

크기가 조절된 성게 모양의 실버나노 입자의 합성과 표면 라만 증강

이영욱 , 신태호 

한국세라믹기술원 에너지환경본부

Synthesis of Size-Controlled Urchin Ag Nanoparticles and Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

Young Wook Lee and Tae Ho Shin

Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received August 2, 2019; Revised August 7, 2019; Accepted August 9, 2019)

Abstract: Controlling the shape of Ag nanoparticles (NPs) is very difficult. In the present work, urchin Ag NPs with different sizes and pod length control have been synthesized successfully in high yield by the concentration of a reducing agent. Unique Ag NPs were observed by TEM and SEM. These nanocrystals exhibit tunable surface plasmon resonance properties from the visible to near-infrared regions. They were applied to surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates using rhodamine 6G (R6G), benzenethiol (BT), and 4-amino benzenethiol (4-ABT) molecules. The enhanced local field effect due to the sharp pod length, size, and surface plasmon of the urchin Ag NPs resulted in enhanced SERS properties and can serve as high-sensitivity substrates for SERS measurements.

Keywords: Urchin Ag nanoparticles, Size and pod control, SERS

1. 서론

은 나노입자는 광학적 특성과 살균성 때문에 바이오의 산업의 살균제로 활용되며 [1], 광학적 특성 때문에 광학적 유기촉매 반응 [2], 그리고 환경적으로 오염이 될 수 있는 나이트로 물질인 아민을 분해하는 촉매로 응용되며 [3], 센서의 가능성과 촉매의 광학적인 반응성을 볼 수 있는 표면 라만 증강(SERS)에 응용된다 [4-6]. 표면 라만의 증강요인은 여러 가지로 볼 수 있는데 보통 일반적으로 3가지의 효과로 SERS가 생성된

다 [7-9]. 첫째로는 유기물적인 효과로 벤젠고리나 공유 전자쌍이 많은 물질 사용 경우에 표면에 전자기장이 크게 생겨 SERS의 세기가 증가할 수 있다. 두 번째로는 표면 플라즈몬에 의한 효과가 있다. 은 나노입자는 모양이나 크기에 따라 광학적 특성이 다른데 이것은 나노입자가 가지는 전자구름 형태의 다른 에너지를 가지기 때문에 광학적으로 다른 형태의 색깔을 가지고 있으며, 이러한 광학적 특성에 따라 전자기장이 다르게 생기기 때문에 SERS가 다르게 나타날 수 있다. 세 번째로는 핫-스팟에 의한 효과인데 나노입자의 생긴 모양에 따라 피뢰침처럼 끝부분에 형성되는 전자기장 크게 생겨, SERS가 증대되는 경우이며, 입자-입자의 간격에 의해 핫 스팟이 생겨 라만 세기가 증가한다. 따라서 이 논문에는 성게 모양의 나노입자를 합성하고, 이 나노입자가 어떠한 영향에 의해 라만 표면이 어떤 이유로 증가되는지에 대해 분석하였다.

✉ Young Wook Lee; lyw9978@kicet.re.kr,
 Tae Ho Shin; ths@kicet.re.kr

Copyright ©2019 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.

2. 실험 방법

2.1 실험 시약

AgNO₃, N₂H₅OH (하이드라진), 폴리바이닐피롤리돈 (PVP, M_w = 55,000), 4-ABT (4-아미노벤젠사이올), BT (벤젠사이올), R6G (로다민 6G) : 알드리치 회사, 3차 증류수.

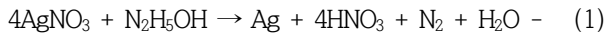
2.2 합성 방법

Sample 1. 삼각 플라스크에 3차 증류수 47 mL 를 주사하여 강력하게 자반시킨 상태에서 5 mM AgNO₃ 의 용액을 1 mL 주사한다. 그 후에 계면 활성제인 PVP (5 mg/mL)를 1 mL 한 후에 환원제인 100 mM 하이드라진을 1 mL 주사한 후에 5분 동안 반응을 시킨다. 용액의 색은 백색에서 파란색으로 변화한다.

Sample 2. 삼각 플라스크에 3차 증류수 47 mL 를 주사하여 강력하게 스트링시킨 상태에서 5 mM AgNO₃ 의 용액을 1 mL 주사한다. 그 후에 계면 활성제인 PVP (5 mg/mL)를 1 mL 와 환원제인 100 mM 하이드라진을 1 mL 를 합친 용액을 한 번에 주사한 후에 5분 동안 반응을 시킨다.

Sample 3. 삼각 플라스크에 3차 증류수 47 mL 를 주사하여 강력하게 자반 시킨 상태에서 5 mM AgNO₃ 의 용액을 1 mL 주사한 다음 환원제인 100 mM 하이드라진을 1 mL 주사한 다음 계면 활성제인 PVP (5 mg/mL)를 1 mL 주사한 다음 5분 동안 반응을 시킨다.

<반응하는 화학식>



성게 모양의 은 나노입자의 계면 활성제는 원심분리를 통해 제거하여 실험하였다.

2.3 사용기기

상용기기는 Uv-vis absorption spectrometer (SINCO S-3100) Uv-vis 측정기를 사용하였다. TEM (투과주사현미경)은 JEOL JEM-2010 을 사용하였으며, EM (주사현미경)은 Phillips Model XL30 S FEG 사용하였다. XRD (X-ray diffraction)는 AXS D8 DISCOVER CuKα (0.1542 nm)를 사용하였다. 라만 기기는 Jobin Yvon/

HORIBA Lab RAM 을 사용했으며, 레이저의 파장은 Ar 514 nm 를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

나노입자의 모양과 크기를 알기 위해 TEM과 SEM 을 통해 알 수 있었다. 모양은 같은 성게 모양이지만, 실험 방법에 따라 조절할 수 있었다. 나노입자는 환원제의 반응속도에 의해 영향을 많이 받는다. 빠른 환원 반응과 느린 환원 반응 그 차이에 의해 성장 속도와 크기가 결정된다. 이 연구에서는 이러한 메커니즘을 이용하여 환원제와 계면 활성제의 순서를 바꾸어 실험하였다. 또한, 계면 활성제와 환원제를 합하여 중간 단계의 반응속도를 조절하여 3가지의 크기와 포드의 길이가 다른 나노입자를 조절했다 (그림 1).

그림 1(a), (b)는 sample 1은 계면 활성제를 뒤에 환원제를 주입하였고, 그림 1(c), (d)는 계면 활성제와 환원제를 합하여 주입하였으며, 그림 1(e), (f)는 환원제 반응 후에 계면 활성제를 주사한 이미지이다. 크기와 포드의 길이를 조절한 성게 모양의 은 나노입자를 보면 sample 1의 크기와 포드 길이는 385±42 nm이

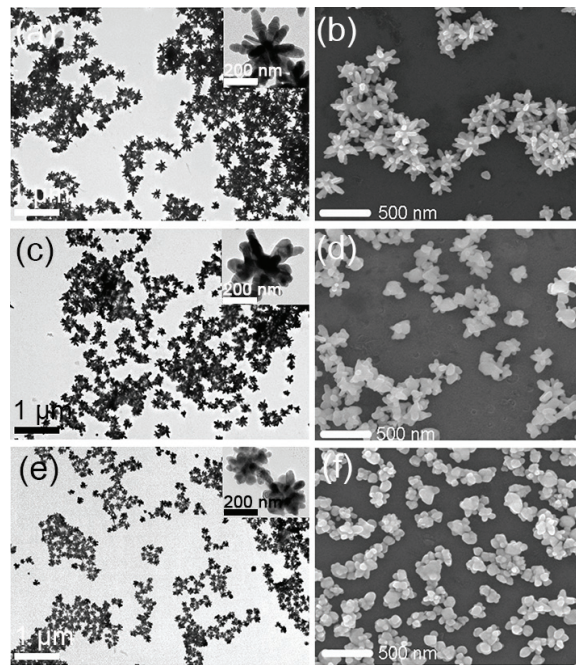


Fig. 1. TEM and SEM images of sample 1 (a, b), sample 2 (c, d), sample 3 (e, f) with urchin Ag NPs.

며, 188 ± 24 nm이며, sample 2는 292 ± 32 nm이며, 143 ± 22 nm이며, sample 3은 242 ± 24 nm이며, 120 ± 18 nm인 것을 TEM과 SEM에 의해 분석하였다. 그리고 크기가 클수록 포드의 길이가 길어지고 포드마다 다른 포드가 생긴 모양으로 자라고 있으며, 크기가 작아질수록 포드만 있는 것으로 관찰된다 (그림 1).

그림 2의 Uv-vis 데이터를 관찰하면 400 nm 부근에서 흡광도가 관찰되었으며, 그 데이터 분석 결과 sample 1이 400 nm 부근에서 가장 앞쪽에 흡광도를 가지는 것을 알 수 있었다. 은 나노입자가 흡광도에 따라 다른 에너지를 가지기 때문에 이러한 특성은 입자 표면에서 반응성이 달라지기 때문에 중요하다. 또한, 은 나노입자가 가시광선 전 파장을 흡수하는 것이 관찰되었다. 그림 3을 보면 XRD 피크를 보면 같은 결정성이 fcc (face-centered cubic) 구조인 것을 알

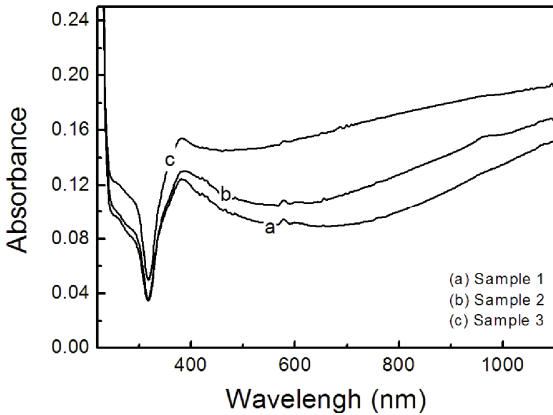


Fig. 2. Uv-vis spectroscopy of sample 1, sample 2, and sample 3 with urchin Ag NPs.

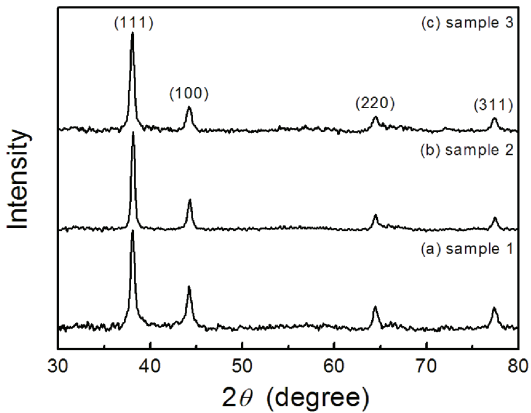


Fig. 3. XRD data of sample 1, sample 2, and sample 3 with urchin Ag NPs.

수 있으며, XRD 패턴은 (111), (200), (220), (311) 패턴을 보이는 것을 관찰할 수 있으며, 여러 패턴 중에서 (111) 패턴이 상대적인 패턴보다 대표적인 패턴인 것을 관찰할 수 있었다 (그림 3).

은 나노입자의 모양과 크기 흡광도 XRD로 특성을 연구하였으며, 이 입자를 SERS에 적용해 보았다. SERS가 잘 일어날 수 있는 벤젠고리가 있는 유기 화합물을 이용하여 측정하였으며, 물질은 4-ABT, BT, R6G를 이용하여 측정하였다 [10-12]. SERS는 일반적으로 모양이

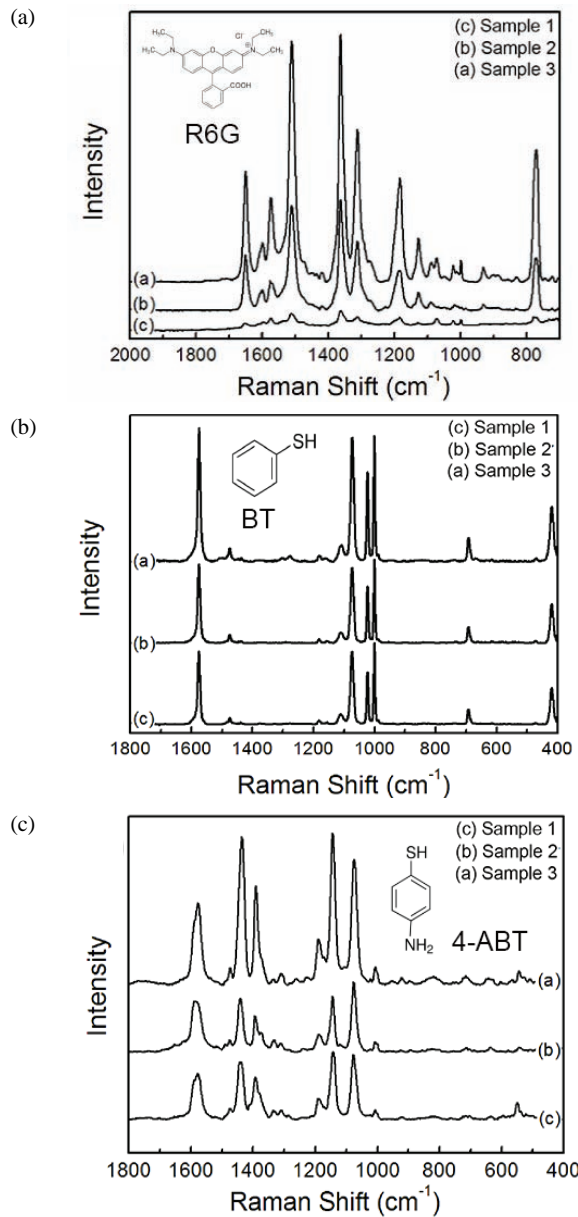


Fig. 4. (a) R6G, (b) BT, and (c) 4-ABT SERS data of urchin Ag NPs with sample 1, sample 2, and sample 3.

나 크기에 따라 나노입자의 특성이 틀리기 때문에 SERS에서 중요한 요소라고 한다. 이번 연구에서 보편은 나노입자의 크기가 조절되는 것을 볼 수 있었으며, 이 입자에 대한 포드의 크기도 조절할 수 있었다.

하지만 나노입자의 크기가 너무 커지는 경우 반응성이 낮아지며, 같은 농도의 입자를 만들었을 경우 촉매의 반응성도 달라진다. 비슷한 모양이기 때문에 XRD 데이터를 보면 구조를 갖기 때문에 표면 에너지 상에는 별로 문제가 없다. 하지만 Uv-vis 피크 위치나 또한 크기가 작아지므로 인해 입자와 입자의 접근성이 좋아지기 때문에 핫-스팟의 영향이 증대된다. 그림 4의 SERS 데이터를 보면 입자가 작은 성계 모양의 나노입자(sample 3)이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 입자간의 유기물에 대한 반응성이 영향이 없는가에 대한 증명으로 여러 유기물을 사용하여 라만을 측정하였다.

SERS 측정에 일반적으로 사용되는 유기물 중에서 형광물질인 R6G와 나노입자와 반응성이 좋은 사이올 물질이 있는 4-ABT와 BT를 가지고 라만을 측정하였다.

측정한 결과를 보면 3개 모두 sample 3이 증대되는 것을 볼 수 있었고, 크기가 조절된 은 나노입자의 크기가 작을수록 SERS 세기가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이러한 이유는 Uv-vis에 따른 각자가 특성이 다르며, 작을수록 입자-입자 간의 접근성이 커져 핫-스팟에 영향을 주었다 (그림 4). 이러한 이유를 종합하여 sample 3 > sample 2 > sample 1 순으로 SERS 세기가 증가하는 것을 보았다.

4. 결론

우리는 성계 모양의 나노입자를 쉽고 간단하게 조절할 수 있었으며, 이 나노입자가 가지는 특성을 여러 분석을 통해 알 수 있었으며, 이 나노입자를 SERS로 측정한 결과 크기가 작은 성계 모양의 나노입자가 증대되는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 나노입자가 가지는 광학적 특성과 크기에 대한 영향으로 인해 SERS가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 앞으로 나노입자의 광학적 특성이나 크기 조절을 쉽게 합성하는 방법 연구에 도움이 될 것으로 생각한다.

감사의 글

This work was supported by the international R&D program (grant no.P0004433) funded By the ministry or trade, industry & energy (MI, Korea) and the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry or Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No.20182010600400).

REFERENCES

- [1] Y.W. Cao, R. Jin, and C. A. Mirkin, *Science*, **297**, 1536 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.297.5586.1536>]
- [2] Y. Zheng and W. Ai Qin, *J. Mater. Chem.*, **22**, 16552 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM32774K>]
- [3] N. Pradhan, A. Pal, and T. Pal, *Langmuir*, **17**, 1800 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la000862d>]
- [4] W. Ren, Y. Fang, and E. Wang, *ACS Nano*, **5**, 6425 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn201606r>]
- [5] T. K. Sau and C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8648 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja047846d>]
- [6] H. Zhou, D. Yang, N. P. Ivleva, N. E. Mircescu, R. Niessner, and C. Haisch, *Anal. Chem.*, **86**, 1525 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ac402935p>]
- [7] S. Mondal, U. Rana, and S. Malik, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 10457 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01806>]
- [8] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, *Chem. Eur. J.*, **11**, 454 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200400927>]
- [9] Y. Xiong and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **19**, 3385 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200701301>]
- [10] J. Zhou, J. An, B. Tang, S. Xu, Y. Cao, B. Zhao, W. Xu, J. Chang, and J. R. Lombardi, *Langmuir*, **24**, 10407 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/10.1002/adma.200701301>]
- [11] T.T.B. Quyen, C. C. Chang, W. N. Su, Y. H. Uen, C. J. Pan, J. Y. Liu, J. Rick, K. Y. Lin, and B. J. Hwang, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 629 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TB21278E>]
- [12] K. Kim, K. L. Kim, D. Shin, J. Y. Choi, and K. S. Shin, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4774 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp211730r>]

ORCID

Young Wook Lee
Tae Ho Shin

<https://orcid.org/0000-0002-5663-5713>
<https://orcid.org/0000-0002-9001-7863>