

Silver Mirror Substrate를 이용한 Eriochrome Black T의 SERS 연구 SERS Study of Eriochrome Black T Using the Silver Mirror Substrates

이철재¹, 정맹준², 김동엽^{3*}
Chul-Jae Lee¹, Maeng-Joon Jung², Dong-Yeub Kim^{3*}

<Abstract>

In this study, the experiments for surface enhancement of silver mirror substrates were done, where we checked the characteristics of silver mirror substrate made by Tollen's method. The surface enhancement of Eriochrome Black T (EBT) was analyzed by silver mirror substrates. We observed the SERS spectra of EBT. The assignments of the vibrational bands shown in SERS spectra are given based on both literature and the semi-empirical calculations at the PM3 methods. Finally, we deduced that the adsorption orientation of EBT was little tilted perpendicular to the silver mirror surfaces by using of the surface selection rules.

Keywords : Surface Enhanced Raman Scattering, Eriochrome Black T, Silver Mirror

1. 서 론

일반적으로 EBT는 흑자색의 금속광택을 가진 분말로, 킬레이트적정에서 당량점을 결정하는 데 사용하는 금속지시약으로 알려져 있다.

수소지수인 pH에 따라 색깔이 달라지는 성질을 이용하여 반응의 당량점을 알 수 있으며, 붉은색 수용액에 넣으면 pH 6 이하에서는 붉은색, pH 7~11에서는 푸른색, pH 12 이상에서는 주황색을 띤다. 또한 EBT는 전이금속원소와 결합해 1:1의 안정된 착물을 형성한다는 것은 매우 일반적으로 연구된 사실이다.^{1,2)}

이러한 특성 때문에 pH 6.5 이하, 12 이상에는 금속착화물과 색깔이 비슷해 지시약으로 사용할 수 없고, pH 7~11의 범위에서 지시약으

로 사용된다.

최근 EBT는 저렴한 가격 그리고 금속류와의 높은 선택성과 감도를 지니는 특성을 이용한 광화학 센서의 연구가 진행되고 있다.^{3~5)}

표면 증강 라만 산란(Surface Enhanced Raman Scattering : SERS)은 시료가 거칠게 처리된 특정 금속 표면에 흡착되어 있거나 수백 나노미터 이내의 거리에 위치해 있을 때 발생하는 라만 산란의 일종으로 이때 라만 산란의 세기가 일반 라만의 세기와 비교하여 $10^4 \sim 10^6$ 배 혹은 그 이상 증가되는 현상을 말한다. 이러한 현상이 발견된 이후 표면 증강 라만 산란에 관련된 주제로 발표된 논문은 표면 증강 라만 산란의 이론 규명과 효과를 나타내는 화합물의 종류 및 특성, 금속의 종류와 SERS 효

¹정희원, 영남이공대학 화장품·화공학부 교수, 理博

²정희원, 경북대학교 나노소재공학부 교수, 理博

³정희원, 교신저자, 영남이공대학 화장품·화공학부 교수, 理博,
E-mail : dykim@ync.ac.kr

¹School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Prof., Ph. D.

²Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Prof., Ph. D.

³Corresponding author, School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Prof., Ph. D.

과를 유발하기 위한 최적 표면특성 SERS 활성 기질 표면과 다양한 각도에서 특성과 이론적인 측면을 연구하였다.^{6~8)}

본 연구에서는 Tollen's의 방법을 이용하여 silver mirror substrate를 제조한 다음, SERS 스펙트럼을 얻고 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 각각의 진동모드를 이론적인 방법으로 계산한 후 이를 실험값과 비교하였다. 그리고 각각의 SERS 활성기질에 대한 표면증강효과의 상관성에 대하여 알아본 다음, 최종적으로 Silver mirror substrate 표면에 흡착된 EBT 분자의 흡착 배향을 알아보기 위하여 알려진 표면선택법칙(surface selection rule)⁹⁾을 바탕으로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시 약

본 실험에 사용된 silver nitrate, D-glucose, 및 EBT는 Aldrich사 제품을, ammonium hydroxide, sulfuric acid, hydrogen peroxide 등은 Junsei사 제품을 구입하여 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

2.2. D-glucose를 환원제로 이용한 silver mirror substrate의 제조

시험용 슬라이드 글라스를 진한 H₂SO₄ 용액과 30 wt % H₂O₂ 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 10 분간 침지하여 세척하고 증류수로 수회 세척한 다음 건조하여 배양접시에 넣는다.

여기에 5 wt % 실버암모니아용액(AgNO₃ 0.5 g을 28 wt % -NH₄OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH₃)₂]⁺)과 5 wt % D-glucose(C₆H₁₂O₆) 용액을 10 mL 혼합한 후 60~70 °C의 온도로 약 1 시간 동안 물증탕을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver mirror substrate를 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 측정에 사용하였다.

2.3. 10⁻³ M EBT 수용액의 제조

EBT 4.614 g을 1000 mL 용량플라스크에 넣은 후 증류수 500 mL를 넣어 녹인 다음 다시 증류수로 총량이 1000 mL가 되게 첨가하고 완

전히 용해하여 10⁻² M EBT용액을 제조한 다음 이 용액을 증류수로 10배 희석하여 완성된 10⁻³ M EBT 수용액을 측정에 사용하였다.

2.4. 기기분석

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 아르곤이온 레이저(coherent INNOVA 90-5)로 514.5 nm의 빛을 100 mW로 조사하여 여기 시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EBT의 구조 및 정전기적 특성

일반적으로 수용액에서 EBT의 분자구조와 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 가장 안정한 형태의 구조를 계산하여 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

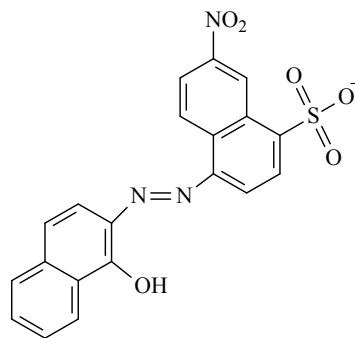


Fig. 1. The general structure of the EBT molecule.

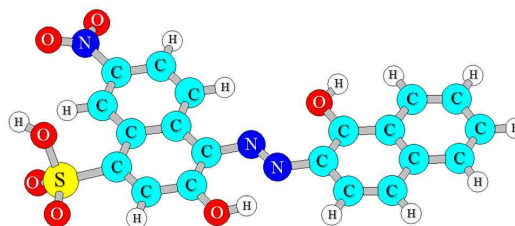


Fig. 2. The three dimensional structure of the EBT molecule calculated by HyperChem PM3 methods.

Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 바와같이 EBT의 경우 4개의 방향족 고리와 2개의 질소 분자 그리고 총 4개의 산소원자가 은과 결합할 가능성이 큰 원자단으로 판단된다.

일반적으로 Silver mirror substrate의 표면은 산화에 의해 양의 하전을 띠는 경우가 많으며 따라서 이러한 표면에 흡착되는 원소는 전자가 풍부한 원자단이 유리한 경향을 나타낸다. Fig. 3은 HyperChem의 PM3방법을 이용하여 EBT 각 원자의 알짜전하 값을 계산하여 나타내었다.

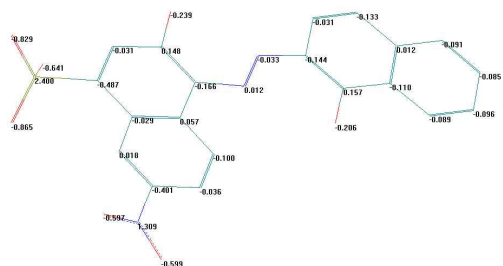


Fig. 3. The net charge of the EBT molecule calculated by HyperChem PM3 methods.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 산소, 질소 그리고 벤젠 고리형태의 원소들이 음으로 높은 알짜전하값을 나타내는 것을 알 수 있으며 이 원소들이 Silver mirror substrate 표면에 흡착하기 쉽다는 것을 예상할 수 있다.

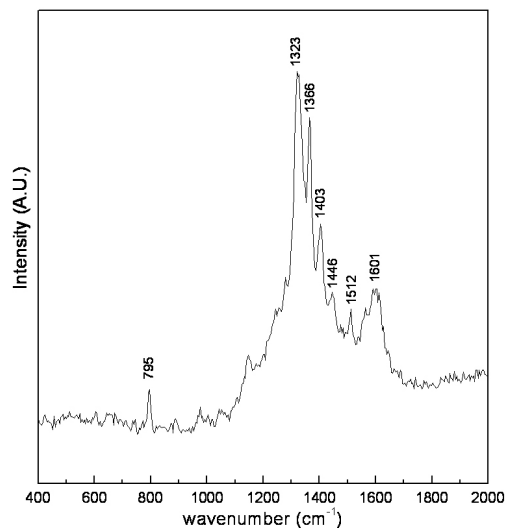
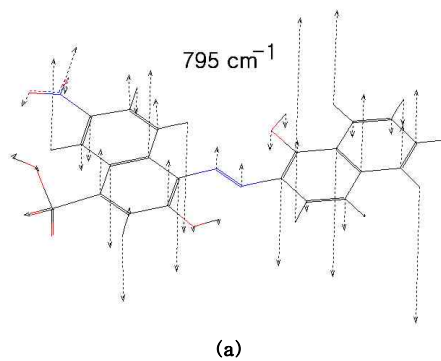
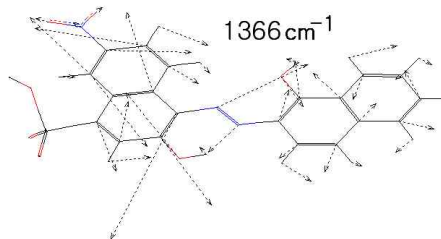


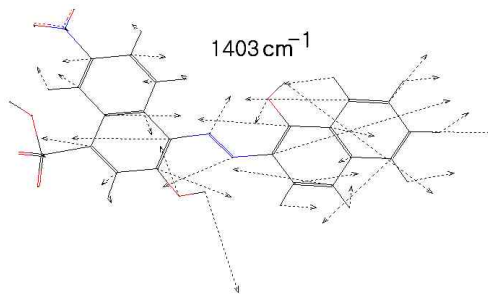
Fig. 4. SERS spectrum of 1×10^{-3} M of EBT adsorbed on silver mirror substrates.



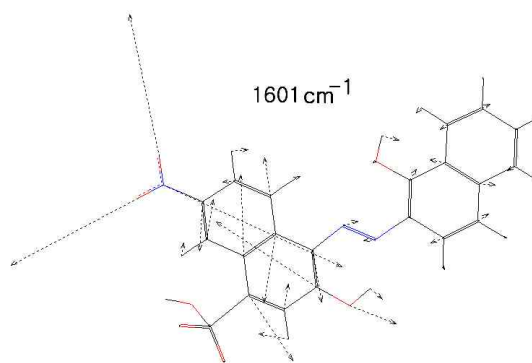
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Fig. 7. Vibrational modes of (a)795, (b)1366, (c)1403 and (d)1601 cm^{-1} for EBT. The arrows represent the relative displacement of the nuclei for that specific vibrational mode.

3.2. EBT의 SERS 및 흡착배향

Fig. 4는 $10^{-3}M$ EBT수용액의 SERS 스펙트럼을 측정하여 나타낸 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

EBT의 SERS 측정결과에서 알 수 있듯이 증강효과가 강하게 나타난 흡수 띠의 위치를 살펴보면 795, 1323, 1366, 1403, 그리고 $1601cm^{-1}$ 이다.

먼저, $795cm^{-1}$ 에 나타난 흡수 띠의 경우 EBT 면외굽힘 진동과 신축진동 모드이며 1323, 1366, 1403 그리고 $1601 cm^{-1}$ 의 흡수 띠는 EBT 면내 신축진동 및 굽힘 진동 모드임을 알 수 있다. 각 흡수 띠별 상세한 진동모드를 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 계산된 진동모드를 Fig 5에 각각 나타내었다.

일반적으로 SERS에서 기질에 흡착된 물질의 배향을 분석할 때 M. Moskovits와 J. S. Suh 등의 연구 자료에 나타난 ‘표면 선택 법칙’(surface selection rule)¹⁰이 가장 일반적인 설명방법으로 알려져 있다.

‘표면 선택 법칙’은 어떠한 분자가 거칠게 처리된 금속표면에 흡착될 경우 즉, SERS 활성기질표면에 수직하게 흡착이 되느냐, 수평하게 흡착이 되느냐에 따라 흡착분자의 진동모드들의 SERS spectra의 세기가 달라진다는 이론이다.

즉, 흡착분자가 SERS 활성기질 표면에 수직하게 흡착되는 경우에는 SERS 스펙트럼의 세기가 매우 증가되며, 반대로 수평하게 SERS 기질표면에 흡착되는 경우에는 SERS 스펙트럼의 세기가 감소한다는 이론이다.

결과적으로 각 흡착분자의 면내(in plain) 굽힘 진동이나 신축진동모드에 해당하는 밴드들이 강한 세기로 관측되면 이것은 주로 SERS 활성기질에 수직하게 흡착됨을 말하며, 이와 반대로 면 바깥(out of plain)의 굽힘이나 신축진동모드에 해당하는 밴드들이 강한 세기로 관측되는 경우에는 주로 흡착분자들이 SERS 활성기질에 대하여 수평하게 흡착되어 있음을 나타낸다.

따라서 이와 같은 사실과 측정된 실험결과를 바탕으로 EBT 분자의 경우 Silver mirror

substrate의 표면에 산소, 질소 원자를 흡착자리로 하여 입체적 구조에 영향을 받아 다소 기울어진 형태로 흡착되어 있음을 알 수 있었다. 예상되어지는 흡착모양을 Fig. 6에 나타내었다.

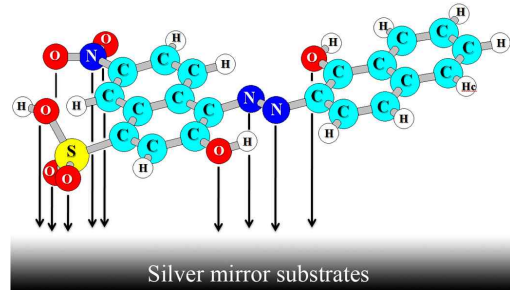


Fig. 6. Plausible adsorption orientation of EBT onto the silver mirror surface.

4. 결 론

본 연구에서는 형광이 센 물질이나 저농도의 생화학물질의 분석에 유용한 SERS의 방법으로 silver mirror substrate을 이용하여 염료나 생체물질 전이금속의 센서로 사용되는 EBT 분자를 이용하여 SERS 스펙트럼을 얻은 다음, SERS 활성기질에 흡착된 EBT 분자의 흡착배향은 silver mirror substrates 표면에 대하여 EBT 분자에 존재하는 산소 및 질소 원자를 통하여 다소 기울어진 수평배향으로 흡착한다는 사실을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) X. Zhai, S. Efrima, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 5, 1779, (1996)
- 2) Ck. Chong, Ck. Mann, Tj. Vickers, *Applied Spectroscopy*, 46, 2, 249, (1992)
- 3) A.A. Ensafi, M. Fouladgar, *Sens. Actuators B*, 113, 88, (2006)
- 4) P.C.A. Jeronimo, A.N. Araujo, M. Conceicao, B.S.M. Montenegro, *Sens. Actuators B*, 103, 169, (2004)

- 5) P.C.A. Jeronimo, A.N. Araujo, M.C.B.S.M. Montenegro, C. Pasquini, I.M. Raimundo Jr, *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 108, (2004)
 - 6) J. S. Suh and K. H. Michaelian, *J. Phys. Chem.*, 91, 598 (1987)
 - 7) Y. Wu, B. Zhao, W. Xu, B. Li, Y. M. Jung, and Y. Ozaki *Langmuir* 15, 4625, (1999)
 - 8) Y. Saito, J. J. Wang, D. A. Smith, and D. N. Batchelder, *Langmuir* 18, 8, (2002)
 - 9) I. Persand, E. william, and L. Grossman *J. Raman. Spectrosc.* 24, 107 (1993)
 - 10) M. Moskovits and J. S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6327, (1988)
-
- (접수:2010.07.23, 수정:2010.11.26, 게재확정:2011.02.18)