Korean Chem. Eng. Res., 59(4), 584-595 (2021)
https://doi.org/10.9713/kcer.2021.59.4.584
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매반응기로 구성된 폐가스 처리시스템에서의 광촉매의 비활성화 및 재생 특성

이은주*,**,***·정찬홍*·임광희*,**,***,†

*대구대학교 화학공학과
38453 경상북도 경산시 진량읍 내리리 15
**산업 및 환경폐가스연구소
38453 경상북도 경산시 진량읍 내리리 15
***에코밸리글로벌
38911 경상북도 영천시 금호읍 대구대길 333
(2021년 6월 22일 접수, 2021년 7월 18일 수정본 접수, 2021년 8월 5일 채택)

Characterization of Repeated Deactivation and Subsequent Re-activation of Photocatalyst Used in Two Alternatively-operating UV/photocatalytic Reactors of Waste-air Treating System

Eun Ju Lee*,,***, Chan Hong Chung* and Kwang-Hee Lim*,**,***,†**

**Department of Chemical Engineering, Daegu University, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Kyungsan-si, Kyungbuk, 38453, Korea*
***Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Kyungsan-si, Kyungbuk, 38453, Korea*
****Eco Valley Global, 333 Daegudae-gil, Gemho-eup, Youngchon-si, Kyungbuk, 38911, Korea*
(Received 22 June 2021; Received in revised from 18 July 2021; Accepted 5 August 2021)

요 약

본 연구에서는 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기로 구성된 폐가스 처리시스템의 운전단계와 단계별 광촉매의 비활성화의 상관관계를 사용된 광촉매에 대한 기기분석을 통하여 규명하였다. 선행연구[Lee와 Lim, *Korean Chem. Eng. Research*, 59(4), 574-583 (2021)]의 광촉매 반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A4), 1회 운전하는 동안 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A1), 2회 운전에 사용되고 1회 재생된 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A2) 및 3회 운전에 사용되고 2회 재생된 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A3)와, 1차 재생(AD1) 또는 3차 재생(AD3)된 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체에 대한 BET 분석, SEM, XPS, SEM-EDS 및 FTIR 분석 등을 수행하여, 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체의 비활성화 및 재생 특성을 포함하는 특성 분석을 수행하였다. 그 결과로서, 3회 이상의 여러 번 재생을 수행하는 광촉매의 적정 재생 온도를 200℃ 미만으로 도출하였다. 이러한 광촉매의 적정 재생 온도는 BET 분석결과에서 도출된 기공에 흡착된 에탄올 산화분해 중간생성물의 대부분이 완전 분해가 되어 기공이 재생되는 재생 온도와 거의 일치하였다. 특히, XPS 분석 결과는, 선행연구[Lee와 Lim, *Korean Chem. Eng. Research*, 59(4), 574-583 (2021)]에서 광촉매 반응기의 첫 번째 운전 후에 광촉매의 미세한 비활성화가 발생하였음을 나타내었다. 또한, XPS 분석 결과는, 선행연구[Lee와 Lim, *Korean Chem. Eng. Research*, 59(4), 574-583 (2021)]에서 광촉매 반응기의 두 번째 운전에서 비교적 큰 광촉매의 비활성화가 발생하여 첫 번째 운전성능보다 약 5%만큼 못 미치는 에탄올과 황화수소 각각의 제거효율을 초래하였으나, 세 번째 운전에서의 에탄올과 황화수소의 제거효율은 두 번째 운전에서의 에탄올과 황화수소의 제거효율 실험 결과와 거의 비슷하였다는 연구결과와 일치하였다. 한편, AD3를 사용하여 선행연구[Lee와 Lim, *Korean Chem. Eng. Research*, 59(4), 574-583 (2021)]에서와 같은 광촉매 반응기의 네 번째 운전을 수행할 것을 가정하면, 두 번째 운전에서보다 더 큰 광촉매의 비가역적 비활성화의 발생으로 인하여 에탄올과 황화수소 제거효율이 가장 크게 저하되리라 예상되었다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khlim@daegu.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract – In this study, the correlation between operating stages of waste air-treating system composed of two alternatively-operating UV/photocatalytic reactors, and the deactivation of photocatalyst used in each operating stage, was investigated by instrumental analysis thereon. The repeated deactivation and subsequent re-generation of photocatalyst used in the waste air treating system of previous investigation performed by Lee and Lim (*Korean Chem. Eng. Research*, 59(4), 574-583(2021)), were characterized on virgin photocatalyst-carrying porous SiO_2 media (A4), used photocatalyst-carrying porous SiO_2 media (A1, A2 and A3) collected from the corresponding photocatalytic reactor upon 1st, 2nd, and 3rd run, respectively, regenerated photocatalyst-carrying porous SiO_2 media upon 1 time-run (AD1) and 3 times regenerated photocatalyst-carrying porous SiO_2 media upon 3 time-runs (AD3) by instrumental analysis including BET analysis, SEM, XPS, SEM-EDS and FT-IR. As a result, the proper regeneration-temperature for deactivated photocatalyst to be regenerated several times (more than 3 times), was suggested below 200 °C. Such temperature of deactivated photocatalyst-regeneration was almost consistent to the one, according to BET analysis, at which tiny nano-pores blocked by adsorbed ethanol-oxidative and degraded intermediates (AEODI), were regenerated to be reopened through almost complete mineralization of AEODI. In particular, the results of XPS analysis indicated an incurrence of insignificant deactivation of photocatalysis upon 1st run of UV/photocatalytic reactor (A or C) of the previous investigation. In addition, the results of XPS analysis were consistent with the experimental results of the previous investigation in that 1) deactivation of photocatalyst incurred during 2nd run of the UV/photocatalytic reactor (A or C) resulted in decreased removal efficiency, by ca. 5% and 5%, of ethanol and hydrogen sulfide, respectively, compared with its 1st run; 2) there was insignificant difference between the removal efficiencies of its 2nd run and 3rd run. Furthermore, the removal efficiencies of ethanol and hydrogen sulfide for hypothetical 4th run of photocatalytic reactor in the previous investigation, using AD3, were expected to decrease, compared with its 3rd run, by much more than those for 2nd run in the previous investigation did, compared with its 1st run.

Key words: Waste-air, Alternatively-operating, UV/photocatalytic reactor, Photocatalyst, Deactivation, Regeneration

1. 서 론

환형 광촉매 반응기의 운전을 정지시키고 비활성화된 광촉매를 재생시켜서 폐가스 처리시스템의 지속적 운전이 불가능한 기존 연구와는 다르게, 광촉매 재생을 통하여 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기 중에서, 광촉매 활성이 재생된 하나는 운전시키고 광촉매가 비활성화된 다른 하나는 광촉매를 재생시키면서 폐가스 처리시스템의 지속적 운전이 가능하게 하는 선행연구[1]가 요구되어 진다. 또한, 이러한 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기에 충전된 광촉매의 반복되는 비활성화와 그에 따른 재생 특성의 분석이 이러한 교대로 운전되는 폐가스 처리시스템의 적정 운전조건 구축을 위해서 필요하다. Lee와 Lim[1]은 선행연구로서, 광촉매 재생을 통하여 교대로 운전되는 두 개의 환형 UV/광촉매 반응기(A와 C) 중에서, 광촉매 활성이 재생된 하나는 운전시키고 광촉매가 비활성화된 다른 하나는 UV-광원을 켠 상태에서 100 °C의 공기로 광촉매를 재생시키면서, 에탄올과 황화수소를 동시 함유하는 폐가스를 처리하는 광촉매반응기 시스템의 지속적 운전을 수행하였다. 두 번째보다 세번째 운전의 광촉매 사용 횟수에서 직전 사용 횟수의 경우보다 광촉매의 비가역적 비활성화에 의한 제거효율 감소분의 증가 폭은 미미하거나 더 작아졌다고 보고하였다. Vikrant 등[2]은 광촉매 반응에 의한 가스상 황화수소의 제거에 대한 메커니즘을 Fig. 1과 같이 제안하였다. 가스상 황화수소는 Fig. 1과 같이 정공(h+), OH 라디칼(•OH) 또는 슈퍼 옥사이드(O_2^- 라디칼, $•O_2^-$)과 반응하여 각각 유리황(S^o), SO_2 및 황산이온(SO_4^{-2})으로 전환되었다.

한편 Vorontsov 등[3]은 에탄올의 광촉매 산화에서, 아세트알데히드를 주요 기상 중간생성물로 간주하는 두 단계 공정(two-step process)으로서 식 (1)과 같은 반응식을 제시하였다.

$$CH_3CH_2OH + 0.5\ O_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH0$$
$$CH_3CH0 + 2.5\ O_2 \xrightarrow{-2H_2O} 2\ C0_2 \quad (1)$$

또한 Arana 등[4]은 도핑(doping)하지 않은 TiO_2 광촉매 반응에 의한 기상 에탄올의 제거에서 아세트알데히드로 전환하는 주요 기작(mechanism)을 식 (2)와 같이 제시하였고, 도핑한 TiO_2 광촉매와 다르게 에틸렌글리콜(ethylene glycol)은 생성되지 않았다고 보고하였다.

$$CH_3CH_2OH + h+ \rightarrow CH_3•CHOH + H^+$$
$$\downarrow O_2$$
$$CH_3CHO + HO•_2 \quad (2)$$

광촉매의 비활성화 및 재생에 대하여 다음과 같은 연구가 수행되었다. Saoud 등[5]은 기상의 부틸알데히드(butylaldehyde), 디메틸 설파이드(dimethyl sulfide)와 디메틸 디설파이드(dimethyl disulfide) 저감을 위해서 UV/TiO_2-광촉매 공정, 배리어 유전체 방전 플라즈마(dielectric barrier discharge plasma) 또는 하이브리드 공정으로 구성된 연속반응기를 활용하여 조사하였다. 하이브리드 공정의 시너지효과(synergy effect)는 기상의 부틸알데히드 처리 시에는 존재하였으나, 기상의 디메틸 디설파이드 처리 시에는 광촉매의 비활성화로 인하여 존재하지 않았다. 비활성화된 광촉매의 재생이 광촉매 공정과 저온 플라즈마(nonthermal plasma)의 하이브리드 공정에 의하여 수행되었다. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과로서, 오염원 분해, 비활성화 및 재생 기간동안 Ti^{4+}/Ti^{3+}로 바뀌는 레독스(redox) 촉매가 탐지되었다. 사용되지 않은 광촉매는 Ti^{4+}와 약간 더 작은 Ti^{3+} 피크를 각각 458.5 및 457.8 eV에서 보이나, 광촉매의 비활성화 후에는 Ti^{4+}와 Ti^{3+} 피크의 크기가 사용되지 않은 광촉매 Ti^{4+}와 Ti^{3+} 피크 크기의 각각 20%와 80% 이상이었다. Yang 등[6]은 톨루엔의 촉매(α-, β-, γ-, δ-Mn O_2) 산화에서 산소결핍(oxygen vacancy)과 반응 중간 생성물에 대한 연구를 수행하였는데, 결정화가 우수한 β-MnO_2보다 δ-MnO_2에서 더 쉽게 산소 결핍(oxygen vacancy)이 발생하였다고 보고하였다. Praserthdam 등[7]은 광촉매 비활성화는 파울링(fouling)과 광촉매 표면 산소결핍(oxygen vacancy)이 주요 원인이고, 파울링는 광촉매 활성점을 막아서 발생하는 일시적인 비활성화이어서 공기 중 고온 소성에 의하여 재생이 가능하지만, 산소결핍의 생성은 사용된 촉매의 성능에 중요한 역할을 하는데 그 이유는 비활성화된 촉매가 재생 후에 처음의 활성을 회복하지 못하기 때문이고, 사용한 촉매에서 발생한 산소결핍은 촉매표면에 더 많은

Ti^{3+} 종의 생성을 유발한다고 보고하였다. Wang과 Wang[8]은 산소결핍(oxygen vacancy)은 광전극에 기본한 금속산화물(metal oxide)의 결함으로서 전자와 정공의 재결합을 제고할 수 있다고 보고하였다. 또한 Chen 등[9]도 산소결핍(oxygen vacancy)과 부대적으로 발생하는 Ti^{3+} 종은 광에 의하여 유도된 전자와 정공(hole)의 재결합점으로 작용하여 광촉매 성능을 저감시킨다고 보고하였다. Mamaghani 등[10]은 톨루엔, 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone)의 TiO_2 광촉매 표면에 대한 기상 흡착에 대하여 연구하였는데, 광촉매를 담지하는 지지체에서 TiO_2 광촉매 입자의 코팅과 동질성에 대한 특성을 SEM 분석으로 규명하였고, 메틸 에틸 케톤과 톨루엔의 흡착으로 포화된 TiO_2 광촉매 표면에 대한 FT-IR 분석에서, TiO_2 광촉매 표면에 고립된 -OH기(Ti-OH 및 Ti-OH-Ti)가 매우 활성을 가진 휘발성 유기화합물의 흡착점으로 기능하였다고 보고하였다. Zhang 등[11]은 산소결핍(oxygen vacancy)과 Ti^{3+} 종의 생성은 도핑된 질소 종에서 전자 여기(excitation)에 심각하게 영향을 미쳐서 활성산소인 수퍼 옥사이드(super oxide, $O_2^{\bullet-}$) 생성을 조율하며, 산소결핍(oxygen vacancy)과 도핑된 질소 종의 시너지 효과로서 광촉매 활성을 제고하였으나 Ti^{3+} 이온은 광촉매 활성을 저해하였다고 보고하였다. Corby 등[12]은 산소결핍(oxygen vacancy) 농도가 물 분해를 위한 광촉매 성능에 미치는 영향에 대하여 조사하였는데, 산소 원자의 약 2% 정도의 산소결핍(oxygen vacancy이 광 유도전하 이동체의 최대 농도와 가장 느린 재결합을 제공한다고 보고하였다. Hao 등[13]은 기계적 코팅과 고온에서의 탄소 환원에 의하여 산소결핍(oxygen vacancy)과 Ti^{3+}의 결함을 도입함으로써, 탄소 환원 온도가 제고되면서 XPS 분석의 O1s 피크가 더 높은 결합에너지(binding energy)로 조금씩 이동하는 바와 같이 루타일(rutile) TiO_2의 광촉매 활성이 개선되었으며, 산소결핍(oxygen vacancy)과 Ti^{3+}의 결함을 도입 후에 가시광선의 흡수가 제고되었으며, 산소결핍(oxygen vacancy)과 Ti^{3+}의 벌크와 표면 결함에서 적당한 농도비는 광촉매 성능을 개선하였다고 보고하였다. Medina-Valtierra 등[14]은 공기 중의 페놀을 산화분해하는 TiO_2 나노입자(Degusa P25)를 함유하는 아나타제 광촉매 코팅에 대한 광촉매 활성의 재생을 조사하였는데, 공기 중에서 광촉매를 소성시키는 온도와 같은 450 °C로 3시간 동안 유지하였을 때에 모든 광촉매의 활성이 재생되었다고 보고하였다. Liqiang 등[15]은 가스상의 n-C_7H_{16}과 SO_2를 광촉매 산화시키는 ZnO와 TiO_2 나노입자의 광촉매 활성을 측정하여 n-C_7H_{16} 경우에는 ZnO만 비활성화하고 TiO_2는 활성을 그대로 유지하였으나 SO_2 경우에는 두 종류의 광촉매가 모두 비활성화하였음을 관찰하였다. 또한, 광촉매의 비활성화

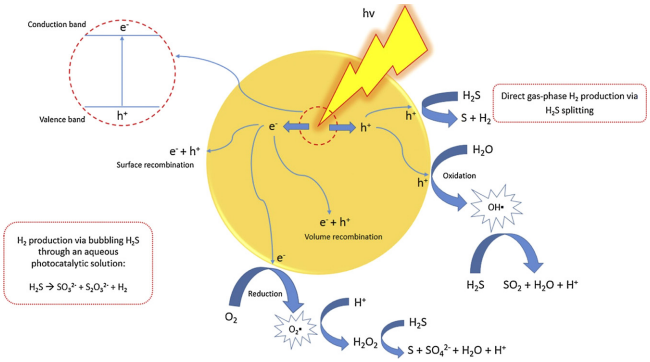

Fig. 1. Schematic of the fundamental mechanisms and reactions involved in the photocatalytic removal of gaseous H_2S [2].

는 반도체 표면의 전도 형태가 광촉매 반응 전의 N 타입에서 물, 이산화탄소 및 SO_3의 산화물 흡착으로 인한 비활성화 후의 P 타입으로 전환되기 때문이라고 제시하였다. 이와 같이 비활성화된 광촉매 나노입자는 초음파환경에서 증류수 세척과 원심분리작업 후 70 °C에서 24 h 건조를 하여 거의 원상태로 재생되었음을 보고하였다. Vorontsov 등[16]은 가스상의 디에틸설파이드(diethyl sulfide)를, TiO_2 suspension으로 20회 세척하여 TiO_2가 침착된 코일 반응기에서 광촉매 산화하여 비활성화된 TiO_2 광촉매를 1) 흡착된 유기생성물이 완전히 무기화될 때까지 자외선으로 계속 조사한 후에 세척하거나(세척된 물에는 황산이 존재); 2) 바로 물 세척(세척된 물에 중간 유기생성물이 존재)하여, 재생시켰음을 보고하였다. 한편 황산에 의한 TiO_2 에칭(etching)으로 설명되는 광촉매의 비가역적 비활성화도 함께 보고되었다. Cao 등[17]은 나노 스케일의 TiO_2 광촉매를 이용한 톨루엔의 광촉매 산화를 관찰하여서 비활성화되는 광촉매가 420 °C 이상의 온도에서 2시간 가열하였을 때에 거의 100% 재생이 가능하다고 보고하였다. Chang 등[18]은 10% TiO_2 (Degussa P-25) 슬러리로 튜브를 코팅하여 기상의 N,N'-dimethylformamide (DMF)에 대한 UV/광촉매 산화를 관찰하며 광촉매의 비활성화를 보고하였는데, 여러 가지 광촉매의 재생 방법 중에서 자외선 환경에서 과산화수소로 비활성화된 광촉매를 재생할 때에 거의 100% 재생 효과가 나타났다고 보고하였다.

본 연구에서는, Lee와 Lim[1]이 선행연구로서 수행한 VOC와 악취 물질을 대표하는 화합물로서 각각 에탄올과 황화수소를 선정하고, 선정된 에탄올과 황화수소를 동시 함유하는 폐가스를 처리하는 교대로 운전되는 두 개의 환형 광촉매 반응기 시스템의 Fig. 2와 같은 운전 및 재생단계에 따른 성능평가를 활용하고 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체의 특성 분석을 통하여 본 연구에서의 광촉매 적정 재생 온도 및 적정 재생 횟수를 도출하였다. 광촉매 반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A4), 1회 운전하는 동안 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A1), 2회 운전에 사용되고 1회 재생된 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A2) 및 3회 운전에 사용되고 2회 재생된 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A3)와, 1차 재생(AD1) 또는 3차 재생(AD3)된 다공성 SiO_2 담체를 BET 분석, SEM, SEM-EDS 분석, 표면 관능검사인 XPS 분석 및 FT-IR 분석을 수행하여 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체의 비활성화 및 재생 특성을 포함하는 특성 분석을 수행하였다.

2. 실 험

2-1. 교대로 운전되는 두 개(A 및 C)의 UV/광촉매반응기로 구성된 시스템의 광촉매 비활성화 및 재생

선행연구[1]에서 환형 광촉매반응기 시스템(A)이 Table 1과 같은 운전조건으로 Fig. 2와 같은 절차에 의하여 Fig. 3과 같은 제거효율로 운전 중일 때, 교대로 운전되는 다른 비활성화된 광촉매 반응기 시스템(C)은 재생되었다. A4, AD1, AD2 및 AD3는, 각각 사용되지 않은 광촉매, 교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템(A)의 선행연구[1]의 운전조건에 의하여 1회 사용 후에 재생된 광촉매, 2회 재생된 광촉매 및 3회 재생된 광촉매를 담지한 다공성 실리카 담체(Fuji Silysia Chemical Ltd., CARiAct Q-30)를 의미한다. 한편 본 연구에서 A1, A2, 및 A3는 각각 A4, AD1 및 AD2를 충전한 환형

Table 1. Operating conditions of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactor(A and C) system

Pollutants in waste air	Feed concentration (ppmv) of sequential runs in order						Waste-air flow rate (L/min)
	A1	C1	A2	C2	A3	C3	
Ethanol	100	100	100	100	100	100	3
H_2S	10	10	10	10	10	10	

Waste air-treating system composed of two annular photocatalytic reactors (effective volume: 1.5 L) packed with porous SiO_2 media carrying TiO_2-anatase photocatalyst, one of which was alternately operated for 32 d/run while the other was regenerated by 100 °C hot air for 5 h with 15 W UV(-A)-light on for 3 d, performed continuously to treat waste air containing ethanol (100 ppmv) and hydrogen sulfide (10 ppmv).

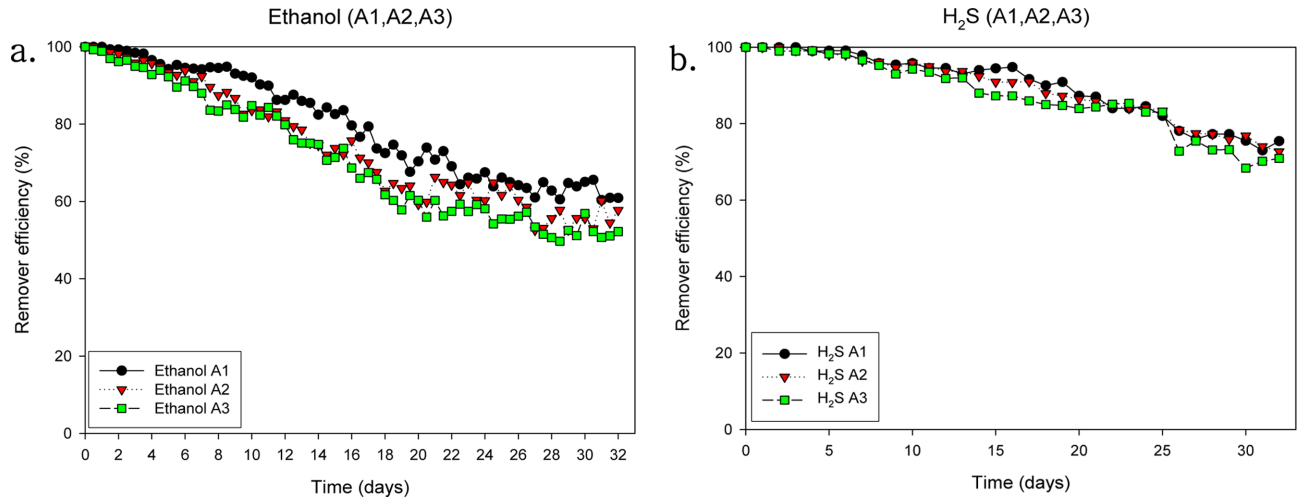

Fig. 3. Removal efficiency of ethanol(a) and hydrogen sulfide(b) at the exit of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactor system (AOTPR) (A1, A2 and A3) system filled with porous silica-based media carrying the photocatalyst of TiO_2 of A4, AD1 and AD2, respectively, in operating orders, versus experimental times of each of alternately repeated runs of AOTPR [1].

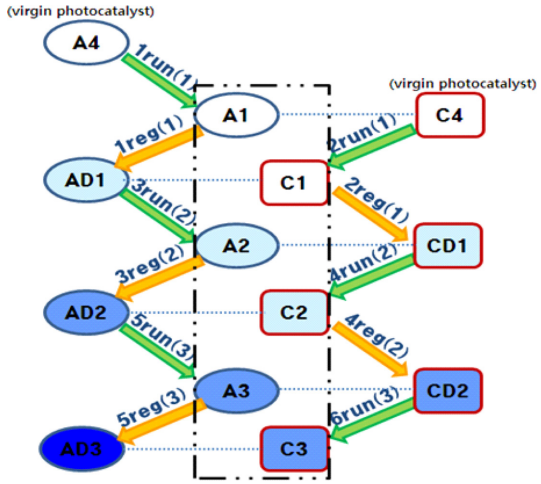

Fig. 2. Procedure of run and regeneration of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactor (A and C) system (AOTPR) [1] (A1, A2 and A3 denote photocatalytic reactors using A4, AD1 and AD2, respectively, as well as used photo-catalyst-carrying porous SiO_2 media, collected from the corresponding photocatalytic reactor upon 1st, 2nd, and 3rd run, respectively, while A4, AD1, AD2 and AD3 denote porous SiO_2 media carrying virgin photocatalyst, regenerated (1reg(1)) photocatalyst-loaded one upon 1 time-run (1run(1)), 2 times regenerated (3reg(2)) photocatalyst-loaded one upon 2 time-runs (3run(2)), and 3 times regenerated (5reg(3)) photocatalyst upon 3 time-runs (5run(3)), respectively, which also applies to C; Both x and y in terms of xrun(y) and xreg(y), denote cumulative number of run or regeneration in AOTPR and, that in A or C, respectively).

광촉매 반응기 시스템을 의미하거나, 또는 각각 A4, AD1 및 AD2를 충전한 환형 광촉매 반응기 시스템들의 운전 후에 시료로 추출된 각각의 광촉매 담체를 의미한다. 비활성화된 광촉매를 재생하기 위하여 전기로에 넣고 100 °C 또는 경우에 따라서 200 °C 및 450 °C 조건에서 5시간 동안 가열 후에, 부하가 없는 광촉매 반응기에 충전하고 3일간 UV-광원을 조사한 후에 광촉매의 재생 특성을 관찰하였다.

2-2. BET 분석

시료의 BET 분석을 surface area & pore size 분석기(Quantachrome Instruments, version 5.04)를 사용하여 수행하였다.

2-3. SEM 분석

시료의 SEM 분석을 위하여 scanning electron microscopy (Hitachi, S-4300)을 사용하였다. SEM 분석에서 미량의 소성된 광촉매 담지 다공성 SiO_2 광촉매 담체를 백금으로 sputter 코팅시키고 15 kV의 가속전압에서 scanning electron microscopy로 표면 형태를 관찰하였다.

2-4. SEM-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS) 분석

시료의 표면 형상과 조성의 변화분석은 Field Emission Scanning Electron Microscopy (Hitachi, SU8220)을 이용한 EDS 분석을 통해 고찰하였다.

2-5. X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) 원소분석

시료의 XPS (Quantera SXM, ULVAC-PHI Inc. Japan) 분석을 진

행하여 각 시료의 표면에서의 성분 및 조성 분석을 수행하였다. XPS 분석은 monochomatic Al-KαX-ray (24.96 W, 100 μm)을 사용하였고, tilt angle과 pass energy는 각각 45º 및 280 eV이었다. 284.6 eV에서의 지방족 C 1s 피크를 내부 표준으로 사용하였다. 본 연구에서는 티타늄(Ti), 실리콘(Si), 산소(O), 탄소(C) 및 황(S) 등 5종의 원소 분석을 위하여 광촉매 담지 다공성 SiO_2 담체의 표면을 조사하였다.

2-6. FT-IR 분석

KBr 분말과 시료의 분말을 100:1의 비율로 혼합하고 곱게 갈아서 혼합물을 압축하여, 펠렛을 제조하였다. KBr pellet method로 이러한 펠렛의 FTIR 스펙트럼(Perkin Elmer, Frontier) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. BET 분석 결과

A1, A2, A3 및 A4의 BET 분석을 수행하였고 그 결과는 Table 2와 같다. A1, A2, A3 및 A4의 BET 분석 결과로서, 광촉매 재생 및 광촉매반응기시스템 운전 회수 및 재생 회수가 증가하면서, BET 표면적은 거의 변하지 않았으나 총 기공 부피는 1회 운전 결과보다 30-40% 만큼 감소하였다. 또한, 평균 기공 크기는 기공 부피가 감소함에 따라서 감소하였다. 한편 A4의 평균 기공 크기는 선행연구[1]의 다공성 실리카 담체의 SEM 분석에서 관찰된 A4의 기공 크기인 약 30 nm 값에 근접하였다.

한편 AD1(100 ºC)와 AD3(100 ºC)의 BET 분석과, 200 ºC 또는 450 ºC의 전기로에서 각각 재생된 AD3(200 ºC)와 AD3(450 ºC)의 BET 분석은 Table 3과 같다. AD1와 AD3의 BET 분석 결과로서, 100 ºC에서 재생된 AD1 (100 ºC)은 AD3(100 ºC)보다 BET 비표면적, 총 기공부피 및 평균 기공크기가 각각 5~14% 정도 작아졌다. 한편 AD3에서 재생 온도를 증가할수록 BET 비표면적과 총 기공부피는 증가하였다. 그러나 평균 기공 크기는 재생 온도가 100 ºC에서 200 ºC로 증가할 때는 약 9% 정도 감소하였으나 200 ºC에서 450 ºC로 증가할 때는 거의 변화가 없었다. 그 이유는, 기공에 흡착 포화된 에탄올 산화분해 생성물이 재생 온도가 올라갈수록 점점 더 많은 부분이 완전 분해가 되어서 작은 나노 기공이 재생되면서 평균 기공 지름이 감소하고, 재생 온도가 200 ºC 근처에서는 기공에 흡착된 에탄올 산화분해 생성물의 대부분이 완전 분해가 되어 기공이 재생되기 때문에 재생 온도가 200 ºC에서 450 ºC로 증가할 때는 거의 변화가 없었다고 추론되었다.

3-2. SEM 분석 결과

광촉매반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 광촉매담체(A4), 1회 운전하는 동안 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 광촉매 담체(A1), 2회 운전하는 동안 사용되고 1회 재생된 광촉매를 담지한 광촉매 담체(A2) 및 3회 운전에 사용되고 2회 재생된 광촉매를 담지한 광촉매 담체(A3)의 SEM 표면분석을 스케일에 따라서 상호 비교하였다.

3-2-1. 스케일 50 μm에서 SEM 분석 결과

다공성 SiO_2 담체(어두운 회색) 표면에 코팅된 TiO_2 광촉매(흰색) 입자의 cluster가 보이며 SiO_2 담체의 pore에 함침된 TiO_2 광촉매 입자들이 Fig. 4와 같이 스케일 50 μm에서 관찰되었다. 스케일 50 μm에서 A4, A1, A2 및 A3의 SEM 표면분석의 차이점은 다음과 같다.

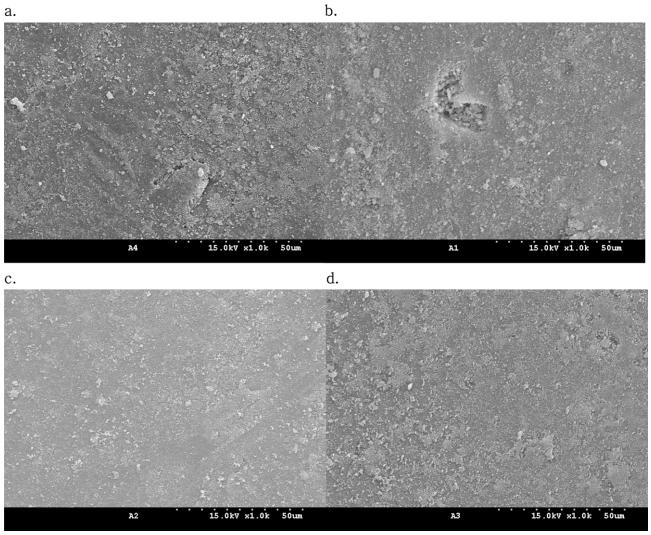

Fig. 4. Surface of A4, A1, A2 and A3, observed with a scale of 50 μm by field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300) with the scale bar: a. A4; b. A1; c. A2; d. A3.

Table 2. Characteristics of A1, A2, A3 and A4 in terms of BET analysis

TiO_2-carrying SiO_2-media	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume(cc/g)	Average pore diameter (nm)
A4	97.89	0.6627	27.08
A1	89.19	1.0620	47.64
A2	95.89	0.6255	26.10
A3	95.21	0.7499	31.50

Table 3. Characteristics of AD1 (100 ºC), AD3 (100 ºC), AD3 (200 ºC) and AD3 (450 ºC) in terms of BET analysis

TiO_2-carrying SiO_2-media	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume (cc/g)	Average pore diameter (nm)
AD1(100 ºC)	98.23	0.5464	22.24
AD3(100 ºC)	91.04	0.4722	20.96
AD3(200 ºC)	99.61	0.4727	18.98
AD3(450 ºC)	101.20	0.4844	19.14

Temperature in parenthesis denotes the adapted regenerating temperature for used-photocatalysis.

광촉매반응기 시스템의 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 담체(A4)와 1회 운전에 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 담체(A1)의 경우에는 SiO_2 담체의 pore에 함침된 TiO_2 광촉매 입자들이 관찰되었다. 반면에 2회 운전에 사용되고 1회 재생된 광촉매를 담지한 담체(A2) 및 3회 운전에 사용되고 2회 재생된 광촉매를 담지한 담체(A3)에서는 SiO_2 담체의 pore에 함침된 TiO_2 광촉매 입자들이 관찰되지 않았다.

3-2-2. 스케일 5 μm에서 SEM 분석 결과

스케일 5 μm에서는 Fig. 5와 같이 SiO_2 담체의 SiO_2 입자(어두운 회색)가 구분되며 TiO_2 광촉매(흰색) 입자의 cluster와 대비된다. 광촉매의 재생 횟수가 커질수록 TiO_2 광촉매(흰색) 입자 cluster의 평균 크기가 작아지는 것이 관찰되었다.

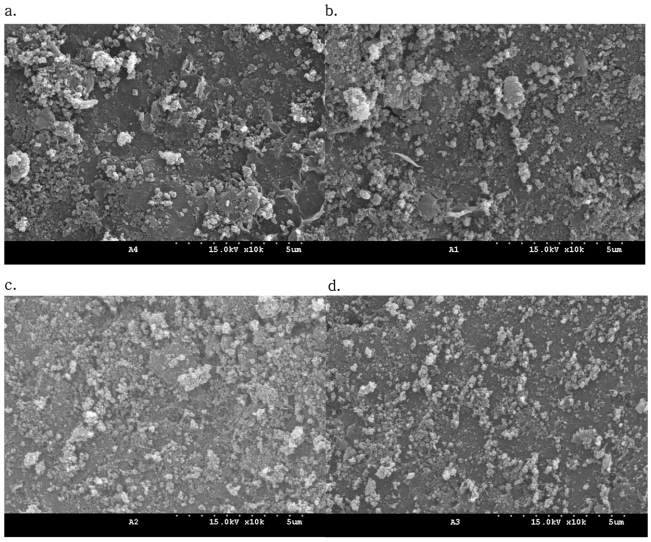

Fig. 5. Surface of A4, A1, A2 and A3, observed with a scale of 5 μm by field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300) with the scale bar: a. A4; b. A1; c. A2; d. A3.

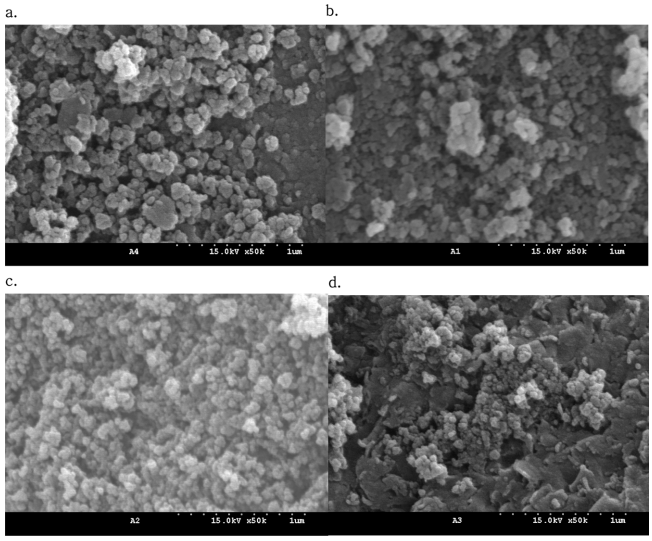

Fig. 6. Surface of A4, A1, A2 and A3, observed with a scale of 1 μm by field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300) with the scale bar: a. A4; b. A1; c. A2; d. A3.

3-2-3. 스케일 1 μm에서 SEM 분석 결과

스케일 1 μm에서는 Fig. 6과 같이 광촉매반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 담체(A4)와 1회 운전에 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 담체(A1)의 경우에, 50 nm 정도 크기의 SiO_2 입자(어두운 회색)의 aggregate 상에서 입자 간의 경계 구분이 명확하며, TiO_2 광촉매(흰색) 입자의 cluster가 SiO_2 입자들 위에 모여서 붙어있는 것이 관찰되었다. 광촉매의 재생 횟수가 커질수록 TiO_2 광촉매(흰색) 입자의 cluster가 달라붙는 SiO_2 입자(어두운 회색)의 aggregate 상에서 입자 간의 경계 구분이 없어짐이 관찰되었다.

3-2-4. 스케일 500 nm에서 SEM 분석 결과

스케일 500 nm에서는 Fig. 7과 같이 TiO_2 광촉매 입자의 cluster 내의 입자 구분이 명확해지면서 TiO_2 광촉매 입자의 평균 크기는 10-50 nm로 관찰되었다.

3-3. XPS 원소분석 결과

광촉매반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 담체(A4), 1회 운전동안 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 담체(A1), 2회 운전하는 동안 사용되고 1회 재생된 광촉매를 담지한 담체(A2) 및 3회 운전에 사용되고 2회 재생된 광촉매를 담지한 담체(A3) 표면의 XPS 원소분석을 수행하였다. 그뿐만 아니라 광촉매 재생 후의 성분 및 조성 변화를 관찰하기 위하여 AD1과 AD3의 XPS 분석을 수행하였다. 선행연구[1]에서 광촉매 재생온도인 100 °C 뿐만 아니라 200 °C 및 450 °C도 적용한 재생 후의 AD3의 XPS 분석을 수행하였다.

3-3-1. 사용되지 않은 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A4) 표면의 XPS 원소분석 결과

광촉매반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A4)의 표면에 대한 XPS 원소분석은 실리카, 산소 및 타

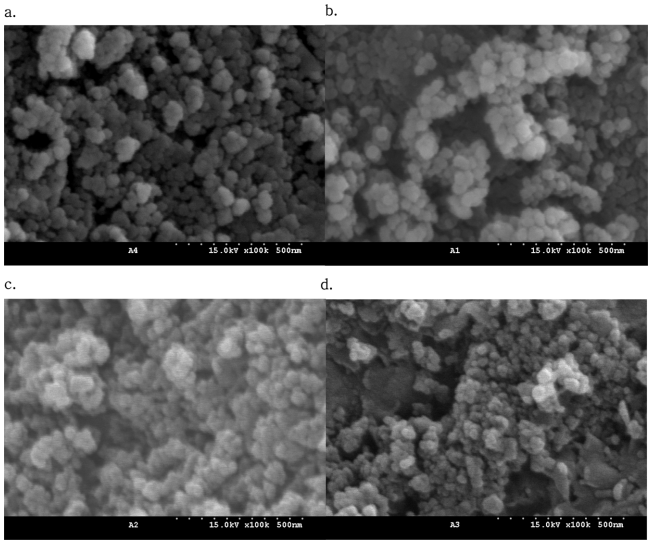

Fig. 7. Surface of A4, A1, A2 and A3, observed with a scale of 500 nm by field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300) with the scale bar: a. A4; b. A1; c. A2; d. A3.

Table 4. Composition of virgin photocatalyst-carrying porous SiO_2 media(A4), and used photocatalyst-carrying porous SiO_2 media (A1, A2 and A3) collected from a photocatalytic reactor upon 1st, 2nd, and 3rd run, respectively, according to XPS analysis [unit: atomic%]

Element	A4	A1	A2	A3	AD1	AD3
O1s	69.31	69.00	70.17	70.23	69.82	68.99
Si2p	22.62	24.70	23.77	22.60	25.00	21.90
C1s	5.61	4.68	4.45	5.36	3.49	6.98
Ti2p	2.46	1.10	1.29	1.17	1.01	1.50
S2s	-	0.52	0.32	0.64	0.68	0.63
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

이타늄 원소가 관찰되었으며 탄소도 추가적으로 관찰되었다. 탄소 원소의 존재는 다공성 SiO_2 담체의 흡착능에 의한 대기 중의 VOC 흡착에 기인한다고 사료된다. XPS 원소분석 결과로서 Table 4와 같이 C1s, O1s, Si2p 및 Ti2p가 각각 5.61, 69.31, 22.62 및 2.46 atomic% 비를 나타내었다.

3-3-2. 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A1, A2 및 A3) 표면의 XPS 원소분석 결과

광촉매반응기 시스템의 1회 운전에 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A1), 광촉매반응기 시스템의 2회 운전하는 동안 사용되고 1회 재생된 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A2) 및 광촉매반응기 시스템의 3회 운전하는 동안 사용되고 2회 재생된 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A3)에 대한 XPS 원소분석은 Table 4와 같이 실리카, 산소 및 타이타늄 원소가 관찰되었으며 탄소 및 황도 추가적으로 관찰되었다. 탄소 원소의 존재는 에탄올의 광촉매 산화에 의해서 생성된 중간생성물이 광촉매에 흡착된 결과로 판단되었고, 광촉매 비활성화의 주요 원인인 황은 광촉매반응기 시스템 운전 중에 황화수소가 광촉매 산화하여 유리황(S^o) 또는 안정한 황산 이온(SO_4^{-2})을 광촉매 표면에 형성하기 때문이었다. A1의 XPS 원소분석 결과는 Table 4와 같이 C1s, O1s, Si2p, S2s 및 Ti2p가 각각 4.68, 69.00, 24.70, 0.52 및 1.10 atomic% 비를 나타내었고, A2의 XPS 원소분석 결과로서 C1s, O1s, Si2p, S2s 및 Ti2p가 각각 4.45, 70.17, 23.77, 0.32 및 1.28 atomic% 비를 나타내었다. 또한, A3의 XPS 원소분석 결과로서 C1s, O1s, Si2p, S2s 및 Ti2p가 각각 5.36, 70.23, 22.61, 0.64 및 1.17 atomic% 비를 나타내었다.

3-3-3. A1, A2, A3 및 A4의 표면 성분별 비교

A1, A2, A3 및 A4의 표면 XPS 원소분석을 비교하면은 1) 모든 광촉매에서 탄소, 실리카, 산소 및 타이타늄 원소가 관찰되었으며 2) 황 원소는 광촉매반응기 시스템의 운전에 사용되지 않은 광촉매(A4)를 제외한 광촉매 A1, A2 및 A3에서 모두 관찰되었다.

3-3-3-1. 탄소원소(C1s)

탄소 원소의 존재는 1) 사용되지 않은 광촉매 담체(A4) 경우에는 5.61 atomic%로서 다공성 SiO_2담체의 흡착능에 의한 대기 중의 VOC 흡착에 기인하였고, 2) 에탄올 제거를 위한 광촉매 반응기의 운전에 사용된 A1, A2와 A3의 경우에는 탄소 원소가 Table 4와 같이 각각 4.68, 4.45 및 5.36 atomic%로서 비슷한 값을 보이며 이러한 탄소 원소의 존재는 에탄올의 광촉매산화에 의해서 생성된 중간생성물이 광촉매에 흡착된 결과이다. 그런데 이러한 값들은, 사용되지 않은 광촉매 담체(A4) 경우의 대기 중의 VOC 흡착에 기인한 5.61%보다 더 작은 탄소 비율을 보임으로써 A1, A2와 A3 표면에 흡착된 광촉매 산화에 의하여 생성된 중간생성물의 광촉매 비활성화 효과에 대한 기여도는 매우 낮으리라고 예상된다.

3-3-3-2. 황원소(S2s)

광촉매 비활성화의 주요 원인인 황 원소의 존재가 관찰되었는데, 광촉매반응기 시스템 운전 중에 황화수소가 광촉매 산화하여 유리황(S^o) 또는 안정한 황산이온($SO4^{-2}$)으로 A1, A2 및 A3의 표면에 형성하였다. 황 원소는 A1, A2와 A3의 경우에 Table 4와 같이 각각 0.52, 0.32 및 0.64 atomic%로서 작아졌다가 다시 증가하여 A1과 비슷한 구성비를 보였다. 따라서 광촉매 재생을 통하여 광촉매반응기 시스템의 운전 횟수를 거듭하여도 광촉매 표면에 비가역적으로 누적되는 유리황(S^o) 또는 안정한 황산이온($SO4^{-2}$) 농도는 비교적 적었다.

3-3-3-3. 실리카(Si2p)와 타이타늄(Ti2p) 원소

A4, A1, A2 및 A3의 실리카 원소는 Table 4와 같이 각각 22.62, 24.70, 23.77 및 22.61의 비슷한 atomic%를 보였다. 또한 산소 원소도 각각 69.31, 69.00, 70.17 및 70.23의 비슷한 atomic%를 보임이 관찰되었다. 그러나 타이타늄 원소는 각각 2.46, 1.10, 1.28 및 1.17 atomic%를 보였다. 따라서 광촉매반응기 시스템에 1회 이상 사용된 A1, A2 및 A3의 경우에는 타이타늄 원소 비가 A4 경우의 약 50%에 불과하였다. 이와 같은 광촉매손실은 광촉매 반응기 운전조건에 따라서 처리하고자 광촉매 반응기 안으로 공급하는 폐가스 흐름에 의하여 광촉매를 담지한 광촉매 담체의 표면에 발생하는 전단력(shear force)에 의한 것이라고 판단되었다. 이와 같은 광촉매 운전에 의한 광촉매 손실은 전술된 광촉매담체의 SEM 표면분석에서 관찰된 바와 일치한다.

3-3-4. AD1 및 AD3의 탄소 및 황 원소분석 결과

A1과 A3를 각각 재생한 후에 각 담체인 AD1과 AD3 표면의 XPS 원소분석 결과를 Table 4와 같이 나타내었고, 이러한 XPS 원소분석 결과를 각각 A1 및 A3 표면의 XPS 원소분석 결과와 비교하였다.

3-3-4-1. 탄소 원소(C1s)

A1과 A3의 경우에는 Table 4와 같이 탄소 원소가 각각 4.68 및 5.36 atomic%로서 비슷한 값을 보이었다. A1과 A3를 각각 재생한 AD1과 AD3는 탄소 원소가 각각 3.49%와 6.98 atomic%를 보였다. 따라서 AD1의 경우에는 재생공정을 통하여 흡착된 탄소 구성비가 적어졌으나 AD3의 경우에는 오히려 증가하였다. 이러한 AD3 경우의 증가한 탄소 구성비는, 대기 중의 VOC 흡착에 기인한 A4와 다르게, 재생공정에도 불구하고 에탄올의 분해에 따른 중간생성물

생성과 흡착에 따른 광촉매 비활성화의 발생 가능성을 보였다.

3-3-4-2. 황 원소(S2s)

황 원소는 A1과 A3의 경우에 Table 4와 같이 각각 0.52 및 0.64 atomic%의 구성비를 보였다. 한편 A1과 A3를 각각 재생한 AD1과 AD3는 각각 0.68%와 0.63%를 보였다. 따라서 황 원소 구성비는 광촉매 반응기의 운전 횟수와 재생 횟수가 각각 증가하여도 비슷한 값을 유지하였다. 그러므로 광촉매 반응기 시스템의 운전 및 재생 횟수를 거듭하여도 광촉매 표면에 비가역적으로 누적되는 유리 황(S^o) 또는 안정한 황산이온($SO4^{-2}$) 농도는 비교적 적었다. 따라서 유리 황(S^o) 또는 안정한 황산이온($SO4^{-2}$)의 생성율 및 제거율이 대등한 정상 상태의 가능성이 제시되었다.

3-3-5. O1s 피크의 비교분석

A4, A1, AD1, A2, A3 및 AD3의 각자 O1S 피크의 binding energy(eV)의 위치는 Fig. 8과 같다. 대기 중 VOC의 흡착때문에 A1, A2 및 A3보다 더 큰 탄소 비율을 보이는 A4의 O1s 피크는 533.5~531.1 eV에서 피크가 나타나는 것으로 보고된 약하게 흡착된 흡착물질[19]로 인하여 533.5 eV 근처에 나타났다. 한편 10% 타이타늄을 담지한 실리카의 O1s 피크는 532.7, 531.7과 530.6 eV 근처에 나타났다는 보고[20]와 같이, A1의 O1s 피크는 Fig. 8과 같이 532.7~531.7 eV에서 크게 나타났는데, 이러한 결합에너지(binding energy) 범위는 TiO_2의 표면 기저의 산소결핍(oxygen vacancy)을 보상하는 O^- 이온의 결합에너지 범위인 532.0~531.1 eV[19]를 포함하였다. 그럼에도 불구하고, A1의 O1s 피크는 국부적인 광촉매 비활성화로 인한 오른쪽으로 약간의 피크 이동(peak shift)과 함께 oxides인 O^{2-} 이온을 나타내는 530.6~527.7 eV에서 [19] 피크 강도가 약간 증가하였다. 한편, AD1의 O1s 피크 범위는, 광촉매 첫 번째 재생의 결과로서 약하게 흡착된 흡착물질이 사라짐으로써, 533.5~532.5 eV까지의 범위가 제외되었고, oxides인 O^{2-} 이온을 나타내는 530.6~527.7 eV에서[19] 피크 강도가 매우 감소하였다. 그 이유로서 광촉매 재생 시에 산소가 광촉매 격자 내에 공급되어서 O1s 피크의 결합에너지 크기(binding energy scale)에서 532.0~531.1 eV까지 나타내는 O^- 이온[19]의 공급으로 광촉매 격자 내에 산소결핍(oxygen vacancy)된 부분을 보상하였기 때문이다.

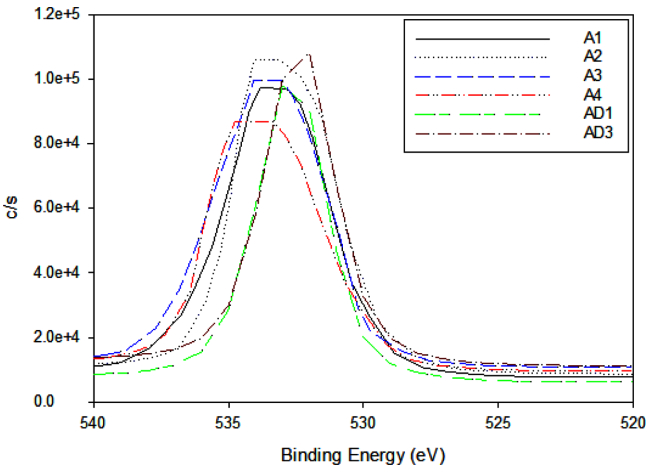

Fig. 8. O1s peaks shown by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis on photocatalyst-carrying porous SiO_2 media as shown in Fig. 2, observed by Quantera SXM (ULVAC-PHI Inc. Japan).

한편 A2의 O1s 피크는 A1 또는 AD1 피크와 비교하여 오른쪽으로 현저한 피크 이동이 관찰되었고, oxides인 O^{2-} 이온을 나타내는 530.6~527.7 eV[19]에서 피크 강도가 AD1 피크보다 현저하게 증가하여서 비교적 큰 광촉매의 비활성화를 나타내었다. 그러나, A3의 O1s 피크는 A2 피크와 비교하여 왼쪽으로 피크 이동이 관찰되었고 oxides인 O^{2-} 이온을 나타내는 530.6~527.7 eV[19]에서 피크 강도가 A2 피크보다 감소하여, 광촉매 활성의 미세한 재생 또는 유지를 나타내었다. 그러나, AD3의 O1s 피크는 A3의 O1s 피크의 오른쪽으로 현저한 이동과 함께, O^{2-} 이온을 나타내는 530.6~527.7 eV 범위[19]에서 피크 강도의 가장 큰 증가를 보였다. 이러한 피크 강도의 증가는, TiO_2 결정 격자(crystal lattice) 내의 산소 원자를 치환하는 황 이온 또는 TiO_2의 환원으로 인하여 발생한 광촉매의 산소결핍(oxygen vacancy)으로 인한 광촉매의 비가역적 비활성화가 가장 크게 나타났다고 분석되었다. 따라서 이러한 XPS 분석 결과는 선행연구[1]에서, 광촉매 반응기의 첫 번째 운전 후에 미세한 광촉매의 비활성화가 발생하였음을 나타내었다. 또한, 이러한 XPS 분석 결과는 두 번째 운전에서는 비교적 큰 광촉매의 비활성화가 발생하여 첫 번째 운전성능보다 약 5% 만큼 못 미치는 에탄올과 황화수소 각각의 제거효율을 초래하였으나, 세 번째 운전에서의 에탄올과 황화수소의 제거효율은 두 번째 운전에서의 에탄올과 황화수소의 제거효율 실험 결과와 거의 비슷하였다는 선행연구 결과와 일치하였다. 또한, 광촉매 반응기의 네 번째 운전을 수행한다고 가정하면, 두 번째 운전에서보다 더 큰 광촉매의 비가역적 비활성화의 발생으로 인하여 에탄올과 황화수소 제거효율이 가장 크게 저하되리라 예상되었다. 따라서 본 연구에서 광촉매 재생 시에 적용된 100 °C의 낮은 재생 온도 조건에서, 광촉매를 담지한 담체의 최적 사용 횟수는 3회로 규명되었다. 이러한 최적 사용 횟수는 본 연구에서 광촉매 재생 시에 적용된 100 °C의 재생 온도를 높이면 늘릴 수 있다고 판단되었다.

3-4. SEM-EDS 분석 결과

광촉매 재생에서 재생 온도의 영향을 조사하기 위하여, 재생할 광촉매 담체로서 A3를 선정하고 재생 온도를 선행연구[1]에서 적용한 100 °C 외에 추가로 200 °C 및 450 °C를 각각 적용하여서, 각 적용온도에서 AD3의 표면 형상과 조성의 변화분석을 Field Emission Scanning Electron Microscopy (SEM)을 이용한 EDS 분석을 통해 고찰하고 XPS 분석 결과와 비교하였다.

3-4-1. A3의 SEM-EDS 분석 결과

Fig. 9 및 Table 5는 3회 운전하는 동안 사용되고 2회 재생된 A3의 표면 SEM-EDS 분석 결과이다. XPS 분석결과와 마찬가지로 실

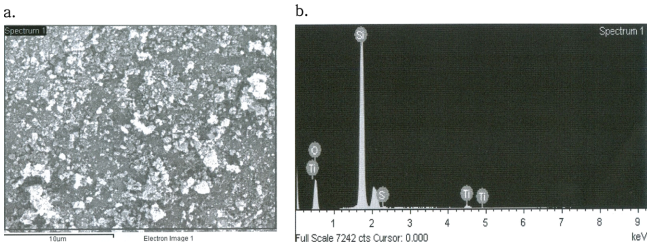

Fig. 9. SEM-EDS analysis on A3: a. SEM image; b. EDS analysis.

Table 5. Composition of A3 (RT=100 °C) according to SEM-EDS analysis

Element	Weight%	Atomic%
O	33.65	47.69
Si	61.76	49.87
S	1.14	0.81
Ti	3.45	1.63
Totals	100.00	

리카, 타이타니움 및 산소 원소 피크가 관찰되었고 황 원소 피크도 2.1 keV 근처에서 관찰되었다. 황 원소 구성비가 0.81 atomic%를 차지하였는데, XPS 분석결과인 황 atomic%인 0.64%와 약간의 차이가 있었으나 근접하였다.

3-4-2. AD3의 SEM-EDS 분석 결과

Fig. 10 및 Table 6은 3회 운전 동안 사용되고 2회 재생된 A3를 사용한 후에 다시 100 °C에서 재생한 AD3의 SEM-EDS 분석 결과이다. 예상한 바와 같이 실리카, 타이타니움 및 산소 원소의 피크가 관찰되었고 황 원소의 피크도 2.1 keV 근처에서 관찰되었다. 이와 같이 재생공정을 거친 후의 황 원소 구성비는 0.55 atomic%를 차지하였는데 A3를 재생하기 전의 황 원소 구성비인 0.81 atomic%보다 32%만큼 감소하였다. 그러나 이러한 EDS 표면분석 결과와 다르게, XPS 분석 결과에서는 황 원소 구성비는 광촉매 반응기의 운전 횟수와 재생 횟수가 각각 증가하여도 비슷한 값을 유지하였다.

한편 재생 온도를 200 °C 및 450 °C를 적용하였을 때에는, AD3의

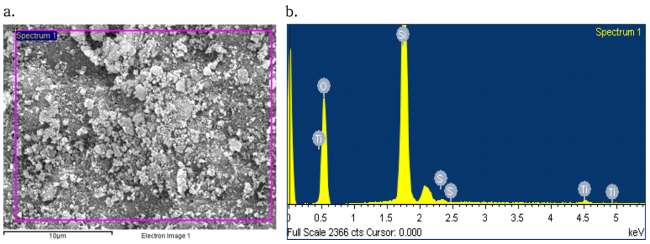

Fig. 10. SEM-EDS analysis on AD3 (RT=100 °C): a. SEM image; b. EDS analysis (RT denotes regeneration temperature).

Table 6. Composition of AD3 (RT=100 °C) according to SEM-EDS analysis

Element	Weight%	Atomic%
O	51.63	65.60
Si	45.70	33.08
S	0.87	0.55
Ti	1.81	0.77
Totals	100.00	

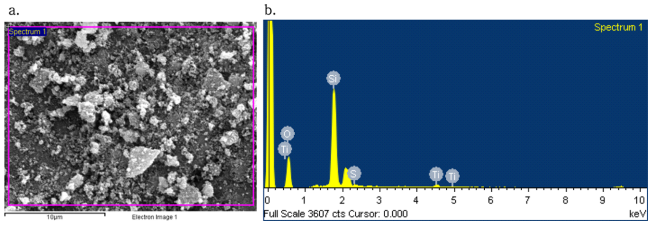

Fig. 11. SEM-EDS analysis on AD3 (RT=200 °C): a. SEM image; b. EDS analysis (RT denotes regeneration temperature).

Table 7. Composition of AD3 (RT=200 °C) according to SEM-EDS analysis

Element	Weight%	Atomic%
O	44.44	59.07
Si	51.29	38.84
S	0.92	0.61
Ti	3.34	1.48
Totals	100.00	

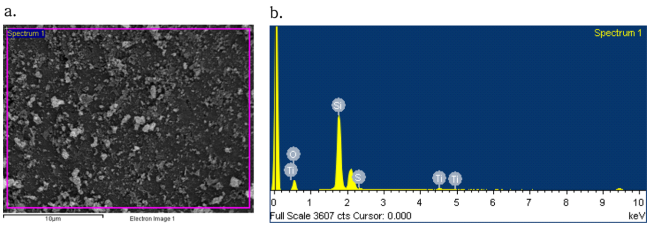

Fig. 12. SEM-EDS analysis on AD3 (RT=450 °C): a. SEM image; b. EDS analysis (RT denotes regeneration temperature).

Table 8. Composition of AD3 (RT=450 °C) according to SEM-EDS analysis

Element	Weight%	Atomic%
O	30.17	43.88
Si	64.38	53.35
S	0.47	0.34
Ti	4.98	2.42
Totals	100.00	

SEM-EDS 분석 결과로서 각각 Figs. 11과 Table 7 및 Fig. 12와 Table 8과 같이 황 원소 구성비는 각각 0.61% 및 0.34%가 나타났다. 따라서 재생 온도를 200 °C로 높였던 때에 황 원소 구성비가 100 °C 경우보다 오히려 더 증가하였고, Fig. 13(b)의 AD3(RT=200 °C)의 외관 색깔은 외관상 검붉은 용융 황(molten sulfur)으로 존재하는 200 °C 이상에서의 유리 황의 외관 색깔과 일치하였다. 한편 재생 온도를 450 °C로 더 높였을 때에는 황 원소 구성비가 A3를 재생하기 전의 황 원소 구성비인 0.81 atomic% 보다 58% 만큼이나 감소하였는데, Fig. 13(c)의 AD3(RT=450 °C)의 외관 색깔이 백색으로 관찰되었으므로 재생 온도 450 °C에서는 유리 황이 sulfate 이온으로 전환되었음이 분석되었다. 황 성분이 고체 상태의 유리 황으로 존재할 때에는 유체의 물리적인 전단력에 의하여 제거 가능하였지만, 200 °C 이상의 재생 온도에서는 황 성분이 용융 황으로서 전단응력에 의하여 제거가 어려워서 오히려 증가하였고; 450 °C 이상의 재생 온도에서는 황 원소 구성비가 A3를 재생하기 전의 황 원소 구성비인 0.81 atomic% 보다 58%만큼이나 감소하였음에도 불구하고 sulfate 이온으로 전환되어서 제거가 힘들어졌다. 따라서 3회 이상의 여러 번 재생을 하는 광촉매의 적정 재생 온도를 200 °C 미만으로 도출하였다. 이러한 광촉매의 적정 재생 온도는, "평균 기공크기가 재생 온도가 100 °C에서 200 °C로 증가할 때는 약 9% 정도 감소하였으나 200 °C에서 450 °C로 증가할 때는 거의 변화가 없었다"는 BET 분석결과에서 도출된, 기공에 흡착된 에탄올 산화분해 생성물의 대부분이 완전 분해가 되어 기공이 재생되는 재생 온도와 거의 일치하였다.

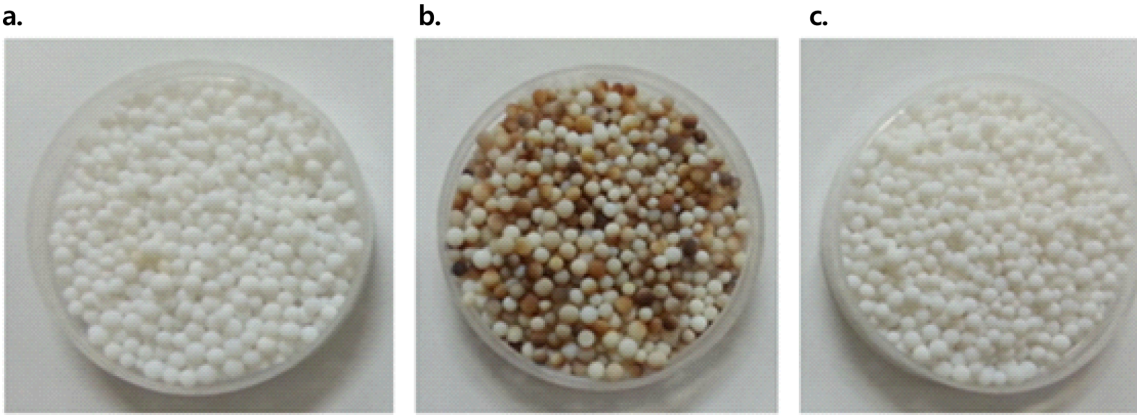

Fig. 13. Appearance of AD3 regenerated at designated temperatures (RT): a. RT=100 °C; b. RT=200 °C; c. RT=450 °C.

3-5. FT-IR 원소분석

광촉매반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A4), 1회 운전동안 사용되고 재생을 경험하지 않은 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A1), 2회 운전 동안 사용되고 1회 재생된 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체(A2) 및 3회 운전에 사용되고 2회 재생된 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체 (A3)의 FT-IR 분석 결과는 Fig. 14와 같다. 또한, A1, AD1, A3 및 AD3에 대한 FT-IR 분석 결과는 Figs. 15와 같다.

3-5-1. 사용되지않은 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A4)의 FT-IR 분석결과

광촉매반응기 시스템에 사용하지 않은 광촉매를 담지한 SiO_2담체(A4)가 FT-IR spectra에서 보이는 피크들은 Fig. 14과 같이 3435 cm^{-1}에서 -OH stretching 진동이, 804 및 470 cm^{-1}에서는 Si-O bending 진동이, 1107 cm^{-1}에서는 SiO_2-tetrahedra의 asymmetric stretching 진동이 각각 나타났다. 또한, 1716 및 1222 cm^{-1}에서 각각 C=O 및 C-O 관능기를 나타내는 진동이 각각 나타났다. 여기서 C=O와 C-O 관능기의 탄소 원소의 존재는 XPS 표면 분석결과에 의하면 사용되지 않은 A4 경우에 탄소 원소의 함량이 5.61 atomic%로서 다공성 SiO_2 담체의 흡착능에 의한 대기 중의 VOC 흡착에 기인하였다.

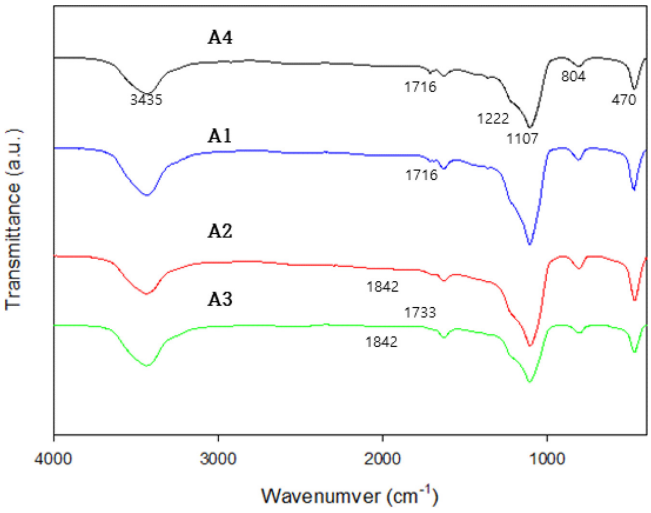

Fig. 14. FTIR spectrum of A4, A1, A2 and A3.

3-5-2. A1, A2 및 A3의 FT-IR 분석결과

Fig. 14와 같은 A1의 FT-IR 분석결과에서 A4의 FT-IR 분석결과에서의 보였던 1716 cm^{-1}에서 나타났던 피크는 존재하나 1222 cm^{-1}에서 나타났던 피크는 사라졌다. 한편 A2 및 A3의 FT-IR 분석 결과에서는 1716과 1222 cm^{-1}에서의 피크가 모두 사라졌다. 이것은 사용되지 않은 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체 (A4)의 흡착능에 의한 대기 중의 VOC 흡착분이 광촉매반응기 시스템 운전을 수행하면서 산화분해된 것을 나타낸다. 또한 A3의 FT-IR 분석결과에서 1842와 1733 cm^{-1}에서의 미세한 피크로 새로운 C=O 관능기가 출현하였는데, 이것은 광촉매 반응기 운전이 계속되면서 에탄올의 중간분해 생성물이 다공성 SiO_2 담체의 흡착능에 의하여 흡착된 것으로 보인다. 한편. A1, A2 및 A3의 FT-IR 분석결과에서 A4의 FT-IR 분석결과와 마찬가지로 황산이온(sulfate ion)이 나타나지 않았다. 그러나 전항의 XPS 표면 분석결과에 의하면 광촉매 시스템의 운전에 사용되지 않은 A4를 제외한 A1, A2 및 A3의 경우에서 황 원소가 관찰되었기 때문에 관찰된 황 원소는 유리 황(S^0)으로 판단되었다. 광촉매 표면에 액적으로 흡착하여 지속적으로 광촉매를 비활성화를 시키는 황산이온(sulfate ion)과 다르게 유리 황의 경우는 입자상으로 광촉매 표면에 존재하며 광촉매를 비활성화를 시키는 것으로 알려져 있다. 선행연구[1]의 에탄 및 황화수소 제거효율 실험에서, 광촉매반응기 시스템의 운전 횟수가 2회 이상일 경우에 운전 횟수 증가에 따른 에탄올 및 황화수소 제거효율에 대한 비가역적 비활성율 증가분은 미미하였다. 따라서 광촉매반응기 시스템 운전 횟수가 2회 이상일 경우에는 유리 황의 생성율 및 제거율이 대등한 정상 상태로 판단할 수 있다. 이러한 현상은 입자상으로 광촉매 표면에 존재하는 유리 황의 농도가 정상 상태에 도달한 후에 생성되는 것만큼 지속적으로 제거되기 때문이었다. 유리 황이 지속적으로 제거되는 이유는 세척 및 광촉매반응기 시스템으로 공급되는 광촉매 담체의 공극을 통한 폐가스 흐름에 의한 전단력(shear force)에 의한 것으로 판단되었다.

3-5-3. AD1 및 AD3의 FT-IR 분석 결과

A4 경우의 FT-IR 분석 결과에서 1716과 1222 cm^{-1}에서 각각

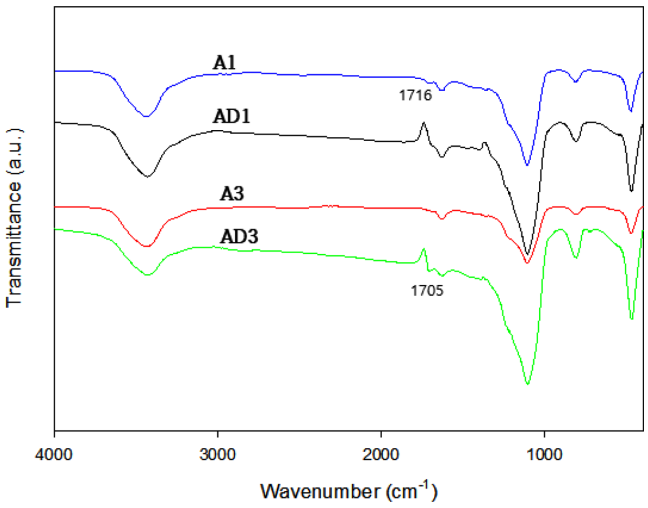

Fig. 15. FTIR spectrum of A1, AD1, A3 and AD3.

C=O와 C-O 관능기를 나타내는 피크들이 나타났으나, A1에서는 1716 cm^{-1}에서만 피크가 나타났고 A2 및 A3의 경우에는 모두 사라졌다, 또한 A1 및 A3를 각각 재생한 Fig. 15와 같은 AD1의 FT-IR 분석 결과에서도 이러한 피크들이 모두 나타나지 않았으나, AD3의 FT-IR 분석 결과에서는 C=O 관능기를 나타내는 피크가 오른쪽으로 이동하여 1705 cm^{-1}에서 나타났다.

4. 결 론

XPS 분석을 통한 황 성분분석 결과로서 광촉매 반응기 시스템의 운전 및 재생 횟수를 거듭하여도 광촉매 표면에 비가역적으로 누적되는 황 성분의 양은 비교적 적었다. 따라서 황 성분의 생성율 및 제거율이 대등한 정상 상태의 가능성이 제시되었다. 또한, FT-IR 분석 결과로서 100 ºC 재생 온도에서 황 성분은 유리 황(S^0)으로 판단되었다. 한편, AD3의 재생 온도에 따른 SEM-EDS 분석 결과로서, 선행연구[1]의 100 ºC 재생 온도에서 황 성분이 고체 상태의 유리 황으로 존재할 때에는 유체의 물리적인 전단력에 의하여 제거 가능하였지만, 200 ºC 이상의 재생 온도에서는 황 성분이 용융 황으로서 전단응력에 의하여 제거가 어려워서 오히려 증가하였고; 450 ºC 이상의 재생 온도에서는 황 원소 구성비가 A3를 재생하기 전의 황 원소 구성비보다 58% 만큼이나 감소하였음에도 불구하고 sulfate 이온으로 전환되어서 제거가 어려웠다. 따라서 3회 이상의 여러 번 재생을 수행하는 광촉매의 적정 재생 온도를 200 ºC 미만으로 도출하였다. 이러한 광촉매의 적정 재생 온도는, "평균 기공 크기가 재생 온도가 100 ºC에서 200 ºC로 증가할 때는 약 9% 정도 감소하였으나 200 ºC에서 450 ºC로 증가할 때는 거의 변화가 없었다"는 BET 분석결과에서 도출된, 기공에 흡착된 에탄올 산화분해 생성물의 대부분이 완전 분해가 되어 기공이 재생되는 재생 온도와 거의 일치하였다. 특히, XPS 분석 결과는, 선행연구[1]에서 광촉매 반응기의 첫 번째 운전 후에 미세한 광촉매의 비활성화가 발생하였음을 나타내었다. 또한, XPS 분석 결과는, 선행연구[1]에서 광촉매 반응기의 두 번째 운전에서 비교적 큰 광촉매의 비활성화가 발생하여 첫 번째 운전성능보다 약 5%만큼 못 미치는 에탄올과 황화수소 각각의 제거효율을 초래하였으나, 세 번째 운전에서의 에탄올과 황화수소의 제거효율은 두 번째 운전에서의 에탄올과 황화수소의 제거효율 실험 결과와 거의 비슷하였다는 연구 결과와 일치하였다. 한편, AD3를 사용하여 선행연구[1]에서와 같은 광촉매 반응기의 네 번째 운전을 수행할 것을 가정하면, 두 번째 운전에서보다 더 큰 광촉매의 비가역적 비활성화의 발생으로 인하여 에탄올과 황화수소 제거효율이 가장 크게 저하되리라 예상되었다.

References

1. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Performance of Waste-air Treating System Composed of Two Alternatively-operating UV/photo-Catalytic Reactors and Evaluation of Its Characteristics," *Korean Chem. Eng. Research*, 59(4), 574-583(2021).
2. Vikrant, K., Kim, K.-H. and Deep, A., "Photocatalytic Mineralization of Hydrogen Sulfide as a Dual-phase Technique for Hydrogen Production and Environmental Remediation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **259**, 118025(2019).
3. Vorontsov, A. V. and Dubovitskaya, V. P., "Selectivity of Photocatalytic Oxidation of Gaseous Ethanol over Pure and Modified TiO_2," *Journal of Catalyst*, **221**, 102-109(2004).
4. Arana, J., Dona-Rodriguez, J. M., Gonzalez-Diaz, O., Rendon, E. T., Melian, J. A. H., Colon, G., Navio, J. A. and Peria. J. P., "Gas Phase Ethanol Photocatalytic Degradation Study with TiO_2 Doped with Fe, Pd and Cu," *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, **215**, 153-160(2004).
5. Saoud, W. A., Assadi, A. A., Guiza, M., Bouzaza, A., Aboussaoud, W., Ouederni, A., Soutrel, I., Wolbert, D. and Rtimi, S., "Study of Synergetic Effect, Catalytic Poisoning and Regeneration Using Dielectric Barrier Discharge and Photocatalysis in a Continuous Reactor: Abatement of Pollutants in Air Mixture System," *Applied Catalysis* B: Environmental, **213**, 53-61(2017).
6. Yang, W., Su, Z., Xu, Z., Yang, W., Peng, Y. and Li, J., "Comparative Study of α-, β-, γ- and δ-MnO_2 on Toluene Oxidation: Oxygen Vacancies and Reaction Intermediates," *Applied Catalysis* B: Environmental, **260**, 118150(2020).
7. Praserthdam, S., Rittiruam, M., Maungthong, K., Saelee, T., Siriwimol Somdee, S., and Praserthdam, P., "Performance Controlled Via Surface Oxygen-vacancy in Ti-based Oxide Catalyst During Methyl Oleate Epoxidation," *Scientific Reports*, **10**, 18952 (2020).
8. Wang, Z. and Wang, L., "Role of Oxygen Vacancy in Metal Oxide Based Photoelectrochemical Water Splitting," *EcoMat*, **3**, e12075 (2021).
9. Chen, X. F., Wang, X. C., Hou, Y. D., Huang, J. H., Wu, L. and Fu, X. Z., "The Effect of Postnitridation Annealing on the Surface Property and Photocatalytic Performance of N-doped TiO_2 Under Visible Light Irradiation," *Journal of Catalyst*, **255**, 59-67 (2008).
10. Mamaghani, A. H., Haghighat, F. and Lee, C. S., "Gas Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds Onto Titanium Dioxide Photocatalysts," *Chem. Eng. J.* **337**, 60-73(2018).
11. Zhang, Z., Long, J., Xie, X., Zhuang, H., Zhou, Y., Lin, H., Yuan, R., Dai, W., Ding, Z., Wang, X. and Fu, X., "Controlling the Synergistic Effect of Oxygen Vacancies and N Dopants to Enhance Photocatalytic Activity of N-doped TiO_2 by H_2 Reduction," *Applied Catalysis* A: General, **425-426**, 117-124(2012).

12. Corby, S., Francàs, L., Kafizas, A. and Durrant, J. R., "Determining the Role of Oxygen Vacancies in the Photoelectrocatalytic Performance of WO_3 for Water Oxidation," *Chem. Sci.*, **11**, 2907-2914(2020).
13. Hao, L., Miyazawac, K., Hiroyuki Yoshidad, H. and Lu, Y., "Visible-light-driven Oxygen Vacancies and Ti^{3+} co-doped TiO_2 Coatings Prepared by Mechanical Coating and Carbon Reduction," *Materials Research Bulletin*, **97**, 13-18(2018).
14. Medina-Valtierra, J., Garcia-Servin, J., Fausto-Reyes, C. and Calixto, S., "The Photocatalytic Application and Regeneration of Anatase Thin Films with Embeded Commercial TiO_2 Particles Deposited on Glass Microrods," *Applied Surface Science*, **252**, 3600-3608 (2006).
15. Liqiang, J., Baifu, X., Fulong, Y., Baiqi, W., Keying, S., Weimin, C. and Honggang, F., "Deactivation and Regeneration of ZnO and TiO_2 Nanoparticles in the Gas Phase Photocatalytic Oxidation of n-C_7H_{16} or SO_2," *Applied Catalysis* A: General, **275**, 49-54(2004).
16. Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., Lion, C. and Smirniotis, P. G., "TiO_2 Reactivation in Photocatalytic Destruction of Gaseous Diethyl Sulfide in a Coil Reactor," *Applied Catalysis* B: Environmental, **44**, 25-40(2003).
17. Cao, L., Gao, Z., Suib, S. L., Obee, T. N., Hay, S. O. and Freihaut, J. D., "Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO_2 Catalysis: Studies of Deactivation and Regeneration," *Journal of Catalysis*, **196**, 253-261(2000).
18. Chang, C. P., Chen, J. N., Lu, M. C. and Yang, H. Y., "Photocatalytic Oxidation of Gaseous DMF Using Thin Film TiO_2 Photocatalyst," *Chemosphere*, **58**, 1071-1078(2005).
19. Dupin, J.-C.,Gonbeau, D., Vinatierb, P. and Levasseurb, A., "Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1319-1324(2000).
20. Ingo, G. M., Riccucci, C., Bultrini, G., Dirè, S. and Chiozzini, G., "Thermal and Microchemical Characterisation of Sol-Gel SiO_2, TiO_2 and $xSiO_2$-(1-x)TiO_2 Ceramic Materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **66**, 37-46(2001).