

N-TiO₂ 광촉매의 제조와 광촉매 활성 검토

강영구 · 신기석 · 안성환 · 함현식[†]

[†]명지대학교 공과대학 화학공학과
(2012년 8월 31일 접수 ; 2012년 9월 18일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

Preparation of N-TiO₂ Photocatalysts and Activity Test

Young-Gu · Kang · Ki-Seok Shin · Sung-Hwan Ahn · Hyun-Sik Hahm[†]

[†]Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received August 31, 2012 ; Revised September 18, 2012 ; Accepted September 21, 2012)

요약 : 가시광선에 감응하는 광촉매를 제조하기 위하여 TiO₂에 질소(N)를 도핑하여 N-TiO₂를 제조하였다. 제조한 광촉매의 결정성, 입자 형상 및 도핑 상태는 XRD, FE-SEM 및 XPS를 이용하여 조사하였다. 제조한 광촉매의 활성 평가는 메틸렌블루의 광분해로 조사하였다. 제조한 광촉매는 anatase type이었으며, pH가 높을수록 결정화도가 향상되었다. 제조한 광촉매의 입자 크기는 pH 2.0에서 5.42 nm, pH 4.7에서 5.99 nm, pH 9.0에서 7.58 nm로, 입자 크기는 pH가 증가 할수록 약간씩 증가하였다. 광촉매의 활성은 결정화도에 비례하였다. TiO₂에 N를 도핑하여 제조한 N-TiO₂가 가시광선 하에서도 활성을 나타냈다. TiO₂에 도핑한 N는 격자 속에 존재하는 것이 아니라 표면에 존재하였다.

주제어 : 광촉매, N-TiO₂, 질소 도핑, 메틸렌블루 분해.

Abstract : Visible-light-responding photocatalysts, N-TiO₂, were prepared by nitrogen doping onto TiO₂. The crystalline structure and morphology, doping state of the prepared photocatalysts were characterized by XRD, FE-SEM, and XPS. The activity of the prepared photocatalysts was examined by the decomposition of methyleneblue. The prepared catalysts were anatase type and the crystallinity was increased with pH. The particle sizes of the prepared catalysts were 5.42, 5.99, 7.58 nm at pH 2.2, 4.7, 9.0, respectively. The particle sizes of the prepared catalysts were slightly increased with pH. The activity of the photocatalysts was directly proportional to the crystallinity of the catalysts. N-TiO₂ prepared by nitrogen doping onto TiO₂ showed activity under visible light. The doped nitrogen was located not in the lattice but on the surface.

Keywords : photocatalyst, N-TiO₂, nitrogen doping, methyleneblue decomposition.

[†]주저자 (E-mail : hahm@mju.ac.kr)

1. 서론

TiO₂는 저렴하며 화학적·생물학적으로 매우 안정한 물질이기 때문에 대기 및 수질 정화, 탈취, 향균 등을 위한 광촉매 물질로 널리 이용되고 있다[1]. 그러나 TiO₂는 3.2 eV라는 넓은 밴드 갭 에너지 때문에 자외선 하에서만 활성을 나타내는 단점이 있다. 이는 집, 사무실, 교통수단 같은 실내에서는 사용될 수 없음을 의미한다. 이러한 이유로 태양광의 효율적인 이용 즉, 태양광의 45%에 해당하는 가시광선(400~700 nm) 영역에서 TiO₂가 높은 광 활성을 띠도록 하는 연구의 필요성이 대두된다[2-6].

가시광선에 감응하는 광촉매를 제조하기 위해서는 TiO₂의 밴드 갭을 조절하여 자외선에서 가시광선 영역으로 광반응 영역을 확대하는 적색이동 방법이 있다. 그 중에서 대표적인 것이 질소 도핑법이다[7-13].

Fig. 1과 같이 질소 원자가 TiO₂ 결정격자 내의 산소원자와 치환되면 N(2p) 준위는 TiO₂의 valence band보다 높은 곳에 위치하게 되며 N(2p) 준위와 O(2p) 준위의 혼성으로 인해 질소가 도핑된 TiO₂의 밴드 갭이 줄어들게 된다[7].

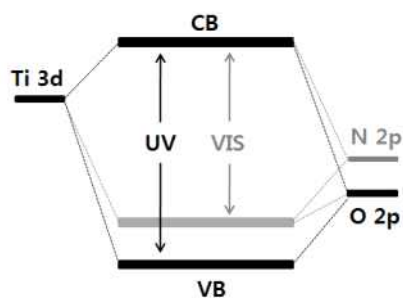


Fig. 1. Energy diagram of N-doped TiO₂.

이러한 연구로서, Hiroshi[6] 등은 암모니아가스 하에서 TiO₂를 열처리하여 가시광선에서 반응하는 TiO_{2-x}N_x 광촉매를 만든 후 isopropyl alcohol의 광분해 실험 결과 가시광원 하에서 20%의 분해율을 보인다고 보고하였다. Wang[9] 등은 수열합성을 통해 제조한 TiO₂를 암모니아가스 하에서 400~600 °C로 열처리한 후 C₃H₆ 광분해를 실시한 결과 가시광원 하

에서 27 %의 C₃H₆ 분해율을 얻을 수 있었다. Huang[12] 등은 수열합성을 통해 제조한 TiO₂ 나노튜브를 NH₄OH 수용액에서 다양한 시간동안 처리하여 처리시간에 따른 가시광선에 감응 영역을 조사하였다.

본 연구는 질소 도핑을 통하여 가시광선에 감응하는 N-TiO₂ 광촉매를 제조하고 그 특성을 분석하여 보고자 한다. 아울러 메틸렌블루의 분해 반응에 제조한 광촉매를 이용하여 광분해율을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조시약

N-TiO₂ 광촉매 제조를 위한 전구체로서 티타늄부톡사이드(Ti(OC₄H₉)₄)를, 알콕사이드와 물의 혼합을 위한 조용매로 에탄올을 사용하였다. TiO₂ 광촉매에 질소 도핑을 위하여 NH₄OH를 사용하였다. 광촉매의 활성 검토를 위한 액상 분해물질로는 메틸렌블루(C₁₆H₁₈N₃SCl·3H₂O)를 사용하였다. 반응기 내부 광촉매 코팅을 위하여 5 % polyvinylalcohol (PVA)를 사용하였다.

2.2. N-doped TiO₂ 분말 제조

N-doped TiO₂ 분말 제조를 위한 출발 물질로 Ti(OC₄H₉)₄를 사용하였다. 졸-겔 합성 시 물과 알콕사이드(R)의 몰비(H₂O/R)를 150으로 조절하였고, 용매로 사용되는 에탄올과의 몰비(EtOH/R)는 50으로 고정하였다. 이 혼합 용액을 70 °C 이중자켓 안에서 30 분 동안 균일한 속도로 교반 후, 질소 도핑을 위하여 NH₄OH를 pH 9.0가 되도록 적하시켰다. 또한 pH 변화가 입자의 크기와 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 2.0, 4.7로 조절하여 비교하여 보았다. NH₄OH를 적하한 현탁액을 6 시간 동안 교반 후, 80 °C에서 15 시간 동안 건조하였다. 얻어진 시료를 막자사발로 갈아준 후, 불순물 제거와 결정성 향상을 위하여 공기 분위기하에서 550 °C로 3 시간 동안 소성하였다.

2.3. 메틸렌블루의 광분해 실험

제조한 광촉매의 활성을 평가해 보기 위하여 메틸렌블루(C₁₆H₁₈N₃SCl·3H₂O)의 광분해 실험을

수행하였다. 메틸렌 블루의 발색단인 thiazine은 수용액 상에서 청록색을 띠게 되는데, 이 물질을 광촉매로 분해함으로써 색도 감소에 따른 광분해율을 쉽게 측정할 수 있다. Fig. 2에 메틸렌블루의 화학구조식과 메틸렌블루의 색을 띠게 하는 thiazine 발색단의 구조를 나타내었다.

액상 불균일계 광촉매 반응을 위하여 회분식 반응기를 제작하였다. 제작한 회분식반응기(40×30×30 cm) 안에는 온도 센서를 설치하여 온도를 실시간으로 관찰할 수 있도록 하였고, 환풍기를 장착하여 내부의 열이 밖으로 배출되도록 하였다. 자외선 광원으로 368 nm의 주 피크를 갖는 10 W BLB(black light bulb) 램프 3개를 설치하였고, 가시광선 광원으로 10 W 형광등 3개를 설치하였다. Fig. 3에 사용한 형광등의 파장과 세기를 나타내었다.

제조한 광촉매의 활성실험은 다음과 같이 하였다. 광촉매 0.2 g을 300 ppm 메틸렌블루 수용액 50 ml에 초음파 분산시킨 후 1, 2, 3, 4 시간 동안 해당 광을 조사하고, UV-VIS spectrometer를 이용하여 시간에 따른 메틸렌블루 농도변화를 측정하였다.

광촉매의 광분해율은 다음과 같이 구하였다.

$$\text{광촉매 광분해율}(\%) = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

여기서 C₀는 광 조사 전 초기 메틸렌블루의 농도, C는 광 조사 후 메틸렌블루의 농도를 나타낸다.

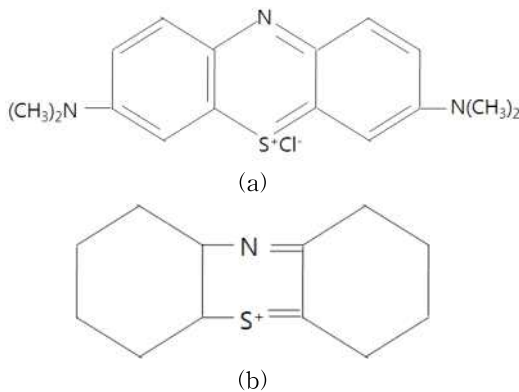


Fig. 2. Structural formula of (a) methylene blue and (b) thiazine.

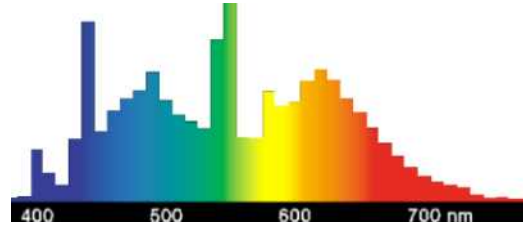


Fig. 3. Spectrum of fluorescent lamp.

2.3. 기기분석

광촉매의 결정성, 입자형상 및 구조 측정을 위하여 X-선 회절장치(XRD, Cu K α radiation on a PANalytical X'pert-Pro.), 전계방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM, JSM7500F), 및 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectrometer; XPS, ESCA 2000)를 이용하였다. 광촉매 반응 실험에서 반응시간에 따른 메틸렌블루의 농도 변화는 자외선-가시광선분광기(UV-VIS spectrometer, SHIMADZU, UV-1601)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Nanosized N-TiO₂ 광촉매 제조 시 pH 조절에 따른 결정 구조 및 크기

알록사이드 졸-겔법으로 nanosized N-TiO₂ 광촉매 합성에서 pH의 변화는 입자의 형상 및 크기 그리고 광활성 등에 영향을 미친다고 알려져 있기 때문에[14], pH를 2.0, 4.7, 9.0로 조절하면서 결정 구조와 크기, 광촉매 활성 등을 조사하여 보았다. pH는 NH₄OH를 첨가하여 조절하였다.

Fig. 4에 제조한 nanosized N-TiO₂ 광촉매의 pH 변화에 따른 XRD분석 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것 같이 pH의 변화에 상관없이 모두 TiO₂의 (101), (004), (105), (211), (204)면에 의한 피크를 보여줌으로서 전형적인 anatase 결정구조를 가짐을 알 수 있었다. 결정화도는 pH 9.0인 경우 pH 2.0와 4.7에 비해 더 좋게 나타났으며, 본 실험조건에서는 pH가 증가할수록 결정화도가 더 증가하는 것으로 나타났다.

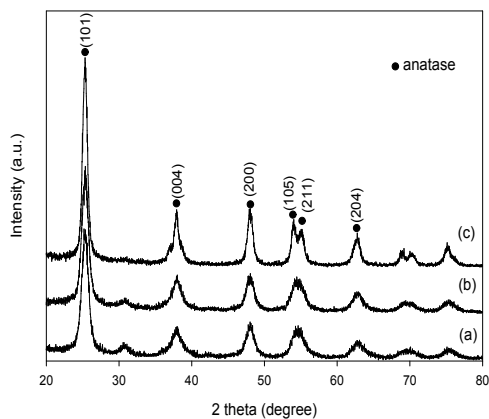


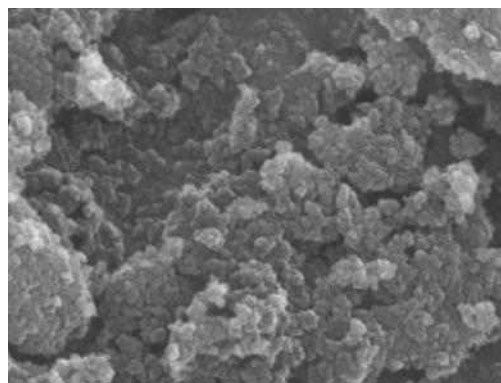
Fig. 4. XRD patterns of N-TiO₂ prepared at different pH (a) 2.0, (b) 4.7, and (c) 9.0.

pH 변화에 따른 입자의 크기는 XRD 분석에서 얻은 회절패턴 중 주 피크의 반치폭(FWHM; full width at half maximum)으로 부터 Scherrer equation을 이용하여 구하였다.

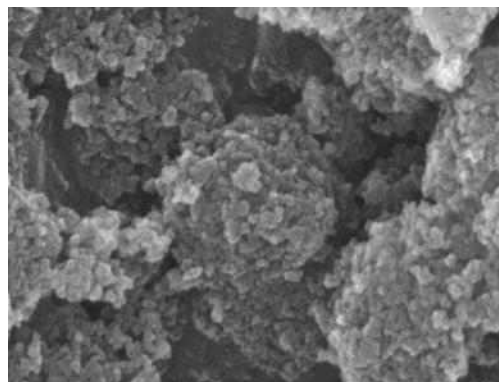
$$t = \left(\frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \right) \quad (2)$$

여기서 t 는 분석물질의 입자크기, λ 는 x선 분석에서 사용한 광원의 파장(0.154 nm) 그리고 β 는 회절 패턴 중 주 피크($2\theta=25^\circ$)의 FWHM이다. Scherrer equation을 이용한 계산 결과, pH 2.0는 5.42 nm, pH 4.7은 5.99 nm, pH 9.0는 7.58 nm로 N-TiO₂ 입자 크기는 pH가 증가할수록 점점 커지는 것으로 나타났다. 이는 졸-겔 합성 시 산 촉매의 첨가는 가수분해를 억제하는 역할을 하여 입자의 크기를 줄이고, 염기성 촉매는 가수분해를 촉진시켜 입자의 크기를 증가시킨다는 설명에 부합된다[14, 15].

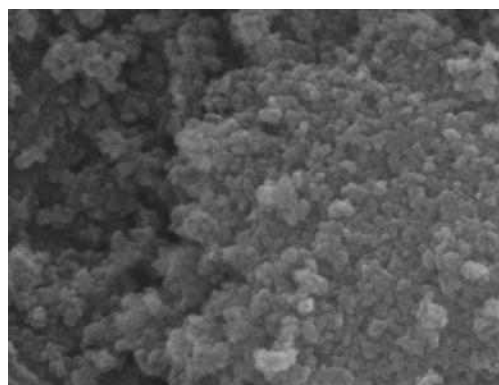
다음은 SEM을 이용하여 제조한 촉매의 형상을 조사하여 보았으며, Fig. 5에 그 결과를 나타내었다. pH 9.0의 경우 입자가 비교적 균일한 구형의 형상을 보여주고 있으며, pH가 감소할수록 입자의 형태가 다소 불균일해지는 것을 관찰할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM images of N-TiO₂ prepared at different pH (a) 2.0, (b) 4.7, and (c) 9.0.

3.2. N-TiO₂ 광촉매의 활성 평가

N-TiO₂ 광촉매 제조 시 pH 변화에 따른 활성 변화를 조사하여보았다. pH를 2.0, 4.7, 9.0로 조절하여 각각 제조한 N-TiO₂ 광촉매의 활성을 평가하기 위하여 0.2 g의 광촉매를 300 ppm의 메틸렌블루 수용액 50 ml에 분산시켜 자외선과 가시광선 하에서 광분해 실험을 실시하였다.

자외선 하에서의 광분해 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 4시간 동안 광반응 시킨 결과, pH 9.0 N-TiO₂는 약 74 %, pH 4.7은 약 49 %, pH 2.0은 약 38 %의 광분해율을 나타내었다. 이로부터 본 실험 조건에서 pH가 클수록 광분해능이 큼을 알 수 있었다. 이는 앞의 XRD 결과에서 살펴본 것과 같이 pH가 클수록 anatase 결정화도가 높았으며, 따라서 광촉매 활성은 결정화도에 비례함을 알 수 있었다.

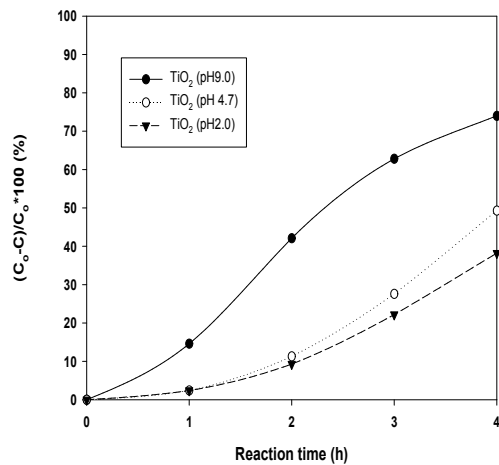


Fig. 6. Photocatalytic degradation of methylene blue under 30 W BLB lamp with 0.2 g of N-TiO₂ prepared at different pH.

다음으로, 가시광선 하에서의 광분해 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. pH 2.0과 4.7 N-TiO₂는 가시광선 하에서 활성을 전혀 나타내지 않았지만 pH 9.0 N-TiO₂는 가시광선 하에서 4 시간의 광반응 동안 약 43 %의 광분해율을 나타내었다.

일반적으로 TiO₂는 가시광선 하에서 광촉매 활성을 나타내지 않는다. 그러나 pH 9.0 N-TiO₂ 광촉매에서의 약 43 % 광분해율은 졸-겔 합성 시 첨가된 NH₄⁺ 이온 중 질소가 TiO₂에 삽입됨으로써 질소의 2p 준위와 산소의 2p 준위의 혼성으로 인해 가전자대가 위로 이동하면서 TiO₂의 밴드 갭이 줄어들었기 때문으로 추정된다[7].

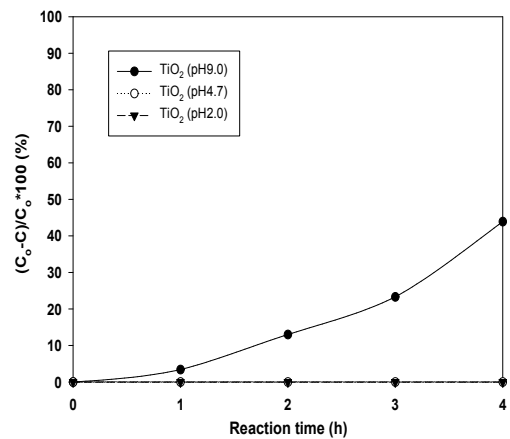


Fig. 7. Photocatalytic degradation of methylene blue under 30 W fluorescent lamp with 0.2 g of N-TiO₂ prepared at different pH.

3.3. N-TiO₂의 XPS 분석

XPS 분석기를 이용하여 질소 도핑 TiO₂ (N-TiO₂) 광촉매의 표면을 분석하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Binding energy 400 eV에서 N 1S XPS 피크를 확인할 수 있었다. 전형적인 N-TiO₂의 경우 396~404 eV에서 N 1S의 결합에너지를 나타낸다고 알려져 있다[3, 6]. Ti-N 상태에 있는 N의 전형적인 결합에너지 피크는 396-397 eV에서 나타난다. 이는 산소와 치환된 격자 N을 나타낸다. N을 졸-겔법으로 도핑시킨 본 촉매의 경우에는 396-397 eV의 피크는 관찰되지 않았다.

XPS 분석결과 질소는 TiO₂ 격자 내의 산소 자리에 치환되어 있는 것이 아니고, 표면에 존재하는 것으로 확인할 수 있었다.

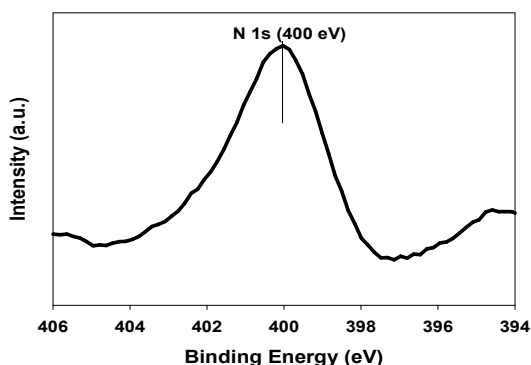


Fig. 8. N 1S XPS spectrum of N-TiO₂.

4. 결론

TiO₂에 질소를 도핑하여 가시광선에 감응하는 N-TiO₂ 광촉매를 제조하고, 이를 메틸렌블루 광분해에 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광촉매의 졸-겔 합성 시 NH₄OH를 첨가하여 N-TiO₂를 제조하였으며, 광촉매 제조 시 pH 변화가 TiO₂에 미치는 영향을 살펴본 결과, pH가 높을수록 anatase 결정화도가 향상됨을 확인할 수 있었다. 제조한 광촉매의 입자 크기는 pH 2.0에서 5.42 nm, pH 4.7에서 5.99 nm, pH 9.0에서 7.58 nm로 N-TiO₂ 입자 크기는 pH가 증가할수록 약간씩 증가하는 것을 알 수 있었다.
2. 자외선 하에서 메틸렌블루의 광분해 실험 결과 pH 9.0 N-TiO₂의 광분해율이 약 74 %로 가장 높았으며, 제조 시 pH가 클수록 광분해율이 높았다. 광촉매의 활성이 결정화도에 비례함을 알 수 있었다.
3. 가시광선 하에서의 메틸렌블루 광분해 실험 결과 pH 2.0과 4.7인 경우에는 활성을 보이지 않았으나 pH 9.0인 경우 약 43 %의 광분해율을 나타냈다. 이러한 결과는 졸-겔 합성 시 첨가된 NH₄⁺이온 중 질소가 TiO₂에 삽입됨으로써 질소와 산소의 2p 준위의 혼성으로 인해 TiO₂의 밴드 갭이 줄어들었기 때문이라고 판단된다.
4. TiO₂에 N를 도핑하여 제조한 N-TiO₂가 가시광선 하에서도 활성을 나타냄을 확인할 수 있었다.
5. TiO₂에 도핑한 질소는 격자 속에 존재하는 것이 아니라 표면에 존재함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, Titanium Dioxide Photo Catalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1(2002).
2. X. Zhang and L. Lei, One Step Preparation of Visible Light Responsive Fe-TiO₂ Coating Photocatalysts by MOCVD, *Materials Letters*, **62**, 895 (2008).
3. Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, and S. Miyagishi, Synthesis of Visible Light Active TiO₂ Photocatalyst with Pt Modification: Role of TiO₂ Substrate for High Photocatalytic Activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**, 117(2008).
4. N. L. Wu and M. S. Lee, Enhanced TiO₂ Photocatalysis by Cu in Hydrogen Production from Aqueous Methanol Solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 1601(2004).
5. W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669 (1994).
6. I. Hiroshi, W. Yuka, and H. Kazuhito, Nitrogen Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂-Nx Powders, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 5483(2003).
7. C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, and E. Giamello, N-doped TiO₂: Theory and Experiment, *Chemical Physics*, **339** 44(2007).
8. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K.

- Aoki, and Y. Taga, Visible Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, **293**, 13 (2001).
9. Y. Wang, C. Feng, Z. Jin, J. Zhang, J. Yang, and S. Zhang, A novel N-doped TiO₂ with High Visible Light Photocatalytic Activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **260**, 1(2006).
 10. J. Zhang, Y. Wang, Z. Jin, Z. Wu, and Z. Zhang, Visible Light Photocatalytic Behavior of Two Different N-doped TiO₂, *Applied Surface Science*, **254**, 4462(2008).
 11. J. H. Xu, J. Li, W. L. Dai, Y. Cao, H. Li, and K. Fan, Simple Fabrication of Twist-Like Helix N, S-codoped Titania Photocatalyst with Visible-Light Response, *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**, 72(2008).
 12. L. Huang, Z. Sun, and Y. Liu, N- doped TiO₂ Nanotubes with Visible Light Photo-Activity for Degradation of Methyl Orange in Water, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115**, 28(2007).
 13. T. Morikawa, T. Ohwaki, K. I. Suzuki, S. Moribe, and T. K. Shozo, Visible-light-induced Photocatalytic Oxidation of Carboxylicacids and Aldehydes over N-doped TiO₂ Loaded with Fe, Cu or Pt, *Applied Catalysis B: Environmental*, **83**, 56(2008).
 14. B. Li, X. Wang, M. Yan, and L. Li, Preparation and Characterization of Nano-TiO₂ Powder, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 184(2002).
 15. H. O. Hsin and L. L. Shang, Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application, *Separation and Purification Technology*, **58**, 179 (2007).