

자성을 가진 $ZnFe_2O_4@SnO_2@TiO_2$ Core-Shell Nanoparticles의 합성과 특성에 관한 연구

유정열 · 박선아 · 정운호 · 박성민 · 태건식* · 김종규[†]

단국대학교 자연과학대학 화학과, *단국대학교 자연과학대학 생명과학과
(2018년 6월 7일 접수, 2018년 7월 11일 심사, 2018년 8월 30일 채택)

Study on Synthesis and Characterization of Magnetic $ZnFe_2O_4@SnO_2@TiO_2$ Core-shell Nanoparticles

Jeong-yeol Yoo, Seon-A Park, Woon-Ho Jung, Seong-Min Park, Gun-Sik Tae*, and Jong-Gyu Kim[†]

Department of Chemistry, College of Natural Science, Dankook University, Cheon-an Chung-nam 31116, Korea

*Department of biology, College of Natural Science, Dankook University, Cheon-an Chung-nam 31116, Korea

(Received June 7, 2018; Revised July 11, 2018; Accepted August 30, 2018)

초 록

본 연구에서는 자성을 이용하여 재수득이 가능한 광 촉매 물질인 $ZnFe_2O_4@SnO_2@TiO_2$ core-shell nanoparticles (NPs)를 3단계 과정을 통해 합성하였다. 구조적 특성은 X-ray diffraction (XRD) 분석으로 확인하였다. Spinel 구조의 $ZnFe_2O_4$ 와 tetragonal 구조의 SnO_2 와 anatase 구조의 TiO_2 가 합성된 것을 확인하였다. 합성한 물질의 자기적 성질은 vibrating sample magnetometer (VSM)으로 확인하였다. Core 물질인 $ZnFe_2O_4$ 의 포화자화 값은 33.084 emu/g으로 확인하였다. SnO_2 와 TiO_2 층의 형성의 결과, 두께 증가로 인한 자성은 각각 33, 40% 감소하였으나 재수득이 가능한 충분한 자성을 가지는 것을 확인하였다. 합성된 물질의 광 촉매 효율은 methylene blue (MB)를 사용하여 측정하였다. Core 물질의 효율은 4.2%로 확인하였고 SnO_2 와 TiO_2 shell 형성의 결과 각각 73%와 96%로 증가하였고 높은 광 촉매 효율을 가지는 것을 확인하였다. 또한 항균 특성은 대장균(E. Coli)과 황색포도상구균(S. Aureus)을 사용하여 억제 영역을 확인하였다. Shell 이 형성되면서 더 넓은 억제 영역이 형성되었고 이는 광 촉매 효율을 측정한 결과와 일치하는 것을 확인하였다.

Abstract

In this study, $ZnFe_2O_4@SnO_2@TiO_2$ core-shell nanoparticles (NPs), a photocatalytic material with magnetic properties, were synthesized through a three-step process. Structural properties were investigated using X-ray diffraction (XRD) analysis. It was confirmed that $ZnFe_2O_4$ of the spinel, SnO_2 of the tetragonal and TiO_2 of the anatase structure were synthesized. The magnetic properties of synthesized materials were studied by a vibrating sample magnetometer (VSM). The saturation magnetization value of $ZnFe_2O_4$, a core material, was confirmed at 33.084 emu/g. As a result of the formation of SnO_2 and TiO_2 layers, the magnetism due to the increase in thickness was reduced by 33% and 40%, respectively, but sufficient magnetic properties were reserved. The photocatalytic efficiency of synthesized materials was measured using methylene blue (MB). The efficiency of the core material was about 4.2%, and as a result of the formation of SnO_2 and TiO_2 shell, it increased to 73% and 96%, respectively while maintaining a high photocatalytic efficiency. In addition, the antibacterial activity was validated via the inhibition zone by using E. Coli and S. Aureus. The formation of shells resulted in a wider inhibition zone, which is in good agreement with photocatalytic efficiency measurements.

Keywords: magnetic, core-shell, nanoparticle, photocatalyst, antibacterial

1. 서 론

광 촉매를 이용한 기술은 수질 및 대기 중의 오염 물질을 처리하는

환경분야에서부터 항균 및 초친수성 기능을 활용한 소재 분야까지 그 응용범위가 대단히 넓다. 광 촉매는 빛을 에너지원으로 촉매 반응(산화·환원 반응)을 촉진시켜 각종 세균 및 오염물질을 분해하는 물질이다. 빛을 흡수하여 에너지가 높은 상태가 되고 그 에너지를 반응물질에 전달하여 화학반응을 일으키는 원리를 가지고 있다. 많은 연구를 통해 태양광을 이용하는 광 촉매 방법은 처리 효율이 높고 경제성 타당성이 우수하여 적절한 매체를 사용하면 유기물질의 산화와 금속 등의 무기 물질을 환원시켜 환경 정화 차원에서 사용할 수 있을 뿐만 아니라 고가의 금속을 회수하여 재활용이 가능하다는 차원에서도 각

[†] Corresponding Author: Dankook University,
Department of Chemistry, College of Natural Science, Cheon-an Chung-nam
31116, Korea
Tel: +82-10-8903-7823 e-mail: jkim16@dankook.ac.kr

광을 받고 있다. 그러나 재활용이 가능한 광 촉매는 나노 입자 광 촉매가 분산된 용액과 비교하여 낮은 효율이 문제가 되고 있다[1-6]. 높은 효율의 광 촉매를 이용하여 오염물질을 분해한 후, 사용한 광 촉매의 분리와 재활용이 가능하면 무한한 에너지를 갖는 태양광 에너지를 이용하여 환경오염을 해결할 수 있는 방법이 될 뿐만 아니라 경제적으로 많은 이점이 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

최근, 외부 자장 영역에 의해 사용한 광 촉매를 재활용하는 자성 분리 기술은 매우 간단하고 편리하여 많은 연구자들에게 흥미를 불러 일으키고 있다. 특히, 자성을 가지는 나노 입자들과 ZnO, SnO₂, SiO₂와 TiO₂ 같은 광 촉매 나노 물질이 core-shell 구조를 형성하는 연구들이 많은 관심을 받고 있다[7-8]. 특히 자성 core 물질로 Fe₃O₄ 나노 입자는 용해도와 생체적합성 같은 성질들을 고려하여 널리 조사되었다[9]. Spinel 구조의 zinc ferrite (ZnFe₂O₄)는 1.9 eV의 밴드 갭을 가지며 가시광선에서의 좋은 반응성을 가지고, 좋은 광 안정성과 낮은 가격, 강한 자성 때문에 좋은 core 물질로 이용 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 광학적반응으로 생성된 전자와 전공의 빠른 재결합 때문에 다른 광 촉매 물질보다 광분해 효율은 좋지 않은 것으로 알려져 있다. 일반적으로 이러한 단점을 극복하기 위하여 p형 반도체를 적합한 n형 반도체와 결합시켜 타입II 밴드를 형성하는 것이다. 이는 생성된 전자와 전공을 반대방향으로 유도하여 그들의 재결합을 최소화할 수 있다[10-11]. 본 실험에서는 SnO₂를 사용하여 ZnFe₂O₄와 core-shell 구조를 합성하였다. SnO₂는 대표적인 n형 반도체이고 3.8 eV의 넓은 밴드 갭을 가지며 효율이 높고 저렴하여 다양한 전기화학적 응용 분야와 광 촉매에 적용할 수 있다. SnO₂와 ZnFe₂O₄의 core-shell 구조 합성법은 간단하고 쉽게 합성할 수 있는 방법인 초음파를 이용하여 실험을 진행하였다. 초음파 합성법(sonochemical method)은 액체나 용액 중에 조사된 초음파의 파장에 의하여 국소적 공동현상으로 기포가 발생하고(cavitation) 기포가 붕괴하면서 압축과 팽창을 반복하여 순간적으로 단수명의 고온-고압의 국소 장(hot spot)이 형성된다. 이러한 초음파를 이용한 방법은 반응의 개시제나 촉매가 필요 없으며, 간단한 조건으로 합성을 가능하게 한다[12]. 또한 광학적 활성을 더욱 증가시키기 위하여 TiO₂ shell 구조를 형성하였다. TiO₂는 1972년 Fujishima와 Honda에 의하여 단결정 전극에 빛을 조사하면 광산화반응과 광환원 반응에 의하여 물이 수소와 산소로 분해됨을 발표하여 광 촉매 이론이 정립되었고[13] 국내에서는 1990년도 초부터 지금까지 많은 연구가 이루어지고 있다. TiO₂는 UV light 파장대의 빛만 흡수하여 광학적 활성이 제한적이다. 이러한 단점을 극복하고 파장범위를 향상시키기 위해 일부 전이 금속 이온과 도핑을 하거나[14-16] 다른 금속산화물과 core-shell 구조를 형성하여 개선하고 있다[17-22]. 또한 가격이 저렴하고 내구성, 내마모성이 우수하며 높은 활성을 가지는 광 촉매로서 기능을 하기 때문에 자신은 변하지 않고 그 자체는 안전 무독 물질이며 폐기하여도 2차 공해에 대한 염려가 없다.

본 연구에서는 core 물질인 ZnFe₂O₄의 자성의 성질을 이용하여 재수득이 가능하고 높은 광 촉매 활성을 가지는 물질을 합성하기 위하여 SnO₂와 TiO₂를 shell 물질로 사용하여 core-shell 구조의 ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ nanoparticles (NPs)를 합성하였다. 합성된 물질은 수질 분야에서 재수득이 가능하여 경제적이고 광 촉매 활성을 이용하여 목속의 유기물, 계면활성제들을 분해할 수 있어 하수도 및 정수기 등에 이용할 수 있다.

2. 실험

2.1. 침전법에 의한 ZnFe₂O₄ 합성

Iron(III) nitrate (Fe(NO₃)₃)과 zinc nitrate (Zn(NO₃)₂)을 1 : 2 몰 비율로 증류수 500 mL에 넣고 암모니아수를 사용하여 pH 10을 맞춘다. 원심분리와 증류수를 사용하여 세척을 3회 반복한다. 생성된 침전물을 70 °C에서 24 h 건조한 후 500 °C에서 5 h 동안 소성한다.

2.2. 초음파법에 의한 ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs 합성

Polyethylene glycol (PEG) 2 g을 에탄올 10 mL에 넣고 초음파를 5 min간 처리한다. 이 용액에 ZnFe₂O₄ 0.25 g (0.0001 mol)을 넣는다. NaOH 0.72 g을 에탄올 10 mL에 녹이고 과산화수소 0.75 mL와 에탄올 9.25 mL를 추가적으로 첨가하여 초음파로 분산시킨다. 이렇게 만들어진 두 용액을 섞고 초음파 처리를 하면서 SnO₂ shell 형성을 위해 SnCl₄ 1.30 g (0.005 mol)과 hexamethyl tetraamine 1 g (0.007 mol)을 에탄올 30 mL에 넣어 만든 용액을 소량씩 첨가한다. 마지막으로 만들어진 용액을 30 min 동안 추가적으로 초음파 처리를 하고 원심분리와 증류수 및 에탄올을 사용하여 세척을 3회 반복한다. 생성된 침전물을 120 °C에서 4 h 건조한 후 500 °C에서 2 h 동안 소성한다.

2.3. 초음파법에 의한 ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs 합성

Titanium (IV) isopropoxide (TIPT) 2.84 g (0.01 mol)을 2-propanol 3 mL에 넣고 이 용액에 ZnFe₂O₄@SnO₂ 0.39 g (0.001 mol)을 넣고 초음파를 30 min간 처리한다. 그 후 증류수 50 mL와 2-propanol 39 mL를 넣고 24 h 동안 교반하고 생성된 침전물을 70 °C에서 24 h 건조한 후 450 °C에서 3 h 동안 소성한다.

2.4. 분석

합성된 ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs에서 core 물질인 ZnFe₂O₄와 shell 물질인 SnO₂와 TiO₂의 결정 구조를 분석하기 위해 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku Ultima IV.)를 사용하였다. 측정 조건은 CuK α , 40 kV, 40 mA, 주사범위 2 θ = 20~80 °C, scan speed는 5 °/min이다. 시료의 자성을 측정하기 위해 자기 이력 곡선을 vibrating sample magnetometer (VSM, laker shore #7300)을 이용하여 상온에서 포화자화 값을 측정하였다. 광 촉매 효과는 기준 용액 MB를 1 \times 10⁻⁵ M 농도로 맞추어 100 mL 비커에 넣은 후 합성된 물질 50 mg을 분산하였다. 제작된 암실에서 6 W UV 램프(365 nm)를 이용하여 조사하였다. 조사 후 외부 자장 영역을 이용하여 입자를 제거 후 광 촉매 효과가 진행된 MB를 석영 셀(cell)에 담아 UV-Vis spectrometer (UV-Vis, Shimadzu UV-1601PC)로 400 nm~800 nm 영역의 흡광도를 측정하였다. 항균성 효과 측정은 억제대법(zone of inhibition test)를 이용하여 평가하였다. 대장균과 황색포도상구균이 도포된 lysogeny broth (LB)배지 위에 합성된 NPs를 올려놓고 주위로 억제 영역이 생성되는 것을 관찰하였다. 억제 영역은 37 °C에서 24 h 배양한 후에 측정을 하였고, 두 가지 균의 성장 감소는 억제 영역을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성

본 연구에서는 ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs를 합성하였다. 각각의 실험 단계마다 합성된 물질의 구조를 XRD를 통해 확인하였다.

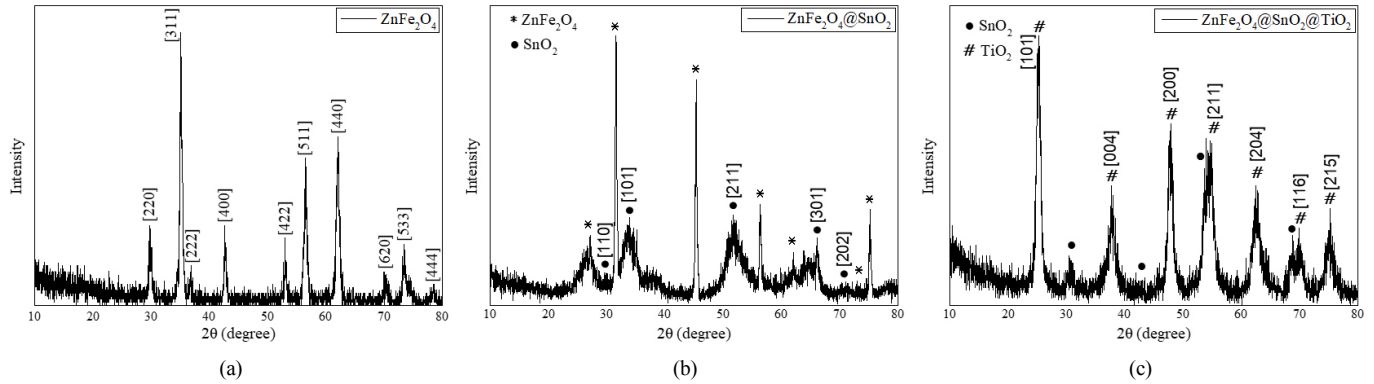


Figure 1. XRD patterns of (a) ZnFe_2O_4 NPs with synthesis by using precipitation method, (b) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2$ core-shell NPs and (c) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2@TiO_2$ core-shell NPs with synthesis by using sonochemical method.

Figure 1은 침전법과 초음파법을 사용하여 합성한 물질 각각의 XRD 구조 분석 데이터이다. Figure 1(a)은 침전법을 이용하여 합성한 ZnFe_2O_4 NPs의 XRD 구조 분석 데이터이다. 29.9, 35.3, 42.8, 53.2, 56.5, 62.2, 70.5°에서 각각 spinel 구조의 ZnFe_2O_4 NPs reference peak 인 (220), (311), (440), (422), (511), (440) 그리고 (620)와 reference peak (JCPDS card no. 22-1012)가 일치하는 것을 확인하였다[23-24]. 이 결과로 core 물질인 ZnFe_2O_4 NPs가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

Figure 1(b)는 초음파 합성법을 이용하여 합성된 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2$ core-shell NPs의 XRD pattern 분석 데이터이다. Spinel 구조의 ZnFe_2O_4 peak 뿐만 아니라 29.8, 33.9, 53.2, 66.1, 71.2°에서 각각 (110), (101), (211), (301) 그리고 (202) peak를 확인하였고 tetragonal 구조의 SnO_2 reference peak (JCPDS card no. 41-1445)와 일치하는 것을 확인하였다[25].

Figure 1(c)는 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2$ NPs에 초음파 합성법으로 TiO_2 를 core-shell하여 합성한 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2@TiO_2$ core-shell NPs의 XRD pattern 분석 데이터이다. 25.4, 37.9, 47.9, 54.1, 62.7, 70.2, 75°에서 (101), (004), (200), (211), (204), (116) 그리고 (215)의 peak를 확인하였고 anatase 구조의 TiO_2 의 reference peak (JCPDS Card no. 21-1217)와 일치함을 확인하였다[22]. Shell 물질인 SnO_2 와 TiO_2 의 peak 때문에 Shell 물질의 peak는 확인되지만 core 물질인 ZnFe_2O_4 의 peak는 확인되지 않았다. XRD 결과 각 단계별 합성은 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

3.2. 자기적 특성

합성된 물질들의 자기적 특성을 실온에서 자기이력 곡선(hysteresis loop)을 VSM을 통해 측정하였다. Core 물질인 ZnFe_2O_4 NPs의 포화자화 값은 33.084 emu/g으로 확인하였다. Spinel 구조의 ZnFe_2O_4 는 강한 자성을 가지는 구조이기 때문에 높은 포화자화 값을 가지는 것으로 확인하였다. SnO_2 shell이 형성된 입자의 포화자화 값은 21.9882 emu/g으로 약 33% 정도 감소되었고 SnO_2 와 TiO_2 shell이 형성된 입자는 19.7514 emu/g으로 약 40% 정도 감소된 것으로 측정되었다. 이러한 결과는 자성을 가지는 core 물질에 자성을 가지지 않는 shell의 형성이 증가할수록 두께 증가로 인한 포화자화 값이 감소하는 것으로 알 수 있다. 그러나 최종적으로 형성된 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2@TiO_2$ core-shell NPs의 감소한 포화자화 값은 자성을 이용하여 충분히 채수득이 가능한 자성이므로[26] 재사용이 가능한 물질로 사용할 수 있다.

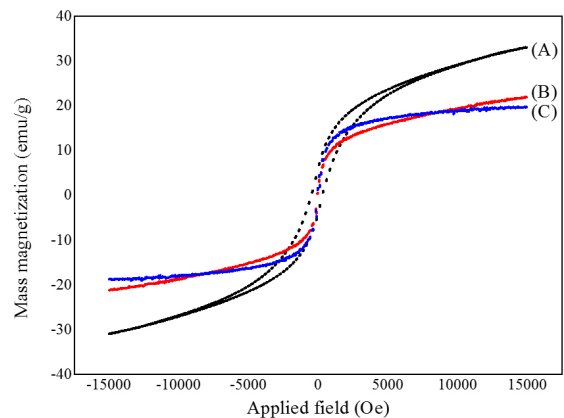


Figure 2. Magnetization hysteresis loops of (A) ZnFe_2O_4 NPs, (B) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2$ core-shell NPs and (C) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2@TiO_2$ core-shell NPs.

Figure 2는 VSM을 통해 측정된 그래프이다.

3.3. 광 촉매 특성

Figure 3은 합성된 물질을 혼합한 MB용액의 조사 시간별 흡광도 변화 스펙트럼이다.

Figure 3(a)는 core 물질인 ZnFe_2O_4 NPs를 혼합한 스펙트럼이고 180 min 동안 천천히 감소하여 MB용액의 λ_{max} (663 nm) 값이 약간 감소한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 ZnFe_2O_4 NPs가 자성을 가지지만 광 촉매 활성은 거의 없음을 확인할 수 있다. Figure 3(b)는 SnO_2 shell이 형성된 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2$ core-shell NPs에 의한 흡광도 변화 스펙트럼이다. 처음 30 min간의 광 촉매화 진행도가 급격히 진행되었고 30 min 이후로 core 물질의 변화 스펙트럼과 비교하여 상대적으로 크게 감소한 것을 확인하였다. ZnFe_2O_4 와 SnO_2 core-shell 구조에서 각각의 다른 전도대(conduction band)와 가전자대(valence band) 위치 때문에, 전이되어 ZnFe_2O_4 의 가전자대로 홀(hole)이 이동하게 되면서 전자는 산소와 반응하여 라디칼(radical)을 형성하고, 홀은 물 분자와 반응하여 hydroxyl 라디칼을 형성하게 되는데 이 라디칼에 의해 유기물인 MB가 광 산화되어 물과 이산화탄소로 분해된 것을 나타낸다. 이러한 결과로 낮은 ZnFe_2O_4 NPs의 광 촉매 활성을 SnO_2 와의 core-shell 구조로 증가시켰다고 할 수 있다. Figure 3(c)는 TiO_2 shell이 형성된 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@SnO_2@TiO_2$ core-shell NPs의 흡광도 변화 스펙트럼이다.

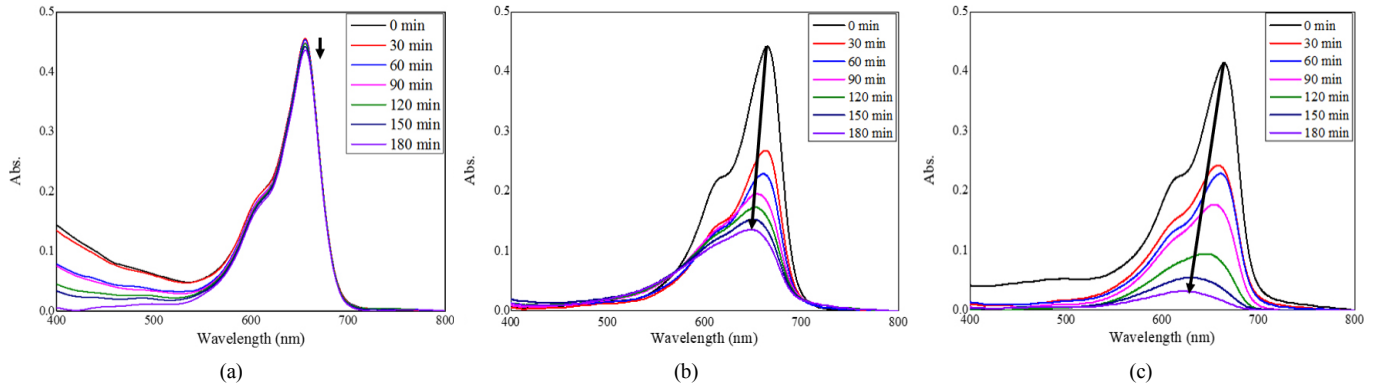


Figure 3. Absorption spectra of MB taken at different photocatalytic degradation times with (a) ZnFe₂O₄ NPs, (b) ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs and (c) ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs.

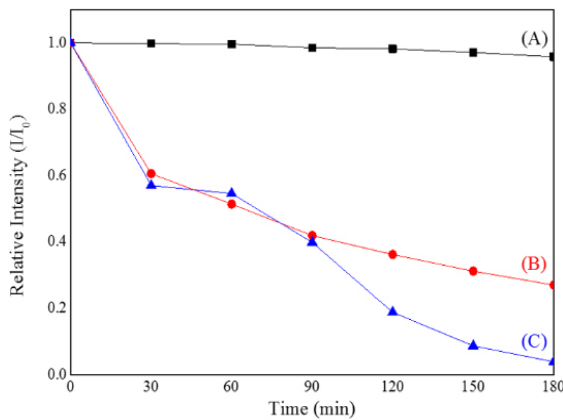


Figure 4. Photocatalytic degradation of MB in the presence of (A) ZnFe₂O₄ NPs, (B) ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs and (C) ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs.

이 스펙트럼 또한 처음 30 min간 급격히 진행되었고 30 min 이후로는 ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs의 광 촉매화도와 비슷한 진행이 나타났다.

Figure 4는 광 촉매화가 진행된 MB 흡광도의 감소를 도식화 한 데이터이다.

Figure 4(A)는 core 물질인 ZnFe₂O₄를 사용하였을 때의 그래프이고 4.2%의 감소율을 확인하였고 이는 ZnFe₂O₄ NPs가 매우 낮은 광 촉매 효율을 가진다는 것을 알 수 있다. Figure 4(B)와 4(C)는 core-shell이 형성된 NPs의 감소율 그래프이다. Figure 4(A)와 비교하여 SnO₂ shell이 형성된 ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs를 사용하였을 때 73%의 감소율을 확인하였다. 광 촉매 효과를 증가시키기 위해 사용한 SnO₂ shell이 ZnFe₂O₄ NPs의 광 촉매 효율을 약 68.8% 증가시켰다고 볼 수 있다. 또한 광 촉매 효과를 더욱 증가시키기 위해 TiO₂를 사용한 ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs를 사용하였을 때 96.1%의 감소율을 확인하였다. 이는 TiO₂가 성공적으로 ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs의 효율보다 23.1%의 광 촉매 효과를 증가시켰다고 볼 수 있다. 이는 자성을 가지는 core 물질에 광 촉매 효과를 가지는 shell 물질을 사용하여 효율적인 광 촉매 효율을 가지는 물질을 합성한 것을 확인할 수 있고 이 효율은 기존의 광 촉매로 사용하는 물질의 효율과 비슷하거나 높은 수치임을 확인할 수 있다[27-29].

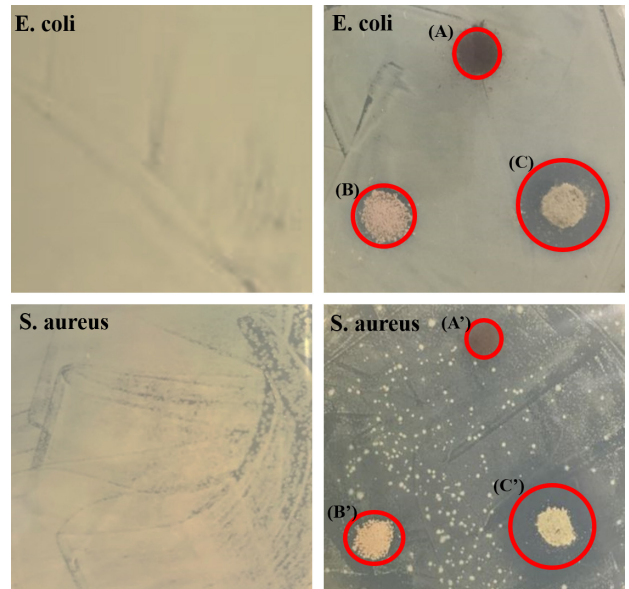


Figure 5. Zone of inhibition of (A) ZnFe₂O₄ NPs, (B) ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs and (C) ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs on the E. Coli and (A') ZnFe₂O₄ NPs, (B') ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs and (C') ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs on the S. Aureus.

3.4. 항균성 특성

항균성 실험 방법은 억제대법을 사용하였다. 억제대법은 항균 성능 평가를 위해 사용되는 방법으로 균이 도포된 영양 배지 위에 시료를 놓아 시료 주위로 억제 영역 형성 여부를 관찰하는 방법이다. 정확한 억제 영역 형성여부를 알기 위해 시료를 올리지 않고 성장시킨 균과 시료를 올리고 성장시킨 균을 비교하였다. Figure 5(A), (B)와 (C)와 5(A'), (B')와 (C')는 각각 ZnFe₂O₄ NPs와 ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs와 ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs 위에 형성된 대장균과 황색포도상구균의 억제 영역을 확인한 결과이다.

두 균을 사용한 실험 모두 ZnFe₂O₄ NPs와 비교하여 ZnFe₂O₄@SnO₂ core-shell NPs이 더 넓은 억제 영역이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한 TiO₂ shell이 형성된 ZnFe₂O₄@SnO₂@TiO₂ core-shell NPs의 억제 영역을 확인한 결과 가장 효율적으로 균의 성장을 억제하는 것으로 확인할 수 있고 이는 합성된 물질들의 광 촉매 효과의 결과와 일치하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문은 침전법과 초음파 합성법을 이용하여 자성과 광 촉매 특성을 갖는 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ core-shell NPs를 성공적으로 합성하였다. 합성된 물질의 결정 구조 분석을 확인한 결과 core 물질인 spinel 구조의 ZnFe_2O_4 를 확인하였고 shell 물질인 tetragonal 구조의 SnO_2 와 anatase 구조의 TiO_2 가 합성된 것을 확인하였다. VSM 측정을 통하여 Core 물질인 ZnFe_2O_4 의 포화자화 값은 33.084 emu/g이며, SnO_2 와 TiO_2 shell이 형성될수록 포화자화 값은 core 물질과 비교하여 각각 33, 40% 감소하였다. 하지만, 감소한 포화자화 값은 외부자장을 이용하여 재수득을 함에 있어 크게 영향을 끼치지 않는 것을 확인하였다. Core 물질의 광 촉매 효율은 4.2%로 확인하였고 shell이 형성되면서 각각 73, 96.1%로 증가하였고 이 효율은 기존의 광 촉매로 사용하는 물질의 효율과 비슷하거나 높은 수치임을 확인하였다. 항균성 실험을 통하여 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SnO}_2$ core-shell NPs는 ZnFe_2O_4 NPs와 비교하여 더 넓은 억제 영역이 형성되는 것을 확인하였고 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ core-shell NPs가 가장 효율적으로 균들의 성장을 억제하는 것으로 보아 광 촉매 효율 결과와 상응한 결과를 확인하였다. 이러한 결과로 자성을 가지는 core 물질에 SnO_2 와 TiO_2 과 core-shell 구조를 합성하여 재수득이 가능하며 높은 광 촉매 효율을 가지는 물질을 성공적으로 합성한 것을 확인하였다. 이러한 물질의 합성과 구조 및 광학적 특성 연구 결과를 토대로, 재사용이 가능한 높은 효율을 가진 광 촉매 연구 분야에 널리 이용될 것으로 기대할 수 있다.

감 사

본 연구는 2018년도 교육부 대학특성화사업(CKII) 사업비 중 일부 지원받아 수행되었음.

References

1. Z. Li, L. W. Mi, W. H. Chen, H. W. Hou, C. T. Liu, H. L. Wang, Z. Zheng, and C. Y. Shen, Three-dimensional CuS hierarchical architectures as recyclable catalysts for dye decolorization, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 3965-3971 (2014).
2. S. T. Hung, C. J. Chang, and M. H. Hsu, Improved photocatalytic performance of ZnO nanograss decorated pore-array films by surface texture modification and silver nanoparticle deposition, *J. Hazard. Mater.*, **198**, 307-316 (2011).
3. I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytide, and P. Falaras, Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange, *Appl. Catal. B*, **42**, 187-201 (2003).
4. M. V. Diamanti, F. C. Spreafico, and M. P. Pedferri, Production of anodic TiO_2 nanofilms and their characterization, *Phys. Procedia*, **40**, 30-37 (2013).
5. M. H. Baek, W. C. Jung, J. W. Yoon, J. S. Hong, Y. S. Lee, and J. K. Suh, Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO_2 /spherical activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 469-477 (2013).
6. Y. C. Lee and J. W. Yang, Self-assembled flower-like TiO_2 on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1178-1185 (2012).
7. A. B. Hassan, R. Bazzi, and V. Cabuil, Multistep continuous-flow

- microsynthesis of magnetic and fluorescent $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7180-7183 (2009).
8. A. Wilson, S. R. Mishra, R. Gupta, and K. Ghosh, Preparation and photocatalytic properties of hybrid core-shell reusable $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ nanospheres, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 2597-2601 (2012).
9. L. Y. Chen, Z. X. Xu, H. Dai, and S. T. Zhang, Facile synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe_3O_4 /silica nanocomposite microspheres with embedded structures via a direct solution-based, *J. Alloys Compd.*, **497**, 221-227 (2010).
10. L. Huang, F. Peng, H. J. Wang, H. Yu, and Z. Li, Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nano-nano heterostructure photocatalysts, *Catal. Commun.*, **10**, 1839-1843 (2009).
11. J. Hu, Y. H. Xie, X. F. Zhou, and J. Y. Yang, Solid-state synthesis of ZnO and ZnFe_2O_4 to form p-n junction composite in the use of dye sensitized solar cells, *J. Alloys Compd.*, **676**, 320-325 (2016).
12. J. Zhu, Z. Lu, S. T. Aruna, D. Aurbach, and A. Gedanken, Sonochemical synthesis of SnO_2 nanoparticles and their preliminary study as Li insertion electrodes, *Chem. Mater.*, **12**, 2557-2566 (2000).
13. A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
14. T. Y. Wei, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders, *J. Photochem. Photobiol. A*, **55**, 115-126 (1990).
15. E. C. Butler and A. P. Davis, Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals, *J. Photochem. Photobiol. A*, **70**, 273-283 (1993).
16. W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669-13679 (1994).
17. K. Eguchi, H. Koga, K. Sekizawa, and K. Sasaki, Nb_2O_5 -based composite electrodes for dye-sensitized solar cells, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 1067-1071 (2000).
18. A. Kitiyanan and S. Yoshikawa, The use of ZrO_2 mixed TiO_2 nanostructures as efficient dye-sensitized solar cells' electrodes, *Mater. Lett.*, **59**, 4038-4040 (2005).
19. E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, and J. R. Durrant, Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **125**, 475-482 (2003).
20. H. S. Jung, J. K. Lee, M. Nastasi, S. W. Lee, J. Y. Kim, J. S. Park, K. S. Hong, and H. Shin, Retarding charge recombination in perovskite solar cells using ultrathin MgO -coated TiO_2 nanoparticulate films, *Langmuir*, **21**, 10332-10335 (2005).
21. S.-J. Roh, R. S. Mane, S. Min, W. Lee, C. D. Lokhande, and S. Han, Achievement of 4.51% conversion efficiency using ZnO recombination barrier layer in TiO_2 based dye-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **89**(25), 253512 (2006).
22. Y. Diamant, S. G. Chen, O. Melamed, and A. Zaban, Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: The effect of the SrTiO_3 shell on the electronic properties of the TiO_2 core, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1977-1981 (2003).
23. W. N. Fu, Y. H. Kadhum, A. Mohamad, M. S. Takriff, and K. Sopian, Synthesis and catalytic activity of TiO_2 nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 4871-4888 (2012).

24. H. Lv, L. Ma, P. Zeng, D. Ke, and T. Peng, Synthesis of floriated ZnFe₂O₄ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3665-3672 (2010).
25. L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou, and Q. Xin, Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8774-8778 (2005).
26. J. Y. Yoo, Y. K. Lee, and J. G. Kim, Synthesis and characterization of magnetic core-shell ZnFe₂O₄@ZnO@SiO₂ nanoparticles, *J. Korean Chem. Soc.*, **59**, 397-406 (2015).
27. S. M. Chin, E. S. Park, M. S. Kim, and J. S. Jurng, Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ nanoparticles prepared by a thermal decomposition process, *Powder Technol.*, **201**, 171-176 (2010).
28. N. Chekir, O. Benhabiles, D. Tassalit, N. A. Laoufi, and F. Bentahar, Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO₂ and ZnO, *Desalination Water Treat.*, **57**, 1-7 (2016).
29. C. Xu, G. P. Rangaiah, and X. S. Zhao, Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: experimental and modeling study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 14641-14649 (2014).