

## TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 광촉매 특성에 미치는 WO<sub>3</sub>의 첨가 효과

유연태<sup>†</sup> · 김병규

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Effect of Adding WO<sub>3</sub> on Photocatalytic Property of TiO<sub>2</sub> Coated Coal Fly Ash

Yeon-tae Yu<sup>†</sup> and Byoung-gyu Kim

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

(2003년 월 일 받음, 2003년 월 일 최종수정본 받음)

**Abstract** To improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-coated coal fly ash, tungsten hydroxide was doped by impregnation method and was oxidized by heat treatment in temperature ranges of 400~800°C for 2 hrs. The changes of crystal structure and crystal size of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> on coal fly ash were investigated by X-ray diffraction analysis. The crystal structure of titanium dioxide showed only anatase type and TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> compounds appeared in the heat treatment temperature ranges of 500~600°C. By adding WO<sub>3</sub> in TiO<sub>2</sub> coated on fly ash, the growth of crystal size of anatase was restrained and the anatase phase was stabilized in temperature ranges of 500~800°C. And WO<sub>3</sub> acted as a trap site of electrons excited from anatase by irradiating UV. The maximum removal efficiency of NO gas for TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-coated coal fly ash was 84% and appeared when the ammonium tungstate of 1.3×10<sup>-3</sup> M was doped and then heated at 600°C for 2 hrs.

**Key words** photocatalyst, titanium oxide, tungsten oxide, coal fly ash

### 1. 서 론

환경정화기술 중 고급산화법의 하나인 광촉매 이용기술은 청정 에너지인 태양광을 여기 광원으로 사용할 수 있으며 경제적인 환경정화기술로 인식되고 있어 그 관심이 높아지고 있으며, 이미 많은 대기 및 수질 정화 분야에 적용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 수질 정화 분야에 있어서, 광촉매 반응은 일반적으로 결정립 크기가 10 nm 정도이고 평균입경이 0.1 μm 이하의 순수한 anatase형 TiO<sub>2</sub>를 처리수 중에 현탁함으로써 발생하게 되는데, 처리 후 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 회수 분리가 곤란하다.<sup>4,5)</sup> 이것을 해결하기 위하여 TiO<sub>2</sub>를 지지체에 고정화하고자 하는 많은 연구가 수행되어 왔으며, 제올라이트와 같은 다공성 분체들이 많이 이용되고 있다.<sup>6-8)</sup> 그러나, 광촉매 반응은 자외선이 도달하는 표면에서만 일어나므로 반드시 다공성 분체를 지지체로 사용할 필요는 없다. 따라서, 저자는 화학적으로 안정하고 구형의 형태를 가지며 경제성이 뛰어난 석탄회를 지지체로의 활용을 시도하였고, 전 보고에서 TiO<sub>2</sub>를 석탄회에 피복할 경우 anatase 결정의 열적 안정성이 향상되고 석탄회가 광촉매의 지지체로서 가능성이 있음을 보고한 바 있다.<sup>9,10)</sup> 그러나, TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 광촉매 활성은 광촉매용 anatase TiO<sub>2</sub>의 활성과 비교하여 약

70% 정도로 광촉매 활성의 향상이 요구된다.

순수한 anatase형 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 활성을 향상시키기 위한 방안으로는 TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기 미세화와 결정 내부에 여기 전자(electron)의 trap site을 제공하여 정공(hole)과 전자의 재결합을 방지하는 등의 방법이 제안되어 왔으며, 이러한 이유로 TiO<sub>2</sub>에 SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 등의 반도체성 산화물을 첨가하는 연구가 다수 수행되었다.<sup>11-15)</sup> 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 광촉매 활성을 향상시키기 위하여 이온반경과 전기음성도가 Ti와 거의 동일한 W를 석탄회에 피복된 TiO<sub>2</sub>에 도핑하였고, TiO<sub>2</sub>의 결정입 크기, 결정구조 및 광촉매 활성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 석탄회

평균입경이 18.27 μm인 국내 발전소에서 배출된 석탄회를 피복체로 하였고, 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 석탄회의 주성분인 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 각각 69.70wt%, 18.33wt%를 나타내었다. 석탄의 미연소에 의해 발생하는 미연탄소는 2.8wt% 함유되어 있었으며, 석탄회의 입경은 1 μm의 미분에서부터 100 μm까지로 폭넓은 입도분포를 갖고 있었다. 석탄회 성분의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절분석을 행하였다. 석탄회

<sup>†</sup>E-Mail : yytae@kigam.re.kr

**Table 1.** Chemical composition of coal fly ash.

(wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig. loss
69.70	18.38	6.97	0.72	2.05	0.39	0.49	1.30	2.8

의 성분 중 가장 함량이 많은 SiO<sub>2</sub>는 quartz의 형태로 존재하거나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 결합하여 mullite(Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)로 존재하였다. 석탄회에 함유된 불순물 중 가장 함량이 많은 산화철은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조를 갖고 있었다.

## 2.2. TiO<sub>2</sub> 피복

석탄회 표면에 TiO<sub>2</sub>의 피복을 위하여 TiO<sub>2</sub>의 공급원으로는 TiCl<sub>4</sub>(98.0%, KANTO CHEMICAL CO.)와 HCl(36.46%, 동양화학)을 혼합한 수용액을 사용하였다. TiCl<sub>4</sub> 염산 혼합수용액 중 TiCl<sub>4</sub>와 염산의 혼합비는 몰비로 1:2.5로 조정하였고, 중화제로는 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 수용액을 이용하였다. 소정 농도의 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 500 ml 4구 플라스크에 넣고 석탄회를 투입 한 후 200 rpm의 속도로 교반하면서 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 용액을 peristaltic pump(Cole-Parmer Instrument Co., Masterflex)를 이용하여 1.3 ml/min 속도로 적하하였다. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>에 의한 산염기 반응의 종료점은 pH 6으로 하였으며, 이 때까지 TiCl<sub>4</sub> 수용액의 제타전위는 음의 값을 나타내다가 pH 7 이상에서 양의 값을 보였다. TiO<sub>2</sub>의 피복량은 전 시료량의 10wt%로 고정하였다. 피복이 완료된 석탄회는 경사법(decantation)으로 3회 세정 후 여과하여 110°C에서 24시간 동안 건조하였다. 중화반응으로부터 석탄회의 표면에는 티타늄 수산화물이 형성되는데, 열처리 없이 WO<sub>3</sub>의 도핑 시료로 사용하였다. 한편, TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 복합 피복 석탄회와 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 광촉매 활성을 비교하기 위하여, 티타늄 수산화물이 피복된 석탄회를 300~700°C 온도 범위에서 열처리하여 티타늄 수산화물을 anatase형 TiO<sub>2</sub>로 상전이 시켰고, 피복 TiO<sub>2</sub>에 대한 결정구조, 결정립 크기 및 광촉매 특성이 평가되었다.

## 2.3. WO<sub>3</sub> 첨가

WO<sub>3</sub>의 도핑을 위하여 함침법을 이용하였다. WO<sub>3</sub>의 공급원으로는 ammonium tungstate 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·12WO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(98.0%, KANTO CHEMICAL CO.)를 사용하였다. 소정량의 ammonium tungstate를 60~70°C의 50 ml 증류수에 녹인 다음, 티타늄 수산화물이 피복된 석탄회 2g을 현탁시키고 30분간 교반하였다. 그 후 70°C의 온도에서 석탄회가 현탁된 용액을 건조시켜 텅스텐 염을 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회에 함침시켰으며, 이들 피복 물질의 산화를 목적으로 400~800°C의 온도 범위에서 열처리하여 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 복합 피복 석탄회를 제조하였다. WO<sub>3</sub>의 도핑량은 ammonium tungstate 수용액의 농도로 조절하였고, 1.6×10<sup>-4</sup>~3.8×10<sup>-3</sup>M의 범위에서 변화시켰다.

## 2.4. 특성평가

석탄회 및 피복 TiO<sub>2</sub>의 결정구조와 결정립 크기 분석

은 CuKα를 선원으로 사용한 분말 X선 회절 분석 장치(RIGAKU CO., RTP300RC)를 사용하였다. TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 회절선의 적분폭으로부터 다음의 Scherrer 식을 이용하여 구하였다.<sup>16,17)</sup>

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

여기서, D는 결정립 크기이고, K는 shape factor로 본 연구에서는 0.9가 사용되었으며, λ는 X선의 파장으로 1.5405 Å(CuKα<sub>1</sub>)이며, β는 적분폭을 나타내고 있다.

질소산화물(NO)의 분해능의 측정은 전보에서 보고한 장치를 이용하여 측정하였다.<sup>9)</sup> 질소 산화물 분해능 측정 반응기 내의 질소산화물의 초기 농도는 3~4 ppm이 되도록 조절하였다. 광촉매 반응은 자외선 램프를 켜고 반응용기 위의 고무판을 제거함과 동시에 개시된다. 광촉매 반응 개시 후 28분이 경과하면 순환 펌프를 정지하고, Gastec(株)의 질소산화물(NO+NO<sub>2</sub>) 전용의 검지관(No.11 L)을 사용하여 장치 내의 질소산화물 농도를 측정하였다. 질소산화물 농도는 3회 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 이 실험에서 사용된 자외선(254 nm)의 강도는 0.85 mW/cm<sup>2</sup>이었다. 검지관(No.11L)은 측정 범위가 0.04~16.5 ppm이며, NO와 NO<sub>2</sub>의 총 농도가 검출되는 방식으로, 검지관 중에 질소산화물 함유가스가 유입되면 검지관의 색이 백색에서 황동색으로 변색된다.

## 3. 결 과

### 3.1. TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 광촉매 특성

열처리 온도에 따라 석탄회 표면에 피복된 TiO<sub>2</sub>의 결정구조 및 결정립 크기의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절 분석을 행하였다. 전 보고에서 기술한 바와 같이, 열처리 온도 300~700°C 전 온도 구간에서 피복 TiO<sub>2</sub>의 결정구조는 anatase 상을 나타내었고, rutile 상은 전혀 검출되지 않았다.<sup>9)</sup> TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 Fig. 1에 나타내었듯이 열처리 온도의 상승에 따라 증가하는 경향을 보였다. 열처리 온도가 비교적 저온부인 300~500°C 구간에서는 결정립 크기가 9~10 nm이고, 열처리 온도가 고온부로 갈수록 결정화가 급격히 진행되어 700°C에서는 결정립 크기가 약 19 nm까지 성장하였다. Fig. 2는 열처리 온도가 광촉매 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 열처리 온도 변화에 따른 질소 산화물 제거율을 조사한 결과이다. 열처리 온도가 낮을수록 질소산화물 제거율은 증가하였으며, 이렇게 열처리 온도가 낮을수록 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 광촉매 활성이 향상되는 것은 Fig. 1에서 알 수 있듯이 열처리 온도가 낮을수록 anatase의 결정립 크기가 작아지기 때문이다.<sup>18)</sup> 이들 실험 결과로

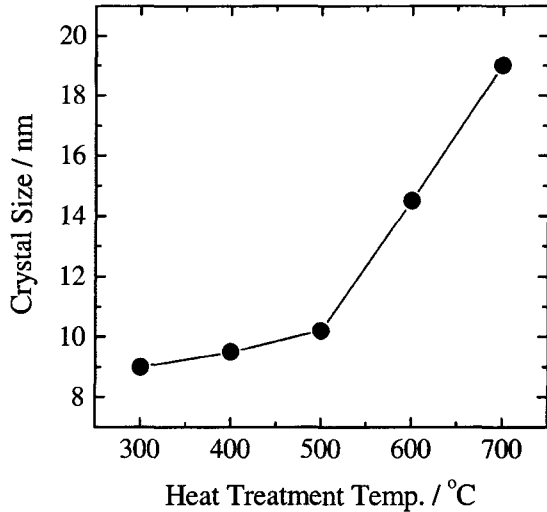


Fig. 1. Change of crystal size of TiO<sub>2</sub> coated on coal fly ash as a function of heat treatment temperature.

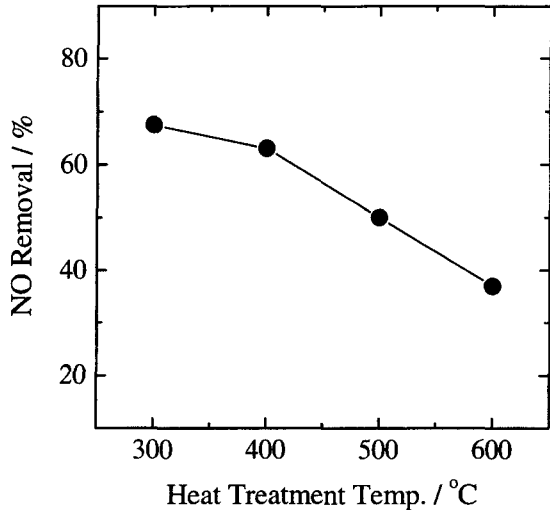


Fig. 2. NO removal efficiency of TiO<sub>2</sub>-coated coal fly ash as a function of heat treatment temperature.

부터, 10wt% TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회 광촉매의 질소산화물 제거율의 최대값은 열처리 온도가 300°C일 때 67.5%임을 알 수 있으며, 이것은 순수한 anatase TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성(동일 측정조건에서 질소산화물 제거율 100%을 나타냄)과 비교하여 다소 낮은 값이다.

### 3.2. WO<sub>3</sub> 첨가 효과

TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 광촉매 활성을 향상시킬 목적으로 WO<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회에 첨가하였다. Fig. 3은  $9.6 \times 10^{-4}$ M의 ammonium tungstate를 첨가하고 400~800°C의 온도범위에서 2시간동안 열처리한 후, 석탄회 표면에 피복된 TiO<sub>2</sub>와 WO<sub>3</sub>의 결정구조를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석을 행한 결과이다. 열처리 온도 400°C에서는 석탄회의 주요 X선 회절 피크인 mullite와 quartz의 회절 피크만 나타났다. 25.3°(2θ) 부근의 X선 회절선의 백

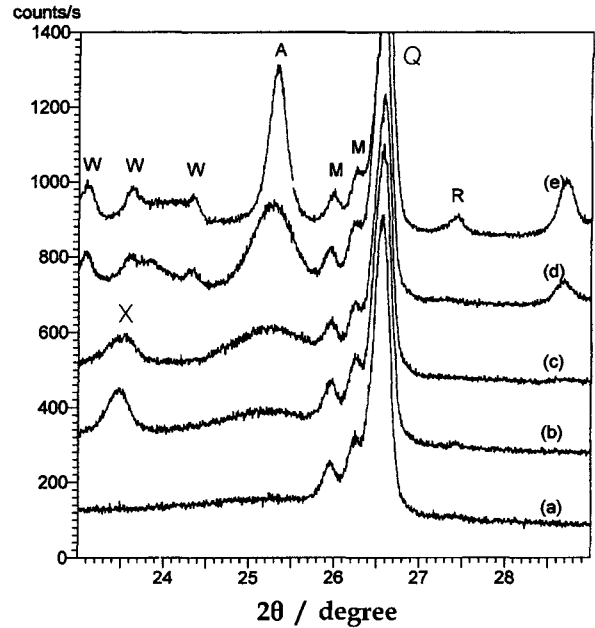


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-coated coal fly ash according to heat treatment temperature. (ammonium tungstate;  $9.6 \times 10^{-4}$ M) (a)400°C (b)500°C (c)600°C (d)700°C (e)800°C A; Anatase, R; Rutile, W; WO<sub>3</sub>, M; Mullite, Q; Quartz, X; W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

그라운드가 약간 상승되어 있기는 하지만, 결정화된 TiO<sub>2</sub>의 회절 피크로 간주하기에는 회절 강도가 너무 낮았다. 열처리 온도가 500°C로 상승되면 25.3°의 회절 피크 강도가 증가하고 23.5°(2θ)에 새로운 피크가 나타났다. 여기에서 25.3°의 회절 피크는 anatase의 (101)면 회절피크에 해당한다. 열처리 온도의 상승에 따라 이들 X선 회절 피크 강도는 증가하는데, 23.5°에서 나타났던 회절 피크는 700°C에서 사라지고 대신에 23.2°, 23.63°, 24.3° 및 28.7°(2θ)의 X선 회절 피크가 나타난다. 700°C와 800°C에서 나타나는 이들 회절 피크는 WO<sub>3</sub>의 X선 회절선과 잘 일치하였다. 열처리 온도 500°C와 600°C에서 나타났던 23.5°의 회절 피크는 정확한 정성분석은 어려웠지만, WO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 화합물의 것으로 생각된다. Li 등<sup>19)</sup>은 sol-gel법을 이용하여 WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> 화합물을 제조하였고, 700°C에서 열처리한 시료에 대하여 X선 회절 분석을 행한 결과 23°(2θ) 부근에서 W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 화합물의 X선 회절 피크가 존재함을 보고한 바 있다. 한편, W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 화합물의 X선 회절 피크가 사라지는 700°C에 이르면 WO<sub>3</sub>와 anatase의 회절피크 강도는 급격히 상승하기 시작하였고, 800°C에서는 rutile상이 출현하였다. 결국 W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 화합물은 700°C 이상의 온도에서는 WO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 상분리가 일어나는 것으로 생각된다.

WO<sub>3</sub>의 첨가에 의한 anatase의 결정립 크기 변화를 조사하기 위하여, Fig. 3의 X선 회절 결과로부터 Scherrer 식을 이용하여 결정립 크기를 구하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 열처리 온도 400°C에서는 피복 TiO<sub>2</sub>가 거의 결정화가 진행되지 않은 상태이고, 500°C에서는

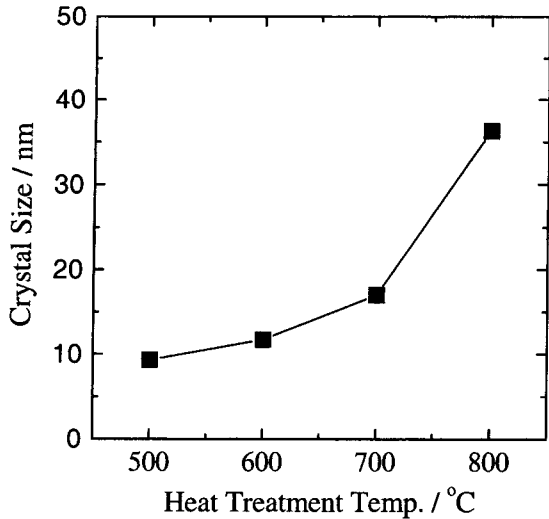


Fig. 4. Change of crystal size of anatase for TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-coated coal fly ash as a function of heat treatment temperature.

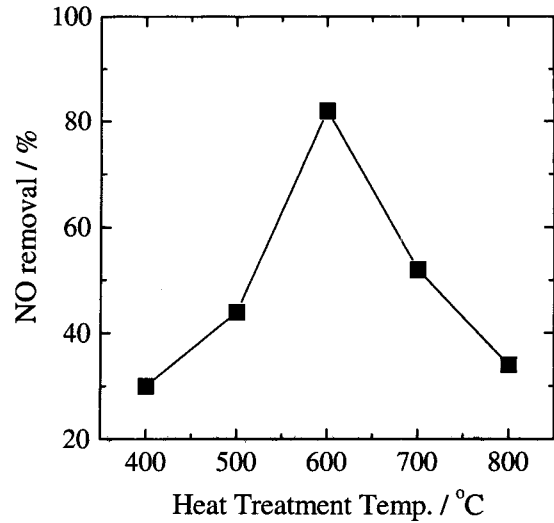


Fig. 5. NO<sub>x</sub> removal efficiency of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-coated coal fly ash as a function of heat treatment temperature.

9.3 nm, 600°C에서는 11.7 nm를 나타내었다. 열처리 온도가 700°C부터는 anatase의 결정립 크기가 급격히 증가하기 시작하였고 800°C에서는 36 nm에 이르렀다. 이들 결과를 WO<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 Fig. 1의 결과와 비교해 보면, 각 열처리 온도에서 석탄회 표면에 피복된 TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 약 2 nm 정도 감소되어 있음을 알 수 있다. 따라서 위의 결과들로부터 WO<sub>3</sub>의 첨가는 TiO<sub>2</sub> 결정내부에 W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 화합물을 형성하면서 TiO<sub>2</sub>의 결정립 성장을 억제시키지만, 열처리 온도를 700°C 이상으로 올리면 W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 화합물은 WO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 상분리를 일으키고 anatase상은 급격한 결정립 성장과 함께 rutile상으로 상전이 된다고 할 수 있다.

Fig. 5는 열처리 온도에 따른 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 복합 피복 석탄회의 광촉매 활성을 평가하기 위하여 질소산화물 제거 특성을 조사한 결과이다. 열처리 온도 400°C에서는 30%의 제거능을 보였고, 열처리 온도 600°C에서 최대값인 82%를 나타내었지만, 열처리 온도가 700°C로 상승되면서 질소산화물의 제거율은 52%로 급격히 저하되었다. 위의 Fig. 3과 4의 결과와 비교해보면, TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 복합 피복 석탄회의 질소산화물 제거율이 최대값을 나타내는 것은 anatase가 11.7 nm로 결정화 되고 W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 화합물이 존재할 때임을 알 수 있다. 또한, WO<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 Fig. 2와 비교했을 때, WO<sub>3</sub>의 첨가로 인해 광촉매 활성이 우수한 anatase가 얻어지는 열처리 온도가 300°C에서 600°C로 상승되어 있음을 알 수 있다. 이것은 WO<sub>3</sub>에 의해 anatase 결정이 고온에서 안정화되었기 때문이고, 따라서 anatase 광촉매의 사용온도를 그 만큼 상승시켰다고 하는데 의미가 있다고 할 수 있다.

위의 실험에서 가장 광촉매 활성이 높았던 600°C에서, WO<sub>3</sub>의 첨가량이 피복 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회에 ammonium tungstate를 0 M에서 1.9×10<sup>-3</sup>M까지 변화시켜 함침시키

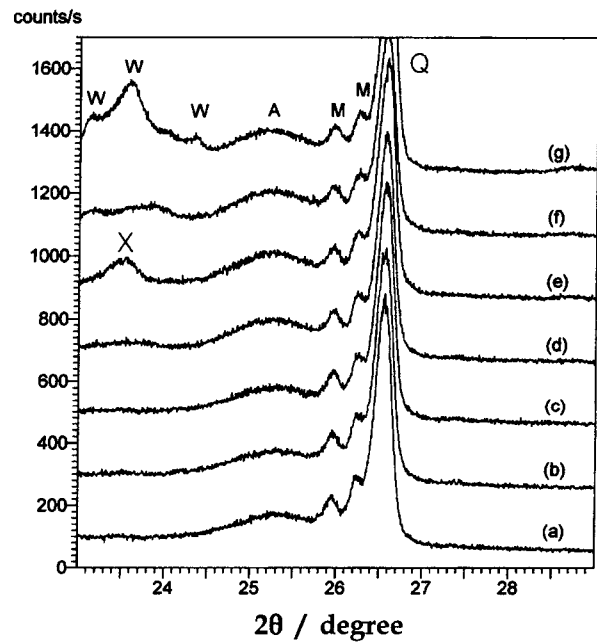


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-coated coal fly ash according to doping content of ammonium tungstate. (heat treatment temp.; 600°C) (a) 0 (b) 1.6 (c) 3.2 (d) 6.4 (e) 9.6 (f) 13 (g) 19 (×10<sup>-3</sup>M) A; Anatase, W; WO<sub>3</sub>, M; Mullite, Q; Quartz, X; W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

고 2시간 동안 열처리하였다. Fig. 6은 ammonium tungstate 0 M에서 1.9×10<sup>-3</sup>M까지 변화시킨 7종류의 시료에 대하여 X선 회절 분석을 행한 결과이다. Ammonium tungstate를 첨가하지 않은 (a)의 경우 25.3° 부근에서 anatase의 X선 회절피크가 나타나 있음을 확인할 수 있다. 이 시료에 1.6×10<sup>-4</sup>M과 3.2×10<sup>-4</sup>M의 ammonium tungstate를 첨가하여도 X선 회절피크에는 크게 변화가 없었다. Ammonium tungstate를 6.4×10<sup>-4</sup>M 첨가하면

anatase의 회절피크 강도가 높아지기 시작하면서 23.5°에 새로운 회절피크가 나타나는데, 이것은 Fig. 3에서 언급한  $W_xTi_{1-x}O_2$  화합물에 해당하는 회절피크로 판단된다. 이 회절피크는 ammonium tungstate의 첨가량이 증가하면 WO<sub>3</sub>의 회절피크로 전환된다. 즉, 이것은  $W_xTi_{1-x}O_2$  화합물이 존재할 수 있는 임계 첨가량이 존재하고, 그 이상의 ammonium tungstate를 첨가하게 되면 산화과정에서 WO<sub>3</sub>로 석출하여 상분리가 일어나게 되는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 위의 X선 결과로부터 anatase의 결정립 크기를 조사한 결과이다. WO<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 14.5 nm 이었는데,  $1.6 \times 10^{-4} M$ 의 WO<sub>3</sub> 첨가로 anatase의 결정립 크기는 10.9 nm로 감소하였고

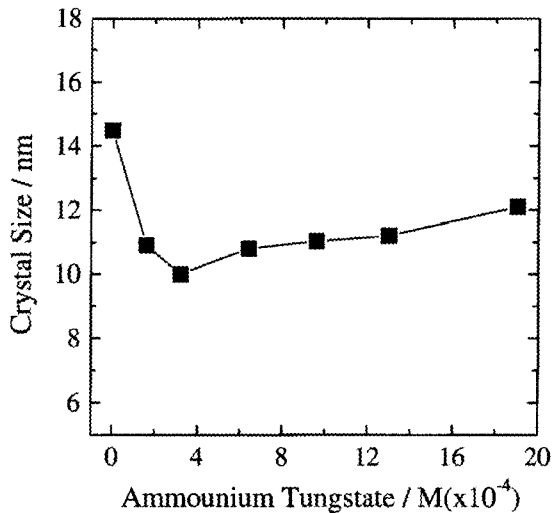


Fig. 7. Change of crystal size of anatase for TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-coated coal fly ash as a function of doping content of ammonium tungstate.

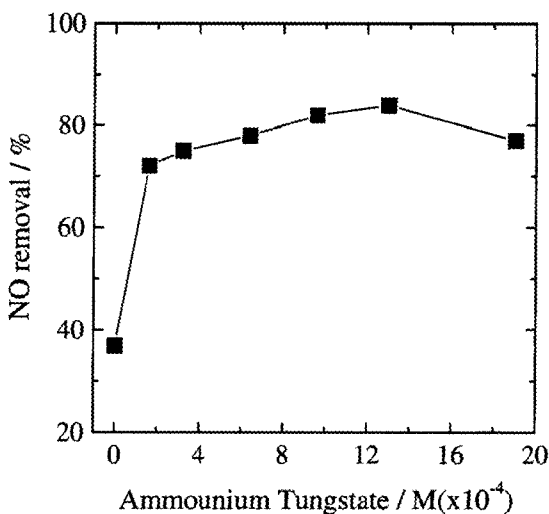


Fig. 8. NO removal efficiency of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-coated coal fly ash as a function of doping content of ammonium tungstate.

WO<sub>3</sub> 첨가량이  $3.2 \times 10^{-4} M$ 일 때에는 10 nm로 감소하였다. 그러나 그 이상의 WO<sub>3</sub>를 첨가하면 anatase의 결정립 크기는 점진적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, WO<sub>3</sub> 첨가량이  $1.9 \times 10^{-3} M$ 에서는 12 nm로 성장되었다. 이 실험 결과로부터 WO<sub>3</sub>의 첨가는 석탄회 표면에 피복된 TiO<sub>2</sub>의 결정립의 성장을 억제하는 효과가 있음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

WO<sub>3</sub>의 첨가에 의해 anatase의 결정립 성장이 억제된 시료들에 대하여 광촉매 활성은 역시 질소산화물 제거율로 평가하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. WO<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회의 질소산화물 제거율은 38%이었다.  $1.6 \times 10^{-4} M$ 의 ammonium tungstate 첨가로 질소산화물 제거율은 72%로 크게 향상되었고, ammonium tungstate의 첨가량이  $1.3 \times 10^{-3} M$ 까지는 점진적으로 질소산화물 제거율이 증가하여 84%를 나타내었다. 그러나 ammonium tungstate의 첨가량이  $1.9 \times 10^{-3} M$ 에서는 오히려 질소산화물 제거율은 저하되었다. WO<sub>3</sub> 첨가량이  $1.6 \times 10^{-4} M$ 에서 급격히 상승한 것은 anatase의 결정립 크기가 각각 10.9 nm와 10 nm로 감소하였기 때문으로 설명될 수 있다. 그러나 결정립 크기가 11.2 nm로 더욱 증가한  $1.3 \times 10^{-3} M$ 에서 질소산화물 제거율의 최대값인 84%를 나타내었는데, 이 원인에 대해서는 다음 절에서 설명한다.

#### 4. 고 찰

Fig. 3에서 열처리 온도를 700°C로 상승하여도 여전히 anatase 상이 존재하였는데, 이것은 순수한 TiO<sub>2</sub>의 경우에는 일어나지 않는 현상이다. 일반적으로, 순수한 TiO<sub>2</sub>는 500°C에서 rutile로 상전이 된다.<sup>10)</sup> Bregani 등<sup>20)</sup>은 W 함유(3.4wt%) anatase상 TiO<sub>2</sub>를 800°C에서 18시간 열처리하여 anatase 상이 남아 있는 것을 확인한 바 있으며, 이 원인을 W의 도핑에 의한 결정구조 내의 strain 감소와 이로 인한 WO<sub>3</sub>의 편석 억제 현상 때문이라고 고찰하고 있다. 본 연구에서도 rutile 상이 고온에서 출현하는 것은 WO<sub>3</sub>의 첨가에 의해 anatase 결정구조의 strain이 감소되고 또한 anatase 결정의 조대화가 억제되어, anatase상의 상전이가 어려워졌기 때문이라고 생각된다.

한편, ammonium tungstate를  $9.6 \times 10^{-4} M$  첨가한 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 복합 피복 석탄회에 대하여, 열처리 온도에 따른 결정립 크기와 광촉매 활성을 조사한 결과인 Fig. 4와 5에서, 질소산화물 제거율의 최대값은 anatase의 결정립 크기가 9.3 nm를 보이는 열처리 온도 500°C에서가 아니라 11.7 nm인 열처리 온도 600°C에서 나타나고 있다. 또한, ammonium tungstate의 첨가량이 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 복합 피복 석탄회의 결정립 크기 및 광촉매 활성에 미치는 영향을 조사한 Fig. 7과 8의 경우에 있어서도, 결정립 크기가 10 nm로 가장 작은  $3.2 \times 10^{-4} M$ 에서 보다는 결정립 크기가 11.2 nm인  $1.3 \times 10^{-3} M$ 에서 최대값을

보인다. 즉, Fig. 7에서  $WO_3$ 의 첨가가 명백히 anatase의 결정립 성장을 억제한다는 사실을 확인할 수 있었지만, 이것만으로는  $WO_3$ 의 첨가에 의한  $TiO_2$ 의 광촉매 활성의 향상 현상을 설명하기는 곤란하다. Do 등<sup>21)</sup> 및 Tennakone 등<sup>22)</sup>은, 텅스텐을 도핑한  $TiO_2$ 에 자외선을 조사하면,  $TiO_2$ 에서 여기 되는 전자( $e^-$ )는 텅스텐의 전도대에 포획되어  $TiO_2$ 의 가전자대에 축적되는 정공( $h^+$ )과의 재결합이 어려워져, 광촉매의 활성이 향상된다고 보고하고 있다. 본 연구에서 ammonium tungstate을  $6.4 \times 10^{-4}$  M 이상 첨가하면 anatase의 결정립 크기가 증가함에도 불구하고 질소산화물 제거율이 향상되는데, 이것은 Do 등 및 Tennakone 등이 지적한 바와 같이  $TiO_2$ 에서 여기 되는 전자( $e^-$ )는 텅스텐의 전도대에 포획되어 전자와 정공의 재결합이 어려워지기 때문으로 생각된다. 그러나  $W_xTi_{1-x}O_2$  화합물이  $WO_3$ 와  $TiO_2$ 로 상분리를 일으키는  $1.9 \times 10^{-3}$  M의 ammonium tungstate를 첨가하면 오히려 광촉매 활성은 저하된다.

이상의 결과로부터,  $WO_3$ 의 첨가에 의한  $TiO_2$  피복 석탄회의 광촉매 활성 향상은 anatase의 결정립 성장 억제 효과와 텅스텐에 의한 여기전자의 포획 효과에 기인하는 것으로 결론지을 수 있다.

## 5. 결 론

$TiO_2$  피복 석탄회의 광촉매 활성을 개선하기 위하여 합침법으로  $WO_3$ 를 도핑하였다. 석탄회에 피복된  $TiO_2$ 의 결정구조는  $700^\circ C$ 까지 anatase를 나타내었고 rutile로의 상전이는  $800^\circ C$ 에서 시작하였다. 열처리 온도  $500 \sim 600^\circ C$ 의 범위에서는  $TiO_2$ - $WO_3$ 의 화합물이 생성되었고, 이것은 anatase 결정의 성장을 억제하였다. 그러나 anatase의 결정립 크기는  $TiO_2$ - $WO_3$ 의 화합물이  $TiO_2$ 와  $WO_3$ 로 상분리를 시작하는 열처리 온도  $700^\circ C$ 부터 증가하기 시작하여 열처리 온도  $800^\circ C$ 에서는 36 nm까지 성장하였다. Anatase의 결정립 크기의 최소값은 열처리 온도가  $600^\circ C$ 이고 ammonium tungstate의 첨가량이  $3.2 \times 10^{-4}$  M 일 때 나타났고, 이때 결정립 크기는 10nm이었다. 이것은 동일 열처리 온도에서  $WO_3$ 를 첨가하지 않은  $TiO_2$ 의 결정립 크기보다 4.5 nm 작은 값이다.  $TiO_2$ / $WO_3$  복합 피복 석탄회의 질소산화물 제거율은 열처리 온도가  $600^\circ C$ 이고 ammonium tungstate의 첨가량이  $1.3 \times 10^{-3}$  M 일 때 최대값 84%를 나타내었고, 이 값은  $TiO_2$  피복 석탄회의 질소산화물 제거율과 비교하여 16.5% 향상된 것이다.  $WO_3$ 의 첨가에 의해  $TiO_2$ 의 광촉매 활성이 증가한 것은  $TiO_2$ 의 결정립 성장 억제 효과뿐만 아니라  $TiO_2$ 에

서 여기된 전자( $e^-$ )가 텅스텐의 전도대에 포획되어  $TiO_2$ 의 가전자대에 축적되는 정공( $h^+$ )과의 재결합이 어려워지기 때문으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. K. Tanaka, Mario F. V. Capule and T. Hisanaga, Chem. Lett., 73 (1991).
2. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama, J. Photochem. Photobio. A; Chem., **103**, 153 (1997).
3. H. Matsubara, M. Takada, S. Koyama, K. Hashimoto and A. Fujishima, Chem. Lett., 767 (1995).
4. D. Beydoun and R. Amal, J. Phys. Chem. B, **104**(18), 4387 (2000).
5. R. L. Pozzo, M. Baltanas, A. Cassano, Catal. Today, **39**, 219 (1997).
6. S. Sampath, H. Uchida and H. Yoneyama, J. Catal., **149**, 189 (1994).
7. Y. Hsien, C. Chang, Y. Chen and S. Cheng, Applied Catalysis B: Environmental, **31**, 241 (2001).
8. H. Yamashita, M. Honda, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao and N. Itoh, J. Phys. Chem. B, **102**(52), 10707 (2000).
9. Y. T. Yu, Y. Y. Choi, B. G. Kim, H. J. Lee and B. T. Lee, Korea Journal of Materials Research, **11**(8), 690 (2001).
10. Y. T. Yu, Y. Y. Choi and B. G. Kim, Korea Journal of Materials Research, **12**(5), 334 (2002).
11. X. Z. Fu, A. C. Louis, Q. Yang, M. A. Anderson, Environ. Sci. Technol., **30**, 647 (1996).
12. K. Vinodgopal and P. V. Kamat, Environ. Sci. Technol., **29**, 841 (1995).
13. J. Engweiler, J. Harf and A. Baiker, J. Catal., **159**, 259 (1996).
14. G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti and F. Bregani, Langmuir, **8**, 1744 (1992).
15. S. T. Martin, C. L. Morrison and M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem-US, **98**, 13695 (1994).
16. V. S. Zaitsev, D. S. Filimonov, I. A. Presnyakov, R. J. Gambino and B. Chu, J. Colloid & Interface Science, **212**, 49 (1999).
17. J. A. Langford and A. J. C. Wilson, J. Appl. Cryst., **11**, 102 (1978).
18. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima, Chemistry Letters, 69 (1996).
19. X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge, J. Photochem. Photobio. A: Chem., **141**, 209 (2001).
20. F. Bregani, C. Casale, L. E. Depero, I. Natali-Sora, D. Robba, L. Sangletti and G. P. Toledo, Sensors and Actuators B, **31**, 25 (1996).
21. Y. R. Do, W. Lee, K. Dwight and A. Wold, J. Solid State Chem. **108**, 198 (1994).
22. K. Tennakone, O. A. Ileperuma, J. M. Bandare and W. C. B. Kiridena, Semicond. Sci. Technol., **7**, 423 (1992).