

1. 질화물이란 무엇인가? - 카본 나이트라이드에 대한 소개

전남대학교 화학공학부
전영시

주기율표 상의 대부분의 원소에 대해 질화물은 산화물에 비해 알려진 화합물의 수가 굉장히 제한적이다.¹ (Table 1) 최근 질화물의 특별한 기계적 강도, 온도·화학 안정성, 그리고 광·전자 특성이 알려지면서 기존의 카본 및 전이금속 산화물 기반 촉매를 보완하거나 대체할 목적으로 질화물에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.² 특히 다양한 질화물의 합성(예를 들면, 카본 나이트라이드와 전이금속 나이트라이드 또는 카바이드), 이 물질들의 나노구조 유도 방법 및 유기, 전기화학, 그리고 광촉매 반응에서의 이용과 관련한 연구가 주를 이룬다. 본 연구 IP에서는 같은 방식으로 질화물의 합성, 특성 및 응용에 대해 자세히 소개할 예정이며 추후의 연구방향에 대해 다루고자 한다.

Table 1 데이터 베이스에 등록된 14족 원소의 산화물과 질화물의 수

	CAS-registry file [427]					ICSD-database [428]				
	C	Si	Ge	Sn	Pb	C	Si	Ge	Sn	Pb
Oxygen	3582	15832	114	103	78	14	323	25	20	50
Nitrogen	1601	441	28	4	9	13	45	3	1	5

1) 탄소와 질소의 이원화합물-카본(IV) 나이트라이드 (C₃N₄)

일반적으로 카본(IV) 나이트라이드는 탄소와 질소가 번갈아 가면서 공유결합을 형성하고 있는 이원화합물을 의미하며, 크게 분자 형태의 CN_x 화합물이나 탄소와 질소로 구성된 고체상으로 구분된다. 탄소와 질소로만 구성된 이원 분자화합물 또는 이원 고분자 화합물은 자연계에 거의 존재하지 않는데, 이는 말단에 존재하는 작용기가 안정하게 유지되기가 어렵기 때문이다. 일반적으로 cyano, isocyano, azido 그리고 diazo 등의 작용기는 결합력이 약할 뿐 아니라 반응성이 큰 것으로 알려져 있으며, 그나마 가장 안정한 것으로 여겨지는 cyano 작용기도 중합체(고분자, 올리고머)를 형성한다. 그림 1에 몇 가지 이원 분자화합물 형태의 카본(IV) 나이트라이드를 나열하였는데, 이 중 일부는 C-C 결합을 포함하고 있으므로 카본(IV) 나이트라이드가 아닌 subnitride로 간주한다. 현재까지 알려진 대부분의 이원 분자 카본 나이트라이드는 dicyanocarbodiimide(NC-NCN-CN)와 tricyanamide (N(CN)₃) 같은 percyano 화합물이지만 앞서 언급된 것처럼 안정한 물질을 얻기 어렵다.

적절한 분석기술의 부재로 자세한 데이터가 존재하지 않지만 고체 상태의 카본(IV) 나이트라이드의 합성은 1834년에 Berzelius에 의해 처음 보고 되었다. 이후 Liebig에 의해 "melon"라고 명명된

이 물질은 가장 오래된 합성고분자 중 하나이다.³ 1989년에 체적탄성율과 고체 내 결합길이의 관계로부터 α - Si_3N_4 (또는 β - Si_3N_4)와 같은 결정구조를 가지는 카본(IV) 나이트라이드(tetrahedral)가 이론적으로 다이아몬드와 비슷하거나 더 우수한 체적탄성율을 가질 것이라는 보고가 있었고, 이후 이를 실험적으로 증명하거나 다른 결정상에 대한 이론적 연구를 촉진시키는 계기가 되었다.⁴ α - $\text{C}_3\text{N}_4(\text{P3}_1\text{c})$, β - $\text{C}_3\text{N}_4(\text{P6}_3/\text{m})$, spinel C_3N_4 (**그림 2**) 등의 다양한 카본(IV) 나이트라이드의 상이 제시되었지만, 준안정성을 가지는 이 물질들의 존재는 실험적으로 증명되지 못했다.

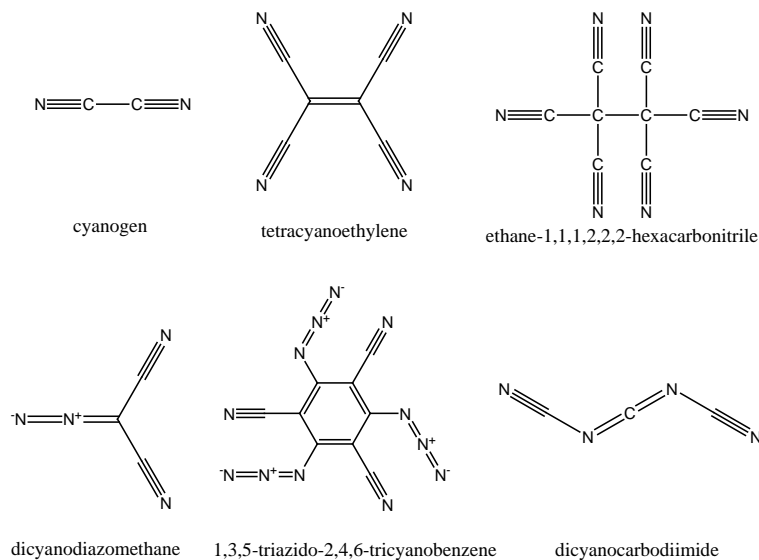


그림 1. 이원 분자화합물 CN_x .

일반적인 조건에서 카본(IV) 나이트라이드는 그래파이트의 형태($g\text{-C}_3\text{N}_4$)를 가질 때 가장 안정하다.⁵ 1922년에 Franklin이 mercury(II) thiocyanate의 열분해 반응을 이용해 melon과 유사한 구조를 가지는 비정질 카본(IV) 나이트라이드를 합성하였고, 열분해 반응 조건에 따라 C, N, H의 함량이 달라진다는 결과로부터 melon은 정형화 되지 않은, 다양한 크기와 구조를 가지는 고분자 물질의 혼합물이라는 결론을 내렸다.⁶ 다양한 전구체 물질의 열분해를 통해 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 합성이 가능한 것으로 알려져 있는데, 그 중 2-amino-4,6-dichlorotriazine을 이용한 Wolf,⁷ (cyanuric chloride+potassium malonate)를 이용한 Komatsu,⁸ dicyanamide를 이용한 Schnick의⁵ 물질들이 가장 이상적인 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 에 가까운 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. **그림 3**에 나타낸 것과 같이 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 triazine 또는 tri-*s*-triazine으로 구성되어 있는데 Kroke의 DFT 계산에 따르면 triazine의 N 원자의 반발력 때문에 tri-*s*-triazine을 기본구조로 가지는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 조금 더 (약 30kJ/mol) 안정한 구조로 예상되며, 또 일반적인 조건에서 dicyandiamide 등으로부터 합성된 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 tri-*s*-triazine을 기본구조로 가지는 것이 확인되었다.

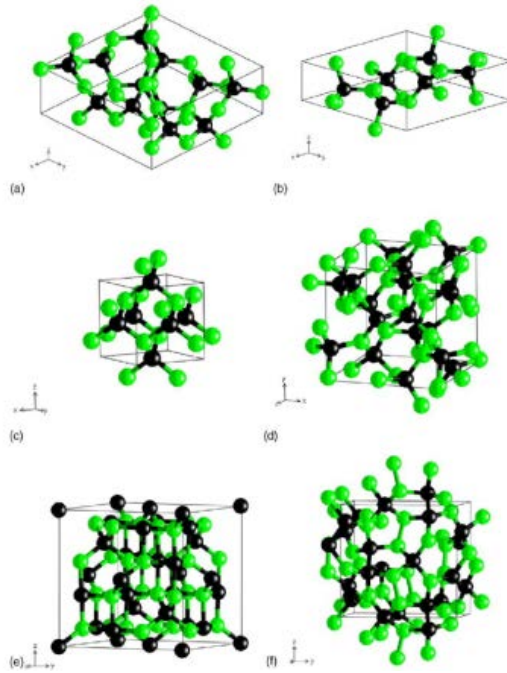


그림 2. 결정형 카본(IV) 나이트라이드: (a) α - C_3N_4 ($P3_1c$), (b) β - C_3N_4 , (c) zincblende- C_3N_4 ($P\bar{4}2m$), (d) wellmite-II- C_3N_4 ($I\bar{4}3d$), (e) spinel- C_3N_4 ($Fd\bar{3}m$), (f) λ - C_3N_4 ($P4_322$)

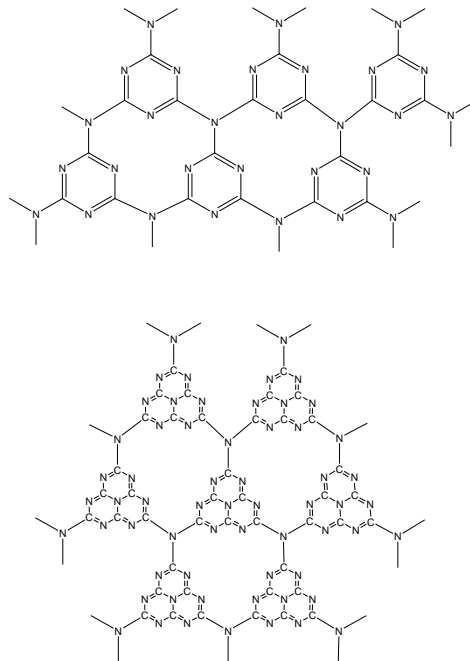


그림 3. 그래피틱 카본(IV) 나이트라이드.

1. Kroke, E.; Schwarz, M., Novel group 14 nitrides. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 493-532.
2. Chen, W.-F.; Muckerman, J. T.; Fujita, E., Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. *Chemical Communications* **2013**, *49* (79), 8896-8909; Wang, Y.; Wang, X. C.; Antonietti, M., Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51* (1), 68-89.
3. Liebig, J. v., Über Phosphorstickstoff. *Ann. Chem* **1834**, *11*, 139.
4. LIU, A. Y.; COHEN, M. L., Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science* **1989**, *245* (4920), 841-842.
5. Jurgens, B.; Irran, E.; Senker, J.; Kroll, P.; Muller, H.; Schnick, W., Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: Synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (34), 10288-10300.
6. Franklin, E. C., THE AMMONO CARBONIC ACIDS. *Journal of the American Chemical Society* **1922**, *44* (3), 486-509.
7. McMillan, P. F.; Lees, V.; Quirico, E.; Montagnac, G.; Sella, A.; Reynard, B.; Simon, P.; Bailey, E.; Deifallah, M.; Cora, F., Graphitic carbon nitride C₆N₉H₃ center dot HCl: Characterisation by UV and near-IR FT Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (10), 2670-2677.
8. Komatsu, T., Prototype carbon nitrides similar to the symmetric triangular form of melon. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11* (3), 802-803.