Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 18, No. 3, 2015, 107-114
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2015.18.3.107
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

산화 용해에 연이은 환원 석출을 통한 나노구조 금 표면 형성

권수지 · 최수희 · 김종원*

충북대학교 화학과

(2015년 7월 16일 접수 : 2015년 7월 27일 수정 : 2015년 7월 29일 채택)

In-Situ Generation of Nanostructured Au Surfaces by Anodic Dissolution Followed by Cathodic Deposition

Suji Kweon, Suhee Choi, and Jongwon Kim*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 362-763, Korea

(Received July 16, 2015 : Revised July 27, 2015 : Accepted July 29, 2015)

초 록

전기화학적인 방법으로 나노구조를 지니는 금 표면을 형성하는 방법에 관한 연구는 최근 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. 첨가된 금 전구체를 전기화학 석출에 의해 나노구조 금 표면을 형성하는 기존 연구와는 달리, 본 연구에서는 전구체를 외부에서 첨가하지 않고 금 표면을 전기화학적으로 변형하여 표면에 나노구조체를 형성하는 방법을 제시하였다. Br^-이 존재하는 인산 완충용액 전해질 하에서 금 전극에 산화전위를 가해 주면 산화 용해된 금은 Br^-과 결합하여 전극 표면에 전구체를 형성하는데, 이렇게 형성된 표면상의 전구체를 연이어 환원시켜 주면 실시간으로 나노구조 금 표면을 형성하는 것이 가능함을 보였다. 전극에 가해주는 전위와 시간의 조절이 전극 표면에 형성되는 금 나노구조의 모양에 미치는 영향을 체계적으로 관찰한 결과 독특한 척추 모양의 금 나노구조가 형성이 되었다. 척추 모양의 금 나노구조는 표면증강 라만 분광 활성이 높은 것으로 나타났다. 본 연구에서 제시된 방법은 전구체 없이 전기화학적으로 금 전극 표면을 변형시키는 새로운 방법으로 금 나노구조 형성에 관한 연구에 도움이 될 것으로 기대한다.

Abstract : Electrochemical fabrication of nanostructured Au surfaces has received increased attention. In the present work, electrochemical modification of Au surfaces for fabricating nanostructured Au surfaces in the absence of externally added precursors is presented, which is different to the previous methods utilizing electrochemical deposition of externally added precursors. Application of anodic potential at Au surfaces in phosphate buffers containing Br^- resulted in the anodic dissolution of Au, which produced Au precursors at the electrode surfaces. The resulting Au precursors were further reduced at the surface to produce nanostructured Au structures. The effects of applied potential and time on the morphology of Au nanostructures were systematically examined, from which a unique backbone type Au nanostructures was produced. The backbone type Au nanostructures exhibited high surface-enhanced Raman activity. The present work would give insights into the formation of electrochemical fabrication of nanostructured Au surfaces.

Keywords : Anodic dissolution, Cathodic deposition, Au nanostructures, Surface-enhanced Raman activity

*E-mail: jongwonkim@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

나노구조를 지니는 금 표면은 벌크 상태의 금과는 다른 독특한 물리적, 화학적 성질을 띠어 촉매, 센서 등에 전극으로서 다양한 분야에 응용되고 있다.[1] 특히 나노구조 금 표면은 다른 금속과 달리 독특한 광화학적인 성질을 가지고 있어 빛을 강하게 흡수 및 산란이 가능하여 표면증강 라만 산란에의 기판으로서 활발히 활용되고 있다.[2] 다양한 응용분야에서 나타나는 활성은 나노구조 금 표면의 모양이나 크기에 크게 영향을 받기 때문에 다양한 모양 및 크기를 가지는 나노구조 금 표면의 형성 방법에 대한 연구가 오랫동안 수행되어 왔다.[3,4]

그 동안 다양한 구조의 금 나노입자를 용액 상에서 합성하는 방법이 개발되어 왔고 이렇게 합성된 금 나노입자를 고분자로 자기조립 하여 나노구조 금 표면을 형성하는 연구가 많이 진행 되었다.[1,5] 나노다공성 알루미늄이나 고분자 비드를 주형으로 활용하여 3차원 나노구조체 금 표면을 형성하는 방법도 개발되었다.[6,7] 하지만, 이러한 방법들은 과정이 복잡하고 시간이 많이 걸려 효율성이 떨어진다. 반면 전기화학적 석출법을 활용하면 나노구조 금 표면을 비교적 간단한 방법으로 형성하는 것이 가능하다. 금 전구체를 전기화학적으로 환원시키는 전기화학 석출법을 활용하여 전극 표면에 다양한 구조를 가지는 나노구조 금 표면을 형성하는 연구가 보고 된 바 있다.[8,9]

최근에는 외부에서 첨가된 전구체가 존재하지 않는 전해질 용액 하에서, 금 전극 표면을 전기화학적으로 변형시켜 나노구조 금 표면을 형성하는 시도가 있었다. Li 연구팀은 H_2SO_4 용액 하에서 금 전극에 양의 전위와 음의 전위를 번갈아 주는 펄스 기법을 통해 덴드라이트 형태의 나노구조체 금 표면을 형성하는 것이 가능하다고 보고 하였다.[10,11] Huang 연구팀은 NaOH 용액 하에서 펄스 기법을 통해 형성한 나노다공성 금 나노구조체 형성을 보고 한 바 있다.[12] Dong 연구팀은 4-전극 시스템을 활용하여 Cl^- 존재하에서 금 전극을 산화 용해 시킨 후, 생성된 전구체를 이웃한 indium tin oxide (ITO) 유리 기판 위에 환원시켜 덴드라이트 금 나노구조체 형성을 보고하였다.[13] 전구체 없이 금 전극을 전기화학적 처리 과정을 통해 나노구조 금 표면으로 변형시키는 연구는 기존의 전기화학 석출법과는 다른 기법으로 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 Br가 존재하는 인산 완충용액 전해질 하에서 금 전극의 산화 용해에 연이은 환원 석출을 활용하여 나노구조 금 표면을 형성하는 기법에 관한 연구를 수행하였다. 산화 및 환원 과정에서 다양한 실험적 변수의 조절이 형성되는 나노구조 금 표면의 형상에 미치는 과정을 체계적으로 관찰하고 표면증강 라만 분광(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 기판으로서의 활용 가능성을 제시 하였다.

2. 실 험

모든 용액은 3차 증류수(Milli-Q, 18.2 MΩ·cm)를 사용하여 제조하였다. 시약은 Aldrich 또는 Merck에서 구입하여 사용하였다. 전기화학 실험 수행하기 전에 용액에 질소 가스를 불어 넣어 잔류하는 산소를 제거하였다. 전기화학 실험은 CHI 660 D(CH Instrument)를 이용하였고, 금 막대 전극(Au rod electrode, CH Instrument, 지름 2 mm)을 작업 전극으로, 백금 선(Pt wire)과 은/염화은(Ag/AgCl, 3 M NaCl) 전극은 각각 보조 전극과 기준 전극으로 3 전극 시스템을 활용하였다. 금 막대 전극은 알루미나 가루를 사용하여 큰 입자(9.5 μm)에서부터 작은 입자(0.05 μm) 순으로 Microcloth(Buehler) 패드에서 연마하였다. 나노구조 금 표면을 형성하기 전에 0.1 M H_2SO_4 용액에서 -0.2 V 와 1.5 V에서 수차례 순환을 반복하여 전기화학적 방법으로 불순물을 제거하였다. 나노구조 금 표면의 전기화학적 형성은 1 M KBr이 포함된 0.1 M 인산 완충용액(pH 7.0) 전해질에서 수행하였다. 나노구조의 표면 형상을 관찰하기 위해 Ultra plus 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, Carl Zeiss)을 이용하였다. 전자 현미경 측정을 위한 시편 제작에는 두께 100 μm의 금박이 작업 전극으로 사용되었다. 표면증강 라만 스펙트럼은 현미경(Olympus BX 51)이 장착된 마이크로 라만 기기에서 얻어졌다. 나노구조 금 표면을 8 mM 4-aminobenzenethiol(4-ABT) 용액에 12시간 동안 담근 후 꺼내어 에탄올로 세척한 후 스펙트럼을 측정하였다. He/Ne 레이저에서 얻어진 10 mW 632 nm 파장을 광원으로 사용하였다.

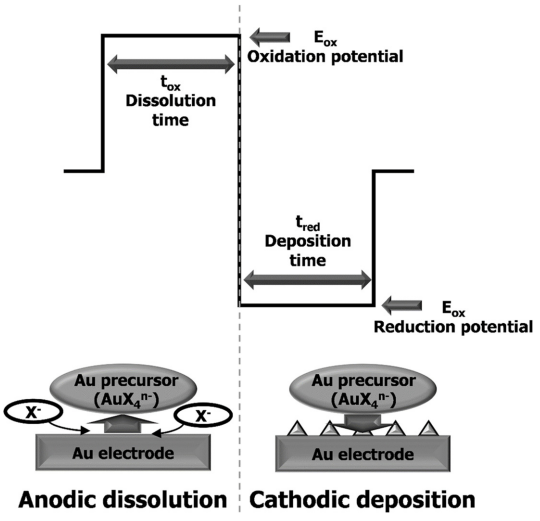
3. 결과 및 고찰

외부에서 금 전구체를 첨가해 주지 않고, 전기화학적 용해 과정을 통해 형성된 금 전구체를 전기화학적으로 석출시켜 나노구조 금 표면을 형성하는 과정을 Scheme 1에서 설명하고 있는데, 크게 네 가지의 조절 가능한 변수가 있다. 할로젠 이온(X^-)이 존재하는 전해질 용액 하에서 금 전극에 양의 전위를 인가하면 금이 AuX_4^{n-} 형태의 전구체로 용해되어 나오게 된다.[14] 이때 금 전극에 인가하는 산화전위(oxidation potential, E_{ox})는 금의 전기화학적 용해 속도와 관계있고, 용해시간(dissolution time, t_{ox})은 형성되는 금 전구체의 양과

관계된다. 이후 금 전극 표면에 음의 전위를 인가하면 형성된 AuX_4^{n-} 전구체는 전기화학적 환원 과정을 통해 금 나노구조체 형태로 전극 표면에 석출되게 된다. 이 때 환원전위(reduction potential, E_{red})는 금 전구체가 전기화학적으로 석출되는 속도와 관계가 있고, 석출시간(deposition time, t_{red})은 표면에 금 나노구조체 형성 시 가해지는 전하량에 관계되며 석출되는 금의 총량과 연관이 있다. 우리는 이러한 네 가지 변수(산화전위, 용해시간, 환원전위, 석출시간)의 조절이 최종적으로 전극 표면에 형성되는 금 나노구조의 모양에 미치는 영향을 관찰하였다. 네 가지 변수는 서로 상호 밀접한 관계에 있어 금 나노구조의 모양 변화를 체계적으로 관찰하기 위해서는 세 가지 변수를 고정하고 나머지 하나의 변수에 따른 변화를 관찰하여야 한다. 네 가지 변수 조절에 따른 금 나노구조 변화에 관한 예비 실험 결과를 바탕으로 나노구조 금 표면의 형상에 가장 큰 영향을 미치는 변수의 영향부터 차례로 설명하기로 한다.

먼저 형성된 금 나노구조체의 모양 변화에 가장 큰 영향을 미치는 환원전위의 영향을 조사하였다. 1 M KBr 전해질 하에서 산화전위는 1.05 V, 용해시간은 40초, 석출시간은 130 초로 고정하였는데, 이 변수들의 선택에 관해서는 뒷부분에서 설명이 되어있다. Fig. 1A에서 시간에 따라 전극에 가해주는 전위의 변화에 따른 전류 변화의 예를 보여주고 있다. 1.05 V의 산화전위를 전극에 인가하여 주면 금 전극의 용해에 따라 산화전류가 흐르게 되고, 연이어 전극 전위를 -0.3 V로 변화시켜 주면 전극 표면에 생성되었던 금 전구체가 전기화학적으로 석출되면서 환원전류가 흐르게 된다. 이러한 나노구조 금 표면 형성과정에서 세 가지 다른 환원전위를 가해 주었을 때 얻어지는 나노구조 금 표면 형상의 SEM 이미지를 Fig. 1B-D에 나타내었다.

-0.1 V의 환원전위를 가해 주었을 경우 Fig. 1B에서 보이는 바와 같이 전극 표면에는 약 500 nm 크기의 둥근 금 구조가 형성되었다. Fig. 1C에서는 -0.3 V의 환원전위를 가해 주었을 때 형성되는 나노구조 금 표면의 형상을 보여 주는데, 5~7 μm 정도의 길이를 가지는 척추 모양의 금 구조가 형성이 되었다. -0.8 V의 환원전위 조건에서는 전형적인 덴드라이트 모양의 금 구조가 형성이 된 것을 Fig. 1D에서 확인 할 수 있다. 덴드라이트 모양의 금 나노구조는 전기화학석출법을 통해 전극 표면에 형성 가능하다는 것이 보고 된 바 있으며,[15,16] 금 전극을 산화시켜 얻은 전구체를 ITO 전극에 환원시켜 얻은 금 나노구조에서 보고된



Scheme 1. Schematic illustration of the procedure to fabricate the Au nanostructures.

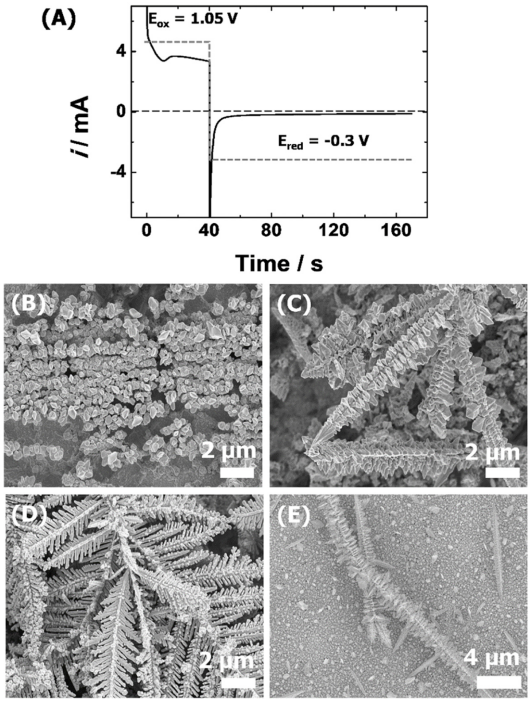


Fig. 1. (A) Current-time curve depending on the applied potentials. SEM images of nanostructured Au surfaces prepared in 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0) solutions containing 1 M KBr with reduction potential of (B) -0.1 V, (C) -0.3 V, and (D) -0.8 V. Oxidation potential: 1.05 V. Dissolution time: 40 s. Deposition time: 130 s. (E) SEM images of nanostructured Au surfaces prepared in 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0) solutions containing 15 mM $KAuBr_4$ with reduction potential of -0.3 V.

모양이다.[13] 반면 척추 모양의 나노구조 금 표면은 전기화학석출법 또는 금 전극의 전기화학적 변형을 통해 기존 연구에서 보고된 나노구조와는 다른 형태를 띠고 있다. 이전 연구들에서는 나노구조 금 표면 형성을 위하여 $AuCl_4^-$ 형태의 금 전구체가 활용 되었다. 본 연구에서는 Br^- 존재 하에서 금을 전기화학적으로 용해 시켰으므로 전극 표면에 생성되는 전구체는 $AuBr_4^-$ 일 것으로 예상이 된다. 15 mM $AuBr_4^-$가 전구체로 포함된 0.1 M 인산 완충용액 전해질에서 수행한 전기화학 석출을 비교 목적으로 수행 하였는데, 이 경우에도 Fig. 1C에서 나타난 것과 비슷한 모양의 척추 모양 나노구조 금 표면이 얻어졌다 (Fig. 1E). 따라서 척추 모양의 금 나노구조는 산화 과정에서 용해된 금이 전해질에 존재하는 Br^-와 결합하여 형성된 $AuBr_4^-$의 전기화학적 환원으로부터 얻어 지는 것으로 간주 할 수 있다.

위에서 형성된 나노구조 금 표면의 전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ESA)을 얻기 위한 실험도 수행하였다. 0.1 M H_2SO_4 용액에서 형성된 나노구조 금 표면 전극의 산화물 형성 및 벗김 영역에 해당하는 순환전압전류도를 얻은 후, 금 산화물 벗김 과정에서 나타나는 전하량을 통해 ESA를 계산하였다.[17] ESA를 금 막대 전극의 기하학적 면적으로 나누어준 거칠기 인자(roughness factor, R_f)를 구해 보면 -0.1 V, -0.3 V, -0.8 V의 환원전위에서 형성된 나노구조 금 표면의 R_f는 각각 10, 11, 20으로 나타났다. 이를 통해 금 나노구조의 표면적은 둥근 모양 척추 모양, 덴드라이트 모양 순으로 증가하는 것을 알 수 있다.

환원전위에 따라 달라지는 나노구조 금 표면 구조 중에서 척추 모양의 구조체가 기존에 보고되지 않았던 독특한 구조이기 때문에, -0.3 V로 환원전위를 고정하고 산화전위의 변화가 나노구조 금 표면의 변화에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2A에서는 인가하는 산화전위를 달리하였을 때 금의 용해 과정에서 흐르는 전류의 크기를 나타내고 있다. 삽입에 보이는 바와 같이 금의 용해는 0.75 V에서 시작되어 1.05 V에서 최대가 되고 그 이후 약간 감소하다가 1.4 V에서 급격하게 감소하게 된다. 금의 용해에 의해 형성되는 전류는 0.85 V의 산화전위에서 1.2 mA으로 측정이 되는데, 산화전위가 1.05 V로 이동하면 전류가 3.7 mA로 증가한다. 산화전위가 1.15 V로 더 양의 전위를 인가하여도 산화전류는 크게 변화하지 않는다. 산화전위가 0.85 V에서 1.15 V로 증가하면 금의 용해 속도가 빨라져 동일한 시간에 더 많은 전구체가 형성 되는 것으로 해석이 가능하다.

산화전위의 조절로 형성된 금 나노구조체의 척추 모양에는 큰 변화가 없지만 0.85 V를 인가하여 금 전극을 용해한 경우(Fig. 2B), 1.05 V의 경우(Fig. 2C)보다 전반적으로 작은 크기로 형성된 것을 확인할 수 있다. 반면 더 큰 양의 전위를 인가하여도 척추 모양의 금 나노구조체의 크기에도 변화가 없는 것이 보였다(Fig. 2D). 산화전위를 달리해 얻은 나노구조 금 표면의 R_f를 측정해 본 결과, 0.85 V에서는 7, 1.05 V에서는 11로 측정이 되었다. 이것은 금 척추 모양의 금 나노구조체의 크기가 커지기 때문에 R_f가 크게 측정 되는 것으로 해석이 가능하다. 산화전위가 1.15 V로 증가했을 때는 더 이상 R_f가 증가하지 않는데, 이것은 위에서 산화전류가 크게 변화지 않고 나노구조의 모양도 변하지 않는 것에서 예상 할 수 있는 결과이다.

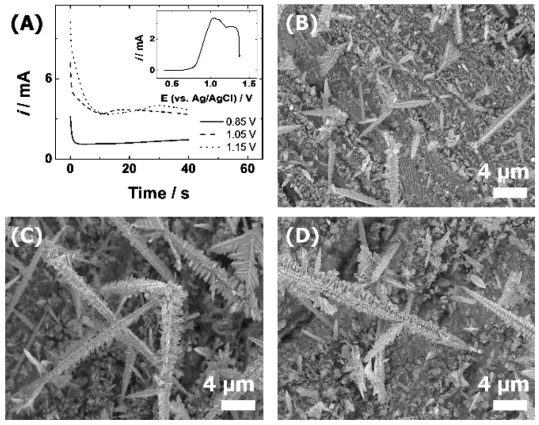


Fig. 2. (A) Current-time curve during the anodic dissolution at different oxidation potentials (Inset: linear voltammogram). SEM images of nanostructured Au surfaces prepared in 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0) solutions containing 1 M KBr with oxidation potential of (B) 0.85 V, (C) 1.05 V, and (D) 1.15 V. Dissolution time: 40 s. Reduction potential: -0.3 V. Deposition time: 130 s.

Fig. 3에서는 1.05 V의 산화전위를 가해준 상태에서 용해시간의 조절에 따른 척추 모양 나노구조 금 표면의 형상 변화 양상을 보여준다. 용해시간이 길어져도 전반적으로 비슷한 척추 모양의 금 나노구조체가 형성되는 것을 확인 할 수 있다. 용해시간이 증가하면 금 전극 표면에서 생성되는 $AuBr_4^-$의 양이 증가할 것으로 예상이 된다. Fig. 3A는 20 초 동안 금 전극을 용해하였을 때 형성된 척추 모양의 금 나노구조체의 형상을 보여주고 있는데 40 초의 경우(Fig. 2C)와 비교해 볼 때 상대적으로 척추 모양 구조가 적게 형성된 것이 관찰되었다. 하지만 40 초 이상으로 금 전극을 용해하였을 때 척추 모양의 금 나노구조체의 형성된 정도에 큰 차이가 없어 보인다. R_f를 측정해본 결과 20 초의 경우 7로 계산되었고 앞서 언급하였듯이

40 초의 경우는 11로, 100 초의 경우 14로 측정되었다. 100 초 동안 용해하는 경우 20 초 경우보다 2배 가량 더 많이 척추 모양의 금 나노구조체가 형성되었으나 40 초와 비교할 때 1.3배 차이밖에 나지 않았다. 용해시간이 증가하면 전극 표면에 형성되는 $AuBr_4^-$의 양이 증가하지만, 시간이 지남에 따라 전극 표면에서만 형성이 되는 금 전구체는 농도 차에 의해 전극 표면에서 전해질 쪽으로 확산되어 빠져 나가게 된다. 따라서 일정시간 40 초 이후로는 표면에 존재하는 전구체의 양은 크게 변화하지 않고, 이에 따라 전구체의 환원에 의해 형성되는 나노구조 금 표면 형상은 큰 차이를 띠지 않게 된다.

네 가지 변수 중에서 석출시간은 나노구조 금 표면 형성을 위해 가해지는 총 전하량과 관계 되는데, 석출시간의 변화를 통해 나노구조체가 자라나는 양상을 관찰 할 수 있다. Fig. 4에서는 석출시간의 변화에 따라 척추 모양의 금 나노구조체가 자라나는 양상을 관찰한 SEM 이미지를 보이고 있다. 석출 초기 단계인 1 초 또는 5 초에서는 금 전극 표면에 약간의 돌기 구조가 형성이 된다. 10 초의 석출시간에서는 척추 모양의 골격이 보이기 시작하고 석출시간이 경과 할수록 척추 모양의 금 나노구조의 길이와 폭이 증가하는

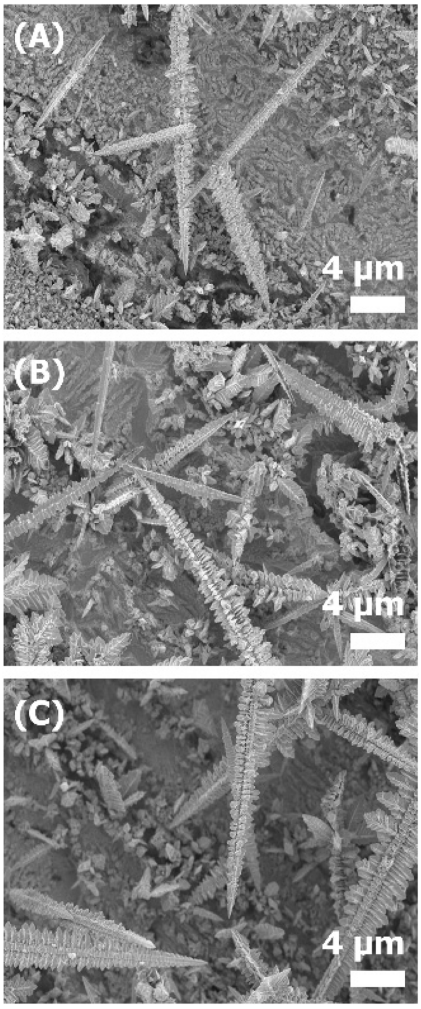


Fig. 3. SEM images of nanostructured Au surfaces prepared in 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0) solutions containing 1 M KBr with dissolution time of (A) 20 s, (B) 80 s, and (C) 100 s. Oxidation potential: 1.05 V. Reduction potential: -0.3 V. Deposition time: 130 s.

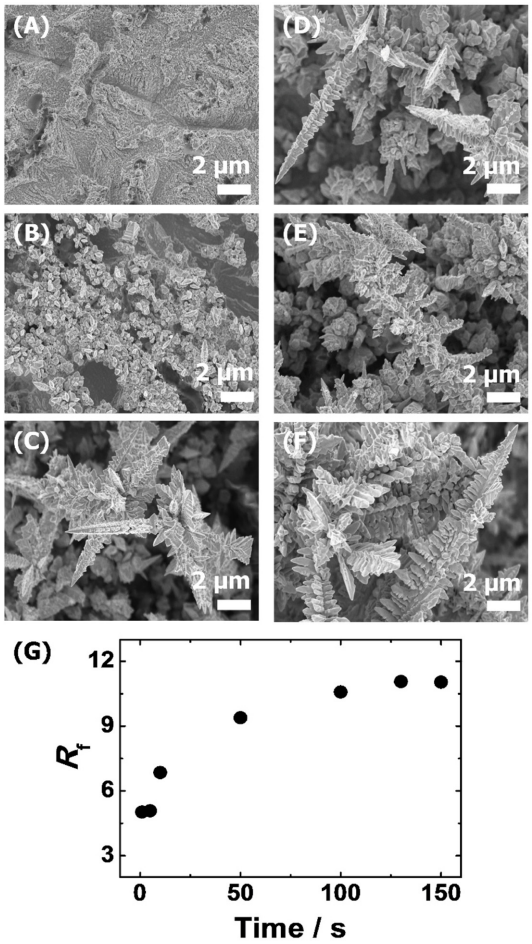


Fig. 4. SEM images of nanostructured Au surfaces prepared in 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0) solutions containing 1 M KBr with deposition time of (A) 1 s, (B) 5 s, (C) 10 s (D) 50 s (E) 100 s, and (F) 150 s. Oxidation potential: 1.05 V. Dissolution time: 40 s. Reduction potential: -0.3 V. (G) Dependence of R_f on the deposition time.

것을 볼 수 있다. 100 초 이상의 석출시간에서 척추 모양의 금 나노구조체 성장이 완결 되는 것을 알 수 있다. 석출시간이 증가하는 과정에서 생성되는 나노구조 금 표면의 ESA를 측정하여 R_f의 변화 양상을 관찰해 보았는데 (Fig. 4G), 석출시간 100 초 까지는 직선적으로 증가하여 R_f가 11에 다다르고 그 후에는 석출시간이 증가하여도 더 이상 R_f가 증가하지 않았다.

척추 모양의 나노구조 금 표면이 Br^- 존재 하에서 금의 산화 용해 과정에서 형성되는 $AuBr_4^-$에 기인하여 생기는지 여부를 확인하기 위하여, 다른 할로젠 이온 존재 하에서 Scheme 1에서 제시한 방법을 활용하여 나노구조 금 표면을 형성하는 실험을 수행하였다. 할로젠 원소의 원자량이 증가 할수록(Cl^- < Br^- < I^-) 금의 전기화학적 용해에 따른 전구체 형성에 낮은 산화전위가 필요하다는 것이 알려져 있다.[14] 본 연구에서 수행한 비교 실험에서도 Cl^- 존재 하에서는 1.2 V, Br^- 존재 하에서는 1.05 V, 그리고 I^- 존재 하에서는 0.45 V의 산화전위가 적절함을 확인 하였다. 반면, 할로젠 원소의 원자량이 증가 할수록 해당하는 금 전구체의 표준환원전위는 음의 방향으로 이동하기 때문에,[18] 할로젠 이온의 원자량 증가에 따라 더 음의 방향으로 큰 환원전위 조건 하에서 나노구조 금 표면을 형성 하였다.

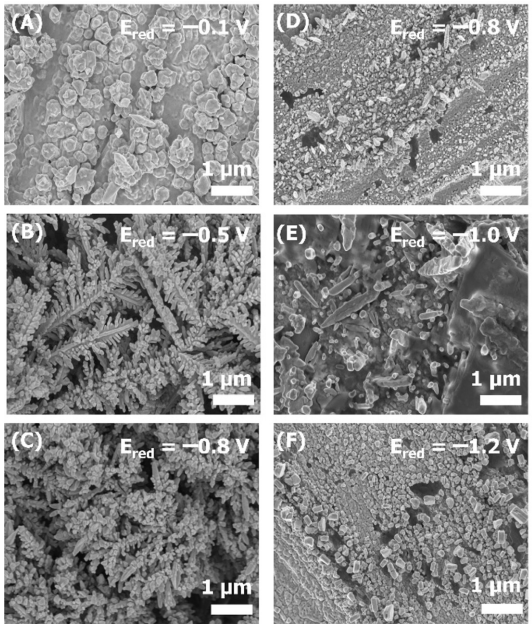


Fig. 5. SEM images of nanostructured Au surfaces prepared in 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0) solutions containing (A-C) 1 M KCl and (D-F) 1 M KI at various reduction potentials. Oxidation potential: (A-C) 1.2 V and (D-F) 0.48 V. Dissolution time: (A-C) 40 s and (D-F) 10 s. Deposition time: 130 s.

Fig. 5에서는 Cl^- 또는 I^- 존재 하에서 환원전위를 달리하며 130 초 동안 형성한 나노구조 금 표면의 SEM 이미지를 보여주고 있다. Cl^- 존재 하에서 산화전위는 금 전극이 최대 속도로 용해되는 조건인 1.2 V를 인가하여 40 초 동안 용해하였다. Cl^- 존재 하에서 환원전위에 따른 나노구조 금 표면 형상을 살펴보면 둥근 입자 모양(Fig. 5A) 또는 덴드라이트 모양(Fig. 5B, C)의 금 나노구조체가 형성되었다. I^- 존재 하에서도 산화전위 0.48 V를 인가하고 최대 R_f가 나타나는 10 초의 용해시간을 적용 했을 때 나타나는

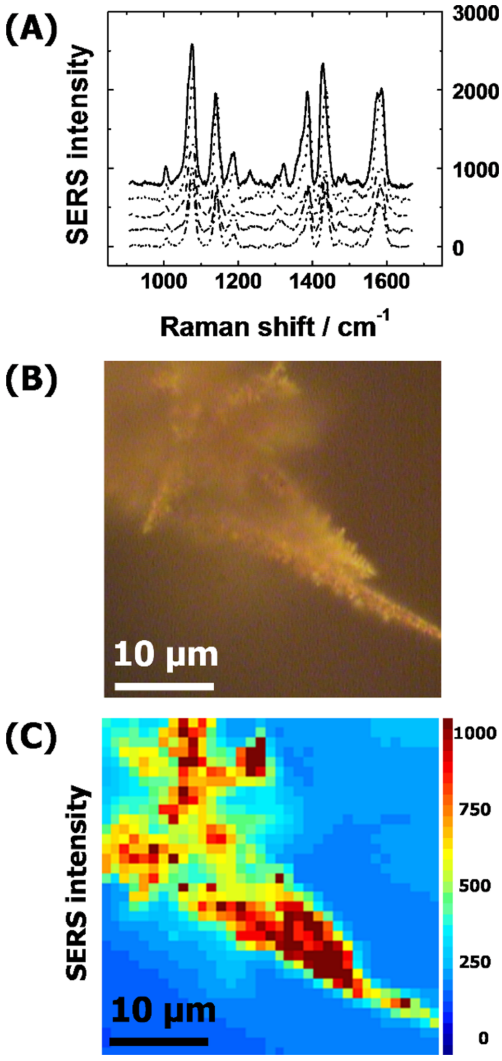


Fig. 6. (A) SERS intensities obtained at five different spots of backbone type Au nanostructure surfaces modified with 4-ABT. (B) Optical image of a typical backbone Au nanostructure and (C) corresponding SERS mapping image.

나노구조 금 표면 형상을 관찰 하였다. 환원전위를 다양하게 조절 하여도 특별한 형태의 나노구조는 형성되지 않았다. 이러한 실험 결과로부터 척추 모양의 금 나노구조체는 Br^- 이온 존재 하에서만 형성 가능한 고유한 구조임을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서 형성한 나노구조 금 표면의 SERS 활성을 알아보기 위하여, 형성된 금 전극 표면에 4-ABT을 흡착 시킨 후 SERS 신호를 측정하였다. 척추 모양의 나노구조 금 표면에서 측정된 SERS 신호가 덴드라이트 모양의 나노구조 금 표면에 비해 평균적으로 약 3배 큰 것으로 관찰이 되었다. 일반적으로 뾰족한 금 표면에서 편재된 전자기장의 증강이 일어나 SERS 활성 증대에 기여한다는 사실이 잘 알려져 있다.[19,20] 위에서 보인 바와 같이 덴드라이트 구조는 말단이 둥근 형상을 하고 있는데 비해, 척추 모양의 금 나노구조는 뾰족한 말단을 풍부하게 지니고 있기 때문에 SERS 활성이 크게 나타나는 것으로 추측 할 수 있다. 하지만 Fig. 6A에서 보이는 바와 같이 척추 구조를 지니는 나노구조 금 표면에서 측정되는 SERS 신호는 레이저가 쪼여지는 지점에 따라 신호의 편차가 큰 것을 알 수 있다. SERS 신호가 균일하지 않은 이유는 척추 모양의 금 나노구조체의 분포가 균일하지 않은데 기인한다고 생각할 수 있다. 즉, 레이저가 금 표면의 어느 지점에 조사되는지 여부에 따라 SERS 신호의 크기는 다르게 측정이 될 것이다. 척추 모양의 구조를 지니는 나노구조 금 표면에서 SERS 신호가 강하게 나타나는 지점을 확인하기 위하여 SERS 맵핑(mapping)을 수행 하였다. Fig. 6B에서는 전형적인 척추 모양의 금 나노구조체의 광학 현미경 이미지를 보여주고 있고, 이 영역에 해당하는 SERS 맵핑 이미지를 Fig. 6C에 보이고 있다. 두 이미지를 비교해 보면 척추 모양의 금 나노구조체를 따라 SERS 신호가 크게 측정 되는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 척추 구조를 지니는 금 나노구조체는 SERS 활성이 우수한 것을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 외부에서 첨가된 금 전구체 없이 Br^-이 존재하는 인산 완충용액 전해질 하에서 전구체 없이 금 표면을 전기화학적으로 변형하여 표면에 나노구조체를 형성하는 방법을 제시하였다. 금 전극에 산화전위를 가해 주면 산화 용해된 금은 Br^-과 결합하여 전극 표면에 전구체를 형성하는데, 연이어 환원전위를 가하여 생성된 전구체를 환원시키면 실시간으로 나노구조 금 표면을 형성하는 것이 가능하다. 네 가지 조절 가능한 변수(산화전위, 용해시간, 환원전위, 석출시간)의 조절에 따라 전극 표면에 형성되는 금 나노구조의 모양을 체계적으로 관찰하였는데, 다른 할로젠 이온들과는 달리 Br^- 존재 하에서 기존에 보고 되지 않은 척추 모양을 가지는 독특한 형태의 나노구조 금 표면을 형성할 수 있었다. 이 구조는 우수한 SERS 활성을 나타낸다는 것을 맵핑을 통해 확인 할 수 있었다. 외부에서 첨가된 금 전구체 없이 금 전극 표면을 전기화학적으로 변형하여 나노구조체를 형성하는 방법론은 나노구조 금 표면을 형성하는 새로운 방법으로 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. M. C. Daniel and D. Astruc, 'Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology' *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
2. J. Elias, M. Gizowska, P. Brodard, R. Widmer, Y. deHazan, T. Graule, J. Michler, and L. Philippe, 'Electrodeposition of Gold Thin Films with Controlled Morphologies and Their Applications in Electrocatalysis and SERS' *Nanotechnology*, **23**, 255705 (2012).
3. Y. Tian, H. Q. Liu, G. H. Zhao, and T. Tatsuma, 'Shape-Controlled Electrodeposition of Gold Nanostructures' *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23478 (2006).
4. H. Zhang, J. J. Xu, and H. Y. Chen, 'Shape-Controlled Gold Nanoarchitectures: Synthesis, Superhydrophobicity, and Electrocatalytic Properties' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 13886 (2008).
5. R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, and et al., 'Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates' *Science*, **267**, 1629 (1995).
6. M. Lahav, T. Sehayek, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, 'Nanoparticle Nanotubes' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5576 (2003).
7. P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, and M. C. Netti, 'Highly Ordered Macroporous Gold and Platinum Films Formed by Electrochemical Deposition through Templates Assembled from Submicron Diameter Monodisperse Polystyrene Spheres' *Chem. Mater.*, **14**, 2199 (2002).
8. B. Seo, S. Choi, and J. Kim, 'Simple Electrochemical Deposition of Au Nanoplates from Au(I) Cyanide Complexes and Their Electrocatalytic Activities' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 441 (2011).
9. M. Hyun, S. Choi, Y. W. Lee, S. H. Kwon, S. W. Han,

and J. Kim, 'Simple Electrodeposition of Dendritic Au Rods from Sulfite-Based Au(I) Electrolytes with High Electrocatalytic and SERS Activities' *Electroanalysis*, **23**, 2030 (2011).
10. Y. Xia, J. Liu, W. Huang, and Z. Li, 'Electrochemical Fabrication of Clean Dendritic Au Supported Pt Clusters for Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid' *Electrochim. Acta*, **70**, 304 (2012).
11. C. Guo, Y. Xia, Y.-Z. Xu, J.-F. Zheng, and Z.-L. Li, 'Transformation of Randomly Aggregated Gold Nanoparticles into Dendritic Structures by Square Wave Potential Pulses' *Mater. Lett.*, **65**, 2326 (2011).
12. H. J. Qiu and X. R. Huang, 'Effects of Pt Decoration on the Electrocatalytic Activity of Nanoporous Gold Electrode toward Glucose and Its Potential Application for Constructing a Nonenzymatic Glucose Sensor' *J. Electroanal. Chem.*, **643**, 39 (2010).
13. X. Xu, J. Jia, X. Yang, and S. Dong, 'A Templateless, Surfactantless, Simple Electrochemical Route to a Dendritic Gold Nanostructure and Its Application to Oxygen Reduction' *Langmuir*, **26**, 7627 (2010).
14. G. D. Christian, M. Chateau-Gosselin, and G. J. Patriarche, 'Electrogeneration of Gold(III) in Halide Media' *Anal. Chim. Acta*, **107**, 83 (1979).
15. T. H. Lin, C. W. Lin, H. H. Liu, J. T. Sheu, and W. H. Hung, 'Potential-Controlled Electrodeposition of Gold Dendrites in the Presence of Cysteine' *Chem. Commun.*, **47**, 2044 (2011).
16. J.-J. Feng, A.-Q. Li, Z. Lei, and A.-J. Wang, 'Low-Potential Synthesis of "Clean" Au Nanodendrites and Their High Performance toward Ethanol Oxidation' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2570 (2012).
17. S. Trasatti and O. A. Petrii, 'Real Surface-Area Measurements in Electrochemistry' *Pure Appl. Chem.*, **63**, 711 (1991).
18. P. A. Kohl, 'Electrodeposition of Gold' M. Schlesinger and M. Paunovic, 115, *John Wiley & Sons*, New Jersy (2010).
19. G. Schatz, M. Young, and R. Van Duyne, 'Electromagnetic Mechanism of SERS' K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, **103**, 19, *Springer Berlin Heidelberg*, Evanston (2006).
20. F. Hao, C. L. Nehl, J. H. Hafner, and P. Nordlander, 'Plasmon Resonances of a Gold Nanostar' *Nano Lett.*, **7**, 729 (2007).