

# 전도성 페이스트용 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 합성 및 특성 연구

심상보 · 한종대\*,†

창성나노텍㈜, \*창원대학교 공과대학 스마트그린공학부  
(2022년 12월 18일 접수, 2022년 12월 23일 수정, 2022년 12월 29일 채택)

## Core-shell TiO<sub>2</sub>/Ag Nanoparticle Synthesis and Characterization for Conductive Paste

Sang-Bo Sim and Jong-Dae Han\*,†

Changsung Nanotech Co., Ltd., Gimhae 50969, Korea

\*School of Smart Green Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

(Received December 18, 2022; Revised December 23, 2022; Accepted December 29, 2022)

### 초 록

코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 수정된 졸-겔 공정과 함께 acetoxime을 환원제로 사용한 물/dodecylbenzenesulfonic acid (DDBA)/cyclohexane의 역 미셀 방법으로 합성하였다. 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 구조, 형태 및 크기를 XRD, UV-visible spectroscopy, SEM, TEM 및 TGA를 이용하여 조사하였다. TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 크기는 [물]/[DDBA]의 몰비를 조절하여 제어할 수 있었다. TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 크기와 다분산성은 [물]/[DDBA]의 몰비가 증가함에 따라 증가하였다. 아나타제 결정상의 TiO<sub>2</sub> 나노입자 위에 생성된 Ag 나노입자는 430 nm 주변에서 강한 표면 플라즈몬 공명(SPR) 흡수 특성을 나타내었다. SPR 피크는 나노입자 크기의 증가에 따라 장파장으로의 적색 이동이 나타났다. 70 wt% 조성으로 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 분산시켜 전도성 페이스트를 제조하고, 스크린 인쇄법으로 PET 필름에 코팅하여 전도성을 조사하였다. TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자 페이스트로 코팅된 필름은 상용 Ag 페이스트의 경우보다 높은 405~630 μΩ/sq 영역의 표면저항을 나타내었다.

### Abstract

Core-shell TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles were synthesized by a modified sol-gel process and the reverse micelle method using acetoxime as a reducing agent in water/dodecylbenzenesulfonic acid (DDBA)/cyclohexane. The structure, shape, and size of the TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles were investigated using X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The size of TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles could be controlled by changing the [water]/[DDBA] molar ratio values. The size and the polydispersity of TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles increased when the [water]/[DDBA] molar ratio rose. The resultant Ag nanoparticles over the anatase crystal TiO<sub>2</sub> nanoparticles exhibited a strong surface plasmon resonance (SPR) peak at about 430 nm. The SPR peak shifted to the red side with the increase in nanoparticle size. Conductive pastes with 70 wt% TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles were prepared, and the pastes were coated on the PET films using a screen-printing method. The printed paste films of the TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles demonstrated greater surface resistance than conventional Ag paste in the range of 405-630 μΩ/sq.

**Keywords:** Conductive paste, Core-shell TiO<sub>2</sub>/Ag, Ag nanoparticles, Core-shell, Surface plasmon resonance

## 1. 서 론

전도성 잉크(또는 페이스트)는 기존의 실리콘 기반 전자장치에 비해 상당한 이점을 가진 인쇄된 전자 장치의 제조를 가능하게 한다. 전자장치를 저렴하고 간단하게 생산할 수 있을 뿐만 아니라 인쇄된 장치의 유연성, 경량화 및 소형화 가능성과 경우에 따라서는 광학적 투명성과 같은 추가적인 특성을 가져온다[1]. 전도성 잉크는 놀라운 다

양성으로 인쇄 회로, 원격용 웨어러블 센서를 포함하여 의료 모니터링, 유연한 전극, 광전지, 유연한 디스플레이, 유기 발광 다이오드(OLED), 박막 트랜지스터, 스마트 섬유 등의 수많은 장치를 제조하는데 사용되고 있다[1-8].

재래의 전도성 물질은 전기도금 또는 화학 증착으로 연사에 코팅되어 전자장치에 결합하기 위해 전도성 패턴으로 직접 편직시켰다. 그러나 이 과정은 시간이 많이 걸리고 복잡하다. 또한 전자 회로의 편직 패턴에 의해 대부분 제한된다[2]. 현재는 전기 회로의 빠른 제작 및 간단한 설계를 위해 전도성 잉크를 직접 인쇄하는 인쇄 방법이 제안되었으며, 일반적으로 전도성 잉크는 플렉소그래피를 포함한 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스텐실 프린팅의 다양한 인쇄 기술을 사용한다[1,2].

전도성 잉크는 주로 전도성 물질, 효율적으로 응집할 수 있는 결합

† Corresponding Author: Changwon National University  
School of Smart Green Engineering, Changwon 51140, Korea  
Tel: +82-55-213-3754 e-mail: jdhan@changwon.ac.kr

제와 전도성 입자 및 다른 입자를 현탁시키는 역할을 하는 용매의 세 가지 주요 구성 요소로 구성된다[1]. 현재 전도성 물질로 전도성 고분자, 그래핀, 탄소 나노튜브, 금속 등의 다양한 기능성 소재가 사용되고 있다[7]. 금속기반 잉크에서의 전도성 물질은 일반적으로 Au, Ag 및 Cu의 금속 나노입자로 구성된다[1,9]. 그 중 Ag와 Cu는 가장 많이 사용되며, Ag계 잉크는 일반적으로 Cu 기반 잉크보다 전도성과 안정성이 탁월하여 Ag 나노입자 기반의 전도성 잉크가 가장 널리 연구되고 있다[2-7,10]. 적절한 인쇄 후 소결 공정을 포함한 최적의 조건에서 Ag 나노입자를 사용하여 얻은 코팅은 Ag 벌크 금속의 전도도와 비슷한 것으로 알려져 있다[9]. Ag 나노입자는 유연하고 확장 가능한 전자 장치의 적용에 더 유망하며[3], 현재 Ag 나노입자를 기반으로 한 잉크는 그래핀을 제외하면 장갑을 비롯한 상업적인 나노기술에서 가장 광범위하게 사용되는 중요한 재료이다[3]. 그러나 Ag 나노입자는 뛰어난 전도성을 얻기 위해 필요한 인쇄된 필름의 고온에서의 소결 문제 및 Ag의 고가로 인한 비용이 유연한 인쇄된 전자기기의 응용에 장애가 되어 극복해야 할 과제이다[3,9].

금속 나노입자는 열전도율이 높기 때문에 나노유체 분야에서 탁월하게 사용된다. 그러나 금속 나노입자는 다량의 표면 전하의 존재로 인해 고도로 응집되는 것으로 알려져 있다. 동시에 Ag와 Au 나노입자의 물리적 및 화학적 특성은 그들의 크기에 따라 달라진다. 따라서, 합성방법, 합성조건, 다른 물질과의 조합 등의 다양한 전략을 적용하여 크기를 유지하는 것이 매우 중요하다[11]. 금속 나노입자와 조합되는 MgO, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>와 같은 금속산화물은 유체의 열적 특성을 개선하는 것으로 알려져 있지만 금속 나노입자 만큼 효율적이지는 못하다. 나노입자의 응집을 막고 열전달 성능을 향상시키려는 두 가지 목적을 위하여 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노복합체 입자를 개발하기도 한다[11]. Soyul 등은[12] Ag로 장식된 TiO<sub>2</sub>에 기반한 나노유체는 TiO<sub>2</sub> 나노유체나 Cu로 도핑된 TiO<sub>2</sub>에 기반한 나노유체보다 높은 열전달계수를 나타낸다고 보고하였다. 또한, Ag-TiO<sub>2</sub> 나노복합체는 그들의 Ag 나노입자로 인해 플라즈몬 특성을 나타내는 고유의 표면 플라즈몬 공명 (SPR) 흡수를 갖는다[13]. 그러므로 Ag와 조합된 TiO<sub>2</sub> 나노입자는 태양열 시스템[14-18] 및 광촉매[13,19-22]를 포함한 많은 응용 분야에서 사용되고 있다[23]. 고가의 전도성 Ag 나노입자를 대체하기 위해 저렴한 Cu, Ni, TiO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 코어에 Ag로 코팅한 코어-셸 나노입자의 전도성에 대한 연구들이 알려져 있다[9,24-26]. TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자는 전도체 외에 광검출기[27], 광전지[28], 염료감응형 태양전지[14-18], 광촉매[13,19-22], 슈퍼 커패시터[29,30], 생체 의학[31,32] 및 바이오 센서[33,34] 등으로 광범위하게 응용되고 있다.

TiO<sub>2</sub>는 화학적 안정성, 저렴한 비용, 풍부하며 용이한 입수, 무독성, 친환경성 및 매우 효율적인 광활성을 나타내는 매력적인 소재이다 [23,35]. 또한 TiO<sub>2</sub> 필름은 화학적 안정성, 가시 영역의 광 스펙트럼 투명도, 높은 유전상수 및 높은 굴절률의 특이한 특성을 가지므로, TiO<sub>2</sub>는 박막 트랜지스터, 발광 다이오드, 태양 전지, 전도성 구조, 메모리 장치, 센서 및 생물학/의약 응용 분야 등의 전자장치에 잠재적으로 응용할 수 있는 흥미로운 소재이다[36]. TiO<sub>2</sub>는 아나타제(tetragonal), 루타일(tetragonal)와 브루카이트(orthorhombic)의 세 가지 다른 결정학적 상을 가지고 있으며, 이들 중에서 아나타제는 최적의 광촉매 활성을 나타낸다[36]. TiO<sub>2</sub>의 합성은 손쉬운 sol-gel 방법[14,37,38], 가수분해와 축합으로 수정된 sol-gel 방법[39] 및 역 미셀을 이용한 방법 [40,41]이 대표적이다.

Ag 나노입자의 합성은 화학적 환원, 광화학, 전기화학 및 생화학 등의 다양한 방법들이 알려져 있다[42-45]. 역 미셀을 이용한 마이크로

에멀전전의 화학적 환원으로 Ag 나노입자를 합성하면 균일한 모양 및 크기 조절이 가능한 입자를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다 [44,45]. 역 미셀은 비극성 용매에 분산된 계면활성제의 자기 조립된 구형 구조로, 계면 활성제에 대한 수용성 부분의 양([물]/[계면활성제]의 몰비)을 조절하여 물웅덩이(water pool)의 크기를 변경하면 나노입자의 크기를 쉽게 조절할 수 있다[44].

본 연구에서는 전도체 페이스트를 위한 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 수정된 졸-겔 공정과 함께 역 미셀 마이크로에멀전을 이용하여 합성하였다. 코어로 사용할 TiO<sub>2</sub> 나노졸을 titanium isopropoxide의 가수분해와 축합에 의해 수정된 sol-gel 기법으로 합성하였다. 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자는 물/dodecylbenzenesulfonic acid (DDBA)/cyclohexane의 역 미셀에 TiO<sub>2</sub> 나노졸을 첨가하고 acetoxime으로 환원시켜 합성하였다. 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 특성은 XRD, UV/Vis spectroscopy, SEM, TEM, 및 TGA로 조사하였다. 또한 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자로 전도성 페이스트를 제조하고, 이를 PET 필름에 코팅하여 표면저항 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

TiO<sub>2</sub> 합성을 위하여 titanium isopropoxide (TTIP, Sigma-Aldrich, 99%), ethyl alcohol (Junsei, 98%), hydrogen chloride (Junsei, 35%)를 사용하였으며, 은 전구체인 silver(I) 2-ethylhexylcarbamate (AgL)의 제조에 silver(I) oxide (Ag<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99%), n-butylamine (Junsei, 99%), 2-ethylhexyl carbamic acid (TCI, 99%)를 사용하였다. 환원제로 acetoxime (TCI, 99%), 용제로 cyclohexane (Junsei, 99%), 계면활성제로 dodecylbenzenesulfonic acid (DDBA, Junsei, 98%)를 사용하였고, 삼정화학사의 초순수를 사용하였다. 또한 제조된 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 이용한 전도성 페이스트의 제조에 결합제로 polyvinylbutyral (PVB B-98, Sigma-Aldrich), 분산제로 BYK-Chemie사의 BYK-110과 BYK-346을 사용하고 용제로  $\alpha$ -terpineol (TCI, 99%)과 diethylene glycol monobutyl ether (Butyl Carbitol, Junsei, 99%)를 사용하였다.

### 2.2. TiO<sub>2</sub> 나노졸의 제조

코어로 사용된 TiO<sub>2</sub> 나노졸은 가수분해와 축합에 의한 수정된 sol-gel 기법으로 합성하였다. 전형적인 TiO<sub>2</sub> 나노졸의 제조는 cyclohexane 100 mL에 0.4 M DDBA cyclohexane 용액 5 mL (2 mmol)와 초순수 1.08 g (90 mmol) 및 hydrogen chloride 1.57 mL (1.8 mmol)을 넣고 25 °C에서 2 h 동안 교반한 후 1 mol TTIP ethyl alcohol 6 mL (6 mmol)을 첨가하고 25 °C에서 4 h 동안 교반하여 TiO<sub>2</sub> 나노졸을 제조하였다.

### 2.3. Ag 전구체(AgL)의 제조

Ag 전구체는 silver(I) oxide를 n-butyl amine과 ethylhexyl carbamic acid의 혼합액과 반응시켜 제조하였다. 전형적인 제조는 50 °C로 유지된 14.6 g의 n-butyl amine과 17.3 g의 2-ethylhexyl carbamic acid 혼합액에 11.6 g의 silver(I) oxide를 넣은 후 50 °C로 유지한 상태에서 2 h 동안 교반한 후, 50 mL이 되도록 에탄올을 첨가하여 교반하고 membrane filter로 여과하여 여과액을 Ag 전구체로 사용하였다.

### 2.4. 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 합성

코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자는 제조된 Ag 전구체에 TiO<sub>2</sub> 나노졸을

**Table 1. Details of the Reaction Parameters and Characteristics of the TiO<sub>2</sub>/Ag Core-shell Nanoparticles**

Sample	Concentration of Ag (mM)	Concentration of Water (mM)	Molar Ratio of [water]/[DDBA] (WR)	Molar Ratio of [Ag]/[Ti] (SR)	Particle Size by XRD (nm)	SPR Peak Position (nm)
TAg1	2	10	5	0.3	85.3	415
TAg2	2	20	10	0.3	103.6	410
TAg3	2	40	20	0.3	120.9	430
TAg4	2	80	40	0.3	161.2	430
TAg5	1	20	10	0.2	72.5	415
TAg6	2	20	10	0.3	103.6	410
TAg7	3	20	10	0.5	131.9	440
TAg8	4	20	10	0.7	181.4	460

첨가하고 환원제로 acetoxime을 사용하는 마이크로에멀전을 이용하여 합성하였다. 전형적인 방법에서는 먼저 오일상 용매 cyclohexane 100 mL에 0.4 mol DDBA cyclohexane 용액 5 mL와 설정된 [물]/[DDBA]의 몰비(WR)로 조절된 양의 초순수를 넣고, 설정된 [Ag]/[DDBA]의 몰비(SR)가 되도록 조절된 양의 Ag 전구체(AgL)를 첨가한 후 실온에서 4 h 동안 교반하여 Ag 역 미셀을 제조하였다. 설정된 [Ag]/[Ti]의 몰비가 되도록 제조된 Ag 역 미셀에 6 mmol의 TiO<sub>2</sub> 나노졸을 첨가하고 실온에서 4 h 동안 교반한 후에 0.5 mL/min의 속도로 2 mol acetoxime 에탄올 용액을 첨가하고 25 °C에서 24 h 동안 교반하였다. 교반 후에 이 용액을 원심분리하고 초순수 20 mL로 3회, 아세톤 20 mL로 3회 세척하고 60 °C에서 6 h 동안 진공 건조하여 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 합성하였다. 상세한 반응물의 몰비와 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 크기 특성을 Table 1에 나타내었다.

### 2.5. 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 특성조사

합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 결정 특성을 X선 회절분석(XRD, MiniFlex II, Rigaku)의 Cu k $\alpha$ 로 조사하였고, UV-vis 분광 흡수 특성(UV 1601, Shimadzu)은 TiO<sub>2</sub>/Ag 코어-셸을 에틸렌글리콜에 분산시킨 콜로이드 상태로 분석하였다. 열특성은 공기 중에서 10 °C/min로 가열하며 열중량분석기(Thermo Gravimetric Analyzer, TG-TDA24, SETARAM)로 분석하였다. TiO<sub>2</sub>/Ag 코어-셸의 크기와 모양은 diethylene glycol monobutyl ether로 구리 그리드 위에 분산시켜 건조한 후 필드 방사 주사 전자 현미경법(FE-SEM/EDS, CZ/MIRA I LMH, TESCAN)과 투과 전자 현미경법(TEM, JEM-2010, JEOL)으로 조사하였다.

### 2.6. 전도성 페이스트의 제조 및 특성조사

전도성 페이스트의 제조는 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 500 °C에서 1 h 동안 소성한 후에 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자가 70 wt% 되도록 적절한 양의 용매 diethylene glycol monobutyl ether (14.8 wt%),  $\alpha$ -terpineol (10 wt%), 결합제 PVB (4 wt%), 습윤제 BYK110 (1 wt%) 및 BYK346 (0.2 wt%)과 혼합하고 vortex mixer (VM-200, Thinky, Japan)로 2 min 동안 2,000 rpm으로 교반한 혼합물을 3-roll mill (80S, Exakt Tech, Germany)로 분산시켜 제조하였다.

전도성 페이스트를 평가하기 위하여 제조된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자 페이스트를 PET 필름(100  $\mu$ m, TORAY)에 스크린 코팅을 하고, 코팅된 페이스트 막을 120 °C에서 30 min 동안 건조시켜 TiO<sub>2</sub>/Ag 박막을 제조하였다. PET 필름 위에 코팅된 TiO<sub>2</sub>/Ag 박막의 표면 저항은 4-point probe (MCP T370, ROLESTA-AX)로 측정하였으며, 경도는 ASTM

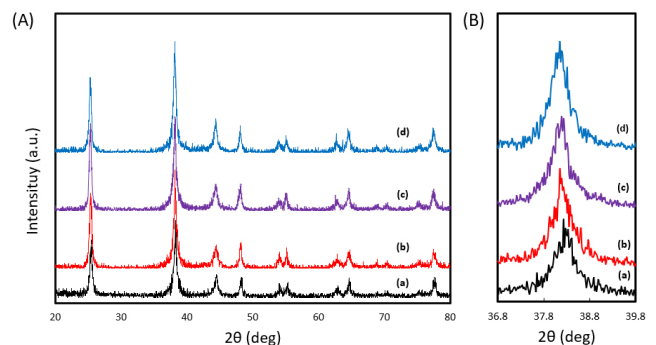
D3363 방법으로 측정(pencil hardness, VF2378, TQC)하였고 접착력은 ASTM D3359 방법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 특성

[물]/[DDBA]의 몰비(WR)를 변화시키며 합성된 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 X선 회절(XRD) 패턴은 Figure 1과 같다. 모든 시료들은 anatase phase TiO<sub>2</sub> 입자의 (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) 및 (215)면의 특성 피크를 나타내었다[14-16,20,21,27,28,33]. 약 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.0°, 62.7°, 75.0°의 2 $\theta$ 에서 anatase phase TiO<sub>2</sub> 입자의 (101), (004), (200), (105), (211), (204) 및 (215)면 특성은 나타낸다[JCPDS No.21-1272]. 또한 Ag 입자는 face-centered cubic phase의 (111), (200), (220) 및 (311)면 특성을 나타내었다[16,19,33,46]. Face-centered cubic phase Ag 입자의 (111), (200), (220) 및 (311)면의 2 $\theta$  값은 38.1°, 44.2°, 64.5° 및 77.4°에서 나타난다[JCPDS No.04-0783]. [물]/[DDBA]의 몰비(WR)가 증가할수록 각 피크의 세기가 증가하는 것으로 나타났다. TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 평균 결정크기는 Debye-Scherrer 방정식을 사용하여 Ag (111)면 XRD 회절 피크의 반치폭(full width at half maximum)으로 계산하였으며[15,19,27], 확대된 XRD 피크를 Figure 1(b)에 나타내었다.

XRD 피크로부터 분석한 입자의 크기를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 [물]/[DDBA]의 몰비(WR)가 증가할수록 나노입자



**Figure 1. (A)** XRD patterns of TiO<sub>2</sub>/Ag core shells synthesized with different water ratio (WR) at silver ratio (SR) of 0.3: (a) TAg1 (5), (b) TAg2 (10), (c) TAg3 (20), and (d) TAg4 (40); and (B) the magnified spectra at 2 $\theta$  ranged from 36.8 to 39.8°.

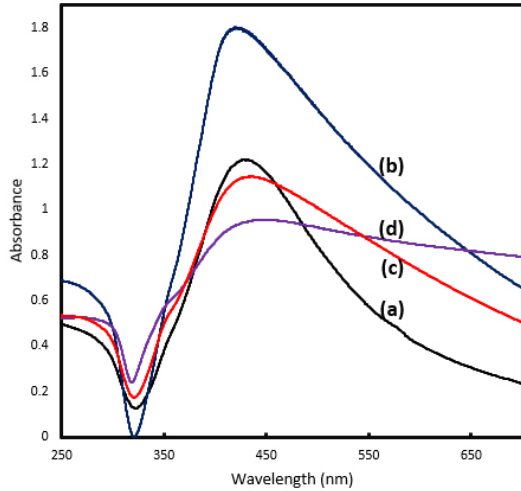


Figure 2. Optical absorbance spectra of TiO<sub>2</sub>/Ag core shells dispersed in ethylene glycol for different water ratio (WR): (a) TA1 (5), (b) TA2 (10), (c) TA3 (20), and (d) TA4 (40).

의 크기도 증가하는 것으로 나타났다. 계면활성제에 대한 물의 몰비 (WR)가 증가하면 마이크로에멀전의 물 웅덩이의 크기가 증가하고 에멀전 내의 Ag<sup>+</sup> 이온의 몰비도 증가하여 나노입자의 크기가 증가하는 것으로 보고되고 있다[47]. 또한 고정된 [물]/[DDBA]의 몰비(WR)에서 [Ag]/[Ti]의 몰비(SR)가 증가하면 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 크기가 증가하였으며, 이는 TiO<sub>2</sub>의 코어 외부에 형성된 Ag 층의 두께가 증가하기 때문으로 보인다. TiO<sub>2</sub>의 코어 외부의 Ag 나노입자의 크기는 UV-vis 분광의 표면 플라즈몬 공명(SPR) 특성으로 조사하였다.

Figure 2과 Figure 3은 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 UV-vis 분광 흡수 특성을 나타내었다. Ag와 같은 금속 나노입자에서 전도 띠 (conduction band)와 원자가 띠(valence band)는 서로 매우 가깝게 위치하여 이들 사이에서 전자가 자유롭게 움직인다. 이 때 금속의 표면은 전도 밴드에 자유 전자를 가진 양전하를 띤 핵이 있는 플라즈마와 같으며, 표면 플라즈몬 공명(SPR)은 나노입자 표면 근처의 전도 밴드에서 전자의 집단적인 들뜸(excitation)을 나타낸다. 즉 표면 플라즈몬 공명 (SPR)으로 알려진 금속 표면과 유전체 매트릭스 사이의 전자 밀도의 집단적 진동은 많은 표면 특성에 대한 뛰어난 감도로 인해 계속적으로 많은 관심을 끌어들였으며, 특히 나노입자에서 국부적인 SPR (localized SPR, LSPR)로 알려진 이러한 진동은 작은 영역에 국부화되거나 국한되어 전자기장의 진폭을 증대시키고 강한 공명 효과를 나타낸다[46]. 분산된 Ag 나노입자는 플라즈몬 공명 흡수로 인해 강한 색상을 나타내며, 이때 전자는 입자의 크기와 모양에 따라 특정 진동 모드로 제한되므로 금속 나노입자는 UV-vis 영역에서 특징적인 광 흡수 스펙트럼을 나타낸다[46,48]. 금속박막에서 전파하는 표면 플라즈몬은 빛에 의하여 생기게 되고, 표면 금속 나노입자 내에서 국부적인 SPR (localized SPR, LSPR)이 생기게 된다. 특히 이들 국소 표면 플라즈몬의 공진 주파수는 구성성분, 크기 및 모양의 변화에 따라 조정된다[46]. 입자의 크기가 입사광의 파장보다 작을 경우에는 쌍극자 모드 플라즈몬이 지배적이다. 따라서 입자의 양쪽 끝에서 분극화와 진동이 일어나게 되고, 입자의 크기가 증가하면 더 긴 공명파장에서 플라즈몬이 발생한다. 즉, 입자의 크기가 커지면 적색 이동이 나타나게 된다. 한편 입자의 크기가 빛의 파장에 필적하게 되면 입자 내의 위치에 따라 좌우되는 다른 부분과 함께 4중극 및 8중극과 같은 다른 극점 모드

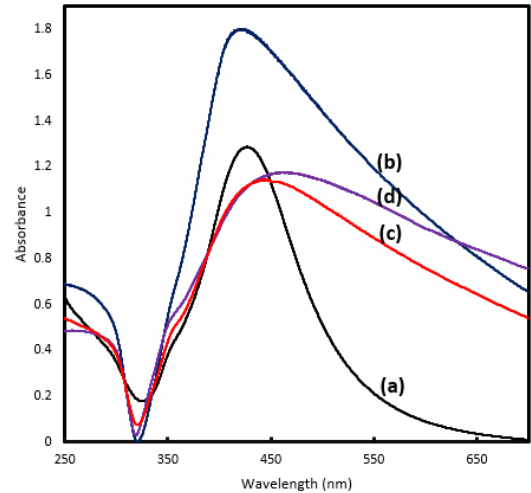


Figure 3. Optical absorbance spectra of TiO<sub>2</sub>/Ag core shells dispersed in ethylene glycol for different silver ratio (SR): (a) TA5 (0.2), (b) TA6 (0.3), (c) TA7 (0.5), and (d) TA8 (0.7).

들도 공명하게 된다. 고차 모드의 다중극이 나타나면 큰 입자들의 크기 불균일성과 함께 흡수 스펙트럼의 넓힘을 초래하게 된다[46].

Kiba 등의[46] 5, 10, 15, 20 및 25 nm 크기를 갖는 Ag 나노입자 필름을 이용한 UV-vis의 여기 특성조사에서 층상 두께의 증가함에 따라 입자 크기가 증가하므로 주요 흡수 피크가 470 nm에서 700 nm로 이동하였다. 이러한 결과는 이 피크가 확실한 국부화된 표면 플라즈몬에 기인한다고 하였다. 또한 Ag 나노입자의 크기 증가에 따라 약 400 nm에서 나타나는 작은 흡수 피크들의 적색 이동과 함께 점진적인 확장이 관찰되었다. 이 피크는 Ag 나노입자의 국부적인 표면 플라즈몬의 고차(4극 또는 8극) 공명에 기인할 수 있다고 하였다. Ag 나노입자의 크기가 증가하면 400 nm의 흡수 피크의 세기가 감소하였으며, 이와 같은 현상은 큰 입자의 시료는 작은 입자를 가진 시료와 비교하여 단위 면적당의 입자 밀도의 감소와 함께 더 많은 열린 공간을 갖는 영향에 기인한다고 하였다.

Figure 2는 Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)와 환원제 acetoxime의 농도는 고정하고 계면활성제 DDBA에 대한 물의 몰비(WR)를 변화시키며 합성한 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자의 UV-vis 분광 흡수 특성을 나타내었다. 430 nm 주변에서 최대 흡수 피크를 나타내었으며, 350 nm 영역과 290 nm 영역에서도 흡수 피크를 나타내었다. [물]/[DDBA]의 몰비(WR)가 5, 10, 20, 40으로 변화함에 따른 430 nm 영역의 최대 흡수 피크의 파장 이동은 크게 나타나지 않았으나, 흡수 띠의 폭이 다소 증가하였다. 350 nm 영역의 흡수 피크의 파장도 거의 변화가 없었다. 290 nm 영역의 흡수 피크는 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 흡수 특성이며, 350 nm 영역의 흡수 피크는 외부표면에서의 나노입자의 SPR 흡수 특성을 나타내고 430 nm 영역의 흡수 피크는 코어 TiO<sub>2</sub>-외부 Ag 경계면에서의 SPR 흡수 특성으로 보인다[35].

Lysak은[35] 구형 TiO<sub>2</sub>/Ag (TiO<sub>2</sub> 코어) 나노입자의 UV-vis 흡수 특성을 10 nm 및 50 nm의 크기가 다른 TiO<sub>2</sub> 코어에 각각 5 nm, 10 nm, 20 nm 및 40 nm의 Ag 두께를 갖는 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자로 조사하였다. TiO<sub>2</sub>/Ag (TiO<sub>2</sub> 코어) 나노입자의 UV-vis 흡수특성은 360 nm의 짧은 파장과 450 nm 영역의 긴 파장의 두 파장에서 흡수 피크를 나타내었다. 흡수특성에서 나타난 360 nm의 짧은 파장에서의 흡수 피크는 외부 표면에서의 나노입자의 공명을 나타내고, 450 nm 영역의 긴 파장

에서의 흡수 피크는 내부  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  경계면에서의 플라즈몬 공명을 나타낸다고 하였다. 반면  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (Ag 코어) 나노입자의 UV-vis 흡수특성은 450 nm 영역의 긴 파장에서 하나의 흡수 피크만 나타내었다. Ag 코어의 경우에는 내부 금속-반도체 접촉부분에서의 플라즈몬 상호작용과 관련된 단일 흡수 피크만 나타내었으며, 이와 같은 특성은 이론적으로 계산된다고 하였다. 내부  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 의 입자크기가 10 nm에서 50 nm로 증가하면 450 nm 영역의 파장이 긴 쪽으로 적색 이동하는 것으로 나타났다. 외부 Ag 층의 두께가 증가하면 두 피크의 간격이 좁아지고 최대 반높이에서의 흡수 띠 폭이 증가하는 것으로 나타났다.

Slistan-Grijalva 등은[49] 에틸렌글리콜에 분산된 3~80 nm 직경의 Ag 구형 나노입자의 크기 변화에 따른 SPR 흡수 띠의 위치는 410~470 nm 영역에서 입자크기의 증가에 따라 긴 파장으로 이동하는 적색 이동을 나타낸다고 고전적인 Mie 이론으로 계산하여 예측하였다. 또한 입자크기가 15~20 nm 영역에서 흡수세기의 최대치를 나타낸다고 예측하였으며, 4.1 nm의 Ag 입자로 측정된 SPR 흡수 특성으로 이들 결과를 입증하였다.

Dong 등은[16] 순수한  $\text{TiO}_2$ 는 430 nm 이상에서 흡수를 거의 나타내지 않지만,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  나노입자에서는 400~800 nm 영역의 흡수가 크게 증가하였고 Ag의 양이 증가에 따라 흡수가 증가하였으며, 이는 나노입자의 플라즈몬 공명에 기인한다고 하였다. Li 등은[20]  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  복합체의 나노입자의 UV-vis 흡수특성에서  $\text{TiO}_2$ 만 존재하는 경우에는 400 nm 이상에서 흡수가 나타나지 않고 360 nm의 가장자리에서의 하나의 흡수 피크만 나타내며, 이는  $\text{TiO}_2$ 의 3.19 eV에 해당하는 band-gap 에너지라고 하였다.  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  복합체의 경우  $\text{TiO}_2$  위의 Ag 나노입자의 양이 증가함에 따라 422 nm, 475 nm와 486 nm로 흡수 피크의 파장이 더욱 긴 쪽으로 이동하는 적색 이동 특성을 나타내었다. 이와 같은 흡수 가장자리의 적색 이동은 Ag 나노입자와  $\text{TiO}_2$  나노벨트 사이의 상호작용에 기인한다고 하였다. Yoon 등은[19]  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  복합체의 흡수 특성에서  $\text{TiO}_2$ 에서의 400 nm보다 낮은 영역에서 나타나는 흡수특성은 anatase  $\text{TiO}_2$ 의 고유의 band-gap보다는 전자전이에 기인하며,  $\text{TiO}_2$ 에서는 400 nm 이상에서 흡수 특성을 나타내지 않는다고 하였다.  $\text{TiO}_2$ 에 Ag가 코팅되면 400nm 이상의 파장에서 대칭적인 강한 흡수 특성이 나타나며, 이는 금속 Ag 나노입자의 표면 플라즈몬 공명에 기인한다고 하였다.  $\text{TiO}_2$ 에 Ag가 코팅된  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  복합체에서 나타나는 가시선 흡수의 증가는 좁은  $\text{TiO}_2$ 의 band-gap 에너지와 Ag 나노입자의 표면 플라즈몬 공명의 결합된 효과에 기인한다고 하였다.

Mondal과 Basac은[28] 순수한  $\text{TiO}_2$ 는 UV만 흡수하는 특성 때문에 400 nm 이상의 가시선파장에서 흡수 피크가 나타나지 않으며, Ag 나노입자- $\text{TiO}_2$  나노 복합체 필름에서는 가시선파장에서 넓고 강한 흡수 피크가 나타난다고 하였다. 또한 Ag의 두께가 증가하면 Ag의 입자크기가 증가하여 흡수 피크의 적색이동을 나타내며, 이와 같은 적색 이동은 Ag 나노입자 사이의 거리감소에 기인한다고 하였다. Chawhan 등은[11] Ag-doped  $\text{TiO}_2$ 의 hybrid 나노입자의 UV-vis 분광 흡수 특성에서 284 nm와 451 nm에서 흡수피크를 나타내었으며, 451 nm의 흡수피크는 가시선을 흡수하는 Ag의 표면 플라즈몬 공명(SPR) 특성 때문이며 284 nm에서 나타나는 흡수 피크는  $\text{TiO}_2$ 의 강한 UV 흡수특성의 결과이므로, 284 nm와 451 nm에서 나타나는 두 흡수 피크는 hybrid 나노입자의  $\text{TiO}_2$ 와 Ag의 두 성분이 존재한다는 것을 증명한다고 하였다. Figure 2의 흡수 특성에서도 284 nm와 430 nm에서 두 흡수 피크를 나타내므로  $\text{TiO}_2$ 의 표면에 Ag 나노입자가 잘 형성되어 있음을 나타낸다.

Slistan-Grijalva 등은[50] PVP (polyvinylpyrrolidone) 페이스트에서 합성된 Ag 나노입자의 438 nm에서의 UV-vis 흡수 피크는 지름이 16 nm인 Ag 나노입자의 특성 피크를 나타낸다고 하였다. 또한 Mie Theory를 사용하여 계산한 1~26 nm의 입자 지름에 해당하는 SPR 흡수 피크는 425~457 nm의 영역을 나타내었으며, 입자크기가 6 nm 이상으로 증가하면 SPR 흡수 띠의 위치가 긴 파장쪽의 적색 이동을 나타낸다고 하였다. Singha 등은[45] 역 미셀에 의한 AgNPs의 합성에서 [물]/[계면활성제, ATO]의 비가 증가하면 나노입자의 크기가 증가하며, 입자분포도가 넓어지는 것을 동적 광산란(dynamic light scattering)과 TEM의 결과로 확인하였으며, [물]/[계면활성제, ATO] 비의 변화에 따른 SPR 띠의 위치 변화는 입자의 크기와 분포도의 영향에 기인한다고 하였다.

Figure 2에서 [물]/[DDBA]의 몰비(WR)가 5, 10, 20, 40으로 증가하면 450 nm보다 긴 파장 영역의 흡수 피크는 강하게 나타나며 SPR 밴드의 넓힘을 초래하였고, 전체적으로 비대칭적인 현상을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Ag 입자 크기의 증가와 함께 Ag 입자의 다분산성에 따른 입자분포도의 증가 때문으로 보인다. 계면활성제 DDDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 증가하면 XRD 분석 결과(Figure 1)에서 나노입자의 크기가 증가하는 것으로 나타났다. SEM (Figure 4)과 TEM (Figure 5)에 나타난 결과에서 DDDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 증가하면 입자 크기의 증가와 함께 입자분포도가 증가하는 것을 볼 수 있다[44]. SPR 최대 흡수 피크의 위치와 스펙트럼 폭은 Ag 나노입자의 크기와 분포에 따라 크게 달라진다고 알려져 있다[44,51].

Figure 3은 계면활성제 DDDBA에 대한 물의 몰비(WR)와 환원제의 농도를 고정하고 Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)를 변화시키며 합성된  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  나노입자의 UV-vis 분광 흡수 특성을 나타내었다. Figure 2에서와 같이 430 nm에서 최대 흡수 피크를 나타내었으며, Ag의 함량 증가에 따라 흡수 피크의 적색이동을 나타내고 있다. 350 nm 영역에서도 흡수 특성이 나타내었다. Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)의 변화에 따른 입자의 크기 변화를 분석한 XRD 결과에서 Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)의 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하였다. 430 nm 영역 흡수 피크의 적색 이동은 Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)의 증가에 따른 Ag의 함량의 증가로  $\text{TiO}_2$  표면에 형성된 Ag 나노입자의 크기가 증가하기 때문으로 보인다. 또한 Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)의 증가함에 따라 430 nm 영역의 흡수 피크의 폭이 넓어지고 SPR 밴드의 피크 면적이 증가하였으며, 이는 Ag 나노입자의 응집에 따른 Ag 나노입자 분포도의 증가 때문으로 보인다[48]. 이들 UV-Vis 분광기를 이용한 분석으로  $\text{TiO}_2$  표면에 Ag 나노입자가 형성되어 있으며, 합성조건에 따라 Ag 나노입자의 크기와 분포도가 다르게 형성됨을 알 수 있었다.

합성된 코어-셸  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  나노입자의 SEM 분석 결과는 Figure 4와 같다. SEM의 결과를 보면 계면활성제 DDDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 5와 10인 TAG1과 TAG2의 시료는 100 nm 이하의 응집이 적은 균일한 구형의 모양과 크기를 나타내었다. 그러나 DDDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 20과 40으로 증가된 TAG3와 TAG4의 시료에서는 200 nm 이상의 덩어리진 입자를 포함한 다양한 크기의 불규칙한 모양을 나타내었다.  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  나노입자의 TEM 분석 결과를 Figure 5에 나타내었다. TEM의 결과는 DDDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 증가하면  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  나노입자의 응집으로 입자크기가 증가함을 나타내었다. 이들 SEM과 TEM의 결과로 계면활성제 DDDBA에 대한 물의 몰비(WR)를 변화시켜 역 미셀에서 물웅덩이(water pool)의 크기를 조절하면 다양한 Ag 나노입자의 크기로 합성이 가능함을 알 수 있었다[45].

합성된 코어-셸  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  나노입자의 열분석을 위하여 공기 중에서



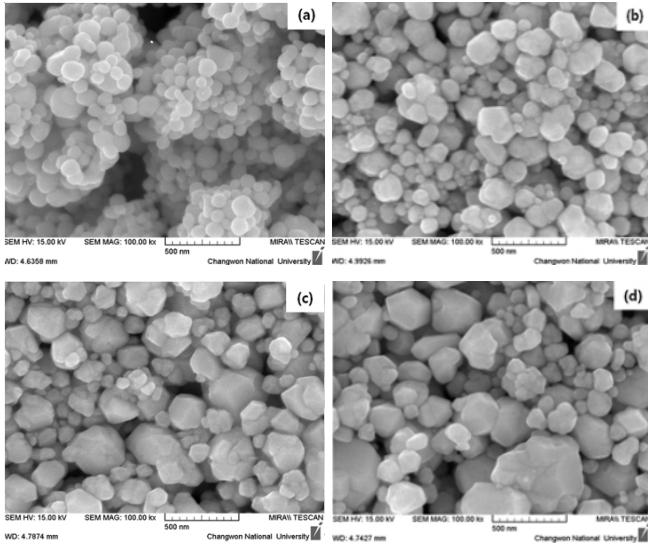


Fig. 4. SEM images (x100,000) of TiO<sub>2</sub>/Ag core shells synthesized with different water ratio (WR) at silver ratio (SR) of 0.3: (a) TAg1 (5), (b) TAg2 (10), (c) TAg3 (20), and (d) TAg4 (40).

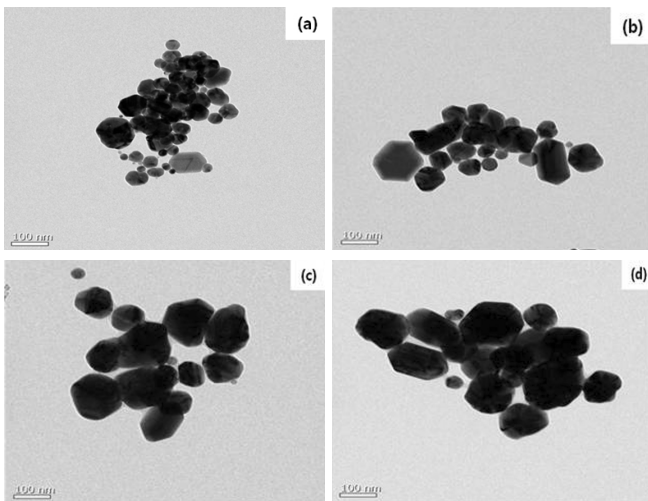


Fig. 5. TEM images of TiO<sub>2</sub>/Ag core shells synthesized with different water ratio (WR) at silver ratio (SR) of 0.3: (a) TAg1 (5), (b) TAg2 (10), (c) TAg3 (20), and (d) TAg4 (40).

10 °C/min로 가열하며 조사한 TGA 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 5과 10인 TAg1과 TAg2에서는 450 °C의 고온에서 약 1.0 wt%의 질량이 감소하였다. DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 20인 TAg3에서는 약 3.0wt%의 질량 감소를 나타내었고, DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 40인 TAg4에서는 12.0 wt% 정도로 질량의 감소폭이 증가하였다. 질량 감소는 3단계로 구분할 수 있으며, 100~260 °C 영역의 1단계는 잔류 용매(물, cyclohexane과 ethanol)의 증발에 기인하고 260~380 °C 영역의 2단계는 리간드의 제거에 기인하며[52,53], 380~450 °C 영역의 3단계는 잔류 리간드의 분해에 기인하는 것으로 보인다. 이와 같은 결과는 DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 증가함에 따라 Ag 전구체를 구성하는 리간드의 잔류 양이 증가함을 의미하며, 450 °C 정도에서 잔류 리간드가 완전히 분해되어 제거됨을 나타내었다[54]. DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 20

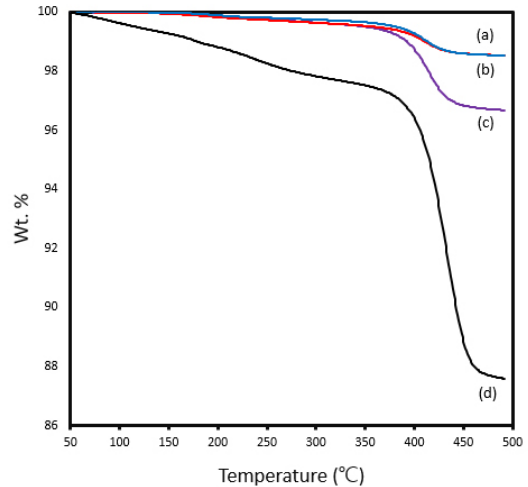


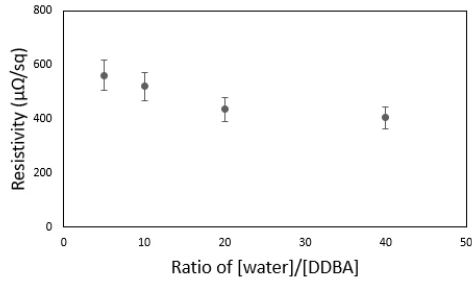
Fig. 6. TGA profiles of TiO<sub>2</sub>/Ag core shells synthesized with different water ratio (WR) at silver ratio (SR) of 0.3: (a) TAg1 (5), (b) TAg2 (10), (c) TAg3 (20), and (d) TAg4 (40).

이하인 경우에는 결합되어 있는 리간드의 수에 큰 변화가 없음을 나타낸다. DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 40인 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자에서는 리간드 수가 크게 증가하였으나, 88% 이상의 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자 수율을 얻을 수 있었다. Noh 등은[40] oleic 산으로 안정화된 TiO<sub>2</sub>의 TGA 분석결과 410 °C의 고온에서 약 10%의 질량 감소를 나타내었고, TGA 자료의 분석으로 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 수율이 85% 이상이라고 하였다. Han 등의[10] Ag 나노입자를 분산시켜 제조한 투명한 전도성 필름은 열특성 분석에서 18.5%의 질량감소를 나타내었으며 대부분의 질량감소는 190~300 °C 영역에서 나타났다. Li 등의[43] 고전도성 패턴을 위한 얇은 폴리머 층으로 캡핑한 Ag 나노입자의 열분해 특성에서 190 °C까지는 열적으로 안정한 것으로 나타났다.

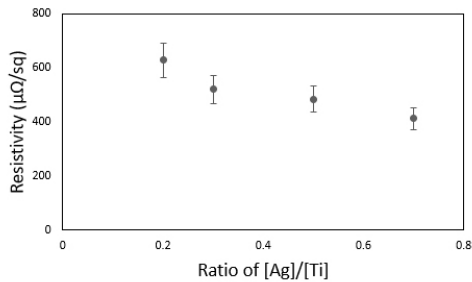
### 3.2. 전도성 페이스트의 특성

합성된 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 500 °C에서 1 h 동안 소성한 후에 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자가 70 wt% 되도록 전도성 페이스트를 제조하고, 제조된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자 페이스트를 PET 필름에 스크린 코팅하여 얻은 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자 박막의 전도성 특성을 조사하였다. 계면활성제 DDBA에 대한 물의 몰비(WR)의 변화에 따른 페이스트의 표면저항을 Figure 7에 나타내었으며, Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)의 변화에 따른 페이스트의 표면저항은 Figure 8에 나타내었다. DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 증가하면 표면저항이 감소하는 경향을 나타내었다. Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)가 증가하면 표면저항이 감소하였다. 이들 시료의 표면저항은 405~630 μΩ/sq 영역을 나타내었으며, 대조구로 사용된 상용 60 nm의 순수 Ag 나노입자로 제조한 페이스트의 표면저항 87 μΩ/sq에 비하여 큰 표면저항을 나타내었다. 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자는 코어-셸 SiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자[25]보다 우수한 전도성 특성을 보였다. 제조된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자 페이스트는 접착력과 경도 시험에서 8B~1H 영역의 접착력과, 1B~3B 영역의 경도로 모든 시료가 상용되는 Ag 페이스트의 물성에 근접하는 특성을 나타내었다.

Alikhaidarova 등은[24] PEDOT:PSS 필름의 전도성 증가를 위하여 Ag 나노입자, Ag-SiO<sub>2</sub> 및 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노입자로 도핑한 필름의 표면저항을 조사하였다. Ag 나노입자와 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노입자로 도핑한 필름의 표면저항은 PEDOT:PSS 필름의 21.3 kΩ/sq에 비하여 6.7 kΩ/sq와



**Fig. 7. Resistivity of the film containing TiO<sub>2</sub>/Ag core shells synthesized with different water ratio (WR) at silver ratio (SR) of 0.3: (a) TAG1 (5), (b) TAG2 (10), (c) TAG3 (20), and (d) TAG4 (40).**



**Fig. 8. Resistivity of the film containing TiO<sub>2</sub>/Ag core shells synthesized with different silver ratio (SR) at water ratio (WR) of 10: (a) TAG5 (0.2), (b) TAG6 (0.3), (c) TAG7 (0.5), and (d) TAG8 (0.7).**

6.5 k $\Omega$ /sq로 감소하였으나, Ag-SiO<sub>2</sub> 나노입자로 도핑한 필름은 25 k $\Omega$ /sq로 오히려 표면저항이 증가하는 것으로 나타났다. Han 등은[10] Ag 나노입자를 분산시킨 투명한 전도성 필름으로 98.1  $\Omega$ /sq와 12.7  $\Omega$ /sq의 높은 전도성 특성을 얻었다고 보고하였다.

이들 결과로부터 DDBA에 대한 물의 몰비(WR)가 20 이상이고 Ti에 대한 Ag의 몰비(SR)가 0.3 이상인 조건에서 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자로 500  $\mu\Omega$ /sq 이하의 전도성 페이스트를 얻을 수 있었다. 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자로 제조한 전도성 페이스트는 100  $\mu\text{m}$  이하의 미세 선폭의 구현에 요구되는 표면저항인 20~100  $\mu\Omega$ /sq 영역의 Ag 페이스트를 대체하기는 어렵지만, 1,000  $\mu\Omega$ /sq 이하의 비교적 큰 표면저항이 적용되는 판넬 접착제, 바리스터, 정전기 차폐 코팅 및 정밀 제어 콘덴서 등의 전기 및 전자 재료에서 활용이 가능하다. 또한 합성된 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자는 전도체 재료 이외의 센서[33], OLED 발광체[46] 및 슈퍼 커패시터[30] 등의 다른 분야의 첨단소재로의 응용도 가능하다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 역 미셀 방법을 이용하여 [물]/[계면활성제, DDBA]의 몰비(WR)와 [Ag]/[Ti]의 몰비(SR)를 조절하여 입자 크기가 다른 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자를 성공적으로 합성하였다. 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자는 UV-vis을 이용한 분석에서 코어를 형성하는 TiO<sub>2</sub>의 290 nm 영역의 UV 흡수 피크와 구별되는 430 nm의 가시선 영역에서 Ag 나노입자의 SPR 흡수 특성을 확인하였다. UV-vis의 흡수 특성으로 TiO<sub>2</sub> 나노입자 표면에 코팅된 Ag 나노입자의 크기와 분포도를 쉽게 구분할 수 있었다.

선택된 조건에서 합성된 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자 페이스트는 500  $\mu\Omega$ /sq

이하의 표면저항을 나타내었으며, 비교적 큰 표면저항이 적용되는 판넬 접착제, 바리스터, 정전기 차폐 코팅 및 정밀 제어 콘덴서 등의 전기 및 전자 재료에서의 활용이 가능하다. 또한 합성된 코어-셸 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노입자는 센서, OLED 발광체 및 슈퍼 커패시터 등의 첨단 소재 분야에서 응용이 기대된다.

#### 감 사

이 논문은 2021~2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

#### References

1. J. R. Camargo, L. O. Orzari, D. A. G. Araújo, P. R. d. Oliveira, C. Kalinke, D. P. Rocha, A. L. d. Santos, R. M. Takeuchi, R. A. A. Munoz, J. A. Bonacin, and B. C. Janegitz, Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors, *Microchem. J.*, **164**, 105998 (2021).
2. J.-X. Wu, C.-P. Chu, and Y.-C. Liao, Solderable conductive paste for electronic textiles, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **142**, 104616 (2023).
3. Y. Z. N. Htwe and M. Mariatti, Printed graphene and hybrid conductive inks for flexible, stretchable, and wearable electronics: Progress, opportunities, and challenges, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, **7**, 100435 (2022).
4. D. Tsakona, I. Theodorakos, A. Kalaitzis, and I. Zergioti, Investigation on high speed laser printing of silver nanoparticle inks on flexible substrates, *Appl. Surf. Sci.*, **513**, 145912 (2020).
5. Y. Yang, N. Bai, T. Cao, X. Zhang, Y. Gao, J. Zhang, P. Zhao, and J. Huang, Numerical and experimental investigations on intense pulsed light sintering of silver nanoparticle inks for printed electronics, *Int. J. Therm. Sci.*, **176**, 117507 (2022).
6. N. Ibrahim, J. O. Akindoyo, and M. Mariatti, Recent development in silver-based ink for flexible electronics, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, **7**, 100395 (2022).
7. T. Liu, J. Zhao, D. Luo, Z. Xu, X. Liu, H. Ning, J. Chen, J. Zhong, R. Yao, and J. Peng, Inkjet printing high performance flexible electrodes via a graphene decorated Ag ink, *Surf. Interfaces*, **28**, 101609 (2022).
8. J. H. Sohn, L. Q. Pham, H. S. Kang, J. H. Park, B. C. Lee, and Y. S. Kang, Preparation of conducting silver paste with Ag nanoparticles prepared by e-beam irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 1149-1153 (2010).
9. A. Pajor-Swierzy, K. Szczepanowicz, A. Kamyshny, and S. Magdassi, Metallic core-shell nanoparticles for conductive coatings and printing, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **299**, 102578 (2022).
10. X.-W. Han, X.-F. Zeng, J. Zhang, H. Huan, J.-X. Wang, N. R. Foster, and J.-F. Chen, Synthesis of transparent dispersion of monodispersed silver nanoparticles with excellent conductive performance using high-gravity technology, *Chem. Eng. J.*, **296**, 182-190 (2016).
11. S. S. Chawhan, D. P. Barai, and B. A. Bhanvase, Investigation on thermophysical properties, convective heat transfer and performance evaluation of ultrasonically synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles based highly stable nanofluid in a minichannel, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, **25**, 100928 (2021).

12. S. K. Soylu, İ. Atmaca, M. Asiltürk, and A. Doğan, Improving heat transfer performance of an automobile radiator using Cu and Ag doped TiO<sub>2</sub> based nanofluids, *Appl. Therm. Eng.*, **157**, 113745 (2019).
13. J. Singh, B. Satpati, and S. Mohapatra, Structural, OPTICAL and plasmonic properties of Ag-TiO<sub>2</sub> hybrid plasmonic nanostructures with enhanced photocatalytic activity, *Plasmonics*, **12**, 877-888 (2017).
14. H. Ran, J. Fan, X. Zhang, J. Mao, and G. Shao, Enhanced performances of dye-sensitized solar cells based on Au-TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> plasmonic hybrid nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.*, **430**, 415-423 (2018).
15. K. Balachandran, T. Kalaivani, D. Thangaraju, S. Mageswari, M.S. V. Senan, and A. Preethi, Fabrication of photoanodes using sol-gel synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> for enhanced DSSC efficiency, *Mater. Today: Proc.*, **37**, 515-521 (2021).
16. Y. X. Dong, X. L. Wang, E. M. Jin, S. M. Jeong, B. Jin, and S. H. Lee, One-step hydrothermal synthesis of Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye-sensitized solar cell application, *Renew. Energ.*, **135**, 1207-1212 (2019).
17. K. Balachandran, T. Kalaivani, D. Thangaraju, S. Mageswari, M. S. V. Senan, and A. Preethi, Fabrication of photoanodes using sol-gel synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> for enhanced DSSC efficiency, *Mater. Today: Proc.*, **37**, 515-521 (2021).
18. Y. X. Dong, X. L. Wang, E. M. Jin, S. M. Jeong, B. Jin, and S. H. Lee, One-step hydrothermal synthesis of Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye-sensitized solar cell application, *Renew. Energ.*, **135**, 1207-1212 (2019).
19. D.-H. Yoon, M. R. U. D. Biswas, and A. Sakthisabarimoorathi, Enhancement of photoelectrochemical activity by Ag coating on black TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, **291**, 126675 (2022).
20. Y. Li, H. Wu, H. Chen, Q. Huang, L. Cai, Y. Du, S. Liu, Z. Sheng, and J. Gao, Surface enhanced Raman effect of Ag/TiO<sub>2</sub> thin films with arbitrarily cut, flexible and reusable performance, *Optik*, **185**, 510-514 (2019).
21. K. Nanaji, R. K. S. K. Janardhana, T. N. Rao, and S. Anandan, Energy level matching for efficient charge transfer in Ag doped - Ag modified TiO<sub>2</sub> for enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.*, **794**, 662-671 (2019).
22. G. K. Hassan, W. H. Mahmoud, A. Al-sayed, S. H. Ismail, A. A. El-Sherif, and S. M. A. d. E. Wahab, Multi-functional of TiO<sub>2</sub>@Ag core-shell nanostructure to prevent hydrogen sulfide formation during anaerobic digestion of sewage sludge with boosting of bio-CH<sub>4</sub> production, *Fuel*, **333**, 126608 (2023).
23. M. Michalska, J. Pavlovský, K. Lemanski, M. Małecka, M. Ptak, V. Novak, M. Kormunda, and V. Matejka, The effect of surface modification with Ag nanoparticles on 21 nm TiO<sub>2</sub>: anatase/rutile material for application in photocatalysis, *Mater. Today Chem.*, **26**, 101123 (2022).
24. E. Alikhaidarova, D. Afanasyev, and N. Ibrayev, Electrical properties of nanocomposite materials based on PEDOT:PSS polymer mixture doped with Ag, Ag-TiO<sub>2</sub> and Ag-SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Today: Proc.*, **25**, 28-32 (2020).
25. S.-B. Sim and J.-D. Han, Synthesis of SiO<sub>2</sub>/Ag core-shell nanoparticles for conductive paste application, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 28-34 (2020).
26. S.-B. Sim and J.-D. Han, Sonochemical synthesis of copper-silver core-shell particles for conductive paste application, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 782-788 (2018).
27. S.-H. Chen, S.-H. Chan, Y.-T. Lin, and M.-C. Wu, Enhanced power conversion efficiency of perovskite solar cells based on mesoscopic Ag-doped TiO<sub>2</sub> electron transport layer, *Appl. Surf. Sci.*, **469**, 18-26 (2019).
28. S. Mondal and D. Basak, Plasmon assisted high ultraviolet to visible broad band photosensitivity in lateral Ag NPs-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film, *Surf. Interfaces*, **31**, 102090 (2022).
29. R. Lakra, R. Kumar, S. Kumar, D. Thatoi, and A. Soam, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles as electrodes for supercapacitor, *Mater. Today: Proc.*, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.271>.
30. K. Rajangam, S. Amuthameena, S. Thangavel, V.S. Sanjanadevi, and B. Balraj, Synthesis and characterisation of Ag incorporated TiO<sub>2</sub> nanomaterials for supercapacitor applications, *J. Mol. Struct.*, **1219**, 128661 (2020).
31. K. I. Dhanalekshmi and K. S. Meena, Comparison of antibacterial activities of Ag@TiO<sub>2</sub> and Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **128**, 887-890 (2014).
32. D. Wang, B. Zhang, H. Ding, D. Liu, J. Xiang, X. J. Gao, X. Chen, Z. Li, L. Yang, H. Duan, J. Zheng, Z. Liu, B. Jiang, Y. Liu, N. Xie, H. Zhang, X. Yan, K. Fan, and G. Nie, TiO<sub>2</sub> supported single Ag atoms nanozyme for elimination of SARS-CoV2, *Nano Today*, **40**, 101243 (2021).
33. S. Das, K. Saxena, L. P. Goswami, J. Gayathri, and D. S. Mehta, Mesoporous Ag-TiO<sub>2</sub> based nanocage like structure as sensitive and recyclable low-cost SERS substrate for biosensing applications, *Opt. Mater.*, **125**, 111994 (2022).
34. Z. Wang, A. A. Haidry, L. Xie, A. Zavabeti, Z. Li, W. Yin, R. L. Fomekong, and B. Saruhan, Acetone sensing applications of Ag modified TiO<sub>2</sub> porous nanoparticles synthesized via facile hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.*, **533**, 147383 (2020).
35. V. V. Lysak, Optical properties of core/shell nanoparticles: Comparison of TiO<sub>2</sub>/Ag and Ag/TiO<sub>2</sub> structures, *Mater. Today: Proc.*, **4**, 4890-4895 (2017).
36. W. Y. Padrón-Hernández, M. C. Ceballos-Chuc, D. Pourjafari, G. Oskam, J. C. Tinoco, A. G. Martínez-López, and G. Rodríguez-Gattorno, Stable inks for inkjet printing of TiO<sub>2</sub> thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **81**, 75-81 (2018).
37. K. Solanki, D. Parmar, C. Savaliya, S. Kumar, and S. Jethva, Surface morphology and optical properties of sol-gel synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effect of Co, Pd and Ni-doping, *Mater. Today: Proc.*, **50**, 2576-2580 (2022).
38. M. Yalcin, The effect of pH on the physical and structural properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Cryst. Growth*, **585**, 126603 (2022).
39. U. Sirisha, B. Sowjanya, H. R. Anjum, T. Punugoti, A. Mohamed, and M. Vangalapati, Synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the application of photocatalytic degradation of synthetic toxic dye acridine orange, *Mater. Today: Proc.*, **62**, 3444-3449 (2022).
40. J. Noh, M. Yi, S. Hwang, K. M. Im, T. Yu, and J. Kim, A facile synthesis of rutile-rich titanium oxide nanoparticles using reverse micelle method and their photocatalytic applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, **33**, 369-373 (2016).
41. T. Tatarchuk, N. Danyliuk, A. Shyichuk, W. Macyk, and M. Naushad, Photocatalytic degradation of dyes using rutile TiO<sub>2</sub> synthesized by reverse micelle and low temperature methods: real-time monitoring of the degradation kinetics, *J. Mol. Liq.*, **342**, 117407 (2021).
42. O. Pryshechepa, P. Pomastowski, and B. Buszewski, Silver nano-



- particles: Synthesis, investigation techniques, and properties, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **284**, 102246 (2020).
43. W. Li, X. Xu, W. Li, P. Liu, Y. Zhao, Q.g Cen, and M. Chen, One-step synthesis of Ag nanoparticles for fabricating highly conductive patterns using infrared sintering, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, 142-151 (2020).
  44. J. Eastoe, M. J. Hollamby, and L. Hudson, Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **128-130**, 5-15 (2006).
  45. D. Singha, N. Barman, and K. Sahu, A facile synthesis of high optical quality silver nanoparticles by ascorbic acid reduction in reverse micelles at room temperature, *J. Colloid Interface Sci.*, **413**, 37-42 (2014).
  46. T. Kiba, K. Masui, Y. Inomata, A. Furumoto, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, Control of localized surface plasmon resonance of Ag nanoparticles by changing its size and morphology, *Vacuum*, **19**, 110432 (2021).
  47. F. Ghanbary and A. Jafarian, Preparation and photocatalytic properties of silver doped titanium dioxide nanoparticles and using artificial neural network for modeling of photocatalytic activity, *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, **5**, 2889-2898 (2011).
  48. R. Desai, V. Mankad, S. K. Gupta, and P. K. Jha, Size distribution of silver nanoparticles: UV-visible spectroscopic assessment, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **4**, 30-34 (2012).
  49. A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Ávalos-Borja, F. F. Castellón-Barraza, and A. Posada-Amarillas, Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol, *Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, **27**, 104-112 (2005).
  50. A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Ávalos-Borja, F. F. Castellón-Barraza, and A. Posada-Amarillas, Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 90-96 (2008).
  51. C. Xu, W.-j. Li, Y.-m. Wei, and X.-y. Cui, Characterization of SiO<sub>2</sub>/Ag composite particles synthesized by in situ reduction and its application in electrically conductive adhesives, *Mater. Des.*, **83**, 745-752 (2015).
  52. P. S. Popovetskiya and D.I. Beketovaa, Silver nanoparticles stabilized by AOT and Tergitol NP-4 mixture: Influence of composition on electrophoretic concentration, properties of concentrated organosols and conductivity of films, *Colloids Surf. A*, **568**, 51-58 (2019).
  53. Z. Moradi, K. Akhbari, A. Phuruangrat, and F. Costantino, Studies on the relation between the size and dispersion of metallic silver nanoparticles and morphologies of initial silver(I) coordination polymer precursor, *J. Mol. Struct.*, **1133**, 172-178 (2017).
  54. S. I. Mogal, V. G. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P. A. Joshi, and D. O. Shah, Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: Influence of silver on structural, textural, and photocatalytic properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 5749-5758 (2014).

#### Authors

Sang-Bo Sim; Ph.D., CEO, Changsung Nanotech Co., Ltd., Gimhae 50969, Korea; cfissb@hanmail.net

Jong-Dae Han; Ph.D., Professor, School of Smart Green Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea; jdhan@changwon.ac.kr