

## Core-shell 구조의 Au/TiO<sub>2</sub> 나노 미립자의 합성 및 특성 평가

유연태<sup>†</sup> · Paul Mulvaney\*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

\*School of Chemistry, University of Melbourne  
(2003년 8월 1일 접수; 2003년 8월 13일 승인)

### Synthesis and Characterization of Au/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Core-shell Structure

Yeon-Tae Yu<sup>†</sup> and Paul Mulvaney\*

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

\*School of Chemistry, University of Melbourne, Parkville, Victoria, 3052, Australia

(Received August 1, 2003; Accepted August 13, 2003)

#### 초 록

Au/TiO<sub>2</sub> core-shell 구조 나노 미립자가 졸-겔법에 의해서 제조되었고, TiO<sub>2</sub> shell의 형상과 결정성이 TEM과 UV-Vis. absorption spectrometer에 의해 조사되었다. Au/TiO<sub>2</sub> core-shell 나노 미립자는 Au 콜로이드 에탄올 수용액 중에서 TOAA (Titanium Oxide Acetylacetonate)의 가수분해에 의해 합성될 수 있었다. Au 나노 미립자의 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub> shell의 두께는 약 1 nm이었다. TiO<sub>2</sub> shell의 결정성을 조사하기 위하여, TiO<sub>2</sub>가 피복된 Au 콜로이드 에탄올 용액에 254 nm의 자외선과 <sup>60</sup>Co의 방사선을 조사하였다. Au 나노 미립자의 surface plasmon 현상은 방사선이 조사되었을 때만 나타났고, 이 결과로부터 TiO<sub>2</sub> shell은 비정질 상태임을 알 수 있었으며, Au의 분산성 향상을 위해 표면에 처리된 MUA (Mercaptoundecanoic Acid) 층은 전자의 이동을 방해하는 장애물로 작용하지 않음을 확인할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Au/TiO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticles were synthesised by sol-gel process, and the morphology and crystallinity of TiO<sub>2</sub> shell were investigated by TEM and UV-Vis. absorption spectrometer. Au/TiO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticles could be prepared by the hydrolysis of TOAA (Titanium Oxide Acetylacetonate) in Au colloid ethanol solution with H<sub>2</sub>O. The thickness of TiO<sub>2</sub> shell on the surface of Au particles was about 1 nm. To investigate the crystallinity of TiO<sub>2</sub> shell, UV light with 254 nm and radioactive lay of <sup>60</sup>Co were irradiated on the TiO<sub>2</sub> coated Au colloid ethanol solution. The surface plasmon phenomenon of Au nanoparticles appeared only when the radioactive lay was irradiated on the TiO<sub>2</sub> coated Au colloid ethanol solution. From these results, it was found that the TiO<sub>2</sub> shell was amorphous and the MUA (Mercaptoundecanoic Acid) layer on the Au particle for its dispersion didn't act as an obstacle to disturb the movement of electron onto the surface of Au particle.

**Key words :** Core-shell structure nanoparticle, Gold, Titania, Crystallinity

#### 1. 서 론

Core-shell 미립자란 미립자의 중심부에 1~20 nm 크기의 나노 미립자가 핵으로 위치하고, 핵을 중심으로 일정 두께의 산화물 층을 갖고 있는 구조로 되어 있는 복합 나노 분체를 말한다.<sup>1-3)</sup> 일반적으로 나노 미립자가 분산되어있는 콜로이드 용액으로부터 나노 미립자를 꺼내어 필름과 같은 고체 상태로 응용되는 경우가 있지만, 나노 미립자를 고상화 했을 때 입자 간의 강한 상호 응집 작용에 의하여 본래 나노 미립자가 갖고 있던 양자 효과와 같

은 고유의 특성이 사라지고 마는 경우가 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 하나의 방법으로 core-shell 나노 미립자가 제안되었다. core-shell 나노 미립자는 미립자 외부에 화학적으로 안정한 산화물층을 갖고 있기 때문에, 박막과 같은 고상화 처리를 하더라도 중심부의 나노 미립자는 양자효과를 나타낼 수 있다. 지금까지 core-shell 나노 미립자의 shell로는 SiO<sub>2</sub>가 일반적이었다.<sup>4,6)</sup>

그러나, shell을 SiO<sub>2</sub>에서 TiO<sub>2</sub>로 대체하게 되면 자외선 조사에 의해 surface plasmon 현상의 출현이 예상된다.<sup>7-9)</sup> TiO<sub>2</sub>는 자외선의 조사를 받으면 valance band에 있던 전자가 conduction band로 여기하고, 이때 Au와 같은 금속 나노 미립자가 주위에 존재하면 에너지 준위가 낮은 Au 나노 미립자의 표면으로 전자가 이동되어 축적되는데, 이 현상을 surface plasmon 현상이라고 한다. 이러한 현상을

<sup>†</sup>Corresponding author : Yeon-Tae Yu  
E-mail : yytiae@kigam.re.kr  
Tel : +82-42-868-3606 Fax : +82-42-861-9727

이용하여 금속/TiO<sub>2</sub>와 같은 core-shell 나노 미립자는 나노 콘덴서, 정보저장 장치, PDP용 형광체, 고효율 광촉매, 바이오 센서 등으로의 응용이 기대되어 진다. 그러나 SiO<sub>2</sub> shell과 같이 균일하고 두꺼운 TiO<sub>2</sub> shell을 갖는 금속 나노 미립자를 합성한 연구는 아직 보고된 바 없다. 또한, TiO<sub>2</sub> 피복 Au 콜로이드는 일반적으로 희박용액에서 제조되기 때문에, Au 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub> shell의 결정성 평가가 매우 곤란하다.

본 연구에서는 Au/TiO<sub>2</sub> core-shell 나노 미립자의 합성을 졸-겔법에 의해 시도하였고, TiO<sub>2</sub> shell의 형성에 미치는 인자와 TiO<sub>2</sub> shell의 결정성을 조사하였다. TiO<sub>2</sub> shell의 결정성 평가는 TiO<sub>2</sub> 피복 Au 나노 미립자에 UV를 조사하고 surface plasmon resonance를 관찰하는 방법으로 시도하였다. 그러나 금속/산화물 구조의 core-shell 나노 미립자의 제조를 위해서는 금속 나노 미립자의 표면에 산화물과의 친화력을 높이기 위한 coupling agent의 표면처리가 필요한데, 만일 이 유기 피복층이 UV 조사에 의해 TiO<sub>2</sub>에서 발생하는 전자의 이동을 방해한다면 surface plasmon 현상을 기대할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 Au 표면에 존재하는 유기물 피복층이 전자의 이동에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험방법

500 ml의 Au 콜로이드(Au 0.5 mM) 용액이 HAuCl<sub>4</sub>과 sodium citrate dihydrate에 의해 제조되었다. 합성된 Au 나노 미립자의 입경은 투과전자현미경(TEM)에 의해 조사되었고, 12 nm를 나타내었다. 합성된 Au 콜로이드의 TiO<sub>2</sub> 피복 실험은 고순도의 에탄올 중에서 수행하였다. 에탄올 중 Au 콜로이드의 분산성을 향상시키기 위하여 Au 콜로이드 용액에 0.05 mM의 mercaptoundecanoic acid (이하 MUA로 표기함)를 첨가하여 표면처리 하였다. 이렇게 만들어진 MUA 처리 Au 콜로이드는 원심분리기를 이용하여 20 ml로 농축되었고, 이것을 Au의 stock solution으로 사용하였다.

MUA로 표면 처리된 0.4 mM의 Au 콜로이드 용액을 에탄올 중에 현탁하고, titanium alkoxide의 가수분해 반응을 유도하기 위한 초순수를 0~17 M의 범위로 첨가하였다. TiO<sub>2</sub>의 피복을 위한 titanium alkoxide로는 titanium isopropoxide(이하 TIPO로 표기함)와 titanium oxide acetylacetonate(이하 TOAA로 표기함)가 사용되었다. TIPO의 첨가량은 1.0~3.4 mM의 농도 범위에서 조절되었고, TOAA의 첨가량은 1.0~9.0 mM의 농도범위에서 조절되었다.

합성된 Au/TiO<sub>2</sub> core-shell 미립자의 형상과 분산 상태는 TEM과 UV-Vis. spectrometer를 이용하여 평가하였다. 또한, Au/TiO<sub>2</sub> core-shell 미립자의 surface plasmon 현상의 확인을 위하여 Au/TiO<sub>2</sub> 콜로이드 용액이 UV 및 방사선 물질인 <sup>60</sup>Co에 1시간동안 노출되었고, UV-Vis. spectrometer에 의해 Au 나노 미립자의 surface plasmon resonance가 관찰되었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. NH<sub>4</sub>OH의 첨가 효과

MUA로 표면 처리된 Au 콜로이드에 우수한 TiO<sub>2</sub> shell을 제조하기 위해서는 TiO<sub>2</sub> 피복 처리 과정에서 Au 콜로이드의 안정성이 매우 중요하다. 본 실험에서는 우선 에탄올 중에서 MUA로 처리된 Au 콜로이드의 안정성이 시간 경과에 따라 조사되었고, NH<sub>4</sub>OH의 첨가에 의한 콜로이드의 안정성 변화를 조사하였다. 일반적으로 MUA로 처리된 Au 콜로이드는 H<sub>2</sub>O 중에서는 pH의 증가에 따라 안정성이 향상되는 경향을 보인다.

Table 1은 MUA가 처리된 0.4 mM의 Au 콜로이드를 10 ml의 에탄올에 현탁시키고 마그네틱 바를 이용하여 서서히 교반하면서 Au 콜로이드의 응집상태를 시간에 따라 관찰한 결과이다. 또한, NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 Au 콜로이드의 응집에 미치는 영향을 조사하였다. 응집 상태는 UV-Vis. spectrometer를 이용하여 평가되었다. MUA가 처리된

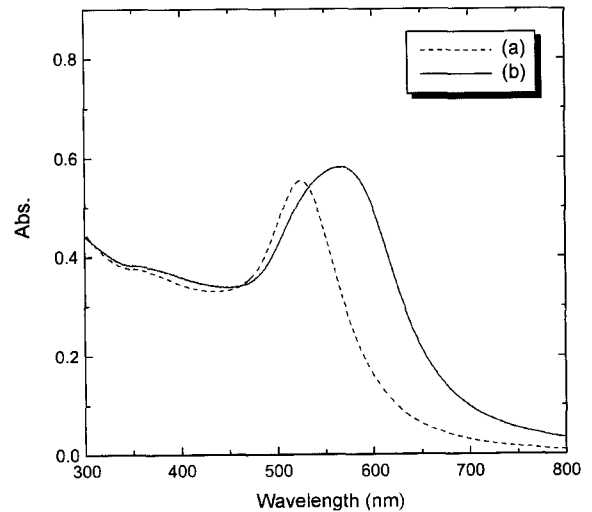


Fig. 1. Peak location change of UV-Vis. absorption spectrum of Au colloid according to the addition of NH<sub>4</sub>OH. (a) No addition and (b) 0.1 M.

Table 1. Peak Locations of UV-Vis. Absorbtion Spectrum for MUA-coated Au Colloid in Ethanol according to the Passage of Time and the addition of NH<sub>4</sub>OH

Time in EtOH (min.)	10	20	30	40	50	After 10 min from adding 0.1 M NH <sub>4</sub> OH
Peak location of UV-Vis. spectrum (nm)	524.7	524.7	524.7	524.7	524.7	566.8

Au 콜로이드의 UV-Vis. absorption spectrum의 피크는 525 nm에서 나타난다(Fig. 1 참고). Table 1에서 시간 경과에 따른 Au 콜로이드 에탄올 용액의 UV-Vis. absorption spectrum의 피크 위치는 변화하지 않고 있는데, 이것은 50분의 시간 범위 내에서는 Au 콜로이드가 에탄올 중에서 안정되어 있음을 나타내고 있다.

NH<sub>4</sub>OH가 Au 콜로이드의 응집에 미치는 영향을 조사하고자 이 Au 콜로이드 용액에 0.1 M의 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하였다. NH<sub>4</sub>OH의 첨가 후 10분 경과한 용액의 UV-Vis. absorption spectrum 피크는 567 nm에서 나타났고, 이때 측정된 spectrum의 profile을 Fig. 1에 나타내었다. NH<sub>4</sub>OH의 첨가에 의해 UV-Vis. absorption spectrum 피크가 크게 red shift되어 있는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 red shift는 두 가지의 원인으로 구분하여 생각할 수 있다. 첫째는 Au 콜로이드의 응집에 기인하는 것이고, 둘째는 TiO<sub>2</sub> 피복 등에 의한 Au 콜로이드 입자의 성장에 기인한다.<sup>3)</sup> 그러나 Au 콜로이드의 응집에 의해 UV-Vis. spectrum 피크가 red shift 될 때에는 피크의 반값 폭이 증가하는 현상을 동반하게 된다. 따라서 Fig. 1(b)의 spectrum은 콜로이드의 응집에 의한 전형적인 피크 변화로 볼 수 있으며, 이 결과로부터 NH<sub>4</sub>OH의 첨가는 에탄올 용액 중에서 Au 콜로이드의 안정성을 저하시킨다는 사실을 알 수 있다. 이러한 현상은 H<sub>2</sub>O 중에서 Au 콜로이드의 거동과는 상이한 결과이고, 이하 TiO<sub>2</sub>의 피복 실험은 NH<sub>4</sub>OH의 첨가 없이 수행하였다.

3.2. TIPO에 의한 TiO<sub>2</sub> 피복

에탄올 중에 현탁된 Au 콜로이드의 피복을 위해 TIPO가 첨가되었다. 이때 Au 콜로이드 에탄올 용액 중에 TIPO의 가수분해에 필요한 H<sub>2</sub>O의 농도는 13 M이었고 TIPO는 1.0~3.4 mM의 농도범위로 조절되었다. Fig. 2는 TIPO의 첨가량에 따른 TiO<sub>2</sub> 피복 Au의 TEM 사진을 나타내고 있다. Au 입자는 TIPO의 첨가량이 증가함에 따라 심하게 응집되었고, 콜로이드 TiO<sub>2</sub>는 Au 표면에서의 불균일(heterogeneous) 핵생성 뿐만이 아니라 에탄올 용액 중

에서 균일(homogeneous) 핵생성을 수반하고 있어 Au 입자의 응집을 더욱 가속화하고 있다. 이러한 심각한 응집 현상은 TIPO의 가수분해반응이 물을 일부 포함한 에탄올 용액 중에서 진행된다 할지라도 여전히 반응 속도가 매우 빠르는데 기인한다고 판단된다. 따라서 이 실험 결과로부터 균일한 TiO<sub>2</sub> shell을 Au 표면에 형성시키기 위해서는 titanium 화합물의 가수분해 반응이 감속되어야 할 필요가 있다고 할 수 있다.

3.3. TOAA에 의한 TiO<sub>2</sub> 피복

본 실험에서는 에탄올 중에서 titanium 화합물의 가수분해 반응을 감속시킬 목적으로 TOAA를 TiO<sub>2</sub> 피복제로 사용하였다. TOAA는 화학 구조적으로 두개의 이중 결합과 이들이 육각 환상의 형태를 취하고 있기 때문에 TIPO와는 상대적으로 안정하다고 할 수 있으며, 결과적으로 TIPO와 비교하여 가수분해 반응 속도의 저하가 기대된다.

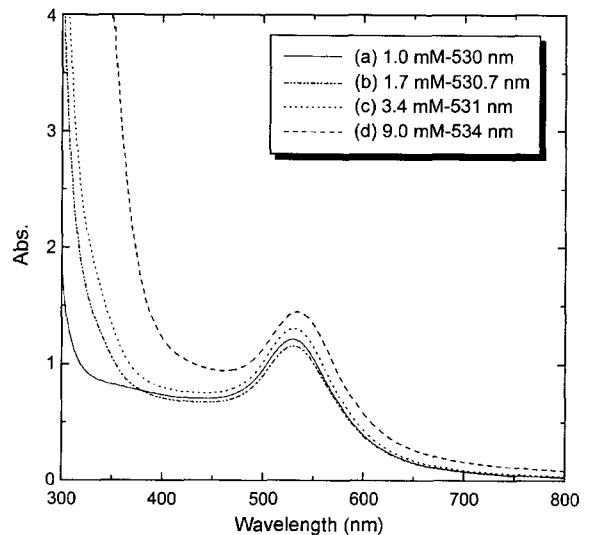


Fig. 3. UV-Vis. absorption spectrum of TiO<sub>2</sub> coated Au particles obtained at various content of TOAA from ethanol solution with H<sub>2</sub>O 5 M.

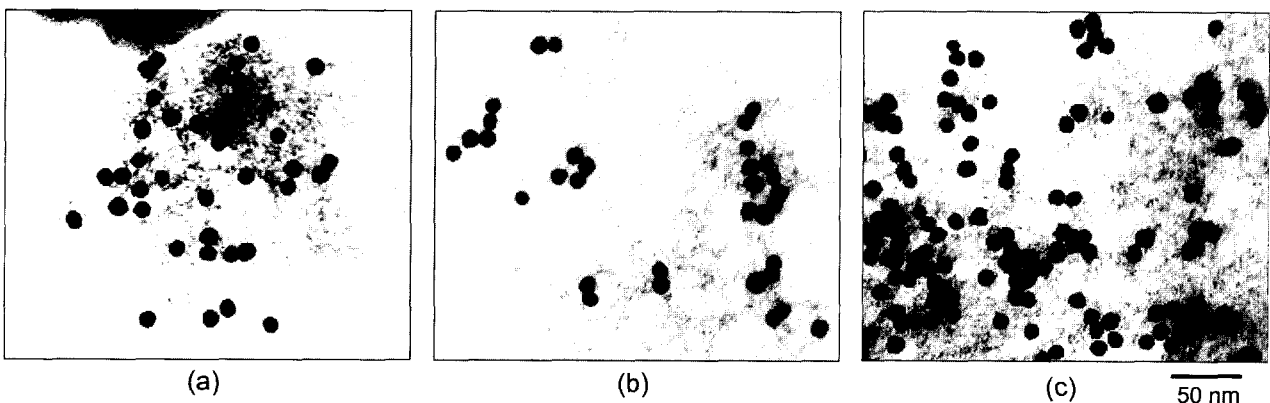


Fig. 2. TEM images of TiO<sub>2</sub> coated Au particles obtained at various content of TIPO. (a) 1.0 mM, (b) 1.7 mM, and (c) 3.4 mM.

Fig. 3은 Au 콜로이드 에탄올 용액에 TOAA의 첨가량에 따라 얻어진 TiO<sub>2</sub> 피복 Au 콜로이드의 UV-Vis. absorption spectrum의 profile을 나타내고 있다. 이때 Au 콜로이드 에탄올 용액 중 H<sub>2</sub>O의 농도는 5 M이었다. TOAA의 첨가량이 가장 작은 1.0 mM일때, UV-Vis. spectrum 피크는 530 nm에서 나타나서 TiO<sub>2</sub>를 피복하기 전 Au 콜로이드의 피크(525 nm) 보다 5 nm red shift되었고, TOAA의 첨가량이 증가할수록 UV-Vis. spectrum 피크는 red shift되는 경향을 보이고 있으며, 300~400 nm 부근에서의 UV-Vis. absorption band의 강도 증가가 관찰되었다. 이러한 원인을 규명하기 위하여 각 시료를 TEM으로 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. TOAA를 1.0 mM 첨가한 Fig. 4(a)의 경우에는 Au 입자의 표면에 약 1 nm 정도의 TiO<sub>2</sub> shell이 관찰되었다. TOAA를 1.7 mM 첨가한 Fig. 4(b)의 경우에는 (a)의 시료만큼 균일하지는 않지만 TiO<sub>2</sub> shell을 가지고 있으며, 동시에 TiO<sub>2</sub>의 자발적인 핵생성에 의해 콜로이드 TiO<sub>2</sub>가 에탄올 용액 중에 증가하기 시작한다. TOAA의 첨가량이 더욱 증가되면 콜로이드 TiO<sub>2</sub>의 양이 많아져 Au 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub> shell과의 구분이 어려워지고, 뿐만 아니라 이들 TiO<sub>2</sub>의 영향으로 Au 입자가 서로 응집되는 현

상을 보이고 있다. 이처럼 TOAA의 첨가량이 많아짐에 따라 TiO<sub>2</sub> shell의 두께가 성장하지 않고, 콜로이드 TiO<sub>2</sub>가 발생하는 것은 역시 TOAA의 가수분해에 의한 TiO<sub>2</sub>의 핵 생성 속도가 빠르기 때문이라고 생각된다.

TEM 관찰 결과로부터, Fig. 3(a)에서 보여준 red shift 현상은 TiO<sub>2</sub> shell의 형성에 기인하는 것이고, Fig. 3(b)의 red shift는 TiO<sub>2</sub> shell과 Au 입자의 응집 현상이 복합적으로 나타난 결과라고 할 수 있다. Fig. 3(c), (d)의 red shift는 Au 입자의 응집 현상에 더욱 원인이 있다고 판단된다. 한편, 300~400 nm 부근에서 보이고 있는 UV-Vis. absorption band는 분해되지 않은 TOAA에 의한 것으로 에탄올 중에 함유되어 있는 H<sub>2</sub>O의 양은 일정하기 때문에 첨가되는 TOAA의 첨가량이 증가할수록 absorption band의 강도는 강해지고 있다.

Fig. 5는 TOAA의 첨가량을 1.0 mM로 고정하고 Au 콜로이드 에탄올 용액 중의 H<sub>2</sub>O의 첨가량을 0 M에서 17 M까지 변화시켜 얻은 TiO<sub>2</sub> 피복 Au 콜로이드의 UV-Vis. absorption spectrum의 profile을 나타내고 있다. H<sub>2</sub>O의 첨가량이 0 M인 (a)의 시료는 542 nm에서 absorption 피크를 나타내었다. 이때 TOAA의 가수분해 반응은 0.4 mM의 Au

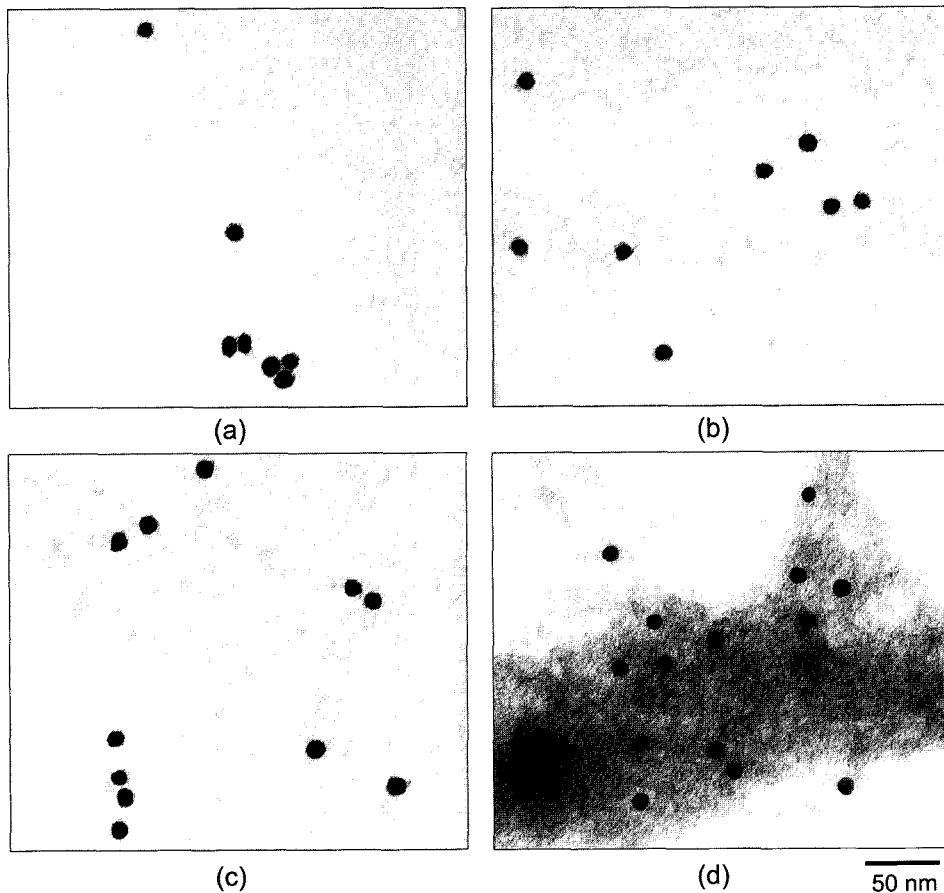
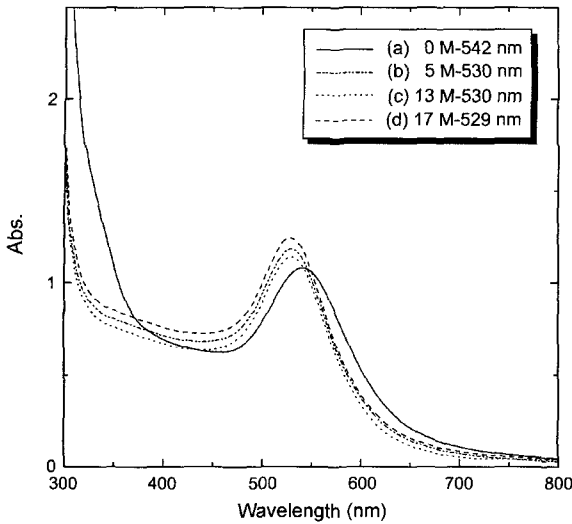


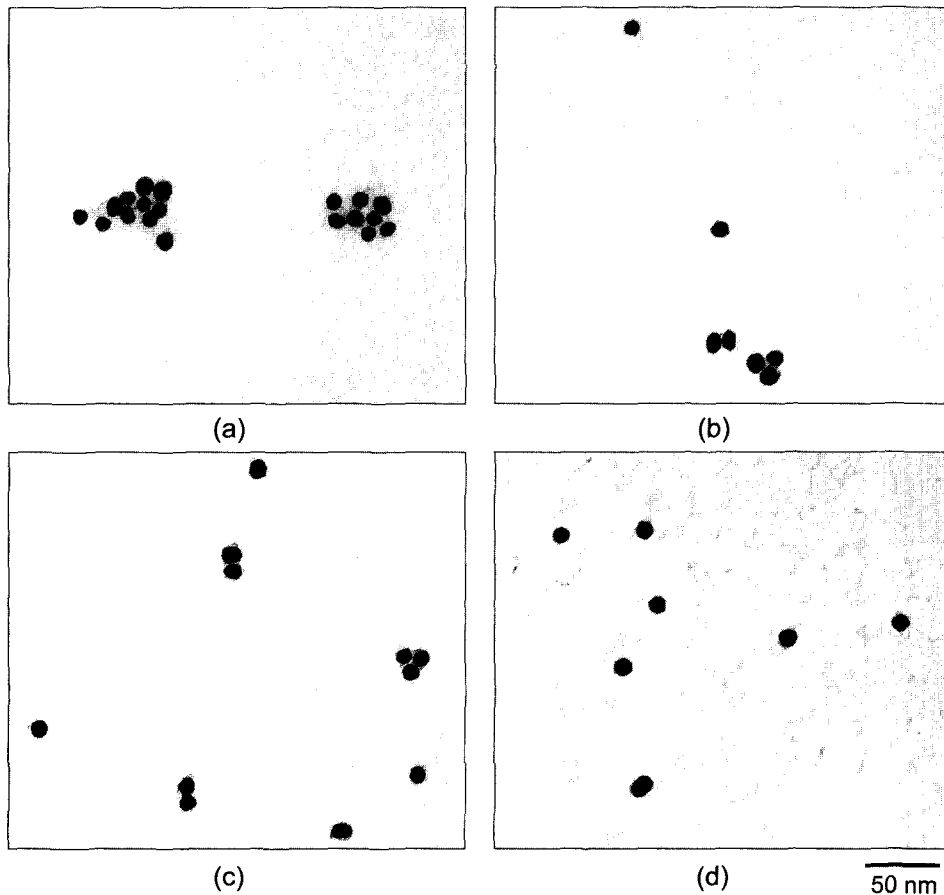
Fig. 4. TEM images of TiO<sub>2</sub> coated Au particles obtained at various content of TOAA from ethanol solution with H<sub>2</sub>O 5 M. (a) 1.0 mM, (b) 1.7 mM, (c) 3.4 mM, and (d) 9.0 mM.



**Fig. 5.** UV-Vis. absorption spectra of TiO<sub>2</sub> coated Au particles obtained at various content of H<sub>2</sub>O from ethanol solution with TOAA 1.0 mM.

콜로이드 stock solution이 가지고 있는 1.7 M의 H<sub>2</sub>O에 의해서 일어나게 된다. H<sub>2</sub>O의 첨가량이 5 M과 13 M인 (b)

와 (c) 시료의 경우에는 530 nm에서 absorption 피크를 나타내었으며, H<sub>2</sub>O의 첨가량이 17 M로 가장 많은 (d) 시료의 absorption 피크는 529.3 nm로 red shift의 폭이 가장 컸었다. 이와 같은 red shift의 원인을 조사하기 위하여 TEM을 통하여 입자의 형상을 관찰하였고, Fig. 6은 이들 4가지 시료에 대한 TEM 사진을 나타내었다. 먼저, H<sub>2</sub>O의 첨가량이 증가함에 따라 Au의 분산성이 향상되고 있음을 알 수 있어, MUA가 처리된 Au 콜로이드는 역시 에탄올 용액에서 보다는 H<sub>2</sub>O에서 더 안정하다는 사실을 확인할 수 있었다. Fig. 6(a)는 별도의 H<sub>2</sub>O를 첨가하지 않은 경우인데, Au 입자가 응집현상을 보이고 있다. 이것은 에탄올 중 H<sub>2</sub>O의 양(1.7 M)이 너무 적어 TOAA의 가수분해 반응이 완전히 진행되지 않았기 때문에, 콜로이드 TiO<sub>2</sub>의 생성량이 적고 결과적으로 Au 표면에 불균일한 TiO<sub>2</sub> 피복층이 형성되고 이들이 가교 역할을 하여 Au 입자를 서로 응집시키는 것으로 판단된다. Fig. 6(b)는 H<sub>2</sub>O가 5 M 첨가된 시료로 약 1 nm 정도의 TiO<sub>2</sub> shell이 Au 입자의 표면에 형성되어 있음을 확인할 수 있다. H<sub>2</sub>O의 첨가량을 13 M로 증량하게 되면 역시 TiO<sub>2</sub>의 shell이 거의 동일하게 형성되지만, TOAA의 가수분해 반응속도가 빨라져 Au 콜로이드



**Fig. 6.** TEM images of TiO<sub>2</sub> coated Au particles obtained at various content of H<sub>2</sub>O from ethanol solution with TOAA 1.0 mM. (a) 0 M, (b) 5 M, (c) 13 M, and (d) 17 M.

에탄올 용액 중에 콜로이드 TiO<sub>2</sub>의 생성량이 많아짐을 Fig. 6(c) 사진으로부터 알 수 있다. 이러한 현상은 H<sub>2</sub>O의 첨가량이 17 M에서 더욱 뚜렷이 나타나서 균일한 TiO<sub>2</sub> shell은 형성되지 않았고 Au 콜로이드 에탄올 용액 중에 TiO<sub>2</sub>의 응집체의 크기만 증가되었다.

위의 TEM 결과로부터, Fig. 5(a)의 spectrum에서 Au 콜로이드 용액과 비교하여 17 nm의 red shift를 보이는 것은 Au 입자의 응집현상에 기인한 것임을 알 수 있고, Fig. 5 (b)와 (c)에서의 red shift는 TiO<sub>2</sub> shell과 응집 현상이 복합적으로 작용하고 있지만 응집현상이 (a)와 같이 심하지 않기 때문에 TiO<sub>2</sub> shell에 더욱 기인된 것이라고 할 수 있다. Fig. 5(d)에서의 red shift는 Au 입자의 분산성이 매우 좋기 때문에 균일하지는 않지만 Au 입자의 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub>의 피복층에 기인된 것으로 판단된다.

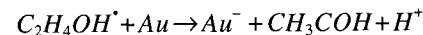
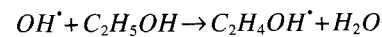
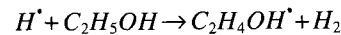
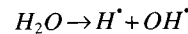
이상의 실험결과로부터 비교적 균일한 TiO<sub>2</sub>의 shell이 형성된 조건은 TOAA가 1.0 mM이고, H<sub>2</sub>O의 첨가량이 5 M과 13 M일 때임을 알 수 있다. 이들 두 시료에 대하여 H<sub>2</sub>O의 함량에 따라 TiO<sub>2</sub> shell의 형태와 두께 변화가 있는지를 확인하기 위해서 이들 시료를 고배율로 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그러나 사진에서 알 수 있듯이 TiO<sub>2</sub> shell의 형태나 두께의 변화는 거의 확인할 수 없었다.

### 3.4. TiO<sub>2</sub> Shell의 결정성

Au 나노 미립자의 표면에 형성된 콜로이드 TiO<sub>2</sub>가 anatase 또는 rutile과 같은 결정이라면, UV 조사에 의하여 가전자대에 존재하는 전자(electron)가 전도대로 여기되고, 여기된 전자는 Au의 표면에 전자가 축적되어 surface plasmon 현상을 일으킬 것이다.<sup>7,8)</sup> 이러한 surface plasmon 현상은 UV-Vis. absorption 피크의 blue shift로 관측될 수 있다.<sup>7)</sup> 이 실험에서 시료로는 TiO<sub>2</sub> shell이 가장 잘 형성된 Fig. 7(a)의

TiO<sub>2</sub> 피복 Au 콜로이드가 사용되었다. UV의 조사를 위하여 TiO<sub>2</sub> 피복 Au 콜로이드 용액 5 ml를 석영 용기에 담고, 콜로이드 용액 중의 O<sub>2</sub>를 완전히 제거하기 위하여 UV 조사에 앞서 고순도의 N<sub>2</sub> 가스가 용액 중에 200 ml/min의 속도로 10분간 투입되었다. UV 발생원으로는 150 W의 xenon lamp가 사용되었고, 254 nm의 UV가 1시간동안 조사되었다. TiO<sub>2</sub> 피복 Au 나노 미립자의 surface plasmon 현상을 관찰하기 위하여, UV 조사 전후의 UV-Vis. absorption 피크의 위치 변화가 관찰되었다. 그러나 UV-Vis absorption 피크의 위치 변화는 보이지 않았다. 이것은 Au 나노 미립자의 표면에 피복된 TiO<sub>2</sub>가 적어도 anatase 또는 rutile의 결정구조를 갖고 있지 않음을 시사하고 있다.

그러나, TiO<sub>2</sub>의 shell이 결정성을 갖고 있다고 하더라도 분산성 향상을 위해 Au의 표면에 피복된 MUA가 TiO<sub>2</sub>에서 발생된 전자의 이동을 방해하여 Au 나노 미립자에서 surface plasmon 현상이 일어나지 않았을 가능성을 배제할 수 없다. 본 실험에서는 Au 콜로이드 에탄올 용액에 방사성 물질인 <sup>60</sup>Co를 이용하여 강제로 용액 중에 전자를 발생시키고 이 전자가 MUA가 피복된 Au 나노 미립자의 표면에서 surface plasmon 현상을 일으키는지를 UV-Vis. absorption spectrum에 의해서 확인하였다. TiO<sub>2</sub> 피복 Au 콜로이드 에탄올 용액은 위의 실험과 동일한 시료로 하였고, <sup>60</sup>Co의 저장고에 넣고 1시간동안 방사선에 노출시켰다. 방사선에 노출된 Au 콜로이드 에탄올 용액은 다음과 같은 반응에 의해서 전자가 발생하게 된다.



H<sub>2</sub>O는 방사선의 조사로 H<sup>·</sup> 또는 OH<sup>·</sup> 라디칼을 생성

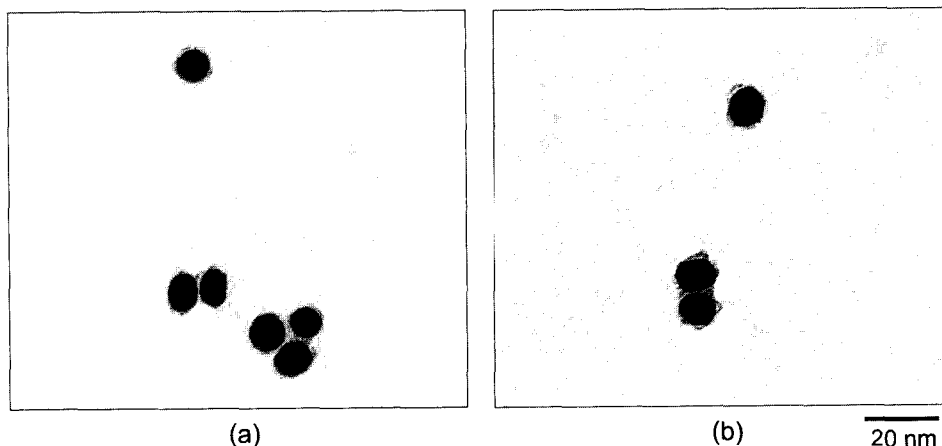
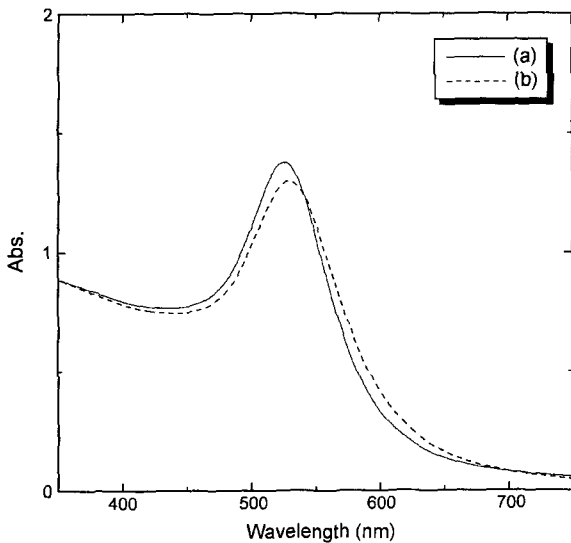


Fig. 7. TEM images of TiO<sub>2</sub> coated Au particles obtained at various content of H<sub>2</sub>O from ethanol solution with TOAA 1.0 mM. (a) 5 M and (b) 13 M.



**Fig. 8.** UV-Vis. absorption spectrum of  $\text{TiO}_2$  coated Au particles irradiated by  $^{60}\text{Co}$ . (a) Au/ $\text{TiO}_2$  particles irradiated by  $^{60}\text{Co}$  and (b) Au/ $\text{TiO}_2$  particles.

하고, 이들 라디칼은 에탄올과 반응하여  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  를 생성하며 이것은 다시 Au에 전자를 수여하고 acetaldehyde가 된다. 이러한 과정을 통하여 Au 미립자는 하전되게 되는데, 만일 MUA의 피복층이 전자의 이동을 방해한다면 surface plasmon 현상은 나타나지 않을 것이다. Fig. 8은 방사선 조사 전후의  $\text{TiO}_2$  피복 Au 콜로이드 에탄올 용액에 대한 UV-Vis. absorption spectrum을 나타내고 있다.  $\text{TiO}_2$  피복 Au 콜로이드의 UV-Vis. absorption 피크가 530 nm에 위치하는데, 방사선 조사 후의 Au 콜로이드 용액의 UV-Vis. absorption 피크는 526 nm에 위치하고 있어, 명백한 blue shift 현상을 나타내고 있다. 이것은 Au 표면에 전자가 하전되어 surface plasmon 현상이 나타나고 있는 것을 의미하며, acetaldehyde의 생성 과정에서 발생한 전자가 MUA로 피복된 Au의 표면에 이동되었음을 시사한다.

이들 실험 결과로부터, Au 나노 미립자의 표면에 피복된 MUA는 전자의 이동에 장애물이 되지 않으며, Au 표면에 형성된  $\text{TiO}_2$  shell의 결정구조는 비정질 상태라고 결론 지을 수 있다.

#### 4. 결 론

Au/ $\text{TiO}_2$  core-shell 나노 미립자의 제조를 위하여 Au 나노 미립자가 에탄올 중에 현탁되었고, TIPO와 TOAA의 가수분해 반응에 의하여  $\text{TiO}_2$ 의 피복이 시도되었다. TIPO는 빠른 가수분해 속도 때문에 Au 입자의 응집을 초래한 반면, 가수분해 반응 속도가 비교적 늦은 TOAA의 경우

에는 Au 미립자의 표면에  $\text{TiO}_2$  shell이 형성되었다.  $\text{TiO}_2$  shell의 생성 조건은 TOAA가 0.1 mM이고 에탄올 중  $\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 5~13 M일때이고,  $\text{TiO}_2$  shell은 약 1 nm를 나타내었다. 그러나, TOAA의 첨가량을 증가하여도  $\text{TiO}_2$  shell의 두께 변화는 관찰되지 않았고, 자발적인 핵생성에 의해 Au 콜로이드 에탄올 용액 중에 콜로이드  $\text{TiO}_2$ 의 양만 증가하였다.

$\text{TiO}_2$  피복 Au 콜로이드 용액에 UV를 조사하여 Au 나노 미립자의 surface plasmon 현상은 관찰되지 않았으나, 방사선 물질인  $^{60}\text{Co}$  조사에 의해서는 surface plasmon 현상이 UV-Vis. absorption spectrum 측정에 의해 관찰되었다. 이들 결과로부터 에탄올 용액 중에서 Au 입자의 분산성 향상을 위해 표면 처리된 MUA가 전자의 이동을 방해하지 않으며, Au 표면에 형성된  $\text{TiO}_2$  shell의 결정구조는 비정질 상태임을 알았다.

#### REFERENCES

1. K. P. Velikov and A. Blaaderen, "Synthesis and Characterization of Monodisperse Core-shell Colloidal Spheres of Zinc Sulfide and Silica," *Langmuir*, **17** [16] 4779-86 (2001).
2. P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, and T. Ung, "Silica Encapsulation of Quantum Dots and Metal Clusters," *J. Mater. Chem.*, **10** 1259-70 (2000).
3. T. Ung, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney, "Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids. Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions," *Langmuir*, **14** 3740-48 (1998).
4. S. Chang, L. Liu, and S. A. Asher, "Preparation and Properties of Tailored Morphology, Monodisperse Colloidal Silica-cadmium Sulfide Nanocomposites," *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 6739-44 (1994).
5. J. Wagner, T. Autenrieth, and R. Hempelmann, "Core-shell Particles Consisting of Cobalt Ferrite and Silica as Model Ferrofluids [ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  Coreshell Particles]," *J. Mag. and Mater.*, **252** 4-10 (2002).
6. F. G. Aliev, M. A. Correa-Duarte, A. Mamedov, J. W. Ostrander, M. Giersig, L. M. Liz-Marzan, and N. A. Kotov, "Layer-by-layer Assembly of Core-shell Magnetite Nano Particles: Effect of Silica Coating on Interparticle Interactions and Magnetic Properties," *Adv. Mater.*, **11** [12] 1006-12 (1999).
7. P. Mulvaney, "Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles," *Langmuir*, **12** 788-800 (1996).
8. M. Jakob and H. Levanon, "Charge Distribution UV-irradiated  $\text{TiO}_2$  and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level," *Nano Lett.*, **3** [3] 353-58 (2003).
9. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, **116** [15] 6755-59 (2002).