제5부 Doped Semiconductor Photocatalyst

일리노이대학교 김동현

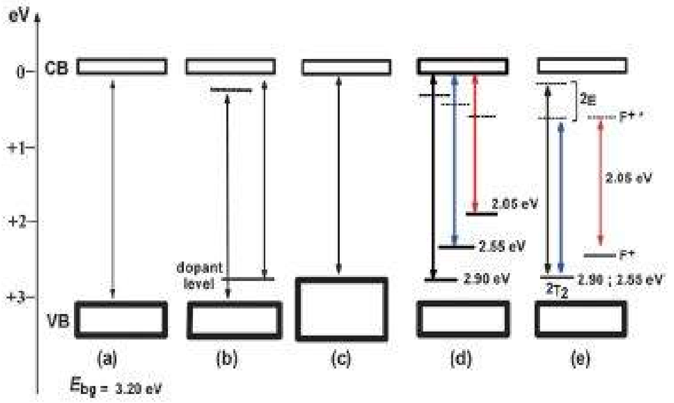
밴드갭이 큰 반도체물질이 광촉매로 많이 사용되었습니다. 그러나 밴드갭이 큰 물질들의 주된 약점은 바로 넓은 밴드갭에 의한 태양에너지의 제한된 사용영역입니다. 따라서 밴드갭이 큰 물질의 빛 흡수자리를 가시광선영역으로 red-shift(적색이동)하려는 연구가 많이 시도되었습니다.

한 예가 염료를 이용한 dye-sensitized solar cell입니다. 하지만 대부분의 광촉매반응에서는 빛이 조사되면 염료가 불안정하게 된다는 문제점이 있습니다. 흡수영역을 이동시키는 다른 방법으로는 반도체물질에 이온성물질을 doping하는 것입니다. 일부 도핑 경우에는 가시광선에 반응할 수 있는 광촉매 개발의 가능성을 보였습니다. 도핑에 의해서 빛 흡수가장자리가 적색이동 할 수 있었지만 반면에 광촉매반응 효율은 증가하지 않았습니다. 왜냐하면 측정한 광촉매의 흡수스펙트럼은 1. 본래의 광촉매 흡수, 2. surface states 흡수, 3. 결점에 의한 흡수 등에 기인하기 때문에, 밴드갭 사이에 있는 states에 의한 흡수는 특정 반응을 위한 충분히 강력한 산화제를 만들 수 없습니다. 광촉매의 흡수 spectra는 광촉매의 반응성과 직접적과 연결된다고 말할 수 없습니다. 비록 doped 광촉매에 대한 많은 연구가 진행되었지만 dopants의 역할에 대한 충분한 이론적 배경을 확신하기에는 아직 불분명한 것이 많습니다.

5.1 Non metal doped semiconductor photocatalyst

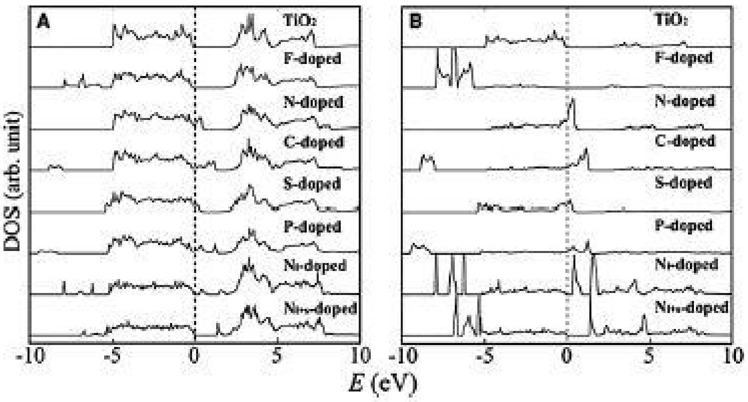
비금속을 도핑하는 경우는 N이 가장 먼저 사용되었습니다. 이를 만드는 방법은 여러 가지가 있습니다. 다른 dopants의 종류로는 C, F, S, 그리고 P등이 있습니다. N doping에 의해 여러 효과를 볼 수 있는데, 아래 그림에서는 TiO2에 N을 도핑 함으로서 얻을 수 있는 4가지 메커니즘에 대해서 설명하고 있습니다.

아래의 그림에서는 N-doping에 의해 얻을 수 있는 4가지의 경우에 대해서 설명하고 있습니다. (b)의 경우는 dopant의 에너지 위치가 전도도띠와 원자가띠 부분에 형성되는 것입니다. (C)의 경우는 band gap이 작아지는 경우이며, (d)는 dopants 에너지 레벨의 국부화와 전자의 전도도띠로의 이동입니다. (e)는 dopants의 여기 상태로의 전자의 이동을 설명하고 있습니다.



Various schemes of band structure change of: (a) pure anatase TiO2 (b) doped TiO2 with localized dopant levels near the CB and VB edges; (c) bandgap narrowing due to VB broadening; (d) localized dopant levels and electronic transitions to the CB; (e) electronic transitions of dopant levels near the VB edge to corresponding excited states for Ti3+ and F+ centers. Cited from J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 24287--24293

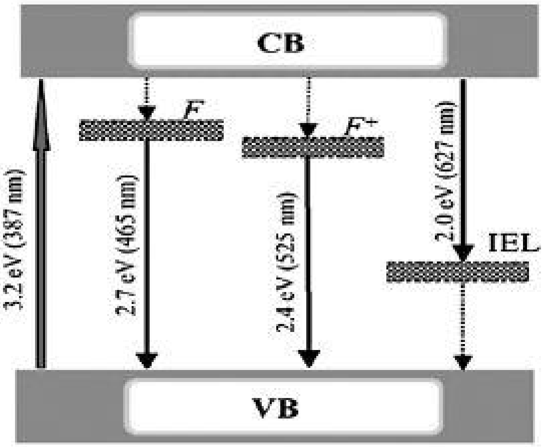
첫 번째로 Bandgap narrowing에 대해서 알아보겠습니다. 여러 비금속 ion doping중에서 N이 가장 TiO2 band gap narrowing에 유용한 것으로 보고되었습니다. N이온의 p states는 TiO2 O이온의 2p states와 혼합되어 band gap이 좁아지게 되고, 효율적으로 광활성화된 전자와 정공을 TiO2 표면으로 이동시켜 광촉매반응이 일어나게 합니다.



Total DOSs of doped anatase TiO2 (A) and the projected DOSs into the doped anion sites (B). The results for N-doping at the interstitial site (Ni-doped) and that at both substitutional and interstitial sites (Ni^{+}-doped) are also shown.

Cited from Science, 2001, 293, 269--271

두 번째는 intra-bandgap energy states가 형성되는 경우입니다. States가 전도도띠 근처에 형성되는 경우와 원자가띠 근처에 형성되는 2가지 경우가 있습니다. Color centers(defect site)는 intra-bandgap energy states의 한 형태이며, 금속산화물이 산소를 잃어버리게 되면 형성되는 것입니다. F center는 cavity에 잡혀있는 전사쌍에 의해서 만들어집니다. 대부분의 F-doped TiO2의 빛 흡수가 증가하는 이유는 F에 의해서 만들어지는 color center 때문입니다. 산소가 빈자리에 F가 들어가면 F center가, F^{+}가 들어가면 F^{+} center가 만들어지게 됩니다. 아래 그림에서 보면 F 및 F^{+} center는 전도도띠 부근에 형성됩니다. 따라서 가시광선 영역에서의 광촉매반응이 가능하게 됩니다.



Possible energy states between the CB and VB of fluorine-doped TiO2.

Cited from J. Fluor. Chem., 2005, 126, 69–-77

산소결핍 위치에 C가 들어가게 되면 700nm 가시광선에도 광촉매반응이 일어나게 됩니다. S를 도핑한 경우에도 가시광선에 반응하는 광촉매 성능을 보이는 것으로 보고 되었습니다. 이들 모두 역시 전도도띠 근처에 states가 형성되기 때문입니다. 종합해보면 TiO2의 산소결핍이 이러한 가시광선과의 반응을 가능하게 만드는 것입니다.

원자가띠 근처에 states가 생기는 경우를 알아보도록 하겠습니다. 앞에서 N 도핑이 band gap을 줄이게 한다고 설명했습니다. 하지만 일부 연구에서는 원자가띠 근처에 N2p states가 형성되는 것이라고 설명하였습니다. 단 N 도핑농도가 매우 높을 경우(20% 이상)의 경우에만 bandgap이 좁아진다고 설명했습니다. 하지만 N이 과다하게 도핑되면 가시광선이 통과할 수 없는 TiN이 형성됩니다. 더군다나 과다한 도핑으로 기존의 TiO2 광촉매 구조를 유지할 수 있는지에 대한 의문도 생기게 됩니다. 도핑에서 만드는 과정에 따라 도핑물질이 TiO2 내부에 퍼지는 정도도 다르게 되기 때문에 도핑하는 방법도 고려하여야 합니다.

N-doped TiO2에 가시광선 및 자외선을 조사하여 광촉매반응 효율을 비교하였더니 자외선을 조사하였을 때가 훨씬 큰 반응성을 보였습니다. 만일 가시광선 영역에서의 광촉매반응이 N2p와 O2p level의 혼성에 의한 것이라면 광촉매반응성은 가시광선에서도 자외선과 비교해

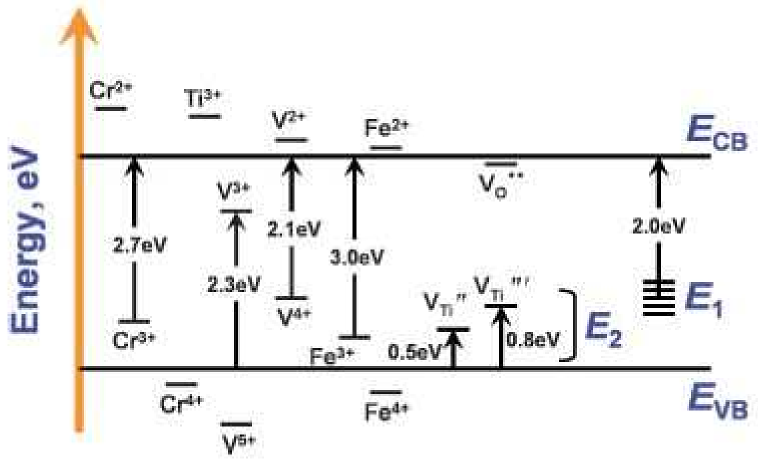
큰 차이가 없어야 합니다. 하지만 N-doped TiO2의 자외선 영역에서의 quantum yield는 TiO2에 비해 작았습니다. 결국 N 도핑은 재결합장소를 만들게 되며, 전도도띠와 원자가띠 중간에 형성된다는 것을 의미하는 것입니다.

다른 연구에서 N doped TiO2를 만들어 측정한 결과 400에서 520nm 파장의 빛을 흡수하는 것으로 조사되었습니다. 그리고 밴드갭은 3.12eV이었습니다. 이 밴드갭은 TiO2의 밴드갭인 3.2eV보다 약간 작은 정도였습니다. 하지만 520nm의 빛을 흡수한다고 하면 밴드갭은 2.39정도가 되어야 합니다. 즉 원자가띠 주변에 energy states가 형성된 것입니다.

5.2 Transition metal doped semiconductor photocatalysts

전이금속을 도핑한 경우에도 두 가지 경우, 즉 도핑물질이 substitutional 또는 interstitial에 위치하는 경우입니다. 만일 도핑물질의 반지름이 Ti과 비슷하면 substitutional이 될 것이고, 작을 경우에는 interstitial이 되는 것입니다. 그리고 valence states가 TiO2보다 큰 경우와 작은 경우로 나누어지게 됩니다. 즉 큰 경우는 electron donor로 작용하기 때문에 n-type dopants이고 반대의 경우는 p-type dopants인 것입니다.

아래 그림과 같이 금속이온을 도핑한 경우 새로운 energy states가 형성됩니다. 만약 Cr이나 Fe가 Ti를 대체한다면 전기적 평형을 위해 산소도 그만큼 없어져야 합니다. 즉 전도도띠 밑에 에너지 레벨이 생기게 되는 것입니다. V의 경우에는 산소 결핍 자리에 위치하게 되며, Ti가 결핍되게 됩니다.



Energy states in TiO2 after being doped by Fe, Cr and V ions.

Cited from Langmuir, 1994, 10, 643--652

Intra bandgap energy level이 생기게 되면 가시광선에 반응하게 됩니다. Cr^{3+}의 경우가 그

러합니다. 450nm 정도의 파장에서 빛이 흡수됩니다. Fe^{3+}-doped TiO2의 경우 600nm 빛을 흡수한다는 결과도 보고되었습니다. 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있다고 해서 반드시 광촉매반응성이 좋아진다는 것은 아닙니다.

금속이온을 도핑하는 경우 전자와 정공의 수명이 상당히 길어지게 되어 반응성 향상에 기여하게 됩니다. 하지만 도핑 물질이 재결합 장소로 사용되어 오히려 반응성능이 저하되는 경우도 있습니다.

다음에는 Mixed transition metal oxide photocatalysts에 대해서 알아보도록 하겠습니다.