

질소 도핑된 이산화티타늄의 가시광 광촉매 활성 연구

이서희 · 이창용[†]

공주대학교 환경공학과
(2017년 12월 21일 접수, 2018년 1월 5일 심사, 2018년 2월 22일 채택)

Visible Light Induced Photocatalytic Activity of N-doped TiO₂

Seo Hee Lee and Chang-Yong Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonandaero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 31080, Korea

(Received December 21, 2017; Revised January 5, 2018; Accepted February 22, 2018)

초 록

질소가 도핑된 이산화티타늄의 광촉매 특성을 알아보았다. 질소가 도핑된 이산화티타늄에 대하여 자외선 및 가시광선 분위기에서 메틸렌블루 광촉매 분해를 수행하였다. XPS 분석을 통해 제조한 TiO₂에서 질소(N)가 산소(O)와 치환되었음을 확인하였다. UV-Vis DRS 분석 결과 질소가 도핑된 무정형 TiO₂ 시료에서는 가시광선을 거의 흡수하지 않고 자외선을 흡수하는 반면 무정형/anatase 혼재 TiO₂ 시료의 경우 가시광선 흡수가 상당히 증가하였다. 질소가 도핑된 anatase TiO₂ 시료는 자외선 및 가시광선 조사에서 메틸렌블루 광분해 반응이 나타났다. 그러나 가시광선 조사에서 분해율은 자외선 조사의 분해율보다 낮았다. 무정형/anatase 혼재 TiO₂ 시료의 경우 자외선과 가시광선 조사에서 anatase TiO₂ 시료의 분해율보다 높았다. 이러한 결과는 anatase TiO₂ 시료에 비해 3배 정도 큰 무정형/anatase 혼재 TiO₂ 시료의 높은 표면적이 질소 도핑된 작은 anatase 입자와 관련이 있음을 보여준다.

Abstract

Photocatalytic properties of nitrogen doped titanium dioxide were investigated. Photocatalytic degradation of methylene blue under UV and visible light was carried out to characterize N-doped TiO₂. The result of XPS indicated that nitrogen atoms substitute for oxygen sites within the crystal structure of TiO₂. In the UV-Vis DRS spectra, N-doped amorphous TiO₂ absorbed UV light with little absorption of visible light, while the absorption of visible light of amorphous/anatase TiO₂ remarkably increased. Methylene blue photocatalytic degradation appeared by the irradiation of UV or visible light onto the N-doped anatase phase of TiO₂. However, the degradation rate of visible light was lower than that of UV light. The photocatalytic degradation rate of the amorphous/anatase TiO₂ sample was higher than that of the anatase TiO₂. These results indicate that the high surface area of amorphous/anatase TiO₂ sample, which was about three times larger than those of the anatase TiO₂ sample, may be related to small particles of N-doped anatase TiO₂.

Keywords: N-doped TiO₂, amorphous, anatase, photocatalyst, visible light

1. 서 론

현대 사회에서 실내 생활이 하루 중 80% 이상으로 늘어나면서 실내 공기질의 관리가 매우 중요해졌다. 대표적인 실내 공기질 오염인 새집증후군은 실내의 각종 건축자재 및 벽지로부터 배출된 유해한 물질이 원인이다[1]. 이러한 유해한 유기물질을 제거하는 방법에는 흡착제를 이용한 흡착처리, 화학적 산화 처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리 등이 있다. 최근에는 제거 효율이 높고 경제성도 우수한 광촉매

산화에 대한 연구가 활발하다[2]. 광촉매 산화법은 상온 및 상압에서 대부분의 오염물질을 분해할 수 있으며, 빛에너지를 이용하여 반응을 진행시키므로 차세대 청정기술로 주목받고 있다[3-5].

광촉매 물질로는 TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, SnO₂, Fe₂O₃, CeO₂ 등이 알려져 있는데, 그 가운데 TiO₂는 높은 광분해 효율, 저렴한 가격, 편리한 이용성, 낮은 독성 그리고 장시간 사용에도 화학적으로 안정하기 때문에 가장 많이 연구되어 왔다[4,6,7]. TiO₂는 결정구조가 서로 다른 anatase, rutile, brookite 등 3종류가 대표적이며, 광촉매로 많이 사용되고 있는 것이 아나타제 TiO₂이다[1]. 무정형 TiO₂는 결정형 구조인 anatase나 rutile TiO₂와는 달리 Ti 원자와 O 원자의 배열이 불규칙한 비정질로서 결정형 TiO₂보다 표면적이 크다[8]. 무정형 TiO₂의 띠 간격 에너지는 3.3-3.5 eV로서 anatase TiO₂의 3.2 eV보다 높다[9]. TiO₂는 자외선 영역 이상의 에너지를 가진 빛이 조사되어야만 광촉매 활성을 나타내기 때문에 산업 공정에 적용하는데 어려움이 있다[3,10].

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Environmental Engineering, 1223-24 Cheonandaero, Seobuk-gu,
Cheonan, Chungnam 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9421 e-mail: cylee@kongju.ac.kr

Table 1. Photocatalytic Degradation Conditions

| | |
|------------------------------|--|
| Distance ^a | 15 cm |
| Methylene blue concentration | 2.5×10^{-5} mol/L |
| Reaction volume | 60 mL |
| Catalysts loading | 0.1 g |
| Reaction temperature | room temperature |
| Syringe filter | pore size : 0.2 μ m (Advantec, CS020AS) |
| Sampling volume | 3 mL |

^abetween bulb tip and solution surface.

이러한 문제를 해결하기 위해 TiO₂에 금속, 비금속, 금속산화물, 금속 이온 또는 전이금속 등을 첨가하여 가시광선 영역에서 광촉매 활성을 가지게 하는 연구들이 활발하게 이루어지고 있다. 최근에는 P, Mo, Co, C, N, S 등을 도핑한 TiO₂가 가시광선 영역에서 높은 광분해 활성을 보였다고 보고되었다[11-15].

본 연구에서는 질소가 도핑된 TiO₂의 광촉매 특성을 질소가 도핑된 무정형 TiO₂와 anatase TiO₂를 비교하여 연구하였다. 무정형 TiO₂의 물리화학적 성질을 알아보기 위해 XRD, BET, XPS, UV-Vis DRS를 이용하여 특성분석을 하였다. 반응실험으로 메틸렌블루를 대상으로 자외선과 가시광선 영역에서 광분해 반응을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험에 사용한 TiO₂ 시료는 암모니아수를 침전제로 사용한 Pathworks사의 hydrous TiO₂ suspension을 수차례 세척 및 탈수를 반복한 후 온도를 달리하여 소성한 것이다. 탈수한 hydrous TiO₂ 시료를 100 °C에서 24 h 동안 건조하여 무정형 시료(PT)를 제조하였다. PT 시료를 300 °C (HT)와 400 °C (AT)에서 각각 2 h 동안 공기로 소성하여 최종적으로 3종의 질소 도핑된 TiO₂ 시료를 제조하였다. 한편, 질소가 도핑된 PT, HT, AT 시료와 질소가 도핑되지 않은 TiO₂ 시료의 자외선 및 가시광 영역에서의 광촉매 활성을 비교하기 위해 Sigma-Aldrich사의 anatase TiO₂ (code637254)를 비교 시료(RT)로 사용하였다.

2.2. 특성분석

질소가 도핑된 TiO₂의 결정구조 분석을 위해 XRD (Rigaku, MiniFlex 600)를 이용하였다. TiO₂ 시료에 대한 질소 도핑 여부를 확인하기 위하여 XPS (Karatos, AXIS NOVA)를 이용하였다. TiO₂ 시료의 비표면적 측정은 Micromeritics사의 ASAP 2420 흡착장비를 이용하여 액체질소 온도(77 K)에서 등온선을 구하고 BJH 모델식으로 비표면적을 구하였다. TiO₂ 시료의 광학 흡수율 분석은 DRS (Perkin Elmer, Lambda 1050)를 이용하였다.

2.3. 광촉매 분해 반응

TiO₂ 시료에 대하여 광촉매능 측정에 많이 이용되는 메틸렌블루 (C₁₆H₁₈N₃SCl · 3H₂O, Wako사) 광분해 반응을 수행하였다. 자외선 영역 실험에서 사용한 UV 램프는 Uvitec사의 UV hand lamp이다. 출력은 6 W이고, 파장은 365 nm이었다. 가시광선 영역에서 사용한 램프는 남영연구사의 형광 램프로서, 제조사는 중국 Hangzhou LI-Tech사이다. 출력은 20 W인 주광색의 형광램프이다. 반응조건을 Table 1에

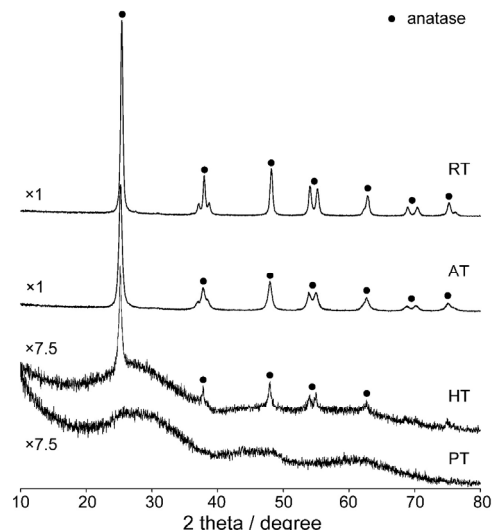


Figure 1. XRD patterns of N-doped TiO₂ samples.

나타내었다. 반응 시작 1 h 동안에는 빛을 조사하지 않은 상태에서 교반만으로 흡착 평형 상태를 유도하였다. 무광 안정화 과정이 끝나면 빛을 5 h 동안 조사하여 광분해 반응을 수행하였다. 실험 시작 직전, 무광 안정화 직후, 광분해 과정 중 1 h 단위로 시료 3 mL를 채취하여 실린지 필터를 거른 후 UV-Vis 스펙트럼을 얻었다. UV-Vis 분석은 Shimadzu사의 UV-1800를 이용하였다. 메틸렌블루의 흡광도 측정은 665 nm 흡수피크의 흡광도를 측정기준으로 하였다. 광분해 활성을 자외선영역, 가시광선영역, 빛을 조사하지 않을 때와 비교하였다.

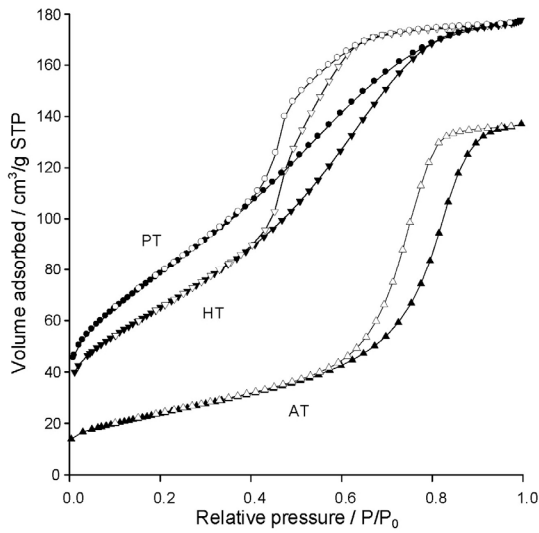
3. 결과 및 고찰

3.1. 질소 도핑된 TiO₂의 특성분석

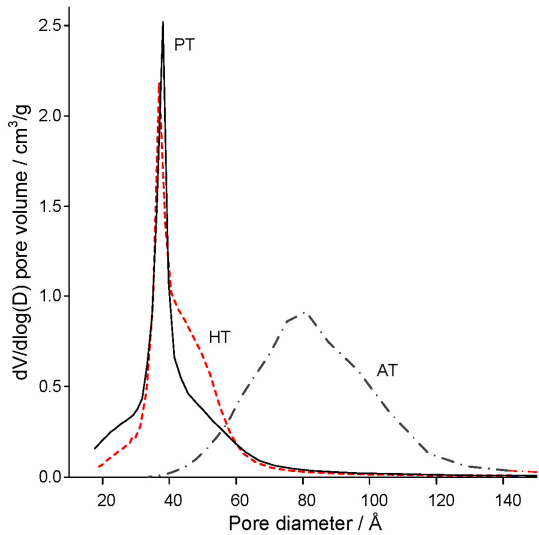
PT, HT, AT 시료에 대한 X-선 회절도를 Figure 1에 나타내었다. PT 시료의 경우 결정면 피크가 전혀 보이지 않는 무정형 패턴을 보여준다. HT 시료는 PT 시료와 같은 무정형 패턴을 보이지만 결정성이 낮은 결정 피크들이 나타난다. 25.3, 37.8, 47.9, 53.9, 55.0, 62.8, 74.8° 등에서 나타나는 피크들은 anatase 상의 특성 피크로서[16], HT 시료의 경우 무정형 상과 anatase 상이 혼재하고 있는 TiO₂이며, HT 시료에 존재하는 anatase 입자 크기는 매우 작다고 판단된다. 무정형인 PT 시료를 400 °C에서 소성한 AT 시료의 경우 상용 anatase 시료(RT)와 같이 anatase 상의 결정 피크를 뚜렷하게 볼 수 있으며 피크 높이가 PT와 HT 시료보다 7.5배 정도 크게 나타났다. PT, HT, AT 시료의 질소 흡착등온선을 Figure 2(a)에 나타내었다. 시료 모두 다공성 물질에서 나타나는 type-IV 형태의 흡착등온선을 보였다[17]. Figure 2(b)는 (a)의 등온선으로부터 구한 세공 분포를 나타낸 것이다. 무정형/anatase 혼재 HT 시료의 경우 주 세공 크기는 35~45 Å이며 70 Å 이상의 세공은 거의 보이지 않는다. 무정형으로부터 상전이된 AT 시료의 경우 주 세공 크기는 70~90 Å이다. 이러한 결과로부터 무정형에서 anatase로 상전이는 과정에서 50 Å 이하의 세공은 거의 대부분이 붕괴함을 알 수 있다. Table 2는 Figure 2로부터 구한 결과로서, PT, HT, AT 시료의 비표면적, 세공부피, 평균 세공을 나타내었다. AT 시료의 비표면적은 86.9 m²/g로서 PT 시료와 HT 시료에 비해 각각 70%와 63% 감소했다. AT 시료의 세공 부피는 PT 시료에 비해 23% HT 시료에 비해 25% 감소했다. 또한 AT 시료의 평균 세공크기는 PT

Table 2. Textural Characteristics of PT, HT, and AT

| | Phase | a_s (BET)/m ² g ⁻¹ | Specific pore volume/cm ³ g ⁻¹ | Average pore diameter/Å |
|----|-------------------|--|--|-------------------------|
| PT | amorphous | 287.0 | 0.274 | 35.14 |
| HT | amorphous/anatase | 236.8 | 0.283 | 39.55 |
| AT | anatase | 86.9 | 0.212 | 76.98 |



(a)



(b)

Figure 2. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of N-doped TiO₂ samples. (b) Pore size distribution calculated from the isotherms shown in (a).

와 HT 시료보다 약 2배 증가했다. 무정형 구조에서 결정형 구조로의 상전이 소성과정에서 불규칙하게 발달된 TiO₂의 미세한 세공 구조가 붕괴한다고 추측된다.

Figure 3는 PT, HT, AT 시료에 대한 N 1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로서, N 1s의 결합에너지는 각각 397.2, 397.1, 397.1 eV이다. Valentin 등[18]에 따르면 anatase TiO₂에 도핑되는 질소는 치환

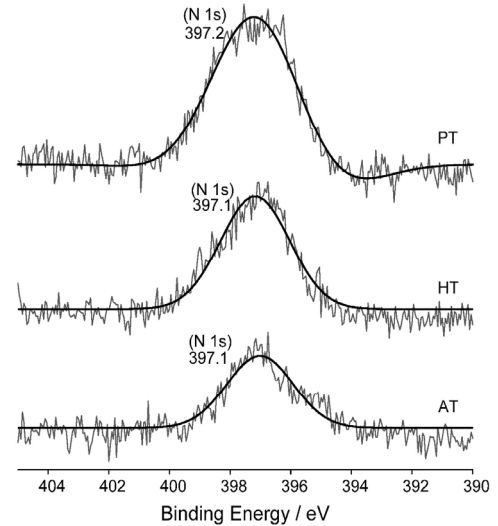


Figure 3. XPS spectra of N 1s for N-doped TiO₂ samples.

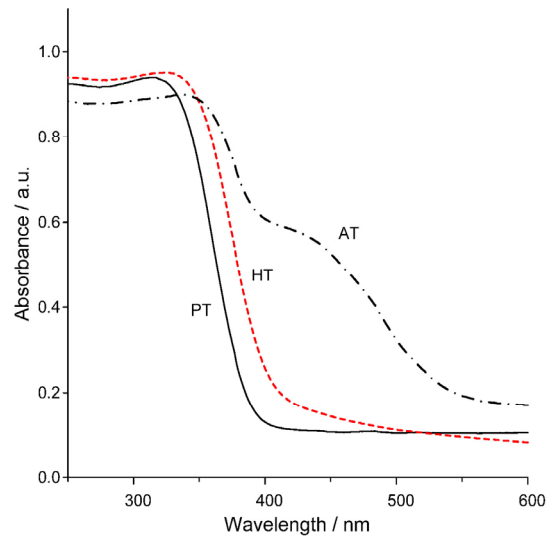


Figure 4. DRS spectra of N-doped TiO₂ samples.

(substitutional)과 침입(interstitial) 두 가지로 구별되는데, N 1s의 XPS 피크가 400 eV 이하에서 나타나면 N의 도핑은 치환 구조라고 하였다. 따라서 PT, HT, AT 시료에 도핑된 질소는 대부분은 치환 구조 형태라고 판단된다. PT, HT, AT 시료에 도핑된 N 1s의 XPS 피크 크기는 PT, HT, AT 시료 순으로 감소하는데, 이는 같은 시료 순으로 질소 도핑량이 감소함을 보여준다. PT, HT, AT, RT 시료의 DRS 스펙트럼을 Figure 4에 나타냈다. 315 nm에서 PT, HT, AT 시료의 흡광도는 각각 0.94, 0.92, 0.89로서 무정형에서 결정형으로 상전이될수록 질소 도핑된 TiO₂ 시료의 흡광도는 감소했다. 330~385 nm 구간에서 흡광도는

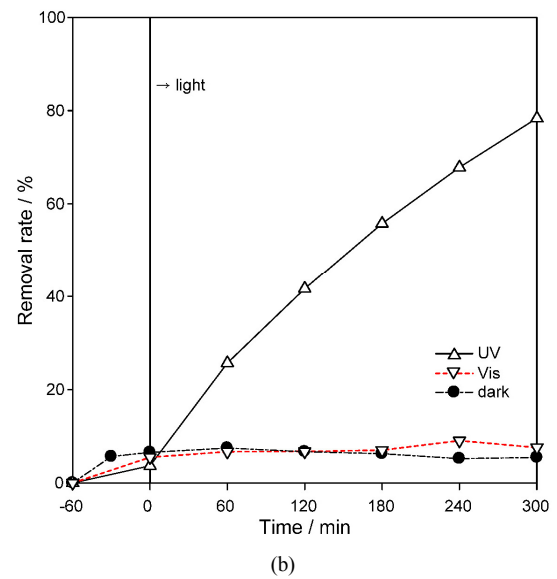
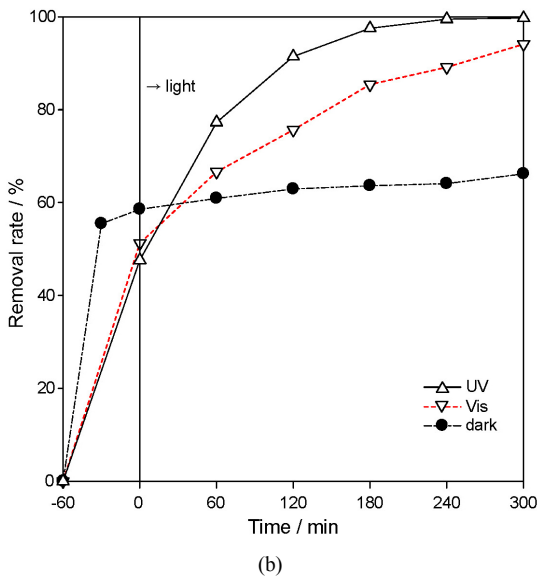
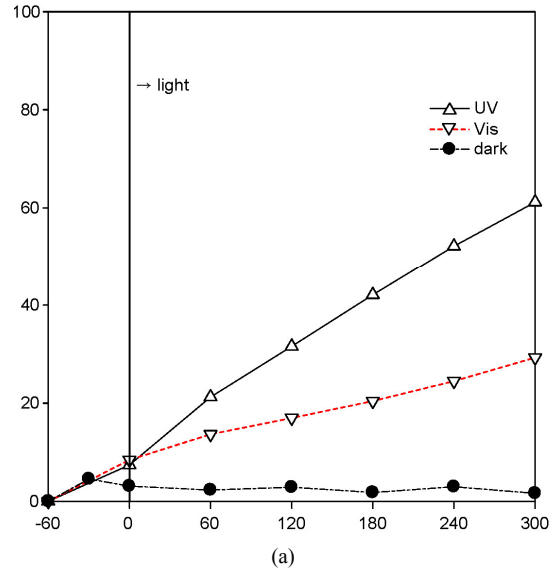
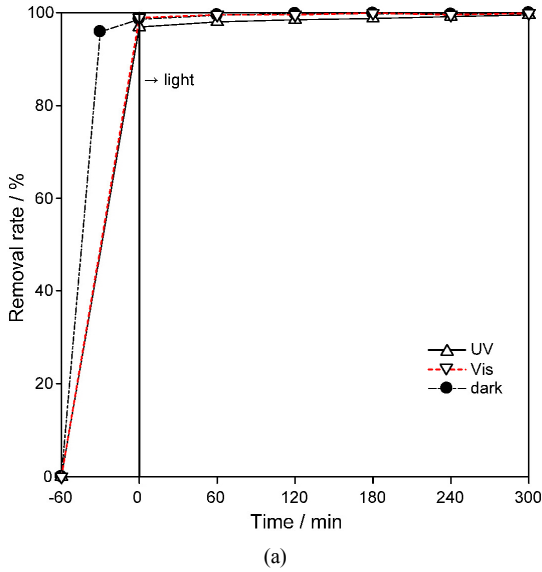


Figure 5. Photocatalytic degradation of MB by (a) PT and (b) HT under UV and visible irradiation.

Figure 6. Photocatalytic degradation of MB by (a) AT and (b) RT under UV and visible irradiation.

PT < HT < AT 순으로 높게 나타났다. 385 nm 이상의 가시광선 영역에서는 PT 시료의 흡광도가 0.1로서 가장 낮았다. 반면, HT와 AT 시료는 높은 흡광도를 보였으며, AT 시료는 385~550 nm 구간에서도 매우 높은 흡광도를 나타냈다.

3.2. 질소 도핑된 TiO₂의 광촉매능 평가

질소가 도핑된 TiO₂의 광촉매 활성을 알아보기 위해 메틸렌블루 광분해 실험을 수행했다. Figure 5는 PT와 HT 시료의 자외선 및 가시광선 조사 상태와 무광 상태에서 메틸렌블루의 광분해율을 비교했다. Figure 6은 AT 시료와 질소 도핑이 전혀 없는 RT 시료의 메틸렌블루의 광분해율을 비교한 것이다. Figure 5(a)에 나타난 PT 시료의 경우 메틸렌블루가 무광 상태에서 거의 대부분 제거되어 메틸렌블루의 광분해율을 측정할 수 없었다. 반면 Figure 5(b)에 나타난 HT 시료의 경우에는 1 h 동안 무광 안정화 과정에서 50% 정도의 제거율을 나타냈

다. 무광 상태에서 메틸렌블루가 제거되는 것은 PT 및 HT 시료에 존재하는 무정형 TiO₂에 의한 흡착에 기인한다고 추측된다. HT 시료에 빛을 조사하면 자외선 영역에서는 99%, 가시광선 영역에서는 94%의 제거율을 보였다.

Figure 6(a)를 보면 무광 상태에서 AT 시료의 메틸렌블루 제거율은 10% 정도였다. 빛을 조사하면 AT 시료는 자외선 및 가시광 영역에서 각각 61%와 29%의 메틸렌블루의 광분해율을 보였다. HT 시료가 AT 시료와 비교하여 무광 상태에서의 메틸렌블루 제거율과 자외선 및 가시광 영역에서의 광분해 활성이 상대적으로 높은 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 무광 상태의 메틸렌블루 제거는 무정형 TiO₂와 관계되는 반면, 메틸렌블루의 광분해는 anatase TiO₂와 관계된다고 볼 수 있다. 따라서 AT 시료의 경우 무정형 TiO₂가 부재하므로 무광 상태의 메틸렌블루 제거율이 거의 없으며, HT 시료에 비해 메틸렌블루의 광분해율이 낮은 것은 시료 중에 존재하는

anatase TiO₂의 표면적이 HT 시료보다 작기 때문이라고 볼 수 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 HT 시료의 비표면적은 236.8 m²/g로서 AT 시료의 비표면적보다 2.7배 크다. HT 시료의 비표면적 가운데 작은 크기의 anatase TiO₂가 차지하는 비율이 적어도 50% 이상이라고 추측된다. Figure 6(b)에 나타난 질소가 도핑되지 않은 RT 시료는 무광 안정화 과정에서 메틸렌블루가 거의 제거되지 않았다. 빛을 조사하면 RT 시료의 메틸렌블루 제거율은 자외선 영역에서 78%를 보였지만, 가시광선 영역에서는 9%를 나타냈다. 이러한 결과는 RT 시료의 경우 anatase 상이지만 질소가 도핑되지 않았기 때문으로 생각된다. 반면, RT 시료와 같이 anatase 상만이 존재하는 AT 시료의 가시광 광촉매 분해 활성이 높은 것은 AT 시료에서는 anatase TiO₂에 질소가 도핑되어 띠틈격 에너지가 감소했기 때문이다[19].

4. 결 론

질소가 도핑된 무정형 TiO₂ 시료(PT), 무정형과 anatase 혼재 TiO₂ 시료(HT), anatase TiO₂ 시료(AT) 등 3종의 시료 제조하고 자외선 및 가시광 영역에서의 광촉매 특성과 자외선 및 가시광 영역의 광촉매 활성을 알아보았다. 질소가 도핑된 TiO₂ 시료에 대한 XPS 분석 결과, N 1s의 결합에너지는 400 eV 이하로서 Ti-N의 결합은 치환결합으로 확인되었다. 질소가 도핑된 TiO₂ 시료에 대한 DRS 분석 결과, 질소가 도핑된 TiO₂ 시료는 PT < HT < AT 시료 순으로 가시광선 영역에서 높은 흡광도를 보였다. 메틸렌블루의 광분해 반응 결과, 질소가 도핑된 TiO₂ 시료는 가시광선 영역에서 광촉매 활성을 나타냈다. HT 시료의 경우 무광 안정화 과정에서 50% 정도의 메틸렌블루 제거율을 보였으며, 빛 조사 후 광분해율은 AT 시료보다 높았다. 이러한 결과는 AT 시료보다 3배 정도 큰 HT 시료의 비표면적에서 anatase가 차지하는 비율이 매우 높기 때문으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2014년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

References

1. M. K. Jung, A Study on the Synthesis of Metal Ion-doped TiO₂ Photocatalyst by Sol-Gel Method and Photocatalytic Degradation, MS Thesis, Sogang University (2009).
2. Y. G. Gang, Preparation of M-N-TiO₂ Photocatalysts and Their Photoactivity under Visible Light, MS Thesis, Myongji University (2010).
3. S. M. Kim, T. K. Yun, and D. I. Hong, Effect of rutile structure on TiO₂ photocatalytic activity, *J. Korean Chem. Soc.*, **49**, 567-574 (2009).
4. K. S. Jeong, A Study on the decomposition of water soluble dyes by UV/TiO₂, *J. Environ. Sci.*, **12**, 319-324 (2003).
5. R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, and I. S. Moon, A review

on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 64-72 (2008).

6. D. Jung, Low temperature preparation and photocatalytic activity of TiO₂-xNx, *J. Korean Chem. Soc.*, **54**, 120-124 (2010).
7. H. H. Pham and L. W. Wang, Oxygen vacancy and hole conduction in amorphous TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 541-550 (2015).
8. M. C. Kimling, D. Chen, and R. A. Caruso, Temperature-induced modulation of mesopore size in hierarchically porous amorphous TiO₂/ZrO₂ beads for improved dye adsorption capacity, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 3768-3776 (2015).
9. M. Shalom, S. Dor, S. Rühle, L. Grinis, and A. Zaban, Core/CdS quantum dot/shell mesoporous solar cells with improved stability and efficiency using an amorphous TiO₂ coating, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3895-3898 (2009).
10. H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, and S. Yanagida, Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1694-1703 (2001).
11. S. Kumar, A. G. Fedorov, and J. L. Gole, Photodegradation of ethylene using visible light responsive surfaces prepared from titania nanoparticle slurries, *Appl. Catal. B*, **57**, 93-107 (2005).
12. Y. Shen, T. Xiong, H. Du, H. Jin, J. Shang, and K. Yang, Phosphorous, nitrogen, and molybdenum ternary co-doped TiO₂: preparation and photocatalytic activities under visible light, *J. Sol-Gel Sci Technol.*, **50**, 98-102 (2009).
13. X. Chen and C. Burda, The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5018-5019 (2008).
14. Y. Kim, B. C. Bai, and Y. S. Lee, Synthesis and photodecomposition of N-doped TiO₂ surface treated by ammonia, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 308-312 (2012).
15. K. Elghniji, M. Ksibi, and E. Elaloui, Sol-gel reverse micelle preparation and characterization of N-doped TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue in water under visible light, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 178-182 (2012).
16. P. D. Cozzoli, A. Kornowski, and H. Weller, Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14539-14548 (2003).
17. A. E. H. Machado, K. A. Borges, T. A. Silva, L. M. Santos, M. F. Borges, W. A. Machado, B. P. Caixeta, S. M. Oliveira, A. G. Trovó, and A. O. T. Patrocínio, Applications of mesoporous ordered semiconductor materials - Case study of TiO₂, In: S. R. Bello (ed.). *Solar Radiation Applications*, 87-90, InTech, London, UK (2015).
18. C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, and E. Giamello, N-doped TiO₂: Theory and experiment, *Chem. Phys.*, **339**, 44-56 (2007).
19. S. Sakthivel, M. Janczarek, and H. Kisch, Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19384-19387 (2004).