

수소 생산을 위한 가시광선 감응 질소 도핑 TiO₂와 Nb₂O₅ 광촉매의 개발 Development of Visible Light Responsive Nitrogen Doped Photocatalysts (TiO₂, Nb₂O₅) for hydrogen Evolution

최미진 · 채규정* · 유혜원 · 김경열 · 장 암** · 김인수[†]
Mi-Jin Choi · Kyu-Jung Chae* · Hye-Weon Yu · Kyoung-Yeol Kim · Am Jang** · In S. Kim[†]

광주과학기술원 환경공학부 · *코오롱건설(주) 기술연구소 · **성균관대학교 사회환경시스템공학과
School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

*R&D Institute, Kolon Engineering and Construction

**Civil & Environmental Engineering, Sungkyunkwan University

(2010년 11월 10일 접수, 2011년 12월 30일 채택)

Abstract : Development of visible light responsive photocatalysts is a promising research area to facilitate utilization of solar energy for hydrogen production via photocatalytic water splitting. In this study two groups of samples, nitrogen (N)-doped niobium pentoxide (Nb₂O₅) and titanium dioxide (TiO₂) (Nb₂O₅-N, HNb₃O₈-N, TiO₂-N) and N-undoped ones (Nb₂O₅ and TiO₂) were tested. In order to utilize visible light, nitrogen atoms were doped in selected photocatalysts by using urea. A shift of the absorption edges of the N-doped samples in the visible light region was observed. Under visible light irradiation, N-doped samples were more prominent photocatalytic activities than the N-undoped samples. Specifically, 99.7% of rhodamine B (RhB) was degraded after 60 minutes of visible light irradiation with TiO₂-N. Since TiO₂-N shows the highest activity of RhB degradation, it was supposed to generate the highest current response. However, HNb₃O₈-N showed the highest current response (63.7 mA/cm²) than TiO₂-N. More interestingly, when we compare the hydrogen production, Nb₂O₅-N produced 19.4 μmol/h of hydrogen.

Key Words : Hydrogen, Niobium Pentoxide (Nb₂O₅), Nitrogen Doping, Photocatalysts, Titanium Dioxide (TiO₂)

요약 : 물의 광분해에 의한 수소생산을 위하여 이산화티타늄(TiO₂)과 산화니오븀(Nb₂O₅)을 이용하여 가시광선 감응 광촉매 개발을 본 연구의 목적으로 하고 있다. 이를 위하여 요소를 이용한 질소 도핑한 TiO₂, Nb₂O₅, HNb₃O₈ (TiO₂-N, Nb₂O₅-N와 HNb₃O₈-N)을 제조하였다. 그 결과 질소 도핑이 광촉매의 띠간격 에너지를 감소시킴으로써 excitation과장이 자외선 영역에서 가시광선 영역으로 이동한 것을 reflectance 관찰을 통해 알 수 있었다. 특히 TiO₂-N의 경우 띠 간격 에너지가 3.3 eV (TiO₂)에서 2.72 eV로 가장 큰 감소를 보였다. 또한, 가시광선 영역에서 로다민 B 광분해 반응을 통하여 광촉매의 활성도를 평가하였을 때, 질소 도핑한 경우(Nb₂O₅-N와 HNb₃O₈-N)는 모두 80% 이상의 분해 효율을 나타내었으며 특히 TiO₂-N이 약 99.8%의 높은 분해율을 보여주었다. 그러나 질소 도핑을 하지 않은 TiO₂와 Nb₂O₅의 경우, 약 10%의 로다민 B가 분해된 것으로 관찰되었다. 또한 가시광선 영역에서 각 촉매의 광전류 생성을 비교해보았을 때, HNb₃O₈-N (63.7 mA/cm²)이 가장 높은 전류 반응을 나타내었으며 물의 광분해에 의한 수소생산량을 비교해보면 Nb₂O₅-N이 19.4 μmol/h의 가장 많은 양을 생산한 것으로 나타났다.

주제어 : 광촉매, 산화니오븀(Nb₂O₅), 수소, 이산화티타늄(TiO₂), 질소 도핑

1. 서론

환경오염과 함께 지하자원 고갈에 따른 새로운 에너지에 대한 필요성은 범국가적인 문제로 대두되고 있다. 특히 수소에너지의 중요성은 연소 후에도 오염물질을 생산하지 않는다는 장점으로 인해 대량 생산을 위한 연구가 증가하고 있다. 수소 에너지 생산 방법에는 전기분해법이나 수증기개질법 등이 상용화되었으나 고가의 생산방법일 뿐만 아니라 에너지 의존적인 방법이기 때문에 보급화에 제한이 따른다.¹⁾ 또 다른 수소생산 방안의 하나로써 생물학적인 방법이 있는데 그 중 bioelectrochemical cell (BEC)을 이용한 방법이 최근 소개되었으나 이 역시 외부전압인가(이론적으로 약 140 mV)가 필연적으로 요구되는 상황이다.²⁾ 하지만 최근 BEC에 광촉매 적용으로 태양에너지로부터 외부전압을 대체하는 방안

이 제시된 바가 있다.³⁻⁵⁾

이와 같이 광촉매 연구는 직접적인 태양에너지 이용뿐만 아니라 그 응용 분야 확대와 함께 수소에너지 생산 방안의 하나로 각광받고 있는 분야이다. 특히 물의 광분해에 의한 수소 생산 기술은 수소경제 시대 도래에 있어 국가적 에너지 기술 확보와 국가 경쟁력 확보를 위해 필수적인 것으로 사료된다.⁶⁻⁸⁾

물광분해의 핵심은 광촉매에 있다고 할 수 있는데 이는 태양에너지로부터 화학에너지의 전환효율 증대가 가장 중요한 요소라고 할 수 있다. 하지만 대부분의 광촉매는 자외선 파장대의 강한 에너지를 흡수를 통하여 공유대(Valence Band: VB)에서 전도대(Conduction Band: CB)로 전자가 여기가 이루어지며 전자의 전이가 일어나게 된다. 다양한 광촉매 중 이산화티타늄(TiO₂)이 가장 대표적이라고 할 수 있다. 특히, 이산화

[†] Corresponding author E-mail: iskim@gist.ac.kr Tel: 062-715-3381 Fax: 062-715-2434

티타늄은 안정성(stable)과 무독성(non-corrosive), 높은 광활성(strong catalytic activity) 등의 장점으로 널리 이용되고 있는 자외선 감응 광촉매이다.⁷⁾ 또한 산화니오븀(Nb₂O₅)의 강력한 촉매 기능으로 TiO₂와 함께 각광받고 있는 물질 중 하나이다.⁹⁻¹¹⁾ 하지만 TiO₂와 Nb₂O₅는 각각 3.2 eV와 3.3 eV의 넓은 띠간격 에너지를 가지는 광촉매로서 자외선 영역에서만 활성을 보인다는 한계점이 있다.^{7,12,13)} 또한 이러한 TiO₂의 넓은 띠간격 에너지는 TiO₂의 태양에너지 전환율이 단지 4% 이하로 보고되고 있는 원인이기도 하다.¹⁴⁾ 뿐만 아니라, 자외선 파장은 지구면에 도달하는 태양에너지의 5%에 불과하기 때문에 태양에너지를 최대한 효율적으로 사용하기 위해서는 지구면에 도달하는 태양에너지의 45%를 차지하는 가시광선에 활성을 가지는 광촉매 개발은 필수적이라고 할 수 있다. 특히 다양한 물질을 도핑하여 띠간격 에너지를 줄이는 방법이 많이 연구되고 있고 다양한 전이금속이온(Cr, Mn, Fe 등)의 첨가, N³⁻, C⁴⁻, S⁴⁻ 또는 할라이드와 같은 음이온(F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) 등이 첨가물로 연구되어 왔다. 특히 질소 도핑법에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔고 많은 연구들이 향상된 효율을 보고하고 있다.^{6,7,15-19)} 따라서 본 연구에서는 TiO₂와 Nb₂O₅를 이용하여 질소 도핑을 통한 가시광선 활성 광촉매를 제조하였고, 각 촉매의 특성 분석과 함께 가시광선 영역에서 물의 광분해에 의한 수소 발생 효과를 비교해 보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 질소 도핑 촉매 제조법

Nb₂O₅와 TiO₂를 model 촉매로 선택하였고 질소 도핑 촉매는 요소를 이용하여 고상반응법을 적용하였다.^{16,20)} 질소 도핑 HNb₃O₈ (HNb₃O₈-N) 제조를 위하여 Nb₂O₅ (Wako, Japan)와 K₂CO₃ (Wako, Japan)를 혼합하여 900°C에 약 10 시간 동안 가열 후 KNb₃O₈를 전구체를 제조하였다. 다음으로 proton-exchange reaction을 통해 HNb₃O₈로 환원 시켰다.²¹⁾ HNb₃O₈ 샘플에 남아있는 산 제거를 위하여 증류수 세척을 한 후, 70°C에서 12시간 동안 건조 시켰다. 질소 도핑을 위해 이 HNb₃O₈ 샘플 1.0 g과 요소(2.0 g, Wako, Japan)를 혼합하여 400°C에서 약 2시간 동안 가열하였다. 이후 0.1 mol/L의 질산과 증류수 세척을 통하여 HNb₃O₈-N에 남아있는 알칼리성 물질(요소, 암모니아 등)을 제거하고 70°C에서 24시간 동안 건조과정을 거쳐 HNb₃O₈-N의 제조하였다.

또한 질소 도핑된 Nb₂O₅와 TiO₂ (Nb₂O₅-N와 TiO₂-N)는 위와 유사한 방법이지만 일부 과정이 생략되었으며 아래의 방법으로 제조하였다. 각각 1.0 g의 Nb₂O₅와 TiO₂ (ST01, anatase)를 2.0 g의 요소와 혼합하여 400°C에 약 2시간 동안 가열하였으며, 잔여물의 제거를 위하여 HNb₃O₈-N과 같이 질산과 증류수 세척 후 건조시켜 분말 상태의 Nb₂O₅-N와 TiO₂-N를 얻을 수 있다.¹⁶⁾

2.2. 특성분석방법

질소 도핑된 촉매의 특성분석을 위하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법(Micromeritics Gemini-2360, USA)을 통하여 샘플의 표면적을 측정하였고 주사전자현미경(SEM)을 통하여 물질의 표면을 관찰하였다. 또한 UV/VIS spectrometer (UV-1650PC, Shimadzu, Japan)를 통하여 질소 도핑된 촉매의 띠간격(bandgap)을 식 (1)을 통하여 계산하였다.²²⁾

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{os}} \quad (1)$$

여기서, E_g는 띠간격(eV), λ_{os}는 onset 파장(nm)

또한 각 촉매(0.5 g)의 전기화학적 특성분석을 위하여 cyclic voltammetry (CV) 실험을 수행하였고 각 조건 별로 광전류 발생 차이를 측정하였다. CV는 삼전극 시스템으로 구성되었다. 작업 전극(working electrode)과 상대 전극(counter electrode)은 모두 백금선을 사용하였고, 기준 전극(reference electrode)은 Ag/AgCl (in 3M KCl)을 사용하였다. 각 촉매는 100 mL의 phosphate buffer (PBS, 50 mM)에 부유한 상태이므로 전극과의 반응을 높이기 위하여 모든 CV 실험에서 50 rpm으로 천천히 교반하였다. CV 실험 시작 전에 고순도 질소를 이용하여 buffer내의 용존 산소를 제거하였다.

2.3. 광촉매 활성도 평가

Fig. 1의 구조를 가진 로다민 B (Wako, Japan)의 광분해반응을 통해 제조된 각 촉매의 활성도를 평가하였다. 로다민 B (12.0 mg/L) 100 mL에 0.3 g의 각 촉매를 pyrex 반응기에 넣어 혼합하였다. 300 W의 제논(Xe) 램프(ARC XE LAMP SOURCES MODEL 6698, Oriol, USA)를 조사하기 전에 흡착과 탈착의 평형상태를 위하여 약 40분간 암상태로 두었다. 가시광선 조사를 위하여 300 W의 제논 램프에 cut-off filter L42 (HOYA, USA)와 water filter를 장착하였다. 로다민 B의 농도는 554 nm에서의 흡광도의 변화를 관찰하였다.

2.4. 광촉매적 수소생산

광촉매의 광활성도에 의한 수소생산은 물의 광분해에 의한 것으로 본 실험에서는 0.05 g의 각 촉매를 PBS (50 mM)

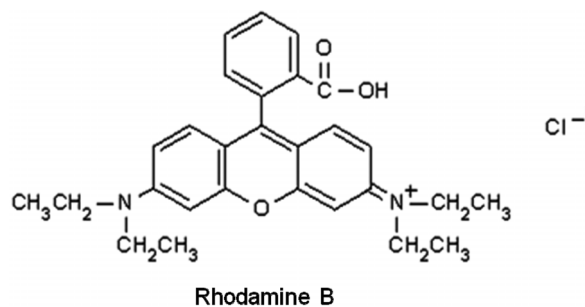


Fig. 1. Molecular structure of Rhodamine B.

100 mL에 혼합하였다. 광원 조사 전, 약 40분 동안 암상태로 300 rpm으로 혼합하였다. 광원과 가시광선 조사를 위하여 사용한 필터는 위와 동일하다. 발생한 수소 가스의 양은 열전도도 검출기가 장착된 가스 크로마토그래피(GC-2010, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. 또한 실험 전 고순도 질소를 이용하여 용존 산소를 제거하였으며, 실험은 25°C의 실온 조건에서 이루어졌다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 광촉매 특성분석

Nb₂O₅와 TiO₂는 본래 흰색의 분말이지만, 요소와 함께 열처리 후에는 노란색을 나타내었다. 질소 도핑된 것과 아닌 샘플의 UV-visible diffuse reflectance spectroscopy를 이용하여 그 특성을 비교 해본 결과, HNb₃O₈-N과 TiO₂-N의 경우 absorption edge가 긴 파장대로 이동한 것으로 측정되었다(Fig. 2). 특히, TiO₂에 비해 TiO₂-N의 변화가 가장 큰 것은 질소 도핑이 가시광선 영역의 흡수를 가능하게 만든 것으로 추측된다. 또한 식 (1)을 바탕으로 각 물질의 띠틈간격을 계산 해보았을 때 Table 1과 같이 질소 도핑으로 띠틈간격의 감소를 알 수 있었다. 그 예로 TiO₂의 경우는 자외선영역에서 반응을 나타내는 3.31 eV를 나타내었으나 TiO₂-N의 띠틈간격은 2.72 eV로 가시광선 영역으로 이동한 것을 확인할 수 있었다.

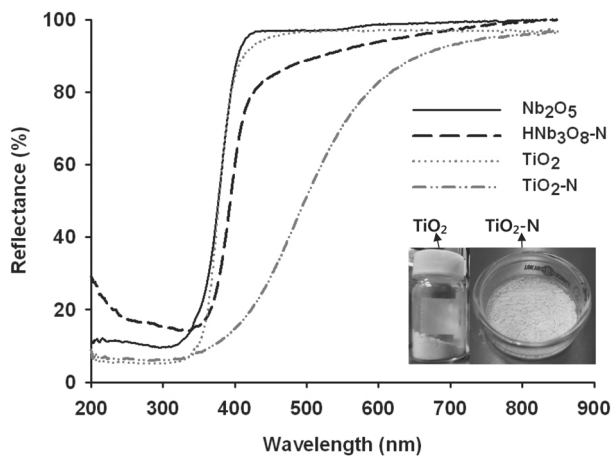


Fig. 2. UV-visible diffuse reflectance spectra of the nitrogen-doped (TiO₂-N, Nb₂O₅-N, and HNb₃O₈-N) and the undoped (TiO₂ and Nb₂O₅) samples. The insets show the pictures of the TiO₂ and TiO₂-N samples.

Table 1. Onset wavelength and band gap energy of each material

	Onset wavelength (nm)	Bandgap (eV)
Nb ₂ O ₅	380	3.26
KNb ₃ O ₈	385	3.22
HNb ₃ O ₈ -N	395	3.14
TiO ₂	375	3.31
TiO ₂ -N	455	2.72

또한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 통하여 단위 무게당 표면적을 측정하였다. 그 결과 질소 도핑은 표면적에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났지만 TiO₂와 TiO₂-N은 각 288 m²/g과 210 m²/g의 표면적으로 매우 큰 값을 나타내었고 이것은 Nb₂O₅와 HNb₃O₈-N에 비해 약 20배 이상 큰 것으로 측정되었다. 이러한 표면적 차이는 광분해에 의한 수소생산량의 차이와 activity 실험에 영향을 끼칠 것으로 예상된다.

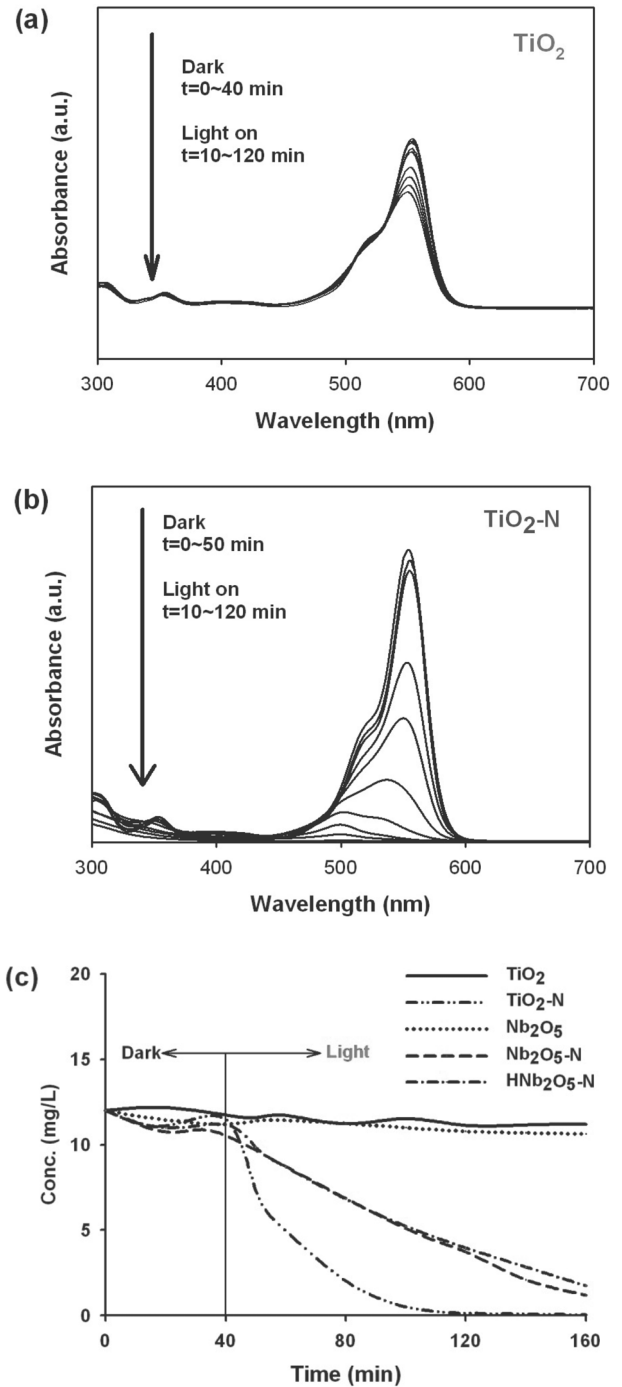


Fig. 3. The UV-vis spectroscopic changes of the RhB aqueous solution with TiO₂ (a) and TiO₂-N (b), and the photocatalytic degradation of RhB over various photo catalyst under visible light range ($\lambda > 400$ nm) (c).

3.2. 광활성 평가: 로다민 B의 광분해

질소 도핑 광촉매의 염료 분해 효과를 통하여 광활성도를 비교해보았다. 염료로서 로다민 B의 광분해를 이용하여 활성도를 비교해보았다.

염료인 로다민 B (RhB)는 가시광선의 광자(photon)에 의해 전자 여기가 일어나고, 이 때 발생한 전자가 TiO₂ 광촉매의 CB에 이동하게 됨에 따라 로다민 B의 양이온 라디칼(RhB⁺)이 생성된다.²³⁾

대표적으로 TiO₂와 TiO₂-N을 선택하여 시간별 로다민 B 농도 변화를 흡광도를 통하여 나타내었다(Fig. 3 (a)와 (b)). TiO₂의 경우 넓은 띠틈간격 에너지 때문에 가시광선 영역에서는 로다민 B 분해가 이루어지지 않은 것을 알 수 있었다(분해효율: 6.6%). 반면 TiO₂-N의 경우 탁월한 로다민 B 광분해능을 보여주었는데 초기 농도에 비해 99.8%가 분해되었다. 질소 도핑한 물질(TiO₂-N, Nb₂O₅-N와 HNb₃O₈-N)의 경우는 Fig. 3(c)에 보여지는 것과 같이 암상태에서는 분해가 이루어지지 않고 가시광선 조사 시작과 함께 로다민 B의 농도가 급격히 떨어지는 경향을 보였지만, 모델 물질인 TiO₂와 Nb₂O₅는 로다민 B 분해가 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. 특히 가시광선 아래에서 TiO₂-N이 가장 큰 분해율을 나타냈다. 나머지 Nb₂O₅-N와 HNb₃O₈-N은 각각 약 90.1%와 85.5%의 로다민 B 분해율을 보여주었다. 이것은 질소 도핑이 가시광선 영역에서 광촉매의 활성이 이루어질 수 있는 효과적인 방법이라는 반증이라 할 수 있다.

3.3. 광전류 생성과 수소 생산

일반적으로 광촉매에 의한 물분해 과정은 광촉매에 띠틈간격 이상의 빛에너지를 조사해주면 VB에서 CB로 전자 여기에 의해 생성된 전자-정공쌍은 강력한 산화환원력에 의해 전류의 생산이나 광화학 반응을 유도할 수 있다.⁷⁾ 본 연구에서는 각 물질의 전기화학적 특성분석과 함께 물의 광분해에 따른 수소 발생량을 비교하기 위하여 가시광선 영역에서의 광전류 생성을 potentiostat를 이용하여 측정하였다. 그 결과 질소 도핑 물질의 경우 Fig. 4(a), (b)와 같이 빛의 조사가 있을 경우 더 많은 전류가 흐르는 것이 관찰되었는데 예를 들어 TiO₂-N의 경우 빛에너지가 없이 약 23.5 mA/cm²이었으나 빛의 조사되는 조건에서는 43.0 mA/cm²의 광전류가 생성되었다. Fig. 4(c)에 보여지듯이, 질소 도핑이 이루어지지 않은 물질의 경우는 빛의 조사 유무와 관계없이 전류의 흐름이 비슷한 것으로 관찰되었다(Nb₂O₅: 39.8 mA/cm², Nb₂O₅ with illumination: 45.4 mA/cm²). 이것은 역시 TiO₂와 Nb₂O₅는 가시광선 영역에서 전자 여기가 이루어지지 않는다는 증거일 것으로 추측된다. 로다민 B 광분해 반응 결과를 바탕으로 예상하였을 때, TiO₂-N이 가장 많은 전류 반응이 있을 것으로 예상하였으나 오히려 HNb₃O₈-N이 가장 높은 전류 반응을 나타내었다(Fig. 4(d)).

이와 관련하여 수소 발생량을 비교해보면 Nb₂O₅-N (19.4 ± 1.0 μmol/h) > TiO₂-N (29.6 ± 0.3 μmol/h) > HNb₃O₈-N (17.9 ± 1.6 μmol)의 순으로 발생하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 5).

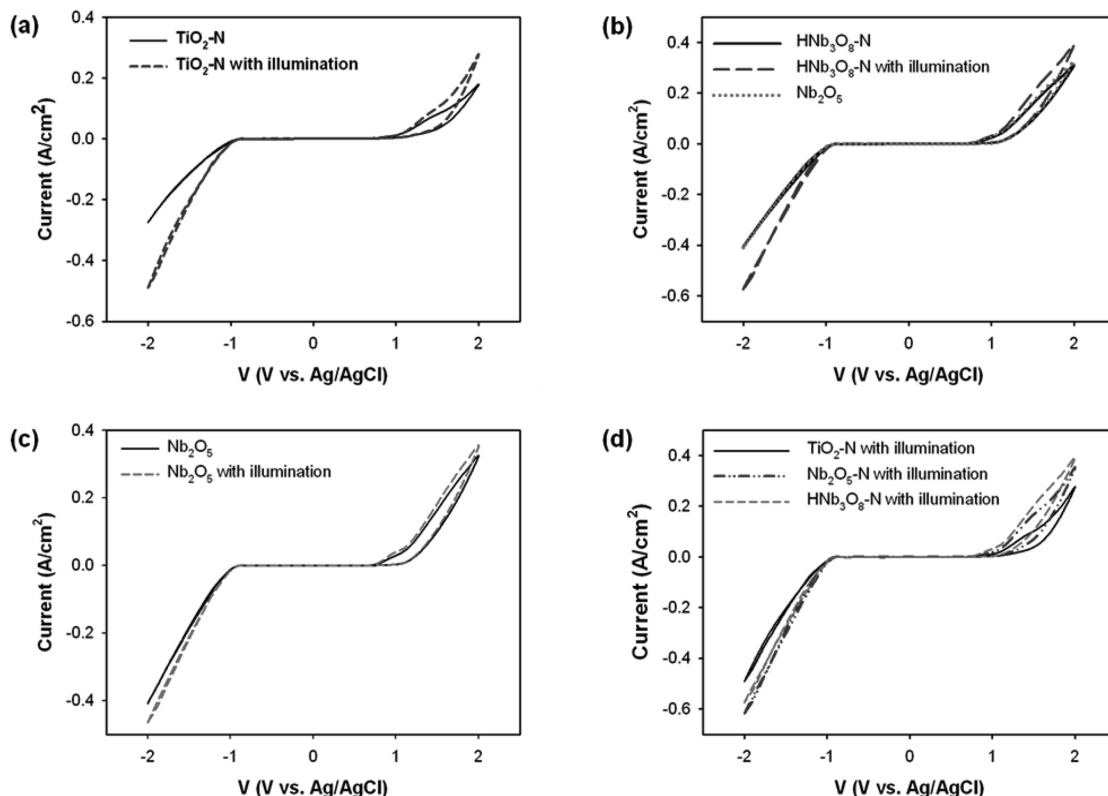


Fig. 4. Cyclic voltammograms for (a) TiO₂-N, (b) HNb₃O₈-N, (c) Nb₂O₅ and (d) nitrogen doped samples (TiO₂-N, Nb₂O₅-N and HNb₃O₈-N) with visible light irradiation.

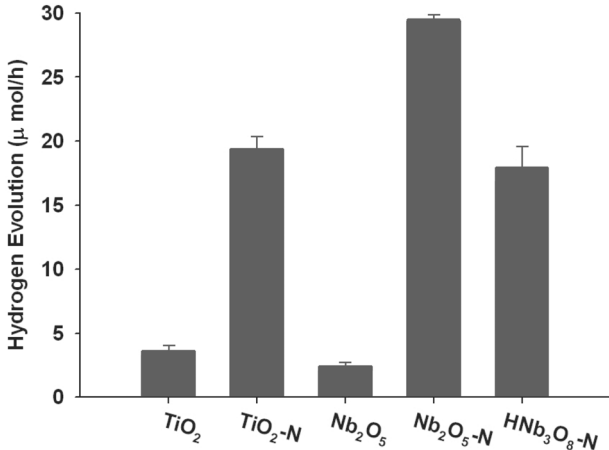


Fig. 5. Comparison of photocatalytic hydrogen evolution over virgin (TiO₂ and Nb₂O₅) and N-doped (TiO₂-N, Nb₂O₅-N and HNb₃O₈-N) catalysts.

TiO₂-N의 수소 생산량은 TiO₂에 비해 약 5.4배, Nb₂O₅-N의 경우 Nb₂O₅에 비해 약 12.0배 가량 증가한 것으로 나타났다. 수소 발생량에서 볼 때, TiO₂의 띠틈격이 가장 작았기 때문에 가시광선 영역에서 수소 생산이 가장 우세할 것으로 예상하였으나, 오히려 Nb₂O₅-N의 광촉매적 수소 생산량이 높았다. 또한 수소 발생량 순위는 Fig. 4(d)에서 본 광전류 발생 순위(HNb₃O₈-N > Nb₂O₅-N > TiO₂-N)와 다른 것을 확인할 수 있다.

이는 이론적으로 물의 광분해에 의한 수소 생산은 CB의 에너지 레벨이 수소 산화환원전위보다 음의 값이어야만 하고 VB의 에너지 레벨은 물의 산화환원전위보다 양의 값을 가져야만 전자의 흐름이 자발적으로 이루어져 결과적으로 효율적인 수소 생산이 가능하게 된다.⁷⁾ 하지만 본 연구에서는 비록 질소 도핑으로 띠틈격 에너지를 감소시키는데 효율적인 것을 입증하였지만 각 촉매에서 질소 도핑으로 인한 HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 레벨의 변동에 대한 연구는 이루어지지 않았기 때문에 수소 생산에 실질적으로 적용하기 위해서는 앞서 언급한 각 에너지 레벨에 대한 연구가 추후 수반되어야만 한다.

4. 결론

본 연구에서는 질소 도핑에 의한 가시광선 감응 가능한 광촉매(TiO₂ 와 Nb₂O₅) 개발을 위한 실험을 하였다. 요소를 이용한 질소 도핑은 각 촉매의 띠틈격을 줄여 가시광선 영역에서 활성을 가지는데 고무적인 것으로 나타났다. 로다민 B 광분해 실험 결과 TiO₂-N이 99.8%로 가장 높은 분해율을 보인 반면, 질소 도핑이 이루어지지 않은 TiO₂와 Nb₂O₅의 경우 각각 6.6%와 11.5%의 낮은 분해율을 나타내는 것을 비교해 보았을 때 질소 도핑이 가시광선 영역의 빛에너지 활용에 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있다. 광분해 실험 결과와 마찬가지로 HNb₃O₈-N이 빛에너지에 의한 전류의 흐름이 가장

활발한 것으로 나타났지만, 수소발생량으로 비교해보면 오히려 Nb₂O₅-N에서 수소발생량이 가장 큰 것으로 관찰되었다. 이것은 역시 질소 도핑이 가시광선 영역에서 각 물질의 반응을 이루어지게 하였지만 물분해와 연관 지어 생각해보면 H₂O와 H₂의 산화환원 전위와 함께 광촉매의 HOMO, LUMO에너지 레벨의 전후 관계를 파악하여 도핑이 이루어져야 하는 속제를 제시하고 있다.

사 사

건설교통부 플랜트기술고도화사업의 연구비지원(07 해수담수 A01-01)과 일부 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)” 지원에 의해 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

- Joan, M. O., “Hydrogen: The Fuel of the Future?” *Physics Today*, **55**(4), 69~75(2002).
- Chae, K. J., Choi, M. J., Lee, J., Ajayi, F. F. and Kim, I. S., “Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(19), 5184~5192(2008).
- Seger, B. and Kamat, P. V., “Fuel Cell Geared in Reverse: Photocatalytic Hydrogen Production Using a TiO₂/Nafion/Pt Membrane Assembly with No Applied Bias,” *J. Phys. Chem. C*, **113**(43), 18946~18952(2009).
- Bae, S., Kang, J., Shim, E., Yoon, J. and Joo, H., “Correlation of electrical and physical properties of photoanode with hydrogen evolution in enzymatic photo-electrochemical cell,” *J. Power Sources*, **179**(2), 863~869(2008).
- Chae, K. J., Choi, M. J., Kim, K. Y., Ajayi, F. F., Chang, I. S. and Kim, I. S., “A solar-powered microbial electrolysis cell with a platinum catalyst-free cathode to produce hydrogen,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**(24), 9525~9530(2009).
- Dholam, R., Patel, N., Adami, M. and Miotello, A., “Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(13), 5337~5346(2009).
- Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. and Sumathy, K., “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **11**(3), 401~425(2007).
- Park, H. and Choi, W., “Visible-light-sensitized production of hydrogen using perfluorosulfonate polymer-coated TiO₂ nanoparticles: An alternative approach to sensitizer anchoring,” *Langmuir*, **22**(6), 2906~2911(2006).
- Barkhordarian, G., Klassen, T. and Bormann, R. i., “Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst,” *Scripta Mater.*, **49**(3), 213~217(2003).
- Cui, H., Dwight, K., Soled, S. and Wold, A., “Surface Ac-

- dity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅/TiO₂ Photocatalysts” *J. Solid State Chem.*, **115**(1), 187~191(1995).
11. Xing, J., Shan, Z., Li, K., Bian, J., Lin, X., Wang, W. and Huang, F., “Photocatalytic activity of Nb₂O₅/SrNb₂O₆ heterojunction on the degradation of methyl orange,” *J. Phys. Chem. Solids*, **69**(1), 23~28(2008).
 12. Romero, R., Ramos-Barrado, J. R., Martin, F. and Leinen, D., “Nb₂O₅ thin films obtained by chemical spray pyrolysis,” *Surf. Interface Anal.*, **36**(8), 888~891(2004).
 13. Akira, F., Kazuhito, H. and Toshiya, W., “TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications,” Tokyo: BKC Inc.(1999).
 14. Wang, H., Xu, P. and Wang, T., “Doping of Nb₂O₅ in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO₃ films,” *Thin Solid Films*, **388**(1-2), 68-72(2001).
 15. Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. and Matsumura, M., “Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light,” *Appl. Catal. Gen.*, **265**(1), 115~121(2004).
 16. Li, X., Kikugawa, N. and Ye, J., “Nitrogen-doped lamellar niobic acid with visible light-responsive photocatalytic activity,” *Adv. Mater.*, **20**(20), 3816~3819(2008).
 17. Ohashi, N., “Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies,” *Chem. Phys. Lett.*, **401**(4-6), 579(2005).
 18. Yang, K., Dai, Y., Huang, B. and Whangbo, M. H., “Density functional characterization of the band edges, the band gap states, and the preferred doping sites of halogen-doped TiO₂,” *Chem. Mater.*, **20**(20), 6528~6534(2008).
 19. 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).
 20. 이종호, 허강현, 이정수, “슬러리 분무열분해에 의한 초미립 티탄산 바륨 분말 제조,” *한국세라믹학회지*, **46**(2), 137~145(2009).
 21. Guo, X., Hou, W., Ding, W., Fan, Y., Yan, Q. and Chen, Y., “Synthesis of a novel super-microporous layered material and its catalytic application in the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime,” *Microporous Mater.*, **80**(1-3), 269~274(2005).
 22. Hao, H. and Zhang, J., “The study of Iron (III) and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity,” *Microporous Mater.*, **121**(1-3), 52~57(2009).
 23. Qu, P., Zhao, J., Shen, T. and Hidaka, H., “TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **129**(2-3), 257~268(1998).