# 복합 전기방사법을 이용한 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이중구조 나노와이어의 합성 및 자성 특성

# 구본율·안효진<sup>†</sup> 서울과학기술대학교 신소재공학과

# Synthesis of Fe-Doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowires Using Co-Electrospinning and Their Magnetic Property

## Bon-Ryul Koo and Hyo-Jin Ahn<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(2014년 7월 17일 접수: 2014년 7월 23일 최종수정: 2014년 7월 24일 채택)

Abstract We synthesized Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires(NWs) by means of a co-electrospinning method and demonstrated their magnetic properties. To investigate the structural, morphological, chemical, and magnetic properties of the samples, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy were used, as was a vibrating sample magnetometer. The morphology of the nanostructures obtained after calcination at 500 °C exhibited core/shell NWs consisting of TiO<sub>2</sub> in the core region and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the shell region. In addition, the XPS results confirmed the formation of Fe-doped TiO<sub>2</sub> by the doping effect of Fe<sup>3+</sup> ions into the TiO<sub>2</sub> lattice, which can affect the ferromagnetic properties in the core region. For comparison, pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell NWs exhibited improved saturation magnetization(Ms) of approximately ~2.96 emu/g, which is approximately 6.1 times larger than that of pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NWs. The performance enhancement can be explained by three main mechanisms: the doping effect of Fe ions into the TiO<sub>2</sub> lattice, the size effect of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, and the structural effect of the core-shell nanostructures.

Key words <u>Fe-doped TiO<sub>2</sub></u>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, core/shell nanowires, co-electrospinning, magnetic property.

### 1. 서 론

최근에 자성 나노재료는 drug delivery, recording media, spintronics, magnetic resonance imaging 및 catalyst 등 과 같은 다양한 응용분야에 사용됨에 따라 기술적 가치 와 중요성이 점점 더 증가되고 있다.<sup>1-5)</sup> 더욱이, 자성 나 노재료에 대한 연구는 이러한 응용분야의 효율과 아주 밀접한 상관 관계가 있으며, 그들의 특성 향상을 위해 자성 나노재료의 크기 및 구조 제어에 대한 활발한 보 고가 이루어지고 있다.<sup>6-8)</sup> 이들 중에 대표적인 자성재료 인 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 n-형 반도체 및 antiferromagnetism 특성

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

을 가지며 magnetic device 뿐만 아니라 pigment 및 lithium-ion batteries 분야에서도 널리 사용되고 있다.<sup>9,10)</sup> 따라서, high-quality α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자성 나노재료를 제조하기 위해서 많은 연구자들이 노력하고 있으며, 제조공정 법 으로는 수열합성법 및 가수분해법 등을 이용하여 나노 사 이즈 크기뿐 아니라 nanoparticles, nanorods, nanobelts 및 nanoflakes와 같은 다양한 형태제어를 시도하고 있다.<sup>11,12)</sup> 하지만, 이러한 방법으로 제조된 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 포화자화 및 보자력에 해당하는 자성특성이 현저히 낮아 응용분야에 적용하기에는 어려움이 존재한다. 특히, 나노형태의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조할 경우에는 입자표면에서의 degradation과

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail:hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ.)

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

agglomeration이 쉽게 발생하기 때문에 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 자 성재료에 exchange-bias effect에 의해 자성특성이 현저 히 감소하게 된다.<sup>9-12)</sup> 그러므로, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 자성재료 를 실질적인 응용분야에 적용하기 위하여 우수한 자성 특성이 확보되어야 하며, 추가적으로 이를 제조할 수 있 는 간단하면서도 생산적인 제조방법이 개발되어야 한다. 전기방사법은 대면적 생산성, 간단함 및 저가격화 등의 특성을 가지는 합성방법으로 metal oxide, polymer 및 다양한 composite 등의 1차원 나노구조를 제조하는데 있 어 매력적인 방법으로 알려져 있다.13,14) 최근에는 1차원 나노구조가 자성특성 향상에 중요한 인자로 작용하면서 전기방사법을 이용한 자성 나노재료의 제조가 보고되고 있다. 예를 들어, Lee 등은 LaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 나노섬유를 전기방 사법으로 제조하였고 28,078 Öe의 보자력과 0.23 emu/g의 잔류자화에 해당하는 ferromagnetic 특성을 보고했다.<sup>15)</sup> 또 한, Ponhan 등은 전기방사법을 이용하여 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 나노 섬유를 제조하여 700 ℃ 열처리 후에 23.9 emu/g의 우수 한 포화자화 특성을 보고했다.<sup>16)</sup> 그러나, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자 성특성 향상을 위하여 복합 전기방사법을 이용한 coreshell 구조로의 접근은 거의 보고 되고 있지 않다. 따라 서, 본 연구에서는 변형된 복합 전기방사법을 이용한 Fedoped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조를 합성 하였고 그들의 자기적 특성을 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이 어와 비교하였다.

#### 2. 실험 방법

Core-shell 나노와이어 구조와의 특성 비교를 위해 일 반적인 전기방사법을 이용하여 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이 어를 제조하였다. 먼저, 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어를 제 조하기 위하여, 전기방사에 사용될 용액은 N.N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich) 안에 전구체인 iron(III) nitrate nonahydrate(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Aldrich) 및 고분자인 poly (vinylpyrrolidone)(PVP, M<sub>w</sub>=1,300,000 g/mol, Aldrich)를 용해하여 제조하였다. 다음으로, 균일하게 혼합된 투명한 용액을 23 gauge needle이 장착된 syringe로 옮긴 후 이 것을 syringe pump에 고정시켰다. 이 때, syringe pump 의 feeding rate은 0.01 mL/h로써 needle의 끝과 collector 사이의 거리는 ~17 cm로 고정하였고 여기에 power supply 를 이용하여 ~21 kV의 고전압을 인가하여 as-spun α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어를 제조하였다. 그리고 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어를 얻기위해 500 °C 열처리를 수행하였다. 또 한 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조가 변형된 복합 전기방사법을 이용하여 합성하였다. Fig. 1(a) 에서 보여지는 것처럼, 복합 전기방사법은 collector, power supply, syringe pump, syringe 및 needle로 구성된다. 특



Fig. 1. Schematic illustration for Fe-doped  $TiO_2/\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell NWs fabricated using co-electrospinning.

히, 복합 전기방사법에 사용되는 needle은 core와 shell 부분으로 구분되며, 이러한 구조는 다른 종류의 용액을 사용하여 core-shell구조를 갖는 나노와이어를 제조할 수 있다.<sup>17)</sup> 본 연구에서는 core 부분에 Ti precursor 용액을 사용하며 이는 DMF에 acetic acid(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, Aldrich)와 titanium(IV) isopropoxide(Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, Aldrich)가 용 해된 용액을 DMF와 PVP(Mw=360,000 g/mol, Aldrich) 의 혼합물에 첨가하여 제조하였다. 또한, shell 부분에는 Fe precursor 용액이 사용되며 이는 DMF에 iron(III) nitrate nonahydrate<sup>2</sup>}  $PVP(M_w = 1,300,000 \text{ g/mol}, \text{ Aldrich})$ 를 혼합하여 제조하였다. 이 때 용액 안에 각각 포함된 Ti precursor와 Fe precursor의 상대적인 혼합비는 1:2 (molar ratio)로 고정하였다. 1시간 교반 후, 균일하게 혼 합된 용액을 core 부분에는 26 gauge needle을 shell 부 분에는 18 gauge needle이 장착된 syringe에 각각 장착 한 후 위에서 언급한 절차와 동일하게 전기방사를 실시 하여 as-spun core-shell 나노와이어 구조를 합성하였다. 이렇게 제조된 as-spun구조는 core 부분에는 Ti metal precursor와 PVP로, shell 부분에는 Fe metal precursor 와 PVP로 이루어져 있다. 따라서 잔여 고분자를 제거 하고 산화물 기반에 나노와이어를 제조하기 위해서 asspun 나노와이어를 500 ℃에서 열처리 하였다. 따라서 결 과적으로, 복합 전기방사법을 이용하여 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조를 얻을 수 있었으며, 그에 따른 제조방법은 Fig. 1에서 간략하게 나타내었다. 제조된 샘플들의 결정구조 및 화학적 상태 분석은 X-선 회절분석(XRD, Rigaku RINT 2500)과 X-선 광전자 주사법(XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al Ka X-ray source)으로 수행하였다. 나노와이어의 형태 특성은 주사 전자 현미경(FESEM, Hitachi S-4700)과 다기능 투 과 전자 현미경(MULTI/TEM, Tecnai G<sup>2</sup>, KBSI Gwangju Center)을 이용하여 분석하였다. 나노와이어 샘플들의 자 기적 특성은 300K에서 진동 시료형 자력계(VSM, Micro-Sence, EV9)를 이용하여 분석하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어와 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조의 열처리 전(a-b) 및 열처리 후(c-d)에 대한 FESEM 이미지를 보여준다. 열처 리 전의 모든 샘플들은 매끈한 표면을 갖는 1차원 나 노구조 형태를 보인다. 순수한 as-spun α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와 이어의 직경은 약 83.7 nm로 측정되었으며, as-spun Fedoped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조의 직경 은 약 78.5 nm로 측정되었다. PVP를 제거하기 위해서 500 °C에서 열처리를 실시한 후에 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 와이어의 직경은 약 50.8 nm로 관찰되었으며, Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조의 직경은 약 41.2 nm로 나타났다. 따라서 이러한 직경의 감소는 asspun 나노와이어를 구성하고 있던 PVP polymer가 열처 리 과정을 통하여 제거되었음을 나타낸다. 또한 두 샘플 의 형태, 구조 및 화학적 조성 등의 분석은 투과전자 현 미경 및 에너지분산형분석기(EDS)를 이용해 수행하였다.

Fig. 3은 열처리 후에 얻어진 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와 이어와 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구 조의 투과전자현미경 결과를 보여준다. 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어는 전체적으로 균일한 contrast을 보여주며 이 는 단일 phase로 구성된 순수한 나노와이어 형태를 나 타낸다. 다시 말하면, Fe precursor로만 구성된 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어는 상대적으로 큰 domain들에 의해 연속적인 연결을 통하여 나노와이어를 구성하고 있다. 그 러나 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조



**Fig. 2.** FESEM image of the samples before (a-b) and after (c-d) calcination at 500 °C.

의 경우, 나노와이어의 core 부분과 비교해서 shell 부분 에 상대적으로 어두운 contrast가 확인된다. Fig. 2(b)에 서 보여지는 것처럼, 이는 약 6.4 nm의 미세한 나노 입 자가 core 부분에 위치한 나노와이어의 표면 위에 촘촘 히 형성되어 있음을 나타낸다. 따라서 이러한 미세한 α-Fe2O3 나노입자는 자성특성에 큰 영향을 미칠 것이며 더 자세한 자기적 특성은 Fig. 6에서 자세히 토론할 것이 다. 게다가, Fig. 3(a) 와 (b)의 왼쪽 아래에 삽입된 이미 지는 샘플들의 제한 시야 전자 회절(selected area electron diffraction, SAED) 패턴을 나타낸다. 이 결과, 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어에서는 뚜렷한 dot 패턴이 나타나며, 반 면에 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 구조 나노와이어 에서는 뚜렷한 dot과 diffuse한 ring 패턴이 동시에 나타 낸다. 여기서 뚜렷한 dot 패턴은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 우수한 결 정성을 갖는다는 것을 의미하며, diffuse한 ring 패턴은 낮은 결정성을 갖는 anatase TiO,를 의미한다. 더욱이 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조 및 구성하는 원소들의 분포를 자세히 분석하기 위해서 TEM 에 부착된 EDS로 mapping한 측정결과가 Fig. 3(c)에서 보여진다. 그 결과 core-shell 구조의 core 부분에는 Ti 원소가 분포하며, shell 부분에는 Fe 원소가 넓게 분포 하고 있음을 확인 하였다. 따라서, 이것은 복합 전기방 사법을 이용하여 TiO2/Fe2O3 core-shell 나노와이어 구조 가 성공적으로 제조되었음을 나타낸다.

Fig. 4는 500 °C에서 열처리 후에 얻어진 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어와 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나 노와이어 구조의 XRD 회절결과를 보여준다. 샘플들의 주



Fig. 3. TEM image and SAED pattern obtained from pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NWs (a) and Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell NWs (b) and TEM-EDS mapping data obtained from sample B (c).



Fig. 4. XRD plots of pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NWs and Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell NWs obtained after calcination.

된 회절 피크들이 24.12°, 33.14°, 35.64°, 40.84°, 49.46°, 54.08°, 57.56°, 62.54° 및 64.06°에서 관찰된다. 이는 hematite(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) 및 (300)면에 해당하며 rhombohedral corundum 구조(space group R3c [167], JCPDS card No. 330664)를 나타낸다. 게다가 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어 에서 확인되는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 회절 peak들은 sharp한 형태 와 높은 intensity를 나타내는 것으로 보아 우수한 결정 성 및 큰 입자크기를 나타낸다. 반면에, Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조는 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어 보다 상대적으로 넓고 낮은 회절 peak들이 관찰된다. 이것은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 미세한 나노입자로 구성 되었음을 판단할 수 있다.<sup>18)</sup> 게다가 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 구조 나노와이어의 core에 위치한 TiO<sub>2</sub> 에 관련된 peak들은 XRD 결과에서 확인되지 않는다. 이 는 열처리 후 형성된 TiO<sub>2</sub> 가 매우 낮은 결정성을 나 타내기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어와 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조의 XPS측정을 나타 낸다. XPS 결과에서 보여지는 모든 결합에너지는 ~284.5 eV의 C 1s line을 기준으로 보정하였다. Fig. 5(a)에서 보여지는 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어의 Fe<sub>2p<sub>3</sub>p</sub>와 Fe<sub>2p<sub>1</sub>p</sub> core level spectra는 각각 3개의 peak position들로 분리 되어진다. 먼저 ~711.8 eV와 ~725.7 eV에서 확인되는 peak 은 Fe<sup>3+</sup>이온이며, ~709.8 eV와 ~723.4 eV에서 확인되는 peak들은 Fe<sup>2+</sup>이온을 의미한다.<sup>19)</sup> 또한, 추가적으로 보여 지는 ~717.3 eV와 ~731.4 eV의 peak들은 Fe<sup>3+</sup>이온의 satellite peak들로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 확인할 수 있는 fingerprint로써 작용하기 때문에 이러한 결과를 토대로 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성공 적인 형성을 확인할 수 있다.<sup>18)</sup> 따라서, 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어는 대부분 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있으며 부분적 으로 나노와이어 표면에는 rock-salt 구조를 갖는 FeO가 형성되었다.<sup>18)</sup> 또한 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell



Fig. 5. XPS core level spectra of Fe2p and Ti2p obtained from pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NWs (a) and Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell NWs (b-c).

나노와이어 구조의 Fe2p core level spectra 경우, 순수 한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어의 XPS 결과와 비교해서 Fe<sup>3+</sup> peak이 상대적으로 감소하였는데 이것은 Fe<sup>3+</sup>가 TiO<sub>2</sub> matrix로 도핑되었기 때문으로 판단된다. 또한 모든 XPS peak이 high binding energy 쪽으로 약간의 peak shift (약 0.66 eV)가 발생하였는데 이러한 특징 또한 Fe 이온 이 TiO<sub>2</sub> matrix에 도핑효과에 기인한다. 또한 이러한 결 과는 Fig. 5(c)에서 보여지는 Ti2p core level spectra에 서도 확인할 수 있다. 일반적으로 pure TiO,를 구성하 는 Ti<sup>4+</sup>는 ~458.8 eV와 ~464.4 eV에서 Ti2p<sub>3/2</sub>와 Ti2p<sub>1/2</sub> peak들이 각각 나타나는데, 반면에 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조에서는 이보다 약 0.7 eV 작 은 binding energy인 ~458.1 eV와 ~463.6 eV에서 peak 들이 관측되었다.<sup>20)</sup> 결론적으로 Fe2p와 Ti2p peak들의 XPS peak shift는 Fe<sup>3+</sup>이온이 TiO<sub>2</sub> lattice안으로 확산되 어 발생한 도핑효과로 인해 Fe-doped TiO2가 형성됨을 보여준다.<sup>21)</sup> 이러한 결과를 근거로 일반적으로 Fe<sup>3+</sup>의 이 온반경은 0.064 nm, Ti<sup>4+</sup>의 이온반경은 0.068 nm로 유사 하기 때문에 Ti<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>로 치환되어 안정한 상태의 Fedoped TiO<sub>2</sub>를 형성할 수 있다.<sup>22)</sup> 따라서 SEM, TEM, XRD 및 XPS 결과를 토대로 복합 전기방사법을 이용 하여 core 부분에는 Fe-doped TiO<sub>2</sub>가 형성되었으며 shell 부분에는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있는 core-shell 나노와이 어 구조가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

두 나노와이어 샘플들의 자기적 특성은 VSM을 이용 하여 300K에서 측정되었다. Fig. 6은 두 샘플들의 측정 된 자기이력곡선을 보여준다. 그 결과, 포화자화(saturation magnetization, M<sub>s</sub>) 특성이 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어의 경우 약 0.48 emu/g를 나타내었고, Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조의 경우 약 2.96 emu/g로 나 타내었다. 즉 다시 말하면, Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-



Fig. 6. Hysteresis loop of pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NWs and Fe-doped TiO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell NWs obtained from VSM measurement.

shell 나노와이어 구조의 경우 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이 어와 비교하여 약 6.1배정도 높은 포화자화값이 관측되 었다. 일반적으로 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 260K 이하에서 antiferromagnetic 특성을 나타내며, 260K에서 950K(Néel temperature) 사이에서는 약한 ferromagnetism 특성을 갖는 다. 그러므로 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어는 무시할 정도 에 약한 포화자화 특성을 보여준다. 그러나 Fe-doped TiO<sub>2</sub>와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 core-shell구조를 이루는 나노와이어 구 조의 경우는 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어 보다 훨씬 향 상된 포화자화 특성이 나타난다. 이러한 성능 향상 특 성은 총 3가지로 설명할 수 있다: I) core 구조에서 확 인된 TiO2 lattice안으로 Fe이온의 도핑 효과는 자성특성 을 향상 시킬 수 있다. 일반적인 TiO,는 자성특성을 띄 지 않지만 Fe이온이 도핑 되면 ferromagnetic 특성을 갖 게 되어 자성특성 증가를 일으킬 수 있다.<sup>23)</sup> II) coreshell구조 나노와이어의 shell 부분에 위치한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입 자크기는 자성특성을 향상시키는 중요한 인자로 작용한 다. 일반적인 bulk α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 경우, lattice안에서 에너지의 상호작용에 의해 magnetic moment가 서로 상쇄되어 antiferromagnetism 특성을 나타낸다.<sup>24)</sup> 그에 반해, 1 μm 이하의 입자크기를 갖는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 구조는 이를 구 성하고 있는 입자의 크기, 차원 및 형태에 따라 자성특 성이 매우 민감하게 변화하는 것으로 알려져 있다. 특 히, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자는 그 크기가 작아질수록 향상된 포 화자성 특성을 일으킨다.<sup>8,24)</sup> 따라서, TEM 결과에서 보 여지는 것처럼, Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노 와이어 구조의 표면에서 매우 미세한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자 가 확인되었고 그에 따른 우수한 포화자화 특성을 보여 준다. III) 마지막으로는 core-shell 구조가 갖는 구조적 인 특징으로 설명할 수 있다. 본 연구에서는 Fig. 3(b) 에서 보여지듯이 Fe-doped TiO2 나노와이어가 core 부 분에 존재하고 그 표면에 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 위치한 이중구조를 갖는 나노와이어 형태를 제조하였다. 이러한 core-shell 구 조를 구성하는 core 부분은 지지체 역할을 수행하여 표 면에 존재하는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자간에 agglomeration을 억제 함으로써 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자의 균일한 분산을 일으킬 수 있다. 결론적으로 말하면 복합 전기방사법으로 제조된 Fedoped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조는 그 제 조접근방식이 간단할 뿐만 아니라 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 와이어와 비교해 우수한 자성특성을 일으킨다.

### 4. 결 론

복합 전기방사법을 이용하여 core-shell 구조를 갖는 Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어를 성공적으로 제조하 였다. 또한 비교하기 위하여 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어 를 제조하였다. 제조된 샘플들의 형태적, 구조적 및 화 학적 분석은 FESEM, TEM, XRD 및 XPS를 통해 실 시하였으며 그 결과 나노와이어의 core부분은 Fe-doped TiO<sub>2</sub>나노와이어와 shell 부분은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 구성되어 있 다. 추가적으로 Fe-doped TiO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 매우 미세한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 균일하게 분포함을 확인하였다. XPS 결과에서는 Fe<sup>3+</sup>이온이 TiO<sub>2</sub> lattice안으로 도핑되는 효과 를 확인하였다. 이러한 결과, Fe-doped TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 나노와이어 구조는 순수한 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이 어보다 우수한 포화자화 특성을 나타내었다. 이러한 자 성 특성 향상은 core구조에서 TiO<sub>2</sub> lattice속으로 Fe이온 의 도핑 효과, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 입자의 균일성 효과, coreshell 구조를 갖는 구조적 효과로 설명할 수 있다.

## 감사의 글

This study was supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

#### References

- 1. J. Dobson, Drug Dev. Res., 67, 55 (2006).
- 2. R. Dronskowski, Adv. Funct. Mater., 11, 27 (2001).
- J. A. Wiemann, E. E. Carpenter, J. Wiggins, W. Zhou, J. Tang, S. Li, V. T. John, G. J. Long and A. Mohan, J. Appl. Phys., 87, 7001 (2000).
- E. Taboada, R. Solanas, E. Rodríguez, R. Weissleder and A. Roig, Adv. Funct. Mater., 19, 2319 (2009).
- S. K Apte, S. D. Naik, R. S. Sonawane, B. B. Kale and J. O. Baeg, J. Am. Ceram. Soc., 90, 412 (2007).
- S. Sun and H. Zeng, J. Am. Chem. Soc., 124, 8204 (2002).

- Q. Song and Z. J. Zhang, J. Am. Chem. Soc., 126, 6164 (2004).
- A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio and S. Bégin-Colin, Nanoscale, 3, 225 (2011).
- I. Cesar, A. Kay, J. A. G. Martinez and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., **128**, 4582 (2006).
- J. Chen, L. Xu, W. Li and X. Gou, Adv. Mater., 17, 582 (2005).
- 11. B. Jia and L. Gao, Cryst. Growth Des., 8, 1372 (2008).
- J. Zhang, A. Thurber, C. Hanna and A. Punnoose, Langmuir, 26, 5273 (2010).
- H. T. Kim, C. Y Hwang, H. B. Song, K. J. Lee, Y. J. Joo, S. J. Hong, N. K. Kang, S. D. Park, K. D. Kim and Y. H. Choa, J. Kor. Powd. Met. Inst., 15, 114 (2008).
- S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase and J. F. Rabolt, Macromolecules, 35, 8456 (2002).
- W. Y. Lee, H. J. Yun and J. W. Yoon, J. Alloys Comp., 583, 320 (2014).
- W. Ponhan and S. Maensiri, Solid State Sci., 11, 479 (2009).
- A. L. Medina-Castillo and J. F. Fernández-Sánchez, Adv. Funct. Mater, 21, 3488 (2011).
- M. Saleem, M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani and I. A. Bakhtiari, Phys. Scr., 85, 055802 (2012).
- T. Yamashita and P. Hayes, Appl. Surf. Sci., 254, 2441 (2008).
- 20. H. L An and H. J Ahn, Mater. Lett., 81, 41 (2012).
- J. Li, J. Xu, W.L Dai, H. Li and K. Fan, Appl. Catal. B, 85, 162 (2009).
- 22. Z. Li, W. Shen, W. He and X. Zu, J. Hazard. Mater., 155, 590 (2008).
- P. Xiaoyan, J. Dongmei, L. Yan and M. Xueming, J. Magn. Magn. Mater., 305, 388 (2006).
- B. R. Koo, I. K. Park and H. J. Ahn, J. Alloys Comp., 603, 52 (2014).