

## 광촉매용 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 이용한 Ag 이온의 흡착 특성

유해근 · 이종국<sup>†</sup> · 황규홍\* · 서동석\*\* · 강희석\*\*\* · 배현숙\*\*\* · 김홍희\*\*\*

조선대학교 금속·재료공학부

\*경상대학교 재료공학부

\*\*서울대학교 재료공학부

\*\*\*한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

(2002년 1월 28일 접수; 2002년 5월 10일 승인)

## Characteristics of Ag Ions Photoadsorption Using Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Powder

Hae Keun Yoo, Jong Kook Lee<sup>†</sup>, Kyu Hong Hwang\*, Dong Seok Seo\*\*,  
Hee Suk Kang\*\*\*, Hyon Sook Bae\*\*\* and Whung Whoe Kim\*\*\*

Division of Metallurgical & Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

\*Department of Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

\*\*School of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*\*\*Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

(Received January 28, 2002; Accepted May 10, 2002)

### 초 록

이 연구는 저온균일침전법으로 제조한 루타일 상의 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 이용하여 AgNO<sub>3</sub> 수용액 중에서 광반응 조건에 따른 Ag 이온의 광흡착 특성을 고찰하였다. 자연광을 조사하였을 경우 흡착되는 Ag의 양이 9.32 ppm이며 Ag 이온의 환원 속도는 느리지만 루타일 TiO<sub>2</sub> 나노분말이 자연광에서도 광촉매 반응을 일으킨다는 것을 확인하였다. 암반응 하에서도 TiO<sub>2</sub> 나노분말 자체의 밤송이 형태 때문에 Ag 흡착 반응이 진행되었으며, UV를 적용할 때에는 120분 이내에 Ag 이온이 전부 흡착되었다. 광촉매 반응이 더 중요시 됨을 알수 있었다. 흡착 반응속도상수와 흡착 평형속도상수를 계산한 결과, 각각 0.0004 g/min와 1494.20(120 m<sup>2</sup>/g)를 나타내었다.

### ABSTRACT

In this study photoadsorption properties of Ag ion in AgNO<sub>3</sub> solution by TiO<sub>2</sub> nanopowder synthesized by homogeneous precipitation process at low temperature were investigated. It was found that the photocatalytic reduction in AgNO<sub>3</sub> solution was occurred by TiO<sub>2</sub> nanopowder even under the sun light irradiation, although the reduction of Ag ions was slow with the small adsorption of 9.32 ppm. Notably the Ag adsorption was promoted in the dark condition probably owing to the chestnut bur shape of TiO<sub>2</sub> nanopowder itself. In the application of UV the Ag ions were completely adsorbed within 120 min, showing more significant photocatalytic reaction. The measured adsorption reaction rate and adsorption equilibrium rate constants were 0.0004 g/min and 1494.20(120 m<sup>2</sup>/g), respectively.

**Key words :** TiO<sub>2</sub>, Ag, Photoreaction

### 1. 서 론

네거티브필름, 슬라이드필름 현상공정에서 배출되는 폐수에는 고가의 현상약품과 Ag 및 기타 현상공정에 유용한 성분이 함유되어 있는데, 이를 폐수처리 후 방류하기 보다는 회수, 재생하여 이용한다면 자원의 재활용, 수입

약품 대체 및 유지 관리측면에서 매우 유용할 것이다. 한번 사용한 사진 현상액 속에는 고농도(> 6,000 ppm)의 Ag 이 함유되어 있어서 이를 분리하여 재 이용하고자 하는 연구가 많이 진행되어 왔는데, 대표적인 은 회수 방법으로는 금속 치환법,<sup>1)</sup> 이온 교환법,<sup>2)</sup> 전기 분해법<sup>3)</sup> 등이 알려져 있다.

그러나, 금속 치환법의 경우 치환된 Fe가 용액에 방출되는 문제점과 함께, 처리된 후에도 용액 내에는 여전히 Ag의 농도가 높다는 단점이 있고, 이온 교환법은 미생물 성장, 합성수지의 충돌, 티오황산염 때문에 2차 처리공정

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong Kook Lee

E-mail : jklee@mail.chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7202 Fax : +82-62-230-7202

에 의한 Ag의 제거가 필요하며, 회수에 가장 널리 이용되는 전기분해 방법 역시 유출되는 Ag의 농도가 약 20 ppm으로 방출 허용치(5 ppm)를 초과하고 있다.

기존 방법들의 단점을 보완할 수 있는 방법으로 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 방법이 최근에 많이 연구되고 있는데,<sup>4,5)</sup> 이 방법은 태양광이나 형광등에 의해서도 가능한 광촉매 반응을 이용한다는 점과 광촉매가 화학적으로 안정하고 내마모성이 우수하다는 점에서 관심이 집중되고 있다. 이 방법에서는 광촉매가 자외선에 노출될 때 발생하는 전자를 이용하여 금속을 환원시키게 되는데, Herrmann<sup>4)</sup> 등은 TiO<sub>2</sub> 분말을 이용하여 저 농도 용액에서 Ag를 회수하는데에 성공하였을 뿐만 아니라 티오황산염 이온이 혼합되어 있는 Ag-Cu 혼합 용액에서 Ag를 성공적으로 분리하였다. 이들이 모의 폐액을 이용하여 Ag를 회수한 반면, Huang<sup>5)</sup> 등은 자외선 투과가 비교적 용이한 흑백 현상액을 이용하여 Ag 회수 실험을 수행하였다. 이들은 실험을 통하여 Ag가 광촉매 반응에 이용된 TiO<sub>2</sub> 양과 비교하여 대략 3:1 정도의 비율로 회수됨을 알아내었으며, 이 비율을 초과하면 침적된 Ag가 자외선 투과를 방해하여 회수효율이 나빠짐을 알아내었다.

본 연구에서는 기존의 제조 방법에 비해 제조 공정이 간단하고, 가시광선 영역에서도 광촉매 반응이 발현되는 것으로 알려진 루타일 상의 TiO<sub>2</sub> 나노 분말을 활용하고자 하였다. 본 연구에서 사용한 TiO<sub>2</sub> 분말은 저온균일침전법을 이용하여 합성한 분말인데,<sup>6,7)</sup> 이 분말은 가격이 저렴하고 큰 비표면적을 갖는 루타일이면서 나노 크기의 일차 입자를 갖는 분말이다. 이러한 분말의 광촉매 특성을 이용할 경우, AgNO<sub>3</sub> 수용액 Ag의 흡착, 회수효과가 우수할 것으로 판단되었으며, 이에 따라 본 연구에서는 일차적으로 루타일 상의 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 사용하여 광반응 조건에 따른 Ag 이온의 광흡착 특성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 자연광 조사, 암반응, UV 조사시 용존 산소량에 따른 Ag 농도 변화 등 3가지의 각각 다른 광반응 조건 하에서 광촉매 TiO<sub>2</sub> 분말의 Ag 흡착 특성을 평가하였다. 광촉매 반응기는 cylindrical batch를 사용하였고,  $2 \times 10^{-4}$  M의 AgNO<sub>3</sub> 수용액(C<sub>0</sub>=21.06 ppm, Ag 이온)을 제조 한 다음, 삼각 플라스크에 200 ml를 담은 후 외부에서 빛을 조사하였다.

자연광 조사 실험은 AgNO<sub>3</sub> 200 ml의 용액과 TiO<sub>2</sub> 0.2 g을 혼합하여 ultrasonic device(Transsonic Ultrafine Cleaners, 460/H-Elma, Germany)로 35 kHz에서 10분 동안 분산시킨 후, 암실에서 30분 동안 자력교반기로 교반 한 다음 자연광을 조사하였다. 암반응 실험의 경우, 자연광 조사 실험

과 동일하나 자연광에 노출시키지 않고 암실에서 실험을 행하였다. UV 조사 실험에서는 용액 내에 산소가 존재할 경우와 존재하지 않을 경우에 대해 실험을 행하였는데, 이는 반응기 내의 용존 산소가 광반응에 미치는 영향을 분석하기 위함이었다. 산소가 존재하지 않는 경우의 실험에서는 150 ml/min의 질소를 투입하여 반응기 내의 산소를 제거하였고, 산소가 존재하는 경우에는 반응기를 밀폐하지 않고 대기 중에서 실험을 행하였다.

Ag 농도 변화에 따른 광촉매의 흡착 특성 실험에서는 AgNO<sub>3</sub> 수용액의 농도를 120 ppm으로 하여 Ag 이온의 흡착량을 분석하였으며, 흡착 반응율을 이용하여 흡착 반응 속도상수와 흡착 평형속도상수를 계산하였다.<sup>11)</sup> 광반응 조건에 따른 Ag 이온의 흡착량은 원자 흡수 분광 분석기(Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin-Elmer 5100 PC)를 이용하여 반응용액으로부터 10, 15, 30, 60분 간격으로 3 ml를 채취하여 0.2 μm의 실린즈 필터로 분말을 제거시킨 후 남아있는 AgNO<sub>3</sub> 수용액 내의 Ag 이온의 농도로부터 측정하였다. Ag가 분말에 흡착된 형상을 관찰하기 위하여 용액에서 분말을 일부 채취하여 투과 전자현미경(TEM, JEOL-2000)으로 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 저온균일침전법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정상과 미세구조를 나타낸 것이다. 분말은 열처리 온도에 관계없이 모두 순수한 루타일 결정구조로 이루어져 있었으며, 200~400 nm의 균일한 크기를 갖는 밤송이 형태의 단분산구를 형성하고 있으며, 두께가 3~7 nm 범위의 침상형태의 일차 입자들로 이루어져 있어서 180 m<sup>2</sup>/g<sup>8)</sup> 이상의 높은 비표면적 값을 나타내었다.

Fig. 2는  $2 \times 10^{-4}$  M AgNO<sub>3</sub> 수용액에 2 g/l의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 후 순환 회분식 반응기를 이용하여 교반과 동시에 자연광을 조사한 다음, 시간에 따른 용액 속의 Ag 이온 농도변화를 분석한 결과이다. 7시간 동안 반응시킨 후에도 흡착된 Ag 이온의 농도가 약 9.32 ppm 정도로 흡착되는 양이 작고 속도가 느리지만, 5~10% 정도의 자외선 영역을 포함하고 있는 자연광에서도 TiO<sub>2</sub> 나노분말이 광촉매 반응을 일으킨다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Fig. 2와 동일 조건의 광촉매 반응 실험시, 자연광 대신에 알루미늄 호일로 반응기를 감싸 외부의 빛을 차단시킨 경우(암반응)와 UV를 조사하는 경우의 Ag 이온의 농도 변화를 나타낸 결과이다. 광원이 없는 암반응 하에서는 전체 반응시간에 대해 흡착된 Ag 이온의 농도가 약 3.04 ppm 정도로 미량이었지만, 광촉매 반응이 아닌 흡착에 의해서도 반응이 일어남을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 사용된 TiO<sub>2</sub> 분말의 표면이 매우 미세한 침상입자들로 이루어져 있고, 비표면적이 크기 때문에 Ag

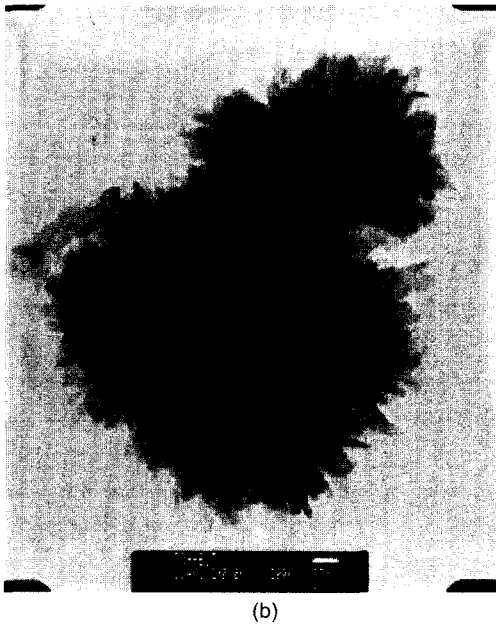
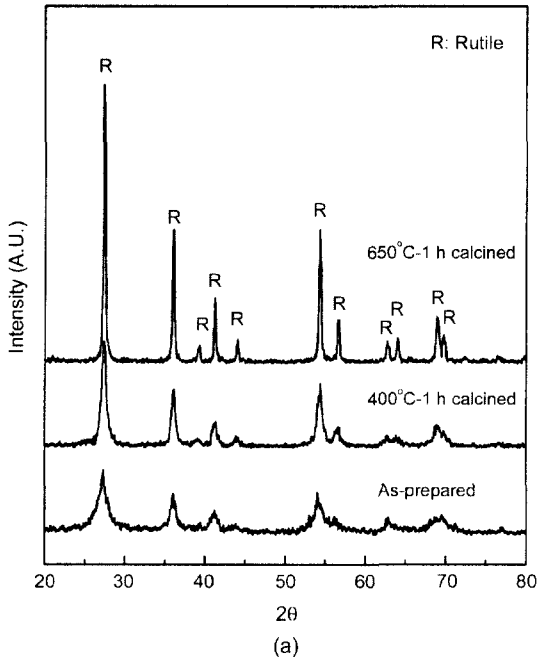


Fig. 1. XRD patterns with calcined temperature (a) and TEM micrograph of rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powders (b).

이온이 산화 및 환원반응<sup>9)</sup> 의한 광촉매 반응뿐만 아니라 입자 자체의 높은 흡착능력에 의해서도 반응이 진행되기 때문인 것으로 판단된다. 반면, UV를 조사한 경우에는 반응을 시작한 지 약 120분 정도 경과하면서 초기 수용액 내의 Ag 이온이 전부 흡착되는 것을 확인할 수 있었다.

UV 조사시 용액에서 발생하는 산소가 광촉매 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해서 용액에 용존산소가 존재

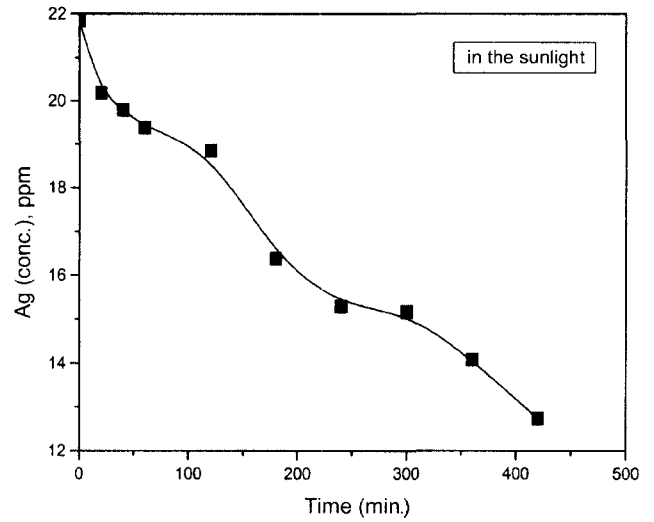


Fig. 2. Ag concentration remaining in the aqueous AgNO<sub>3</sub> solution measured by AA spectrophotometer under the sunlight.

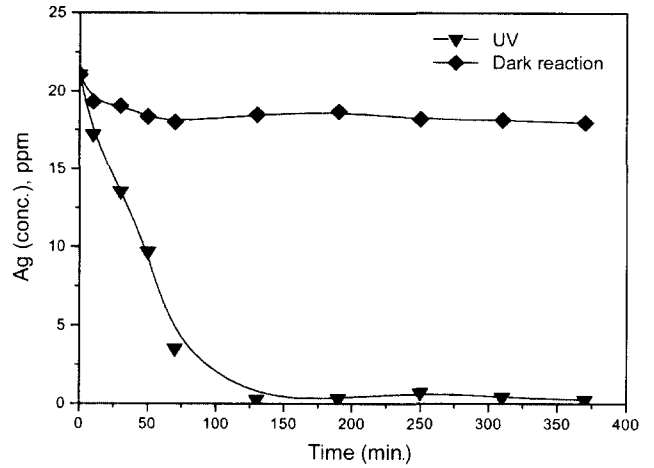


Fig. 3. Ag concentration remaining in the aqueous AgNO<sub>3</sub> solution measured by AA spectrophotometer under the dark condition and UV light irradiation.

할 경우(oxic)와 질소가스 주입에 의해 산소를 제거한 경우(anoxic)에 대해 시간에 따른 Ag 흡착량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 반응 수용액 내의 용존산소의 유무에 관계없이 TiO<sub>2</sub> 분말에 Ag가 흡착되는 경향과 시간이 거의 일치하여 산소가 광반응 특성에 영향을 미치지 않음을 볼 수 있다. 이와 같이, 용존산소가 존재할 경우 산소와 전자가 환원 반응하여 광흡착 특성을 저하시킨다는 기존에 보고된<sup>10)</sup> 이론과 본 연구가 다른 경향을 나타내는 것은, 본 실험에서는 외부에서 별도의 산소 공급 없이, 단지 반응 중에 발생하는 산소와 전자의 환원 반응이 일어나기 전에 광촉매 반응에 의해 TiO<sub>2</sub>에서 발생하는 전자와 Ag 이온간의 환원 반응이 먼저 진행되어 미량의 산소가 존

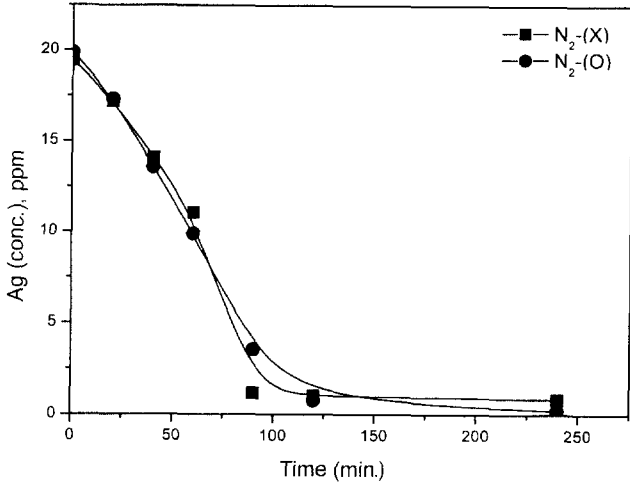


Fig. 4. Ag concentration remaining in the aqueous AgNO<sub>3</sub> solution measured by AA spectrophotometer with N<sub>2</sub> gas purge(oxic) and no N<sub>2</sub> gas purge(anoxic) under UV light irradiation.

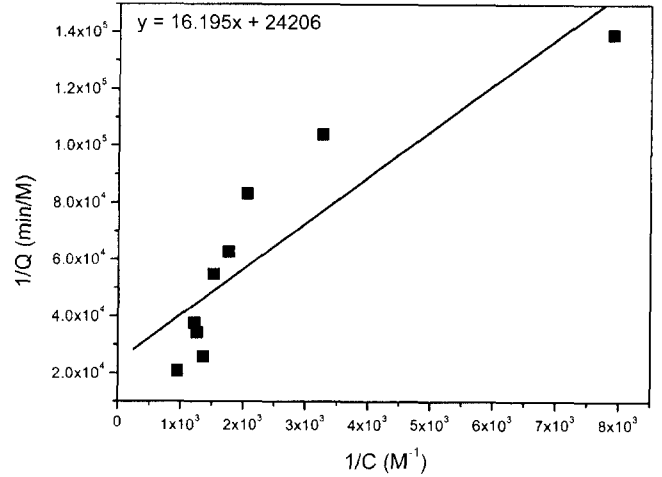


Fig. 6. The linear appearance of plots of reciprocal initial concentration vs initial rate reciprocal verified the applicability of the Langmuir-Hinshelwood(L-H) rate form<sup>11)</sup> to AgNO<sub>3</sub> solution.

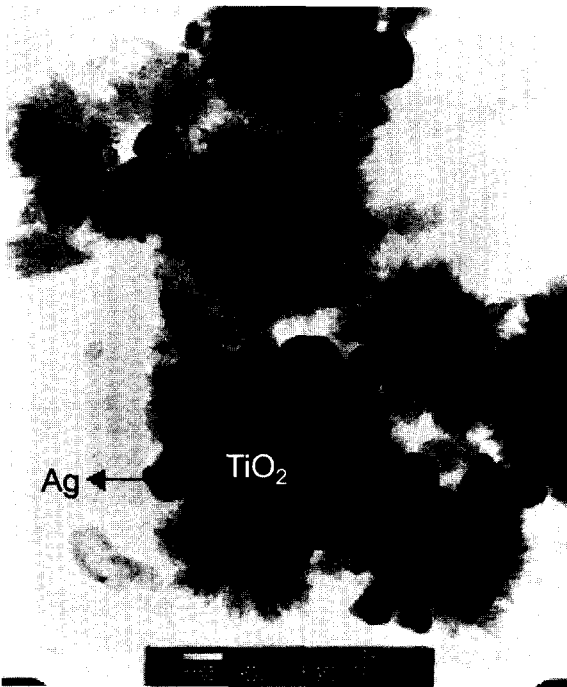


Fig. 5. TEM micrograph of the TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powders after the photocatalytic reaction.

재할지라도 Ag의 광반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 TiO<sub>2</sub> 분말의 광촉매 반응 후의 입자 형상을 TEM으로 관찰한 결과이다. 침상의 매우 미세한 일차 입자들이 응집하여 주로 200~400 nm의 균일한 크기를 갖는 TiO<sub>2</sub> 입자(Fig. 1)에 대해 광촉매 반응이 진행된 후(Fig. 5)의 Ag 이온이 환원된 형태를 보면, TiO<sub>2</sub> 입자 주변을

다량의 금속 Ag 덩어리가 둘러싸고 있는 것을 볼 수 있어 그 환원량이 많음을 알 수 있었다.

이상의 결과로 볼 때, 초기에 Ag 이온의 반응이 비교적 빠르게 진행되다가 시간이 지남에 따라 일정량을 흡착한 후, 반응속도가 다소 느려지면서 더 이상 변화가 없는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 5에서와 같이 침상형 TiO<sub>2</sub> 입자, 즉 밤송이 형태의 입자의 외부에 먼저 환원되어진 금속상태의 Ag가 입자 내부에 존재하는 또 다른 반응 공간을 둘러싸고 있어 접촉면적의 감소로 더 이상 흡착량이 변하지 않는 것으로 예측된다. 이러한 흡착 반응율을 이용하여 흡착반응속도 상수와 흡착평형속도 상수를<sup>11)</sup> 계산하고자, 120 ppm의 AgNO<sub>3</sub> 수용액의 농도에 따른 Ag 이온의 흡착량을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 Ag 흡착까지의 반응속도를 나타낸 흡착 반응속도상수는 0.0004 g/min이고, Ag가 흡착될 수 있는 공간, 즉 비표면적을 의미하는 흡착 평형속도 상수는 1494.20(120 m<sup>2</sup>/g)으로 계산되었다.

#### 4. 결 론

저온균일침전법을 이용하여 비표면적이 약 180 m<sup>2</sup>/g 이상인 침상형태의 루타일 나노 TiO<sub>2</sub> 분말을 이용하여 Ag 이온의 흡착 특성과 흡착 효율을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

자연광 조사시, TiO<sub>2</sub> 분말에 의한 Ag 이온의 흡착 속도는 느리지만 광흡착이 발생하는 것으로 볼 때 자외선 영역이 작은 자연광에 의해서도 광반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 광원이 없는 암반응에서도 매우 미세한 침상의 일차입자를 갖는 TiO<sub>2</sub> 분말의 높은 흡착능력에 의

해 Ag 이온의 흡착이 관찰되었다. UV를 조사한 경우에는 광흡착 효율에 있어서 매우 높은 광활성도를 나타내었는데, 산소의 의해서 전자의 재결합에 의한 광흡착율의 감소는 관찰할 수 없었다.

광촉매 반응이 완료된 후, TiO<sub>2</sub> 입자 주변에 Ag 이온이 환원되어 다량의 금속 Ag 덩어리가 둘러싸고 있음을 관찰할 수 있었다. Ag 이온의 농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 분말에 의한 Ag 이온의 흡착 반응속도상수와 흡착 평형속도상수를 계산할 수 있었는데, 그 값은 각각 0.0004 g/min와 1494.20(120 m<sup>2</sup>/g)이었다.

### 감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구비(대학부설연구소 지원과제: KRF-1998-005-E00145) 및 2000년 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업 중 산업폐기물재활용기술개발사업단에 의하여 지원되었으며 이에 감사 드립니다.

### REFERENCES

1. O. J. Jung, H. J. Jung and J. T. Kim, "Adsorption Characteristics of U(VI) Ion by New Synthetic Resins with Macrocyclic Compounds(in Kor)," *J. Kor. Chem. Soc.*, **32** [4] 358-70 (1988).
2. D. A. Branch, "Silver Recovery Methods for Photoprocessing Solutions," *J. Imag. Technol.*, **14** [6] 160-66 (1988).
3. M. Chatelut, E. Gobert and O. Vittori, "Silver Electrowinning from Photographic Fixing Solution using Zirconium Cathode," *Elsevier Sci, Hydrometallurgy*, **54** 79-90 (2000).
4. J. M. Herrmann, J. Disdier and P. Pichat, "Photocatalytic Deposition of Silver on Powder Titania: Consequences for the Recovery of Silver," *J. Catalysis*, **113** 72-81 (1988).
5. M. Huang, E. Tso and A. K. Datye, "Removal of Silver in Photographic Processing Waste by TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysis," *Environ. Sci. & Tech.*, **30** [10] 3084-88 (1996).
6. S. J. Kim, H. G. Lee, S. D. Park, C. J. Jeon, C. K. Rhee, W. W. Kim and H. G. Lee, "Formation the Mechanism of Ultrafine TiO<sub>2</sub> Powder from Aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution by Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature(in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [5] 473-78 (2000).
7. S. J. Kim, S. D. Park, C. J. Jeon, Y. H. Cho, C. K. Rhee, E. G. Lee and W. W. Kim, "Photocatalytic Effects of Rutile Phase TiO<sub>2</sub> Ultrafine Powder with High Specific Surface Area Obtained by a Homogeneous Precipitation Process at Low Temperatures," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **22** 63-74 (2001).
8. S. J. Kim and S. D. Park, "Evaluation of Metallic Ions Reduction using Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Ultrafine Powder Obtained by HPPLT(in Kor)," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **39** [2] 214-21 (2001).
9. B. M. Lee and D. Y. Shin, "Synthesis of Hydrous TiO<sub>2</sub> Powder by Dropping Precipitation Method and Photocatalytic Properties(in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [4] 308-13 (2000).
10. K. S. Jung and H. I. Lee, "Photocatalysis and its Applications(in Kor)," *J. Kor. Chem. Soc.*, **41** [12] 682-710 (1997).
11. C. S. Turchi and D. F. Ollis, "Mixed Reactant Photocatalysis: Intermediates and Mutual Rate Inhibition," *J. Catalysis*, **119** 483-96 (1989).