

TiO₂ 피복 석탄회의 광촉매 활성화에 미치는 불순물 Fe₃O₄의 영향
(The effect of impurity Fe₃O₄ on the photocatalytic activity of TiO₂ coated coal fly ash)

유연태, 최영윤, 김병규, 홍성웅, 이희정*
한국지질자원연구원 자원활용연구부, *공주대학교 재료공학과 대학원

1. 서론

TiO₂ 미분체를 광촉매로 이용하는 경우에는 응집현상 때문에 용도제한이라는 문제점이 있어 지지체에 담지시켜 사용하는 경우가 많다. 지지체로서는 제올라이트와 같은 다공성 물질이 일반적으로 사용되고 있는데, 합성 제올라이트는 가격이 비교적 비싼 재료로 가격을 상승시키는 요인이 되고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해, 침전법을 이용하여 지지체를 석탄회로 하는 TiO₂ 피복 광촉매를 개발한 바 있다. 그러나, 석탄회 중에는 미연탄소를 비롯한 Fe, Na, Ca, K 등 많은 불순물이 존재하여, 이들이 광촉매 활성화에 미치는 영향이 우려되고 있다.

본 연구에서는 석탄회의 불순물 중 미연탄소 다음으로 많은 산화철이 광촉매의 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 석탄회 중 산화철의 결정구조 및 열적거동에 대한 분석을 수행하였고, 광촉매의 활성화와 상관관계에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

원료분말은 평균입경이 약 20 μ m이고 미연탄소 함량이 2.8%인 fly ash를 사용하였다. TiO₂의 공급원으로는 TiCl₄(98.0%, KANTO CHEMICAL CO., JAPAN)와 균일한 핵생성을 위해 HCl(36.46%, 동양화학공업주식회사)를 1M:2.5M 비의 혼합수용액을 만들어 사용하였다. 침전제로는 NH₄HCO₃를 이용하였다. 원료분말과 염산혼합수용액을 500ml 4구 플라스크(four-round flask)에 넣고 NH₄HCO₃ 용액을 Masterflex(Cole-Parmer Instrument Co., CHICAGO)를 이용하여 일정한 속도로 적하하면서 200rpm의 속도로 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 filtering paper를 이용하여 증류수로 수회 세척후 100 $^{\circ}$ C에서 24시간 건조 시킨 후 각각의 시료를 300 $^{\circ}$ C~700 $^{\circ}$ C에서 120분 열처리하였다. 열처리 후 TiO₂의 결정구조와 crystal size 변화를 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 행하였고, 광촉매 특성평가의 방법으로는 UV Lamp(VL-4.LC -CAUTION)를 이용하여 wavelength 254nm, power 8w의 자외선을 광촉매 powder에 조사하는 동안 주입된 NOx gas(4~5ppm)의 제거율로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

석탄회 중 산화철을 주로 magnetite(Fe₃O₄)의 형태로 존재하고 있었다. Magnetite의 band gap energy는 약0.2eV로, 광촉매인 anatase형 TiO₂의 band gap energy(3.2eV)와 많은 차이를 보이며, magnetite가 anatase와 혼재해 있을 경우, 자외선에 의해 anatase로부터 여기된 전자(e⁻)는 magnetite의 conduction band에 전이하게 되며 anatase의 balance band에 남아있는 정공(h⁺)는 magnetite의 balance band에 전이하게 되어 전자와 정공의 재결합이 용이하게 되고, 결과적으로 광촉매 활성을 저하시켰다. Magnetite는 열처리 온도의 상승과 함께 hematite(Fe₂O₃)로 상전이 되었고, 이에 따라 광촉매 활성화도 향상되었다. 광촉매 특성 평가 결과, 석탄회 중 magnetite를 hematite로 완전히 전환시킨 시료의 경우, 질소산화물 측정장치에 질소산화물을 투입하여 28분 경과한 시점에서 질소산화물 제거율은 95%를 나타내었고, 이러한 값은 P-25의 광촉매 활성화에 대한 95% 정도의 값이었다.