

## Silver Surface의 특성에 따른 Methyl Orange의 표면증강라만스펙트럼에 관한 연구

Study on Surface Enhanced Raman Scattering of Methyl Orange According to the Characteristics of Silver Surface

이철재<sup>1\*</sup>

Chul-Jae Lee<sup>1\*</sup>

### 〈Abstract〉

In this study, the experiments for surface enhancement of silver mirror substrates were done, where we checked the characteristics of silver surface made by Tollen's method. The surface enhancement of Methyl orange was analyzed by silver surfaces. We observed the Surface Enhanced Raman Spectra of Methyl orange. 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. We deduced that the adsorption orientation of Methyl orange was little tilted parallel to the silver surfaces by using of the surface selection rules.

*Keywords : Surface Enhanced Raman Scattering, Methyl Orange, Silver Surface*

---

1\* 정회원, 영남이공대학교 화장품화공계열 교수, 理博

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

## 1. 서론

Methyl orange는 질소 원자를 포함하는 방향족 화합물로 pH에 따른 구조적 변화에 따라 색상의 변화가 나타나는 아조계의 염료의 특성을 가지는 지시약으로 많이 사용되고 있다. 최근의 연구 논문에는 아조염료의 한 형태인 Methyl orange는 생물반응기의 폐수처리 능력을 검증하는 표준물질 등으로 이용되고 있다.<sup>1,2</sup>

Methyl orange에 대한 SERS의 연구는 Z.G. Zhang등에 의해 전기적인 방법에 의해서 제조된 은 콜로이드 용액에서 연구되었다.<sup>3</sup> 이 연구에서 Methyl orange의 기질로 은 콜로이드 용액이 사용되어 액상에서의 PVA고분자에 대한 영향과 다른 경쟁 이온과의 관계성에 따라 여러 가지 제약이 나타났으며 은 콜로이드 기질의 특성에 따른 SERS 증강효과와 이 기질에 흡착된 Methyl orange의 흡착배향에 대해서도 명확히 연구되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 액상이 아닌 고체상태의 silver mirror substrate를 제조하여 Methyl orange의 SERS 증강효과와 주요 흡수 띠를 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 각각의 진동모드를 계산하고 이를 실제 측정된 값과 비교하여 분석하였다.<sup>4~7</sup>

그리고 각각의 SERS 활성기질에 대한 표면증강 효과의 상관성에 대하여 알아본 다음, 최종적으로 Silver mirror substrate 표면에 흡착된 Methyl orange 분자의 흡착 배향을 알아보기 위하여 알려진 표면선택법칙(surface selection rule)<sup>8,9,10</sup>을 이용하여 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약

본 실험에 사용된 silver nitrate, D-glucose, 및 Methyl orange는 Aldrich사 제품을, benzaldehyde와 n-butanal, ammonium hydroxide, hydrogen peroxide등은 Junsei사 제품을 구입하여 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

### 2.2 D-glucose를 환원제로 이용한 silver surface의 제조<sup>11,12</sup>

12 mm × 25 mm 유리판을 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 30 wt % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 세척하고 다시 3차 증류수로 수회 세척한 후 건조하여 배양접시에 넣는다. 여기에 5 wt % 실버암모니아용액(AgNO<sub>3</sub> 0.5 g을 28 wt %-NH<sub>4</sub>OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)과 5 wt % D-glucose(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 용액을 10 mL 혼합한 후 60~70 °C의 온도로 약 1시간 동안 물증발을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver surface를 3차 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 실험에 사용하였다.

### 2.3 Benzaldehyde를 환원제로 이용한 silver surface의 제조

12 mm × 25 mm 유리판을 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 30 wt % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 세척하고 다시 3차 증류수로 수회 세척한 후 건조하여 배양접시에 넣는다. 여기에 5 wt % 실버암모니아용액(AgNO<sub>3</sub> 0.5 g을 28 wt

%-NH<sub>4</sub>OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>과 benzaldehyde 용액을 1 mL 혼합한 후 60~70 °C의 온도로 약 1시간 동안 물증탕을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver surface를 3차 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 실험에 사용하였다.

#### 2.4 n-butanol을 환원제로 이용한 silver surface의 제조

12 mm × 25 mm 유리판을 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 30 wt % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 세척하고 다시 3차 증류수로 수회 세척한 후 건조하여 배양접시에 넣는다. 여기에 5 wt % 실버 암모니아용액(AgNO<sub>3</sub> 0.5 g을 28 wt %-NH<sub>4</sub>OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)과 n-butanol 용액을 1 mL 혼합한 후 60~70 °C의 온도로 약 1시간 동안 물증탕을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver surface를 3차 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 실험에 사용하였다.

#### 2.5 5×10<sup>-4</sup> M Methyl orange의 제조

Methyl orange 0.164g을 1000 mL 용량플라스크에 넣은 후 3차 증류수 500 mL를 넣어 녹인 다음 3차 증류수로 총량이 1000 mL가 되게 희석하면 최종 reddish color의 용액을 측정에 사용하였다.

#### 2.6 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 환원제의 종류에 따른 Methyl orange의 SERS 효과

Fig. 1.에 Methyl orange의 분자구조를 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 Methyl orange는 질소 이중결합을 중심으로 방향족 고리화합물이 대칭적으로 분포하고 있는 전형적인 아조염료의 형태를 하고 있다. 본 연구에서는 pH가 6.0~7.0의 범위의 Reddish color의 분자구조에서 SERS 측정을 하였다. 또한, 각 환원제의 종류에 따라 제작된 silver surface의 전자현미경 사진을 Fig. 2의 (a), (b) 그리고 (c)에 나타내었다. D-glucose를 환원제로 사용한 은 표면의 경우 표면에 은 입자의 크기가 약 0.7~1.5 μm의 분포로 나타났으며 benzaldehyde로 환원된 은 표면의 경우 입자의 크기가 약 0.3~0.5 μm의 분포이며 입자의 분포가 조밀하지 못한 경향을 나타내었다.

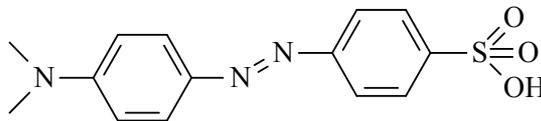
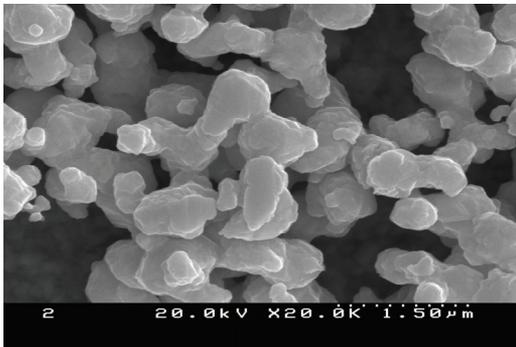
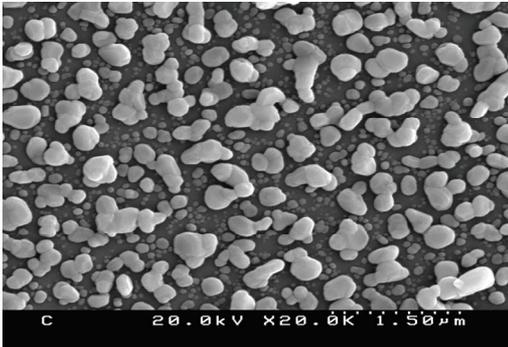


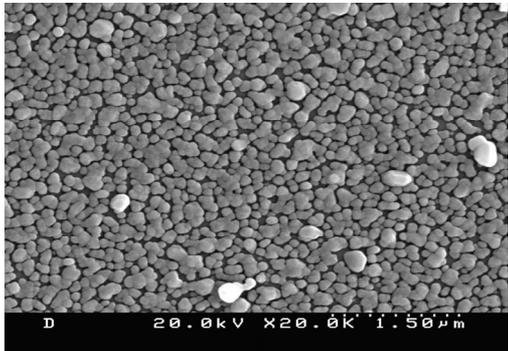
Fig. 1 The molecular structure of Methyl orange.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 The SEM image of (a) silver surface prepared by D-glucose, (b) silver surface prepared by benzaldehyde, and (c) silver surface prepared by n-butanol.

마지막으로 butanol로 환원된 은표면의 경우 입자의 크기가 약 0.1~0.3  $\mu\text{m}$ 의 분포로 나타났

으며 입자의 분포가 매우 조밀하게 나타난 것을 알 수 있었다.

또한 이 흡착기질을 이용하여 얻은 Methyl orange의 SERS 스펙트럼을 각각 Fig. 3의 (a), (b) 그리고 (c)에 나타내었다.

그림에 나타난 바와 같이 Methyl orange의 경우의 SERS 측정결과 (a)의 D-glucose로 환원된 은 표면에서의 피크세기가 가장 강하게 나타난 것을 관찰할 수 있었다. (b)와 (c)의 경우 그 세기가 비슷하게 나타났으며 SERS의 활성은 D-glucose로 환원된 은 표면에 비해 다소 낮게 나타남을 알 수 있었다.

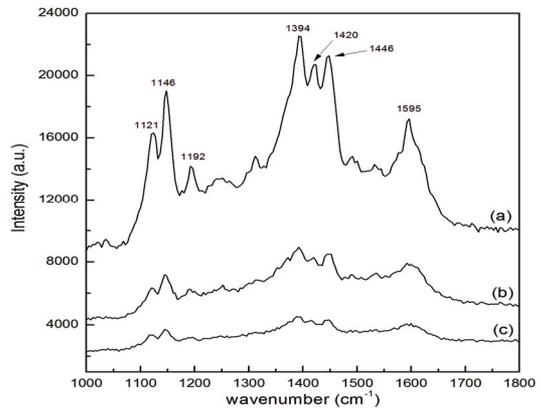


Fig. 3 SERS spectra of  $5 \times 10^{-4}$  M of Methyl orange adsorbed silver surface prepared by D-glucose (a), benzaldehyde (b) and n-butanol (c).

따라서, 이러한 결과는 SERS 활성기질 표면에 존재하는 은 입자의 결정성이 좋을 경우 보다 강한 국부 자기장을 원활히 유도하게 되어 표면증강 효과를 높일 수 있으며 이러한 사실로 미루어 볼 때 SERS 활성기질 표면의 결정성의 순서가 D-glucose, benzaldehyde, butanol에 의해 환원되어 형성된 은 표면임을 알 수 있다.

Talbe 1은 Fig.3에 나타난 Methyl orange의

SERS 스펙트럼의 주요 흡수띠의 측정결과를 HyperChem 프로그램의 PM3 방법을 이용하여 계산한 값을 이용하여 각각의 진동 모드를 나타내었다.

Table 1. The vibrational bands(in  $\text{cm}^{-1}$ ) observed in SERS spectra of  $5 \times 10^{-4}$  M of Methyl orange in aqueous solutions their assignments based on both literature and PM3 calculations.

SERS	Calculation	Assignments
1121	1137	ph-N stretching, C-H bending
1146	1145	C-H bending
1192	1186	ph-N stretching, C-H bending
1394	1386	C-N stretching, C-C bending
1420	1427	N=N stretching, C-C stretching
1446	1525	C-C stretching
1595	1581	C-C stretching, C-C bending

또한, Fig. 3에서 관측된 특징적인 라만 밴드들을 바탕으로 Methyl orange 분자의 입체적 흡착 배향을 알아보기 위하여, HyperChem 프로그램의 PM3<sup>8,9,10</sup> 방법을 이용하여 가장 안정한 형태의 분자 모델을 3차원 balls and cylinders type으로 Fig. 4에 나타내었다.

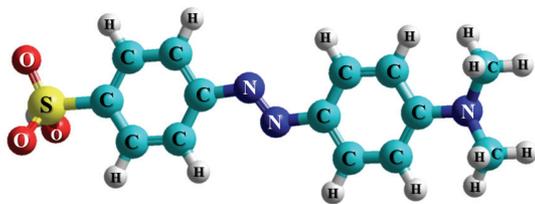


Fig. 4 Three dimensional of the most stable structure of Methyl orange molecule calculated by HyperChem PM3 methods.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 일반적으로 SERS 활성기질표면에 분자가 흡착할 경우에는 주로  $\pi$  전자 ( $\pi$ -electron)나 비공유 전자쌍(lone pair electron

pair)을 가진 원자단을 이용하여 활성기질인 은 표면에 흡착하는 것으로 알려져 있다. 이것은 SERS spectrum을 이용하여 분자의 흡착배향을 알아내는데 있어서 매우 중요한 정보로 이용된다.

따라서 Fig. 4에 나타낸 Methyl orange 분자가 어떠한 형태로 SERS 활성기질 표면에 흡착하는지를 짐작할 수 있다.

SERS에서 기질에 흡착된 물질의 배향을 분석할 때 표면 선택 법칙<sup>4,7,8</sup> 이 가장 일반적인 설명방법으로 알려져 있다. ‘표면 선택 법칙’은 SERS 활성기질 표면에 분자의 흡착 배향이 수직, 수평인가에 따라 흡착분자의 진동모드에 대한 흡수 띠의 세기가 달라진다는 이론이다.

따라서, 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 이러한 연구결과를 바탕으로 Fig. 3에 나타난 Methyl orange의 주요 SERS 스펙트럼을 보면 1146, 1394, 1420 그리고 1595  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 띠가 강한 증강을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 이 네 가지 특성 흡수 띠의 진동모드를 알아보면 1146  $\text{cm}^{-1}$ 의 경우 C-H bending의 진동모드임을 알 수 있으며 1394  $\text{cm}^{-1}$ 와 1420  $\text{cm}^{-1}$ 의 경우 각각 C-N stretching, C-C bending, N=N stretching, 그리고 C-C stretching의 진동모드임을 알 수 있다. 또한 1595  $\text{cm}^{-1}$ 의 경우에는 C-C의 stretching의 진동모드임을 알 수 있다. 따라서 이러한 실험 결과를 볼 때 Methyl orange SERS 활성기질에 대한 흡착배향은 Methyl orange 분자의 산소원자를 통하여 SERS 활성기질인 은 표면에 다소 평행한

배향으로 흡착됨을 알 수 있다. 그러나  $1146\text{ cm}^{-1}$ 의 C-H bending mode에 대한 흡수 띠도 다소 중간 세기로 관측되므로 이러한 결과를 고려할 때 평행한 방향에서 다소 기울어진 형태의 흡착을 하고 있음을 알 수 있다.

따라서 이러한 분석 결과를 바탕으로 Fig. 5에 예상되는 Methyl orange 분자의 은 표면에 대한 흡착배향을 나타내었다.

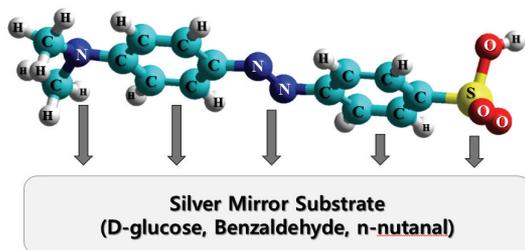


Fig. 5 Plausible adsorption orientation of Methyl orange on silver mirror substrate.

#### 4. 결론

본 연구에서는 환원제의 종류를 달리하여 SERS에 사용된 은 표면을 제조하여 표면의 특성을 조사한 결과 환원제의 종류에 따라 표면입자의 크기가 D-glucose, benzaldehyde, butanal  $0.7\sim 1.5\ \mu\text{m}$ ,  $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ,  $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 의 크기로 각각 나타났다.

또한  $5\times 10^{-4}\text{ M}$  of Methyl orange 수용액에 대한 SERS 스펙트럼 흡수 띠의 세기를 측정된 결과 D-glucose를 이용하여 환원한 은 표면에서 가장 세게 나타났다. 이러한 결과는 SERS 활성기질 표면에 존재하는 은 입자의 결정성이 D-glucose를 이용하여 환원한 은표면의 경우 가장 좋다는 것을 알 수 있었다.

마지막으로 SERS 활성기질인 은 표면에 흡착된 Methyl orange 분자의 흡착배향은 표면선택의 법칙을 고려하여 측정된 흡수 띠를 분석해 본 결과 Methyl orange 분자에 존재하는 산소 원자를 통하여 다소 기울어진 수평배향으로 흡착한다는 사실을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] J. Liu, J. Xiong, C. Tian, B. Gao, L. Wang, X. Ji, *Chemical Engineering Journal*, **338**, 719 (2018).
- [2] P. Wu, X.M. Ji, X.K. Song, *J. Chem. Eng.*, **232**, 273, (2013).
- [3] M.Z. Si, Y.P. Kang, Z.G. Zhang, *Applied Surface Science*, **255(11)**, 6007, (2009).
- [4] 이철재, 정맹준, 김동엽, “Silver Sol과 Silver Mirror Substrate를 이용한 Fluorescein의 SERS 연구” 한국산업융합학회 **10(1)**, 27. (2007).
- [5] 이철재, 정맹준, 김동엽, “Silver Mirror Substrate를 이용한 Eriochrome Black T의 SERS 연구” 한국산업융합학회 **14(1)**, 23. (2011).
- [6] 이철재, 정맹준, 김동엽, “Silver Surface를 이용한 Quinoline의 SERS 연구” 한국산업융합학회 **14(3)**, 101, (2011).
- [7] 이철재, 정맹준, 김동엽, “Silver Mirror substrate를 이용한 Bromothymol Blue의 SERS 연구” 한국산업융합학회 **15(2)**, 43, (2012).
- [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)
- [11] A. Michalcova, L. Machado, I. Marek, M. Martinec, M. Slukova, D. Vojtech, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **113**, 125, (2018).
- [12] [https://en.wikipedia.org/wiki/Tollens'\\_reagent](https://en.wikipedia.org/wiki/Tollens'_reagent), Accessed 20 3 (2017).

(접수: 2018.05.09. 수정: 2018.06.07. 게재확정: 2018.06.18.)