

Au@TiO₂ 코어셸 미세 입자의 합성 및 특성 평가

김순금¹, 장하준², 장재원³, 심재현⁴, 백성준¹ 

¹ 전남대학교 전자컴퓨터공학부

² 동신대학교 에너지공학과

³ 한국전력공사 전력연구원

⁴ 동신대학교 전기전자재료공학과

Synthesis and Characterization of Au@TiO₂ Core-Shell Microspheres

Sun-Geum Kim¹, Ha Jun Jang², Jaewon Jang³, Jae-Hyun Shim⁴, and Sung-June Baek¹

¹ School of Electronics and Computer Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

² Department of Sustainable Energy Engineering, Dongshin University, Naju 58245, Korea

³ KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation (KEPCO), Daejeon 58277, Korea

⁴ Department of Electrical & Electronic Materials Engineering, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received April 1, 2022; Revised April 29, 2022; Accepted April 30, 2022)

Abstract: We present the structural and optical properties of Au@TiO₂ core-shell microsphere structure prepared by a hydrothermal synthesis method. As a way to improve the efficiency of organic solar cells, the Au@TiO₂ core-shell microsphere was synthesized to use the local surface plasmon resonance (LSPR) phenomenon. The synthesized results were confirmed to have the Au@TiO₂ core-shell structure using a high-resolution transmission electron microscopy. An absorption was observed to occur at 527 nm belonging to the visible light region using a visible light spectroscopy, which supports the LSPR phenomenon. We suggest that the Au@TiO₂ core-shell microsphere is highly likely to be applied to organic solar cells including dye-sensitized solar cells. In addition, we expect it to be widely used not only in the energy but also in the bio as well as in the environmental fields.

Keywords: Au@TiO₂ core-shell, Noble metal, Local surface plasmon resonance (LSPR), Microsphere structure, Hydrothermal synthesis

1. 서론

금속 나노 구조체와 전자기파의 상호작용에 의해 발현

하는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)은 금속 표면에서의 자유전자의 집단적인 진동을 의미하는데, 금속의 광학적 성질에 있어서 매우 중요한 역할을 한다 [1-3]. 국소 표면 플라즈몬 공명(localized-surface plasmon resonance, LSPR)은 나노 입자와 같은 금속 나노 구조체의 표면에 국한되어 존재하는 surface plasmon을 의미한다 [1,2,4].

공명 발생 시 전자기파는 나노 구조체 표면 부근에서 강

✉ Sung-June Baek; tozero@chonnam.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

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.

하게 증폭되며, 이로 인해 나노 입자는 특정 파장의 빛을 강하게 흡수 또는 산란하게 된다. 공명이 일어나는 파장은 금속 나노 구조체의 물질, 크기, 모양, 외부 유전율 등 주변 환경에 크게 의존한다 [1,4,5]. 금(Au)과 은(Ag)은 우수한 plasmon 특성을 나타내는 대표적인 귀금속 물질이며, 일반적으로 가시광선 영역의 빛과 공명을 일으킨다 [1,3,4,6]. 특히 Ag 나노 입자는 Au 나노 입자에 비해 LSPR 특성을 보이는 파장이 좁고 세기가 강하기 때문에 이를 이용한 물질 검출 센서나 이미징 등으로의 응용이 많이 보고되었다 [1,3,4,6,7]. Ag 나노 입자의 크기와 형태에 따라 신호를 증폭시키는 정도가 서로 다르기 때문에 광학특성 변화가 나타나며, 응용에서도 나노 입자의 크기 및 형태를 조절하는 것은 매우 중요하다. Au 나노 입자도 Ag의 경우와 같이 일반적인 형태의 경우 가시광선 영역에서 LSPR 특성을 나타내며 크기와 형태 제어를 통해 LSPR 특성을 보이는 빛의 파장을 조절할 수 있다 [1,3,4,6,7]. Au 나노 입자 또한 광학특성 변화를 이용한 감지 기술 및 광열치료에 많이 응용되고 있으며, LSPR 특성을 가시광선 영역에서 근적외선 영역까지 조절할 수 있는 장점이 있다. 백금(Pt)은 로듐, 이리듐, 루테튬, 오스뮴과 함께 백금족 원소에 속하는 금속으로, 산업적으로 촉매 물질로 널리 사용된다 [7]. 원하는 특성을 갖는 금속 나노 입자를 얻기 위한 크기와 형태 등의 합리적인 디자인을 위해서는 금속 나노 입자의 성장 메커니즘에 대한 근본적인 이해가 필요하지만 그것이 아직까지는 명확히 밝혀지지 않았다. 이러한 현상에 대한 관심이 급증하고 관련 연구가 광범위하게 전개되고 있으며, 바이오, 환경, 에너지 등 다양한 분야의 연구가 많이 이루어져 왔다 [1-4,8-10].

최근 염료감응형 태양전지 구성요소들에 영향을 미치지 않으면서 입사광을 효과적으로 흡수하기 위해 귀금속 나노 입자에 발현되는 LSPR 현상을 활용하는 방안이 보고되고 있다 [1,2,6,11]. 초기 연구에는 이산화티타늄(TiO_2) 입자에 미세한 금속 나노 입자들을 흡착하는 방식을 이용했으나, 전해질과 접촉한 금속 나노 입자의 부식 문제를 야기되었다 [2,11]. 이를 해결하기 위한 방안으로 금속 나노 입자를 유전체로 감싼 코어셸(core shell) 구조, 또는 불소도핑된 산화 주석(fluorine-doped tin oxide) 투명전극 위에 도포함으로써 전해질과 직접 접촉을 방지하는 방안이 제시되었다 [2,11,12]. $Au@TiO_2$ core shell 구조체에서 TiO_2 는 자외선의 조사를 받으면, 가전자대(valance band)에 있던 전자가 전도대(conduction band)로 여기하고, 이때 Au 금속 나노 미립자가 주위에 존재하면 에너지 준위가 낮은 Au 표면으로 전자가 이동되어 축적되어 표면 공명 현상을 기대할 수 있다 [7,13]. Core 역할을 하는

귀금속 나노 미립자와 셸을 구성하는 유전체는 재료, 구조, 합성 방법 등 다양하게 제조할 수 있으며, 그 특성과 응용 분야가 다양하다 [2-4,9,11].

최근까지 TiO_2 를 제조하기 위해 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide)와 사염화티타늄($TiCl_4$) 용액을 주로 사용하였으나, 이에 반해 titanium tetrafluoride (TiF_4) 물질은 TiO_2 합성에서 훨씬 덜 사용되었다. TiF_4 는 표준 조건에서 처리할 수 있는 보다 안정적인 화합물이다 [14]. $TiCl_4$ 수용액 제조반응은 발열반응이기 때문에 가능한 반응열을 충분히 제거하기 위해 $-5^\circ C$ 를 유지하는 순환수조에 반응기를 설치해야 하고, TiO_2 분말을 얻기 위해서는 모액(stock solution)을 사용해야 하며 취급상 주의를 기울여야 한다. 졸-겔 및 수열 반응 조건에서는 물과 접촉하여 가수분해를 쉽게 진행하여 티타늄 클로로하이드록시 복합체와 티타늄 수산화물을 형성하고 염산(HCl)을 방출한다. 주로 졸-겔법을 이용하며, 반응온도와 반응매체로 사용되는 염산농도에 따라 다양한 TiO_2 결정상이 생성되지만 주로 루타일(rutile)상과 rutile-아나타제(anatase) 혼합상이 관찰되며, 경우에 따라 anatase와 브루카이트(brookite)상도 관찰된다. 이와 달리 수열합성법은 졸-겔법에 비해 단점도 있으나, 입자의 결정성은 보통 졸-겔법에 비해 훨씬 향상된다.

염료감응형 태양전지의 광전극으로 사용되는 TiO_2 는 anatase 결정상을 요구하며, 이는 rutile 결정구조를 갖는 TiO_2 의 경우 띠 간격(bandgap)이 3.00 eV로 anatase의 띠 간격인 3.21 eV에 비해 작기 때문에, 전자와 정공 간의 재결합이 쉬워져 효율 감소의 원인이 될 수도 있기 때문이다. 따라서, anatase 결정상을 갖는 TiO_2 입자를 제조하기 위해서는 결정상을 향상시킬 수 있는 수열합성법을 이용하는 방법이 유리할 수 있다.

본 연구에서는 널리 사용하지 않으며 자가조립이 가능한 TiF_4 전구체를 사용하였고, Au 나노 입자 표면에 결정성이 우수하고, 비슷한 두께의 TiO_2 shell을 형성하기 위해 수열합성 방법을 이용하였으며, Au core가 없는 순수 TiO_2 와 특성을 비교하였다. LSPR 현상을 확인하기 위해 가시광 영역에서 흡수도 측정을 진행하였고, Au 나노 입자에 덮인 TiO_2 shell의 구조와 결정성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 Au 콜로이드 제조

10 mM의 Gold (III) chloride trihydrate ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$)과

10 mM의 Trisodium Citrate Dihydrate ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) 용액을 혼합한 후 상온에서 2분 동안 교반한다. 10 mM의 L-ascorbic acid ($C_6H_8O_6$)을 한 방울씩 첨가해 5분 동안 교반시켜 갈색의 콜로이드(colloid)를 제조하였다.

2.2 Au/TiO₂ 코어셀 분말 제조

40 mM의 titanium (IV) tetrafluoride (TiF_4)를 Au colloid에 추가한 후 교반시킨다. 탈이온수를 이용해서 희석한 후 수열합성 반응기에 넣고 180°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응 후 탈이온수를 이용해서 분말을 세척한 후 60°C에서 24시간 동안 건조했다. 비교를 위해 TiO_2 분말 합성은 Au colloid를 첨가하지 않고 동일한 방법으로 제조하였다.

2.3 특성 평가

합성물질의 결정상은 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD, D/Max-2500, Rigaku)을 이용하여 분석하였고, 자외선, 가시광선 분광법(ultraviolet/visible spectroscopy, UV-Vis)을 이용해서 흡수도를 분석하였다. 표면 형태학은 전계 방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JSM-7500F, JEOL)을 사용하여 조사하였고, 형태학, 결정구조 및 화학조성은 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM, Tecnai G2 F30, FEI)을 통해 연구되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 수열합성법에 의해 제조된 TiO_2 와 $Au@TiO_2$ 미세 입자(microsphere)의 형상을 보여주고 있다. 그림 1(a)은 Au가 첨가되지 않은 TiO_2 미세 입자이며, 그림 1(b)는 Au colloid를 사용한 $Au@TiO_2$ 미세 입자이다. 외형적으로 두 샘플은 비슷한 형상과 크기를 갖고 있음을 알 수 있다. 이것은 수열합성 방법을 통해 TiO_2 분말 합성할 때 사용된 TiF_4 재료의 불소 성분에 의해 입자들끼리 모여서 미세 구조체를 형성되는 것으로 설명이 가능하다 [15]. 또한 더불어 합성된 Au 나노 입자는 trisodium citrate dihydrate 용액에 의해 입자 표면에는 음전하를 띠게 되고, 열수 반응 중에 TiF_4 첨가로 얻은 Ti^{4+} 이온은 Au 나노 입자 표면에 집적되어 $Au@TiO_2$ 미세 입자를 이루고, 반

응이 진행됨에 따라 TiO_2 나노 결정체로 성장한다 [13]. 합성시간이 늘어남에 따라 전체적으로 모양과 크기가 비슷하게 관찰되었으며, 이는 TiO_2 의 성장이 멈추는 것으로 판단된다.

TiO_2 와 $Au@TiO_2$ 미세 입자의 결정구조를 X선 회절기를 이용하여 확인하였고, 이에 대한 결과를 그림 2에 나타내었다. TiO_2 분말의 결정성은 다양한 제조법에 의해서 anatase와 rutile의 구조를 가지게 된다 [16]. 그림에서 볼 수 있듯이, TiO_2 의 anatase 결정구조를 나타내는 회절각 $2\theta=25.4^\circ, 38.1^\circ, 48.0^\circ, 55.0^\circ$ 의 뚜렷한 피크가 나타났으며, 이는 제조된 TiO_2 나노 분말이 rutile의 결정구조 없이 순수한 anatase 결정구조를 갖는 TiO_2 가 제조되었음을 시사한다. 회절각 $2\theta=38.2^\circ, 44.4^\circ, 64.6^\circ$ 및 77.6° 에서의 추가 피크는 결정질 Au 상의 존재를 보여주고 있다 [5,17].

TiO_2 와 $Au@TiO_2$ 미세 입자의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 그림 3에서 제공되고 있다. TiO_2 나노 분말은 가시광선 영역에서 저강도 흡수 대역을 보였지만, 400 nm 이하의 단파장에서는 전자가 valance band에서 conduction band로 전환하기 때문에 흡수 강도가 증가하였다. 순수 TiO_2 나노 분말과 대조적으로 $Au@TiO_2$ 미세 입자는 527 nm에서

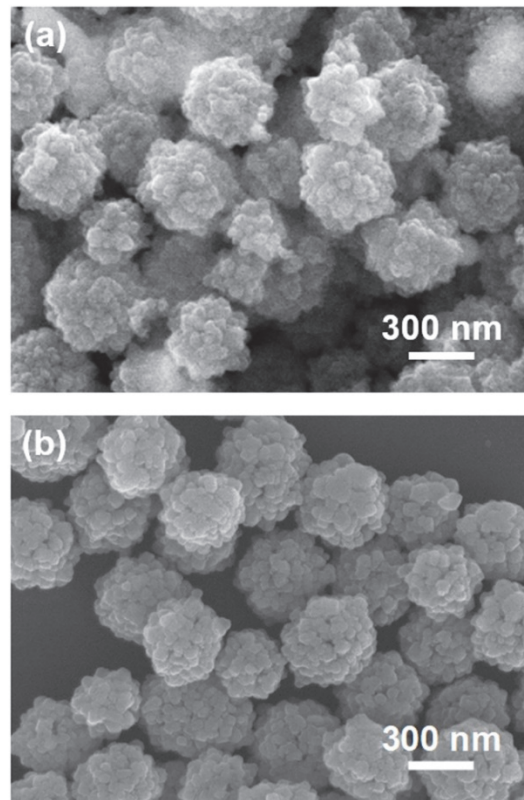


Fig. 1. FE-SEM images of (a) TiO_2 and (b) $Au@TiO_2$ microspheres.

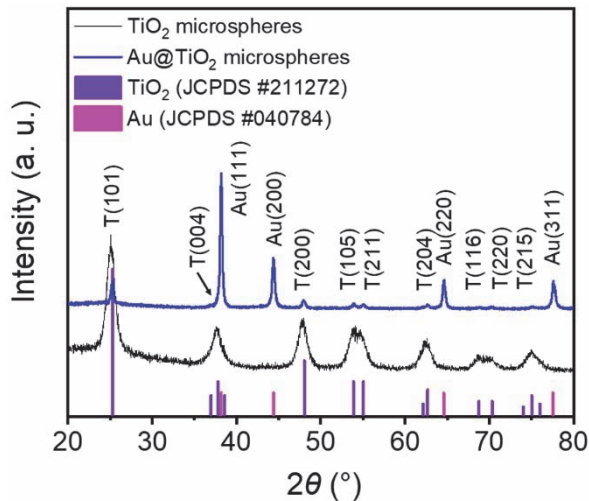


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ and Au@TiO₂ microspheres.

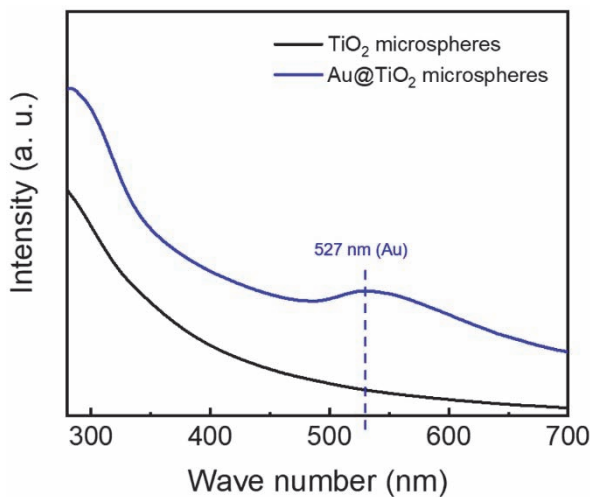


Fig. 3. UV-vis absorption spectra of solutions of TiO₂ and Au@TiO₂ microspheres.

집중된 광범위한 흡수 특성을 보였으며, 이는 Au 나노 입자의 LSPR 효과에 기인할 수 있다 [5]. Au 나노 입자의 크기와 형태에 따라 흡수파장의 스펙트럼이 다르게 나타나며, 나노 입자의 크기가 커짐에 따라서 LSPR 밴드의 위치가 장파장으로 이동하는 것은 이미 알려져 있다 [18]. 순수한 Au 나노 입자의 빛의 흡수 세기는 강하게 나타나는 반면 Au@TiO₂ 미세 입자의 구조에서는 Au 흡수 파장의 세기는 약하게 나타난다.

HR-TEM을 사용하여 Au@TiO₂의 형상, 결정구조 및 조성에 대해 추가 연구를 수행하였고, 그 결과를 그림 4에서 보여주고 있다. TiO₂ 나노 결정체로 둘러싸인 단일 Au 나

노 입자로 이루어진 Au@TiO₂ 미세 입자는 그림 4(a), (b)에서 명확히 보여주고 있다. 그림 4(c)는 결정성이 우수한 TiO₂의 격자 간격을 보여주고 있으며, 인접한 두 격자 평면 사이의 0.35 nm 거리는 anatase TiO₂ (101) 해당된다 [19]. 표면 에너지가 낮기 때문에, TiO₂의 결정면은 다른 면보다 안정적이다 [19,20]. Au@TiO₂ 미세 입자의 원소 분포를 검증하기 위해 원소 매핑을 진행하였으며, 그 결과를 그림 4(d)에서 (g)까지 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 core인 Au가 shell을 이루고 있는 TiO₂ 나노 분말에 둘러싸여 있음을 확인할 수 있다.

Au 나노 입자의 크기와 TiO₂ 두께 사이에 관련성은 없는 것으로 판단되며, 그 이유는 Au 나노 입자의 크기는 조금씩 차이가 있으나, TiO₂ shell 두께는 비슷한 것으로 보이기 때문이다 [그림 4(a), (d)]. 하지만 Au 입자가 작으면 Au@TiO₂ 미세 입자의 크기가 작으며, 이에 반해 Au 입자가 크면 Au@TiO₂ 미세 입자는 커진다는 것을 알 수 있다. Au 나노 입자의 크기는 대략 30~60 nm 정도이며, 100~150 nm 두께의 TiO₂ 나노 결정체들에 의해 둘러싸여 core shell을 이루고 있음을 알 수 있다. 최종적으로 Au@TiO₂ 미세 입자는 250~350 nm 크기이며 평균 직경은 대략 300 nm이다. TiO₂ shell의 바깥 표면은 구형의 나노 입자 간의 응집에 의해 매끄럽지 않게 나타났다. 추가적으로 그림 4(h)에서 볼 수 있듯이, EDS 분석에 의해 TiO₂ 나노 결정체의 표면에서 약 0.63 wt% 미량의 불소가 잔존함을 알 수 있었다.

4. 결론

Au colloid와 titanium (IV) tetrafluoride (TiF₄)를 이용해서 수열합성 방법을 이용해서 Au@TiO₂ core-shell microsphere를 제조하였다. 우선 gold (III) chloride trihydrate 시약을 이용해서 Au 콜로이드를 제조한 후 TiF₄ 전구체와 혼합하여 수열합성 반응기에 넣고 180°C에서 48 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 세척과정을 Au@TiO₂ 분말을 얻었다. LSPR 현상이 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정에 의해 관찰되었고, Au 미립자 core 표면에 anatase TiO₂ 결정성을 가진 shell이 형성됨을 확인하였다. 결과물으로써 얻어진 Au@TiO₂ core-shell microsphere 구조는 태양 전지, 광촉매, 센서 등 다양한 분야의 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 더불어 본 연구에서 Au 나노 입자를 사용하여 core shell 형태의 microsphere를 제조하였지만, Au 나노 입자 크기 조절 및 TiO₂의 두께 조절에 대해 추가적인 실험과 성장 메커니즘 규명이 필요할 것으로 생각된다.

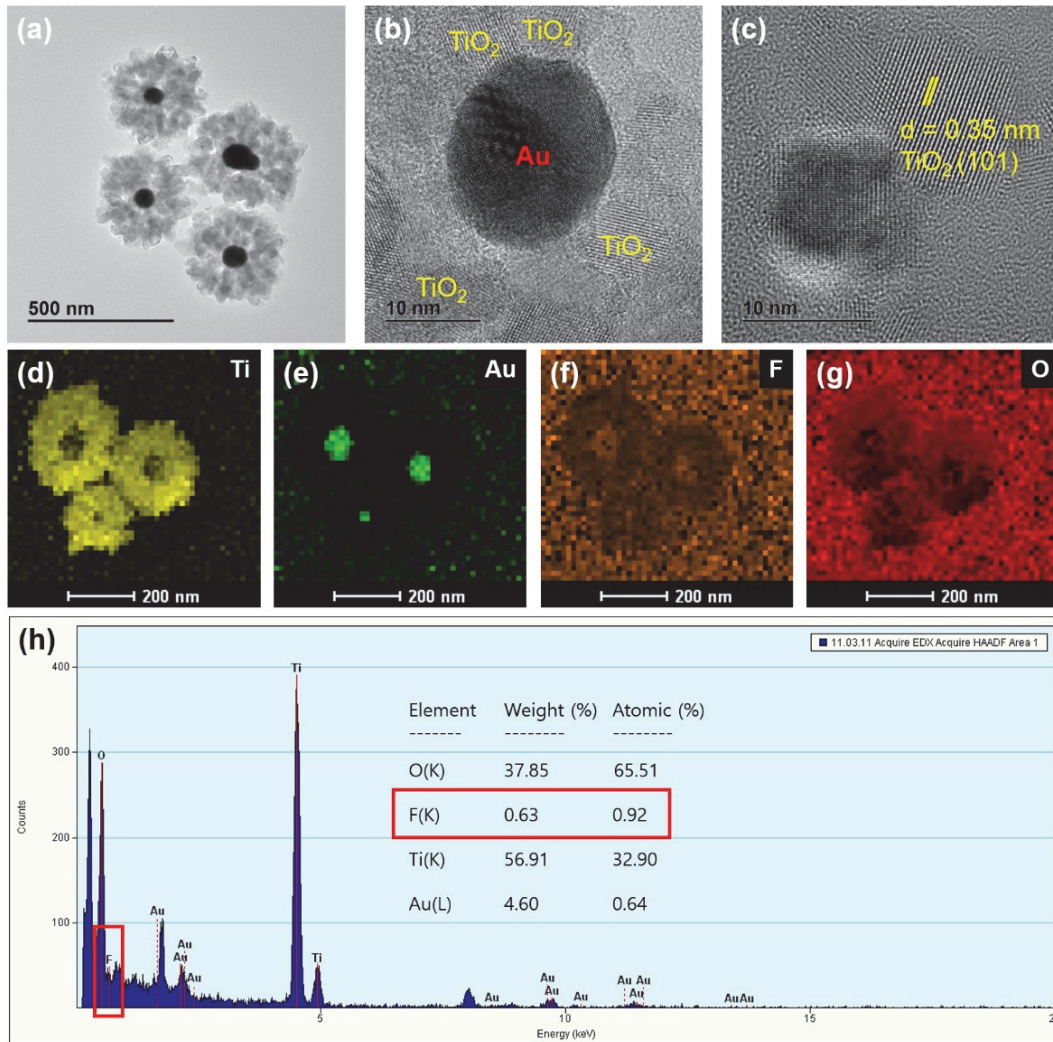


Fig. 4. HR-TEM image and STEM-EDS (scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy) elemental mapping images of TiO_2 in Au@TiO_2 microspheres: (a) TEM image, (b) magnified TEM image and (c) HR-TEM image of Au@TiO_2 microspheres, (d)-(g) STEM-EDS elemental mapping images of Au@TiO_2 microspheres, and (h) TEM-EDS spectrum of Au@TiO_2 microspheres.

ORCID

Sung-June Baek

<https://orcid.org/0000-0002-4434-1662>

감사의 글

이 논문은 2021년 산업통상자원부의 재원으로 한국산업단지공단 산업집적지경쟁력강화 사업의 지원을 받아 수행한 연구결과임 (과제번호: IRGJ2104).

REFERENCES

- [1] Y. H. Jang, Y. J. Jang, S. T. Kochuveedu, M. Byun, Z. Lin, and D. H. Kim, *Nanoscale*, **6**, 1823 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c3nr05012b>]
- [2] M. D. Brown, T. Suteewong, R.S.S. Kumar, V. D’Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, **11**, 438 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl1031106>]
- [3] T. M. Chen, G. Y. Xu, H. Ren, H. Zhang, Z. Q. Tian, and J. F. Li, *Nanoscale Adv.*, **1**, 4522 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c9na00548j>]
- [4] P. Yu, Y. Yao, J. Wu, X. Niu, A. L. Rogach, and Z. Wang, *Sci. Rep.*, **7**, 7696 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08077-9>]

- [5] M. Taheri, F. Hajiesmaeilbaigi, A. S. Motamedi, and Y. Golian, *Laser Phys.*, **25**, 065901 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/6/065901>]
- [6] H. Y. Yang, S. H. Lee, H. M. Kim, X. H. Pham, E. Hahm, E. J. Kang, T. H. Kim, Y. Ha, B. H. Jun, and W. Y. Rho, *J. Ind. Eng. Chem.*, **80**, 311 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.009>]
- [7] D. Y. Kim, *Polym. Sci. Technol.*, **24**, 269 (2013).
- [8] Z. Lin, X. Wang, J. Liu, Z. Tian, L. Dai, B. He, C. Han, Y. Wu, Z. Zeng, and Z. Hu, *Nanoscale*, **7**, 4114 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4NR06929C>]
- [9] G. K. Naik and Y. T. Yu, *J. Sens. Sci. Technol.*, **28**, 225 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.5369/JSST.2019.28.4.225>]
- [10] S. Liu, S. Q. Bai, Y. Zheng, K. W. Shah, and M. Y. Han, *ChemCatChem*, **4**, 1462 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201200264>]
- [11] J. Qi, X. Dang, P. T. Hammond, and A. M. Belcher, *ACS Nano*, **5**, 7108 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn201808g>]
- [12] H. Y. Jung and K. J. Hong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 34 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.1.34>]
- [13] M. Jakob, H. Levanon, and P. V. Kamat, *Nano Lett.*, **3**, 353 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0340071>]
- [14] M. Cargnello, T. R. Gordon, and C. B. Murray, *Chem. Rev.*, **114**, 9319 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr500170p>]
- [15] C. P. Sajan, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, J. Yu, and S. Cao, *Nano Res.*, **9**, 3 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0919-3>]
- [16] H. J. Lee, Y. G. Park, S. H. Lee, and J. H. Park, *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**, 156 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2018.56.2.156>]
- [17] G. Geng, P. Chen, B. Guan, Y. Liu, C. Yang, N. Wangb, and M. Liu, *RSC Adv.*, **7**, 51838 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra11188f>]
- [18] D. Y. Kim, W. Li, Y. Ma, T. Yu, Z. Y. Li, O. O. Park, and Y. Xia, *Chem. Eur. J.*, **17**, 4759 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201100365>]
- [19] S. F. Shaikh, B. G. Ghule, U. T. Nakate, P. V. Shinde, S. U. Ekar, C. O'Dwyer, K. H. Kim, and R. S. Mane, *Sci. Rep.*, **8**, 11016 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29363-0>]
- [20] T. Tachikawa, S. Yamashita, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7197 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja201415j>]