

침전제적하법에 의한 나노 TiO_2 코팅 석탄회 복합체 제조

신대용[†] · 한상목*

강원대학교 석재복합 신소재제품 연구센터

*강원대학교 신소재공학과

(2001년 3월 25일 접수; 2002년 5월 15일 승인)

Synthesis of Nano TiO_2 Coated on Fly Ash Composites by the Precipitation Dropping Method

Dae Yong Shin[†] and Sang Mok Han*

Research Center for Advanced Mineral Aggregate Composite Products, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received March 25, 2001; Accepted May 15, 2002)

초 록

광촉매용 TiO_2 코팅 석탄회 복합체를 침전제적하법을 이용하여 합성한 후, 700°C에서 2시간 열처리하여 제조하였다. 석탄회 표면의 TiO_2 입자 석출상태와 결정상은 반응용액의 pH, 침전제인 NH_4HCO_3 의 주입속도, 교반속도, 반응온도 및 $TiCl_4$ 의 첨가량에 영향을 받았다. NH_4HCO_3 의 주입속도=1.0 ml/min, 반응용액의 pH=6, 교반속도=1,000 rpm 및 반응온도=80°C 인 석탄회의 표면에는 약 10 nm의 TiO_2 입자가 균일하게 석출되었으나, NH_4HCO_3 의 주입속도=0.3 및 0.5 ml/min, 반응용액의 pH=2 및 11, 교반속도=300~500 rpm 및 반응온도=50°C 이하인 석탄회의 표면에는 불균일한 TiO_2 입자의 석출이 관찰되었다. NH_4HCO_3 의 주입속도와 반응온도가 증가하고 $TiCl_4$ 의 농도가 감소함에 따라 석탄회 표면에 석출된 anatase상의 결정성은 열처리온도에 따라 증가하였으나, 800°C에서 rutile로 전이하였다. 반응온도와 NH_4HCO_3 의 주입속도 및 $TiCl_4$ 의 농도가 증가함에 따라 rutile상이 생성되었다. 700°C에서 2시간 열처리하여 약 21 nm의 anatase상 TiO_2 입자가 코팅된 석탄회 복합체는 1.25 g/cm³의 밀도, 82.8%의 강도 및 69.5 Lab의 백색도를 나타내었으며, 광촉매로 응용이 가능하였다.

ABSTRACT

TiO_2 particles coated on fly ash composites for use in photocatalyst were synthesized by the precipitation dropping method and heated at 700°C for 2 h. The pH of reaction solution, the addition rate of NH_4HCO_3 , the stirring speed, the reaction temperature and the concentration of $TiCl_4$ had a pronounced effect on the nature of precipitated TiO_2 particles on the surface of a fly ash and the crystal structure of precipitated TiO_2 particles. At an addition rate of NH_4HCO_3 ; 1.0 ml/min, the pH of the reaction solution; 6, the stirring speed; 1,000 rpm and the reaction temperature; 80°C, about 10 nm of TiO_2 particle size and homogeneous precipitated layer on the surface of a fly ash was achieved. On the contrary, at an addition rate of NH_4HCO_3 ; 0.3, 0.5 ml/min, the pH of the reaction solution; 2 and 11, the stirring speed; 300~500 rpm and the reaction temperature; lower than 50°C, inhomogeneous precipitated layer was developed on a fly ash. TiO_2 particles with anatase phase was formed as-dried precipitation at the low concentration of $TiCl_4$, the high addition rate of NH_4HCO_3 and the high reaction temperature, the crystalline fraction of anatase increased with raising heat-treatment temperature and rutile phase began to formation at 800°C. The crystal size of TiO_2 particles increased with raising the heat-treatment temperature, the crystal size was showed about 21 nm at 700°C. Anatase type of TiO_2 coated on the fly ash heated at 700°C for 2 h showed 1.25 g/cm³ of particle density, 82.8% of strength and 69.5 Lab of whiteness and can be used as a photocatalyst.

Key words : Fly ash, TiO_2 , Photocatalyst, Anatase, Rutile, Precipitant dropping method

1. 서 론

산업과 문명의 발달에 따른 환경오염이 심화되자 오염 물질의 제거를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 오염

물질 처리기술 중, 대기정화에 이용되는 종발법과 탄소흡착법은 처리공정 설치비가 고가이고 에너지 소비가 크며 2차 오염이 문제된다.¹⁾ 폐수처리에 이용되는 활성오니처리법은 효율이 낮으며 겨울철의 팽화현상이나 불완전한 정화로 인한 2차오염이 문제되어 혐·호기성 여과조에 자갈 및 제올라이트 등을 첨가한 접촉여재처리법, 생물막법 및 접촉포기법이 이용되고 있으나, 이를 처리법 역시 많은 기술적, 환경적 및 경제적 문제가 해결되어야 한다.²⁾

[†]Corresponding author : Dae Yong Shin
E-mail : shinmater@hanmail.net
Tel : +82-33-250-6261 Fax : +82-33-250-6260

최근에 화학적으로 불활성이며 2차 오염이 없는 TiO₂의 높은 산화·환원력을 이용하여 대기·수질정화에 관한 연구가 진행되고 있다.³⁻¹⁰⁾ TiO₂를 이용한 광분해반응은 표면에서 진행되는 반응으로 TiO₂와 분해물질의 접촉이 적어지면 정화능력이 감소되며, TiO₂ 미분체를 그대로 이용하면 오·폐수처리 후 회수가 곤란하여 미립자나 다공질체에 TiO₂의 담지가 필요하다.⁴⁾ TiO₂의 담지체로는 제올라이트나 Vycor 유리가 주로 사용되나, 이를 담지체는 고가이고 제조방법이 복잡하여 TiO₂ 광촉매의 제조원가의 상승이 문제되어 저렴하고 제조방법이 간단한 담지체가 요구되고 있다.

석탄화력발전소에서 발생하는 폐기물인 석탄회의 발생량은 해마다 증가하고 있으며 부적절한 처리로 인하여 많은 환경문제를 발생시키고 있다. 선진국에서 석탄회는 “제3의 자원”으로서 60% 이상 재활용되고 있으나, 국내의 재활용률은 15% 정도로서 환경·자원 재활용적 차원에서 선결되어야 할 중요한 과제이다.¹¹⁾ 석탄회의 재활용은 흡착제, 유가금속의 회수 및 제올라이트 합성 등의 고부가가치 용도의 재활용과 시멘트나 골재 등의 부가가치는 낮아도 석탄회의 성질과 상태에 영향을 받지 않고 대량 사용할 수 있는 용도로 구분할 수 있다.¹²⁾ 또한, 석탄회의 주요성분은 SiO₂와 Al₂O₃로서 저밀도인 cenosphere 형의 석탄회에 TiO₂를 담지시켜 대기·수질정화효과를 부여하거나 백색도를 향상시키면 충전제로서의 사용이 가능하여 석탄회의 고부가가치화를 기대할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 폐기물인 석탄회의 재활용을 위하여 비중선별법에 의하여 분리된 cenosphere형의 석탄회에 침전제적하법을 이용하여 제조공정이 간단하며 저가인 광촉매용 TiO₂ 코팅 석탄회 복합체를 제조하였으며, 반응인자에 따른 TiO₂ 입자의 석출상태와 결정상 변화를 조사하였다.

Table 1. Chemical Composition of Fly Ash

Sample	Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Ig.loss
Fly ash		47.06	30.95	3.89	0.58	0.69	1.72	0.04	3.63	0.03	0.23	11.17

Table 2. The Experimental Conditions for the Synthesized of TiO₂ Coated on Fly Ash

Composition of Solution					Reaction temp. (°C)	Addition rate of NH ₄ HCO ₃ (ml/min)	Final pH	Stirring speed (rpm)
TiCl ₄ (mol/l)	H ₂ O (ml)	HCl (fold mol)	NH ₄ HCO ₃ (mol/l)	Fly ash (g)				
0.005								
0.01								
0.03								
0.05	100	2	1	10	25~80	0.3~1.0	2, 6, 11	300~1,000
0.08								
0.1								

2. 실험방법

Table 1의 화학조성을 갖는 영동화력발전소의 석탄회를 비중선별법에 의하여 cenosphere와 graphite 형상으로 분리한 후, 물리·화학적 성질을 조사하여 TiO₂ 코팅을 위한 담지체로 선정하였다.

TiO₂의 출발원료로 TiCl₄(99%, Wako Pure Chem. Ltd., Japan)를 이용하였으며 TiO₂의 코팅은 Table 2와 같이 TiCl₄, HCl(36%, Wako Pure Chem. Ltd., Japan), H₂O 및 NH₄HCO₃(Shinyo Pure Chem. Co. Ltd., Japan)와 석탄회를 혼합하여 침전제적하법을 이용하여 합성하였다. TiO₂ 코팅을 위하여 전보¹⁰⁾에 따라 합성한 stock solution과 cenosphere 형상의 석탄회를 500 ml의 3구 플라스크에 넣고 침전제인 NH₄HCO₃ 용액을 peristaltic pump를 이용하여 일정속도로 주입하여 용액의 pH를 조절하면서 25~80°C의 반응온도에서 300~1,000 rpm의 속도로 교반하였다. 반응용액의 pH 변화는 3 ml 용액을 채취하여 pH meter (PHM 210 Radiometer Copenhagen)를 이용하여 측정하였으며, 반응용액의 pH가 2, 6 및 11이 되었을 때 반응을 종료하였다. 반응이 종료 된 시료에 함유된 Cl⁻ 이온을 제거하기 위하여 AgNO₃를 이용하여 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 세정하고 80°C에서 48시간 건조 후, ~800°C 까지 5°C/min의 승온속도로 가열하여 TiO₂ 코팅 석탄회 복합체를 제조하였다.

석탄회의 화학성분 및 입도분석은 XRF(Philips, PW 140, Holland)와 입도분석기(Shimazu, SA-CP3, Japan)를 이용하여 분석하였다. 시료의 결정상 분석은 XRD(Philips. Co. Pw1720, Holland)를 이용하여 CuK_α, Ni filter, 30 kV, 20 mA의 조건으로 측정하였으며, 석출된 anatase상과 rutile 상의 (101)과 (110)면의 회절피크 반가폭으로부터 결정립의 크기를 Scherrer식을 이용하여 조사하였다. 침전반응에

의하여 생성된 TiO_2 입자와 석탄회의 표면전하 분석은 Zeta Potential Meter(Otsuka Electronics Co. LTD, ELS 8000, Japan)을 이용하였다. 시료의 밀도와 백색도는 피크노메타(Quantachrome Co., Model Py-5, U.S.A)와 색차계(Tokyo Denshoku Co., C-5220, Japan)를 이용하여 측정하였다. 시료의 미세구조와 표면의 Ti^{4+} 이온의 분포를 SEM(Jeol-JSM 5410, Japan)과 EDS(Oxford ISIS, GB)를 이용하여 관찰하였다. 시료의 강도는 8 MPa 정수압 하에서 시료를 1분간 정치시킨 후, 물위에 부유하는 시료의 양을 %비로 산정하였으며, 석탄회 표면의 TiO_2 코팅층의 두께는 K. Kimura의 방법에 따라 다음 식을 이용하여 측정하였다.⁷⁾

$$L = \left[D_{vg} \cdot \left\{ 1 + \left(\frac{\rho_{vg}}{M_{vg}} \right) \cdot \left(\frac{M_c}{\rho_c} \right) \right\}^{\frac{1}{3}} - D_{vg} \right] / 2 \cdot 1000$$

L =코팅층 두께(nm), D_{vg} =석탄회 입자 크기(μm),
 ρ_{vg} =석탄회 밀도(g/cm^3), M_{vg} =석탄회 중량(g),
 ρ_c = TiO_2 밀도(g/cm^3), M_c = TiO_2 중량(g)

3. 결과 및 고찰

석탄회의 재활용 및 고부가가치화를 위하여는 석탄회의 색상, 화학성분, 형상, 입자크기와 입도분포 및 결정상 등에 근거한 선별처리가 필요하다. 일반적으로 석탄회의 색상은 회백색이지만 미연탄소분이나 Fe가 증가하면 흑색이나 암갈색으로 변화하며, 구형입자인 cenosphere가 다량 함유되면 백색을 나타내어 석탄회의 색상으로부터 형상 및 화학성분의 예측이 가능하다.¹²⁾

본 실험에 사용한 석탄회는 Table 1과 같이 SiO_2 와 Al_2O_3 이외에 Fe_2O_3 , K_2O 및 TiO_2 가 함유되어 있으며 11.17 wt%의 강열감량을 나타내고 있다. ASTM에서는 SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 의 함량이 70 wt% 이상이면 F급, 3종류의 산화물 함량이 50~70 wt%이고 CaO 가 10 wt% 이상이면 C급으로 분류하며 미연탄소에 기인하는 강열감량은 고화체의 강도를 감소시키므로 5.0~6.0 wt% 이하로 규정하고 있다.¹¹⁾ 본 실험에서 사용한 석탄회는 Table 1과 같이 SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 함량이 81.8 wt%, Na_2O 와 MgO 등의 알칼리성분이 미량 함유된 F급 석탄회로서 C급 석탄회에 비해 소결성이 부족하고 강열감량이 11.17 wt%로 높아 고화체로서 재활용을 위하여는 가소성과 소

결성을 부여하는 점토의 첨가가 필요하다. 석탄회의 XRD 분석 결과로부터 석탄회는 mullite와 quartz로 이루어져 있음을 알 수 있다.

비중선별법에 의하여 분리한 석탄회의 물리적 특성을 Table 3에 표시하였다. 평균입경이 $14.3 \mu\text{m}$ 인 cenosphere 형상의 석탄회는 전체의 53%이었으며 $1\sim 85 \mu\text{m}$ 의 입도분포, $0.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 밀도 및 53.4 Lab의 백색도를 나타내어 물리적 성질이 graphite 형상의 석탄회 보다 우수하였으나, 강도(8 MPa 정수압 하에서 시료를 1분간 정치시킨 후, 물위에 부유하는 시료의 비)는 43.3%로서 작은 값을 나타내었다.

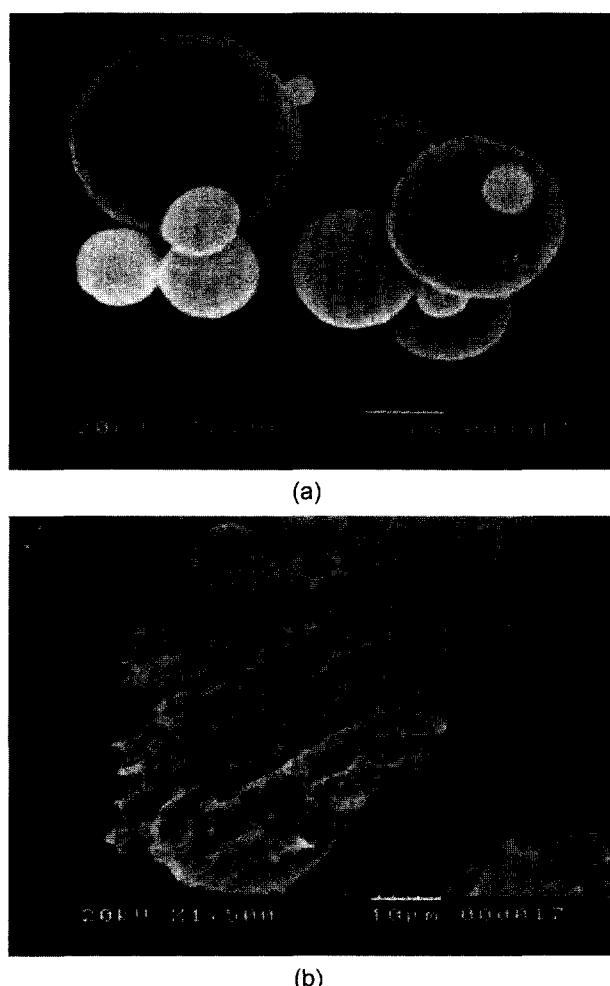


Fig. 1. SEM photographs of fly ash. (a) cenosphere type, (b) graphite type.

Table 3. Physical Properties of Fly Ash

Properties Shape	Particle size (μm)	Particle size distribution (μm)	Content (%)	Density (g/cm^3)	Whiteness (Lab)	Strength* (%)
Graphite	69.8	3~500	47	0.29	45.8	52.3
Cenosphere	14.3	1~85	53	0.15	53.4	43.3

*Strength : Floating samples in water were pressed at 8 MPa hydrostatic pressure.

비중선별법에 의하여 분리한 석탄회의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 입자크기가 작은 석탄회는 구형인 cenosphere(a), 입자크기가 큰 석탄회는 graphite 형상(b)으로 이

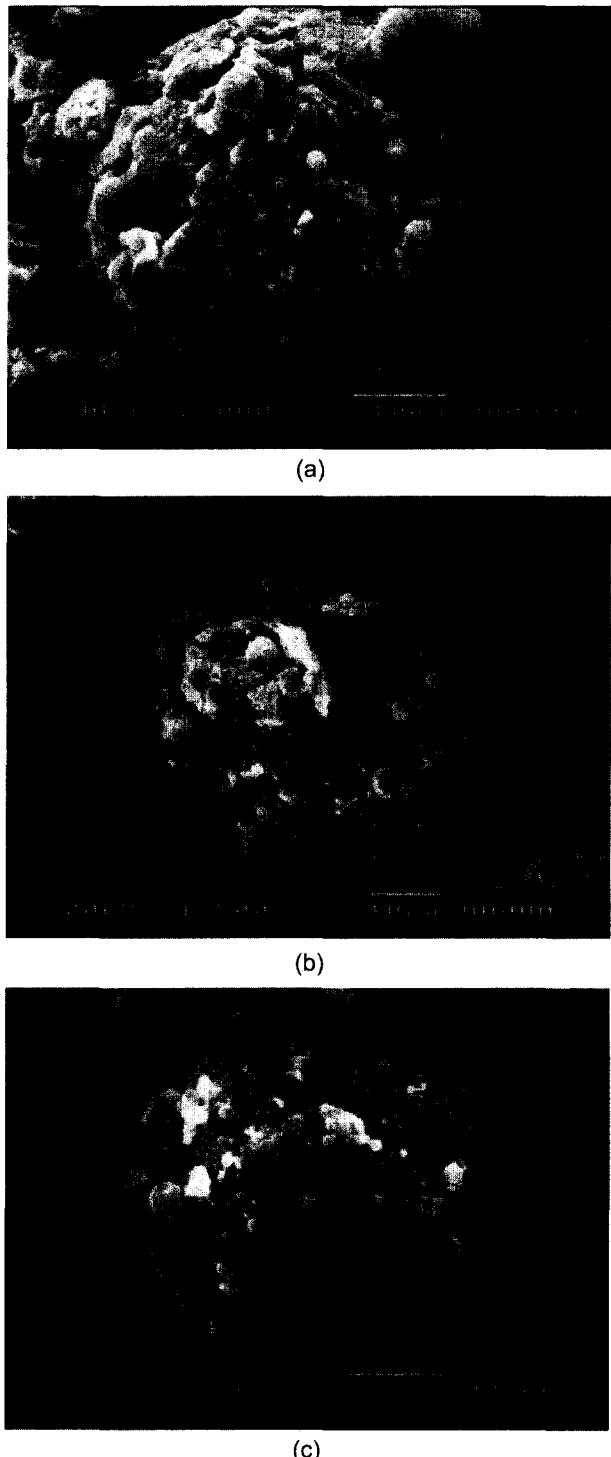


Fig. 2. SEM photographs of TiO₂ coated on fly ash dried at 60°C with stirring speed: 300 rpm(a), 500 rpm(b) and 1,000 rpm(c).

루어져 있음을 관찰할 수 있다. 석탄회는 주로 cenosphere와 graphite 형상으로 이루어져 있으며, 석탄회의 물리·화학적 성질은 이를 형상에 의하여 결정되나 화학성분은 입자의 형상과 관계 없이 동일함을 알 수 있었다.

세라믹스 대체원료로서 주로 이용되는 cenosphere는 floater와 dry seperated cenosphere로 구분된다.¹²⁾ Floater는 물위에 부유하는 중공구로서 막의 두께가 적경의 5~8% 정도인 입자크기가 큰 구형이다. Dry seperated cenosphere는 연소로에서 용융된 silicate입자들이 미연탄소와 Fe₂O₃의 반응에 의해 발생된 CO₂ 가스의 팽창에 의하여 형성되며, 팽창 및 냉각속도가 빠른 경우에 얇은 막의 cenosphere는 파괴되며 냉각속도가 느릴 경우에는 지름의 30% 정도인 막 두께를 갖는 안정하고 강한 cenosphere가 형성된다. 또한, Fe₂O₃는 cenosphere의 형성에 중요한 역할을 하는 O₂의 공급원으로 Fe₂O₃의 함량이 증가함에 따라 cenosphere의 비는 증가한다. Cenosphere는 저밀도, 낮은 열전도율, 고온안정성 및 우수한 압축강도를 나타내어 경량단열재, 경량절연체, 저흡착성재료 및 필터 등에 사용되어 석탄회의 재활용은 cenosphere의 특성을 이용하는 것이라 할 수 있다.¹²⁾ 따라서, 본 실험에서는 구형의 cenosphere를 TiO₂ 코팅을 위한 담지체로 사용하였다.

석탄회의 표면에서 다음 반응에 의하여 TiO₂가 석출되며 반응용액의 교반속도, TiCl₄의 농도와 침전제인 NH₄HCO₃의 주입속도에 따라 TiO₂ 입자의 석출상태가 변화한다.



Fig. 2에 100 ml의 H₂O에 10 g의 석탄회와 0.01 mol/l의 TiCl₄를 혼합 후, 80°C의 반응온도에서 침전제인 NH₄HCO₃를 1.0 ml/min로 주입시 반응용액의 교반속도에 따른 석탄회 표면의 TiO₂ 입자의 석출상태를 나타내었다. 교반속도가 300 rpm(a)과 500 rpm(b)인 석탄회의 표면은 불균일하며 거친 표면상태를 나타내었으나, 교반속도가 1,000 rpm(c)인 석탄회는 균일하며 치밀한 표면상태가 관찰되었다. 따라서, 석탄회의 표면에 TiO₂를 코팅하기 위하여는 1,000 rpm의 교반속도가 적당하였으며, 이보다 교반속도가 높은 경우에는 석탄회 표면에 석출된 TiO₂ 입자의 이탈이 관찰되었다.

Fig. 3에 Fig. 2의 혼합용액의 반응종료 pH에 따른 석탄회 표면의 TiO₂ 입자 석출상태를 나타내었다. 반응용액의 종료 pH가 2(a)와 11(c)인 석탄회 표면에는 TiO₂ 입자의 불균일한 석출과 불연속적인 코팅층이 관찰되었으나, 반응용액의 pH가 6(b)인 석탄회의 표면에는 비교적 균일하고 치밀한 TiO₂ 입자의 석출이 관찰되었다. 반응용액의 pH에 따른 TiO₂ 입자의 석출상태는 석탄회와 TiO₂ 입자간의 표면전하에 따라 변화한다. 일반적으로 세라믹스 입자가 물에 분산되었을 때 입자계면에는 zeta potential에

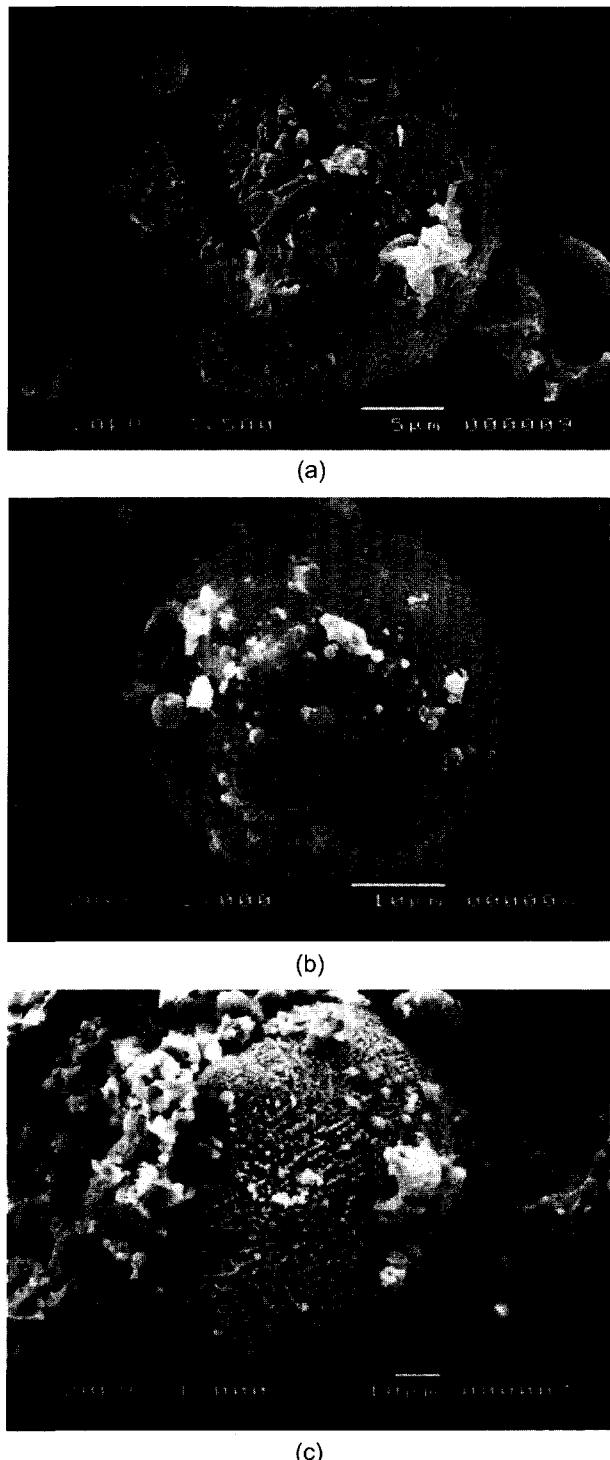


Fig. 3. SEM photographs of TiO_2 coated on fly ash dried at 60°C for 48 h with the end pH of reaction solution : 2(a), 6(b) and 11(c).

비례하는 정전기적인 힘이 존재하여 입자사이에 인력과 반발력이 존재하며, zeta potential차가 커질수록 입자사이에 강한 인력이 형성되어 균일한 코팅이 가능하게 된다.¹³⁾

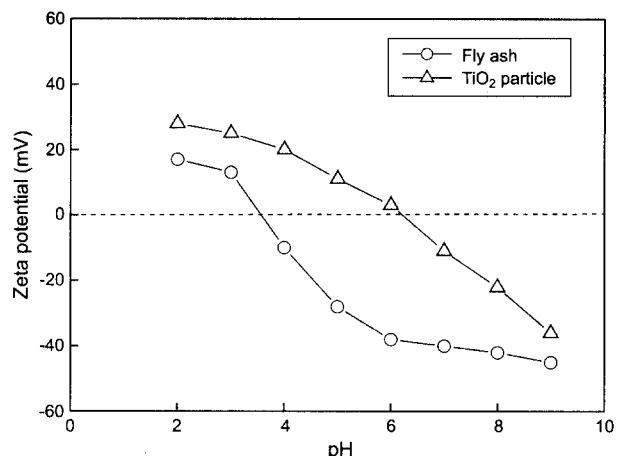


Fig. 4. Zeta potential of TiO_2 particles and fly ash at different pH.

따라서, 석탄회와 TiO_2 입자간의 zeta potential이 큰 조건을 찾는 것이 TiO_2 입자의 균일한 석출과 치밀한 미세구조를 얻는 기본 조건이 된다.

Fig. 4에 석탄회와 TiO_2 입자의 표면전하를 측정한 결과를 나타내었다. 입자의 표면전하와 zeta potential이 같다고 가정할 때, pH 3.8~6.0 범위에서 석탄회의 표면전하는 음(−), TiO_2 입자의 표면전하는 양(+)을 나타내어 석탄회와 TiO_2 입자간의 정전기적 인력에 의해 TiO_2 입자가 석탄회의 표면에 균일하게 석출되었다. pH가 6.0 이상에서는 석탄회와 TiO_2 입자가 음(−)의 전하를 나타내어 정전기적 반발력에 의하여 석탄회 표면에는 응집상의 TiO_2 입자나 불연속적인 석출층이 관찰되었다. pH가 2.0 이하인 표면전하의 측정이 곤란하나, Fig. 3의 SEM 사진으로부터 석탄회의 표면에는 불균일한 TiO_2 석출이 관찰되었다. 따라서, Fig. 3과 Fig. 4의 결과로부터 석탄회에 TiO_2 를 코팅하기 위한 적정 pH는 3.8~6.0임을 알 수 있다.

Fig. 5에 Fig. 2의 혼합용액의 NH_4HCO_3 의 주입속도와 반응시간에 따른 용액의 pH 변화(a)와 석탄회 표면의 TiO_2 입자 석출상태를 나타내었다. NH_4HCO_3 의 주입속도가 0.3과 0.5 ml/min인 석탄회 표면에는 불연속적이며 응집상의 TiO_2 입자의 석출이 관찰되었으나(b-1, b-2), NH_4HCO_3 의 주입속도가 1.0 ml/min인 석탄회의 표면에는 작은 TiO_2 입자들이 균일하게 석출되었다(b-3). 따라서, 침전제인 NH_4HCO_3 의 주입속도가 1.0 ml/min, 반응용액의 교반속도가 1,000 rpm 및 반응용액의 종료 pH가 6일 때 석탄회 표면에 균일한 TiO_2 의 코팅이 가능하였다.

Fig. 6에 NH_4HCO_3 의 주입속도의 변화와 주입속도가 1.0 ml/min인 시료의 열처리온도에 따른 TiO_2 결정상의 변화를 나타내었다. 각각의 시료에는 석탄회에 기인하는 mullite와 quartz의 결정상이 관찰되었다. NH_4HCO_3 의 주입속도가 0.3 ml/min인 석탄회의 표면에는 rutile상, 0.5 ml/min인

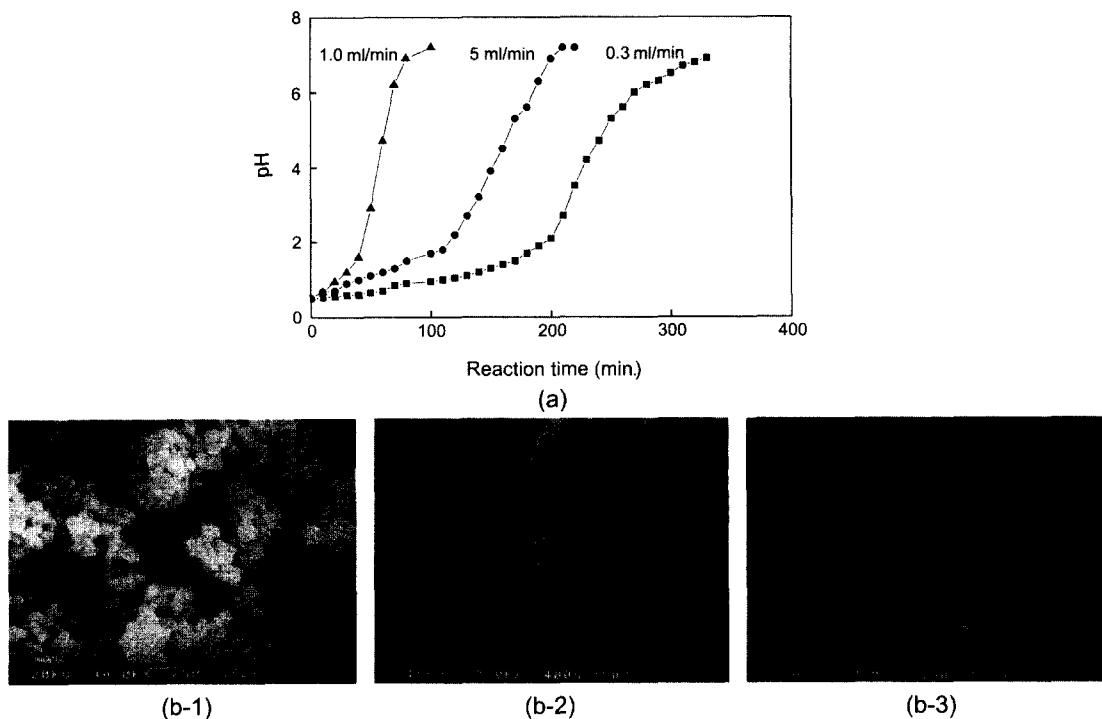


Fig. 5. Change in pH of the solution(a) and SEM photographs of the surface of TiO_2 coated on fly ash dried at $60^\circ C$ for 48 h with different addition rate of NH_4HCO_3 : 0.3 ml/min(b-1), 0.5 ml/min(b-2) and 1.0 ml/min(b-3).

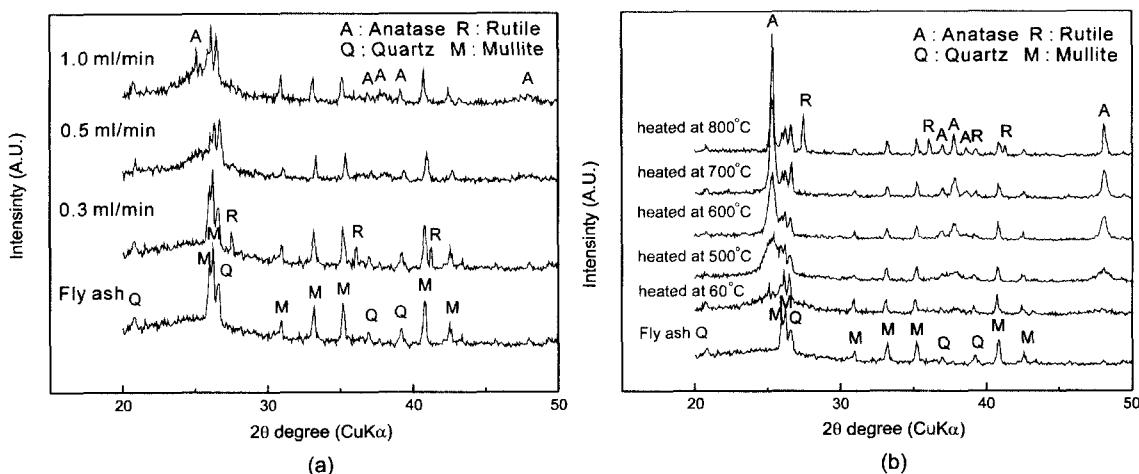


Fig. 6. XRD patterns of TiO_2 coated on fly ash with different addition rate of NH_4HCO_3 (a) and heat-treatment temperature with 1.0 ml/min of addition rate of NH_4HCO_3 (b).

경우에는 rutile상과 anatase상이 형성되었으며 1.0 ml/min 인 경우에는 anatase상의 피크가 관찰되었다(a). 이와 같이 석탄회의 표면에 rutile이나 anatase상이 생성되는 것은 H_2O 로부터 공급되는 O^{2-} 에 의하여 $TiOCl_2$ 가 $Ti(OH)_4$ 로 가수분해되지 않고 결정성 TiO_2 침전물이 형성되었기 때문이다.¹⁴⁾ NH_4HCO_3 의 주입속도가 1.0 ml/min인 시료는 열처리온도가 높아짐에 따라 anatase상의 회절피크 강도가 증가하였으나, 800°C에서 rutile로의 전이가 관찰되었

다(b). 전보¹⁰⁾의 결과와 같이 NH_4HCO_3 의 주입속도와 반응온도가 증가하고 $TiCl_4$ 의 농도가 감소할수록 석탄회의 표면에는 anatase상이, 반대인 경우에는 rutile상이 형성되었다. 즉, $TiCl_4$ 의 농도가 감소하고 NH_4HCO_3 의 주입속도가 증가함에 따라 반응용액의 pH가 급격히 상승하여 edge shared bonding에 의하여 anatase상이 형성되었으며, $TiCl_4$ 의 농도가 증가하고 NH_4HCO_3 의 주입속도가 감소함에 따라 corner shared bonding¹¹⁾ 증가하여 rutile상이 형성되었다.

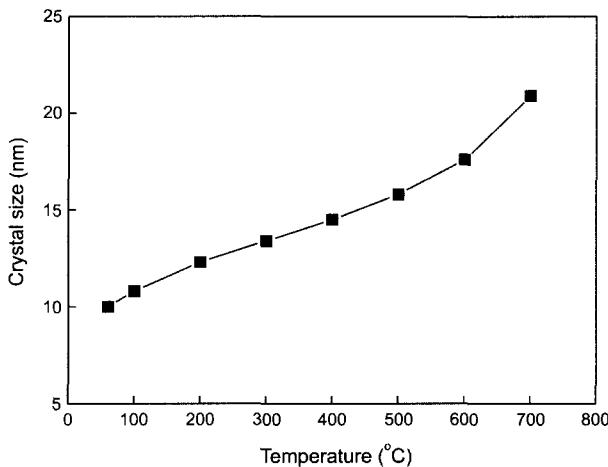


Fig. 7. Variation of anatase TiO_2 crystal size with heat-treatment temperature for 2 h.

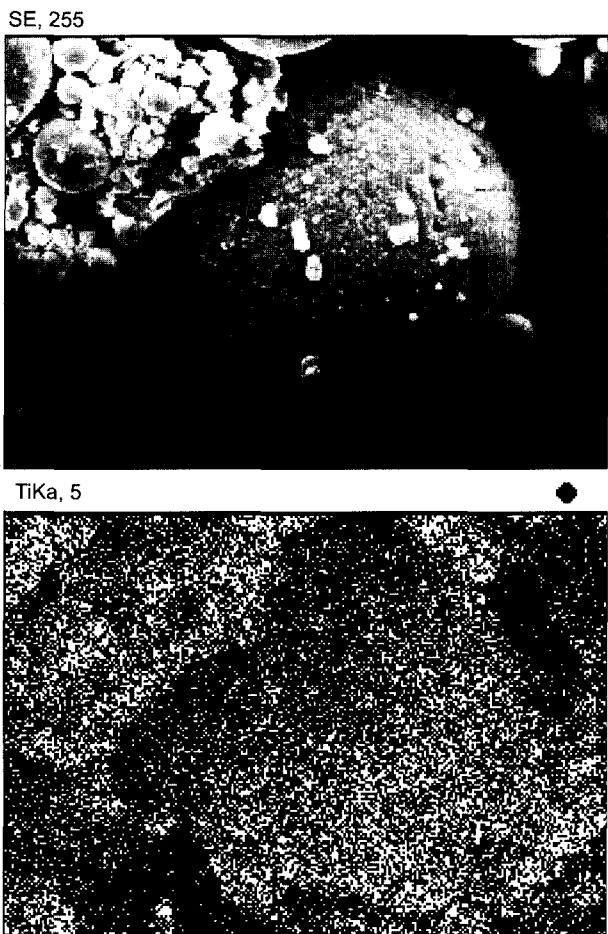


Fig. 8. SEM photograph and EDS analysis of TiO_2 coated on fly ash heated at 700°C for 2 h.

또한, 높은 반응온도에서는 급격한 침전반응에 의하여 에너지적으로 형성되기 쉬운 anatase상, 낮은 반응온도에서

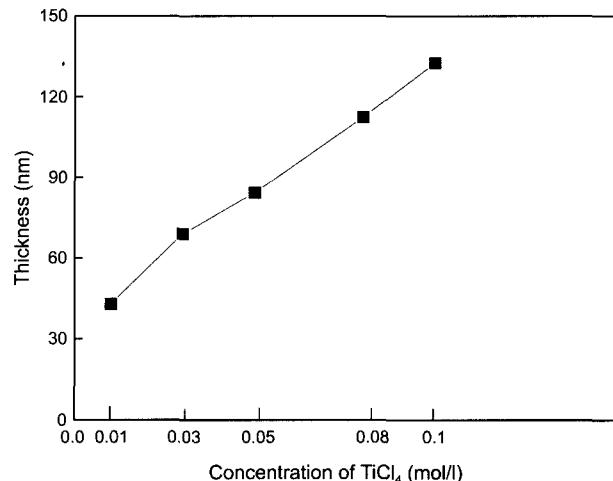


Fig. 9. Thickness of TiO_2 coating layer with concentration of TiCl_4 heat-treated at 700°C for 2 h.

는 안정한 결정격자 구조의 형성이 가능하여 rutile상이 형성되었다.¹⁵⁾

Fig. 7에 Scherrer식¹⁶⁾을 이용하여 Fig. 6(b)의 XRD 분석으로부터 구한 TiO_2 입자의 크기를 나타내었다. 전조시료에는 약 10 nm 정도의 TiO_2 입자가 석출되어 열처리온도가 높아짐에 따라 TiO_2 입자의 크기는 증가하여 700°C에서 열처리한 석탄회 표면의 TiO_2 입자크기는 21 nm이었다.

Fig. 8에 700°C에서 2시간 열처리한 TiO_2 코팅 석탄회 복합체 표면의 SEM 사진과 EDS 분석을 보인다. 석탄회와 석출된 TiO_2 입자간에는 결합이 잘 이루어져 있으며, Ti^{4+} 이온이 석탄회의 표면에 균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 9에 700°C에서 2시간 열처리한 시료의 TiCl_4 의 첨가량에 따른 코팅층의 두께변화를 보인다. TiCl_4 의 첨가량이 증가함에 따라 석탄회 표면의 코팅층 두께는 45~135 nm로 변화하였다.

Table 4에 석탄회와 700°C에서 2시간 열처리한 TiO_2 코팅 석탄회 복합체의 물리적 특성을 표시하였다. 700°C에서 2시간 열처리한 시료는 1.25 g/cm³의 밀도, 82.8%의 강도 및 69.5 Lab의 백색도를 나타내어, 본 실험에서 제조한 TiO_2 코팅 석탄회 복합체의 물리적 특성이 석탄회에 비하여 향상되었다.

4. 결 론

1. 본 실험에서 사용한 석탄회는 F급 석탄회로서 cenosphere 형상의 비율이 전체 석탄회의 53%이었으며, 14.3 μm 의 평균입경, 1~85 μm 의 입도분포, 0.15 g/cm³의 밀도 및 53.4 Lab의 백색도를 나타내어 침전제적하법을 이용하

Table 4. The Physical Properties of TiO₂ Coated on Fly Ash with Heat-treatment Temperature

Sample \ Properties	Density (g/cm ³)	Strength (%)	Whiteness (Lab)	Heat-treatment temperature (°C)
Fly Ash	0.15	43.3	53.4	-
	1.12	65.3	65.4	60°C
TiO ₂ Coated on Fly Ash	1.21	75.4	68.3	500°C
	1.25	82.8	69.5	700°C

여 TiO₂를 코팅하기 위한 담지체로 사용이 가능하였다.

2. 반응온도 80°C, 교반속도 1000 rpm, 반응종료 pH 6 및 NH₄HCO₃의 주입속도 1.0 ml/min인 석탄회 표면에는 TiO₂ 입자들이 균일하게 석출되었으나, 300~500 rpm의 교반속도, 반응종료 pH가 2와 11 및 NH₄HCO₃의 주입속도가 0.3과 0.5 ml/min인 석탄회의 표면에는 불균일한 TiO₂ 입자가 석출되었다.

3. NH₄HCO₃의 주입속도와 반응온도가 증가하고 TiCl₄의 농도가 감소할수록 석탄회의 표면에는 anatase상의 TiO₂ 가 석출되었으며 열처리온도가 증가함에 따라 anatase상의 결정성이 증가하였으나 800°C에서 rutile로 전이하였다. NH₄HCO₃의 주입속도와 반응온도가 감소하고 TiCl₄의 농도가 증가함에 따라 rutile상이 형성되었다.

4. 700°C에서 2시간 열처리한 TiO₂ 코팅 석탄회 복합체는 1.25 g/cm³의 밀도, 82.8%의 강도 및 69.5 Lab의 백색도를 나타내어 석탄회에 비해 물리적 특성이 향상되어 광촉매로의 응용이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 강원대학교 기성회 연구년 교수 연구비 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

- K. Hashimoto and A. Fujishima, "Application of Photocatalytic Reactions to Environmental Purifications," *Catalyst*, **36** [7] 524-30 (1994).
- N. Tanaka, "Photocatalytic Water Purification(in Jpn.)," *Ceram. Jpn.*, **31** [10] 825-28 (1996).
- K. Kato, "Photocatalytic Property of TiO₂ Anchored on Porous Alumina Ceramic Support by the Alkoxide Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** [3] 245-49 (1993).
- H. Kawamura, S. Okuto, S. Taruta, N. Takusakawa and K. Kitajima, "Inhomogeneous Distribution of TiO₂ in Porous Glass Specimen Anchored by Impregnation Method Using Aqueous Solutions," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104** [12] 1160-62 (1996).
- M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis and E. Giannello, "Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Highly Dispersed Titanium Oxide Anchored onto Porous Vycor Glass," *J. Physic. Chem.*, **89** 5017-21 (1985).
- A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata and M. Yamane, "Preparation of TiO₂ Particles Supported on Silica Gel as Photocatalyst," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** [8] 702-07 (1994).
- D. Y. Shin and K. Kimura, "Preparation of TiO₂-coated Hollow Glass Microspheres from Titanahydrate-coated Fine Volcanic Glass," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** [9] 775-79 (1999).
- S. H. Lee, K. Kimura, D. Y. Shin and W. P. Tai, "Development of TiO₂-coated Hollow Volcanic Glass Spheres by a Thermal Decomposition Method of Hydrolytic Polymers from Tetra-n-Butoxy Titanium(in Jpn.)," *J. Mining & Mat. Pro. Ins. Jpn.*, **115** 107-10 (1999).
- B. M. Lee, D. Y. Shin and S. M. Han, "Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [4] 308-13 (2000).
- D. Y. Shin, S. M. Han and K. N. Shin, "Synthesis of TiO₂ Anchored on a Porous Clay Ceramic Support Using Dropping Precipitant Method(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1097-103 (2001).
- K. N. Kim, J. H. Kwon and D. Y. Shin, "The Manufacturing of Fly Ash-clay System Ceramics Bricks(in Kor.)," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **18** [5] 459-67 (2001).
- H. Y. Lee, D. W. Kim, K. K. Lee, Y. T. Kim, S. C. Hong and S. J. Lee, "Analysis of Coal Fly Ash(in Kor.)," *J. Kor. Assoc. Crystal Growth*, **3** [2] 185-201 (1993).
- Y. C. Park, H. J. Kim, C. H. Kwak and T. S. Suh, "Preparation of the TiO₂ Coated Mica by Hydrolysis Method(I)(in Kor.)," *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **8** [5] 709-814 (1997).
- S. J. Kim, C. H. Jung, S. D. Park, S. C. Kwon and S. Park, "Preparation of Crystalline TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiCl₄ Solution by Precipitation Method(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [4] 325-32 (1998).
- H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *J. Cherm. Mater.*, **17** 1663-67 (1995).
- B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction; pp. 281-85, Addison-wesley Publishing Company, Inc., 1978.