

## Fe이온이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 분말의 자기적특성 및 광촉매 특성

### Magnetic and Photo-catalytic Properties of Nano-crystalline Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Powder

엄영랑\*, 우승희, 한병선, 이민구, 이창규

한국원자력연구소, 원자력재료기술개발부, 대전 유성우체국 사서함 105, 305-600

#### 1. 서론

금속이온이 도핑된 TiO<sub>2</sub>는 희박 자성 박도체(diluted magnetic semiconductor (DMS))와 광촉매(photo-catalyst)로 사용되는 물질이다[1-2]. 이는 금속이온이 TiO<sub>2</sub>에 도핑된 경우 Curie 온도가 높아지고 자외선 영역에서 안정성이 높아지는 특성 때문이다. 광촉매로 사용되는 아나타제는 3.23 eV의 band gap 에너지를 가지는데 이러한 아나타제가 전자 홀 쌍을 형성하기 위해서는 388 nm이하의 파장이 요구된다. 광촉매효과를 증가시키기 위하여 입자크기를 줄이는 것과 비표면적을 증가시키는 것은 모두 가시광 영역에서 TiO<sub>2</sub>의 absorption threshold를 증가시키는 중요한 요소이다. 최근, 나노분말 TiO<sub>2</sub>에 Fe, Ni, V, Cr, Co와 같은 전이금속이온을 표면에 도핑하게 되면 문턱흡수 흡수파장이 가시광 영역으로 이동한다는 많은 연구결과가 있다.[2] 또한, 이러한 자성체인 전이금속이온을 TiO<sub>2</sub>, ZnO와 같은 비자성 산화물 host에 도핑하면 고온 강자성체가 생성된다.[1] 본 연구에서는 이와 같이 광촉매 특성을 보이는 TiO<sub>2</sub>에 Fe 이온이 도핑된 경우 Fe의 치환 량에 따른 광촉매 특성과 자기적 특성의 경향성을 연구하고자 한다.

#### 2. 실험 방법

Fe이온이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 나노분말은 기계적합금화(mechanical alloying (MA))에 의하여 제조되었다. 출발물질로는 준안정상태의 중간체 TiO(OH)<sub>2</sub>와 FeCl<sub>3</sub>분말을 이용하였다. 혼합분말은 planetary ball mill로 450 rpm에서 4시간 동안 합성하였다. Fe 분말의 도핑량은 1, 4, 8 wt %이다. Fe이온이 4 wt. % 도핑된 경우 분말 색이 가장 밝은 노란색을 띄었다. 결정 구조와 형태 등의 특성은 X선 회절기, 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 가시광반응 연구는 UV-Vis absorbance를 이용하였다. 자기적 특성은 Mossbauer spectroscopy와 vibrating sample magnetometer(VSM)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 토의

X선 회절도에서는 Fe가 도핑된 TiO<sub>2</sub> 루틸(rutile), 아나타제(anatase), 브룩하이트(brookhite) 세 가지 상이 모두 나타남을 확인할 수 있었다. XRD분석결과 아나타제 상이 주를 이루며 Fe가 도핑된 경우 TiO<sub>2</sub>의 아나타제와 루틸상의 상변태를 촉진시키는 것을 확인하였다. Fe 이온이 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 투과전자 현미경 사진 결과 입자크기는 20~50 nm이며 도핑된 Fe분말은 TiO<sub>2</sub> matrix에 둘러 쌓여있으며 10 nm이하 크기임을 확인할 수 있었다. 입자의 비표면적은 Fe가 4 wt. % 도핑된 경우 비표면적이 120 m<sup>2</sup>/g로 증가되었다. 자기적 특성은 VSM을 이용하여 측정하였다. 자기이력(magnetic hysteresis loops) 측정결과 실온에서도 강자성 특성을 나타내었다. 그림 1은 Fe 이온이 1과 4 wt.% 도핑된 자화곡선 (M-H loops) 자기이력곡선(Fig. 1)의 remanence값이 매우 낮아 시료 내에 대부분의 상자성임을 확인할 수 있었다. 그러나 보자력은 Fe 첨가량이 1과 4 wt. %인 경우 3.6 과 3.3 kOe였으며, 자화 값은 Fe 치환량이 1 과 4 wt. %일 때 0.6 와 0.8 emu/g으로 강자성 거동이 존재함을 확인 하였다. 즉, Fe가 1과 4 wt. % 도핑된 TiO<sub>2</sub>는 강자성(ferromagnetic)과 상자성(paramagnetic)상을 모두 포함하고 있음을 확인하였다. Fe의 도핑양이 8 wt. %이상 도핑된 경우, M-H loop를 얻을 수 없었다(Fig. 1(c)). 이는 도핑양이 증가 됨으로서 TiO<sub>2</sub> matrix내로 침입하지 못한 Ni분말에 의한 효과로 볼 수 있으며 이는 immiscible한 나노분말의 자기구조 특성으로 볼 수 있다.[3] 자화과정은 3d-metal 이온의 치환 양과 입자 크기에 모두 영향을 받는다. 뢰스바우어 스펙트럼은 Fe의 도핑양이 4 wt. % 인 경우 공명 흡수선이 강자성상(sextet)과 상자성상(doublet)이 존재하였으나 도핑양이 8 wt. % 인 경우 상자성상 (doublet)만이 존재함을 확인하였다. UV-Vis 측정결과에서도 UV 흡수는 Fe가 4 wt. % 도핑된 분말이 긴 파장 (red shift)쪽으로 이동하여 photo-efficiency가 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이는 TiO<sub>2</sub>의 matrix안에 들어간 수 나노미터 크기의 Fe 입자가 TiO<sub>2</sub>와 교환상호작용 (exchange interaction)을 하여 TiO<sub>2</sub>의 valence band에 영향을 미친 것으로 확인할 수 있다.

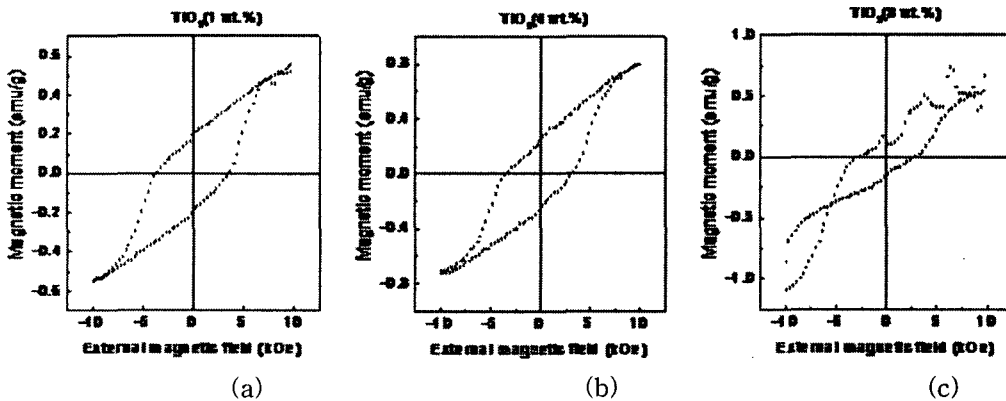


Fig 1. Hysteresis loops for Fe-foped TiO<sub>2</sub> at 295 K.

#### 참고문헌

- [1] N. H. Hong, J. Sakai, and W. Prellier, J. Magn. Magn. Mater. 281, (2004) 347.
- [2] D.H. Kim, H. S. Hong, S. J. Kim, J. S. Song and K. S. Lee, J. Alloy. Comp. 375 (2004)259.
- [3] Y. R. Uhm, W. W. Kim, and C. K. Rhee : Phys. Stat. Sol. A, 201(2004) 1082.