

## 피복제 적하법에 의한 나노 결정 $\text{TiO}_2$ 피복 석탄회의 제조와 광촉매 특성

유연태<sup>†</sup> · 최영윤 · 김병규

한국지질자원연구원 자원활용연구부

### Preparation of Nanocrystalline $\text{TiO}_2$ Coated Coal Fly Ash by Dropping Method of Coating Agent and Photocatalytic Characterization

Yeon-tae Yu<sup>†</sup>, Young-yoon Choi and Byoung-gyu Kim

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

(2002년 2월 28일 받음, 2002년 4월 13일 최종수정본 받음)

**Abstract**  $\text{TiO}_2$ -coated fly ash was synthesized by dropping method of coating agent in order to get  $\text{TiO}_2$  coating layer with high photocatalytic activity on the surface of coal fly ash. The properties of the  $\text{TiO}_2$  coating layer such as morphology, crystal structure, crystal size and photocatalytic activity were compared with those of the  $\text{TiO}_2$ -coated fly ash prepared by the traditional method of precipitation.  $\text{TiCl}_4$  aqueous solution was used as a titanium stock solution and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  was used as a precipitant. The  $\text{TiO}_2$  coating layer obtained by dropping method of coating agent was more uniform than that coated by precipitation. However, the crystal of  $\text{TiO}_2$  coated by dropping method of coating agent was easy to grow by heat treatment because of the small primary particle size and bulky morphology, and its photocatalytic activity was consequently lower than that of the  $\text{TiO}_2$  coated by precipitation. The  $\text{TiO}_2$  coating layer obtained by both methods had a crystal structure of anatase, and the temperature of phase transformation into rutile was  $900^\circ\text{C}$ . The minimum crystal size of  $\text{TiO}_2$  for the highest photocatalytic activity was found to be about 10nm.

**Key words** : photocatalyst, titania, 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 10nm 정도이고 평균입경이 0.1 $\mu\text{m}$  이하의 순수한 anatase형  $\text{TiO}_2$ 를 처리수 중에 현탁함으로써 발생하게 되는데, 처리 후  $\text{TiO}_2$  광촉매의 회수 분리가 곤란하다.<sup>4,5)</sup> 이것을 해결하기 위하여  $\text{TiO}_2$ 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, 석탄회가 광촉매의 지지체로서 가능성이 있음을 전보에 보고한 바 있다.<sup>9)</sup>

지지체에 나노 결정립 크기를 갖는  $\text{TiO}_2$  광촉매를 피복

하는 종래의 방법은 주로 침전법이 사용되었다. 침전법에서는 피복할 물질의 수용액에 지지체를 현탁하고 침전제를 적하하여 피복체의 표면에 피복 물질을 석출시켜 피복하게 된다. 그러나, 피복제 적하법에서는 이와는 반대로 침전제 중에 피복체가 현탁되고 피복물질의 수용액이 적하된다. 이 방법의 장점은, 피복체가 피복 물질의 수용액과 반응성이 강할 경우 이러한 영향을 줄일 수 있으며, 피복 물질의 수용액이 투입됨과 동시에 바로 피복체의 표면에 석출되므로 피복 물질의 농도를 일정하게 유지할 수 있어 좀더 균일한 피복층을 형성할 수 있다는 것이다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 석탄회에 보다 우수한 나노 결정립 크기의  $\text{TiO}_2$  피복층을 형성시키기 위하여, 피복제 적하법을 이용하여 석탄회 위에  $\text{TiO}_2$ 의 피복을 시도하였고,  $\text{TiO}_2$ 의 피복 상태, 열처리에 의한 결정구조의 거동 및 광촉매 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 종래의 침전법(침전제 적하법)에서 얻어지는  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회의 특성과 비교 검토하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

평균입경이 18.27 $\mu\text{m}$ 인 국내 발전소에서 배출된 석탄회를 피복체로 하였고, 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 석

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

Table 1. Chemical contents of coal fly ash.

Chemical Content(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>	Fixed Carbon
69.70	18.38	6.97	0.72	2.05	0.39	0.49	1.30	2.8

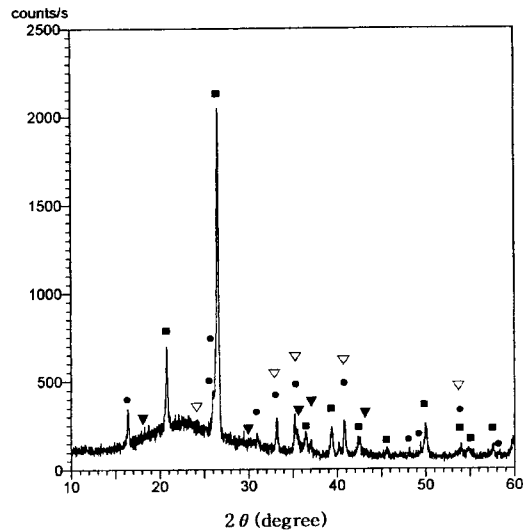


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of raw coal fly ash.  
 ■; Quartz, ●; Mullite, ▼; Magnetite, ▽; Hematite

탄회의 주성분인 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 각각 69.70wt%, 18.38wt%을 나타내었고, 불순물로는 산화철이 가장 많이 존재하였으며, CaO, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO 순으로 조사되었다. 석탄의 미연소에 의해 발생하는 미연탄소는 2.8wt% 함유되어 있었으며, 석탄회의 입경은 1μm의 미분에서부터 100μm까지로 폭 넓은 입도분포를 갖고 있었다. Fig. 1은 석탄회 성분의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절분석을 행한 결과이다. 석탄회의 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.

석탄회에 TiO<sub>2</sub>의 피복을 위하여, TiO<sub>2</sub>의 공급원으로는 TiCl<sub>4</sub>(98.0%, KANTO CHEMICAL CO.) 수용액과 HCl(36.46%, 동양화학)을 혼합한 수용액을 사용하였다. TiCl<sub>4</sub> 염산 혼합 수용액 중 TiCl<sub>4</sub>와 염산의 혼합비는 1M:2.5M로 하였다. 중화제로는 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 수용액을 이용하였다. 본 실험에서 피복체로 사용된 원료 석탄회의 중량은 36g으로 하였고, TiO<sub>2</sub>의 피복량은 TiO<sub>2</sub> 피복된 석탄회 전중량에 대하여 20wt%로 고정하였다. 이때 피복제로는 0.2M의 TiCl<sub>4</sub> 수용액 250ml가 사용되었다. 실험방법은 TiCl<sub>4</sub> 수용액의 화학당량에 해당하는 농도의 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 수용액을 500ml 4구 플라스크에 넣고 석탄회를 투입한 후 200rpm의 속도로 교반하면서 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 peristaltic pump(Cole-Parmer Instrument Co., Masterflex)를 이용하여 1.3ml/min 속도로 적하하여 석탄회 표면에 Ti(OH)<sub>4</sub>를 피복하였다. 한편, 일반적인 침전법(침전제 적하법)에 의해 TiO<sub>2</sub>를 피복하는 경우에는 위와 동량의 피복제에 석탄

회를 현탁하고 위와 동량의 침전제를 적하하였다. 본 연구에서는 종래의 일반적인 침전법을 method 1으로, 피복제 적하법을 method 2로 표기하였다.

피복이 완료된 석탄회는 경사법(decantation)으로 3회 세정 후 여과하여 70℃에서 24시간 동안 건조하였다. 중화 반응으로부터 석탄회의 표면에는 티타늄의 수화물이 형성하게 되는데, 이것을 anatase형 TiO<sub>2</sub>로 결정화하기 위해 300℃에서 700℃ 온도 범위에서 열처리하였다. 열처리한 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회에 대하여 결정구조, 결정립 크기, 형상 관찰 및 광촉매 특성 평가 등을 행하였다.

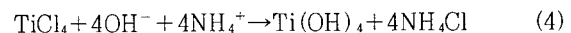
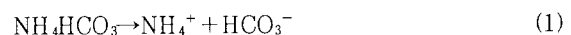
석탄회 및 피복 TiO<sub>2</sub>의 결정구조와 결정립 크기 분석은 CuKα를 선원으로 사용한 분말 X선 회절 분석 장치(RIGAKU CO., RTP300RC)를 사용하였다. TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 회절선의 적분폭으로부터 Scherrer 식을 이용하여 구하였다.<sup>11,12)</sup> 석탄회에 TiO<sub>2</sub>의 입자의 피복 상태 및 피복량 확인을 위해 주사전자현미경(SEM JEOL Co., JSM 5410)촬영과 EDX를 행하였다.

질소산화물(NO)의 분해능의 측정은 전보에서 보고한 장치를 이용하여 측정하였다.<sup>9)</sup> 측정장치 내의 질소산화물의 초기 농도는 3~4ppm이 되도록 조절하였다. 광촉매 반응은 자외선 램프를 켜고 반응용기 위의 고무판을 제거함과 동시에 개시되어, 7분마다 순환 펌프를 정지하고, gastec(株)의 질소산화물(NO+NO<sub>2</sub>) 전용의 검지관(No.11L)을 사용하여 장치 내의 질소산화물 농도를 4회(UV 조사시간 총 28분) 측정하여, 시간경과에 따른 질소산화물의 감소량을 관찰하였다. 이 실험에서 사용된 자외선(254nm)의 강도는 0.85mW/cm<sup>2</sup>이었다. 검지관(No.11L)은 측정범위가 0.04~16.5ppm이며, NO와 NO<sub>2</sub>의 총농도가 검출되는 방식으로, 검지관 중에 질소산화물 함유가스가 유입되면 검지관의 색이 백색에서 황등색으로 변색된다.

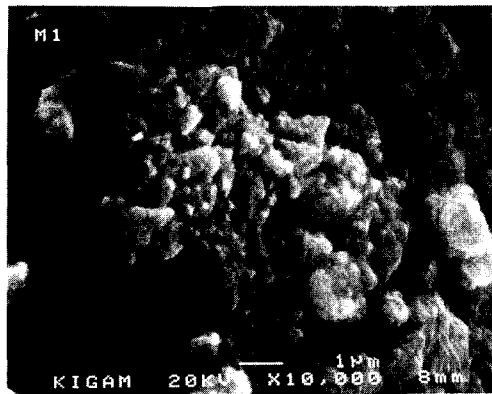
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 순수한 TiO<sub>2</sub>의 제조

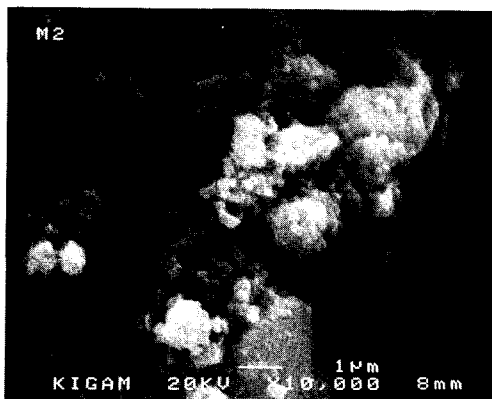
TiCl<sub>4</sub> 수용액으로부터 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>의 침전제를 이용한 티타늄 수산화물의 생성반응은 다음과 같이 나타낼수 있다.



산성용액 중에서 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>은 (2)~(3)식과 같이 분해하고, 이 때 생성된 OH<sup>-</sup> 이온에 의해 Ti<sup>4+</sup> 이온이 Ti(OH)<sub>4</sub>로 침전하게 된다.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs of pure  $\text{TiO}_2$  particles obtained by method 1 (a) and method 2 (b).

Method 1과 2에서 모두 위의 반응이 진행되지만 method 1의 경우에는 낮은 pH 영역에서 이 반응이 시작되고 method 2의 경우에는 비교적 높은 pH의 영역에서 중화반응이 일어나는 차이가 있다. 먼저, 각각의 반응에서 얻어지는 생성물의 형상 및 결정구조를 관찰하였다. Fig. 2(a)는 method 1에 의해 얻어진  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 를  $300^\circ\text{C}$ 로 열처리하여 결정화시킨  $\text{TiO}_2$ 의 SEM 사진을 보이고 있다. 이 경우는  $\text{TiCl}_4$  수용액에  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 의 침전제가 적하되므로 반응초기에는 반응생성물이  $\text{TiCl}_4$  수용액에 존재한다고 할 수 있다. 반응초기의  $\text{TiCl}_4$  수용액의 pH는 0.1을 나타내었고, 중화반응의 종료점은 pH는 5로 하였다.  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 의 침전은 pH 1.0 부근에서 발생하기 시작하였고 pH 2.0 이상에서 급격히 발생하였다. Fig. 2(b)는 method 2에 의해 얻어진  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 를  $300^\circ\text{C}$ 로 열처리하여 결정화시킨  $\text{TiO}_2$ 의 SEM 사진이다. 이 경우는  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  수용액에  $\text{TiCl}_4$  수용액이 적하되므로 반응초기에는 반응생성물이  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  수용액에 존재하게 된다. 반응초기의  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  수용액의 pH는 7.8을 나타내었고, 중화반응의 종료점은 pH는 5로 하였다.  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 의 침전은 pH 6.5 부근에서 발생하기 시작하였고 pH 6.0 이하에서 급격히 발생하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이, method 1에 의해서 얻어진  $\text{TiO}_2$ 나 method 2에 의해 얻어진  $\text{TiO}_2$  모두  $0.2\mu\text{m}$  정도의 미세한 입자가

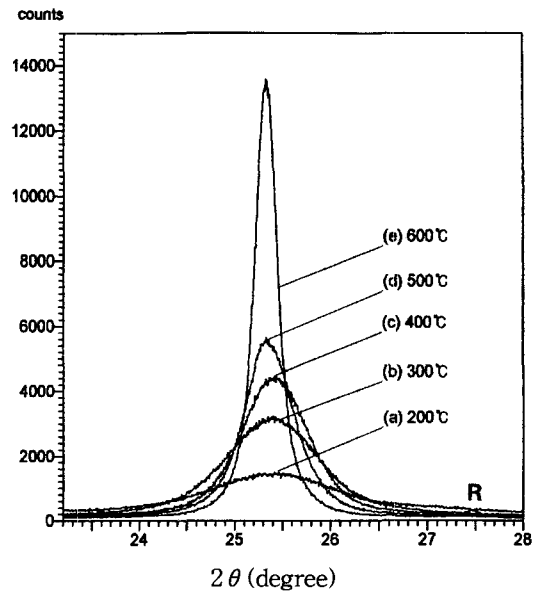


Fig. 3. The change of X-ray diffraction patterns of (101) plane of pure  $\text{TiO}_2$ (anatase) particles obtained by method 1 according to heat treatment temperature. R: Rutile

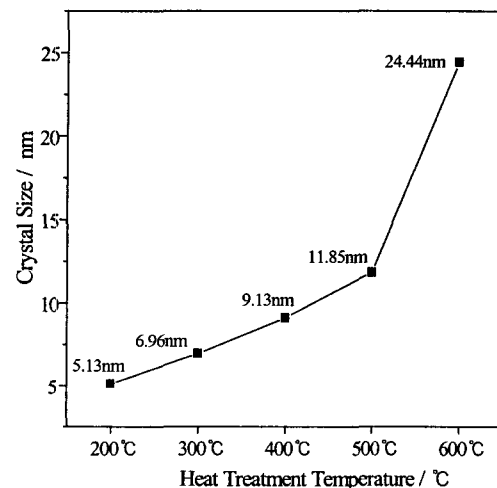


Fig. 4. The change of crystal size of pure  $\text{TiO}_2$ (anatase) according to heat treatment temperature.

서로 응집되어 있었으나, method 1에 의해 얻어진  $\text{TiO}_2$ 가 좀더 치밀한 조직을 갖고 있다.

Fig. 3은 method 1에 의해 얻어진  $\text{TiO}_2$ 를  $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 2시간 동안 열처리하여 X선 회절분석을 행한 결과로, 전형적인 anatase형  $\text{TiO}_2$ 의 (101)면의 회절피크를 나타내고 있다. 열처리 온도가 낮은  $200^\circ\text{C}$ 에서의 회절피크는 결정의 크기가 작아 회절피크의 퍼짐성(broadening)이 현저하였으며<sup>13)</sup>, 열처리 온도의 증가로 회절 피크의 퍼짐성은 감소하고 강도는 증가하는 경향을 나타내었다. Anatase의 X선의 회절강도는 열처리 온도  $600^\circ\text{C}$ 에서 크게 증가하였고, rutile의 (110)면의 회절피크도  $27.4^\circ$  ( $2\theta$ ) 부근에서 나타나기 시작하였다. Fig. 4는 Scherrer식을 이용하여 anatase의 (101)면의 X선 회절피크로부터 얻은 열처리 온도의 증가에 따른 결정립 크기의 변화를 조사한 결과이다. 이 결과로부터 Method 1에 의해 얻어진

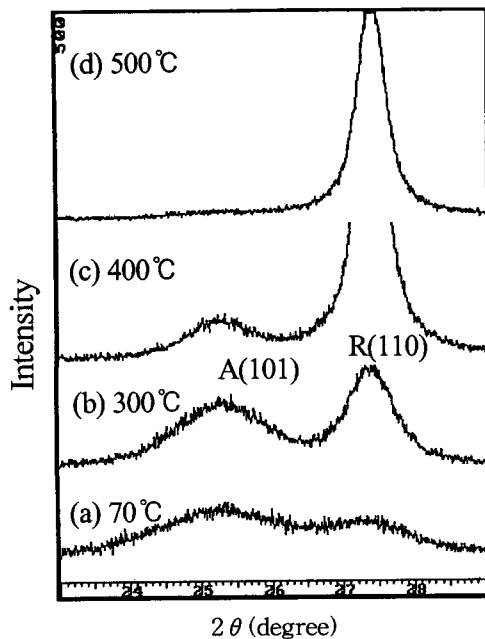


Fig. 5. The change of X-ray diffraction patterns of pure  $\text{TiO}_2$  particles obtained by method 2 according to heat treatment temperature. A : Anatase, R : Rutile

$\text{Ti}(\text{OH})_4$ 를  $200^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 산화하게 되면 약 5nm의 결정립 크기를 갖는 anatase형  $\text{TiO}_2$ 가 형성됨을 알 수 있다. anatase의 결정립 크기는 열처리 온도의 상승에 따라 증가하였고, 열처리 온도  $600^\circ\text{C}$ 에서 급격히 증가하였다.

Fig. 5는 method 2에 의해 얻어진 침전물을  $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 2시간 동안 열처리하여 X선 회절분석을 수행한 결과이다. 생성 침전물을 단순히  $70^\circ\text{C}$ 에서 건조한 (a)의 X선 회절 분석 결과에 있어서는,  $2\theta$ 가  $25.3^\circ$ 에서 anatase의 (101)면의 회절 피크가 나타났고 동시에  $2\theta$ 가  $27.4^\circ$ 에서 rutile의 (110)면의 회절피크가 존재하였다. 이 결과로부터 method 2에서는 중화반응에 의해 anatase와 rutile의 혼합된 결정구조를 갖는 결정성  $\text{TiO}_2$ 가 생성됨을 알 수 있다. 이 결정성  $\text{TiO}_2$ 는 열처리에 의해 쉽게 anatase에서 rutile로 상전이 되었고, 열처리 온도  $500^\circ\text{C}$ 에서는 완전히 rutile로 상전이되었다.

### 3.2. $\text{TiO}_2$ 피복 석탄회의 제조

Fig. 6은 method 1과 2에 의해 석탄회 표면에  $\text{TiO}_2$ 의 피복을 수행하고, 각각의 방법에 의해서 얻어진  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 6의 사진에서 구의 형상을 보이는 것이 석탄회이고, EDX 분석결과 그 표면의 A 및 C 부분과 같이 약간 밝은 부분들이  $\text{TiO}_2$ 의 피복층임을 확인할 수 있었다. 또한, 일부의  $\text{TiO}_2$ 는 B 및 D 부분과 같이 응집된 형태로도 존재하였다. Method 1과 2에 의해 석탄회 표면에 피복된  $\text{TiO}_2$ 의 피복층을 비교하여 보면, method 1의  $\text{TiO}_2$  피복층은 매우 치밀한 반면, method 2의  $\text{TiO}_2$  피복층은  $0.2\mu\text{m}$  정도의 미세한  $\text{TiO}_2$  입자의 형태가 남아 있는 다소 bulky한 상태의 표면상태를 나타내고 있으며, method 1과 비교하여 method 2의 경우



(a)



Fig. 6. SEM photographs of  $\text{TiO}_2$  coated coal fly ash obtained by method 1 (a) and method 2 (b).

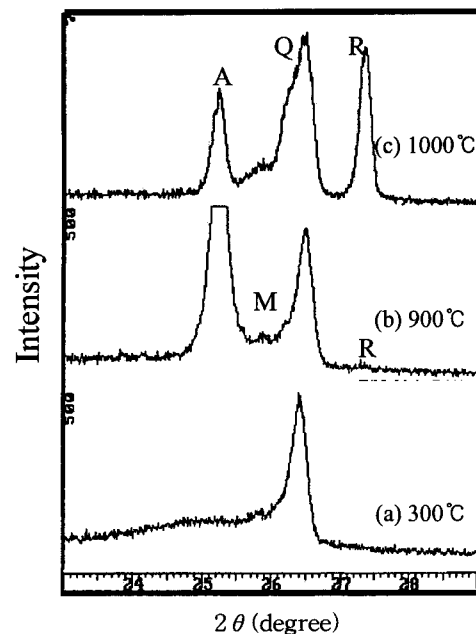


Fig. 7. The change of X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  coated coal fly ash obtained by method 1 according to heat treatment temperature. Q : Quartz, M : Mullite, A : Anatase, R : Rutile

가 더 균일한  $\text{TiO}_2$  피복층이 형성되어 있음을 알 수 있다.

$\text{TiO}_2$ 의 결정구조 및 결정립 크기는 광촉매 활성에 직접적인 영향을 주기 때문에<sup>14~18)</sup>, 각각의 방법에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회를 열처리하여 열처리 온도 상승에 따른

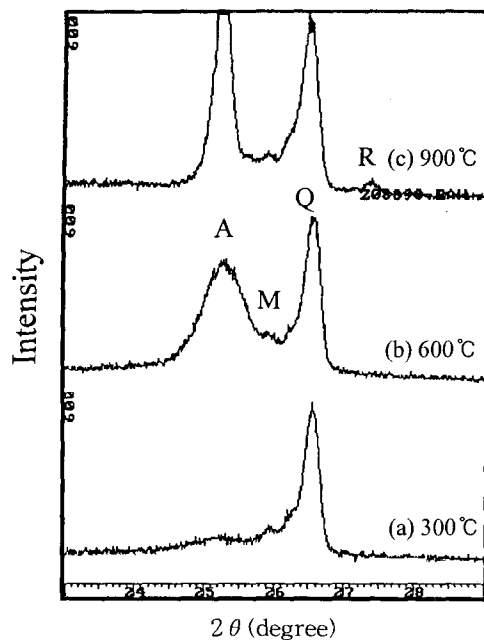


Fig. 8. The change of X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  coated coal fly ash obtained by method 2 according to heat treatment temperature. Q: Quartz, M: Mullite, A: Anatase, R: Rutile

$\text{TiO}_2$ 의 결정구조 변화 및 결정립 크기의 변화를 조사하였다. Fig. 7은 method 1으로부터 제조된  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회를 300~1000°C 온도 범위에서 2시간 동안 열처리하여 X선 회절분석을 수행한 결과이다. 열처리 온도 300°C에서는 석탄회의 X선 회절피크인 mullite와 quartz의 회절피크가 보이고, X선 회절강도가 매우 낮은 anatase의 회절피크가 25.3° ( $2\theta$ ) 부근에 나타나 있음을 확인할 수 있다. 이 anatase의 회절피크의 강도는 열처리 온도의 상승에 따라 증가하였고, 열처리 온도 900°C에서 일부가 rutile로 상전이를 일으켰으며, 1000°C에서는 상당 부분의 anatase가 rutile로 상전이되었다. 이러한 상전이 시작 온도는 순수한  $\text{TiO}_2$ 와 비교하여 300°C 정도 상승된 것이다. Banfield<sup>19)</sup>는 처음에 형성된 rutile의 결정립은 공존하는 (아직 상전이가 일어나지 않은) anatase의 결정립과 비교하여 약 8배 큰 체적을 가지며, anatase는 rutile로 상전이하기 전에 임계 입자크기에 도달할 필요가 있다는 사실과 첨가제가 결정립의 조대화 및 상전이율에 영향을 준다는 사실을 지적한 바 있다. 본 연구의 경우에 있어서도, 석탄회에 피복된  $\text{TiO}_2$ 의 상전이 온도 상승은 석탄회 어느 구성 성분이 anatase에서 rutile로의 상전이를 억제한 것으로 생각된다. 그러나, 여기에 대한 원인을 정확히 알기 위해서는 좀더 연구가 필요하다. 그런데, 이러한 상전이 온도의 상승은 광촉매 활성이 우수한 anatase가 넓은 온도범위에서 존재하게 하므로, 광촉매의 제조에 있어서는 바람직한 현상으로 생각된다.

Fig. 8은 method 2에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회를 300~900°C의 온도 범위에서 2시간 동안 열처리하여 X선 회절분석을 수행한 결과이다. 열처리 온도 300°C에서는 method 1에서와 마찬가지로 석탄회의 X선 회절피크인

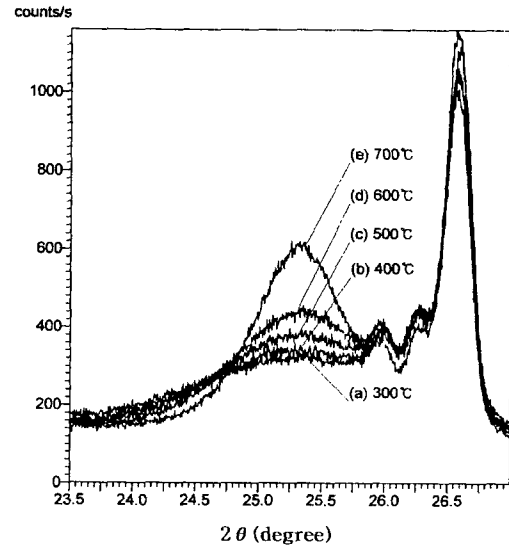


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  coated coal fly ash obtained by method 1 in the range of 23.5~27° ( $2\theta$ ).

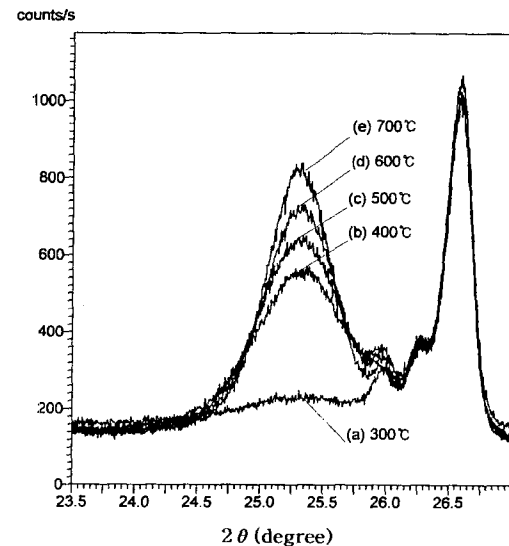


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of  $\text{TiO}_2$  coated coal fly ash obtained by method 2 in the range of 23.5~27° ( $2\theta$ ).

mullite와 quartz의 회절피크가 보이고, X선 회절강도가 매우 낮은 anatase의 회절피크가 25.3° ( $2\theta$ ) 부근에 나타났다. 이 anatase의 회절피크 역시 회절강도는 열처리 온도의 상승에 따라 증가하였고, method 1에서 얻어진 피복  $\text{TiO}_2$ 와 열처리 온도 900°C에서 일부가 rutile로 상전이를 일으키기 시작하였다. 이 실험 결과로부터, method 2의 경우는, 동일한 방법으로 제조된  $\text{TiO}_2$ 가 anatase와 rutile의 혼합 결정이었음을 고려할 때,  $\text{TiO}_2$ 를 석탄회에 피복하므로 해서 온도에 대한 안정성이 증가된 anatase 단일 결정의  $\text{TiO}_2$  피복층이 얻어질 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 9와 10은 method 1과 2로부터 석탄회의 표면에 피복된 anatase형  $\text{TiO}_2$ 의 온도에 따른 결정립 크기의 변화를 조사하기 위해서, 25.3° 부근의 anatase의 (101)면에 대한 X선 회절피크를 정밀 분석한 결과이다. Fig. 9는 method 1에서 얻은  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회의 온도별 회절피크

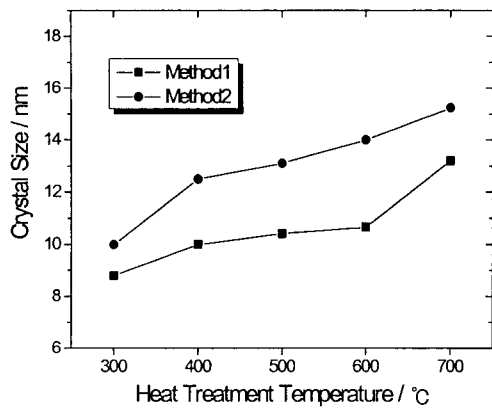


Fig. 11. The change of crystal size of anatase  $\text{TiO}_2$  coated on coal fly ash.

로, 회절피크의 퍼짐성은 낮은 온도 범위인 300~400°C에서 현저하였고, 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 회절피크의 강도는 열처리 온도의 상승에 따라 증가하다가 700°C에서 비교적 급격히 상승하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 온도 상승에 의한 anatase 결정의 결정립 성장에 기인된 것이다. Fig. 10은 method 2에서 얻은  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회의 온도별 회절피크로, 회절피크의 퍼짐성은 열처리 온도가 300일 때 가장 현저하였고, 열처리 온도 400°C일 때 크게 감소하는 경향을 보여, Fig. 9의 결과와는 다소 다른 거동을 나타내었다.

Fig. 11은 Fig. 9와 10의 anatase X선 회절분석 결과로부터 Scherrer식을 이용하여 계산된 anatase의 결정립 크기를 온도 함수로 나타낸 것이다. 결정립 크기는 열처리 온도의 상승에 따라 모두 증가하는 경향을 보였으나, 동일 온도에서 열처리할 때 method 1에 의해 생성된 anatase가 method 2에 의해 생성된 anatase 보다 더 작은 결정립 크기를 갖고 있었다. Method 1의 경우 열처리 온도 300°C에서 결정립 크기는 9nm였고, 온도의 상승에 따라 점진적으로 증가하다가 700°C에서 급격히 증가하여 anatase의 결정립 크기는 13.2nm를 나타내었다. Method 2의 경우는 열처리 온도 300°C에서 10nm를 보였으나, 400°C에서 12.5nm로 비교적 큰 폭으로 증가하였고 500°C부터는 점진적으로 증가하여 700°C에서는 15.2nm를 나타내었다. Method 2의 경우 결정립 크기의 증가율이 높은 온도 영역에서 보다도 낮은 온도 영역에서 큰 것은 method 2에 의해 생성된 anatase의 1차 입자의 크기가 작고 method 1에 비교하여 bulky한 상태의 응집체를 형성하고 있어 낮은 온도에도 쉽게 결정립 성장을 일으키기 때문이라고 생각된다. 한편, method 1의 방법에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회의 anatase의 결정립 크기와 Fig. 4의 순수한  $\text{TiO}_2$ 의 결정립 크기 변화를 비교하면, 순수한  $\text{TiO}_2$ 는 낮은 열처리 온도에서는 더 작은 결정립 크기를 보이지만 열처리 온도가 500°C 이상에서는 결정립 크기가 피복  $\text{TiO}_2$  보다도 커지며, 열처리 온도 상승에 따른 결정립 크기의 증가율도 피복  $\text{TiO}_2$  보다 크다는 사실을 알 수 있다. 이 결과로부터,  $\text{TiO}_2$

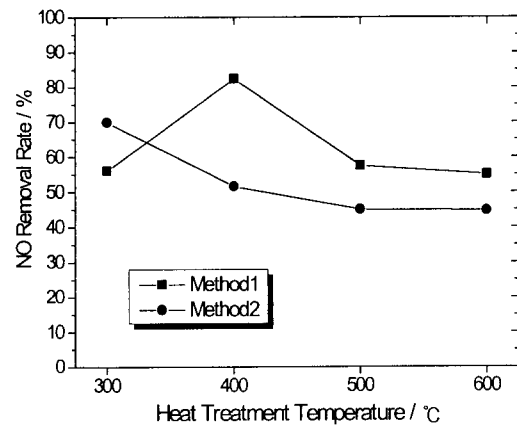


Fig. 12. Removal rate of NO gas according to heat treatment temperature.

를 석탄회 표면에 피복함으로써 해서 결정립 성장의 억제가 일어남을 확인할 수 있었다.

Fig. 12. 각각의 방법에 의해서 만들어진  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회에 대하여 광촉매 활성을 평가할 목적으로 열처리 온도에 따른 질소산화물 제거율을 측정한 결과이다. Fig. 12에 나타난 질소산화물 제거율은 UV를 조사하여 28분 경과했을 때의 값이다. Method 1에 의해 얻어진  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회는 열처리 온도가 300°C에서는 56.2%의 질소산화물 제거율을 나타내었고, 열처리 온도 400°C에서 82.5%로 최대값을 보였으며, 500°C 이상의 열처리 온도로 상승됨에 따라 질소산화물 제거율은 감소하였다. 한편, method 2에 의해 얻어진  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회는 열처리 온도 300°C에서 70%로 최대값을 나타내고 열처리 온도의 상승에 따라 질소산화물은 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과로부터 열처리 온도가 300°C일 때만 제외하고 다른 열처리 온도 범위에서는 모두 결정립 크기가 작은 method 1의  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회가 더 높은 질소산화물 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도 300°C에서 method 1 보다 method 2에서 얻어진  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회가 더 높은 질소산화물 제거율을 나타내는 것은, 비록 method 1에서 얻어진  $\text{TiO}_2$ 의 결정립 크기가 더 작다 할지라도 anatase의 결정립 크기가 10nm인 method 2의 anatase의 결정성이 보다 우수하기 때문이라고 생각된다. Method 1 및 2의 어떤 경우에도 anatase의 결정립 크기가 약 10nm일 때 가장 높은 질소산화물 제거율을 나타내고 있는데, 이러한 사실은 피복  $\text{TiO}_2$ 가 높은 광촉매 활성을 갖기 위해서는 anatase의 결정립 크기가 작은 편이 유리하지만<sup>14,15)</sup> 동시에 적당한 결정화가 수반되어야 한다는 것을 시사해 주고 있다. 본 연구에서 제조된  $\text{TiO}_2$  피복 석탄회의 경우에 있어서는 anatase가 결정화하여 최대의 광촉매 활성을 나타내기 위한 최소의 결정립 크기는 약 10nm인 것으로 생각된다.

이상의 실험결과로부터, method 2는 method 1과 비교하여 Fig. 6의 SEM 사진에서와 같이 보다 좋은  $\text{TiO}_2$  피복층을 형성함에도 불구하고, 결정립 성장이 쉬운 구조를 갖고 있어 비교적 낮은 광촉매 활성을 보이고 있는데, 만일

열처리에 따른 anatase의 결정립 성장을 억제할 수 있는 방법이 고안된다면  $\text{TiO}_2$ 의 또 다른 우수한 피복방법이 될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

1) Method 1(종래의 침전법) 및 method 2(피복제 적하법)에 의해 얻어진 순수한  $\text{TiO}_2$ 는 모두  $0.2\mu\text{m}$  정도의 미세한 입자로 구성되어 있었다. Method 1에서 얻어진  $\text{TiO}_2$ 는 열처리 온도  $200^\circ\text{C}$ 에서 anatase의 단일 결정구조를 갖고 있었으나, method 2에서 얻어진  $\text{TiO}_2$ 는 anatase와 rutile의 혼합 결정구조를 나타내었다.

2) Method 1 및 method 2에 의해 석탄화에 피복된  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조는 순수한  $\text{TiO}_2$ 와는 달리 모두 anatase의 단일 결정구조를 나타내었고, rutile로의 상전이 온도는  $900^\circ\text{C}$ 이었다. 석탄화 표면의  $\text{TiO}_2$  피복 상태는 method 1에 의해 얻어진  $\text{TiO}_2$  피복층이 더 치밀한 구조를 가지고 있었지만, method 2에 의해 얻어진  $\text{TiO}_2$  피복층이 더 균일하였다.

3) 결정립 크기는 열처리 온도  $300^\circ\text{C}$ 에서 method 1과 2에 따라 각각 8.8, 10nm이었으며, 열처리 온도  $600^\circ\text{C}$ 에서는 10.7nm와 14nm로, method 1 보다 method 2에 의해서 얻어진 피복  $\text{TiO}_2$ 가 더 큰 값을 보였다. 이것은 method 2에 의해 생성된 anatase의 1차 입자의 크기가 작고 method 1에 비교하여 덜 치밀한 상태의 응집체를 형성하고 있어 낮은 온도에도 쉽게 결정립 성장을 일으키기 때문이다.

4) 질소산화물 제거율은 동일 열처리 온도에서 석탄화에 피복된  $\text{TiO}_2$ 의 결정립 크기가 작은 method 1의 경우가 높았으며, 최대 질소산화물 제거율은 열처리 온도  $400^\circ\text{C}$ 일 때로 82.5%를 나타내었다. 그러나, 열처리 온도  $300^\circ\text{C}$ 에서는 method 2에서 얻어진 피복  $\text{TiO}_2$ 의 질소산화물 제거율은 70%로, 결정립 크기가 작은 method 1의  $\text{TiO}_2$ 보다 더 높은 값을 나타내었다. 이것은 method 2에 의해 얻어진 피복  $\text{TiO}_2$ 가 비록 결정립 크기는 크지만 anatase의 결정성이 더 높기 때문이고, 본 연구에 있어서 석탄화에 피복된  $\text{TiO}_2$  결정이 가장 높은 광촉매 활성을 나타내기 위한 최소의 결정립 크기는 약 10nm이었다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Tanaka, Mario 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. 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 and H.J. Lee, Korea Journal of Materials Research, **11** (8), 690 (2001).
10. H. Nakamura, Y. Chen, K. Kimura, H. Takeyama and H. Hirose, J. Ceramic Society of Japan, **105**(11), 1037 (1997).
11. V.S. Zaitsev, D.S. Filimonov, I.A. Presnyakov, R.J. Gambino and B. Chu, J. Colloid & Interface Science, **212**, 49 (1999).
12. J.A. Langford and A. J.C. Wilson, J. Appl. Cryst., **11**, 102 (1978).
13. L.H. Edelson and A.M. Glaeser, J. Am. Ceram. Soc., **71** (4), 225 (1988).
14. M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, J. Phys. Chem., **91**, 4305 (1987).
15. H. Harada and T. Ueda, Chem. Phys. Lett., **106**, 229 (1984).
16. L. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay and J.D. Freihaut, Journal of Catalysis **196**, 253 (2000).
17. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima, Chemistry Letters, **69** (1996).
18. H. Kominami, J. Kato, M. Kohmo, Y. Kera and B. Ohtani, Chemistry Letters, **1051** (1996).
19. J.F. Banfield, B.L. Bischoff and M.A. Anderson, Chem. Geol., **110**, 211 (1993).