

TiO₂ 피복 석탄회의 제조와 광촉매 특성에 관한 연구

유연태 · 최영운 · 김병규 · 이회정* · 이병택*

한국지질자원연구원 자원활용연구부
*공주대학교 재료공학과

Preparation of TiO₂ Coated Coal Fly Ash and Photocatalytic Characterization

Yeon-tae Yu, Young-yoon Choi, Byoung-gyu Kim, Hee-jung Lee* and Byong-taek Lee*

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350

*Department of Material Science & Engineering, Kongju National Univ., Kongju 314-701

(2001년 6월 9일 받음, 2001년 7월 30일 최종수정본 받음)

초 록 저가형 TiO₂ 광촉매의 개발과 광촉매의 활용범위를 확대하고자, 석탄회를 지지체로 이용하여 TiO₂ 광촉매를 제조하였다. 석탄회 표면에 TiO₂ 입자의 피복은 침전법에 의해서 수행되었다. TiO₂의 공급원으로는 TiCl₄ 수용액과 침전제로는 NH₄HCO₃가 사용되었다. 이들의 중화반응에 의해 석탄회 표면에 생성되는 Ti(OH)₃는 300~700°C의 열처리 과정에서 산화되었다. 여기서 생성된 TiO₂의 결정구조는 anatase형을 나타내었다. 피복 TiO₂의 결정립 크기는 열처리 온도의 상승에 따라 증가하였으나, NO 가스의 제거능은 감소하는 경향을 보였다. TiO₂ 피복 석탄회를 300~400°C의 온도 범위에서 2시간 동안 열처리할 경우, TiO₂의 결정립 크기는 약 9nm이었고, 질소산화물 제거율은 85~92%이었다. 또한, TiO₂ 피복 석탄회의 백색도는 TiO₂의 피복량이 증가할수록 열처리 온도가 증가할수록 상승하는 경향을 나타내었다.

Abstract TiO₂ coated coal fly ash has been prepared in order to develop the low price TiO₂ photocatalyst and spread out its utilizing field. TiO₂ particles is coated on the surface of coal fly ash by precipitation method. In this method, TiCl₄ aqueous solution was used as a titanium stock solution and NH₄HCO₃ was used as a precipitant. The titanium hydroxide precipitated on the surface of coal fly ash in these neutralizing reaction process was oxidized by heat treatment in temperature ranges of 300~700°C. The crystal structure of the generated titanium dioxide showed anatase type. The crystal size of titanium dioxide increased with raising the temperature of heat treatment, but the removal ability of NO gas decreased. When the titanium dioxide was heated at temperature ranges of 300~400°C for 2 hours, the crystal size of titanium dioxide appeared about 9nm, and the removal rate of NO gas showed 85~92%. The whiteness of TiO₂ coated coal fly ash increased with raising the coating rate of titanium dioxide and the temperature of heat treatment.

Key words: titanium dioxide, photocatalyst, coal fly ash, anatase

1. 서 론

현재 전 세계적으로 산업구조의 고도화가 이루어짐에 따라 급속한 속도로 오염되고 있는 환경 문제는 날로 심각성이 두드러지고 있다. 자동차의 급증으로 인한 매연과 각종 산업체와 각 가정에서 배출되는 폐수에는 많은 종류의 유독성 가스 및 유기물질들이 포함되어 있다.

현재까지는 이들 유독성 물질들을 처리하기 위한 방법으로 활성탄을 사용한 흡착, 생물학적 처리 또는 air stripping과 같은 방법이 사용되어 왔지만 기술적, 경제적, 환경적 문제가 야기됨에 따라 최근에는 태양에너지와 같은 무공해 에너지를 구동력으로 활용하여 유독성 유기물을 분해하는 방법이 제시되고 있다. 그러나 산업폐수, 오염된 지하수 및 대기 중에 포함되어 있는 대부분의 유독성 유기물질들은 자체적으로 태양광을 흡수하여 분해하지 못한다. 따라서 유독성 유기물질을 상온에서 완전히 분해하려면 필요한

과장대의 태양광을 흡수하여 광에너지에 의한 화학적 반응을 유발할 수 있는 보조물이 필요하다. 이렇게 반응의 초기 유발을 도와주는 물질을 광촉매라고 한다. 이러한 광촉매로 사용할 수 있는 반도체 물질 중에서 TiO₂는 가장 효과적인 물질로 알려져 있다.^{1~3)} TiO₂는 빛을 차단시키는 산란효과가 우수하며, 유전상수와 굴절률이 높을 뿐만 아니라 화학적으로 불활성이고 무독성이다. anatase형 TiO₂는 3.2eV의 band gap energy를 가지고 있어서 단지 400nm이하 파장의 빛을 흡수하면 여기(excited)되어 전자-정공 쌍을 형성한다. 생성된 정공은 강력한 산화제인 OH 라디칼을 생성하여 유독성 물질을 분해하는 산화반응에 참여하고 전자는 환원반응에 활용되어 결국 유기 물질은 완전히 산화·분해되고 최종적으로 이산화탄소와 물로 된다.^{3~6)} TiO₂는 백색안료, 유전재료, 충전제 및 코팅제 등에 널리 사용되고 있으며, 특히 최근에는 광 조사시의 높은 산화력과 환원력을 이용한 물과 공기 중 유기오염물질의 광분해와 항균, 방

Table 1. Chemical content of coal fly ash.

Chemical Content(wt%)									Particle Size(μm)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	F.C.	
69.70	18.38	6.97	0.72	2.05	0.39	0.49	1.30	2.8	18.27

오 및 방취 효과에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 그러나, TiO₂를 미분체의 상태로 광촉매에 이용하는 경우에는 응집현상 때문에 광촉매 효과의 저하 및 용도 제한이라는 문제점과 폐수등 수용액 처리에서는 사용 후 회수에 어려움이 있다.⁶⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 TiO₂ 광촉매를 지지체에 담지시켜 사용하는 경우가 많다. 지지체로써 제올라이트와 같은 다공성 물질이 일반적으로 사용되고 있는데, 합성 제올라이트는 가격이 비교적 비싼 재료로 광촉매의 가격을 상승시키는 요인이 되고 있다. 또한 광촉매 반응은 빛이 닿는 표면 부분에서 주로 일어나므로 광촉매의 지지체가 반드시 다공성이어야 할 필요는 없다. 화력발전소에서 배출되는 석탄회는 가격이 저렴하고 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분이며, 평균입경은 약 20μm이고, 형상은 구형으로 지지체에 적합한 물질로 생각된다. 그러나 석탄회 중에는 미연탄소, Fe₂O₃와 같은 불순물이 함유되어 있어, 이들이 TiO₂의 광촉매 특성에 미치는 영향에 대한 조사가 필요하다.

본 연구는 그 일차적인 실험으로 저가형 광촉매의 제조 및 광촉매의 활용범위를 확대할 목적으로 석탄회를 지지체로 하여 TiO₂ 피복을 실시하였고, TiO₂ 피복량과 열처리 조건에 따른 TiO₂의 결정구조, 질소산화물 제거율 및 색도등의 변화를 관찰하여 석탄회가 TiO₂ 광촉매의 지지체로 활용 가능한지에 대한 가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 석탄회

피복형 TiO₂ 광촉매를 제조하기 위하여 화력발전소에서 발생하는 석탄회를 사용하였다. 본 연구에 사용한 석탄회는 1차 전식 정제한 것으로 평균입경은 18.27μm를 보였다. 석탄회의 ICP(Otsuka Electronics, ELS-8000) 성분분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 석탄회의 주성분인 SiO₂와 Al₂O₃의 함량은 각각 69.70wt%, 18.33wt%을 나타내었고, 불순물로는 Fe₂O₃가 6.97wt%로 가장 많았고, 미연탄소는 2.8wt% 함유되어 있었다. Fig. 1에는 원료 석탄회를 주사전자현미경(SEM JEOL Co., JSM 5410)으로 관찰한 사진으로서 석탄회의 형태가 구형임을 확인할 수 있다.

2.2. TiO₂의 피복

Fig. 2에는 석탄회 표면에 TiO₂ 광촉매의 피복 공정을 나타내었다. TiO₂의 공급원으로는 TiCl₄(98.0%, KANTO CHEMICAL CO.)수용액과 pH를 조절하여 균일한 핵생성을 위해 HCl(36.46%, 동양화학)을 혼합한 수용액을 사용하였다. TiCl₄ 염산 혼합수용액 중 TiCl₄와 염산의 혼합비는 몰비로 1:2.5로 조정하였고, 중화제로는 NH₄HCO₃ 수용액을 이용하였다. 소정 농도의 TiCl₄ 수용액을 500ml 4 구 플라스크에 넣고 석탄회를 투입 한 후 200rpm의 속도

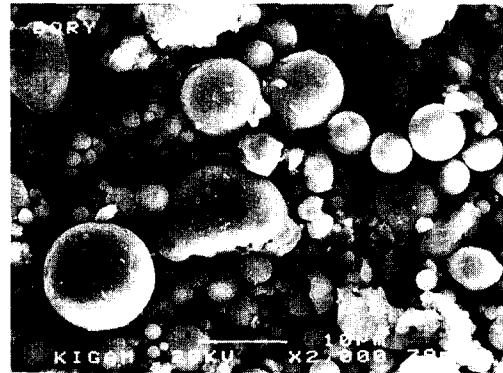


Fig. 1. SEM photograph of raw coal fly ash.

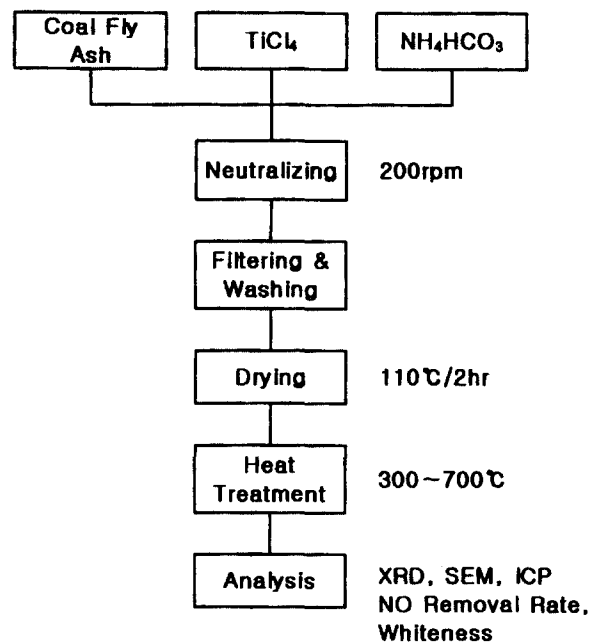


Fig. 2. Preparation process of TiO₂ coated coal fly ash by precipitation method.

로 교반하면서 NH₄HCO₃ 용액을 peristaltic pump(Cole-Parmer Instrument Co., Masterflex)를 이용하여 1.3 ml/min 속도로 적하하였다. NH₄HCO₃에 의한 산염기 반응의 종료점은 pH 6으로 하였으며, 이 때까지 TiCl₄ 수용액의 제타전위는 음의 값을 나타내다가 pH 7 이상에서 양의 값을 보였다. TiO₂의 피복량 증가 실험은 TiCl₄ 수용액의 농도를 조절하여 수행하였고, TiO₂의 피복량은 전 시료량의 5wt%에서 20wt%까지 변화시켰다. 피복이 완료된 석탄회는 경사법(decantation)으로 3회 세정 후 여과하여 110°C에서 24시간 동안 건조하였다. 중화반응으로부터 석탄회의 표면에는 티타늄의 수화물이 형성되는데, 이것을 anatase형 TiO₂로 결정화하기 위해 300°C에서 700°C 온

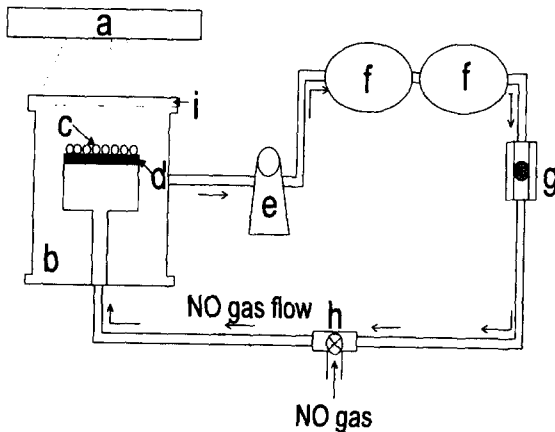


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for testing NO removal rate.

a : UV lamp, b : reaction vessel, c : TiO_2 coated coal fly ash, d : metal filter, e : circulation pump, f : rubber bag, g : flow meter, h : gas inlet valve, i : quartz plate

도 범위에서 열처리하였다. 열처리한 TiO_2 피복 석탄회에 대하여 결정구조, 결정립 크기, 형상 관찰 및 광촉매 특성 평가 등을 행하였다.

2.3. 특성평가

본 실험에서 지지체로 사용한 석탄회의 성분중 미연탄소의 열처리 온도에 따른 거동을 살피기 위해 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 1000°C 까지 열중량분석 및 시차열분석(TG/DTA, SDT 2960, TA Instrument Co.)을 하였다. 석탄회 및 피복 TiO_2 의 결정구조와 결정립 크기 분석은 $\text{CuK}\alpha$ 를 선원으로 사용한 분말 X선 회절 분석 장치(RIGAKU Co., RTP300RC)를 사용하였다. 석탄회에 TiO_2 의 입자의 피복 상태 및 피복량 확인을 위해 주사전자현미경 촬영과 EDX를 행하였다. 또한 ICP 분석을 행하여 석탄회 표면에 피복된 TiO_2 를 5wt%에서 20wt%까지 피복량에 따라 정량분석하였다. 광촉매의 특성을 평가를 위해 제작한 반응기의 모식도를 Fig. 3에 나타내었다. 평가방법은 다음과 같다. Fig. 3 d의 금속 필터(내경 70mm필) 위에 여과지를 깔고 TiO_2 피복 석탄회를 균일하게 펼쳐놓은 후 주입구 h를 통하여 질소산화물(NO 표준가스)을 3~4ppm을 주입한 후 균질한 혼합을 위하여 2시간 동안 순환펌프 e로 반응기내의 가스를 순환시켰다. 반응기내의 가스를 순환시킬 때에는, TiO_2 피복 석탄회에 빛이 조사되지 않도록 석영유리 i 위에 고무 뚜껑을 설치하였다. 그리고, NO 가스의 순환 중 발생하는 물리적 흡착량을 배제하기 위해 NO 가스의 2시간 혼합 후 반응기의 NO 가스량을 측정하여 이 값을 초기 값으로 하였다. NO 가스의 혼합이 완료되면 파장이 254nm이고, 8W의 출력을 갖는 UV Lamp(VILBER LOURMAT, VL-4.LC, 광원의 조사량 : $800\mu\text{m}/\text{cm}^2$)를 이용하여 TiO_2 피복 석탄회에 자외선을 조사하였고, 시료와 광원의 거리는 40mm이었으며, 시간 경과에 따른 질소산화물의 제거율은 검지관(GASTEC, No.11)으로 측정하였다. 질소산화물의 제거율 측정은 반응기 전체 용량이 약 3ℓ이고, 순환 펌프의 유속이 $0.45\ell/\text{min}$ 인 것을 고려하여

질소산화물이 반응기 내를 1회 순환할 수 있는 시간인 7분 간격으로 4회에 걸쳐서 Fig. 3 f의 gas bag에서 가스를 채취하여 실시하였다. TiO_2 피복에 따른 석탄회의 색도 변화 측정은 색차계(TOKYO DENSHOKU Co., C-5220)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 열분석

Fig. 4는 본 연구에서 지지체로 사용한 석탄회의 열중량 분석 및 시차열분석 결과이다. 열중량 분석의 결과, 110°C 에서 약간의 중량 감소와 450°C 부근에서의 급격한 중량 감소가 관찰되었고 이 중량 감소는 700°C 까지 진행되었다. 시차열분석에서는 520°C , 629°C 및 723°C 에서 발열피크가 나타났다. 열중량 분석 곡선 중 110°C 에서 나타나는 중량 감소는 석탄회 중의 수분에 의한 것으로 생각되고, 450°C 부근에서 시작되는 급격한 중량 감소는 시차열분석 결과에서 최초의 발열피크가 520°C 에서 관찰된 점으로 보아 석탄회 중 미연탄소의 연소에 기인하는 것으로 생각된다. 열중량분석 결과 최종적으로 약 3%의 중량감소를 보였다. 또한, 시차열분석 결과에서 발열피크가 여러 단계로 나타나는 것은 석탄회 중의 미연탄소가 독립적으로 존재하거나(이러한 형태의 미연탄소는 소량으로 생각됨) 또는 석탄회의 표면 및 내부에 존재하는 등 그 존재 형태가 다양하기 때문으로 생각되며, 이들 미연탄소는 520°C 부근에서 연소하기 시작하여 630°C 에서 대부분 연소됨을 알 수 있었다.

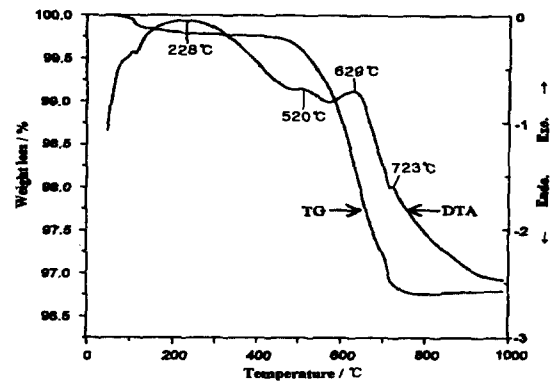


Fig. 4. TG/DTA analysis of coal fly ash.

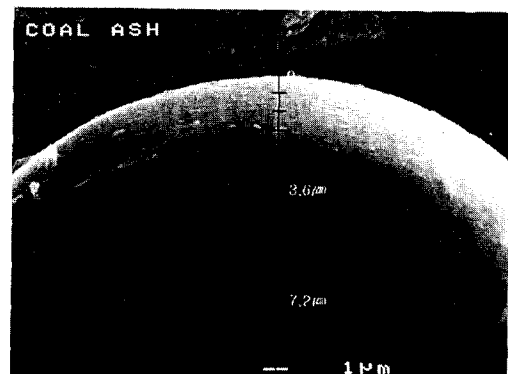


Fig. 5. SEM photograph of cross section of 10wt% TiO_2 coated coal fly ash.

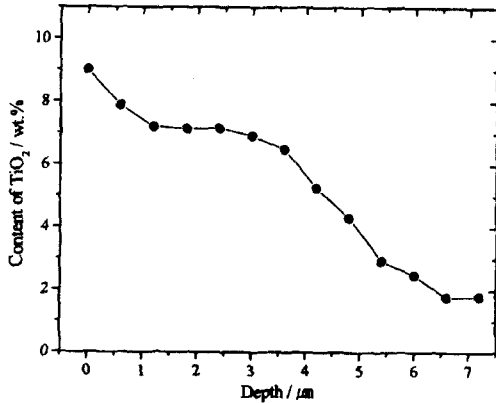


Fig. 6. Depth profile of TiO₂ content of coal fly ash by using EDX.

3.2. TiO₂의 피복

TiCl₄ 수용액의 중화반응에 의해 석탄회의 표면에 피복된 TiO₂의 피복상태를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 행하였다. 그러나, Fig. 1에서 알 수 있듯이 석탄회는 거친 표면을 갖고 있기 때문에 소량 피복된 TiO₂를 직접 구별하기는 어려웠다. 따라서, 간접적인 관찰 방법인 EDX 분석 및 ICP 분석을 통하여 피복 상태를 조사하였다.

Fig. 5는 10wt%의 TiO₂를 피복한 석탄회를 수지로 마운팅 후 연마하여 구형 석탄회의 상부 절단면을 나타내고 있으며, 석탄회의 상단에서부터 0.6 μm 씩 하강하면서 아래 방향으로 7 μm 까지 EDX를 이용하여 조성분석을 하였고, 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 석탄회의 표면으로 생각되는 0~3 μm 지점까지는 TiO₂ 조성이 7~9wt%를 나타내었고, 석탄회의 상단으로부터 3.6 μm 지점 이상에서 TiO₂의 조성이 급격히 감소하였다. 석탄회 내부 즉, 석탄회 상단으로부터 7.2 μm 지점의 TiO₂ 조성은 약 2wt%를 보였으며, 이것은 Table 1에 나타난 화학조성 분석 결과와 거의 일치하였다.

다음은 TiO₂의 피복량 증가에 따른 석탄회 중 TiO₂의 조성 변화를 관찰한 결과이다. TiO₂의 피복량은 5wt%에서 20wt%까지 변화시켰고, ICP에 의해 정량분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. TiO₂의 피복량과 정량분석 결과는 비교적 잘 일치하였고, 일부 조성분석 값이 높게 나타나는 것은 석탄회 중에 불순물로 포함되어 있는 TiO₂ 성분의 영향으로 보인다. 이상의 실험 결과로부터 침전법에 의한 석탄회의 TiO₂ 피복은 비교적 양호한 상태임을 확인할 수 있었다.

Table 2. Quantitative analysis of TiO₂ in titanium dioxide coated coal fly ash.

Amounts of charged TiO ₂ (wt%)	5	10	15	20
Amounts of TiO ₂ in coal fly ash(wt%)	6.07	11.31	16.36	21.87

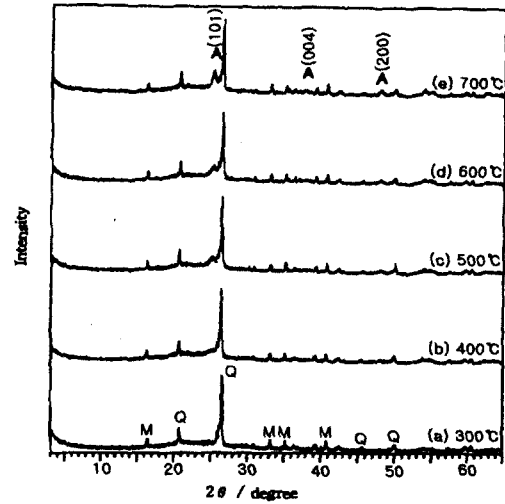


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of 10wt% of TiO₂ coated coal fly ash at various temperatures.

A: Anatase, Q: Quartz, M: Mullite, K: Kaoline, B: Albite, S: Muscovite

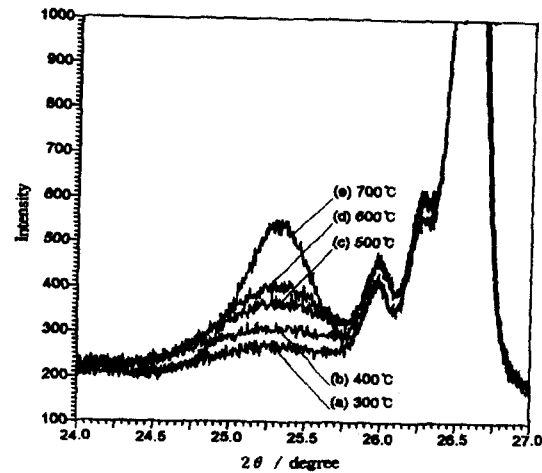


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of TiO₂ on coal fly ash according to heat treatment temperature.

3.3. TiO₂ 피복 석탄회의 열처리

본 실험에서는 TiCl₄의 중화반응으로부터 석탄회의 표면에 티타늄 수화물이 피복 되는데, 이 수화물로부터 광촉매의 활성이 높은 anatase형 TiO₂의 결정을 얻기 위한 열처리 조건을 조사하였다.

열처리 온도에 따라 석탄회 표면에 피복된 TiO₂의 결정 구조 및 결정립 크기의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. Fig. 7은 10wt%의 TiO₂가 피복된 석탄회를 각각의 온도에서 두 시간 동안 열처리했을 때 얻어진 X선 회절 분석 결과이다. 석탄회는 주로 quartz와 mullite로 구성되어 있음을 알 수 있으며, TiO₂의 X선 회절피크는 낮은 열처리 온도인 300°C에서는 거의 보이지 않았다. 열처리 온도가 400°C에 도달하게 되면 25.3° 부근에서 anatase형 TiO₂의 (101)면의 X선 회절피크가 뚜렷이 나타나기 시작하였다. 이 회절피크는 TiO₂의 열처리 온도가 높을수록 결정화가 증가하여 피크 강도가 증가하였다, 열처

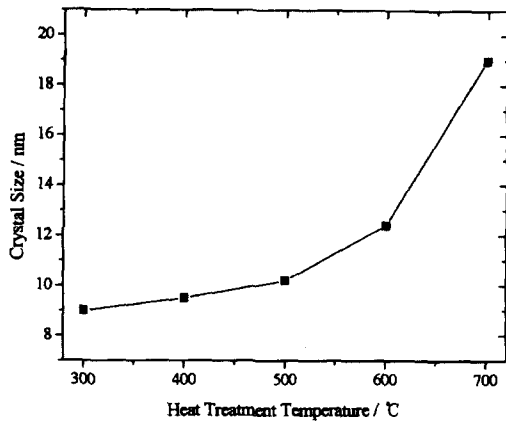


Fig. 9. The change of crystal size of TiO₂ on coal fly ash according to heat treatment temperature.

리 온도가 700°C 일 때에도 rutile로의 상전이는 보이지 않았다. Fig. 8은 열처리 온도에 따른 anatase형 TiO₂의 회절피크의 변화를 좀더 상세히 관찰하기 위해, 회절선의 피크 강도가 가장 큰 25.3° 부근의 (101) 면의 회절피크를 확대한 것이다. 회절피크의 퍼짐성(broadness)은 낮은 온도 범위인 300~400°C에서 현저하였고, 열처리 온도가 증가함에 따라 퍼짐성은 감소하였다. 회절피크의 강도는 열처리 온도의 상승에 따라 증가하다가 700°C에서 급격히 상승하는 경향을 보였다. Fig. 9는 Fig. 8의 anatase형 TiO₂의 X선 회절 분석 결과로부터 Scherrer식을 이용하여 계산된 anatase상의 결정립 크기를 온도 함수로 나타낸 것이다. 열처리 온도가 비교적 저온부인 300~500°C 영역에서는 결정립 크기가 약 9~10nm이고, 열처리 온도가 고온부로 갈수록 결정립 크기가 급격히 증가하여 700°C에서는 약 19nm를 나타내었다.

3.4 질소산화물 분해 특성

우선 질소산화물 제거율 측정장치에 적합한 시료량을 결정하기 위해, TiO₂가 10wt% 피복된 석탄회에 대하여, 측정장치 내의 metal filter (38.5cm²)에 적층되는 TiO₂ 피복 석탄회의 양에 따른 질소산화물 제거율의 변화를 조사하였다. Fig. 10은 TiO₂ 피복 석탄회를 0.03g에서 0.07g까지 변화시켜 질소산화물의 제거율을 측정한 결과이다. 여기에서 사용된 TiO₂ 피복 석탄회는 300°C에서 2시간 동안 열처리된 시료이며, 질소산화물 제거율은 자외선 조사 후 28분 경과했을 때의 값이다. 질소산화물의 제거율은 시료량이 0.05g까지는 증가하는 경향을 보이지만, 그 이상 시료량을 증가시켜도 제거율은 거의 변화되지 않았다. 이것은 자외선의 조사 면적이 약 38.5cm²로 일정하므로, 시료량이 0.05g 미만일 때에는 조사면 전체에 시료가 채워지지 않지만, 0.05g를 초과하면 시료의 적층 두께만 증가하고 조사면은 변화가 없기 때문으로 생각된다. 따라서, 이후 질소산화물 제거율 측정 실험에서 시료량은 0.05g으로 하였다.

Fig. 11은 열처리 유지시간이 질소산화물 제거 특성에 미치는 영향을 조사하고자 10wt% TiO₂ 피복 석탄회에 대하여, 300°C에서 열처리 유지시간을 30분부터 180분까지 변화시킨 후 각 시료에 대한 질소산화물 제거율을 측정

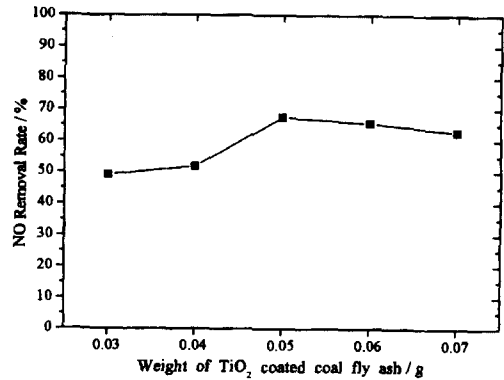


Fig. 10. Relationship between the powder weight of TiO₂ coated coal fly ash and NO removal rate. (UV irradiation time; 28min.)

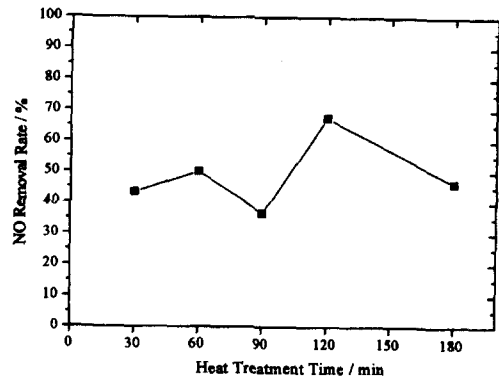


Fig. 11. Relationship between heat treatment time and NO removal rate.(UV irradiation time; 28min.)

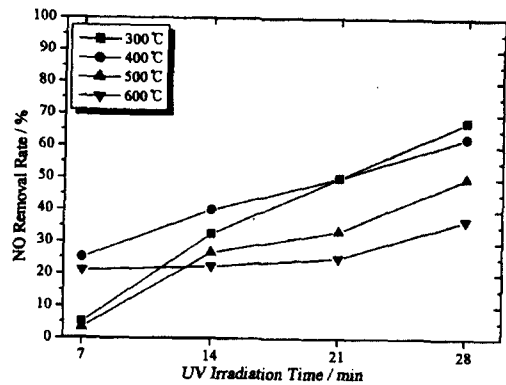


Fig. 12. Relationship between UV irradiation time and NO removal rate.

결과이다. 이때에도 질소산화물 제거율은 자외선을 조사하기 시작하여 28분 경과했을 때의 값이다. 그림에서 알 수 있듯이, 열처리 유지 시간이 120분일 때 67.5%로서 최대 값을 나타내었다. 열처리 유지 시간이 30분과 60분일 때 질소산화물 제거율이 낮은 것은, 광촉매 특성을 나타내는 anatase형 TiO₂의 결정화가 부족하기 때문이고, 열처리 유지 시간이 180분일 때 질소산화물 제거율이 감소하는 것은 anatase형 TiO₂의 결정립이 조대화되는 데에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, 열처리 유지 시간이 90분일 때 질소산화물의 제거율이 최소값을 보이는데, 이것은 석탄회 중에

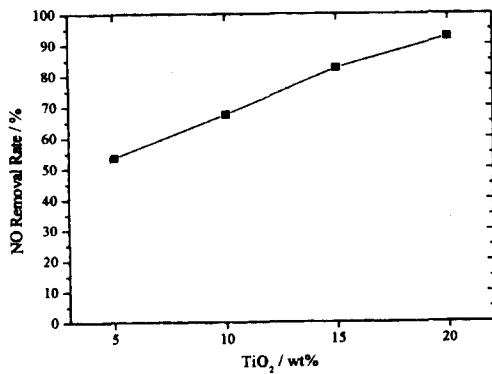


Fig. 13. Relationship between the weight percentage of TiO₂ on coal fly ash and NO removal rate.

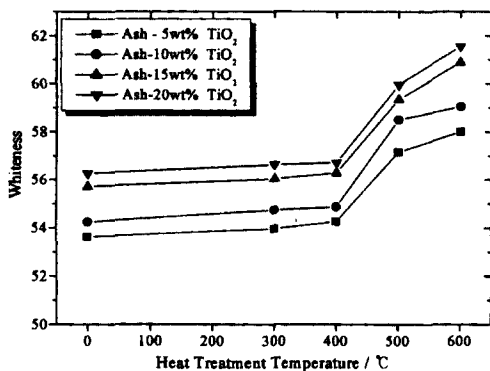


Fig. 14. Relationship between heat treatment temperature and whiteness at the weight percentage of TiO₂ on coal fly ash.

포함되어 있는 불순물이 TiO₂와 반응하여 anatase형 결정 구조에 일시적으로 영향을 미치는 것으로 사료되며, 이러한 영향은 열처리 시간이 더욱 경과함에 따라 약화되어 anatase의 결정구조가 결국 다시 회복되고 질소산화물 제거율이 증가하는 것으로 생각되지만, 정확한 원인 규명은 좀 더 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. 이상의 실험 결과로부터, 열처리의 유지시간은 120분이 적절하다고 사료되며, 이후 열처리는 120분으로 수행하였다.

Fig. 12는 열처리 온도가 광촉매 특성에 미치는 영향을 살피기 위해 10wt% TiO₂ 피복 석탄회에 대하여, 열처리 온도 변화에 따른 질소산화물 제거율을 조사한 결과이다. 모든 열처리 온도에서 자외선의 조사시간이 길어질수록 질소산화물의 제거율은 증가하는 경향을 나타내고 있지만, 자외선의 조사시간이 14분을 초과하면서 열처리 온도가 높은 영역에서 보다는 낮은 영역인 300~400°C에서 열처리한 시료가 질소산화물 제거율이 높게 나타났다. 이 원인은 X선 회절 분석 결과에서도 알 수 있듯이 열처리 온도가 낮을수록 anatase TiO₂의 결정립 크기가 미세하여 광촉매 활성이 우수하기 때문으로 사료된다.^{3, 9~11)}

Fig. 13은 TiO₂가 피복량을 5wt%에서 20wt%까지 증량하여 피복량에 따른 질소산화물 제거율의 변화를 관찰한 결과이다. 여기에서 사용된 시료는 모두 300°C의 온도에서 열처리되었고, 시료량은 0.05g으로 하였다. 그림으로부터, TiO₂의 피복량이 증가할수록 질소산화물의 제거율이 직선

적으로 증가하는 것을 알 수 있다. TiO₂의 피복량이 20wt%일 때 질소산화물 제거율은 92.5%의 값을 보였다.

3.5. TiO₂ 피복시 석탄회의 색상변화

본 실험에서는 회색의 석탄회에 백색 안료로 널리 사용되고 있는 TiO₂를 피복함에 따라 발생하는 색도변화를 조사하였다.

Fig. 14에는 TiO₂가 5wt%에서 20wt%까지 피복된 석탄회에 대하여 열처리 전 상태의 석탄회에서부터 600°C까지 열처리된 석탄회의 백색도를 측정된 결과를 나타내었다. 백색도는 TiO₂ 피복량이 많아질수록 증가하였고, 특히 피복량이 15wt%일 때 크게 증가하였다. 열처리 온도의 다른 백색도의 변화는 400°C까지는 크기 않았지만, 500°C 이상이 되면서 백색도의 증가율이 매우 커지는 경향을 나타내었다. Fig. 4의 석탄회 열중량 분석 결과로부터 석탄회 중의 미연탄소는 약 520°C 부근에서 연소하기 시작하는 것을 알 수 있는데, 이 온도와 백색도가 급격히 증가하는 온도가 일치하는 것으로 보아, 500°C에서의 백색도 증가는 미연탄소의 연소에 기인된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저가형 광촉매의 제조를 위해 석탄회를 TiO₂ 광촉매의 지지체로 적용하는 새로운 시도를 하여, 석탄회가 광촉매의 지지체로 활용될 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 얻은 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) TiCl₄ 수용액의 중화반응으로부터 얻어진 티타늄 수산화물 피복 석탄회를 300°C 이상의 온도로 열처리하여 anatase형 TiO₂ 피복 석탄회를 제조하였다. 피복 TiO₂의 결정립 크기는 열처리 온도 300~400°C 범위에서 약 9nm의 크기를 보였고, 열처리 온도 증가에 따라 결정립 크기는 조대화되어 700°C에서는 약 19nm를 나타내었다.

2) 질소산화물의 제거율은 열처리온도가 낮은 300~400°C에서 높게 나타났으며, 이것은 anatase형 TiO₂의 결정립 크기가 낮은 열처리 온도 영역에서 작은 값을 보이기 때문으로 생각된다. 열처리 시간은 120분이 바람직하였고, TiO₂의 피복량이 증가할수록 질소산화물의 제거율도 증가하였으며, TiO₂의 피복량이 20wt%일 때 질소산화물 제거율은 자외선 조사 28분 후에 92.5%를 보였다.

3) TiO₂ 피복 석탄회의 백색도는 TiO₂의 피복량이 증가될수록 상승하였고, 열처리 온도 500°C에서 백색도가 급격히 증가하는 것은 석탄회 중 미연탄소의 연소에 기인된 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Tanaka, M. F. V. Capule and T. Hisanaga, Chemistry Letters, 187 (1, 2), 73 (1991).
2. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 103, 153 (1997).
3. H. Matsubara, M. Takada, S. Koyama, K. Hashimoto

- and A. Fujishima, *Chemistry Letters*, 767 (1995).
4. H. Kominami, S. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Catalysis Letters*, **56**, 125 (1998).
 5. N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi and M. Z. C. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 375 (1999).
 6. T. Koji, M. Sadao, and I. Takashi, HIKARI SHOKUBAI NO SEKAI, pp. 112, KOGYO CHOSA KAI (1998).
 7. Hyun-ki Shin, and Hern Kim, *Journal of The Korean Association of Crystal Growth*, **9** (5), 493 (1999).
 8. Tai-Kyu Lee, Kwang-Bok Kim, Dong-Hyung Kim, and Seung-Won Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **6** (3), 282 (1996).
 9. L. Cao, Z. Gao, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay and J. D. Freihaut, *Journal of Catalysis* **196**, 253 (2000).
 10. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Chemistry Letters*, 69 (1996).
 11. H. Kominami, J. kato, M. Kohmo, Y. Kera and B. Ohtani, *Chemistry Letters*, 1051 (1996).