

# TTIP/TEOA 혼합용액을 이용한 Au/TiO<sub>2</sub> Core-Shell 구조 나노입자 합성

권현우·임영민·유연태<sup>†</sup>

전북대학교 신소재공학부, 신소재 개발 연구 센터

## Synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles by Using TTIP/TEOA Mixed Solution

Hyun-Woo Kwon, Young-Min Lim and Yeon-Tae Yu<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Science & Engineering, Chonbuk National University,  
Research Center of Advanced Materials Development

(2006년 7월 4일 접수, 2006년 8월 17일 최종수정문 접수)

**Abstract** On the synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticle, the effect of concentration of Ti<sup>4+</sup> and reaction temperature on the morphology and optical property of Au/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles is examined. A gold colloid was prepared by HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Titanium stock solution was prepared by mixing solution of titanium(IV) isopropoxide (TTIP) and triethanolamine (TEOA). The concentrations of Ti<sup>4+</sup> stock solution were adjusted to 0.01~0.3 mM, and then the gold colloid is added to the Ti<sup>4+</sup> stock solution. Au/TiO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticles could be prepared by the hydrolysis of the Ti<sup>4+</sup> stock solution at 80°C. The size of synthesized Au nanoparticles was 15 nm. The thickness of TiO<sub>2</sub> shell on the surface of gold particles was about 10 nm. The absorption peak of synthesized Au/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles shifted towards the red end of the spectrum by about 3 nm because of the formation of TiO<sub>2</sub> shell on the surface of gold particles. The good TiO<sub>2</sub> shell is produced when Ti<sup>4+</sup> concentration is varied between 0.01 and 0.05 mM, and reaction temperature is maintained at 80°C. The crystal structure of TiO<sub>2</sub> shell was amorphous.

**Keywords** core-shell nanoparticle, sol-gel method, TiO<sub>2</sub> coated Au.

### 1. 서 론

Core-shell 구조 복합 나노 입자는 단일 성분의 나노 입자에 비해 물리적이고 화학적인 특성을 향상 또는 변화시킬 수 있기 때문에 마이크로일렉트로닉스(microelectronics), 광 리미터(optical limiters), 광 데이터저장(optical data storage), 촉매(catalysis), 광 디바이스(optical device) 등과 같은 다양한 분야에서 관심을 받고 있다.<sup>1-5)</sup> 현재까지 보고된 core-shell 구조를 보면 semiconductor/semiconductor, semiconductor/dielectric, metal/metal, metal/semiconductor, metal/dielectric, dielectric/metal이 있다.<sup>6)</sup> 이 중에서 metal/semiconductor 구조 나노 입자는 금속 나노 입자의 강한 반데르발스(Van der waals) 힘 때문에 발생하는 응집을 방지하여 나노 영역에서 나타나는 양자크기 효과를 유지시키고, 금속 core 입자를 화학적으로 안정한 산화물로 피복시킴으로써 극한 조건에서 플로이딩의 안정성을 향상시킬 수 있다.<sup>7-10)</sup>

TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체 shell로 피복된 금속 나노 입자는 금속 나노 입자 고유의 Fermi level과 반도체 shell의 conduction band energy 차이가 커서 반도체 산화물 shell에서 확산된 전자는 오랜 시간 동안 core에 구속될 수 있기 때문에 높은 electronic capacitance와 낮은 leakage rates를 가진다. 또한 trapping energy  $E_t = E_f(\text{core}) - E_{cb}(\text{shell}) \gg kT$  이라면 구속된 전자의 이동을 지연시킬 것이므로, 이러한 현상을 이용하여 storage element와 electronic circuit component에 응용이 가능 할 것이다.<sup>11)</sup> 본 실험에서는 sol-gel법을 이용하여 Au 나노 입자 표면에 TiO<sub>2</sub> shell을 성장시켰다. sol-gel법은 재료의 구성 성분을 원자나 분자단위로 결합이 가능하기 때문에 나노 구조의 재료를 합성하는데 유용한 방법이다.<sup>12,13)</sup>

Mayya 등은<sup>14)</sup> titania precursor인 titanium(IV) bis(ammonium lactato) dihydroxide와 고분자 전해질의 복합체를 이용하여 gold 입자에 titania shell을 피복하였고 titania precursor의 가수분해를 제어하여 titania shell의 두께를 조절할 수 있음을 보였다. Dan Zhang 등은<sup>15)</sup> titanium(IV) butoxide를 출발물질로 하여 water-in-oil 에멀전에서 Ag/

<sup>†</sup>E-Mail : yeontae@chonbuk.ac.kr

TiO<sub>2</sub> core-shell 나노 입자를 합성하였으며 합성된 입자가 광유도 전자 저장과 광촉매로 응용이 가능함을 증명하였다. Yu와 Mulvaney는<sup>16)</sup> titania의 출발물질인 titanium oxide acetylacetonate(TOAA)와 에탄올 수용액을 이용하여 gold 입자에 titania shell을 피복하였다. 그러나 TOAA의 빠른 가수분해 반응으로 인하여 titania shell의 두께를 1 nm 이상 증가시키지는 못하였다.

본 연구에서는 Au 나노 입자 표면에 균질한 titania shell을 형성하고 피복된 shell의 두께를 제어하기 위하여 착화제인 triethanolamine을 이용하여 titania의 출발물질인 titanium(IV) isopropoxide의 가수분해 반응 속도를 감소시키려는 시도를 하였다. 또한 Ti<sup>4+</sup>이온의 농도 및 합성 온도가 Au/TiO<sub>2</sub> core-shell 나노 입자의 형상과 광학적 특성에 미치는 영향을 관찰하였고 Au 나노 입자에 피복된 TiO<sub>2</sub> shell의 결정성 및 결정의 종류를 조사 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Au 콜로이드의 합성

안정하고 고분산된 적색 Au 콜로이드 용액(500 ml, 5×10<sup>-4</sup>M) 만들기 위한 방법으로 환원석출법을 사용하였다.<sup>17)</sup> 출발물질로서는 HAuCl<sub>4</sub>와 환원제로서 citric acid를 사용하였다. 합성된 Au 나노 입자의 입경은 투과전자현미경(TEM)에 의해 조사되었고, 12~15 nm를 나타내었다. Au 나노 입자 표면에 균질한 TiO<sub>2</sub> shell을 만들기 위해서는 가장 먼저 고분산 Au 나노 입자의 확보와 coupling agent를 사용하여 산화물인 TiO<sub>2</sub>와 금속인 Au 나노 입자 사이에 상호 친화력을 향상시킬 필요가 있다. 본 연구에서는 이 두 가지 문제점을 개선할 목적으로 Au 표면에 TiO<sub>2</sub> shell을 피복하기 이전에 carboxyl group을 가지고 있는 mercaptoundecanoic acid (MUA)를 Au 나노 입자 표면에 피복 하였다.<sup>18)</sup> 이 MUA 수용액은 Au 콜로이드 용액에 혼합하여 약 2시간 동안 방치하였고, pH 3 이하에서 침전이 발생하였다. 이 용액을 원심분리하면 Au 콜로이드와 수용액을 분리할 수 있으며, 결과적으로 환원반응에서 생성되는 Na와 같은 무기염 이온이 이 과정에서 제거된다. 원심 분리된 Au 입자들을 재 분산시키기 위하여 20 ml의 증류수를 첨가한 후 28% NH<sub>4</sub>OH를 이용하여 pH를 6 이상으로 맞춘다. 이 MUA 피복 Au 콜로이드의 재분산 용액 중 Au의 농도는 약 0.1 M이다.

### 2.2 Titanium stock solution의 제조

Titanium stock solution은 titanium(IV) isopropoxide (TTIP, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)와 triethanolamine (TEOA, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)을 진공 분위기에서 1:2의 몰 비율로 혼합하여 제조하였다. Au 나노 입자에 균질한 TiO<sub>2</sub> shell을

형성하기 위해서는 titanium alkoxide의 가수분해 반응을 억제할 필요가 있다. 따라서 TTIP의 급격한 가수분해 반응을 제어하기 위한 착화제로 TEOA를 사용하였다.<sup>19,20)</sup> TEOA의 첨가로 상온에서 안정한 Ti<sup>4+</sup> compound가 형성되었다. 본 실험에서는 Ti<sup>4+</sup> stock solution을 만들기 위해 TTIP/TEOA 혼합용액에 0.5M이 되도록 증류수를 혼합하여 사용하였다. Ti<sup>4+</sup> stock solution은 사용하기 전에 pore size가 0.2 μm인 PTFE 멤브레인 필터로 여과하였다.

### 2.3 Au/TiO<sub>2</sub> Core-shell 나노 입자의 합성

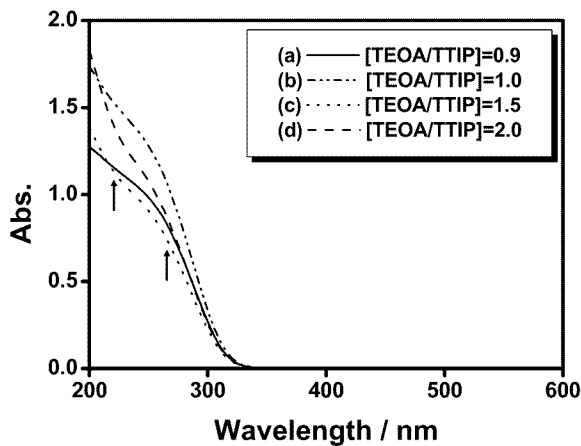
Au 나노 입자 상에 TiO<sub>2</sub>를 피복하기 위하여, Ti<sup>4+</sup> stock solution의 농도를 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 mM이 되도록 증류수로 희석하고, 각각 희석된 stock solution 10 ml와 MUA가 피복된 Au colloid 0.33 ml를 혼합하여 screw-capped Pyrex bottle에 넣고 60°C에서 140°C 사이의 온도로 24시간 동안 유지 시켰다. 본 실험에서 Au 콜로이드의 첨가량은 고정시켜 실험하였다.

### 2.4 Au/TiO<sub>2</sub> Core-shell 나노 입자의 특성 평가

위에서 합성된 Au/TiO<sub>2</sub> 나노 입자는 투과전자현미경(JEM-2010, JEOL)을 사용하여 형상 및 입경을 관찰하였으며 Ti<sup>4+</sup> stock solution의 안정성과 Au/TiO<sub>2</sub> 나노 입자의 광학적 특성을 조사하기 위하여 UV-VIS spectrophotometer(UV-2550, SHIMADZU) 분석을 실시하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> shell의 결정구조 측정을 위해서 X-ray diffractometer를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

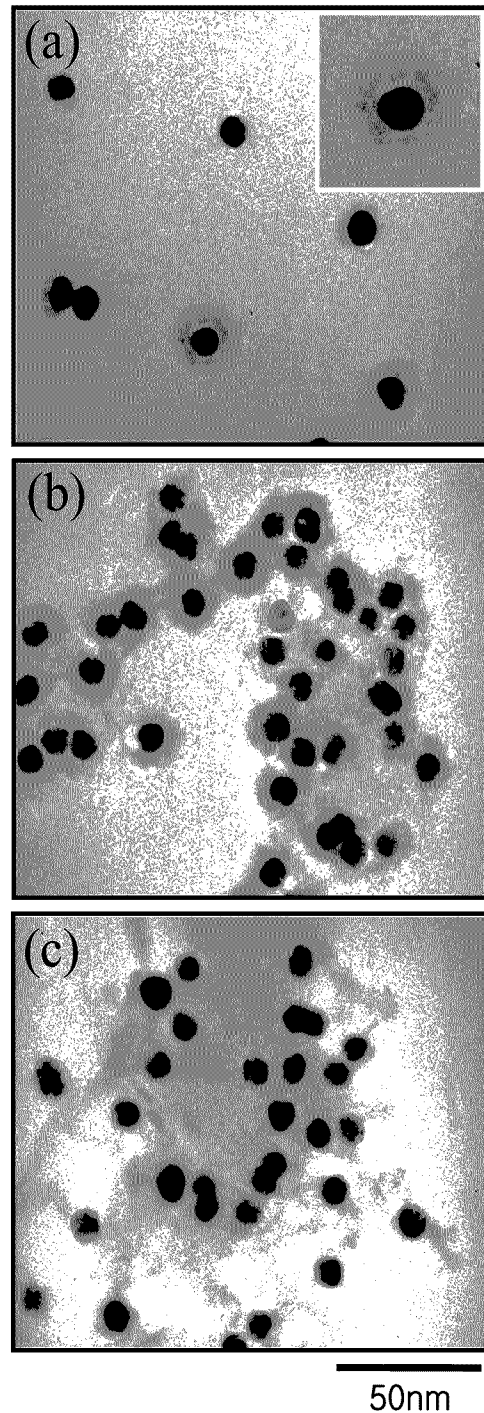
일반적으로 대부분의 titanium alkoxide는 다른 알콕사이드와는 달리 가수분해 반응속도가 매우 빠른 특성을 가지고 있다. 본 연구에서는 Au 나노 입자를 TiO<sub>2</sub>로 피복하기 위한 출발물질로 TTIP를 선정하였고 가수분해 반응속도를 제어할 목적으로 TTIP를 착화제 (complexing agent)인 TEOA와 혼합하게 되는데, 먼저 TTIP와 TEOA의 혼합비를 결정하기 위해서 실험에서 TEOA의 혼합비에 따른 가수분해 반응성을 조사하였다. TEOA/TTIP의 혼합 비율이 0.9, 1.0, 1.5, 2.0이 되도록 혼합하고 Ti<sup>4+</sup>가 0.5 M이 되도록 증류수를 첨가하였다. 혼합 수용액은 정량적인 분석에 앞서 가수분해 반응의 여부를 육안으로 어느 정도 확인할 수 있다. TEOA/TTIP의 혼합비율이 0.9일 때는 TEOA/TTIP 혼합용액이 증류수와 혼합되는 순간 가수분해 반응이 진행되어 혼합용액이 불투명하게 되고, 혼합비율 1.0 이상에서는 눈으로 가수분해 반응이 확인될 정도의 탁유물이 발생되지는 않았다. TTIP/TEOA 혼합 수용액의 가수분해 반응을 좀더 정



**Fig. 1.** UV-VIS absorption spectrum of  $\text{Ti}^{4+}$  stock solution according to the various molar ratio of TEOA/TTIP : [TEOA]/[TTIP] molar ratio. (a) 0.9, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0

량화 하기 위하여 각 혼합 용액에 대하여 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. TEOA/TTIP의 혼합비율이 0.9인 스펙트럼과 1.0인 스펙트럼은 262 nm 부근에서 변곡점이 나타나는 반면 1.5인 스펙트럼과 2.0의 스펙트럼의 변곡점은 220 nm 부근에서도 발생한다. 또한 변곡점이 나타나는 262 nm 이하의 파장대에서 파장이 낮아짐에 따라서 흡수 스펙트럼이 증가하게 되는데, TEOA/TTIP의 혼합비율이 0.9와 1.0인 경우보다 1.5와 2.0인 경우에 흡수 스펙트럼의 기울기가 더욱 낮게 나타나는 현상도 보이고 있다. 이 결과로부터 TEOA/TTIP의 혼합비율이 1.0에서 Ti 수산화물이 발생한 것으로 판단되어, 물에 안정한 TEOA/TTIP 혼합비율은 1.5 이상이라고 할 수 있다. 본 실험에서는 Au 나노 입자 상에 균질한  $\text{TiO}_2$ 층을 형성시키기 위해 보다 안정한 TTIP/TEOA 혼합 용액이 적합할 것으로 판단되어, 이후 실험에서는 TTIP : TEOA 혼합비가 1:2인 용액을  $\text{Ti}^{4+}$  stock solution으로 사용하였다.

Au/ $\text{TiO}_2$  구조 core-shell 나노 입자의 합성에 있어서, 피복물질인  $\text{Ti}^{4+}$ 의 농도 변화는 매우 중요한 요소이다. 따라서 반응용액 중  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 농도 변화가 Au/ $\text{TiO}_2$  core-shell 나노 입자의 형상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.01 mM에서 0.3 mM 범위에서 합성 실험을 수행하였다. Fig. 2는 혼합용액 중  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 농도를 0.01, 0.05, 0.3 mM로 조절하여 반응 온도 80°C에서 합성한  $\text{TiO}_2$  피복 Au 나노 입자의 TEM 사진을 나타내고 있다. 이 결과에서 반응용액 중  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 농도가 낮을수록 현저히 Au 나노 입자의 응집 현상이 감소하는 현상을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 반응용액 중  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 농도가 0.01 mM인 (a)의 경우에는 Au 표면에서  $\text{TiO}_2$ 의 heterogeneous한 핵생성이 유도되었고, 그로 인하여 완벽한 형태의 Au/ $\text{TiO}_2$  core-shell 구조 복합 나노

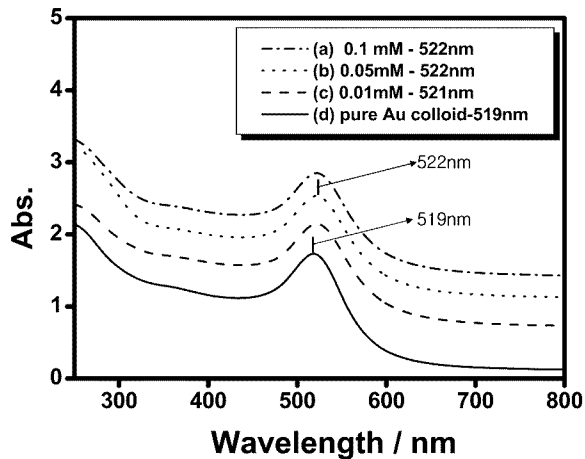


**Fig. 2.** TEM images of Au/ $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized according to the various amount of  $\text{Ti}^{4+}$  in stock solution at 80°C under the standard conditions : (a) 0.01 mM, (b) 0.05 mM and (c) 0.3 mM (Magnification  $\times 300$  K)

입자가 합성될 수 있었고  $\text{TiO}_2$  shell의 두께는 약 10 nm를 나타내었다.  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 첨가 농도를 0.05 mM로 높이면, 다소 Au 나노 입자의 응집 현상이 보이기는 하지만 core-shell 구조의 형상을 갖춘 복합 나노 입자가 합

성되었다. Ti<sup>4+</sup> 농도가 0.3 mM의 경우에는 TiO<sub>2</sub>의 매트릭스에 Au가 박혀 있는 형상을 나타내고 있으며, 이것은 첨가된 Ti<sup>4+</sup> 이온의 농도가 너무 높기 때문이다.

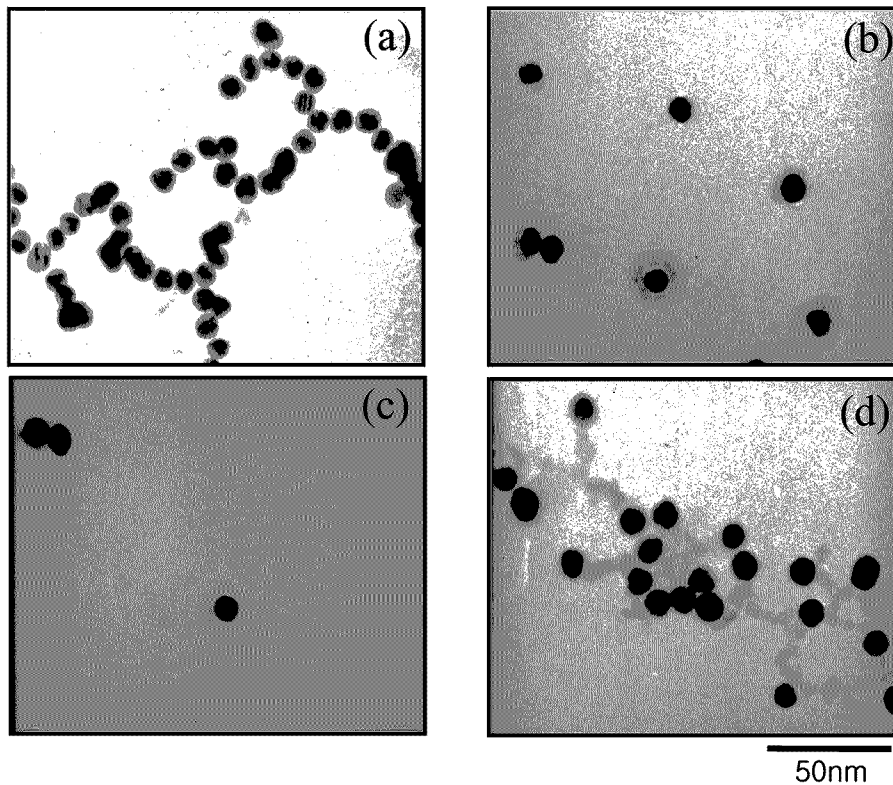
Fig. 3은 위의 시료에 대하여 UV/VIS 스펙트럼을 관찰한 결과이다. 순수한 Au 콜로이드의 UV/VIS 스펙트럼에서 흡수 peak의 위치는 519 nm에서 나타났다. Au 콜로이드의 흡수 peak의 위치와 Ti<sup>4+</sup> 농도가 0.05 mM일



**Fig. 3.** UV-VIS absorption spectrum of Au/TiO<sub>2</sub> particles according to the various amount of Ti<sup>4+</sup> in stock solution at 80°C under the standard conditions.

때 peak를 비교해 보면, peak는 약 3 nm 정도 red shift 되어 있음을 알 수 있다. 이러한 흡수 peak의 red shift는 Au 입자의 표면에 피복된 TiO<sub>2</sub> shell의 굴절률에 기인한다고 할 수 있으며, TiO<sub>2</sub> shell의 균일한 성장이 가능하다면 Au 콜로이드의 광학적 특성을 조절할 수 있을 것으로 생각된다.<sup>21)</sup> 그러나 Ti<sup>4+</sup> 이온의 농도가 0.1 mM과 0.05 mM 사이의 absorption peak를 보면 Ti<sup>4+</sup> 이온의 농도에 따른 peak의 위치는 거의 변하지 않았다. 이것은 Fig. 2의 (b), (c)에서와 같이 Au 입자에 비해 Ti<sup>4+</sup> 이온의 농도가 높아서 TiO<sub>2</sub>가 각각의 Au 나노 입자에 독립적으로 피복 되지 못했기 때문으로 판단된다.

반응온도는 titanium alkoxide의 가수분해 반응속도를 제어할 수 있는 중요한 요소이다. 따라서 반응온도가 TiO<sub>2</sub> shell의 피복 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도를 60°C부터 140°C까지 변화시켜 Au/TiO<sub>2</sub> 복합 나노 입자를 합성하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도가 60°C인 경우에는 Au 나노 입자의 응집이 발생하였다. 반응온도가 너무 낮게 되면 TTIP/TEOA의 가수분해 반응속도가 너무 느려 충분한 TiO<sub>2</sub>의 형성이 되지 않기 때문에, Au 표면에는 소량의 TiO<sub>2</sub>만이 부착하게 되고 이들이 오히려 Au 나노 입자의 응집에 기여하는 것으로 판단된다. 반응온도가 80~120°C 범위에서는 비교적 TiO<sub>2</sub>의 피복이 안정적으로 수행되었고



**Fig. 4.** TEM images of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized according to the various reaction temperature at Ti<sup>4+</sup> 0.01 mM under the standard conditions : (a) 60°C, (b) 80°C, (c) 120°C and (d) 140°C (Magnification ×300 K)

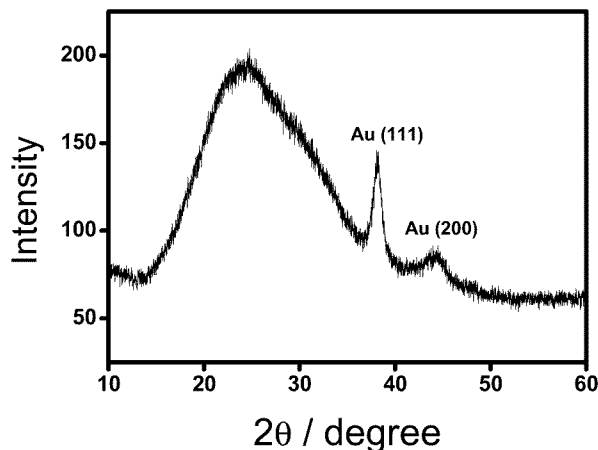


Fig. 5. XRD patterns and TEM diffraction pattern of  $\text{TiO}_2$  coated Au particles obtained from 0.3 mM of  $\text{Ti}^{4+}$  in the stock solution under the standard conditions.

Au 콜로이드의 분산성도 거의 저하되지 않았다. 반응온도가  $140^\circ\text{C}$ 가 되면  $\text{TiO}_2$  shell이라기 보다는  $\text{TiO}_2$ 의 응집체가 현저히 많아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이  $140^\circ\text{C}$ 의 반응온도에서 불균질한  $\text{TiO}_2$ 의 응집체가 발생하는 것은 TTIP/TEOA complex의 가수분해 반응속도가 빨라 Au 나노 입자의 표면이 아닌 다른 곳에 자발적인 핵생성이 활발히 진행되기 때문이다.

Au 표면에 피복된  $\text{TiO}_2$ 의 결정성 및 결정구조를 조사하기 위하여, 반응용액 중  $\text{Ti}^{4+}$  0.3 mM인 혼합용액으로부터 제조된  $\text{TiO}_2$  피복 Au 콜로이드 용액을 유리판 위에 건조 시킨 후 회절 분석을 수행하였다. 분석결과는 Fig. 5에 나타내었다. X-ray profile 중  $2\theta$ 가  $38^\circ$ 와  $44^\circ$  부근의 회절선은 Au 나노 입자의 (111)면과 (200)면의 회절 peak 이고,  $24^\circ$  부근의 넓은 피크는 회절 분석에 사용된 유리판 peak에 해당하는 것으로 판단된다. 따라서 본 X-ray profile 에는  $\text{TiO}_2$ 의 회절 peak는 나타나지 않았다. 이 결과로부터,  $\text{TiO}_2$ 는 완전한 결정구조를 갖지는 못하였고, 비정질에 가까운 결정구조를 보이고 있다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Au 나노 입자의  $\text{TiO}_2$  피복을 시도하기 전에 먼저 TTIP와 TEOA의 혼합비에 따른 물에 대한 안정성을 조사한 결과 TEOA/TTIP 혼합비율이 1.5 이상에서 물에 안정한 혼합용액이 얻어졌다. TEOA/TTIP 혼합비율이 2인 혼합용액을 사용하여 실험한 결과, 반응 온도범위가  $80\sim 120^\circ\text{C}$  이고,  $\text{Ti}^{4+}$  농도범위가 0.01~0.05 mM인 합성조건에서 Au/ $\text{TiO}_2$  core-shell 나노 입자를 합성할 수 있었다. 합성된 Au/ $\text{TiO}_2$  core-shell 나노 입자 중 core의 크기는 약 15 nm이고 Au 나노 입자 표면에 피복된  $\text{TiO}_2$  shell의 두

께는 약 10 nm이었다.  $\text{TiO}_2$  shell의 결정구조는 비정질 구조를 가지고 있다. Au/ $\text{TiO}_2$  core-shell 나노 입자의 UV/VIS absorption 스펙트럼의 위치는 순수한 Au 나노 입자와 비교했을 때 약 3 nm 정도 red-shift되었다. red-shift의 원인은  $\text{TiO}_2$  shell에 의한 것으로 생각된다.  $\text{Ti}^{4+}$ 의 가수분해 반응 속도는 반응 온도에 따라 제어 가능하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 환경부 차세대 환경 기술 개발 산업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. M. Y. Chen and A. Katz, *Langmuir*, **18**, 8566 (2002).
2. F. Osterloh, H. Hiramatsu, R. Porter and T. Guo, *Langmuir*, **20**, 5553 (2004).
3. L. Cac, L. Tong, P. Diao, T. Zhu and Z. Liu, *Chem. Mater.*, **16**, 3239 (2004).
4. Y. P. Sun, J. E. Riggs, H. W. Rollins and R. Guduru, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 77 (1999).
5. M. Zhu, G. Qian, G. Ding, Z. Wang and M. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **96**, 489 (2006).
6. Y. Lei and W. K. Chim, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1487 (2005).
7. T. Ung, L. M. Liz-Marzan and P. Mulvaney, *Langmuir*, **14**, 3740 (1998).
8. E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno and L. M. Liz-Marzan, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 385 (2003).
9. Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno and L. M. Liz-Marzan, *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 392 (2005).
10. J. H. Werth, M. Linsenbuhler, S. M. Dammer, Z. Farkas, H. Hinrichsen, K. E. Wirth and D. Wolf, *Powder Technol.*, **133**, 106 (2003).
11. Oldfield, Geordie, Ung, Thearith and P. Mulvaney, *Adv. Mater.*, **12**, 1519 (2000).
12. A. A. Ismail, *Appl. Catal., B*, **58**, 115 (2005).
13. G. Facchin, G. Carturan, R. Camprostrini, S. Gialanella, L. Lutterotti, L. Armelao and Marc, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **18**, 29 (2000).
14. K. S. Mayya, D. I. Gittins and F. Caruso, *Chem. Mater.*, **13**, 3833 (2001).
15. Dan Zhang, Ximing song, Rongwei Zhang, Ming Zhang and Fengqu liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1643 (2005).
16. Y.-t. Yu and P. Mulvaney, *Mater. Trans.*, **45**, 964 (2004).
17. B. V. Enustun and J. Turkenich, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3317 (1963).
18. V. Kane and P. Mulvaney, *Langmuir*, **14**, 3303 (1998).
19. T. Sungmoto, X. Zhou and A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 43 (2003).
20. T. Sugimoto, K. Okada and H. Itoh, *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 140 (1997).
21. L. M. Liz-Marzan, M. Giersig and P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 4329 (1996).