

## TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O (1<x<2)의 광촉매 활성 및 항균작용

조성우 · 이용임 · 김이한<sup>†</sup> · 정동운\*

원광대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>원광대학교 자연과학대학 생물과

(접수 2013. 5. 29; 게재확정 2013. 6. 8)

## Photocatalytic and Antipathogenic Effects of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O (1<x<2)

Sungwoo Cho, Yong-Im Lee, Lee-Han Kim<sup>†</sup>, and Dongwoon Jung\*

Department of Chemistry, Wonkwang University, Iksan, Jeonbuk 570-749, Korea. \*E-mail: djung@wku.ac.kr

<sup>†</sup>Department of Biology, Wonkwang University, Iksan, Jeonbuk, 570-749, Korea

(Received May 29, 2013; Accepted June 8, 2013)

**요약.** CuCl<sub>2</sub>로부터 용액합성법에 의해 CuO를 제조하였다. CuCl<sub>2</sub>를 용액에 첨가하기 전에 용액내에 anatase형 TiO<sub>2</sub> 입자를 분산시켜 CuO가 형성되는 과정에서 TiO<sub>2</sub>/CuO 결합입자를 합성하였다. 얻어진 TiO<sub>2</sub>/CuO에 적당량의 글루코스를 가하여 반응시켜 CuO의 일부를 Cu<sub>2</sub>O로 환원시켰다. 얻어진 시료 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O (1<x<2) 복합체의 광특성, 광촉매 활성 및 항균작용에 대하여 실험하였다. 얻어진 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체는 anatase와는 다르게 가시광선 전 영역에서 흡광이 발생했으며 당연한 결과로 태양광선에서 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체의 광촉매 활성은 anatase TiO<sub>2</sub>에 비하여 매우 뛰어난 것으로 나타났다. 또한 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체의 항균성이 대단히 뛰어난 것으로 나타났다.

**주제어:** Cu<sub>2</sub>O, 복합체, 광촉매, 항균성, 용액합성법

**ABSTRACT.** Copper oxide (CuO) was synthesized from CuCl<sub>2</sub> by solution method. Anatase TiO<sub>2</sub> particle was dispersed into the solution before preparing CuO, so that TiO<sub>2</sub>/CuO heterojunction was created through the nucleation of CuO onto the TiO<sub>2</sub> surface. Some amount of CuO was reduced to Cu<sub>2</sub>O by treating glucose into the solution, thereby preparing TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O complex. The obtained TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O complex showed advanced photocatalytic activity under the sun light compared with the P-25 sample. In addition, the the TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O complex showed excellent antipathogenic effect.

**Key words:** Cu<sub>2</sub>O, Heterojunction, Photocatalyst, Antipathogenic effect, Solution method

### INTRODUCTION

이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)은 우수한 광촉매 특성을 가지면서도 가격이 싸고 화학적 내구성이 뛰어난 금속산화물이다. 1972년 후지시마-혼다 연구팀에 의해 광촉매 효과가 알려진 이후로<sup>1</sup> 일반적인 백색안료로만 사용되었던 TiO<sub>2</sub>는 현재에는 자외선 차단제, 광촉매 재료, 그리고 태양전지 재료 분야에서 가장 널리 사용되는 재료로 자리매김하게 되었다. 그러나 이 화합물은 상대적으로 큰 띠 간격을 나타내기 때문에 (anatase의 경우 띠 간격이 3.2 eV) 광촉매 활성을 나타내거나 태양전지로 작동하기 위해서는 자외선을 흡수해야 한다. 태양광 에너지 중에서 자외선에 의해 나타나는 에너지의 양은 고작 5% 이하이다. 또한 TiO<sub>2</sub>의 양자효율이 낮기 때문에 자외선의 에너지마저 모두 이용할 수 있는 것이 아니어서 실제 TiO<sub>2</sub>를 통하여 이용할 수 있는 태양광 에너지의 양은 전체적으로 매우 적어

태양광을 이용하기 위한 이 화합물의 응용에는 한계가 있다. 당연한 결과로서 높은 양자효율로 태양광 에너지의 60% 이상을 차지하는 가시광선 및 근적외선 영역에서 작동하는 광촉매를 개발하기 위한 노력들이 경주되어지고 있다는 것은 매우 자연스러운 것이다. 물이나 공기를 오염시키는 해로운 유기물질들을 분해하여 제거하고 태양광을 우리의 생활에서 통상적으로 사용할 수 있는 에너지로 변환시키는 능력을 증가시키기 위한 가장 확실한 방법은 TiO<sub>2</sub>가 높은 양자효율로 가시광선 및 근적외선 영역에서 작동하는 능력을 발휘할 수 있도록 개조시키는 것이다. TiO<sub>2</sub>가 광촉매 활성을 가지는 것으로 알려진 이후로 TiO<sub>2</sub>를 이러한 목적에 부합하도록 개조시키는 방법으로는 지금까지 주로 세 가지가 알려져 있다. 첫 번째 방법은 TiO<sub>2</sub>의 금속 또는 비금속을 다른 금속이나 비금속으로 치환시켜 TiO<sub>2</sub>의 띠 간격을 변화시키는 방법이다. 예를 들면 탄소,<sup>2-4</sup> 질소,<sup>5,6</sup> 황,<sup>7</sup> 붕소<sup>8</sup> 등과 같은 비금속으로

산소의 일부를 치환시키거나 이 중 두 가지를 함께 산소 위치에 치환시키는 것이다.<sup>9</sup> 산소의 위치에 다른 비금속을 치환하는 경우 TiO<sub>2</sub>의 띠 간격이 좁아져 가시광선 영역의 에너지로도 전자가 원자가띠에서 전도띠로 전이할 수 있다. 또한 이와는 다르게 여러 가지의 전이금속으로 티타늄의 일부를 치환하거나<sup>10-15</sup> 란타넘 계열의 원자로 티타늄을 도핑하는<sup>16,17</sup> 많은 연구들도 보고되어 있다. 최근에는 TiO<sub>2</sub>의 띠 간격을 변화시키기 위하여 금속과 비금속 원소들을 동시에 티타늄과 산소 위치에 도핑하는 연구결과들도 역시 보고되고 있다.<sup>18,19</sup> 두 번째 방법은 TiO<sub>2</sub>의 표면이나 전체적인 구조를 변화시켜 양자효율을 증가시키는 방법이다. TiO<sub>2</sub> 결정의 크기, 입자의 형태 그리고 표면적의 크기가 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성에 크게 영향을 미치는 매우 중요한 요소이다. 최근에는 TiO<sub>2</sub> 입자들 속이 비어있는 구형의 형태로 제조한 결과가 보고되었는데 이 입자를 광촉매로 사용한 경우 빛의 반사를 줄여 궁극적으로 흡수되는 빛의 양이 늘어나게 되어 광촉매 활성이 증가하는 것으로 알려졌다.<sup>20</sup> 또한 표면에 히드록실기(hydroxyl group)를 도입했을 때,<sup>21</sup> 그리고 구조 내에 산소 결핍(oxygen deficiency)이 생겼을 때<sup>22</sup> TiO<sub>2</sub>의 광촉매 효율이 증가하는 결과가 나타났다. 최근에 TiO<sub>2</sub> 또는 ZnO의 nanowire (NW) 또는 nanotube (NT)를 이들의 기관위에 1차원으로 매우 잘 배향된 형태로 직접 제조할 수 있는 방법이 개발되었으며 이 방법을 이용하여 제작된 태양전지 및 광촉매들이 보고되었다.<sup>23,24</sup> 세 번째 방법은 TiO<sub>2</sub>의 입자에 금속나노입자를 부착하여 플라즈몬 효과를 나타내게 하거나 띠 간격이 작은 무기반도체 나노입자를 부착하여 가시광선 영역에서도 촉매활성을 나타내도록 하는 방법이다. 최근에 TiO<sub>2</sub>에 플라즈몬 효과를 나타내는 금속나노입자를 결합시켜 가시광선 영역에서도 보다 높은 효율로 작동하는 광촉매 및 태양전지가 성공적으로 제조되었다.<sup>25-28</sup> 최근 1가의 산화수를 가지는 구리화합물, 예를 들면 copper iodide (CuI), copper oxide (Cu<sub>2</sub>O) 및 copper chalcogenides (Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>Se)들에서 아주 어두운 환경에서도 antibacterial 및 antiviral 특성이 있다는 연구결과가 보고되었다.<sup>29</sup> 또한 2가의 산화수를 가지는 구리화합물(CuS, CuSe 등)들은 그들의 좁은 띠 간격에 기인하여 가시광선 영역에서도 VOCs를 산화시켜 분해하는 광촉매 특성을 나타내는 결과가 보고되었다.<sup>30-33</sup> 2가의 구리화합물 나노입자들은 이미 TiO<sub>2</sub>에 결합하여 quantum dot 효과를 나타내는 물질로 이용되고 있다. 이러한 구리화합물들의 특성을 토대로 Cu<sub>x</sub>O와 rutile TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 제조한 입자를 실내의 녹색환경을 위한 재료로 사용한 결과가 Hashimoto 연구팀에 의해 제안되었다.<sup>34</sup> 본 연구에서는 anatase TiO<sub>2</sub>와 Cu<sub>x</sub>O를 양파껍질처럼 겹층으로 제조하고 제조된 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합

체의 광특성, 광촉매 활성 및 항균성을 검사하였다.

## EXPERIMENTS

### 시약 및 기기

Anatase TiO<sub>2</sub> (Aldrich, 99.8%), NaOH (OCI, 98%), CuCl<sub>2</sub> (삼전순약(주), 99.5%), Glucose (OCI, anhydrous)의 시약들은 더 이상의 정제과정 없이 구입한 그대로 사용하였다. 시료의 흡광도를 측정하기 위하여 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu)를 사용하였으며 입자의 구조분석을 위하여 X-ray diffractometer (Rigaku)를 사용하였다.

### TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체의 합성 및 분석

먼저 100 mL의 증류수가 채워진 삼각플라스크에 anatase TiO<sub>2</sub> 입자를 분산시킨 후 5분간 잘 저어준다. TiO<sub>2</sub>가 분산된 수용액에 CuCl<sub>2</sub> 0.1g을 가한 후 용액을 잘 교반하면서 90 °C에서 1시간 동안 반응시켰다. 수용액에 CuCl<sub>2</sub>를 가할 때 CuO의 형성을 확인할 수 있다. 반응이 완료된 후 1% NaOH 용액 8 mL를 가하여 전체 용액의 pH를 조절한다. 적절한 pH를 유지하면서 이 용액에 1% glucose 용액 6-10 방울을 주사기를 이용하여 첨가하였다. 혼합용액을 교반하며 90-95 °C에서 1-2시간 동안 반응시켰다. 이 때 검은색의 CuO 일부가 환원되어 Cu<sub>2</sub>O로 변화하면서 입자들의 색깔이 열리는 것을 알 수 있다. 교반을 멈추고 플라스크를 20분 방치한 후 용액을 원심분리기용 시험관에 옮기고 1차 원심분리를 행하였다. 원심분리 후 윗물을 제거하고 새로운 증류수를 가한 후 2차 원심분리를 행하였다. TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체를 제조하는 과정을 Fig. 1에 도식적으로 나타냈다. 최종적으로 얻어진 입자들은 110 °C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조 후 얻어진 시료에 대하여 XRD 분석을 통하여 Cu<sub>x</sub>O 형성 및 입자들의 결정성을 확인하였다. XRD 분석은 sample holder에 입자를 부착시킨 후 2θ를 20-60 degree까지 변화시키며 진행하였다. 흡광도 분석을 위해서 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 TiO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체 입자 시료들을 KBr Cell에 부착한 후 반사흡광(Reflectance)을 측정하였다. 흡광분석은 200-800 nm까지의 영역에서 진행하였다.

제조된 시료와 비교군으로 사용된 P-25 시료의 광촉매

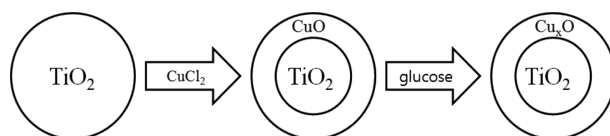


Figure 1. The preparation diagram of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O heterojunction compound.

활성 실험은 태양광하에서 수용액 중의 methylene blue의 분해능을 살펴보는 것으로 진행하였다. 일정량의 시료입자를 수용액에 분산시킨 후 이 용액에 methylene blue를 정해진 농도로 첨가한다. 어두운 곳에서 용액을 2시간 저어주면서 방치하여 분산된 입자에 methylene blue가 충분히 흡착되도록 한다. 이후 용액 중의 methylene blue의 농도를 측정 후 용액에 태양광을 쬐이기 시작하여 120분 동안 용액에서의 methylene blue 농도변화를 측정하였다. 5월의 태양은 어느 정도 강렬하기 때문에 본 실험에서는 맑은 날(2013년 5월 23일 10-15시 사이) 태양광에 의한 광촉매 실험을 진행하였다. 용액을 계속 저어주면서 용액에 태양광을 조사하여 용액 중의 methylene blue 농도의 변화를 30분 간격으로 120분 동안 측정하였다. Methylene blue는 벤젠고리를 함유하는 유기화합물로서 660 nm 부근에서 자외선(UV)을 강하게 흡수하는 물질로 광촉매 실험에서 분해되는 유기물로 자주 이용되는 화합물이다. 660 nm에서의 흡광 peak 크기가 시료의 광촉매 활성에 기인한 methylene blue의 분해되는 양에 반비례하여 감소하는 정도를 살펴보는 것이다. 모든 실험은 실온에서 진행하였으며 일정 시간 경과 후 용액시료를 채취하여 원심 분리한 후 이 용액에 함유된 methylene blue의 농도를 측정하였다.

### 항균성 실험

TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체의 항균성을 테스트하기 위하여 진핵생물인 *A. nidulans* wild type strain (A4)의 포자를 세포배양기에 도말한 후 배양된 크기를 관찰하였다. 먼저 합성한 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 입자를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 그리고 2.0 wt% 함유하는 배양액을 넣어 균주를 배양하였다. 또한 비교실험을 위하여 anatase TiO<sub>2</sub> 입자만을 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 그리고 2.0 wt% 함유하는 배양액을 넣어 균주를 배양하였다. TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 및 anatase TiO<sub>2</sub> 입자를 전혀 함유하지 않은 배양액만으로 역시 균주를 배양하였다. 균주의 배양은 37 °C, 완전배지(complete medium)에서 3일간 이루어졌다.

## RESULTS AND DISCUSSION

본 실험에서 채택한 제조법에 의해 얻어진 시료의 XRD 자료를 Fig. 2에 나타냈다. 나타난 결과는 이미 알려진 anatase TiO<sub>2</sub>, CuO, 그리고 Cu<sub>2</sub>O의 XRD 자료와 완전히 일치하였으며 어떠한 불순물도 없음을 확인할 수 있었다. CuO 및 Cu<sub>2</sub>O peak가 작게 나타난 이유는 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합화합물을 제조하는 과정에서 Ti와 Cu의 몰비를 84:1로 조절하여 Cu의 양이 상대적으로 매우 작기 때문이다. 결과적으로 이 실

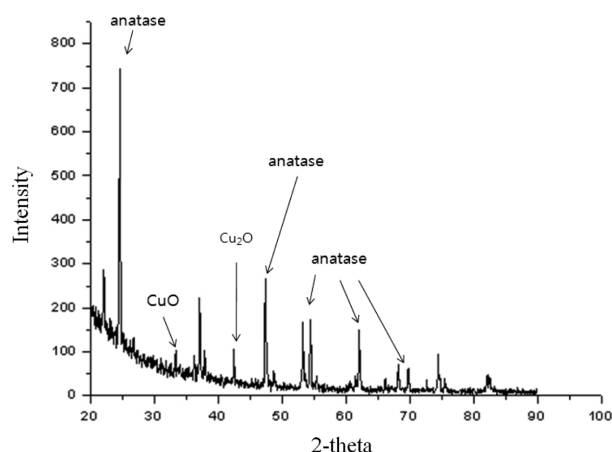


Figure 2. XRD pattern of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O heterojunction compound.

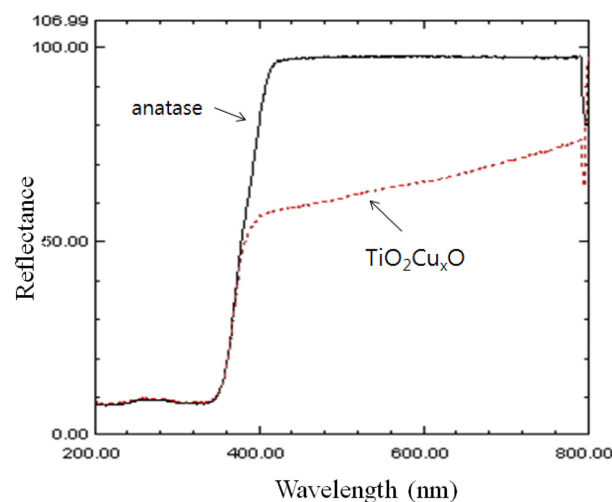
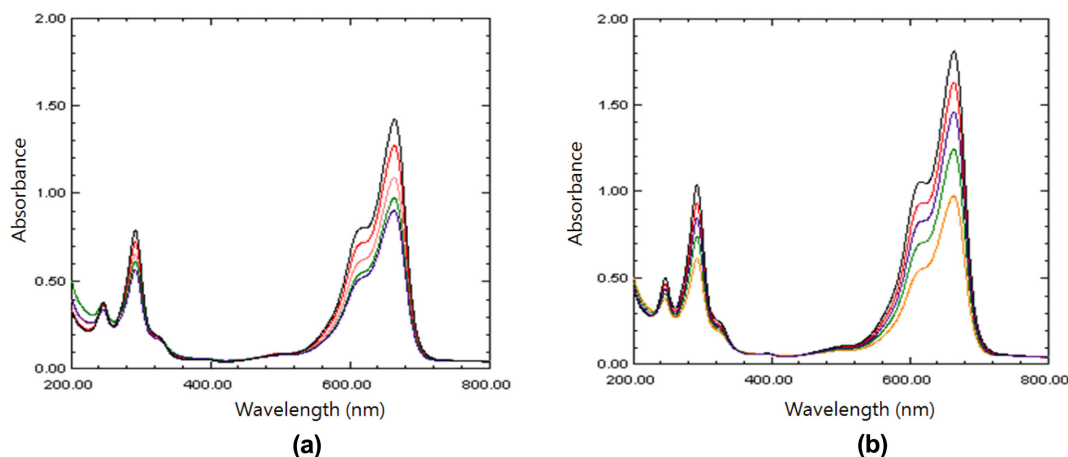


Figure 3. UV-vis spectrum of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O heterojunction compound.

험에서 채택한 방법으로 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합화합물이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

제조된 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합화합물과 비교군으로 채택한 anatase TiO<sub>2</sub> 시료의 UV-vis 흡광스펙트럼을 Fig. 3에 나타냈다. TiO<sub>2</sub>의 경우 400 nm 이상 가시광선 영역의 파장에서는 전혀 흡수가 발생하지 않았고 400 nm 이하의 자외선 파장에서는 거의 모든 빛을 흡수하는 것으로 나타나 기존의 결과와 같은 스펙트럼 모양을 나타내고 있다. TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합화합물의 스펙트럼을 보면 TiO<sub>2</sub> 시료와 마찬가지로 400 nm 이하의 자외선 영역에서는 흡광이 강하게 발생했으며 400 nm 이상의 파장을 가지는 가시광선의 전 영역에서도 흡광이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 Cu<sub>x</sub>O 화합물은 가시광선의 전 영역에서 빛을 흡수하는 것으로 나타났다. 따라서 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합화합물은 기존의 TiO<sub>2</sub>에 기인한 자외선에서의 촉매활성은 물론 Cu<sub>x</sub>O의 가

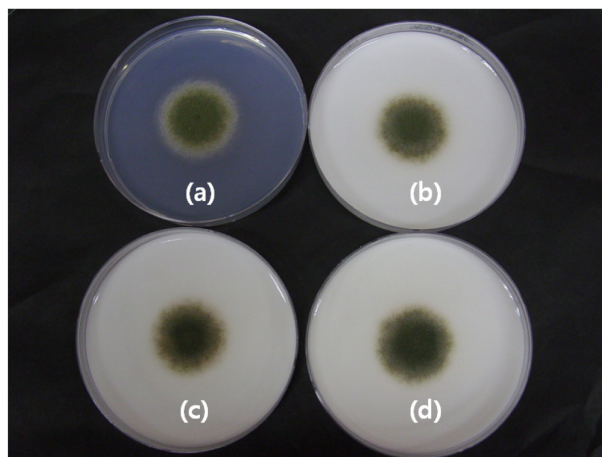


**Figure 4.** Photodegradation of methylene blue under sun light for 0, 30, 60, 90 and 120 min. with (a) anatase and (b)  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$ .

시광선 흡광능력에 의해 가시광선 영역에서도 촉매역할을 할 수 있을 것으로 기대할 수 있었다.

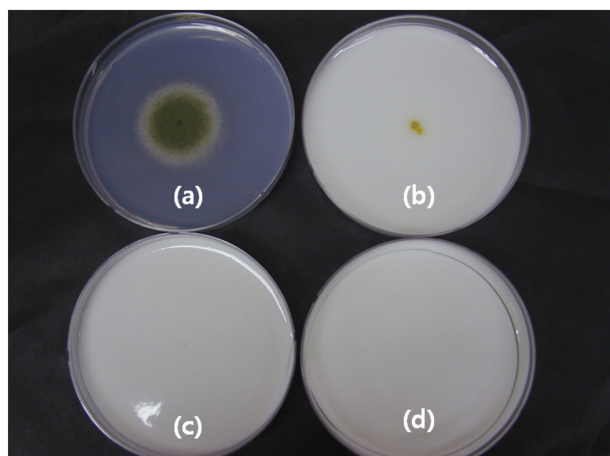
$\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$  복합화합물과 비교군으로 채택한 anatase  $\text{TiO}_2$  시료의 광촉매 활성을 나타내는 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)에서는 anatase 시료를 광촉매로 사용한 경우 태양광을 120분 동안 조사하는 동안 30분 간격으로 methylene blue의 농도감소 변화를 보여주고 있다. 그림에서 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 methylene blue의 농도가 감소하며 120분 후에 최종적으로 용액중의 methylene blue 농도가 28% 감소하였다. 같은 양의  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$  복합화합물 입자를 분산시킨 용액에 태양광을 120분 동안 조사한 후 용액에서의 methylene blue 농도의 변화가 Fig. 4(b)에 나타나 있다. 그림을 살펴보면 anatase를 사용했을 때와 마찬가지로 시간이 경과함에 따라 methylene blue의 농도가 감소하였으며 120분 후에는 최종적으로 44%의 농도 감소를 확인할 수 있었다. 두 시료 모두 anatase  $\text{TiO}_2$ 를 함유하기 때문에 태양광에 포함된 자외선에 의한 광촉매 활성은 비슷하겠으나  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$  복합화합물 입자를 분산시킨 용액에서 전체적인 광촉매 활성이 높게 나타난 것은 태양광 내의 가시광선에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 결국 가시광선에 의한 유기물 분해능에서  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$  복합화합물이 anatase에 비하여 높은 활성을 나타내는 것으로 결론지을 수 있었다.

진핵 생물인 *A. nidulans* wild type strain (A4)의 포자를 세포배양기에 도말한 후 배양된 크기의 사진이 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5(a)의 사진에서 나타난 바와 같이 아무런 입자를 첨가하지 않은 비교군 시료에서는 균의 성장이 많이 진행되었음을 알 수 있다. 또한  $\text{TiO}_2$ 를 0.5 wt% (Fig. 5(b)), 1.0 wt% (Fig. 5(c)), 그리고 2.0 wt% (Fig. 5(d)) 함유하는 배양액에서도 균의 성장이 활발히 진행되어 입



**Figure 5.** The results of cell culture depending upon the amount of anatase with (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, and (d) 2.0 wt%.

자를 첨가하지 않은 시료와 거의 차이가 없었다. 이로부터  $\text{TiO}_2$  입자는 첨가되는 양에 관계없이 항균성이 전혀 나타나지 않음을 알 수 있었다. 이와는 반대로  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$  복합화합물 입자를 약간씩 첨가한 시료에서는 균들이 거의 성장하지 않았다. Fig. 6(a)는 Fig. 5(a)와 마찬가지로 아무런 시료도 첨가하지 않은 배양액에서 자란 균주를 보여주는 것이며 따라서 균들이 많이 성장했음을 보여주고 있다. 그러나  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$  복합체 입자를 0.5 wt% (Fig. 6(b)), 1.0 wt% (Fig. 6(c)), 그리고 2.0 wt% (Fig. 6(d)) 함유하는 배양액에서는 균의 성장이 전혀 이루어지지 않았으며 1.0 wt% 이상의 입자를 첨가한 경우에는 균들이 완전히 사멸되어 오직 배양액만 보여지고 있다. 나타난 결과로부터  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$  복합화합물 입자의 항균성이 매우 뛰어남을 알 수 있었다. 앞서 anatase  $\text{TiO}_2$ 에서 항균성이 전혀 나타



**Figure 6.** The results of cell culture depending upon the amount of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O with (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, and (d) 2.0 wt%.

나지 않았음을 감안할 때 이러한 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합화합물 입자의 항균성은 복합체에 포함된 Cu<sub>x</sub>O의 역할로 여겨진다. 다만 이들 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체에서 Cu<sub>x</sub>O의 항균성이 TiO<sub>2</sub>에 의해 시너지 효과를 발생하는가에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다.

## CONCLUSIONS

수용액 중에 anatase TiO<sub>2</sub>를 분산시킨 후 CuCl<sub>2</sub>를 가수분해하고 glucose를 가하여 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체를 제조하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체는 기존의 TiO<sub>2</sub>에 비하여 가시광선 영역에서의 흡광도가 현저히 증가하였으며 결과적으로 가시광선에 의한 광촉매 활성이 anatase TiO<sub>2</sub>에 비하여 매우 뛰어났다. 항균성 실험에서 anatase TiO<sub>2</sub>만을 첨가한 시료에서는 시간이 경과함에 따라 균주가 매우 왕성하게 성장하여 이 시료는 입자의 첨가한 양에 관계없이 항균성이 없는 것으로 나타났다. 그러나 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체를 첨가한 시료에서는 균의 성장이 전혀 일어나지 않았다. 시료를 1 wt% 이상 첨가한 시료에서는 균주들이 완전히 사멸한 것을 확인할 수 있었는데 이로부터 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체의 항균성이 뛰어남을 알 수 있었다. anatase TiO<sub>2</sub>에서는 항균성이 없었기 때문에 이러한 항균성은 Cu<sub>x</sub>O에 기인한 것으로 판단된다. 결과적으로 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 복합체는 가시광선에서도 뛰어난 광촉매 활성을 나타내며 항균성을 겸하고 있어 이러한 복합체를 사용할 경우 실내의 유기화합물을 쉽게 분해하여 쾌적한 환경을 유지할 수 있을 뿐 아니라 공기 중의 균을 살균하는 작용까지 하기 때문에 실내에서 사용할 수 있는 좋은 재료로 여겨진다.

**Acknowledgments.** 이 연구는 2011년 원광대학교 주산 학술재단 연구비의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다. And the publication cost of this paper was supported by the Korean Chemical Society.

## REFERENCES

1. Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 5358.
2. Nakano, Y.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 052111.
3. Liu, H.; Imanishi, A.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8603.
4. Ren, W.; Ai, Z.; Jia, F.; Zhang, L.; Fan, X.; Zou, Z. *Appl. Catalysis* **2007**, *69*, 138.
5. Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Selloni, A.; Valentin, C. D.; Pacchioni, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15666.
6. Sato, S.; Nakamura, R.; Abe, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *284*, 131.
7. Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 454.
8. Chen, D.; Yang, D.; Wang, Q.; Jiang, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4110.
9. Li, D.; Ohashi, N.; Hishita, S.; Kolodiazny, T.; Haneda, H. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3293.
10. Carneiro, J. O.; Teixeira, V.; Portinha, A.; Dupak, L.; Magalhaes, A.; Coutinho, P. *Vacuum* **2005**, *78*, 37.
11. Zhang, X.; Zhou, M.; Lei, L. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 427.
12. Sonaecane, R. S.; Kale, B. B.; Dongare, M. K. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 52.
13. S. Nahar, M. S.; Hasegawa, K.; Kagaya, S.; Kuroda, S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 286.
14. Yuan, Z.; Zhang, J.; Li, B.; Li, J. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7091.
15. Barakat, M. A.; Schaeffer, H.; Hayes, G.; Ismat-Shah, S. *Appl. Catal., B* **2005**, *57*, 23.
16. Quan, X.; Zhao, Q.; Tan, H.; Sang, X.; Wang, F.; Dai, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 90.
17. Shen, X. Z.; Liu, Z. C.; Xie, S. M.; Guo, J. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1193.
18. Rane, K. S.; Mhalsiker, R.; Yin, S.; Sato, T.; Cho, K.; Dunbar, E.; Biswas, P. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3033.
19. Bettinelli, M.; Dallakasa, V.; Falcomer, D.; Fornasiero, P.; Gombac, V.; Montini, T.; Romano, L.; Speghini, A. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146*, 529.
20. Cho, H.-J.; Hwang, P.-G.; Jung, D. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1462.
21. Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Itaya, A. *Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2015.
22. Nakajima, A.; Koizumi, S.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *146*, 129.
23. Law, M.; Greene, L.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. *Nature Materials* **2005**, *4*, 455.

24. Nevins, J. S.; Coughlin, K. M.; Watson, D. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4242.
  25. Tian, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632.
  26. Tian, Y.; Shi, X.; Lu, C.; Wang, X.; Wang, S. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1603.
  27. Qi, J.; Dang, X.; Hammond, P. T.; Belcher, A. M. *Acs Nano* **2011**, *5*, 7108.
  28. Ide, Y.; Matsuoka, M.; Ogawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16762.
  29. Hashimoto, K.; Sunada, K.; Miyauchi, M.; Qiu, X. Q.; Yoshinobu, K.; Hitoshi, I.; Ryuichi, N.; Jitsuo, K.; Yao, Y. PCT Patent Appl. PCT/JP2010/073087.
  30. Irie, H.; Miura, S.; Kamiya, K.; Hashimoto, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 202.
  31. Yu, H. G.; Irie, H.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6898.
  32. Yu, H. G.; Irie, H.; Shimodaira, Y.; Hosogi, Y.; Kuroda, Y.; Miyauchi, M.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16481.
  33. (a) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558. (b) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251. (c) Kresse, G.; Furthmuller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
  34. (a) Williams, A. R.; Kubler, J.; Gelatt Jr., C.D. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 6094. (b) Eyert, V. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *77*, 1007.
  35. Shima, H. ed.; JIS R 1702. *Fine Ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)-Test Method for Antibacterial Activity of Photocatalytic Products under Photoirradiation and Efficacy*. Japanese Standards Association, Tokyo, Japan, 2006.
-