

## 자성광촉매용 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노복합분말의 합성

이창우 · 김순길 · 윤성희 · 이재성<sup>†</sup> · 좌용호\*

한양대학교 공학대학 금속재료공학과

\*한양대학교 공학대학 화학공학과

## Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocomposite Powders for Magnetic Photocatalyst

Chang-Woo Lee, Soon-Gil Kim, Sung-Hee Yun, Jai-Sung Lee<sup>†</sup>, and Yong-Ho Choa\*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan, 426-791 Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, 426-791 Korea

(2005년 4월 14일 받음, 2005년 8월 1일 최종수정본 받음)

**Abstract**  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite powders for magnetic photocatalyst were synthesized by sol-gel process, in which  $\text{TiO}_2$  photocatalytic layer was formed on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  magnetic core. Transmission electron microscopy (TEM) observation and X-ray diffractometry (XRD) analysis revealed that  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, 10~20 nm in diameter, were coated by  $\text{TiO}_2$  shell of 5 nm in thickness and  $\text{TiO}_2$  was anatase phase. Also hydroxyl group (-OH) used to decompose organic compounds was detected by Fourier transformation infrared spectrometry (FT-IR) analysis. UV-Visible spectrophotometry results showed that light absorption occurred in the wavelength range of 400~700 nm, and the band gap energy ( $E_g$ ) of powder was 1.8 eV. Finally it was found that the coercivity ( $H_{ci}$ ) and saturation magnetization ( $M_s$ ) of the powder were 79 Oe and 14.8 emu/g, respectively as experimental vibrating sample magnetometer (VSM) measurements.

**Key words** magnetic photocatalyst,  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanopowders, sol-gel process, band gap energy.

### 1. 서 론

최근, 광촉매 재료의 특성향상과 응용분야의 확대를 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 이와 관련된 기술 가운데  $\text{TiO}_2$  입자의 표면 개질과 고정화는 개발 및 적용 속도가 가장 빠른 것으로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 광촉매 입자의 개질 연구는 주로 가시광선을 이용하거나 광촉매 활성이 보다 높은 재료를 개발하는 것을 목표로 하며, 이를 위하여 금속담지, 전이금속의 도핑, 그리고 반도체 복합화 등의 방법들을 사용한다. 한편  $\text{TiO}_2$  입자의 고정화는 유기물 분해공정 중, 응집에 의한 빛의 차단, 광촉매 특성저하를 방지함으로써 안정한 광촉매 반응을 유도하고, 회수 및 세척 등의 후처리 과정을 원활하게 하기 위하여 연구되고 있다. 이와 같은 고정화 기술의 대표적인 예로서,  $\text{TiO}_2$  코팅층의 광촉매 특성에 core 입자의 자기적 특성을 부여함으로써 입자의 고정화, 분산 및 회수 등의 여러 용도에 사용할 수 있는 자성광촉매 (magnetic photocatalyst) 나노복합분말의 합성과 응용에 많은 관심이 집중되고 있다.<sup>3-5)</sup>

그러나, 지금까지의 연구결과에서는 분말의 합성시, 공정의 종류, 공정변수와 분말의 미세구조, 그리고 광촉매 특성에 대한 현상적인 결과만을 언급하였을 뿐, 자성광촉매로서의 응용을 위한 미세구조와 특성간의 상관관계 그리고 입자의 구조설계에 대한 기준을 제시하지 못하였다. 또한, 기존 연구에서는 자성 core 입자로서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 사용하였는데,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 열처리 후  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 상변화하거나  $\text{TiO}_2$ 와 화합물 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  등)을 형성하여 분말의 광촉매 및 자기적 특성을 감소시키는 원인이 되었다.<sup>6,7)</sup> 이는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 산화물임에도 불구하고 0.1 eV의 밴드갭 에너지와,  $10^2\sim 10^3\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 의 전기전도도를 갖고 있으므로, 금속에 가까운 반도체 특성을 나타내어 광촉매 반응이 일어나는 산화-환원 반응에 취약하기 때문이다.<sup>8)</sup>

이에 본 연구에서는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와 자기적 특성이 유사하고 산화반응에 의한 상변화의 안정성이 보다 우수한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 core 입자로 사용하여 기존의 연구에서 나타났던 자기적 특성의 저하를 극복하고자 하였다. 또한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  역시 2.2 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 n형 반도체 재료이므로,<sup>8)</sup> 입자의 표면에서 투과된 광에너지를 이용하여 나노복합입자의 광학적, 전자적 특성 변화에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 이를 위하여 나노입자의 합성시

<sup>†</sup>E-Mail : jslee@hanyang.ac.kr

미세구조의 제어에 효과적인 sol-gel 공정을 이용하여  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자성 core 입자 표면에 TiO<sub>2</sub>층을 코팅함으로써, TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말을 제조하였고, 구조적 특성, 광학적 특성, 표면특성 그리고 자기적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말합성

본 연구에서는 사용한 자성 core 입자는, 45 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖고, 이를 통하여 계산한 평균입도가 26 nm 인 것으로 알려진  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상용나노입자 (Nanophase Technology Corp., NanoGard<sup>®</sup> Iron Oxide)이다.<sup>9)</sup>  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자의 미세구조를 TEM을 이용하여 관찰한 결과, 입자의 형태는 대부분 구형이었으며 부분적으로 각진 형태도 관찰되었다(Fig. 1). 또한, 대부분의 입자는 20 nm 미만의 크기를 나타내었으나, 50~100 nm 가량의 크기를 갖는 조대한 입자들도 관찰되었다.

코팅에 앞서 우선 평균 25 nm 크기의 자성입자 표면에 5 nm 두께의 TiO<sub>2</sub> 코팅층을 형성시키는 것으로 가정하고, 자성입자와 전구체인 titanium tetraisopropoxide (TTIP, Sigma-Aldrich Co., 99.9%)의 주입량을 계산하였다. TiO<sub>2</sub> sol의 합성을 위하여 TTIP (5 ml)를 ethanol (25 ml)과 혼합하였고, 여기에 가수분해 반응을 위하여 ethanol (25 ml), DI water (0.5 ml), 그리고 0.5 M 농도의 HCl (0.5 ml)이 혼합된 용액을 micropump를 통하여 0.4 ml/min의 속도로 주입하였다. 이후 상용  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노분말 1 g을 넣고 1시간동안 초음파를 이용하여 분산시



Fig. 1. TEM micrograph of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder used for magnetic core of magnetic photocatalyst.

켰으며 1 ml의 DI water를 주입하여 겔화 (gelation)시켰다. 이와 같이 제조된 혼합용액의 중합반응을 위하여 상온에서 12시간동안 aging 하였다.<sup>10)</sup> 이후 제조된 TiO<sub>2</sub>는 비정질 상태이므로 결정화를 위하여, 400°C에서 6시간동안 열처리 하였다.

### 2.2. 특성평가

합성된 나노분말의 결정구조와 평균결정크기는 XRD (Rigaku Rotaflex D/MAX System)를 이용하여 분석하였으며, 자성 core 입자와 코팅입자의 형상, 평균입도, 응집도, 입도분포 등의 미세구조는 TEM (JEOL-2010)을 이용하여 조사하였다.

자성 광촉매 나노분말의 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer (Jasco, V-550)를 이용하여 측정하였으며, 기존의 상용분말로 잘 알려진 Degussa의 P25와 Aldrich사의 anatase TiO<sub>2</sub> 분말을 비교시편으로서 함께 측정하여 비교하였다. 분말의 밴드갭 에너지 ( $E_g$ )는 측정된 광투과율을 바탕으로 식 (1)을 이용하여 구하였다.<sup>11,12)</sup>

$$\alpha = \left[ \frac{B(h\nu - E_g)^p}{h\nu} \right] \quad (1)$$

여기서  $\alpha$ 는 흡수계수 (absorption coefficient), B는 상수, h는 Planck 상수,  $\nu$ 는 진동수,  $E_g$ 는 밴드갭 에너지, 그리고 p는 광흡수과정에 대한 지수로서 간접천이를 일으키는 TiO<sub>2</sub>의 경우 2의 값을 갖는다.<sup>11)</sup> 분말의 흡수계수  $\alpha$ 는 재료에 흡수되는 빛의 양에 대한 척도로서 단위는 길이의 역수 (cm<sup>-1</sup>)이며, 아래의 식 (2)를 이용하여 구하였다.<sup>13,14)</sup>

$$\alpha = \left[ \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2)$$

위의 식에서 d는 시료의 두께로서 5  $\mu$ m이었으며, T는 광투과율로서 UV-Visible spectrophotometer 측정 결과를 대입하였다.

TiO<sub>2</sub> 나노입자의 표면특성은, FT-IR (Jasco, FT/IR 460 Plus Spectrometer)을 이용하여 분석하였으며, 보자력 (coercivity, H<sub>ci</sub>) 및 포화자화 (saturation magnetization, M<sub>s</sub>) 등의 자기적 특성은 VSM (Lake Shore Cryotronics, 7304)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미세구조 및 결정구조

Fig. 2는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자의 표면에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하여 제조한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 나노복합분말의 TEM 미세구조 사진이다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 합성된 나노입자의 형상은 대부분 구형이었으며 자성 core 입자의 표면에 5

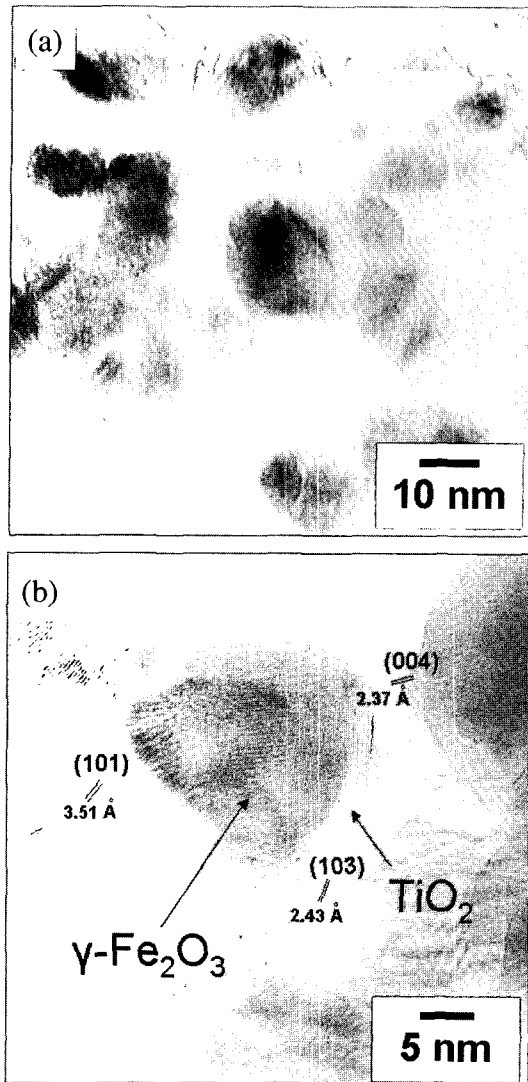


Fig. 2. (a) TEM micrograph and (b) lattice fringe image of  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite powders synthesized by sol-gel process.

nm 두께의 균일한  $\text{TiO}_2$ 층이 코팅되었음을 확인하였다. Fig. 2(b)는 고분해능 TEM으로 관찰한 나노입자의 미세 구조로서,  $\text{TiO}_2$  코팅층에서 결정성을 나타내는 격자 줄 무늬상 (lattice fringe image)을 관찰할 수 있었다. 격자 상수 측정 결과, 3.51 Å, 2.43 Å, 그리고 2.37 Å 이었으며 이는 각각 anatase상의 (101), (103), 그리고 (004)면에 해당하여,  $\text{TiO}_2$  코팅층이 열처리를 통하여 비정질에서 anatase상으로 결정화되었음을 알 수 있었다. 한편 Fig. 2(a)에서, 합성된 나노입자들은 응집된 상태를 나타내었는데, 이러한 현상은 나노입자의 표면적을 감소시켜 결과적으로 복합입자의 광촉매 특성을 저하시킨다. 자성 광촉매로서의 응용을 고려해볼 때, 입자는 단분산 되어야만 넓은 면적에서 오랜 시간동안 광촉매 반응을 유도할 수 있으며 외부자장을 이용한 분말의 회수율을 높일

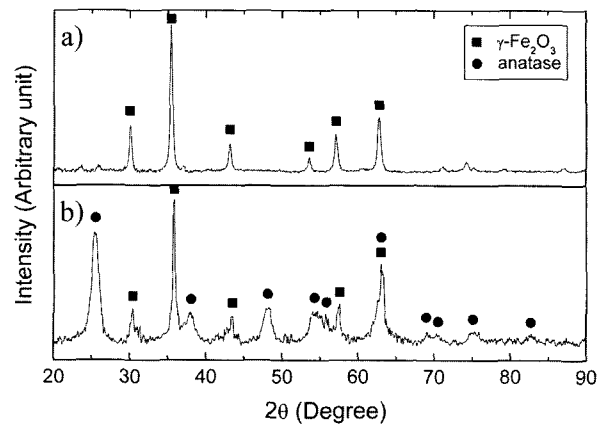


Fig. 3. XRD patterns of (a)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite) nanopowder used for magnetic core and (b)  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite powders synthesized by sol-gel process.

수 있다. 따라서 광학적 및 자기적 특성을 향상시키기 위해서는 입도분포 범위가 좁아야 하고 표면특성의 변화를 통한 입자의 단분산을 유도하는 것이 필요하다.

Fig. 3은 core 입자로 사용한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노분말과,  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노복합분말의 X-선 회절 패턴을 나타내고 있다. 먼저 core 입자의 결정구조는 순수한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상을 나타내었으며 (Fig. 3(a)), Scherrer식을 통하여 계산한 평균 결정크기는 20 nm였다.<sup>15)</sup> 또한 Fig. 3(b)의 패턴에서  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노복합분말은  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상과 anatase상으로 이루어져 있음을 알 수 있었으며, 자기적 혹은 광촉매 특성을 저하시킬 수 있는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상이나  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , 혹은  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  등의 결정상은 발견되지 않았다.

### 3.2. 광학적 특성

Fig. 4는  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노복합분말, Aldrich  $\text{TiO}_2$  (anatase 100%) 및 Degussa의 P25분말의 광투과율을 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 분석한 결과이다. 우선 상용분말인 Aldrich  $\text{TiO}_2$ 와 Degussa P25의 경우, 400 nm 이하의 자외선 영역에서 투과율은 파장에 대하여 동일한 경향을 나타내었다. 그러나 rutile상이 일부 섞여있는 Degussa P25의 경우, 최대 투과율을 나타낼 때의 파장이 순수한 anatase상으로 이루어진 Aldrich  $\text{TiO}_2$ 보다 장파장 범위에서 나타나므로 광반응에 대한 광흡수 파장의 범위가 넓은 것을 알 수 있었다. 한편  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노복합분말은 340 nm에서 투과율이 가장 낮았으며 이는 Aldrich  $\text{TiO}_2$ 의 350 nm, Degussa P25의 330 nm에 근사한 결과임을 알 수 있었다. 특히 400 nm 이하의 자외선 영역에서는 상용분말보다 낮은 약 20%의 투과율을 나타내어 상용분말보다 광흡수가 활발하게 일어나는 것을 확인하였다. 또한 상용분말은 450 nm 부근에서 약 80%의 최대 투과율을 갖는 것으로 나타났으나,  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

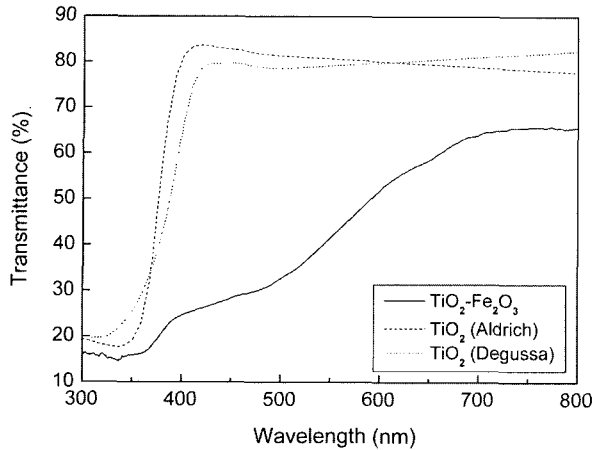


Fig. 4. Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powders, Aldrich TiO<sub>2</sub> and Degussa P25 as a function of wavelength.

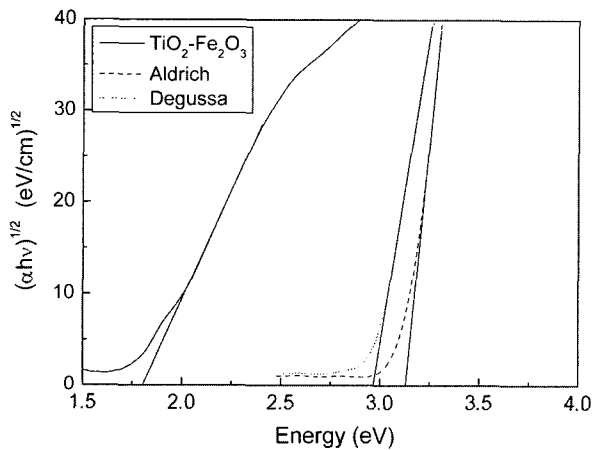


Fig. 5.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus energy plots of TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powders, Aldrich TiO<sub>2</sub>, and Degussa P25.

나노복합분말의 경우에는 700 nm까지 투과율이 지속적으로 증가하였고 최대값 또한 약 65%를 나타냄으로써 가시광선 영역에서도 지속적으로 광에너지를 흡수하는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말은 가시광선 영역에서도 광촉매 반응을 일으킬 수 있는 가능성을 확인하였다. 이는 core 입자로 사용된  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노분말이 n형 반도체의 특성을 갖고 있으므로, 서로 다른 밴드갭을 갖는 반도체의 복합화를 통하여 광반응범위가 증가한 것으로 판단되었고, 보다 자세한 조사를 위하여 각 분말의 밴드갭 에너지를 구하였다.

Fig. 5는 상용분말과 TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말에 대한 광투과율 측정결과 (Fig. 4)를 식 (2)에 대입하여 흡수계수를 계산한 후, 식 (1)을 이용하여  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 입사광자 에너지 의존성을 나타낸 것이다.<sup>12)</sup> 밴드갭 에너지는 식 (1)

로부터 얻은 곡선에서 외삽법을 이용하여  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 일때의  $h\nu$ 값으로부터 구하였다. Aldrich TiO<sub>2</sub>는, 3.1 eV의 밴드갭 에너지를 나타내어 bulk anatase의 값인 3.2 eV에 가까운 결과를 나타내었다. Degussa P25의 경우는, 2.9 eV를 나타내어, rutile상이 혼재된 경우 (18~23.5%)가 순수한 anatase상의 경우보다 보다 긴 파장영역에서 광촉매 반응을 일으킬 수 있다는 기존의 연구결과에 부합하는 것을 알 수 있었다.<sup>16-18)</sup> 마지막으로 TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말의 밴드갭 에너지는 1.8 eV를 나타내어, 순수한 anatase (3.2 eV)나 rutile (3.11 eV), 그리고 Degussa P25의 경우 (2.9 eV)보다 낮은 밴드갭 에너지를 가지며,<sup>19,20)</sup> 따라서 장파장 범위의 가시광선 영역에서도 광촉매 반응을 일으킬 수 있음을 확인하였다. 이는 TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 입사되는 광에너지 가운데 적은양의 자외선으로부터 TiO<sub>2</sub>가 여기되는 것보다는, 평균적으로 2 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 충분한 양의 가시광선에 의하여 먼저 여기되기 때문에 일어나는 광학적 차단효과(optical screening effect)의 결과로 판단된다.<sup>21,22)</sup>

전술한 바와 같이 밴드갭 에너지가 다른 반도체 재료를 복합화 하는 경우에 전자는 높은 밴드갭을 갖는 반도체에서 발생한 전자가 낮은 밴드갭의 반도체로 이동하게 된다.<sup>23)</sup> 특히 나노크기의 복합입자에서는 전자의 터널효과(tunneling)에 의하여 전하의 분리가 일어나고,<sup>24)</sup> 이와 같은 전자의 이동은 500 fs~2 ps사이에 일어나는 것이 최근의 연구결과를 통하여 보고 되었다.<sup>25)</sup> 그러나 본 연구에서와 같이, core-shell 형태의 반도체 복합분말에서는 정공 (hole)과 전자 (electron) 모두가 전하 운반체 (charge carrier)로서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 이동하지만, 이후 산화-환원 반응을 위한 종 (species)와의 접촉이 어렵다는 단점이 있다 (Fig. 6(a)).<sup>23)</sup> 반면에  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 TiO<sub>2</sub> 기지상에 균일하게 분산된 도핑형의 복합분말에서는 일부의  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 표면에 노출될 가능성이 있기 때문에, 이동된 전하 운반체는 곧 산화-환원 반응에 이용될 수 있다 (Fig. 6(b)).<sup>23)</sup> 그림에도 불구하고 코팅된 core-shell 형태의 복합분말이 보다 유리한 이유는, 전술한, 광학적

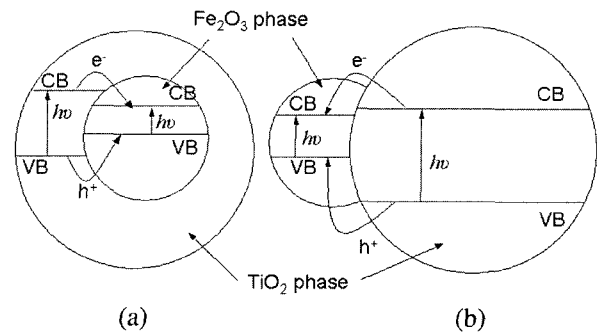


Fig. 6. Charge transfer in (a) coated-type (core-shell structure) and (b) doped-type nanocomposite powders.

차단효과로부터 설명할 수 있다.<sup>21,22)</sup> 도핑형의 경우, 표면에 노출되어 있는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자들은 입사광선의 일부를 흡수하기 때문에  $\text{TiO}_2$  기지상이 직접 활성화 되는 것을 방해한다. 코팅형의 경우에도 광학적 차단효과가 완전히 배제되는 것은 아니지만 도핑형의 경우보다는 차단면적이 작기 때문에,  $\text{TiO}_2$ 의 활성화가 더욱 활발하게 일어나 광촉매 반응에 충분히 사용 가능하다.

### 3.3. 표면특성

자성광촉매 나노분말에 요구되는 중요한 특성으로서 입자 표면에 존재하는 유기물에 의한 표면특성을 들 수 있다.  $\text{TiO}_2$ 층의 표면에 존재하는 수산화기 (hydroxyl group)는 주로 입자의 표면에 흡착된  $\text{H}_2\text{O}$ 가 산소와 반응하여 형성되며, 가교역할 (bridging)을 하는 산소원자와 함께 광촉매 반응에 참여하게 된다. 예를 들어 표면에 존재하는 수산화기는 유기물과 반응하여 화학흡착 화합물 (chemisorbed complex)을 촉매입자의 표면에 형성시킨다.<sup>1)</sup> 또한 가전자대로부터 광여기된 정공을 받아들임으로써 유기물의 직접 산화 반응시 촉진제 역할을 하는 수산화기의 자유라디칼 (hydroxyl free radical,  $\text{OH}^\cdot$ )을 형성하게 된다.<sup>26-28)</sup> Fig. 7은  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노복합분말의 표면 특성분석을 위해 실시한 FT-IR 분석결과를 나타내고 있다. 분석결과, wavenumber  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 와  $1630\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 수산화기에 대한 전형적인 밴드가 나타났다. 먼저  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 에서의 밴드는 FT-IR 분석시 적외선의 흡수에 의해 발생하는 수산화기의 진동 가운데 산소와 수소원자 사이의 결합길이가 늘어났다 줄어들었다 하는 신축진동 (stretching vibration,  $\nu_{\text{OH}}$ )에 해당하는 것을 알 수 있었다. 또한  $1630\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 밴드는 산소와 수소원자간의 결합이 변하면서 일어나는 굽힘진동 (bending vibration,  $\delta_{\text{OH}}$ )에 의한 것임을 알 수 있었다. 특히 굽힘진동에 의해 나타난 밴드로부터, 수산화기는  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노복합분말의 표면에 흡착된  $\text{H}_2\text{O}$  분자

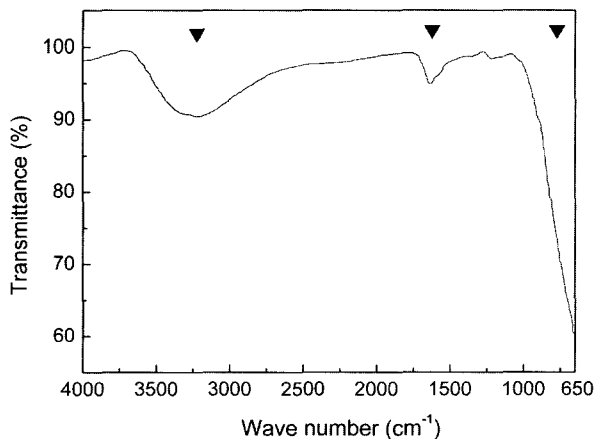


Fig. 7. FT-IR spectra of  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite powders.

또는 표면 수산화기 (surface hydroxyl group,  $\text{Ti-OH}$ )의 형태로 존재하고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.<sup>29)</sup> 마지막으로  $1000\text{ cm}^{-1}$  이하에서 나타난 넓은 밴드는  $\text{TiO}_2$  격자의 강한 진동에 의하여 형성된 것임을 알 수 있었다.

### 3.4. 자기적 특성

Fig. 8은 자성광촉매의 core 입자로 사용된  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노분말과 합성된 나노복합분말의 자기적 특성을 나타낸 VSM 측정결과이다. 결과에서 보는 바와 같이 99.7 Oe의 보자력을 갖는 초기  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노분말은 코팅 이후에 79 Oe의 보자력을 나타내었다. 보자력의 감소는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자크기의 감소보다는  $\text{TiO}_2$ 층의 형성에 기인한 분산효과로부터 얻은 결과로 판단된다. 또한 포화자화 값은 core 입자가 갖는 초기의 35.1 emu/g에서 코팅후 14.8 emu/g으로 크게 감소하여 나노복합분말 내에 비자성체인  $\text{TiO}_2$ 상의 증가에 따른 결과임을 알 수 있었다. 이상의 결과에서  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노복합분말은 페리자성 (ferrimagnetism)을 나타내며 78 Oe는 재활용을 위한 자성광촉매의 회수 공정시 분말의 손실을 억제하는 데 충분한 보자력인 것으로 판단되었다. 그러나 14.8 emu/g의 포화자화 값은 나노복합분말의 광촉매 및 회수 공정이 대기 혹은 용액 내에서 사용되는 점을 고려해볼 때, 외부자장에 대한 나노복합분말의 빠른 반응을 유도하기에는 낮은 값이므로, 실제 회수공정에서는 외부자장의 세기를 증가시켜야 하는 문제점이 발생하게 된다. 따라서 초기  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노분말의 포화자화 값을 유지하기 위해서는  $\text{TiO}_2$  코팅층의 두께를 더욱 얇게 제어함으로써 전체 분말에서  $\text{TiO}_2$ 의 부피분율을 보다 감소시킬 수 있는 방안이 마련되어야 함을 알 수 있었다. 또한 좁은 입도분포를 갖는 core 입자를 사용하는 것이 보다 유리한 것을 알 수 있었는데, 이는 본 연구에서와 같이 core 입자로 사용한 상용  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  분말의 입도분포가 10~100 nm로 매우 넓은 경

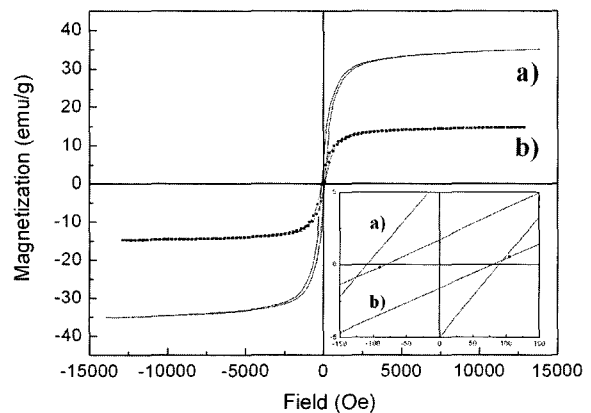


Fig. 8. Hysteresis loops at room temperature of (a)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanopowder used to magnetic core and (b)  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite powders synthesized by sol-gel process.

우, 코팅단계에서 일부 core 입자표면에 불균일한 TiO<sub>2</sub> 코팅층이 형성된다면, 분급에 의한 분말손실이 크게 발생할 수 있기 때문이다.

#### 4. 결 론

입자의 코팅을 위한 sol-gel 공정을 이용하여 자성광촉매용 TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말을 제조하였다. TEM 및 XRD 분석결과  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 표면에 5 nm 두께의 anatase상의 TiO<sub>2</sub>층이 코팅되어 있었다. UV-Visible spectrophotometer 분석결과, 330 nm의 파장에서 최대의 광흡수율을 나타내었고, 400~700 nm의 가시광선 영역에서도 광흡수가 지속적으로 일어나는 것을 확인하였으며, 이 때 분말의 밴드갭 에너지는 1.8 eV를 나타내었다. 또한 FT-IR 분석결과, hydroxyl group이 표면에 흡착된 H<sub>2</sub>O 분자나 표면수산화기 (Ti-OH)의 형태로 존재하는 것을 확인하였다. VSM 측정결과 TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말의 보자력 값은 자성 core 입자의 보자력을 유지하여 회수 및 재활용 단계에서 분말의 손실을 억제할 수 있는 가능성을 확인하였다.

상기한 분말특성 분석결과를 고려해볼 때, TiO<sub>2</sub> 입자의 고정화, 광촉매 반응의 효율증가 및 외부자장을 이용한 입자의 회수 및 재활용에 대한 요구조건을 만족하고 있음을 확인하였다. 특히  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 자기적 특성 뿐만 아니라 광학적 특성에 중요한 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. 따라서 core 자성입자의 입도분포 및 코팅층 두께의 균일화, 분산도 제어 등의 공정의 최적화를 통해, 유기물 분해, 항균작용, 자기청정효과 등에서의 실질적인 공업적 응용 가치를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 나노핵심기반기술개발 사업의 일환인 고기능성 나노분말소재 핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.*, **95**(3), 735 (1995).
2. S. H. Yoo, *Technology and Patent Trend in Photocatalysts*, KISTI Report, BW110 (1999).
3. D. Baydoun, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, in *Proceedings of the The Third World Congress on Particle Technology* (Brighton, UK 6-9 July 1998) p.201.
4. D. Baydoun, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, *J. Phys. Chem. B*, **104**(18), 4387 (2000).
5. D. Baydoun, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **180**(1/2), 193 (2002).
6. S. Watson, D. Baydoun, and R. Amal, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**(1/3), 303 (2002).
7. D. Baydoun and R. Amal, *Mater. Sci. Eng. B*, **94**(1), 71 (2002).
8. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, NY (1996).
9. S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, T. Nakagawa, K. Okitsu, Y. Mizukoshi, T. Nakayama, T. Sekino, K. Niihara, and T. A. Yamamoto, *J. Magn. Mater.*, **293**(1) 144 (2005).
10. Y. Gao, B. Chen, H. Li, and Y. Ma, *Mater. Chem. Phys.*, **80**(1), 348 (2003).
11. X. K. Zhao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3716 (1991).
12. I. B. Lucy, J. Beydoun, D. N. Waters, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 515 (1995).
13. L. J. Meng, M. P. Dos Santos, *Thin Solid Films*, **226**, 22 (1993).
14. J. Aarik, A. Aidla, A. A. Kiisler, T. Uustare, and V. Sammelselg, *Thin Solid Films*, **305**, 270 (1997).
15. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction* (3rd Ed.), Prentice Hall, New Jersey (2001) p.170.
16. M. Lindler, J. Theurich, and D. W. Bahnemann, *Water Sci. Technol.*, **35**(4), 79 (1997).
17. D. Chen and A. K. Ray, *Water Res.*, **32**(11), 3223 (1998).
18. J. F. Porter, Y. -G. Li and C. K. Chan, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1523 (1999).
19. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjunès, P. E. Schmid, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, **75**(4), 2042 (1994).
20. N. Daude, C. Gout and C. Jouanin, *Phys. Rev. B*, **15**, 3229 (1977).
21. M. I. Litter, J. A. Navio., *J. Photochem. Photobiol. A*, **84**, 183 (1994).
22. C. Pulgarin, J. Kiwi, *Langmuir*, **11**, 519 (1995).
23. I. Bedja, P. V. Kamat, *The J. Phys. Chem.*, **99**, 9182 (1995).
24. A. Henglein, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Phys. Chem.*, **101**, 1562 (1997).
25. J. E. Evans, K. W. Springer, J. H. Zhang, *The J. Chem. Phys.*, **101**, 6222 (1994).
26. J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney, and M. Rose, *Appl. Catal. B: Environmental*, **17**(1/2), 25 (1998).
27. D. Xingzhao and L. Xianghuai, *Mater. Sci. Eng. A*, **224**(1/2), 210 (1997).
28. M. R. Hoffmann, S. T. Martin and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**(3), 735 (1995).
29. P. A. Gonnor, K. D. Dobson and A. J. McQuillsn, *Langmuir*, **15**, 2402 (1999).