

# 석탄회를 담체로 이용한 환경정화용 광촉매 제조 연구

유연태\* · 최영운 · 김병규

한국지질자원연구원 자원활용연구부

## A Study on Preparation of Photocatalyst using Coal Fly Ash as a Carrier for Environmental Purification

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

### 1. 서론

광촉매 이용기술은 청정 에너지인 태양광을 여기 광원으로 사용할 수 있으며 경제적인 환경정화기술로 인식되고 있어 그 관심이 높아가고 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 $\mu$ m 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 여러 가지 다공성 분체들이 이용되고 있다<sup>6)</sup>.

본 연구에서는 보다 값싼 환경정화용 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하기 위하여, 화학적으로 안정하고 구형의 형태를 가지며 경제성이 뛰어난 석탄회를 지지체로 하는 TiO<sub>2</sub> 피복형 석탄회의 제조를 시도하였고, TiO<sub>2</sub>의 생성과 피복특성, 열처리 온도에 따른 결정구조 및 결정입 크기의 변화, 그리고 광촉매 특성의 변화에 대하여 조사하였다.

### 2. 실험방법

TiO<sub>2</sub> 피복에 사용된 시료는 미연탄소의 함량이 각각 다른 4가지 종류의 석탄회로 하였다. 석탄회에 TiO<sub>2</sub>의 피복을 위하여, TiO<sub>2</sub>의 공급원으로는 TiCl<sub>4</sub>(98.0%)수용액과 HCl(36.46%)을 혼합한 수용액을 사용하였다. TiCl<sub>4</sub> 염산 혼합 수용액 중 TiCl<sub>4</sub>와 염산의 혼합비는 1:2.5M로 하였다. 중화제로는 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 수용액을 이용하였다. 소정 농도의 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 500ml 4구 플라스크에 넣고 석탄회를 투입 한 후 200rpm의 속도로 교반하면서 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 용액을 peristaltic pump를 이용하여 1.3ml/min 속도로 적하하였다. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>에 의한 산염기 반응의 종료점은 pH 6으로 하였다. 중화반응으로부터 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(질소산화물 제거율) 등을 행하였다.

### 3. 결과

석탄회 표면에 TiO<sub>2</sub>의 피복에 앞서, TiCl<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>의 중화반응에서 얻어지는 순수한 TiO<sub>2</sub>에 대하여, 열처리 온도에 의한 결정구조 변화 및 광촉매 특성의 변화를 먼저 조사하였다. Fig. 1은 중화반응에서 얻어진 순수한 TiO<sub>2</sub>를 200℃~600℃의 온도범위에서 2시간 동안 열처리하여 X선 회절분석을 행한 결과로, 전형적인 anatase형 TiO<sub>2</sub>의 (101)면의 회절피크를 나타내고 있다.

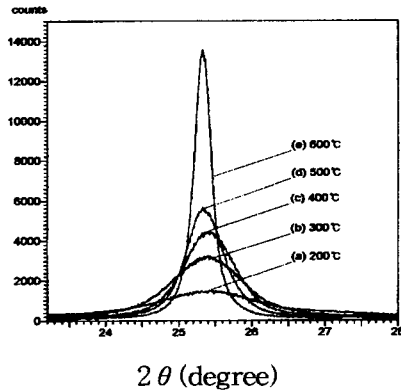


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of pure TiO<sub>2</sub>.

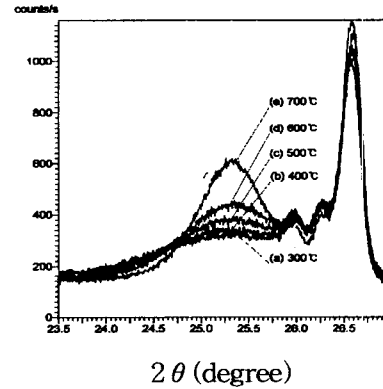


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> coated on coal fly ash.

열처리 온도가 낮은 200°C에서의 회절피크는 결정의 크기가 작아 회절피크의 퍼짐성이 현저하였으며, 열처리 온도의 증가로 회절 피크의 퍼짐성은 감소하고 강도는 증가하는 경향을 나타내었다. Anatase의 X선의 회절강도는 열처리 온도 600°C에서 크게 증가하였고, rutile의 (110)면의 회절피크도 27.4° 부근에서 나타나기 시작하였다. Scherrer식을 이용하여 anatase의 (101)면의 X선 회절피크로부터 anatase의 결정립 크기를 조사한 결과, 열처리 온도 400°C에서 약 9nm를 나타내었고, 이때 광촉매 활성인 질소산화물의 제거율은 최대값(90%)를 보였다.

Fig. 2는 위의 실험방법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 피복 석탄회를 300°C~700°C의 온도범위에서 2시간 동안 열처리한 후 X선 회절분석을 행한 결과이다. 이 열처리 온도에서 TiO<sub>2</sub>의 결정구조는 anatase를 유지하였고, rutile로의 상전이는 900°C에서 시작되었다. 이 결과로부터 석탄회의 표면에 피복된 TiO<sub>2</sub>는 순수한 TiO<sub>2</sub> 보다도 높은 온도범위에서 anatase의 결정구조를 나타낸다는 사실을 알 수 있었다. 석탄회에 피복된 TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 순수한 TiO<sub>2</sub>와 마찬가지로 열처리 온도의 상승에 따라 증가하였지만 증가율은 더 낮았다. 열처리 온도 400°C에서 피복된 TiO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 9.5nm를 나타내었고, 질소산화물 제거율은 67.5%를 보였다. 질소산화물 제거율은 TiO<sub>2</sub>의 피복량의 증가와 석탄회 중 불순물의 양이 적을수록 증가하여 80% 이상의 값을 나타내었다. 이상의 실험을 통하여 환경정화 소재인 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 담체로 석탄회가 사용될 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

- 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)