

Ag/TiO₂ 미세입자 합성물의 특성 분석

강경호 , 조용기, 김순금

씨에스에너지(주) 기업부설연구소

Characterization of Ag/TiO₂ Nanoparticles Synthesis

Kyungho Kang, Yonggi Jo, and Sun-Geum Kim

Research and Development Center, CS Energy, Jangseong 57247, Korea

(Received December 14, 2023; Revised December 28, 2023; Accepted December 28, 2023)

Abstract: This study examines a manufacturing process for the photoelectrode material of dye-sensitized solar cell (DSSC) intending to increase efficiency through the surface plasmon resonance phenomenon of nanoparticles with a composite structure made of Ag and TiO₂. This invention involves the use of Ag and TiO₂ nanoparticles in the solar cell. These nanoparticles cause surface plasmon resonance, which amplifies and scatters incident solar energy, enhancing the dye's rate of light absorption. It also makes it possible to absorb energy in wavelength ranges that were previously difficult to do, which increases efficiency. Centrifugal separation and heat synthesis are used to create the composite metal structures, and certain combinations are used to decide the particle morphologies. To increase the efficiency of organic solar cells and DSSC, the Ag/TiO₂ composite structure is therefore quite likely to be used.

Keywords: DSSC, LSPR, Silver, TiO₂

1. 서론

염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)는 태양광 입사각 의존도가 낮아 다양한 각도에서도 빛을 잘 흡수하여 태양광의 산란광이나 옥내 확산 광도에서도 작동이 가능하고 저조도 환경에서도 발전이 가능하여 빛의 이용률이 우수한 태양전지이다 [1-3]. DSSC에 사용되는 TiO₂는 산업적으로 많은 부존량과 안정성이 높으며 내구성이 우수한 것으로 알려져 있으며, 제조 공정 또한 실리 콘 태양전지 및 박막 태양전지처럼 증착 등의 고비용 공정이 필요하지 않아 원가 구조상 장점이 많은 소재이다 [4-7].

DSSC는 광전극, 상대전극, 전해질, 염료로 구성되는데 광전극 소재로 사용되는 TiO₂는 빛을 조사받으면 valance band에 있던 전자가 conduction band로 여기하고, 이때 Ag와 같은 금속 나노입자(nanoparticles, NPs)가 주위에 존재하면 에너지 준위가 낮은 Ag NPs의 표면으로 전자가 이동되어 축적되는데 이 현상을 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)이라고 하며 금속의 광학적 성질에 있어서 중요한 역할을 한다. 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)은 NPs와 같은 금속 NPs의 표면에 국한되어 존재하는 surface plasmon을 의미하고 LSPR의 공진 주파수는 구성성분, 크기 및 모양 변화에 따라 조정된다 [8]. 플라즈몬 공명 발생 시 전자기파는 나노 미세입자의 표면 부근에서 강하게 증폭하게 되고, 특정 파장의 빛을 강하게 흡수 또는 산란하게 된다.

최근 DSSC 구성요소들에 영향을 미치지 않으면서 입사광을 효과적으로 흡수하기 위해 귀금속 나노 입자에 발현

✉ Kyungho Kang; khkang1984@naver.com

Copyright ©2024 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.

되는 LSPR 현상을 활용하는 방안이 보고되고 있다 [9-11]. 이때 귀금속 NPs의 크기가 LSPR에 미치는 영향을 조사한 결과 TiO_2 지지체 위에 증착된 플라즈몬 입자의 크기가 LSPR에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 플라즈몬 매개의 전자 전달 효율성은 전달된 전자의 다양한 환원 전위로 인해 금속 NPs의 크기를 변경함으로써 제어할 수 있는데 작은 크기의 NPs가 더 높은 촉매 활성을 나타내는 것으로 관찰되었다 [12]. 이러한 입자 조절 방법 중 하나인 코어셸 구조는 하나의 코어에 더 작은 크기의 셸이 여러 개 붙어 있는 구조로 접촉 계면이 국소적일 수밖에 없어 금속 NPs와 TiO_2 간 접촉 계면 최대화를 위해 NPs 입자 크기를 최소화하는 방법으로 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 TiO_2 합성을 위한 출발물질로 기존에 TiO_2 NPs 제조에 주로 사용되던 TTIP, $TiCl_4$ 등을 대신하여 tetrabutoxide monomer (TTB)를 사용하였고, Ag NPs와 TiO_2 NPs의 제조에 있어 기존에 주로 사용되는 방법은 하나의 물질은 분말 형태로 제조한 다음 다른 물질은 전구체를 제조한 다음 혼합하여 제조하는 것이 일반적인 제조 방법이지만 본 연구에서는 전구체 상태로 두 개의 소재를 합성한 뒤 수열합성 하여 더 작은 사이즈에서의 입자의 핵 성장과 입자 간 결합을 진행하였다. 합성 방법은 수열합성 방법을 이용하였으며, Ag NPs 전구체를 만드는 합성 변수로 환원제 함량 변화와 수열합성 온도를 조절하여 표면 형상과 결정성을 확인하였다. 최적 조건이라 판단된 합성 조건을 이용하여 TEM, XPS, UV-vis spectroscopy 분석을 하여 구조와 LSPR 현상을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 Ag NPs 전구체 제조

환원제 sodium borohydride ($NaBH_4$)와 0.125 M Hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC), 0.10 M Silver nitrate ($AgNO_3$), D.I.W 10 ml를 상온에서 40분간 교반한 시드용액에 0.10 M Silver nitrate ($AgNO_3$)와 10 mM Sodium sulfide hydrate (Na_2S), 30 mM Hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC)을 혼합하여 70°C에서 20분간 교반하였다. 제조된 합성물에 0.5 M L(+)-ascorbic acid를 주입한 다음 70°C에서 60분간 교반하고 원심분리기를 통해 노란색의 Ag NPs 전구체를 제조하였다.

2.2 TiO_2 합성과 Ag/ TiO_2 composite 수열합성

0.52 μ M tetrabutoxide monomer (TTB)를 에탄올 120 ml에 넣고 10분간 교반하여 용액상태의 TiO_2 출발물질을 제조한 다음 앞서 제조한 Ag NPs 전구체를 20 ml를 첨가한 후 20분간 교반하였다. 합성 용액은 원심분리하여 현탁액을 분리한 다음 테프론 용기에 포집하여 수열합성을 진행하였다. 수열합성 후 자연냉각하여 상온에서 준비된 vial에 담아 건조한 후 500°C로 하소하여 Ag/ TiO_2 composite을 제조하였다.

2.3 합성 조건의 변화

본 연구에서는 Ag/ TiO_2 composite의 합성 조건 최적화를 위해 강한 환원제인 sodium borohydride ($NaBH_4$)의 함량을 45 μ L와 450 μ L로 변화시켜 Ag 미세입자의 응집 및 성장 변화에 대한 변수와 Ag NPs와 TiO_2 NPs의 결합 유도를 위한 방법을 수열합성 유지 온도를 변화하여 비교 분석하였다. 각 시료를 구분하기 위해 환원제 Ag 전구체의 제조 함량비 1[Ag(1)] : 10[Ag(10)]과 수열합성 온도 100°C [$TiO_2(100)$], 200°C [$TiO_2(200)$]를 병기하여 표기하였다.

2.4 특성 평가

제조 분말들의 표면 형상은 전계방출주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, REGULUS 8100, Hitachi)을 사용하여 조사하였고 형태학, 결정구조 및 화학 조성은 고해상도투과전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM, JEM-2100F, JEOL)을 이용하였다. 결정상 분석은 X선 다목적 회절분석기(multy-purpose X-ray diffractometer, SmartLab, Rigaku)를 이용하여 분석하였고, 자외선, 가시광선 분광법(ultraviolet/visible spectroscopy, UV-Vis)을 이용해서 흡수도를 분석, X선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 이용하여 결합상태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 환원제 함량과 수열합성 온도 변화에 따라 제조한 NPs의 표면 형상을 FE-SEM을 이용하여 확인하였다. 합성된 NPs 형상은 전체적으로 구 형상을 띠고 있었고, 수

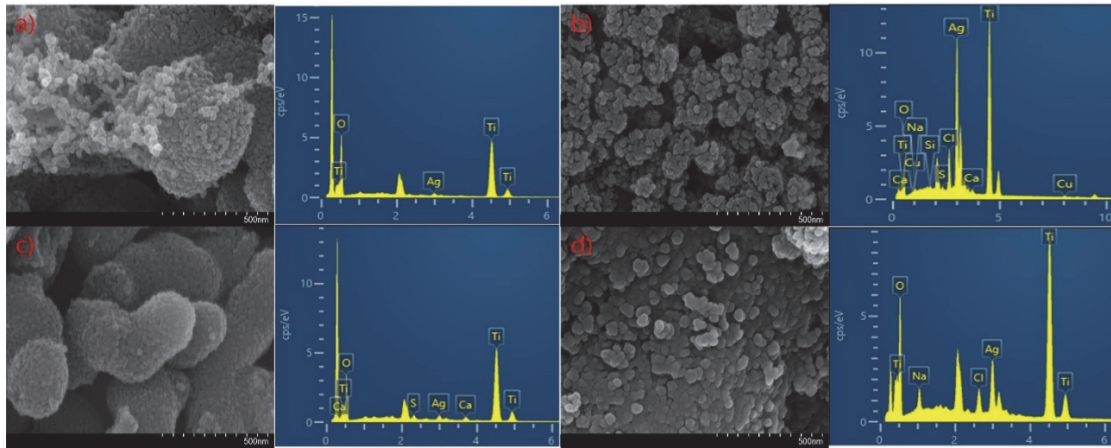


Fig. 1. FE-SEM image of Ag/TiO₂ composite: (a) Ag(1)/TiO₂(100), (b) Ag(10)/TiO₂(100), (c) Ag(1)/TiO₂(200), and (d) Ag(10)/TiO₂(200).

열합성 온도가 높아짐에 따라 입자들의 크기와 응집도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Ag 환원제의 함량에 따라서 응집도가 큰 것을 확인할 수 있는데 이것은 합성 시 Ag 함량이 낮아 Ag/TiO₂의 결합이 아닌 동일원소 간의 결합으로 유추해볼 수 있다. 해당 표면의 EDS 분석을 통해 결정상의 원소 분석을 실시한 결과 환원제의 함량이 늘수록 Ag 피크의 강도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 결정상에서 Ag 함량의 차이를 환원제 양을 변화시키는 것으로 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 수열합성 온도가 올라갈수록 입자가 커지는 것은 Ranjitha [13]의 연구 결과를 통해 알 수 있으며, 응집도의 증가는 Dey [14]의 연구로 확인할 수 있다.

그림 2는 제조된 Ag/TiO₂ 입자의 결정구조를 확인하기 위하여 분말을 이용하여 X선 회절 분석을 실시하였고, 이

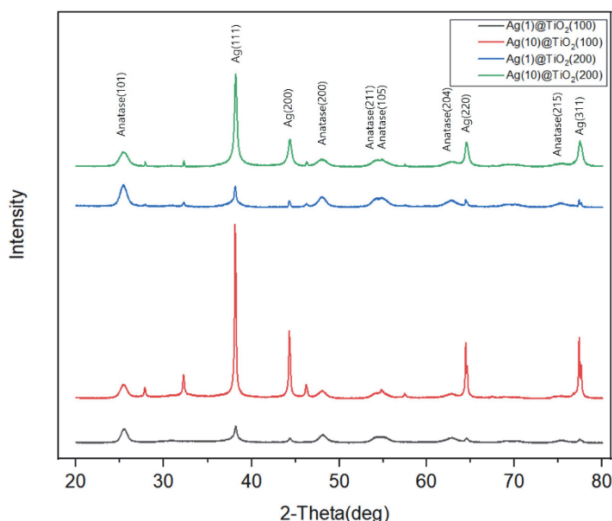


Fig. 2. XRD patterns of Ag/TiO₂ composite.

에 대한 결과를 나타내고 있다. TiO₂의 결정형에는 rutile, anatase, brookite의 3종류가 대표적이다. 열역학적으로 안정한 상은 rutile 상이지만 Ti-O-Ti 결합 각도의 차이로부터 anatase 상의 결정이 정공 이동도가 크고 정공의 표면에 도달이 빨라 환원 전위가 매우 높으며, 밴드 갭이 anatase가 rutile에 비하여 더 크기 때문에 태양광 발전 소재로 많이 활용된다 [15]. TiO₂ anatase 결정상과 Ag 결정상을 확인하였다. 모든 조건에서 TiO₂의 anatase 결정구조를 나타내는 회절각 2θ 가 25.3°이면 (101), 48.0°는 (200), 53.9°는 (105), 55.0°는 (211)에서 뚜렷한 피크를 관찰할 수 있었으며, 제조된 TiO₂ NPs가 rutile에서 순수한 anatase 상으로 결정구조가 변화되었음을 나타낸다. 회절각 2θ 가 38.1°이면 (111), 44.3°는 (200), 64.4°는 (220), 77.4°는 (311)에서의 뚜렷한 피크는 결정성이 높은 Ag 상의 존재를 나타내고 있다. 각 결정 분석으로 확인한 결과, 환원제 함량 증가는 Ag 합성 시 결정성 향상에 큰 역할을 하였으며, TiO₂ anatase 결정성에 100~200°C의 수열합성 온도는 영향이 없는 것으로 확인되었다. NPs 입자의 크기는 Scherrer equation으로 계산하였고 표 1에 나타냈으며 합성 온도가 증가함에 따라 입자들의 크기는 증가하는 것으로 확인되었다.

표면 분석을 통해 입자의 크기가 가장 작고 밀집도가 낮은 조건의 Ag(1)/TiO₂(100)과 Ag(10)/TiO₂(100)을 TiO₂ NPs와 함께 XPS 스펙트럼 분석을 실시하였다. 그림 3의 XPS 분석 결과 C 1s, O 1s, Ag 3d, Ti 2p의 피크를 확인할 수 있었다.

모든 시료에서 검출되는 C 1s 피크(284 eV)는 calibration standard로 사용한 탄소가 검출된 것이며, 강한 O 1s 피크(530 eV)는 TiO₂의 강한 이온 결합에 기인한 것임을 확

Table 1. The particle size calculated from XRD data using Scherrer equations.

Composite	Ag		TiO ₂	
	FWHM	Size	FWHM	Size
Ag(1)/TiO ₂ (100)	0.75	11.94	0.91	9.35
Ag(10)/TiO ₂ (100)	0.52	17.23	0.88	9.67
Ag(1)/TiO ₂ (200)	0.31	28.89	0.71	11.98
Ag(10)/TiO ₂ (200)	0.235	38.11	0.73	11.66

인할 수 있다 [16]. O 1s의 소수 피크(532.1eV)는 수열합성 및 합성 제조 시 TiO₂ 표면에 존재하는 OH 수산기로 인하여 발생하는 피크로 확인되었다 [17]. Ti 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼은 각각 (458.4 eV)와 (464.1 eV) 두 가지 특

징적인 피크를 보여주며 Ti 2p_{3/2} 및 Ti 2p_{1/2} 상태를 나타낸다. 두 피크 사이의 거리(5.7 eV)와 바인딩에너지는 TiO₂에서 Ti⁴⁺의 형성을 나타낸다 [18]. 두 개의 Ag NPs 피크의 XPS 스펙트럼은 Ag 3d_{5/2}, Ag 3d_{3/2}, 피크의 결합 에너지를 나타내고 Ag core는 주로 금속 형태로 존재한다. 두 상태 간격 6.0 eV 또한 금속 Ag를 나타내고 있다. 문헌상 Ag의 결합 에너지로 확인되는 Ag(1)/TiO₂(100)의 Ag 3d 피크 (367.4 eV), (373.4 eV)와는 다르게 Ag(10)/TiO₂(100)의 Ag 3d 피크 (367.6 eV), (373.6 eV)는 약 0.2 eV 높은 결합 에너지 방향으로 shift 되어 있고 강도 역시 강해진 것으로 확인되는데, 이것은 Ag 환원제 조절과 소형화 생성된 NPs와 TiO₂ NPs의 결합으로 인한 LSPR 현상이 더욱 강해지는 것이라 판단된다.

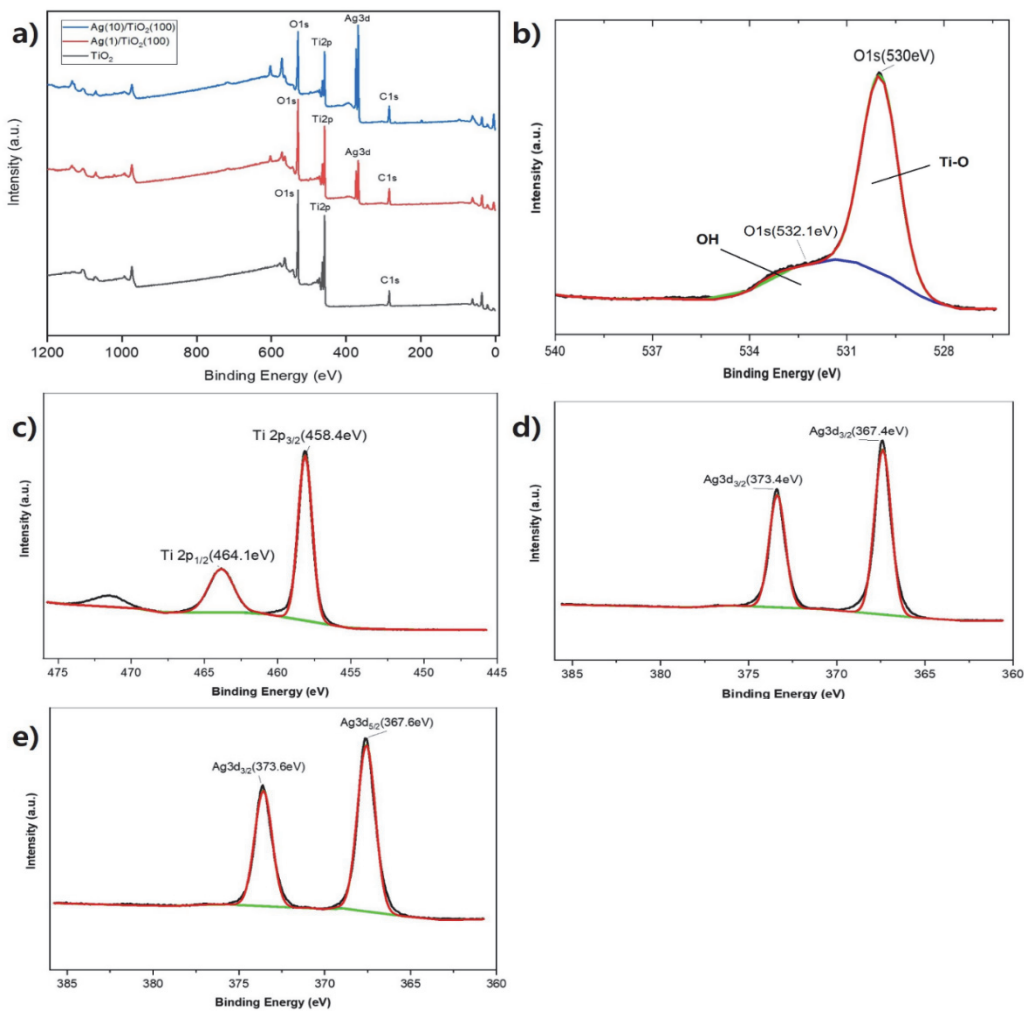


Fig. 3. XPS spectrum of (a) the full XPS spectrum Ag(1)/TiO₂(100), Ag(10)/TiO₂(100), TiO₂, composite NPs, (b) O 1s, (c) Ti 2p, (d) Ag 3d of Ag(1)/TiO₂(100), and (e) Ag 3d of Ag(10)/TiO₂(100).

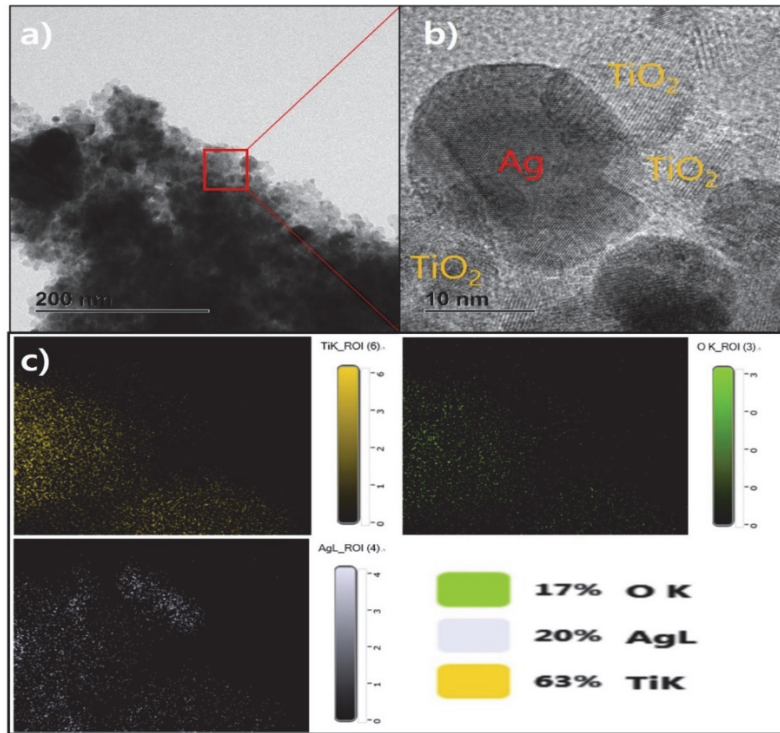


Fig. 4. HR-TEM image and EDAX element mapping images of Ag/TiO₂ composite: (a) TEM image, (b) magnified TEM image, and (c) TEM-EDAX element mapping image of Ag/TiO₂ composite.

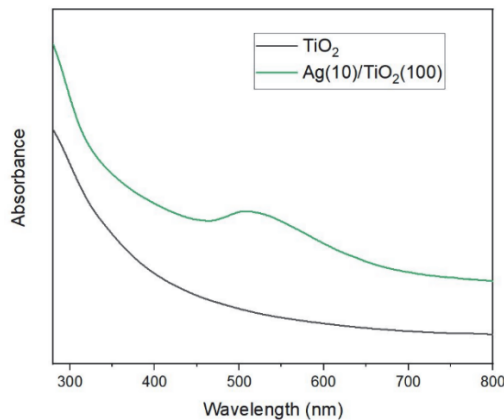


Fig. 5. UV-vis absorption spectra of TiO₂ and Ag(10)/TiO₂(100) NPs.

그림 4는 앞선 실험에서 LSPR 효과를 가장 부합한 조건이라 선정한 Ag(10)/TiO₂(100)의 NPs 분말을 HR-TEM을 이용하여 결정 구조 및 조성에 관한 분석을 실시하였다.

이때 확인한 Ag NP의 사이즈는 약 20 nm로 확인되고 TiO₂의 크기는 약 10 nm로 확인되며 SEM image 확인 결과와 같은 구 형태를 나타낸다. TEM-EDAX elemental

overlay 맵핑을 확인해 보면 다수의 Ag와 TiO₂ NPs 밀집 군이 형성된 것을 확인할 수 있으며 Ag 입자보다 많은 양의 TiO₂가 존재하는 것을 확인하였다.

TiO₂와 Ag(10)/TiO₂(100) NPs의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 그림 5에서 나타내었다. TiO₂ 나노 분말은 가시광선 영역에서 저강도 흡수 대역을 보였지만, 400 nm 이하의 단파장에서는 전자가 valance band에서 conduction band로 전환하기 때문에 흡수 강도가 증가하였다. 순수 TiO₂ 나노 분말과 대조적으로 Ag(10)/TiO₂(100) NPs는 red shift에 따른 장파장 영역으로 광범위한 흡수 특성을 보였으며 이는 Ag NPs 첨가로 인한 LSPR 효과에 기인할 수 있다 [19].

4. 결론

Ag NPs와 TTB를 이용한 수열합성법으로 Ag/TiO₂ NPs composite을 제조하는 데 있어 합성온도와 환원제 함량을 변화하여 합성을 실시하였다. Microscopy 이미지를 확인한 결과 합성온도가 상승함에 따라 NPs의 크기와 밀집도가 커지는 것을 확인하였다. X선 회절분석법을 통해

TiO₂ anatase phase와 Ag 모두의 결정성이 좋은 조건은 환원제 함량이 높은 Ag(10)/TiO₂(100), Ag(10)/TiO₂(200) 조건으로 확인되었다. 환원제 함량 조절을 통해 Ag의 결정성을 향상시킬 수 있었고 입자의 크기와 밀집도를 낮추는 온도는 100°C 수열합성 온도가 적절한 합성온도라고 판단된다. XPS 분석을 통해 Ag/TiO₂ 합성을 확인할 수 있었으며 Ag(10)/TiO₂(100)에서 peak shifting이 발생한 것을 확인하였고, UV-Vis spectroscopy를 통해 흡광도를 측정한 결과 피크의 red shift가 발생하여 장파장 영역으로의 흡광도가 높아짐에 따라 LSPR 효과를 촉진할 수 있을 것이라 판단되며 이러한 composite 구조를 활용한다면 염료감응형 태양전지의 광전극 소재와 광촉매로서 다양한 분야의 활용이 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Kyungho Kang

<https://orcid.org/0009-0003-9620-1068>

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부와 중소기업기술정보진흥원의 ‘지역특화산업육성+(R&D, S3257339)’ 사업의 지원을 받아 수행된 연구 결과임.

REFERENCES

- [1] X. G. Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 427 (2011).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.5.427>
- [2] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, and G. Nelles, *Nat. Mater.*, **4**, 607 (2005).
doi: <https://doi.org/10.1038/nmat1433>
- [3] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, Y. Wada, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **35**, 252 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1246/cl.2006.252>
- [4] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576 (1997).
doi: <https://doi.org/10.1021/jp962377q>
- [5] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613 (2001).
doi: <https://doi.org/10.1021/ja003299u>
- [6] K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, and N. Tanabe, *J. Photochem. Photobiol., A*, **164**, 193 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.01.028>
- [7] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C*, **4**, 145 (2003).
doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
- [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] Y. Yoo and P. Mulvaney, *J. Korean Ceram. Soc.*, **40**, 902 (2003).
doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2003.40.9.902>
- [10] 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>
- [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] T. Kiba, K. Masui, Y. Inomata, A. Furumoto, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, *Vacuum*, **19**, 110432 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110432>
- [13] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, S. Agilan, and R. Balasundaraprabhu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **24**, 553 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0831-5>
- [14] S. Dey and S. C. Roy, *Ceram. Int.*, **47**, 14603 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.043>
- [15] H. Zhang, C. Liang, J. Liu, Z. Tian, G. Wang, and W. Cai, *Langmuir*, **28**, 3938 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1021/la2043526>
- [16] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1915 (1999).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02016.x>
- [17] H. Yin, K. Yu, C. Song, R. Huang, and Z. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 14851 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1021/am501549n>
- [18] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, **75**, 2945 (1994).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.356190>
- [19] M. Taheri, F. Hajiesmaeilbaigi, A. Motamedi, and Y. Golian, *Laser Phys.*, **25**, 065901 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/6/065901>