

유기반도체 카본나이트라이드의 최근 광촉매 연구 동향

Recent Advances in Carbon Nitride Photocatalysts as Organic Semiconductors

이혜승 · 조수원 · 김인영 | Hye Seung Lee · Suwon Cho · In Young Kim

Department of Chemistry and Nanoscience, Ewha Womans University,
52 Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 03760, Korea
E-mail: iykim@ewha.ac.kr

1. 서론

카본나이트라이드(carbon nitride)는 탄소와 질소로만 이루어진 유기화합물이지만, 대부분의 유기화합물이 분자로 존재하는 것과 다르게 결정 구조를 가지고 있어 가시광 영역에 해당하는 밴드갭을 가지는 특별한 유기 반도체다. C_3N_4 의 화학적 조성을 갖는 카본나이트라이드는 α -, β -, graphitic(g -), cubic, pseudo-cubic의 다섯 가지 결정구조가 알려져 있으며 그 중 g - C_3N_4 는 광촉매 분야에서 가장 활발히 연구되어 왔다.¹ K. Domen 연구진이 g - C_3N_4 를 광촉매로 사용하여 물을 분해하여 수소 기체를 생산한 연구 결과를 발표한 이래로 g - C_3N_4 의 광촉매 활성화에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.² g - C_3N_4 는 물을 분해하여 수소를 생산하는 반응 외에도 이산화탄소를 환원시켜 유용한 탄소 화합물로 변환시키는 반응, 질소로부터 암모니아를 생산하는 반응 등에 광촉매로서 활용될 수 있다. 이 반응들은 공통적으로 화석연료 대신 빛을 에너지원으로 사용하는 친환경적 화학 공정으로서 중요성이 날로 높아지고 있다. g - C_3N_4 가 다양한 반응에 광촉매 활성을 가질 수 있는 이유로는 g - C_3N_4 의 알맞은 밴드 위치, 약 2.75 eV에 해당하는 가시광 감응성 밴드갭, 질소의 비공유전자쌍으로 인한 염기성, 형태 변화에도 안정하게 유지되는 결정 구조, 다른 화합물과 혼성화시 유리하게 작용될 수 있는 sp^2 혼성 오비탈(π 결합), 층상 결정 구조 등의 다양한 요인이 포함된다. 특히 카본나이트라이드는 금속을 포함하지 않는 유기반도체이기 때문에 산업적 활용시 세라믹 반도체에 비하여 생산 비용이 매우 낮다는 장점을 갖는다. 광촉매로서 g - C_3N_4 의 다양한 장점에도 불구하고 광촉매 반응들이 원천적으로 갖는 높은 활성화 에너지, 필연적인 부반응 등으로 인하여 g - C_3N_4 를 이용한 광촉매 반응은 여러가지 도전에 직면하고 있으며 이를 극복하기 위한 g - C_3N_4 광촉매 개질 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 물질의 성질은 원칙적으로 결정 구조에서 기인하기 때문에 카본나이트라이드의 결정 구조를 조절하는 연구는 카본나이트라이드 광촉매 활성을 근본적이고

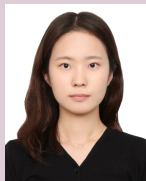
Author



이혜승

2020-2024
2024-현재

홍익대학교 화학공학과 (학사)
이화여자대학교 화학·나노과학과 (석사)



조수원

2022-현재

이화여자대학교 화학·나노과학과 (학사)



김인영

2008
2010
2014
2014-2016
2016-2017
2017-2020
2020-2022
2022-현재

이화여자대학교 화학과 (학사)
이화여자대학교 화학·나노과학과 (석사)
이화여자대학교 화학·나노과학과 (박사)
이화여자대학교 나노바이오소재연구센터 (Post-Doc.)
University of South Australia, Research Associate
The University of Newcastle, ARC DECRA Fellow
전남대학교 화학과 조교수
이화여자대학교 화학·나노과학과 조교수

획기적으로 높일 수 있는 기회를 제공한다. 이러한 관점에서 카본나이트라이드의 결정 구조 제어에 대한 최근 연구를 소개하고, 광촉매 효율의 진보를 광촉매 반응별로 살펴본 후, 유기반도체 카본나이트라이드 연구를 전망하며 글을 맺고자 한다.

2. 본론

2.1 g-C₃N₄

g-C₃N₄는 그림 1에 도시한 것과 같이 sp² C와 sp² N이 트리아진(triazine) 육각 고리를 형성하고, 트리아진 세 개가 모인 헵타진(heptazine) 단위가 graphitic N을 통해 중합된 구조를 갖는다.³ g-C₃N₄의 결정구조를 측면에서 보면 헵타진 구조의 중합체가 van der Waals 힘에 의해 흑연과 같이

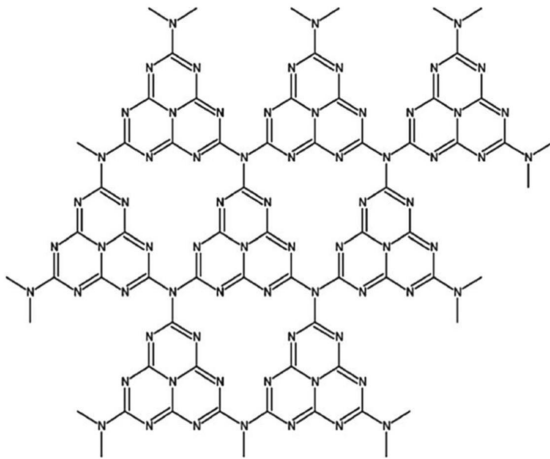


그림 1. g-C₃N₄의 결정 구조.³

층층이 쌓여 있다. g-C₃N₄ 말단에는 -NH₂가 존재하여 g-C₃N₄의 염기성을 유발한다. g-C₃N₄는 원자 구조가 반복되는 결정이기 때문에 원자가띠와 전도띠를 가지며 이에 따른 밴드갭을 갖는다.

g-C₃N₄와 다른 광촉매들의 밴드 위치를 그림 2에 도시하였다.⁴ g-C₃N₄의 전도띠 위치는 수소, 이산화탄소, 질소의 환원 전위보다 더 높은 곳에 위치해 있다. 이는 g-C₃N₄가 빛을 흡수하여 광여기된 전자를 수소, 이산화탄소, 질소를 환원 시키는데 사용할 수 있음을 의미한다. g-C₃N₄의 유리한 전도띠 위치에도 불구하고 g-C₃N₄가 광촉매 반응을 잘 일으키기 위해서는 환원 반응의 짝반응인 산화 반응이 동시에 잘 일어나야 한다. g-C₃N₄의 원자가띠 위치는 산소의 환원 전위보다 낮아 산소의 산화 반응이 잘 일어날 것 같지만 실제로는 그렇지 않다. 산소의 산화 반응 대신 광여기로 생성된 정공을 소비해주는 희생시약으로는 triethanolamine, methanol, lactic acid가 주로 사용된다.

g-C₃N₄의 광촉매 활성을 향상시키고자 할 때 고려해야하는 것은 광여기된 전자가 정공과 재결합하지 않고 광촉매 반응에 사용될 수 있도록, 광여기된 전자의 수명 시간을 길게 연장하는 것이다. 불행하게도 g-C₃N₄의 전자는 비교적 짧은 수명 시간을 가져 많은 형광을 내며 전자-정공이 재결합하는 특징이 있다. 또한 광여기된 전자는 촉매인 g-C₃N₄의 표면까지 빠르게 이동해야 한다. 광여기된 전자가 촉매 표면까지 도달하는 시간이 느리면 전자-정공의 재결합 가능성은 다시 높아진다. 하지만 g-C₃N₄의 전기전도도는 좋지 않다. g-C₃N₄의 빠른 전자-정공 재결합을 극복하기 위해서 g-C₃N₄의 다공화, 다른 화합물과의 혼성화 등의 연구가 활발히 이루어져왔다. g-C₃N₄를 다공화시키면 광여기된 전자가 촉매 표면까지

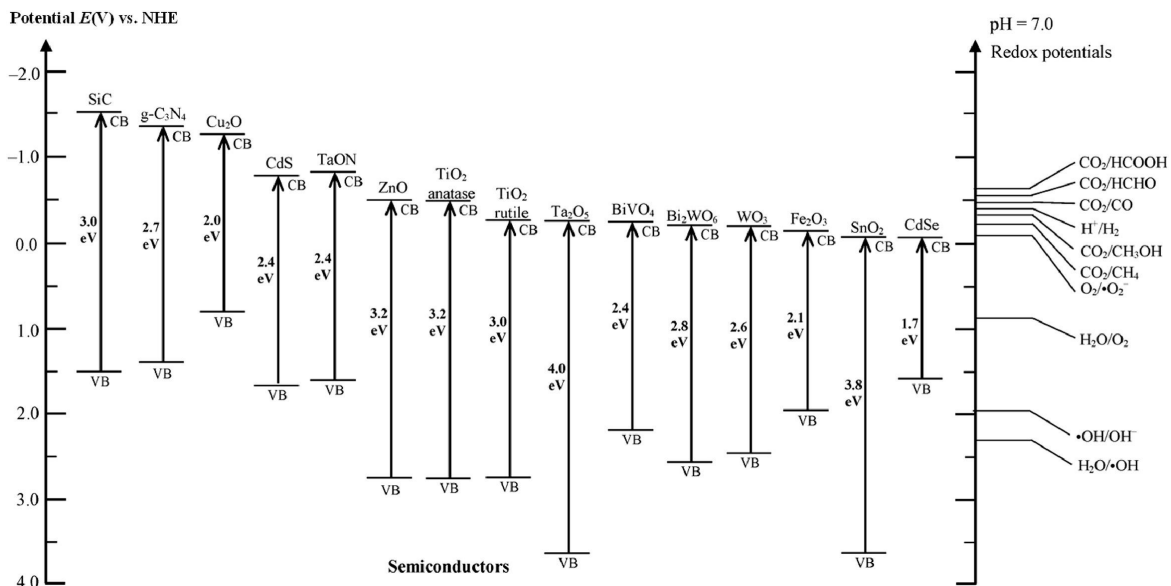


그림 2. g-C₃N₄ 및 다양한 광촉매의 밴드 위치.⁴

도달하는 거리가 짧아질 뿐만 아니라 촉매 반응을 위한 비표면적이 넓어져 반응 속도를 단축시킬 수 있다. 이에 더해 다공성 $g-C_3N_4$ 에 그래핀, MoS_2 나노시트와 같이 $g-C_3N_4$ 보다 좋은 전기전도도를 갖는 화합물을 혼성화시켜 광촉매 활성을 향상시키기도 하였다. $g-C_3N_4$ 에 다른 화합물을 혼성화하는 이유는 비단 $g-C_3N_4$ 의 낮은 전기전도도를 개선하기 위해서만은 아니다. 혼성체 내 화합물간 강한 결합은 새로운 밴드 구조를 야기하여 빛 흡수 파장 영역을 넓히거나 적반응의 가속화 등을 촉진시키는 효과가 있다.

2.2 고결정성 $g-C_3N_4$

$g-C_3N_4$ 의 광촉매 활성은 $g-C_3N_4$ 의 결정성과 어느정도 비례한다. $g-C_3N_4$ 의 광촉매 활성이 원칙적으로 $g-C_3N_4$ 의 결정 구조에서 기인하고, 표면이나 내부의 결함을 줄여 전자-정공 재결합을 막을 수 있기 때문이다.^{5,6} $g-C_3N_4$ 는 urea, dicyandiamide와 같이 탄소와 질소를 포함하고 있는 유기 화합물 분자를 500 °C 이상의 높은 온도에서 소결하여 합성하는데 500이나 600 °C보다는 550 °C에서 합성된 $g-C_3N_4$ 가 높은 결정성으로 인하여 우수한 광촉매 활성을 갖는 것으로 알려져 있다. 600 °C보다 더 높은 온도에서는 $g-C_3N_4$ 의 결정성이 향상되기보다는 $g-C_3N_4$ 가 분해되어 질소 원자의 소실이 일어나기 시작한다($g-C_3N_4$ 를 유기화합물의 열분해 방법으로 합성할 때는 분해 과정 중 아몬드 향이 나는 cyanide와 같은 유독한 기체가 발생할 수 있으므로 발생 기체의 배출에 유의해야 한다). 550 °C에서 합성된 $g-C_3N_4$ 의 결정 구조와 결정성을 알아볼 수 있는 XRD 그래프가 그림 3a에 도시되었다. 결정성이 높다 하더라도 헵타진 중합체가 층층이 배열된 (002) 회절면이 주로 관찰되고 헵타진 중합체의 in-plane 회절면이 약하게 관찰된다.⁷

A. Thomas 연구진은 $g-C_3N_4$ 의 결정성을 향상시키기 위하여 LiCl-KCl 용융염(45:55 wt%, $T_m=352$ °C) 하에서 dicyandiamide를 소결하여 $g-C_3N_4$ 를 중합하는 연구를 수행하였다.⁸ 용융염없이 전구체를 열분해시키는 것보다 전구체가

유동성 용융염과 섞여 있을 때 반응물의 충돌 빈도가 증가하여 중합 반응이 더 잘 일어나는 원리를 이용한 것이다. 그림 3b는 LiCl 용융염에서 합성된 $g-C_3N_4$ 의 XRD 그래프를 보여준다.⁹ (002) 회절면 외에도 많은 회절면을 보이는 고결정성의 $g-C_3N_4$ XRD 그래프는 $a=b=8.4684(10)$ Å, $c=6.7502(9)$ Å, $P6_3cm$ (no. 185)의 공간군을 가지며, Li^+ 과 Cl^- 이 삽입된 triazine imide 중합체(poly(triazine imide), PTI)의 회절 무늬로 확인되었다.⁹ 헵타진 기반 $g-C_3N_4$ 가 PTI 구조를 갖는 $g-C_3N_4$ 에 비해 π -electron system을 안정화시킬 수 있고, 좁은 밴드갭을 갖는 것을 고려하면 헵타진 기반 고결정성 $g-C_3N_4$ 가 광촉매로서 더 선호된다. X. Wang 연구진은 멜라민(melamine)을 선소결한 시료를 LiCl-KCl 용융염 존재 하에 소결하면 PTI가 아닌 헵타진 구조를 갖는 $g-C_3N_4$ 합성이 가능하다는 것을 알아냈다.⁵ 2단계 소결법을 통해 합성한 헵타진 기반 고결정성 $g-C_3N_4$ 는 PTI보다 광생성된 전하 이동도를 높여 수소 생산 광촉매 반응에서 광촉매로 사용되어 높은 겉보기 양자 수율(apparent quantum yield, AQY 50.7%, 450 nm)을 보였다.⁵ 최근에는 용융염에 기반한 합성법 외에도, 주형법, 마이크로파 이용 합성법 등을 이용하여 고결정성 $g-C_3N_4$ 를 합성하는 방법들이 보고되고 있다.⁶

2.3 트리아졸 기반(Triazole-based) $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7

비금속 유기반도체 특징을 유지하면서 카본나이트라이드의 물성을 획기적으로 바꿀 수 있는 기회는 카본나이트라이드의 결정 구조 자체를 변화시킬 때 찾을 수 있다. C_3N_4 가 아닌 다른 화학적 조성을 갖는 카본나이트라이드의 합성 연구는 초기에 카본나이트라이드 내 탄소의 함량을 높이는 방향으로 진행되어왔다. 소결을 통해 질소 함량을 낮출 수 있고, 탄소의 함량이 높아짐에 따라 카본나이트라이드의 전기전도도가 향상되는 효과가 있기 때문이다.

한편 카본나이트라이드 내 질소 함량을 높이는 전략은 비공유전자쌍을 갖고 있는 질소 촉매 활성 자리를 증대시킬 수 있다는 점에서 선호되지만, 일부 C-N 결합이 C-N 결합

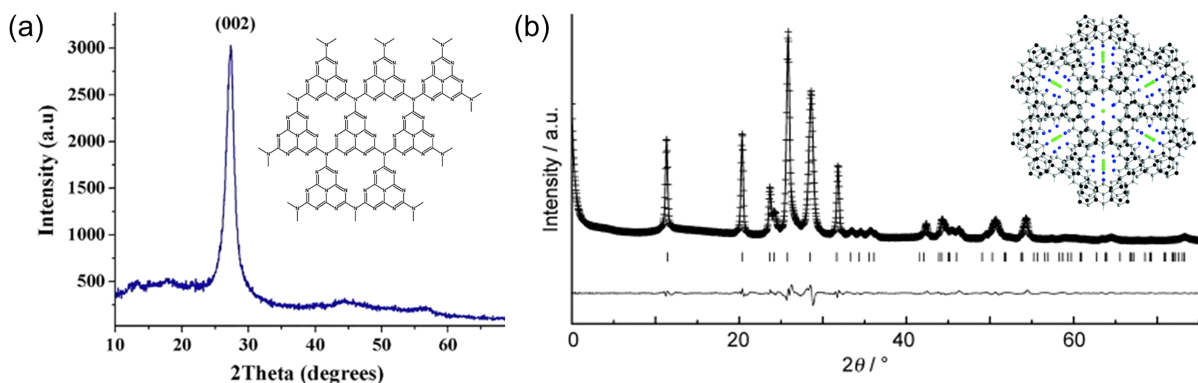


그림 3. 결정구조와 함께 도시한 (a) $g-C_3N_4$ 와 (b) PTI/ Li^+Cl^- 의 X-선 회절 그래프.^{7,9}

보다 열역학적으로 불안정한 N-N 결합으로 바뀌어야 하기 때문에 어려운 과제였다. 그러나 최근 적합한 전구체를 사용하면 C_3N_4 보다 높은 질소 함량을 갖는 새로운 결정 구조의 카본나이트라이드 합성이 가능하다는 것이 체계적인 결정 구조 분석을 통해 입증되어 왔다.¹⁰⁻¹² 5-Amino-1H-tetrazole(CH_3N_5)은 높은 질소 함량과 낮은 열분해 온도 (205 °C)로 인해, 250, 300, 400 °C에서 소결시 각각 트리아졸 기반 C_3N_7 , C_3N_6 , $C_3N_{4.8}$ 을 형성한다.^{10,11} g- C_3N_4 가 헵타진 구조로 이루어진 반면에 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 은 공통적으로 트리아졸 구조를 포함하고 있다(그림 4a).¹¹ 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 의 결정 구조를 확인할 수 있는 특징적인 단서는 FT-IR과 N K-edge NEXAFS 스펙트럼이다. FT-IR 스펙트럼의 1,000 cm^{-1} 이하 영역에서 g- C_3N_4 는 중합된 C-N 혼성 고리 피크 하나(810 cm^{-1})만 보이는 반면에 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 은 N-N 결합 피크 두 개(775, 740 cm^{-1})를 추가적으로 나타낸다(그림 4b). N K-흡수단 근접 끝머리 X-선 흡수 미세구조(NEXAFS) 스펙트럼에서도 g- C_3N_4 는 399.1 eV에서 N-C=N의 π^* 로의 전이 피크만 나타내지만 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 은 400.2 eV에서 N-N의 π^* 로의 전이가 관찰되고 질소 함량이 높아질수록 이 피크의 세기가 증가한다(그림 4c).¹¹

트리아졸 기반 C_3N_7 은 지금까지 보고된 카본나이트라이드 중 질소 함량이 가장 높은 화합물이다. 흥미로운 사실은 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 의 결정 구조는 isopropyl alcohol에서 초음파 박리법으로 시료를 박리한 후에도 유지될 정도로 안정하다는 것이다.¹³ CO_2 배출없이 친환경적으로 암모니아를 생산하기 위한 질소 환원 광촉매 반응에 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 나노시트를 광촉매로 사용했을 때,

트리아졸 기반 C_3N_7 나노시트가 g- C_3N_4 나노시트보다 우수한 촉매 효율을 보일 뿐 아니라 질소 함량과 촉매 효율의 비례 관계를 나타냈다.¹³ 질소 함량과 촉매 효율의 상관 관계는 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 의 밴드 위치에 있다. 그림 4d에서 보는 것처럼 분광 실험을 통해 결정된 카본나이트라이드의 원자가띠 위치는 g- C_3N_4 및 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 나노시트들 사이에 큰 차이가 없지만, 질소 함량이 높은 시료일수록 전도띠의 위치가 음전위쪽으로 이동한다.¹³ 따라서 가장 우수한 질소 환원 광촉매 효율을 보인 트리아졸 기반 C_3N_7 나노시트에서는 광여기된 전자의 깊은 음전위가 질소 환원 반응을 유도하는 주요 원인으로 작용한 것이다. g- C_3N_4 에 비해 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 시스템은 높은 질소 함량으로 인해 염기도가 높아 질소 환원 반응 뿐만 아니라 이산화탄소 환원 반응에도 효과적일 것으로 예상된다.¹³

2.4 아조 연결된(Azo-linked) C_3N_5

아조 연결된 C_3N_5 는 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$ 과 화학적 조성이 유사하지만 전혀 다른 결정 구조와 광학적 성질을 갖는 카본나이트라이드다(그림 5). K. Shankar 연구진은 질소가 풍부한 카본나이트라이드를 개발하기 위해 amine 대신 azide 말단기를 가지고 있는 전구체를 사용하였다.¹² Melem hydrazine 전구체는 450 °C에서 열분해되어 아조 연결된 C_3N_5 를 형성했다. 전구체의 말단기를 amine 대신 azide로 바꾼 덕분에 헵타진 단위를 연결하는 graphitic N이 azo N=N으로 대체되었고 π electron을 더 안정화시키는 시스템이 되었다. 아조 연결된 C_3N_5 의 가장 큰 특징은 선명한 주황색을 띠는 것인데 이는 아조 연결된 C_3N_5 가 g- C_3N_4 보다 월등히 좁아진 밴드갭을 가지고 있음을 의미한다(그림 5). 아조 연결된 C_3N_5 의 밴드갭은

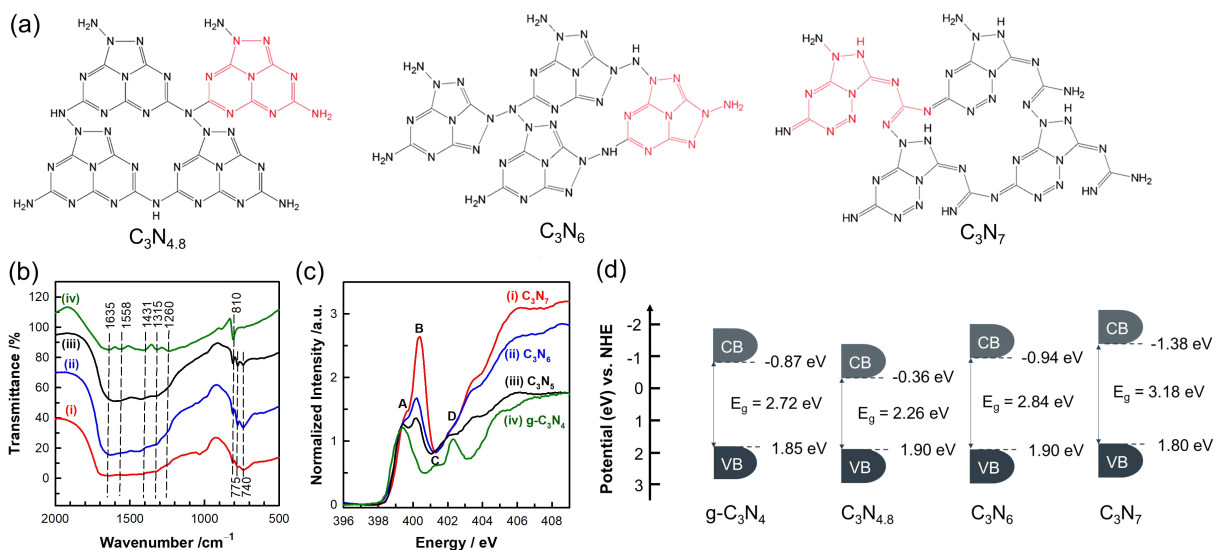


그림 4. 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 의 (a) 결정 구조와 (b) 적외선 분광 스펙트럼, (c) N K-흡수단 근접 끝머리 X-선 흡수 미세구조 스펙트럼, (d) g- C_3N_4 및 트리아졸 기반 $C_3N_{4.8}$, C_3N_6 , C_3N_7 나노시트의 밴드 위치.^{11,13}

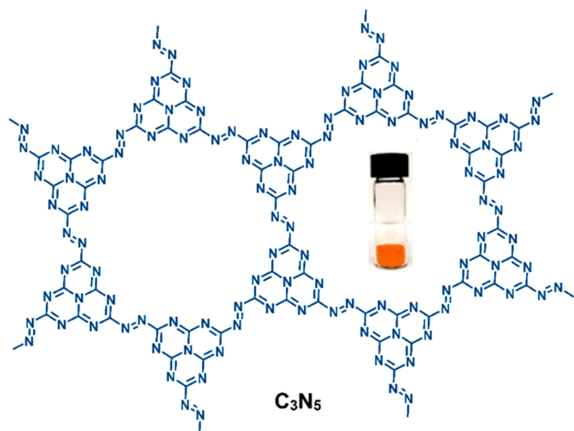


그림 5. 아조 연결된 C_3N_5 의 결정 구조와 시료의 사진.¹²

1.76 eV로서 카본나이트라이드의 가시광 흡수능이 700 nm 까지 매우 확장되었음을 의미한다. 또한 아조 결합을 통해 비편재화된 π electron 덕분에 광생성된 전하 분리가 잘 되어 g-C₃N₄에 비해 월등히 감소된 형광 특성과 매우 증가한 광전자 수명시간을 나타냈다.

아조 연결된 C_3N_5 는 메틸렌 블루 염료 광분해 실험에서 g-C₃N₄보다 매우 향상된 광촉매 효율을 나타냈으며 광전류 발생량도 높았다. K. Shankar 연구진은 아조 연결된 C_3N_5 를 MAPbBr₃ 기반 페로브스카이트 태양 전지의 전자 수송층으로 응용했을 때 1.3 V의 높은 개방 전압을 얻었다. 탄소 기반 소재가 전자 수송층으로 사용된 사례가 거의 없었음에도 불구하고 아조 연결된 C_3N_5 가 전자 수송층으로 사용되어 높은 개방 전압을 얻을 수 있었던 이유는 아조 연결된 C_3N_5 의 높은 원자가띠 위치가 MAPbBr₃의 전도띠 위치와 더 잘 정렬되어 MAPbBr₃- C_3N_5 계면에서 전자 준페르미 준위 값을 최적화시켰기 때문이다. 또한 TiO₂보다 아조 연결된 C_3N_5 를 전자 수송층으로 사용했을 때 암전류가 낮아지는 것을 보아, 높은 개방 전압 성취 원인을 C_3N_5 가 MAPbBr₃를 통한 트랩 매개 호핑을 억제한 덕분이라고도 볼 수 있다. 궁극적으로 아조 연결된 C_3N_5 를 전자 수송층으로 사용한 MA_xFA_{1-x}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 기반 페로브스카이트 태양 전지는 최대 16.7%의 광변환 효율을 달성했다.¹²

2.5 단원자가 치환된 g-C₃N₄

최근 5년간 카본나이트라이드의 광촉매 활성을 높이기 위해 가장 활발히 사용된 전략은 g-C₃N₄에 단원자 촉매를 치환하는 것이다.¹⁴ 단원자 촉매는 금속 단원자가 지지체에 치환된 형태로 존재하는 것인데 이러한 시스템은 Pt와 같은 금속 촉매가 망치질 않고 지지체에 분포되어 있어 금속 촉매 활성을 극대화하기에 가장 이상적이다. 만약 g-C₃N₄와 같이 빛을 흡수하는 지지체에 단원자를 치환하게 되면 치환된 단원자 촉매에 의해 지지체의 밴드 구조가 달라지고 빛 흡수

특성과 전하 전달 속도 등이 개선될 수 있기 때문에 궁극적으로는 광촉매 효율과 선택성 향상을 기대할 수 있다. g-C₃N₄에 풍부한 질소 원자는 금속 단원자와 매우 강한 금속-질소 결합을 형성하고 특히 질소가 헵타진 구조에 규칙적으로 배열되어 있으므로, g-C₃N₄는 금속 단원자 촉매 안정화를 위한 이상적인 지지체라 할 수 있다.

광촉매 반응별로 단원자가 치환된 g-C₃N₄를 살펴보면, 먼저 Co₁Ag₁-PCN 촉매를 합성하여 광촉매 수소 발생 반응에서 탁월한 성능을 보였다. 이는 이중 단원자를 치환함으로써 g-C₃N₄의 전하 밀도를 최적화하여 전자 전달 속도를 향상시킨 것에 기인한다.¹⁵ S. Shen 연구진은 Zn 단원자가 치환된 g-C₃N₄ 전체 물 분해 광촉매를 보고했으며 특히 Zn 단원자가 g-C₃N₄의 밴드 구조에 중간 갭을 형성하여 전하 분리가 빨라져 전체 물 분해 반응에 기여한다고 밝혔다.¹⁶

광촉매적 이산화탄소 환원 반응에서는 고결정성 g-C₃N₄에 Cu 단원자 촉매를 치환하여 CO 변환 선택성 100%를 달성했다. 이론 계산을 통해 Cu 단원자 촉매가 CO₂ 흡착 자리가 되고, 이 자리에서 엔트로피적으로 CH₄보다 CO 생성을 선호한다는 것을 보임으로써 Cu 단원자가 치환된 g-C₃N₄ 광촉매의 높은 CO 변환 선택성을 설명하였다.¹⁷ 또다른 이산화탄소 환원 광촉매는 Fe 단원자와 K⁺ 이온이 중간 삽입된 g-C₃N₄ 촉매다. K⁺ 이온은 효율적인 전하 전달 채널 역할을 하는 반면 Fe-N₄ 결합은 g-C₃N₄에서 활성 자리 역할을 하는 것으로 알려졌다.¹⁸

광촉매적 질소 환원 반응에서는 보론(B) 원자가 트리아졸 기반 C₃N_{4.8}에 치환된 광촉매가 연구되었다. 트리아졸 기반 C₃N_{4.8}이 g-C₃N₄보다 질소 환원능이 좋은 반면, 보론(B)이 N₂ 흡착 자리를 제공하면서 보론(B)이 치환된 C₃N_{4.8} 광촉매가 치환되지 않은 트리아졸 기반 C₃N_{4.8} 광촉매보다 최대 6배 높은 암모니아 생성량을 나타내었다.¹⁹

산소를 환원시켜 고부가가치의 과산화수소를 생산하는 광촉매 반응은 최근 많은 연구자들의 관심을 받고 있다. g-C₃N₄ 나노시트에 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, W, Pt와 같은 단원자 촉매를 치환하여 과산화수소 생성 반응의 광촉매로 응용하였을 때 Ni 단원자 촉매가 치환된 g-C₃N₄ 나노시트가 AQY 10.9%(여기파장:420 nm)라는 가장 높은 활성을 달성했다. In situ X-선 흡수분광법과 이론 계산을 통해서 Ni 단원자 촉매 자리에서 Ni-N₃ → O₁-Ni-N₂ → HOO-Ni-N₂와 같은 구조 변화가 일어남을 확인하였고, 특히 O₁-Ni-N₂ 중간 상태 구조가 O₂의 분해를 막고 H₂O₂로의 변환을 촉진하는 것을 보고하였다.²⁰

3. 결론

금속을 포함하지 않는 유기 반도체인 카본나이트라이드는

가시광 광촉매로서 오랜 기간 많은 연구자들의 관심을 받아왔다. 초기에는 $g-C_3N_4$ 의 광촉매 효율을 높이기 위하여 다공화, 혼성화 등의 연구 전략이 활용되어온 반면 최근에는 보다 근본적으로 카본나이트라이드의 결정 구조 제어를 통해 카본나이트라이드의 광촉매 특성을 향상시키려는 노력이 이루어지고 있다. $g-C_3N_4$ 에 단원자 촉매를 치환하여 광촉매 활성을 높이려는 연구와 함께 새로운 결정 구조를 갖는 카본나이트라이드의 개발 연구도 함께 이루어지고 있어 앞으로 카본나이트라이드의 광촉매 활성이 증대될 여지는 여전히 무궁무진하다. 이를테면 $g-C_3N_4$ 에 대해 고결정화와 단원자 촉매 도입이 이로온 광촉매적 효과를 보였다면 새로운 결정 구조를 갖는 카본나이트라이드에 대해서 같은 전략을 시도하여 연구해볼 필요성이 있다. 새로운 결정 구조를 갖는 카본나이트라이드 개발 연구에 있어서는 다양하고 첨단 분석 기술 등을 활용하여 체계적으로 화학적 조성 및 결정 구조를 제시하는 것이 요구된다. 다양한 광촉매 반응에서 카본나이트라이드의 활성 메커니즘을 연구할 때는 이론 계산과 함께 In situ 분광법이 중요하게 활용되고 있다. 카본나이트라이드의 광촉매 연구 중에서 현재 가장 많이 연구가 이루어지고 있는 분야는 물분해 수소 생성 반응이다. 물분해 광촉매 반응은 전체 물분해와 수소 분해의 효율을 높이는 방향으로 연구가 가속화될 것이 자명하다. 이외에 유기반도체인 카본나이트라이드가 세라믹 반도체에 비해 대단히 큰 공정 과정 및 생산 비용의 이익을 갖는 것을 고려한다면 태양전지 또는 유기 발광 다이오드(OLED)와 같은 광전소자에 카본나이트라이드를 응용하는 것에 대한 지속적인 연구 관심이 필요하다.

참고문헌

1. M. D. Teter and R. J. Hemley, *Science*, **271**, 53 (1996).
2. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Calsson, K. Domen, and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, **8**, 76 (2009).
3. A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.*, **18**, 4893 (2008).
4. W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, and S.-P. Chai, *Chem. Rev.*, **116**, 7159 (2016).
5. L. Lin, H. Ou, Y. Zhang, and X. Wang, *ACS Catal.*, **6**, 3921 (2016).
6. B. Zhao, W. Zhong, F. Chen, P. Wang, C. Bie, and H. Yu, *Chin. J. Catal.*, **52**, 127 (2023).
7. I. Aslam, M. H. Farooq, U. Ghani, M. Rizwan, G. Nabi, W. Shahzad, and R. Boddula, *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2**, 401 (2019).
8. M. J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, and A. Thomas, *Chem. Eur. J.*, **14**, 8177 (2008).
9. E. Wirnhier, M. Dobliger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, and W. Schnick, *Chem. Eur. J.*, **17**, 3213 (2011).
10. I. Y. Kim, S. Kim, X. Jin, S. Premkumar, G. Chandra, N.-S. Lee, G. P. Mane, S.-J. Hwang, S. Umapathy and, A. Vinu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 17135 (2018).
11. I. Y. Kim, S. Kim, S. Premkumar, J.-H. Yang, S. Umapathy, and A. Vinu, *Small*, **16**, 1903572 (2019).
12. P. Kumar, E. Vahidzadeh, U. K. Thakur, P. Kar, K. M. Alam, A. Goswami, N. Mahdi, K. Cui, G. M. Bernard, C. K. Michaelis, and K. Shankar, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5415 (2019).
13. A. Yoon, T. Kim, D. Kim, Y. J. Lee, S.-J. Hwang, and I. Y. Kim, *Nanoscale*, **17**, 2438 (2025).
14. Z. Zhang, K. Xiang, H. Wang, X. Li, J. Zou, G. Liang, and J. Jiang, *SusMat*, **2**, e229 (2024).
15. Y. Liu, Y. Sun, E. Zhao, W. Yang, J. Lin, Q. Zhong, H. Qi, A. Deng, S. Yang, H. Zhang, H. He, S. Liu, Z. Chen, and S. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2301840 (2023).
16. D. Zhao, Y. Wang, C.-L. Dong, F. Meng, Y.-C. Huang, Q. Zhang, L. Gu, L. Liu, and S. Shen, *Nano-Micro Lett.*, **14**, 223 (2022).
17. Y. Li, B. Li, D. Zhang, L. Cheng, and Q. Xiang, *ACS Nano*, **14**, 10552 (2020).
18. X. Cheng, J. Wang, K. Zhao, and Y. Bi, *Appl. Catal. B*, **316**, 121643 (2022).
19. K. Li, W. Cai, Z. Zhang, H. Xie, Q. Zhong, and H. Qu, *Chem. Eng. J.*, **435**, 135017 (2022).
20. X. Zhang, H. Su, P. Cui, Y. Cao, Z. Teng, Q. Zhang, Y. Wang, Y. Feng, R. Feng, J. Hou, X. Zhou, P. Ma, H. Hu, K. Wang, C. Wang, L. Gan, Y. Zhao, Q. Liu, T. Zhang, and K. Zheng, *Nat. Commun.*, **14**, 7115 (2023).