

Silver Mirror Substrate를 이용한 Phenol Red의 SERS 연구

이철재 · 강재수 · 한인수 · 이무삼*
경북대학교 사범대학 화학교육과
(2002. 10. 30 접수)

SERS Study of Phenol Red Using the Silver Mirror Substrates

Chul Jae Lee, Jae Soo Kang, In Soo Han, and Mu Sang Lee*

Department of Chemistry Education, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Received October 30, 2002)

요 약. 최근 연구 자료에 의하면 Tollen의 방법을 이용하여 만들어진 silver mirror substrate의 SERS 효과가 다른 substrate에 비해 상당히 뛰어난 효과가 있다는 것으로 보고되었다. 본 연구에서는 이러한 silver mirror substrate의 특성을 알아보기 위하여 환원제의 종류, 시간 및 열처리에 따른 silver mirror substrate의 변화를 조사하였다. 또한 이러한 변화가 phenol red의 SERS 증강에 미치는 영향 및 흡착 배향과 어떠한 상관관계가 있는 지에 대해서 연구하였다.

주제어: 표면증강라만산란, 은거울반응, 페놀레드, 틸렌스법

ABSTRACT. It was recently reported that the SERS effect of the silver mirror substrate made by Tollen's method is much superior to that of other substrates. In this study, the experiments for comparison were done, where we checked the characteristics of silver mirror substrate made by different reductants, time interval and thermal treatments. We also surveyed correlations in substrates changes, the influence of SERS enhancement, and adsorbed orientation of phenol red.

Key words: SERS, Silver Mirror Reaction, Phenol Red, Tollen's Method

서 론

표면강화라만산란(Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)은 거칠게 처리된 특정 금속 표면에 흡착되어 있거나 수백 나노미터 이내의 거리에 위치해 있을 때 발생하는 라만 산란의 일종으로 이때 라만 산란의 세기는 일반 라만의 세기와 비교하여 $10^4 \sim 10^6$ 배 혹은 그 이상 증가되는 현상을 말하며 거친 금속표면에 흡착되어진 분자의 흡착양식이나 표면화학반응을 연구하는데 매우 유용하게 사용되어지고 있다.^{1,3} 현재까지 SERS 실험에 사용된 기질로는 전극형태(electrode type), 졸 형태(sol type), 필름형태(film type), 박막형태(foil type) 등이 있으며 최근에 Y. Wu⁴ 및 Y. Saito⁵의 보고 자료에 의하면 Tollen의 방법에 의해 제조된 silver mirror substrate가 염료화합물(dye compound)에 대해 다른 substrate와 비

교하여 SERS 효과가 뛰어난 것으로 보고되었다.

특히 Y. Saito의 연구에 따르면 SERS 효과는 substrate의 Ag 입자의 크기와 밀접한 연관성이 있는 것으로 보고되어 있으나 Tollen의 방법으로서 silver mirror substrate를 제조할 때 사용되어지는 환원제가 D-glucose에 한정되었다. 따라서, 본 연구에서는 몇 가지 종류의 환원제를 이용하여 silver mirror substrate를 제조한 다음 각 환원제에 따른 phenol red에 대한 SERS 효과의 상관성과 기질에 흡착된 phenol red 분자의 흡착 배향을 알아보기 위하여 가장 일반적인 방법으로 알려진 표면선택법칙(surface selection rule)⁶을 바탕으로 조사하였다. 또한, 시간에 따른 silver mirror substrate의 SERS 효과와 고체 substrate의 단점인 표면에 형성된 film의 강도를 증가시키기 위하여 몇 가지 온도에서 열처리를 수행한 후 SERS 효과를 비교 검토해 보았다.

실 험

시약. 본 실험에 사용된 silver nitrate, D-glucose, 및 phenol red는 Aldrich사 제품을, acetaldehyde와 formaldehyde, ammonium hydroxide, NaBH₄ 등은 Junsei사 제품을 구입하여 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

D-glucose에 의한 silver mirror substrate의 제조. 12 mm×25 mm 유리판을 진한 H₂SO₄ 용액과 30 wt.% H₂O₂ 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 세척하고 다시 3차 증류수로 수회 세척한 후 건조하여 배양접시에 넣는다. 여기에 5 wt.% 실버암모니아용액(AgNO₃ 0.5 g을 28 wt. %-NH₄OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH₃)₂]⁺(aq))과 5 wt.% D-glucose(C₆H₁₂O₆) 용액을 10 mL 혼합한 후 60~70 °C의 온도로 약 1시간 동안 물 증발을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver mirror substrate를 3차 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 본 실험에 사용하였다.

Acetaldehyde에 의한 silver mirror substrate의 제조.

12 mm×25 mm 유리판을 진한 H₂SO₄ 용액과 30 wt.% H₂O₂ 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에 세척한 후 3차 증류수로 수회 세척한 후 건조하여 배양접시에 넣는다. 여기에 1×10⁻² M 실버암모니아용액(AgNO₃ 0.034 g을 28 wt. %-NH₄OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH₃)₂]⁺(aq))과 아세트알데히드(CH₃CHO) 5 mL를 첨가한 후 상온에서 1시간 정도 방치한 후 만들어진 silver mirror substrate를 3차 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 본 실험에 사용하였다.

Formaldehyde에 의한 silver mirror substrate의 제조.

12 mm×25 mm 유리판을 진한 H₂SO₄ 용액과 30 wt.% H₂O₂ 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에 세척한 후 3차 증류수로 수회 세척한 후 건조하여 배양접시에 넣는다. 여기에 1×10⁻² M 실버암모니아용액(AgNO₃ 0.034 g을 28 wt. %-NH₄OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH₃)₂]⁺(aq))과 포름알데히드(HCHO) 5 mL를 첨가한 후 상온에서 1시간 정도 방치한 후 만들어진 silver mirror substrate를 3차 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 본 실험에 사용하였다.

은 콜로이드의 제조. 은 콜로이드는 Creighton 방법⁷을 이용하여 질산은을 수소화붕소나트륨(NaBH₄)으로 환원시켜 제조하였다. 2×10⁻³ M NaBH₄ 용액 60 mL를 1×10⁻³ M 질산은 용액 22 mL와 혼합하면 옅은 오렌지 색깔이 나는 노란색의 콜로이드가 만들어지는데 이것

을 본 실험에 사용하였다.

1.0 mM phenol red의 제조. phenol red 0.376 g을 1000 mL 용량플라스크에 넣은 후 3차 증류수 500 mL를 넣어 녹인 다음 진한 황산 15 mL를 첨가한 후 3차 증류수로 총량이 1000 mL가 되게 희석하여 최종 pH가 1~2 범위가 되게 한 후 이 용액을 측정용에 사용하였다.

기기. 라만 분광기는 0.85 m double monochromator (SPEX 1403)로서 검출기는 열전기적으로 냉각되어 약 -40 °C를 유지하는 PMT(RCA C31034)를 사용하였다. Signal은 PC(Personal Computer)에 interfacing하여 DM 3000R 프로그램으로 라만 스펙트럼을 얻었다. 시료는 아르곤 이온 레이저(coherent INNOVA 90-5)로 514.5 nm의 빛을 100 mW로 조사하여 여기시켰다.

실험결과 및 토의

SERS 효과 비교 및 phenol red의 표면 흡착 배향. 본 실험에서는 silver mirror substrate를 각 환원제에 따라 제조한 다음 phenol red를 이용하여 SERS 현상을 관찰하였다. Fig. 1(A)는 D-glucose로 제작된 silver mirror substrate를 이용하여 관측된 phenol red의 SERS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

Fig. 1(B)에 나타낸 Creighton 방법⁷으로 만들어진 Ag sol의 스펙트럼과 비교해 볼 때 phenol red의 경우에 있어서는 silver mirror substrate가 훨씬 더 우수한 SERS 효과를 나타냄을 알 수 있다. 이와 같이 나타난 phenol red의 특성 라만 밴드들을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1(A)에서 관찰되는 특징적인 라만 밴드들을 바

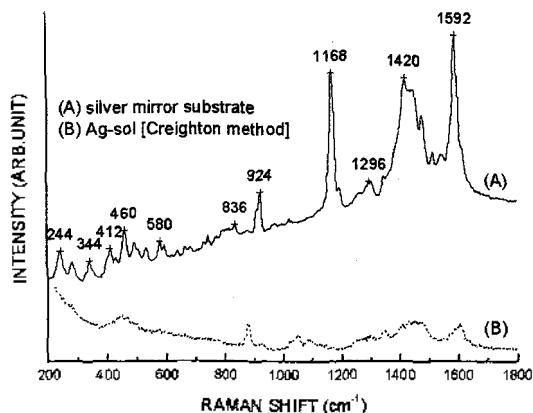


Fig. 1. SERS spectra of 1×10⁻³ M phenol red adsorbed silver mirror substrate and silver sol.

Table 1. Band assignments of Raman spectra of phenol red^a in plane, bphenyl, c out of plane

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
244, 284	breathing of central bonds
344	ip ^a (C ⁺ -Ph ^b) bending
412, 460	oop ^c ring skeletal vibration + oop (C ⁺ -Ph)
492, 532, 580	ring skeletal vibration of radial orientation
640, 744, 836	oop ring (C-H) bending
924	ring skeletal vibration of radial orientation
1168	ip ring (C-H) bending
1296	(C ⁺ -Ph) stretching
1420, 1480, 1512, 1540, 1592	ring (C-C) stretching

^ain plane, ^bphenyl, ^cout of plane.

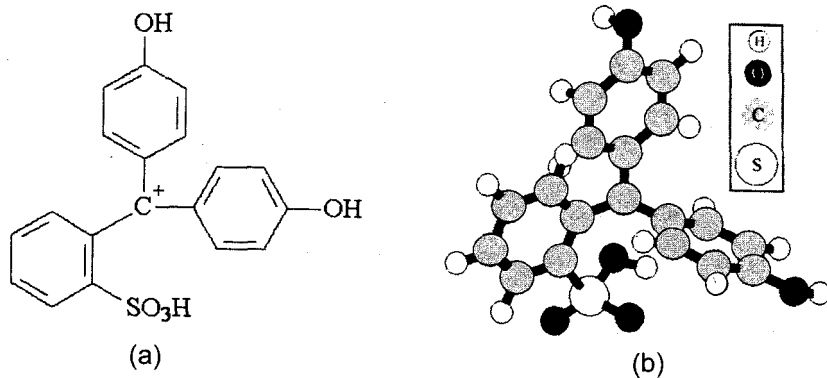


Fig. 2. The structure of phenol red; (a) one dimensional (b) three dimensional.

탕으로 phenol red 분자의 입체적 흡착 배향을 알아보기 위하여, 1차원 구조 및 HyperChem 프로그램의 PM3 방법을 이용하여 가장 안정한 형태의 분자 모델을 3차원 balls and cylinders type으로 Fig. 2에 나타내었다.

SERS에서 기질에 흡착된 물질의 배향을 분석할 때 M. Moskovits와 J. S. Suh 등의 연구자료에 나타난 표면 선택 법칙(surface selection rule)^{2,6,9}이 가장 일반적인 설명방법으로 알려져 있다.

본 연구에 사용된 phenol red의 경우 탄소 양이온을 중심으로 3개의 벤젠 링이 각기 다른 각도로 배향되어 있어 흡착 배향을 정확히 판단하기에는 상당한 난점이 있으나 1168 cm⁻¹에서의 벤젠 링의 C-H 굽힘 진동 밴드와 1420 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹, 1592 cm⁻¹의 벤젠 링의 C-C 신축 진동 모드들에서 강한 밴드들을 보여 주고 있다. 이와 같이 나타난 특징적인 라만 밴드를 바탕으로 예상되어지는 phenol red의 silver mirror substrate에 대한 흡착 배향을 Fig. 3에 나타내었다. 비록 정확한 흡착 배향을 밝히기에는 미흡하지만 Fig. 1에서 나타난 바와

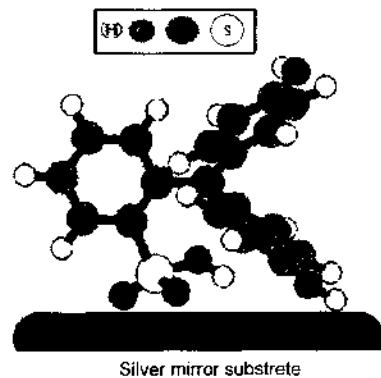


Fig. 3. Plausible orientation of phenol red on silver mirror substrate.

같이 Creighton 방법으로 만들어진 Ag sol과 비교해 볼 때 SERS 분석에 있어서 상당히 우수한 기질인 것은 분명하게 확인할 수 있었다.

시간에 따른 phenol red의 SERS 효과. silver mirror substrate에 대한 phenol red의 시간에 따른 SERS 효과

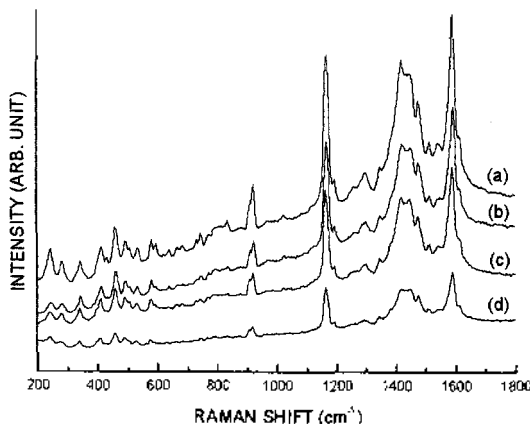


Fig. 4. SERS spectra of 1.0×10^{-3} M phenol red adsorbed on the surface of silver mirror substrate; (a) adsorbed onto 1 day old silver mirror substrate, (b) adsorbed onto 1 week old silver mirror substrate, (c) adsorbed onto 2 weeks old silver mirror substrate, (d) adsorbed onto 6 weeks old silver mirror substrate.

를 알아보기 위하여 5 wt% D-glucose를 환원제로 하여 제조한 silver mirror substrate를 이용하여 제조일로부터 각각 1일, 1주, 2주, 6주의 시간이 경과된 silver mirror substrate에 1×10^{-3} M phenol red를 흡착시켜 측정할 라만 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 시간이 경과함에 따라서 phenol red의 스펙트럼 세기가 감소됨을 알 수 있으며 이는 silver mirror substrate 표면의 변화와 불순물의 흡착 등에 따른 phenol red의 흡착량의 변화를 나타낸다는 사실을 알 수 있다. 또한 분자간화 메커니즘의¹⁰ 관점에서 볼 때 금속표면과 흡착질과의 상호작용에 의하여 금속표면에 흡착된 분자의 일부가 시간에 따라 탈착된다는 사실을 Fig. 4에서 뒷받침해 주고 있다. 이는 결과적으로 silver mirror substrate 표면의 국부적인 전자 기장의 세기가 시간에 따라 감소되어 SERS 효과가 감소되어지는 것으로 보여진다.

환원제의 종류에 따른 phenol red의 SERS 효과. 환원제를 각각 formaldehyde(HCHO)와 acetaldehyde(CH_3CHO), D-glucose($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)를 이용하여 silver mirror substrate를 제조한 다음 1×10^{-3} M phenol red의 SERS 스펙트럼을 관찰하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 라만 밴드의 전체적인 세기가 formaldehyde, acetaldehyde, D-glucose의 순서로 증가하였으며 특징적인 라만 밴드의 위치에는 변화가 나타나지 않았다. 이는 환원제를 달리한 silver mirror

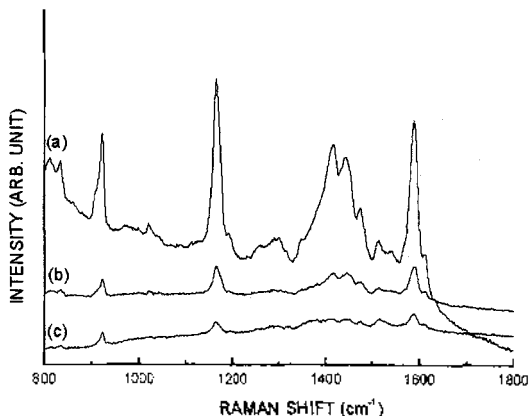


Fig. 5. SERS spectra of 1×10^{-3} M phenol red adsorbed on the surface of silver mirror substrate; (a) D-glucose, (b) acetaldehyde, (c) formaldehyde.

substrate에 흡착된 phenol red의 흡착 배향은 변화가 없음을 나타낸다. 또한, Fig. 5에서 볼 수 있듯이 각 라만 밴드의 SERS 효과가 차이가 나는 것은 Y. Saito⁵ 등의 최근 연구보고서에 의하면 각 substrate 표면을 이루는 Ag 입자의 크기로 설명을 할 수 있다. 즉 표면의 Ag 입자들의 크기가 더 작게 되면 금속에 있는 전자들의 평균자유행로가 작아지고, 표면산란에 의해 추가적인 감소가 나타나게 된다는 것이다.

이러한 사실을 바탕으로 각 환원제에 따른 silver mirror substrate의 Ag 입자의 크기를 알아보기 위하여 Fig. 6에 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 나타내었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 D-glucose, acetaldehyde, formaldehyde를 환원제로 사용했을 경우 Ag 입자의 크기가 각각 약 600-800 nm, 150-500 nm, 100-200 nm로 나타났다. 따라서 이 결과는 Y. Saito 등이 주장한 Ag 입자의 크기와 SERS 효과의 세기와의 관계에서 입자의 크기가 증가할수록 SERS 효과가 증가한다는 사실과 일치하는 결과를 얻을 수 있었으며, Ag sol의 경우에도 이와 상당히 유사한 보고가 L. Livas 등에 의해 보고된 바 있다.¹¹ 또한 Brus 등에 의하면 "hot spot"이라고 부르는 금속 입자의 경계면에서 강한 SERS 효과가 나타난다고 보고되어 있다.¹² 이러한 "hot spot"의 갯수가 Fig. 6의 (a), (b), (c)의 순서로 감소되는 경향을 알 수 있으며, 이는 Fig. 5에 나타난 SERS 스펙트럼의 결과와도 일치함을 알 수 있었다.

얼처리에 따른 Ag film의 부착감과 phenol red의 SERS 효과. silver mirror substrate에서 유리표면과

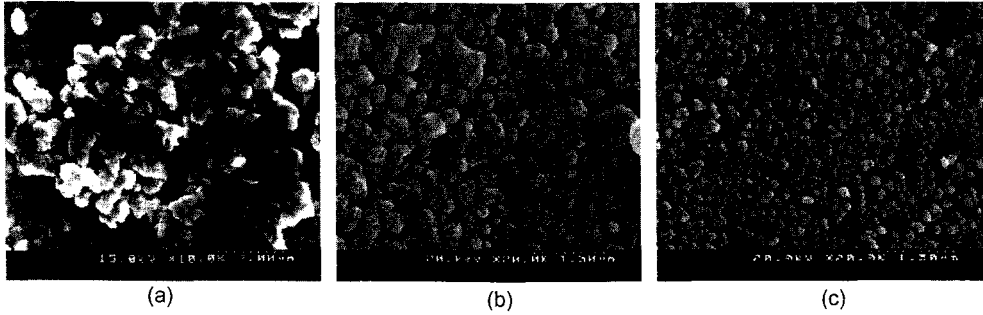


Fig. 6. SEM images of silver mirror substrate; (a) reduced by D-glucose, (b) reduced by acetaldehyde, (c) reduced by formaldehyde.

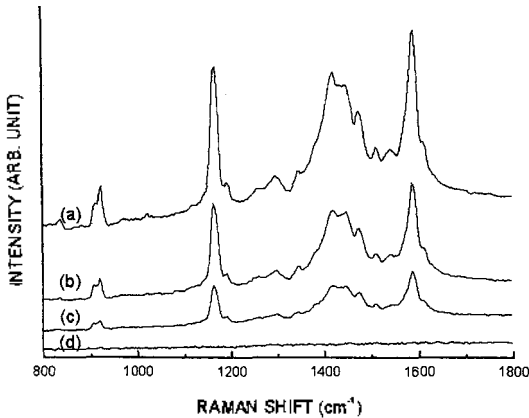


Fig. 7. SERS spectra of 1×10^{-3} M phenol red adsorbed on the surface of silver mirror substrate; (a) thermal treatments at 25 °C, (b) thermal treatments at 50 °C, (c) thermal treatments at 100 °C, (d) thermal treatments at 300 °C.

Ag film과의 부착강도와 SERS 효과를 알아보기 위하여 앞선 결과에서 나타났듯이 가장 SERS 효과가 우수한 D-glucose를 환원제로 사용하여 제작한 silver mirror substrate를 사용하여 25 °C, 50 °C, 100 °C, 300 °C에서 열처리 후 1×10^{-3} M phenol red의 SERS 스펙트럼을 비교 분석하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7의 (a), (b), (c), (d)에서 나타난 바와 같이 열처리 온도를 높이면 유리표면과 Ag film과의 흡착강도는 강화되나 phenol red에 대한 SERS 효과는 감소되었으며 열처리후의 silver mirror substrate의 표면상태 변화를 알아보기 위하여 50 °C와 300 °C에서 열처리한 후 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8의 (a)와 (b)에 나타난 바와 같이 높은 온도에서 열처리를 한 경우 표면의 Ag 입자의 결정성이 줄어들

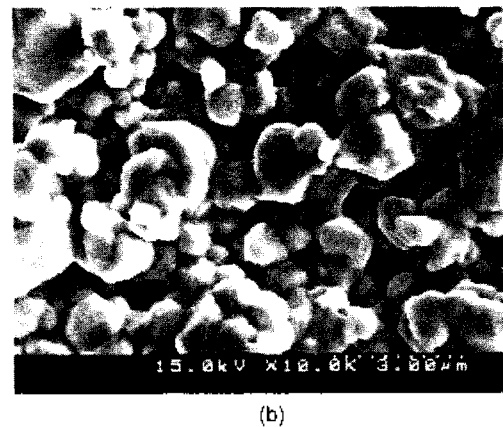
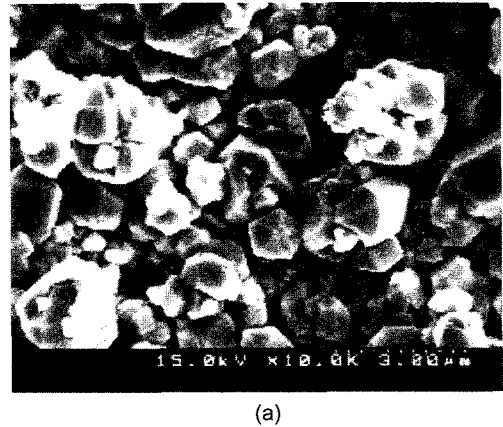


Fig. 8. SEM images of silver mirror substrate; (a) thermal treatments at 50 °C, (b) thermal treatments at 300 °C.

게 되어 “hot spot”의 감소를 가져오게 되며 궁극적으로 Fig. 7에서 나타난 phenol red의 SERS 스펙트럼의 결과에서 높은 온도에서 열처리를 할 경우 SERS 효과가 감소되는 것으로 판단되어 진다.

결 론

본 연구에서는 silver mirror substrate와 silver sol을 이용하여 phenol red의 SERS 스펙트럼을 비교하여 예상되어지는 phenol red의 흡착 배향을 알아보았고 silver mirror substrate의 SERS 효과가 뛰어난 것을 확인하였다. 또한 silver mirror substrate 환원제를 달리하여 제조한 후 각각의 SERS 효과를 비교한 결과 입자의 크기를수록 "hot spot"의 갯수가 많이 나타날수록 SERS 효과가 우수하다는 것을 확인하였으며, 시간에 따른 SERS 효과에서는 제조일로부터 6주 정도 까지는 어느 정도 안정성을 유지한다는 것을 확인하였다. 마지막으로 유리표면과 Ag film과의 흡착강도와 SERS 효과에서는 높은 온도에서 열처리를 할수록 흡착강도는 증가하나 SERS 효과는 감소함을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Chang, R. K.; Furtak, T. E. Eds., "Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum, New York, U.S.A., (1982).
2. Moskovits, M.; Suh, J. S. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1293.
3. Suh, J. S.; Michaelian, K. H. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 598.
4. Wu, Y.; Zhao, B.; Xu, W.; Li, B.; Jung, Y. M.; Ozaki, Y. *Langmuir* **1999**, *15*, 4625.
5. Saito, Y.; Wang, J. J.; Smith, D. A.; Batchelder, D. N. *Langmuir* **2002**, *18*, 8.
6. Moskovits, M.; Suh, J. S. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 6327.
7. Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, *75*, 790.
8. Persand, I.; William, E.; Grossman, L. *J. Raman. Spectrosc.* **1993**, *24*, 107.
9. Creighton, J. A. *Surface Sci.*, **1983**, *124*, 209.
10. Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4174.
11. Rivas, L.; Sanchez-Cortes, S.; Garcia-Ramos, J. V.; Morcillo, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 574.
12. Michaels, A. M.; Jiang, J.; Brus, L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11965.