

## 은 이온교환 A형 제오라이트에 의한 라디칼 발생메카니즘과 그 응용에 관한 연구

### The Generation Mechanism of Radical in the Silver-ion-Eluted Aqueous Solution from A-type Zeolite Supporting Silver Ions and Its Applications

임 경 천\*      구 경 완\*\*      황 재 효\*\*      오 상 목\*\*\*      타카사키 유케\*  
Im Kyung-Cheun      Koo Kyung-Wan      Hwang Jae-Hyo      Oh Sang-Muk      Takasaki Yuukei

\* 일본 우츠노미야대학 공학부 (Faculty of Engineering, Utsunomiya Univ.)

\*\* 영동대학교 전자공학부 (Faculty of Electronics Engineering, Youngdong Univ.)

\*\*\* (주) 대한자원상사 (Korea Resources Corporation)

#### Abstract

We confirm that when A-type zeolite supporting silver ions is placed in ion-exchanged distilled water, silver ions is eluted and eluted silver ions generates hydroxyl-radical ( $\cdot\text{OH}$ ) and hydro-radical ( $\cdot\text{H}$ ) continuously, the amount of those is proportion to the silver-ion concentration. Hydroxyl-radical is not generated by super-oxide anion-radical ( $\cdot\text{O}_2$ ) but by directly dissolved water. To know such a above discussed mechanism, we prepare A-type zeolite supporting silver ions, and measure the amount of the eluted silver ions by atomic absorption spectroscopy and the generated radical by ESR. The radical generated by A-type zeolite supporting silver ions is discussed in the application of electrical and electronic materials.

#### 1. 서론

산업의 발전에 의해 발생하는 각종 공해 문제의 해결에 하이드록실라디칼이나 하이드로라디칼이 큰 역할을 하고 있다. 라디칼은 그 자신의 강한 반응력에 의해, 유기물의 분해 및 빠른 산화작용을 가능케 한다. 이와같은 특성을 이용하여 폐수나 오수 중의 중금속 이온의 제거 및 살균 등에 이용된다<sup>1) 2)</sup>.

최근에는 수중에 발생된 오존(오존수)이나 이온

(이온수)을 반도체 공정에서 세정과 산화막 형성 공정에 이용하기도 한다.

라디칼의 발생은 자외선 등의 조사에 의해 가능하지만, 농도를 크게 하는데는 많은 어려움이 있다. 따라서, 본 논문에서는 은이온교환 A형 제오라이트가 라디칼을 발생시키고, 또한 발생된 라디칼의 농도는 은이온의 농도에 의존한다는 것을 실험적으로 확인하였다.

## 2. 은 이온교환 A형 제오라이트의 조제

은이온교환 A형 제오라이트(이하 Ag-A)는 나트륨이온교환 A형 제오라이트(이하 Na-A)를 이용하여 다음과 같은 과정으로 조제한다.

- ① Na-A형 제오라이트 1g당 25ml의 탈이온증류수에 섞는다.
- ② 1N의 초산을 이용하여 pH7.0까지, 중화시킨다.
- ③ 교환용량분의 1N초산은 수용액을 첨가하여, Na-A형을 Ag-A형 제오라이트로 이온교환 시킨다.
- ④ 18시간 실온에서 젖으면서 쉬는다.
- ⑤ Ag-A형 제오라이트를 용액으로부터 걸러낸다.
- ⑥ 걸러낸 용액중의 은이온 농도를 측정하여, 이온교환의 완료를 확인한다.
- ⑦ 120℃로 2시간 공기 중에서 건조시켜, Ag-A형 제오라이트를 얻는다.

## 3. 원자흡광법에 의한 은이온 용출량의 측정

Ag-A형 제오라이트를 물에 넣어 용출되는 은이온의 농도를 원자 흡광법에 의해 분석했다. 그림1에 4.5wt%의 Ag-A 7.2mg을 이온교환수 200ml에 넣어, 25℃에서 쉬었을 때, 용출되어 나오는 은이온 농도의 시간변화를 보인다. 5분후 1.6ppb, 10분후 2.4ppb, 20분후 4.6ppb로 수중의 용출 은이온 농도는 시간의 증가에 따라, 거의 대수곡선적으로 증가함을 알 수 있다.

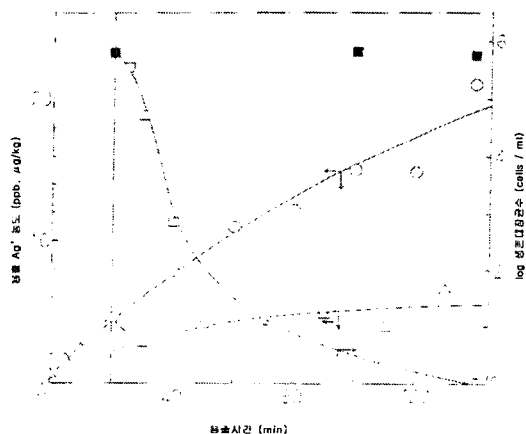


그림 1. 4.5wt%의 은이온교환 A형 제오라이트로부터 용출되어 나오는 은이온의 농도

## 4. ESR에 의한 라디칼의 측정

Ag-A형 제오라이트로부터 용출된 은이온에 의해 발생하는 라디칼량을 원자스핀공명법(Electron Spin Resonance : ESR)으로 다음의 조건하에서 측정하였다. 트랩핑제로는 5,5'-디메틸-1-피롤린-N-옥사이드(DMPO)를 사용하였다.

TEMP299.00K  
POWER 16mW  
FREQ. 9.400GHz  
FIELD 334.7 ± 5mT  
SWEEP TIME 2MIN  
MOD. 100KHz, 1.25 × 0.1mT  
RECEIVER GAIN 10 × 100  
TIME CONSTANT 0.3SEC

단, 태양광이나 형광등의 영향을 없애기 위하여, 암실에서 측정하였다.

그림2에 시간의 변화에 따른 은이온 수용액의 ESR스펙트럼을 보인다. 스펙트럼에서 삼각형으로 표시한 부분이 하이드록실라디칼을 나타내는 피크이고, 사각형으로 표시한 피크는 하이드로라디칼을 나타내고 있다<sup>[3]</sup>. 하이드록실라디칼은 40초경과한 후부터 관찰되기 시작하여 3분경과후 및 5분30초로 경과한 후에도 스펙트럼의 진폭은 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 즉, 은이온 수용액에서 발생하는 하이드록실라디칼은 일시적으로 발생하는 것이 아니라 어느 정도 연속적으로 발생함을 알 수 있다.

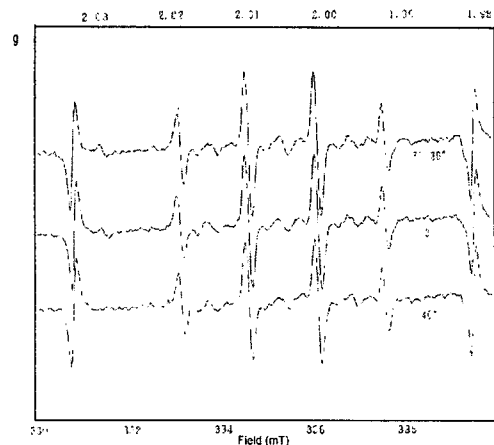


그림2 12.8μM에 대한 스핀어댑터의 ESR스펙트럼의 반응시간에 따른 변화

또한, 시간이 3분 경과한 스펙트럼으로부터, 하이드로라디칼이 발생하여 시간이 경과함에 따라 하이드로라디칼을 나타내는 피크의 진폭이 커짐을 알 수 있다.

그림3에는 Ag-A형 제오라이트로부터 용출되는 은이온의 농도를 변화시켰을 때, 각각의 은이온의 농도에 대한 경과 시간이 5분30초일때의 ESR스펙트럼을 나타낸다.

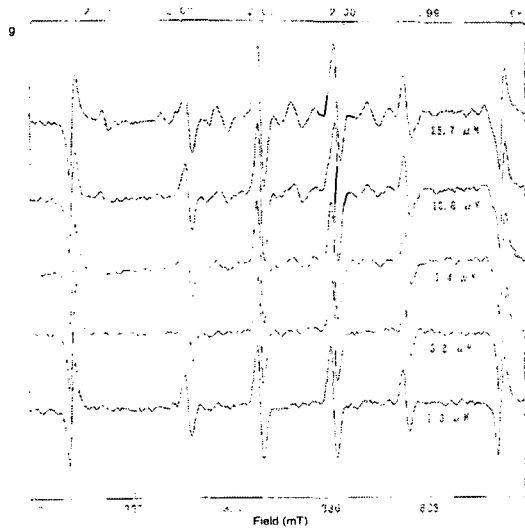


그림3 은이온 농도에 따른 ESR스펙트럼

그림의 스펙트럼으로부터, 은이온의 농도가 증가할수록 하이드록실라디칼을 나타내는 피크의 진폭은 커지는 것을 알 수 있다. 즉, 하이드록실라디칼은 은이온의 농도에 의존하여 발생한다는 것을 알 수 있다. 또한, 하이드로라디칼의 발생량도 은이온 농도 증가와 더불어 증가함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터, 하이드록시라디칼과 하이드로라디칼은 은이온의 용출 수용액으로부터 발생되며, 발생량은 은이온의 농도 및 시간에 의존함을 알 수 있다.

### 5. 라디칼 발생 메카니즘 및 전자재료분야의 응용에 관한 검토

Ag-A형 제오라이트를 이온 교환 증류수에 넣으면, 은이온이 용해되고, 수중에 하이드록실라디칼과 하이드로라디칼이 발생된다. 이와 같은 활성산소는 그림 4와 같이 물로부터 생성되는 것도 있고, 산소로부터 슈퍼옥시드안이온라디칼로 되어 하이드로실

라디칼을 발생시키는 경우도 있다<sup>13)</sup>. 그러나, 은이온 용출 이온 교환 증류수 용액에서는, 슈퍼 옥시드안이온라디칼은 발생하지 않고, 하이드록실라디칼은 슈퍼옥시드안이온라디칼로부터 발생한 것이 아니라는 것을 확인하였다. 따라서 은이온 용출 이온 교환 증류수는 물을 직접 분해하여, 하이드록실라디칼과 하이드로라디칼을 생성하고 있는 것으로 판단된다. 특히, 은이온의 농도가 커지면, 같은 물의 발생을 관찰할 수 있었다.

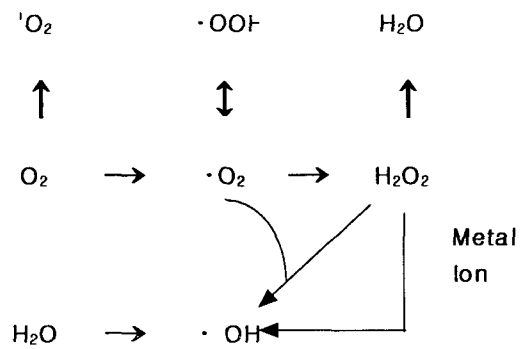
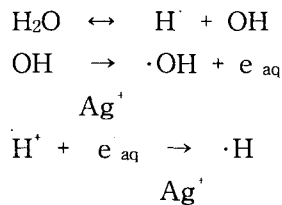
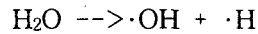


그림 4. 산소 및 물에 의해 생성되는 활성산소

은 이온 용출 이온교환 증류수에서의 물의 분해식은 다음과 같다.



윗 식에 의하여, 고농도에서는



저농도에서는



로 표현된다.

이렇게 발생된 라디칼의 응용분야는 산업전반에 걸쳐 널리 사용될 수 있다. 현재, 반도체 제조 공정

에서 발생하는 오염물질(유기물)의 제거 등에 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나, 이러한 은이온 수용액에서, 은이온 자체가 불순물로 작용하므로 반도체의 세정 공정에는 직접 사용되기는 어렵다.

## 6. 결론

은이온교환 A형 제올라이트는 수중에서 은이온을 발생시킨다. 발생된 은이온은 하이드록시라디칼과 하이드로라디칼을 연속적으로 발생시킨다는 것을 확인하였다. 또한, 라디칼의 발생량은 은이온의 농도에 의존한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 라디칼은 슈퍼 옥시드안이온라디칼로부터 발생하는 것이 아니라 물의 직접분해에 의해 발생하는 것으로 판단된다. 앞으로, 은이온 교환 A형 제올라이트로부터 발생하는 라디칼을 반도체 세정 공정에서 발생하는 유기 오염물질의 제거에 이용하고자 검토중에 있다.

## 참고문헌

- [1] R. M. Barrer : Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, p. 18, 1987.
- [2] K. C. Im, et. al, "Antibacterial Activity of A-type Zeolite Supporting silver Ions in Deionized Distilled Water", J. Antibact. Antifung. Agents, vol. 24, no. 4, pp. 269-274, 1996.
- [3]河野雅弘, "電子스핀 共鳴裝置による 活性酸素種・フリー라ジカル測定と水處理への應用", 造水技術, VOL.19, No.4, pp.1-12, 1993.