhac.ac.kr

*이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

자외선(UV) 조건에서 광촉매를 이용한 물 분해 가능성이 제기된 이후로[1], 광촉매의 다양한 활용성이 꾸준히 보고되었다[2-7]. 광촉매는 빛에너지를 화학에너지로 전환시켜 산화환원 반응이 가능한 물질을 말한다. 여기서 빛에너지란 주로 광자에너지를 말하며, 광자에너지를 나타내는 식은 아래 식 (1)과 같다.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

여기서, h 는 플랑크 상수(6.626×10^{-34} J·s)이며, c 는 광속도(3×10^8 m/s), 그리고 λ 는 빛의 파장(nm)을 나타낸다. 티타니아(TiO_2)와 산화아연(ZnO)과 같은 금속산화물은 빛에너지에 의해 전자가 가전자대(Valance band, VB)에서 전도대(conduction band, CB)로 이동(여기 상태)하면서 빛에너지를 축적(혹은 포획, harvest)한다. 광촉매 내에 저장된 에너지는 주로 전자를 통해서 활용되기에, 에너지를 가진 전자를 그렇지 않은 전자와 구별하여 소위 “뜨거운 전자(hot electron)”로 표현하기도 한다[4,5]. 에너지를 가진 뜨거운 전자는 에너지 전달의 주요 매개체로 작용하기도 하는데, 뜨거운 전자가 CB로 이동하면 VB에는 전자가 빠져나간 빈 공간이 생기게 되며 이를 정공(hole)이라고 한다. 빛에너지의 축적으로 생긴 CB의 뜨거운 전자와 VB의 정공은 각각 전자를 제공하는 환원반응과 전자를 빼앗는 산화 반응에 기여할 수 있다. 그런데, CB에 도달한 전자는 매우 빠른 속도로 에너지를 잃고 다시 VB로 이동하는데, 이를 전자와 정공의 재결합(recombination)이라고 한다. 전자와 정공의 재결합을 늦추는 방안이 광촉매 반응을 활용하는 중요한 열쇠라 할 수 있다[4-7]. 빛에너지 포획으로 돌아와서, 광촉매 내의 전자가 CB로 이동하기 위해서는 특정 에너지를 필요로 한다. 이를 밴드갭 에너지(band gap energy)라고 하며, 아나타제 티타니아(anatase TiO_2)는 약 3.2 eV의 밴드갭 에너지를 필요로 한다[1,2]. 이 값을 위 식 (1)에 대입하여 계산하면, 광자의 파장이 특정 파장(388 nm) 이하일 때에만 전자가 CB로 들뜨는 것이 가능하다. 이 영역은 자외선(UV) 영역이며, 태양빛의 약 4% 정도에 해당한다[2,3]. 따라서, 아나타제 티타니아는 UV보다 파장이 긴 가시광선 영역의 광자에너지로는 밴드갭 에너지에 미치지 못하기에 전자가 VB에서 CB로 전환되지 못한다. 즉 가시광선 영역에서는 아나타제 티타니아는 광촉매로서 역할을 거의 하지 못한다. 따라서, 경제성 있는 광촉매 응용을 위해서는 태양 빛에너지의 약 40%를 차지하고 있는 가시광선 파장 영역에서 에너지를 포획할 수 있어야 한다[4-6].

광촉매 연구는 1960년대부터 일본이 선두적인 역할을 하였다[1-3]. Table 1에서는 일본에서 주도한 광촉매, 특히 티타니아를 이용한 광촉매 연구와 적용사례를 기간별로 나누어 정리하였다. 티타니아는 광촉매 중에서 여러 장점을 가지고 있기에 그 활용방안에 대해서 계속해서 연구되어 왔다. 통상 알려진 장점으로는 풍부한 자원이기에 경제성이 있고, 화학적으로 안정하며, 인체에 무해하며, 그리고 강한 산화, 환원반응을 이용할 수 있다는 점을 들 수 있다[3-7].

1970년대에 시작된 광촉매 활용성에 대한 기대감은 화석연료 에너지 가격 추세와 밀접하게 연관되어있다. 무한대의 빛에너지와 광촉매를 사용하여 물을 분해하고, 여기서 에너지원인 수소를 제조하는 연구가 획기적인 시도로 받아들여졌다[1]. 초창기에는 티타니아를 백금(Pt)전극과 함께 전극으로 사용하였다. 특이한 점은, 백금전극에서 수소가 발생하고 티타니아 전극에서 산소가 발생한다. 1980년대에는 수소를 제조하는 전극개발에서 수소제조에 역할을 하는 백금으로 전자를 이동시키기 위해서는 전자의 공급원이 필요하였다. 티타니아에 공급되는 전자는 유기물 분해를 통해 제공되었다. 전극 개발은 상업화로 연계되지 못하였으며, 티타니아의 활용이 수소제조 용도에서 오염된 유기물질의 분해로 이동하였다. 1990년대에 들어와서는, 광촉매를 이용한 미생물 분해가 적용된 응용성을 바탕으로 TOTO社에서 세라믹용기 표면에 광촉매가 코팅된 제품이 등장하였다[3]. 이때, 코팅된 티타니아에는 구리(Cu) 혹은 은(Ag)이 도핑되었다. 그 외에도 UV 영역에서 친수성 표면을 제공하는 코팅제 등 제한적인 제품에 적용되었다. 이후, 2000년대에는 주로 가시광선에서 작용하는 광촉매 개발에 초점이 맞추어져, 나노크기의 티타니아 제조와 다양한 도핑 혹은 도입을 통한 티타니아 표면 개질 연구가 보고되었다.

본 논문에서는, 티타니아 광촉매가 가시광선 영역에서도 산화환원 반응이 가능하도록 시도한 다양한 도핑방법 중 질소 도핑에 의한 연구들을 살펴보았다. 먼저, 질소도핑 티타니아의 특성 비교를 위하여 다양한 도핑형태로 제조된 티타니아에 대해서 간략히 소개하였다. 이후 질소도핑 티타니아의 화학적인 구조, 밴드갭 에너지 변화, 그리고 광촉매 활성에 대해서 도핑이 되지 않은 티타니아와 정성적으로 비교하였다. 화학적인 구조에 대해서는 substitutional (치환형)과 interstitial (여기서는 동거형이라 칭함)로 구분하여 나타내었다. 질소도핑은 상대적으로 간단한 방법으로 제조가 가능하며, 광촉매 반응 중 질소도핑 티타니아가 환경에 덜 유해하다는 장점을 가지고 있다. 이런 장점으로 질소도핑 연구는 향후에도 반도체 물질, 금속이온, 혹은 음이온 도핑 등과 연계되어 그 응용성이 지속적으로 보고될 것으로 기대된다.

Table 1. Brief overview of TiO_2 photocatalyst referred by literatures [3-7]

Decades	Noticeable application	TiO_2 usage/modification
1970s	· Electrochemical water photolysis; H_2 (Pt electrode), O_2 (TiO_2 electrode)	· n-type electrode
1980s	· Electrochemical application to generate hydrogen under UV light; H_2 (Pt site), organic oxidation (TiO_2 site) · Research on metal-doping · Decomposition of organic pollutants in both water and air	· Platinized TiO_2 for electrochemical application but not for organic decomposition · Immobilization of powdered TiO_2
1990s	· Anti-bacterial application credited to TOTO Ltd. · Self-cleaning cover glass · Hydrophilic character · Dye doping	· Cu(or Ag)-doped TiO_2 · Enhanced wettability when even weak UV irradiated
2000s	· Nanotechnology · Activity under visible light	· Metal and non-metal doping · TiO_2 with semiconductive materials

2. 본 론

2-1. 가시광선에서 활성을 가진 티타니아의 표면개질 방법

식물의 광합성에서는 엽록소 a와 b가 빛에너지를 포획한다. 빛에 에너지를 포획하기 위해서는 에너지를 받은 전자의 여기 현상이 일어나야 하며, 에너지를 가진 전자가 빠져나간 자리에는 물이 분해되면서 나오는 전자를 엽록소 내로 지속적으로 공급해 준다. 즉, 광합성이 진행되기 위해서는 엽록소 내로 전자가 꾸준히 제공되어 질 경우에 한하여 반응의 지속된다. 이후, 전자가 가진 에너지는 다른 에너지의 형태인 NADPH, ATP로 전환되어 식물세포 내의 스트로마라는 기관으로 전달된다. 식물세포 내 스트로마 기관으로 전달된 에너지는 소위 암반응을 거치게 되는데, 이 암반응은 공기 중의 이산화탄소를 유기물로 고정화시키는 과정을 말한다. 이후, 광합성에서 만들어진 유기물은 식물이 살아가는 에너지원으로 소비된다[8]. 광촉매도 태양에너지로부터 에너지 전환 역할을 전자가 맡고 있다는 면에서 식물의 광합성과 일맥상통한다고 할 수 있다. 광촉매 반응은 주로 광촉매 표면에서 진행된다. 앞서 소개하였듯, 광촉매 중에서 티타니아는 여러 장점으로 인하여 많은 연구가 진행되었다. 그런데, 티타니아는 VB의 전자가 CB로 전환되는 밴드갭 에너지(3.2 eV)가 상대적으로 크기에 UV 영역에서만 광촉매 활성을 응용할 수 있다는 단점이 있다[1,2]. 가시광선 영역에서 VB에 위치한 전자가 CB로 이동하기 위해서는 밴드갭 에너지를 낮춰야 하는 과제가 있다. Fig. 1에서는 3종류의 티타니아를 비교하였다. 도핑이 되지 않은 티타니아, 금속이온이 도핑된 티타니아, 그리고 질소도핑된 티타니아의 빛에너지에 의해 밴드갭 에너지가 변화되는 것을 간략하게 나타내었다[3-5]. Fig. 1에서는 광반응 이전과 이후의 전자를 구별하여 나타내었다. 광반응 이전의 VB에 위치한 전자(e^-)는 회색으로 표현하였고, 광반응에 의하여 에너지를 얻어 CB로 전환된 전자는 검정색으로

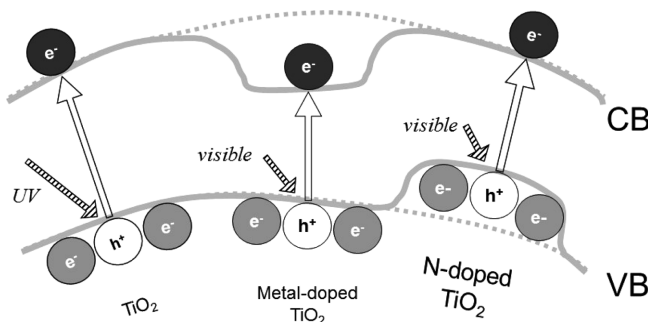


Fig. 1. Conceptual diagram for three different electron migrations from valence band to conduction band. Here, electrons (e^-) in two different circles represent the difference of energy levels stored in electrons. Electron in CB migrates from VB to CB with leaving hole (h^+) in VB when light irradiates.

표현하였다. 금속도핑은 티타니아의 CB 에너지를 낮추는 역할을 하며, 질소도핑은 VB 에너지가 높아지는 역할을 하는 것을 개념적으로 나타내었다. 아나타제 티타니아는 밴드갭 에너지가 3.2 eV로 알려져 있다. 이에 반하여, 금속이온이 도핑되거나 질소이온이 도핑된 티타니아는 각각 2.6 eV와 2.5 eV의 밴드갭 에너지를 가진다[5,6]. 즉 금속도핑과 질소도핑은 밴드갭 에너지를 낮게 하여 가시광선 영역에서도 VB에 위치한 전자가 CB로 이동할 수 있게 한다. 가시광선에서도 CB로 뜨거운 전자가 이동하는 것이 불순물 도핑의 가장 큰 장점이라 할 수 있다. 전자의 이동으로 생긴 빈 공간을 정공(h^+)으로 표현하였다.

Table 2에서는 다양한 티타니아 표면개질에 대해서 비교하여 나타내었다. 크게 나누어, 이온의 도핑과 물질의 도입으로 나누어 보았다.

- 도핑(doping): 금속이온 혹은 비금속이온
- 도입(integration): 나노금속, 광감각제(sensitizer), 제3의 반도체 물질

여기서, 도핑의 목적은 티타니아를 구성하는 Ti 이온을 치환하는 금속이온 도핑과 O 이온을 치환하려는 음이온 도핑으로 나눌 수 있다. 물질의 도입은 나노금속의 도입, 광감각제의 도입, 그리고 또 다른 반도체 물질을 티타니아에 도입하는 것으로 나눌 수 있다. 도핑 혹은 도입을 통한 표면개질 효과는 티타니아의 밴드갭 에너지를 줄이거나 혹은 줄이는 효과를 가져와서 가시광선 영역에서도 티타니아 광촉매의 전자가 VB에서 CB로 들뜨게 한다. Table 2에 함께 표시된 참고문헌은 단지 대표적인 사례만 일부 선택하여 나타내었으며, 그 사례에 대해서는 많은 리뷰논문을 통해서 확인할 수 있다[4-7].

그런데, 광촉매에 의한 전자-정공 생성으로 인한 산화환원반응을 유도하려면, 광촉매는 어느 정도는 밴드갭 에너지를 가져야 한다. 다시 말해, CB에 위치한 전자는 환원반응에 참여하여야 하고, 이와 동시에 VB에 위치한 정공은 산화반응에 참여해야 한다. 한편, 전자와 정공사이의 재결합을 제어하여 에너지를 가진 뜨거운 전자가 산화, 환원반응을 할 수 있도록 제어하는 기술(energy barrier separation)이 필요하다. 경우에 따라서는 금속도핑도 더 세분화하여 나누고, 나노 귀금속에 의한 플라스몬 효과도 일종에 도핑효과에 포함시키기도 하였다[3]. 그러나 최근에는 나노 귀금속에 의한 플라스몬 공명현상시 티타니아 내 전자의 이동현상은 도핑효과와는 다르기 때문에 본 논문에서는 도핑보다는 도입으로 구분하였다[6,7].

2-2. 질소도핑 티타니아

금속 양이온 도핑을 소개하면, 도핑된 금속이온이 CB로 이동한 전자가 다시 정공으로 돌아오는 전자-정공 재결합의 중심역할을 하는 것으로 알려져 있다. 즉, 금속 도핑으로 인하여 전자-정공의 재결합이 촉진되어 CB의 전자나 VB의 정공에 의한 반응을 저하시킬 수

Table 2. Representative functional classification of titania surface modifications

	Role	Do	Materials	weak point
Doping	Metal doping	Substitute Ti ion and modify the energy level of CB to lower	Fe^{3+} , W^{4+} [9]	Toxic
	Non-metal doping	Generates holes in VB caused easily by oxygen vacancy defects	N, S, F [2]	Weak stability
	Sensitizer	Light absorption in sensitizer in advance helps electrons in VB to migrate to CB	Organic chemical [10]	Organic dye may cover active sites
Integration	Metal deposition	Noble metal improves light absorption (plasmon response)	Au [11-14], Ag, Pt, Pd	Expensive
	Semiconductor (SC)	Holes in SC generated by visible irradiation may migrate and help electron in VB to transfer to CB	CdS, WO_3 , SnO_2	Low activity

있다[4,5]. 이에 반하여, 질소도핑 효과로는 티타니아 격자 구조내 산소결핍의 생성과 더불어 전자-정공 재결합을 촉진시킨다는 보고와 함께, 중심 역할을 제어하는 것으로도 알려져 있다[15]. 질소 도핑은 탄소(C), 황(S), 플루오르(F)와 더불어 광촉매 표면 개질 중 음이온 도핑으로 분류된다. 음이온 도핑의 장점으로는 광촉매가 가시광선에서도 VB에 위치한 전자가 CB로 이동할 수 있다는 것이다[5-7]. 즉, 음이온 도핑은 양이온 도핑과 마찬가지로 밴드갭 에너지를 낮추는 역할을 한다. 음이온 도핑에 사용되는 질소는 광촉매 성능 발휘에서 다른 음이온들에 비해 상대적으로 효능이 뛰어난 것으로 알려져 있다[2]. 질소도핑에 의한 티타니아 구조는 아나타제 혹은 루타일 구조가 변하지는 않는 것으로 보고되고 있다. 티타니아의 결정구조는 XRD를 통해서 주로 평가하며, 질소도핑시 XRD 결과는 도핑되지 않은 순수 TiO_2 와 질소도핑 티타니아가 차이를 나타내지 않는 것으로 보고되어 왔다[2]. 이것은 질소 도핑량이 적었기 때문으로도 해석되었다. 초기에는 질소도핑시 질소가 티타니아 격자내 산소를 치환하는 것으로 이해되었다. 그리고, 질소도핑에 의한 밴드갭 에너지가 작아지는 결과를, VB에 위치한 $\text{O}2p$ 오비탈의 전자와 질소도핑에 의한 $\text{N}2p$ 오비탈의 전자들이 모두 역할을 하는 것으로 이해되었다[2]. 즉, $\text{O}2p$ 전자와 $\text{N}2p$ 전자들 간에 중간지역의 에너지밴드(mid gap levels)를 형성시켜, 전자가 VB에서 CB로 전환이 수월해 진다고 해석되었다. 또한, 새롭게 형성되는 이 중간 단계의 밴드갭이 가시광선 영역에서 광촉매 현상도 함께 향상시키는 것으로 보고하였다. 여기서 CB로 들뜬 전자는 수용액 혹은 공기 중의 산소와 만나 환원반응을 진행한다. 환원반응시 산소는 전자를 받아 과산화 라디칼($\bullet\text{O}_2^-$) 혹은 히드록시 라디칼($\bullet\text{OH}$)을 만든다. 여기서 만들어진 라디칼은 티타니아 표면에서 이탈하여 공기 중 유기물을 분해하는 역할을 한다. 한편, 정공에서는 전자를 빼앗는 산화반응이 진행되며 히드록시 이온(OH^-)을 히드록시 라디칼($\bullet\text{OH}$)로 만든다. 한편, 질소 도핑은 그 형태가 치환형이거나 동거형으로 모두 전자와 정공사이의 재결합을 억제하여 광촉매 반응을 향상시키는 역할을 한다[5-7]. Asahi et al.[6]은 질소도핑에 의한 밴드갭 에너지가 낮아지는 것은 2가지로 해석하고 있다. 먼저, 질소도핑에 의해서 $\text{N}2p$ 전자들이 VB 바로 위에 위치하거나, 또는 $\text{O}2p$ 와 $\text{N}2p$ 가 혼합되어 VB 위에 전자가 위치하기 때문으로 설명하고 있다. 위 2가지 이론에 상관없이 모두 산화능력이 낮아진다. 밴드갭 에너지는 줄어들지만, 광자 효율성은 일반 티타니아에 비하여 질소도핑 티타니아가 상대적으로 낮아지는 단점이 있다. 정공의 퍼텐셜이 낮아지기 때문이다. Peng et al.[16]에 의하면 흥미롭게도 질소 도핑량을 적게 할 경우에만 광촉매의 활성 효과가 커짐을 보고하였다. 질소 도핑량이 5.2%와 0.52% 경우를 비교할 때, 밴드갭 에너지 변화는 각각 0.05eV와 2.55eV로 나타났다. 즉, 질소의 낮은 도핑에서 오히려 밴드갭 에너지가 더 낮아져 가시광선에서도 더 활성을 갖는

결과를 나타내었다[16]. 결국 질소 도핑량은 적게 유지되어야 한다. 그러함에도, 표면반응이 지속되면서 표면에 질소의 손실이 생길 수 있으며, 질소 손실은 광촉매 효능도 낮추는 결과로 이어 질수 있다. 한편, 질소 도핑은 제조 방법에 따라 달라지는데, 제조 방법에 따라서 질소 도핑의 양이 결정되기 때문이다[16]. Tarasov et al.[17]은 도핑 원료로 요소(urea)를 사용한 결과를 보고하였다. 질소 원료로 요소의 사용이 증가할수록 광촉매 활성이 낮아지는데, 이는 질소도핑에 의한 질소의 증가는 산소 빈자리를 더 만들게 되고 산소 빈자리는 결국 전자-정공 재결합을 촉진하는 중심역할을 한 것으로 해석하였다. 재결합 촉진은 결과적으로 광촉매 활성을 떨어뜨린다고 보고하였다.

2-3. 도핑된 질소형태

질소도핑의 선두주자였던 Asahi et al.[2]는 first-principles calculation을 통해 N 도입이 O를 치환하는 것이 가장 효과적이라고 설명하였다. $\text{N}2p$ 전자 상태가 티타니아의 VB 에너지준위 바로 위에 위치하기 때문이라고 하였다. 준비한 시료는 두 가지로 먼저 sputtering으로 티타니아 필름을 제조한 후, 550 °C 질소분위기에서 post-annealing 하였다. 또다른 시료로 아나타제 분말을 제조 후 600 °C 암모니아 분위기에서 소성하였다. 두 가지 모두 티타니아에 질소 도핑을 시도한 사례였으며, 제조된 질소도핑 티타니아 필름과 분말 모두 가시광선에서 광촉매 반응 효과를 나타내었다. 이후 가시광선에서 효과가 있는 광촉매 연구들이 많이 보고되었으며, 분석을 통해 티타니아 내부에 도핑된 질소 상태에 대하여도 함께 논의되었다. 그러나 여러 종류의 결과가 나온 것과는 다르게, 확실하게 질소 상태에 대해서는 정의되지 못하였다. 이는 질소 도핑 조건에 따라서 다른 결과를 보이기 때문으로 해석될 수 있다[6,7]. 질소도핑을 티타니아 내부의 N-impurities로 표현되기도 한다[18]. 이유로는 질소가 한가지 형태로만 존재하지 않고 여러 가지 형태로 티타니아에 있기 때문이다. Table 3에서는 Valentin et al.[18]이 제시한 N-impurities에 대하여 기존의 의문점과 논문이 제시한 결과를 함께 나타내었다. 기존에 제시된 의문에 대해서 일부 확인해 주는 논문이라고 할 수 있으며, 질소도핑 티타니아의 결자구조내의 변화를 잘 설명해 주고 있다. 가시광선에서 들뜨는 전자는 도핑된 질소의 전자일 수도 있으며, 산소와 혼합된 오비탈 내의 전자일 수 있다는 점이 흥미롭다. 또한 질소도핑은 UV와 자외선 모두에서 도핑이 안된 티타니아에 비해서 광촉매 활성이 나음을 제시하였다.

질소도핑 제조방법에 의해서 티타니아 격자내 질소의 위치가 예측되는 경우도 있다. 화학증착법에 의한 경우에 질소는 치환형(substitutional)으로, 그리고 졸겔, annealing, 다른 화학법에 의해서는 주로 동거형(interstitial)으로 분류하였다[19]. 만약 N⁻으로 산소를 치환할 경우 Ti 상태로 Ti^{4+} 에서 Ti^{3+} 로 되어야 할 것이다. 동거형

Table 3. Various debating questions in terms of N-impurities in titania classified by Valentin and coworkers [18]

Questions	Hypothesis	Result
Chemical natures of nitrogen	NO_x , N, NH_x	Substitutional and interstitial
Electronic structure	Localized or delocalized	Electron excitation from VB to CB is one of cases; either from electron in nitrogen or mixed electrons between nitrogen and oxygen
Interaction between N-impurities and oxygen vacancies	Energy decrease with the generation of oxygen vacancies in the presence of N-impurities	Oxygen vacancies can be most induced by N-doping
Effect of photocatalytic activity	Mostly reported to activity improvement mainly during visible light irradiation	Activity increase in both UV and visible light, however more noticeable in visible light

질소의 영향으로 알려진 400 eV에 나타나는 XPS(X선 광전자분광법, X-ray Photoelectron spectroscopy) N1s 결합에너지는 화학흡착된 질소화합물, 내부에 위치한 질소, 그리고 티타니아 제조에 사용된 원료물질에 포함된 질소의 영향 등 여러 상태의 질소 영향을 함께 포함하고 있다. 물론 400 eV 특성피크를 동거형 질소로 구분하면 쉬울 수 있으나, 동거형 질소에 대해서도 단순한 N 형태가 아닌 산화형의 NO 형태를 포함할 수 있기 때문이다[6]. Table 3에서 제시하였듯, Valentin et al.[18]에 의하여 도핑된 질소가 격자내 산소원자를 치환하는 치환형과 질소가 티타니아 격자 내부에 위치하는 동거형에 대한 구분이 중요한 자리를 잡게 되었다. 질소도입량이 늘어날수록, 격자를 구성하는 질소에 의한 치환형의 비율이 증가한다고 하였다[18,19]. 또한, 3차 아민에 의해서 핵성장이 이루어지고, 1차 아민에 의해 성장하는 모델을 제시하기도 하였다[20]. 이후 Peng et al.[21]도 질소 형태를 치환형과 동거형으로 구분하여 나타내었다. 그런데, VB에서 CB로 이동하는 전자에 대해서는 다른 의견을 제시하고 있다. 가시광선에 의한 광촉매 반응이 가능한 것은 도핑된 질소 오비탈에 위치한 전자 즉 N2p의 위치가 치환형의 경우에는 O2p 가장자리에 위치한 전자밴드에 비해서 0.14 eV 만큼 위에 있었으며, 동거형에서는 0.73 eV 위에 위치하여 결과적으로 밴드갭 에너지가 줄어들어 전자/정공이 만들어지는데 유리함을 나타내었다[21]. 여기서 주장하는 바에 의하면 전자의 이동에 역할을 한 것은 질소내 전자임을 알 수 있다. 이것은 N2p와 O2p가 혼합되는 mid gap 개념[6]과는 차이를 가진다. Fig. 2에서는 아나타제 구조에 질소가 도핑될 경우, 치환형과 동거형으로 위치하는 질소 상태를 개념적으로 나타내었다. 그런데, Fig. 2에서는 치환형과 동거형에서 모두 질소원자 한 개의 원으로 표시하였으나, 치환형과 동거형에서도 각각 질소가 산화물 형태로도 존재하는 것으로 보고되

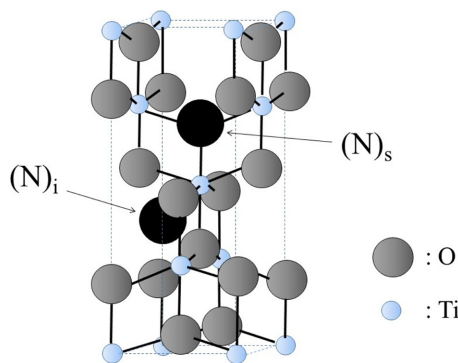


Fig. 2. Conceptual diagram of substitutional nitrogen and interstitial nitrogen. It should be noted that the sizes of atomic symbols of Ti, O, and N do not correlate directly with their ionic radius in anatase TiO_2 crystal in this diagram.

었다. 일례로 치환형에서는 (N)s, (NO)s, 그리고 (NO2)s가 가능하며, 동거형에서도 (N)i, (NO)i가 가능하다고 할 수 있다[6]. Table 3에서는 치환형과 동거형에 대해서 비교하여 나타내었다. 주로 졸겔 법과 같은 습식방법에 의해서는 동거형이 주로 생성되며, sputtering과 같은 건식법에 의해서는 치환형이 주로 생성됨을 나타내었다. 각각 XPS 특성 피크가 396 eV 근방과 400 eV에서 차이를 나타냄을 비교하였으며, 광촉매 활성은 동거형에서 우수함을 나타내었다.

한편, 질소도핑 효과로 티타니아 내의 Ti자리와 O자리에 모두 치환이 가능하다고 알려져 있다. 이것은 질소도핑에 대한 티타니아를 표현할 때, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 가 아닌, $\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{2-x}\text{N}_{x+y}$ 가 가능함을 알 수 있다[21]. 질소 이온의 크기는 1.7Å로 1.4Å인 산소 이온에 비하여 크게 때문에, 산소 이온 위치에 질소가 치환하여 들어가기 쉽지는 않다. 티타니아 격자 내의 전기적으로 중성을 가지며 또한 산소 결핍구조도 유지하기 위해서는 3개의 산소 이온 위치에 2개의 질소가 치환해야 하는 것을 예상할 수 있다[21]. 질소가 도핑 되었을 경우, 산소 결핍구조를 유도하는 에너지가 4.2 eV에서 0.6 eV로 낮아지는데, 이는 질소도핑이 산소 결핍구조에 유리한 조건을 제공했다고 할 수 있다. 결과적으로 산소 결핍구조는 400~600 nm 영역의 가시광선에서 에너지를 흡수하기에, 질소 도핑 효과가 가시광선을 활용하는 기능을 제공하였다고 할 수 있다. 질소의 산화수에 대해서는 여러 주장들이 있다. 질소의 산화수가 어떤 값을 가지게 되는가에 따라 T2p_{2/3} 변화도 기대된다. 전기음성도 차이는 Ti와 O 사이가 1.9이며, Ti와 N 사이가 1.5이다. 질소가 Ti 자리가 아닌 음이온인 O 자리를 치환한다고 하더라도, T2p_{2/3}의 상태에 영향을 받게 된다. 만약, 질소와 Ti의 결합상태가 공유결합 TiN과 유사하다고 가정할 경우에는 Ti의 상태는 Ti³⁺를 나타낼 수 있다. Ti⁴⁺는 T2p_{2/3}의 결합에너지가 458 eV보다 낮은 값을 나타낼 것으로 예상된다.

Table 5에서는 질소도핑 유무에 따른 광촉매 활성에 대하여 참고 문헌[23]을 이용하여 비교하였다. 광촉매 활성이 가장 높은 순위로부터 1로 표시하였다. 특이한 점은 질소도핑 티타니아의 경우, UV에서도 도핑이 안 된 티타니아에 비하여 활성이 높다는 점이다. 또한, 가시광선 영역에서도 활성을 나타내기에 도핑이 안 된 티타니아에 비해서 모두 장점을 가진 물질임을 알 수 있다. Table 6에서는 질소도핑 티타니아에 대해서 UV와 가시광선 영역에서 비교하여 표로 나타내었다. 에틸벤젠의 분해 효능을 비교하였으며, UV에서 앞도적인 효능(80% 분해)을 알 수 있었다. 그렇지만, 가시광선 영

Table 5. Ranking orders of photocatalytic acitivity between TiO_2 and N-doped TiO_2 in the presence of either UV or visible light based on the literature [23]

Photocatalyst	Under UV	Under visible light
TiO_2	2	4
N-doped TiO_2	1	3

Table 4. Comparison between substitutional nitrogen and interstitial nitrogen within N-doped TiO_2

Classification	Substitutional	Interstitial	Ref.
Expression	O-Ti-N	Ti-N-O (Ti-O-N)	16
Characteristic binding energy from XPS N1s	396~397.5 eV	near 400 eV	16
Localized states above VB edge	0.14 eV	0.73 eV	18
Band gap energy	~ 3.06 eV	~ 2.46 eV	22
Photocatalytic activity	-	higher	16,21
Process	dry process: ion implantation, sputtering	wet process: sol-gel, hydrothermal	19
particular doping result by amines used during wet process	tertiary amines (nucleation-doping)	primary amines (growth-doping)	20

Table 6. Comparison of photocatalytic response between UV and visible light irradiation

	UV	Visible	Ref
Decomposition of ethylbenzene of 0.6 g/m ³ inlet	80%	25%	23
Contact Angle (CA)	Slightly negative effect with increasing the amount of N doping, however still shows good result in hydrophilic state	Noticeable hydrophilic state with small amount of N-doping, but followed by CA increases with increasing N-doping amount (mixed result with increasing N-doping amount)	6
Photocatalytic activity	higher	-	23

역에서도 상당한 수준(25% 분해)의 광촉매 성능을 확인하였으며, 추가적으로 가시광선 영역에서 표면의 친수성 증가도 확인이 되었다.

2-4. 광촉매 응용과 전망

최근에는 빛에너지를 이용한 유기물 합성법이 등장하고 있다[24]. 이는 생물체의 광합성과 더 유사해지고 있다고 할 수 있다. 그러나 경제성과 같은 문제를 해결하기 위해서는 아직 많이 해결해야 할 문제점들을 갖고 있다. 먼저, 환경적인 접근을 위해서는 타깃물질 즉, 테트라사이클린과 같은 항생제의 분해, 바이오 프로세스로 분해가 어려운 유기물질과 반응할 수 있는 광촉매의 개발이 필요할 것이 되었다[5]. 에너지 분야에서는 수소제조법이 아직까지 유력하다고 할 수 있다. 상업적으로 적용한 사례가 없지만, 최근의 발전 속도는 광촉매의 수소공정 적용에 희망을 제시하고 있다. 나노물질을 사용함에 따른 나노물질이 환경파괴의 주범으로 나올 수 있음에 대해서도 주의할 필요성이 있다고 강조하고 있다. 염료 폐수 분해작용, 공기정화, 치아 미백, 수처리, 환경재건 분야로 예상하고 있다. 그런데, 아직은 광촉매를 활용한 특징의 비즈니스 모델에 대해서는 제시하지 못하고 있다[22]. 한편, 1972년 논문 발표이후 Fujishima 교수는 계속 연구 활동을 이어가고 있다. 그의 홈페이지에는 연구분야가 3가지로 구분하여 제시하고 있다[25]. 3가지는 (1) self-cleaning: window and wall, (2) 인공광합성: 햇빛을 사용, 그리고 (3) 환경정화: 복합재료 광촉매를 사용을 들 수 있다. 또한 그는 광촉매가 향후 메디컬 및 헬스분야에 적용되기를 희망하고 있다. 왜냐하면, 티타니아는 박테리아 뿐만아니라, 바이러스와 암세포도 제어하는 것으로 알려져 있기 때문이다[25]. 실내적용에서는 벽지를 들 수 있는데, 아직 상업화로 가기에는 더 노력해야 할 것으로 여겨진다. 다음에 고려할 수 있는 분야는 에너지와 수경재배 등에 적용할 수 있다. 수경재배에서는 광촉매를 이용하여 물 관리에 적용이 가능할 수 있다. 광촉매 연구는 여전히 국제간 공동의 노력이 필요한 분야일 것이다. 질소도핑 티타니아의 발전가능성도 광촉매 시장의 성장에 많이 의존될 수밖에 없을 것으로 판단된다.

3. 결 론

광촉매는 70년대 초반 광에너지를 이용하여 물을 분해할 수 있다는 사실이 논문으로 발표된 이후로 광에너지의 활용을 상업적으로 이용하려는 연구들이 셀 수 없을 정도로 많이 발표되었다. 에너지 가격의 상승이 있을 때마다, 광촉매를 활용한 상업적인 적용이 늘 거론되었다. 그러나, 예상과는 다르게 광촉매를 활용한 상업화 성공은 에너지 산업에서는 크게 발전하지 못하였다. 오히려 광촉매의 다른 성능, 즉 유기물을 분해하는 환경적인 적용과 친수성 특성을 활용한 코팅제 활용 등 그 범위가 제한적이었다. 지금까지 광촉매 연구는 일본이 주도적으로 진행했으며, 실제 상업화도 일본에서 몇 가지의

성공사례를 찾을 수 있을 정도이다. 그러나, 광촉매를 연구하는 입장에서는 여러 활용성도 중요하지만, 특히 광에너지를 활용한 물 분해는 지속적으로 도전하게 만들고 있다. 광촉매를 활용한 물 분해를 통한 수소생산은 일종의 연금술과도 같은 성격을 지니고 있다. 최근 20년 동안에는 자외선에서 활용가능한 광촉매를 가시광선 영역으로 그 범위를 넓혔으며 그 활용성에 대한 연구들이 꾸준히 보고되고 있다. 그 중에서, 질소도핑 티타니아는 상대적으로 편리한 제조 특성과 폐기처리에서도 장점을 가지고 있다. 그렇지만, 티타니아 격자구조 내의 질소를 도입하기 위해서는 다양한 방법들이 시도되어 특성을 보고하고 있지만, 질소가 어떤 형태로 존재하여야 광촉매 특성을 지속적으로 나타내는가에 대해서는 아직까지 논쟁으로 남아 있다. 게다가 광촉매 특성을 위하여, 티타니아를 박막형으로 제조하거나 혹은 분말형으로 적용하는 것이 나은 것인가는 용도에 따라서 달라질 수도 있다. 광촉매 처리 용량에 대해서도 연구를 더 해 나가야 할 것이다. 즉, 혼합된 유기물의 농도가 고농도일 때에는 광촉매로 어디까지 처리할 수 있는가에 대해서는 좀더 알아야 할 부분으로 남아 있다. 또한, 티타니아의 경우만 예를 들어도, 가시광선 특성을 위해 그동안 보고된 여러 도핑기술과 도입기술을 융합하여 시도하고 있다. 한편, 상업적인 적용을 위해서는 실험실 규모에서 벗어나 보다 규모를 키운 광촉매 특성 평가가 이어져야 할 것이다. 아직까지 광촉매의 상업화 속도가 빠르지 않았음에도, 가시광선에서 광촉매 활성 능력을 바탕으로 대규모 수처리, 공기정화 등의 적용뿐만 아니라 실내 응용성도 확대될 것을 기대해 본다.

References

1. Fujishima, A. and Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water At a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238**, 37(1972).
2. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Tago, Y., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxide," *Science*, **293**, 269-271(2001).
3. Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A., "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Japanese J. Appl. Phys.*, **44**(12), 8269-8285(2005).
4. Gomes Silva, C., Juárez, R., Marino, T., Molinari, R. and García, H., "Influence of Excitation Wavelength (UV and Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water," *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 595-602(2011).
5. Daghrir, R., Drogui, P. and Robert, D., "Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Application: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 3581-3599(2013).
6. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. and Ohwaki, T., "Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalysts: Designs, Developments, and Prospects," *Chem. Rev.*, **144**,

- 9824-9852(2014).
7. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. and Pillai, S. C., "Visible-Light Activation of TiO₂ Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments," *J. Photochem. Photobiol. C*, **25**, 1-29(2015).
 8. Enger, E. D., Ross, F. C. and Bailey, D. B., Concepts in Biology, 14th ed., pp.135-150, McGraw-Hill Companies Inc., New York (2009).
 9. Lee, S. S., Kim, H. J., Jung, K. T., Kim, H. S. and Shul, Y. G., "Photocatalytic Activity of Metal Ion (Fe or W) Doped Titania," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 914-918(2001).
 10. Xiang, Y., Wang, X., Zhang, X., Hou, H., Dai, K., Huang, Q. and Chen, Hao, "Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂ Assisted by Organic Semiconductors: A Structure Optimization Strategy of Conjugated Polymers," *J. Mater. Chem. A*, **6**, 153-159 (2018).
 11. Jakob, M. and Levanon, H., "Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level," *Nano Lett.*, **3**(3), 353-358(2003).
 12. Tanaka, A., Hashimoto, K. and Kominami, H., "A Very Simple Method for the Preparation of Au/TiO₂ Plasmonic Photocatalysts Working under Irradiation of Visible Light in the Range of 600-700 nm," *Chem. Commun.*, **53**, 4759-4762(2017).
 13. Hwang, D. K., Shul, Y. G. and Oh, K., "Photocatalytic Application of Au-TiO₂ Immobilized in Polycarbonate Film," *Ind. Eng. Chem., Res.*, **52**, 17907-17912(2013).
 14. Nie, J., Schneider, J., Sieland, F., Zhou, L., Xia, S. and Bahnemann, D. W., "New Insight into the Surface Plasmon Response (SPR) Driven Photocatalytic H₂ Production of Au-TiO₂," *RSC Adv.*, **8**, 25881-25887(2018).
 15. Wang, H. and Lewis, J. P., "Second-Generation Photocatalytic Materials: Anion-Doped TiO₂," *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 421-434 (2006).
 16. Peng, F., Cai, L., Huang, L., Yu, H. and Wang, H., "Preparation of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide with Visible-Light Photocatalytic Activity Using a Facile Hydrothermal Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1657-1664(2008).
 17. Tarasov, A., Minnekhanov, A., Trusov, G., Konstantinova, E., Zyubin, A., Zyubina, T., Sadovnikov, A., Dobrovosky, Y. and Doodilin, E., "Shedding Light on Aging of N-Doped Titania Photocatalysts," *J. Phys. Chem C*, **119**, 18663-18670(2015).
 18. Valentin, C. D., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C. and Giamello, E., "N-Doped TiO₂: Theory and Experiment," *Chem Phys.*, **339**, 44-56(2007).
 19. Viswanathan, B., Krishanmurthy, K. R., "Nitrogen Incorporation in TiO₂: Does it Make a Visible Light Photo-Active Material?," *Int. J. Photoenergy*, ID 269654(2012).
 20. Lynch, J., Giannini, C., Cooper, J. K., Loiudice, A., Sharp, I. D. and Buonsanti, R., "Substitutional or Interstitial Site-Selective Nitrogen Doping in TiO₂ Nanostuctural," *J. Phys. Chem C*, **119**, 7443-7452(2015).
 21. Peng, F., Cai, L., Yu, H., Wang, H. and Yand, J., "Synthesis and Characterization of Substitutional and Interstitial Nitrogen-Doped Titanium Dioxides with Visible Light Photocatalytic Activity," *J. Solid State Chem.*, **181**, 130-136(2008).
 22. Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O. and Cho, M. H., "Nitrogen-Doped Titanium Dioxide (N-Doped TiO₂) for Visible Light Photocatalysis," *New J. Chem.*, **40**, 3000-3009(2016).
 23. Kamaei, M., Rashedi, H., Dastgheib, S. M. M. and Tasharofi, S., "Comparing Photocatalytic Degradation of Gaseous Ethylbenzene Using N-doped and Pure TiO₂ Nano-Catalysts Coated on Glass Beads under Both UV and Visible Light Irradiation," *Catalysts*, **8**, 466(2018).
 24. Ola, O. and Maroto-Valer, M. M., "Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO₂ Photocatalysis for CO₂ Reduction," *J. Photochem. Photobiol. C*, **24**, 16-42(2015).
 25. <https://www.tus.ac.jp/en/initiatives/vol01/> (accessed Dec. 24th 2018).