

전기화학 반응용 표면증강라만산란 활성 실리카@금 마이크로셸의 제작

박려림 · 이지혜 · 정택동*

서울대학교 자연과학대학 화학부

(2013년 2월 7일 접수 : 2013년 2월 27일 채택)

Preparation of Electrochemically Stable and SERS Active Silica@Gold Microshell

Lilin Piao, Jihye Lee, and Taek Dong Chung*

Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-747, Republic of Korea

(Received February 7, 2013 : Accepted February 27, 2013)

초 록

전극과 용액 사이 계면에서 일어나는 전기화학 반응 현상을 보다 정확하게 이해하기 위하여 전기화학 반응과정을 분광학적 방법으로 실시간으로 모니터링 할 수 있는 전극으로도 작동할 뿐만 아니라 표면증강라만산란(SERS) 활성도 강한 금 마이크로셸을 제조하였다. 기존에 보고된 금 마이크로셸에서 핵으로 사용한 폴리스티렌의 경우 균일성이 떨어지고 유기용매에 약하며 독성이 있다. 이에 본 연구에서는 폴리스티렌 보다 균일한 구조를 가지고, 유기 용매에서도 사용 가능하며 무독한 실리카 비드를 이용하여 금 마이크로셸을 만들고 높은 SERS 신호를 낼 수 있도록 최적화시켰다. 2 μm 실리카 비드 표면에 서로 다른 양의 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES)를 반응시켜 얻은 금 마이크로셸에서 SERS 신호가 가장 월등히 증폭되는 조건을 비교한 결과 1% (v/v) APTES 조건에서 SERS 신호의 증폭이 가장 컸다. 표면증강라만산란 스펙트럼 및 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지를 통해 금 마이크로셸을 분석하였다.

Abstract : In order to monitor in situ electrochemical reaction we prepared the gold microshells on silica microspheres of 2 μm in diameter which were able to not only work as electrodes but also surface enhanced Raman scattering (SERS) active substrates. Previously reported gold microshell using polystyrene as core material have a few serious problems, mostly coming from solubility in organic solvent, nonuniform distribution in size and toxicity of the polystyrene. Here we prepared silica core-gold microshell to obtain a strong SERS active platform benefiting from the physicochemical stability, uniformity and non-toxicity of silica. Varying the concentration of 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES), the surfaces of silica beads were modified and the optimal condition was determined to be 1% APTES that made the SERS activity of gold microshell strongest. The gold microshells as made were characterized by homemade Micro-Raman system spectrometer, Field-Emission Scanning Electron Microscope.

Keywords : Electrochemistry, Electroless plating, Gold microshell, Surface enhanced Raman scattering, Surface probing

*E-mail: tdchung@snu.ac.kr

1. 서 론

전극과 용액 사이 계면에서 일어나는 반응을 실시간으로 관찰하는 것은 생물학적 시스템¹⁾, 연료전지²⁾, 태양전지³⁾와 배터리⁴⁾ 분야의 불균일한 촉매 작용 현상을 규명하는데 결정적인 역할을 한다. 이러한 계면에서 일어나는 반응을 관찰하기 위해 surface-enhanced infrared absorption spectroscopy(SEIRAS)⁵⁾, attenuated total reflection-infrared(ATR-IR) spectroscopy⁶⁾, 그리고 surface-enhanced Raman scattering(SERS) spectroscopy^{7,8)} 등이 이용되고 있는데, 특히 SERS는 매우 높은 민감도를 가지기 때문에 단일 분자 수준의 정보⁹⁾까지 줄 수 있으며, 물이 약한 라만 산란체이기 때문에 수용액 상태에서 물에 의한 방해로 최소화하면서 계면에서의 반응 및 반응 중간체에 대한 화학적 정보를 추출해낼 수 있다.

하지만 SERS 신호는 Au, Ag, Cu와 같은 화폐금속의 거친 표면이나 콜로이드 나노 입자 상태에서만 얻을 수 있다는 한계점이 있다.¹⁰⁾ 예를 들어 전기화학적 방법으로 특정한 금속 표면을 일부러 거칠게 만들어 SERS신호를 증폭하는데 사용한다. 그 외에도 다양한 시도들이 보고되고 있는데, Moskovits 등은 매우 규칙적으로 조밀하게 모여있는 은 나노와이어(Ag nanowires)를 통해 재현성이 높은 SERS 기질(substrate)을 제안하였고,¹¹⁾ Halas는 나노입자에 얇은 금 코팅을 하여 라만 활성이 없는 물질에서도 라만 신호를 얻을 수 있는 방법을 제안하였다.¹²⁾ 하지만 Halas가 제안한 나노셸(nanoshell)은 크기가 너무 작아서 상당 수가 모여있지 않는 한 아주 약한 SERS 신호 밖에 얻을 수 없고 회수 불가능하다. 또한 일반적인 광학현미경으로는 관찰할 수 없기 때문에 단일 입자만을 움직여 원하는 위치에 옮겨 고정하는 등의 정밀한 조작이 어렵다. 이런 이유들로 인해 전극 상에서 일어나는 전기화학 반응 중 발생하거나 줄어드는 화학종에 대한 화학적 정보를 실시간으로 얻어내기에는 부적합하다.

이와 관련하여 본 연구진은 수 년 전 수 마이크로미터 지름의 폴리스티렌(PS) 표면에 무전해도금 방법으로 나노사이즈 두께의 금 도금 층을 만들어 SERS 활성이 강한 금 마이크로셸을 만들어 보고한 바 있다¹³⁾. 이는 표면에 무수한 핫스팟을 가지고 있기 때문에 SERS를 통해 스펙트럼을 얻기 위해 시료가 존재하는 표면의 모양을 변형시키거나 수식해줄 필요가 없다. 광학현미경으로 실시간 위치를 확인할 수 있으면서도 관찰하고자 하는 지점에 입자를 정확히 위치시킬 수 있으면서 관찰 후 쉽게 제거할 수 있고, 빠른 시간에 충분한 SERS 신호를 얻을 수 있다. 금 마이크로셸은 광학현미경으로 확인 가능한 가장 작은 크기(~2 μm)

를 가지고 있으므로, 실시간 위치 확인과 제어가 가능하면서도 최선의 해상도를 제공할 수 있다. 따라서 이 방법을 이용하면 금, 백금 표면에 단분자층 이하로 미량 존재하는 물질을 오염 없이 비파괴적으로 측정 가능할 수 있다.

일단 이러한 크기와 표면 상태를 가지도록 금 마이크로 셸이 합성되면, 다양한 분야에서 유용하게 쓰일 수 있다. 우선 전술한 바와 같이, 단순히 단일 금 마이크로셸을 원하는 위치에 가져다 놓은 후 그 아래에 있는 분자에 대한 라만 스펙트럼을 얻음으로써 표면 분석을 할 수 있다. SERS 활성이 없는 기질 표면에 존재하는 물질에 대한 SERS 신호도 얻을 수 있게 되어, 계면 분석의 범위를 크게 넓힐 수 있게 된다. 뿐만 아니라, 마이크로셸 표면에 덮인 금은 우수한 전기 전도성을 가지므로 유리 재질의 마이크로 피켓에 단일 금 마이크로셸을 연결하여 초미세전극(UME)으로도 만들어 쓸 수 있다¹⁴⁾. 이런 식으로 만들어진 초미세전극은 기존 전극과 달리 미리 설계된 크기와 모양을 가진 구형(spherical) 초미세전극이어서 그로부터의 전기화학적 신호를 분석하면 보다 정량적인 정보를 추출할 수 있다. 금 마이크로셸을 전극으로 이용하면 그 근처에 존재하는 화학종들에 대한 SERS 신호와 전기화학적 신호를 동시에 얻을 수 있기 때문에 기존 전기화학 방법으로는 관찰할 수 없었던 분광학적 정보를 전기화학 반응 중 실시간으로 관찰할 수 있게 된다. 궁극적으로 실제 전기화학 반응이 진행되는 도중 라만 스펙트럼을 얻기 위해서는 전극과 금 마이크로셸 사이에 전기적인 절연이 확보되어야 한다. 금 마이크로셸은 표면이 금으로 되어 있으므로 자가 조립 단분자막(SAMs)의 형성을 통해 손쉽게 전기적인 절연을 할 수 있다.¹⁵⁾ 이 경우에도 역시 전극 표면의 재질이나 표면 상태에 아무런 제약도 요하지 않는다. 그 밖에 금 마이크로셸 기반으로 중금속 이온 검출¹⁶⁾과 다중분석¹⁷⁾도 가능함이 보고되었다.

금 마이크로셸의 핵으로 사용되기에 적합한 비드로는 빛이 잘 통과되면서도 크기가 수 마이크로미터 크기로 적당한 재료가 좋다.¹³⁾ 그러나 기존 연구에서는 금 마이크로셸의 핵(core)으로 폴리스티렌을 사용하였기 때문에 유기용매에서 폴리스티렌이 용해되거나, 용매나 다른 화합물과 반응을 일으킬 수 있고, pH 조건에 따라 폴리스티렌이 분해될 수 있다. 이는 곧 유기용매가 포함된 전기화학 실험에는 기존의 금 마이크로셸을 사용하는데 제약이 존재함을 의미한다. 또한 생물학적 연구에서 폴리머의 독성으로 인한 문제가 발생할 수 있다.

이런 문제점들을 극복하기 위하여 본 연구에서는 금 마이크로셸의 핵으로 보다 반응성이 낮고 생물계에 무

독하며 보다 균일한 물성을 제공하는 실리카 비드를 사용하여 SERS의 신호가 크게 증폭될 수 있는 금 마이크로셀을 제조하였다. 먼저 실리카 비드 표면에 아민기를 도입시키기 위한 최적 조건을 찾은 다음, 수 나노미터의 금 나노입자를 표면에 붙이고 염화 금산(HAuCl_4)으로 무전해도금하여 실리카 비드 표면이 금으로 도금됨과 동시에 표면에 무수한 핫스팟을 갖도록 만들었다.

2. 실험

2.1. 시약

평균 지름 $2\ \mu\text{m}$ 실리카 비드는 Bang's Laboratories, Inc.에서 구매하여 사용하였다. Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium chloride(THPC, 80% solution in D.I. water, Sigma-Aldrich), hydrogen tetrachloroaurate(III) hydrate(HAuCl_4 , Sigma-Aldrich), 3-aminopropyl triethoxysilane(APTES, 99%, Sigma-Aldrich), formaldehyde(37 wt.% in water, Sigma-Aldrich), 4-nitrobenzenethiol(NBT, 80%, Sigma-Aldrich), sodium hydroxide(DAEJUNG), potassium carbonate(DAEJUNG), hydrochloric acid(35.0%, DAEJUNG), methanol(99.5%, DAEJUNG), ethanol(99.9%, DUKSAN)은 구매하여 사용하였고, 추가적인 정제 과정은 거치지 않았다. 실험에 사용된 모든 물은 Barnstead NANOpure system(Thermo Fisher Scientific Inc.)으로 정제된 탈이온수를 사용하였다.

2.2. 금 나노입자(AuNPs) 합성

$22.5\ \text{mL}$ 탈이온수에 $1\ \text{M}$ NaOH $250\ \mu\text{L}$ 을 넣어주고 충분히 섞어준 다음 $0.067\ \text{mM}$ $500\ \mu\text{L}$ THPC 용액($12\ \mu\text{L}$ 80% THPC를 $1\ \text{mL}$ 탈이온수에 희석하여 준비해 둔다)을 넣고 10분 동안 흔들여 섞어준다. 그 후 HAuCl_4 (1% w/v) 용액 $1\ \text{mL}$ 를 재빨리 넣어주면 용액은 수 초 내에 짙은 갈색을 띠게 되며, 이를 5분 간 섞어준다. AuNPs는 4°C 냉장고에서 3일간 aging 시킨 후에 금 마이크로셀을 만드는데 사용하였다.

2.3. 실리카 비드 표면에 AuNPs seeding

$20\ \mu\text{L}$ 실리카 비드(BangsLab. 액체 상태)에 $1\ \text{mL}$ 메탄올을 넣어주고 $2000\ \text{rpm}$ 으로 3분간 원심분리한 뒤 상층액을 버린 후 다시 $1\ \text{mL}$ 메탄올을 넣어준다. 이러한 세척과정을 세 번 반복한다. HCl $500\ \mu\text{L}$ 을 메탄올 $500\ \mu\text{L}$ 에 희석한 용액과 실리카 비드를 30분 간 반응시켜서 실리카 표면의 하이드록시기를 활성화시킨 후 실리카 비드를 $1\ \text{mL}$ 에탄올로 세 번 세척해 준다. 그 후 실리카 비드를 서로 다른 농도의 APTES

와 반응시키는데, 에탄올과 APTES의 비율을 조절하여 0.5%, 1%, 2% APTES 용액 $1\ \text{mL}$ 를 준비한다. 0.5% APTES의 경우 에탄올, 탈이온수, APTES를 각각 $955\ \mu\text{L}$, $40\ \mu\text{L}$, $5\ \mu\text{L}$, 1% APTES의 경우 $950\ \mu\text{L}$, $40\ \mu\text{L}$, $10\ \mu\text{L}$, 2% APTES의 경우 $940\ \mu\text{L}$, $40\ \mu\text{L}$, $20\ \mu\text{L}$ 만큼 넣어준다. 준비한 APTES 용액을 5분간 가수분해시킨 후, 실리카 비드와 2시간 동안 반응시킨다. 반응 후 실리카 비드를 에탄올과 탈이온수로 각각 세 번씩 세척해 준다. $100\ \mu\text{L}$ 탈이온수에 실리카 비드를 잘 분산시킨 후, $1\ \text{mL}$ AuNP를 넣고 잠시 부드럽게 섞어준 후 2시간 동안 반응시킨다. 2시간 후 탈이온수로 세척해주면 분홍빛의 입자($\text{Silica-NH}_2/\text{AuNP}$)가 얻어진다.

2.4. 환원용액 제조

K_2CO_3 $250\ \text{mg}$ 을 $1000\ \text{mL}$ 탈이온수에 녹여 10분 간 교반해준 후 $15\ \text{mL}$ 1% HAuCl_4 를 가해준다. HAuCl_4 를 넣어주면 용액이 투명한 노란색을 띤다. 30분 후 용액이 무색으로 변한 후에 무전해도금에 사용하였다.

2.5. 무전해도금

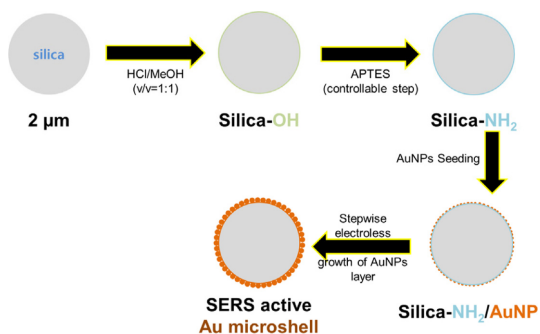
$20\ \text{mL}$ 환원용액에 $\text{Silica-NH}_2/\text{AuNP}$ 를 잘 분산시킨 후 환원제인 HCHO $140\ \mu\text{L}$ 를 넣고 재빨리 섞어 준다. 2분 후에 용액이 보라색으로 변하면 $2000\ \text{rpm}$ 으로 3분 동안 원심분리하고 탈이온수로 한 번 세척해준다. 환원용액과 포름알데하이드를 넣어주는 횟수를 통해 무전해도금 횟수를 조절한다. 무전해도금을 마친 후에는 탈이온수로 세 번 세척해주고 진공 오븐으로 건조시켜 보관한다.

2.5. SERS 측정

라만 스펙트럼은 홈페이지 Ramboss 마이크로-라만 시스템 분광기와 $632.8\ \text{nm}$ 라인의 He/Ne 레이저 (Model LG7665)를 사용하여 얻었다. 레이저 빔은 100X 배율을 가지는 대물렌즈를 통해 초점이 약 $2\ \mu\text{m}$ 의 직경을 가지게 조절하였다. 그레이팅($1200\ \text{grooves mm}^{-1}$)과 슬릿으로 $4\ \text{cm}^{-1}$ 의 분해능을 가지는 스펙트럼을 얻었다. 분광계는 실리콘 웨이퍼로 라만 시프트 $520\ \text{cm}^{-1}$ 에서 보정하였다. SERS 신호는 NBT를 흡착시킨 금 마이크로셀에 $1.8\ \text{mW}$ 레이저 빔을 이용하여 1초 동안 노출시켜 얻었다.

3. 결과 및 고찰

실리카 비드에 HCl를 반응시켜 실리카 비드 표면을 활성화 시키면 실리카 비드 표면에 하이드록시 기능



Scheme. 1. The procedure of electroless plating on microspheres.

기가 노출된다. APTES를 약간의 물과 함께 에탄올에 희석한 뒤, 활성화된 실리카 비드와 반응시키면 가수분해와 응축이 일어나면서 실리카 비드가 APTES로 실란화되어 실리카 비드 말단에 아민기가 노출된다. 노출된 아민기와 음전하를 지닌 AuNPs가 정전기적 상호작용 및 아민기의 비공유전자쌍을 이용한 배위결합을 통해 실리카 비드에 AuNPs가 결합된다.¹⁸⁾ 실리카 비드 표면에 붙어 있는 AuNPs를 점차 성장시키기 위하여 무전해도금 용액과 환원제를 사용한다. 실리카

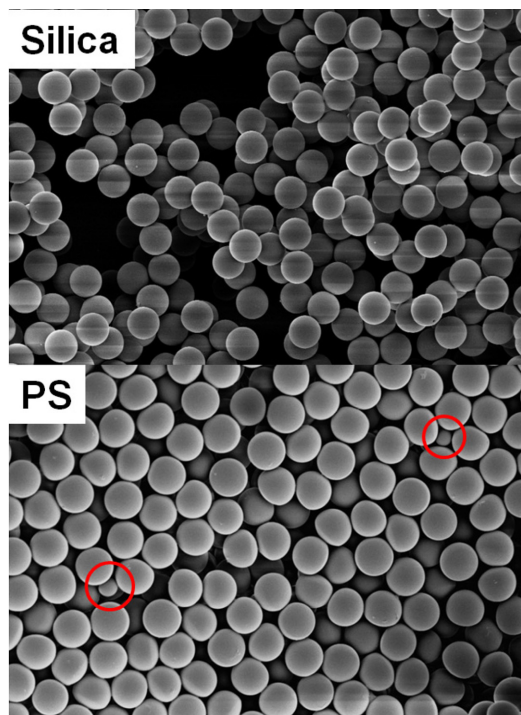


Fig. 1. FE-SEM images of bare polystyrene and silica microspheres.

핵-금 마이크로셀을 제작하는 방법을 아래 도식으로 표현하였다.

Fig. 1은 폴리스티렌과 실리카 비드의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다. 그림에서 보듯이 폴리스티렌 비드의 모양과 균일성에 비해 실리카 비드는 훨씬 사이즈가 균일하고 모양도 들쭉날쭉 하지 않고 항상 원형이다.

Fig. 2는 1 mg 금 마이크로셀을 1 mM 4-nitrobenzenethiol(NBT)(에탄올)와 24시간 반응시켜 금 마이크로셀 표면에 자가조립 단분자막(SAM)을 형성시킨 다음 커버글라스에 떨어뜨려 건조시킨 후 단일 금 마이크로셀에 레이저로 초점을 맞추어 얻은 단일 금 마이크로셀에서의 라만 스펙트럼이다. 스펙트럼에 보이는

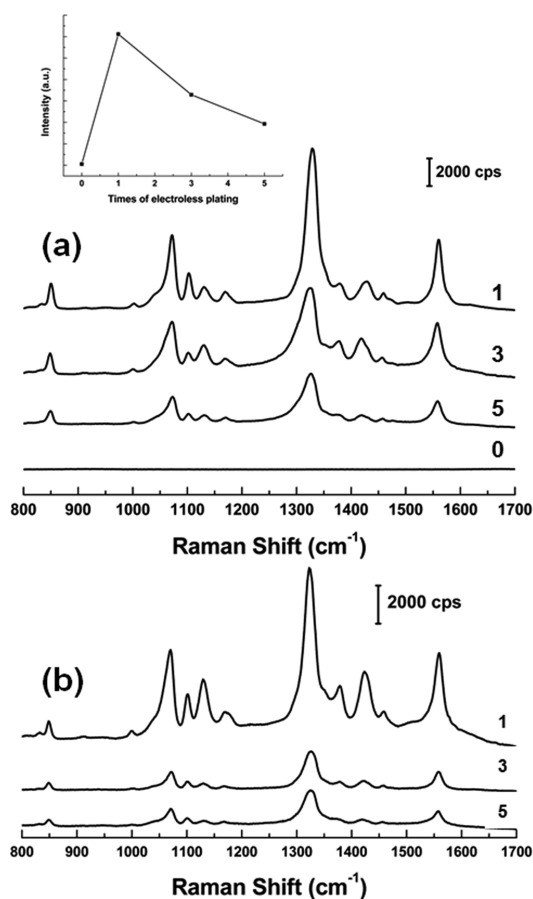


Fig. 2. Surface enhanced Raman spectrum from a single silica@Au microshell modified with NBT as a function of the number of electroless plating steps (specified on the right side). The time for AuNP seeding on silica bead was 2 h (a) and 1 day (b), respectively. SERS intensity as a function of number of gold plating steps as shown in inset diagram (a).

피크는 NBT 용액에서 얻은 라만 스펙트럼의 그것과 일치한다.¹³⁾

AuNPs와 실리카 비드와의 반응 시간과 무전해도금 횟수에 따라 라만 신호의 크기가 어떻게 변하는지 관찰하였다. Fig. 2는 1% APTES를 사용하여 실리카 표면에 아민기를 노출시킨 후 이와 AuNPs와 각각 2 시간(a), 24 시간(b)을 반응시킨 후 무전해도금을 하여 얻은 금 마이크로셀에서 얻은 라만 스펙트럼이다. 각각의 스펙트럼에서 확인 할 수 있는 것처럼 AuNPs와의 반응시간이 길거나 짧아도 무전해도금 횟수를 늘릴수록 SERS 신호의 크기는 줄어들었다. 똑같은 횟수의 무전해도금을 하였을 때 AuNPs와 실리카 비드와의 반응 시간이 길수록 SERS 신호는 더 작았다. 이는 AuNP와의 반응시간이 길수록 실리카 비드 표면에 금 나노입자들이 뺄뺄하게 붙을 것이기 때문에 무전해도금의 결과 AuNPs사이의 간격이 더 촘촘하게 좁아지기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 3은 FE-SEM 사진으로 1% APTES를 사용하여 AuNPs와 2 시간을 반응 시키고 무전해도금을 한번 시킨 금 마이크로셀 표면의 형태를 보여준다. 표면에 무수한 핫 스팟을 가지고 있음을 알 수 있다. APTES의 아민기에 의해 실리카 비드에 AuNP 핵이 형성되고, 무전해도금 과정을 통해 환원용액 속 Au(III)가 AuNPs 핵을 성장시켜 금 입자간의 거리를 조밀하게 만든다. 입자간 거리가 충분히 조밀해지면 전자기적 증폭을 통해 강한 SERS 신호를 주는 핫 스팟이 형성된다. 하지만 AuNPs 간의 거리가 일정 이상으로 가까워지면 금 마이크로셀의 표면의 핫 스팟들 숫자가 줄어들면서 오히려 신호의 세기가 줄어들게 된다. 이는 매끈한 나노 입자에서 SERS 신호의 증폭이 더 크게 일어나는 현상과 대조되는데, 나노 스케일의 입자들이 모여 마이크로 스케일의 표면을 이루는 금 마이크로셀의 기본 구조상 당연한 결과로 이

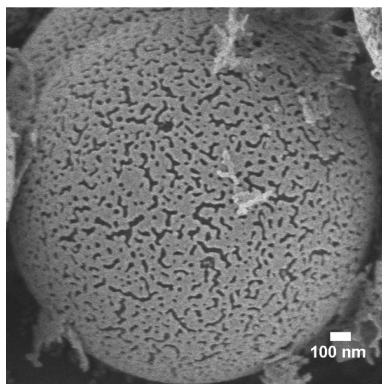


Fig. 3. FE-SEM image of a silica@Au microshell.

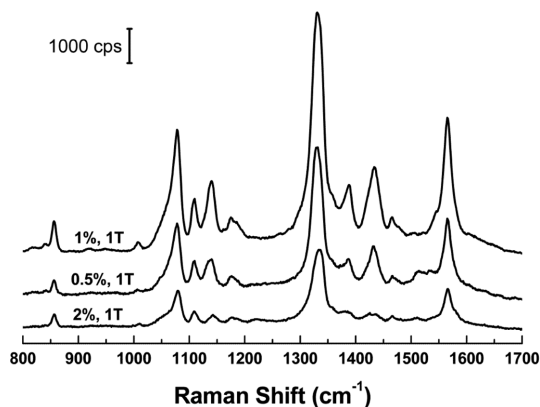


Fig. 4. Surface enhanced Raman spectrum from a single silica@Au microshells modified with NBT as a function of the concentration of APTES (w/v). '1T' denotes single step of electroless plating.

해된다.¹⁸⁾

Fig. 4는 APTES의 양을 조절하여 만든 단일 금 마이크로셀 표면에서 얻은 라만 스펙트럼이다. SERS 신호의 세기는 APTES의 농도에 따라 확연한 차이를 보여주고 있는데, 1% APTES(v/v) 조건에서 가장 증폭된 SERS 신호를 보이고 있으며, 0.5%, 2% APTES(v/v) 조건에서는 SERS 신호가 상대적으로 약하게 나타났다. 2% APTES를 사용한 경우 APTES에 의한 실란화가 상대적으로 지나쳐서 AuNPs 핵이 과다하게 형성되는 듯 보인다. 즉, 핵의 분포가 매우 조밀하게 되고 무전해도금 과정을 거치면서 AuNPs 핵이 성장하게 되면 그들 사이가 연결되면서 핫 스팟이 형성되지 못한다. 반면 0.5% APTES를 사용했을 경우에는 상대적으로 실란화가 적게 되어 AuNPs 핵 간의 거리가 멀어지게 되고, 후에 무전해도금 과정을 거치더라도 금 입자간 거리가 전자기적 증폭을 일으킬 만큼 충분히 가깝지 못하게 되어 실질적인 핫 스팟이 형성되지 못하기 때문에 SERS 신호가 상대적으로 약하게 된다.

4. 결 론

지름 2 μm 실리카 비드를 이용하여 높은 SERS 신호를 가지는 금 마이크로셀을 최적화하였다. 금 마이크로셀은 실리카 비드에 APTES를 이용하여 아민기를 고정 한 후, 정전기적 상호작용 및 아민기의 비공유 전자쌍을 이용한 배위결합을 통해 골드 나노입자를 실리카 비드에 고정하였다. 이후 Au(III)의 환원을 통해 AuNPs를 성장시키는 방법으로 금 마이크로셀을 만들었다. 이때 서로 다른 농도의 APTES를 이용하여 실

리카 표면에 올라가는 골드 나노입자의 양을 조절하였으며, 이를 통해 가장 강한 SERS 신호를 주는 금 마이크로셸을 만들었다.

보다 균일하고 안정적이며 생물계에 무독한 실리카를 이용하여 만든 금 마이크로셸을 통해 전기화학 반응 조건에 영향 받지 않고 수용액과 유기용액에서도 안전하게 사용할 수 있게 되었다. 이처럼 광범위한 반응 조건에서 안정적으로 SERS 신호를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 비중이 큰 실리카를 핵으로 채택함으로써 표면분석 시 금 마이크로셸과 표면과의 밀착 정도를 증가시켜 표면 분자로부터 세밀한 SERS 신호를 얻을 수 있게 되어 정밀한 표면 분석을 가능하게 한다. 또한 광학현미경을 통해 육안으로 관찰 가능한 크기를 지녔기 때문에 원하는 위치로 조작이 쉽고, 우수한 전기 전도성을 지니는 금으로 덮여 있다는 점은 SERS와 전기화학적 신호를 동시에 측정할 수 있는 EC-SERS 탐침으로도 사용 가능하게 하므로 계면 분석 및 전기화학 반응을 모니터링하는데 더 다양한 정보를 얻을 수 있게 될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 국방화생탐지 특화연구센터를 통한 국방과학연구소에서 지원과 지식경제부 기술혁신사업(10033657)으로 지원한 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고문헌

1. A. Schulte and W. Schuhmann, 'Single-Cell Micro-electrochemistry', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8760 (2007).
2. O. H. Han, K. S. Han, C. W. Shin, J. Lee, S.-S. Kim, M. S. Um, H.-I. Joh, S.-K. Kim, and H. Y. Ha, 'Observation of Methanol Behavior in Fuel Cells In Situ by NMR Spectroscopy', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3842 (2012).
3. G. Syrokostas, A. Siokou, G. Leftheriotis, and P. Yianoulis, 'Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dyesensitized solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **103**, 119 (2012).
4. J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, W. Xu, L. Q. Zhang, S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Liu, A. Subramanian, H. Fan, L. Qi, A. Kushima, and J. Li, 'In Situ Observation of the Electrochemical Lithiation of a Single SnO₂ Nanowire Electrode', *Science*, **330**, 1515 (2010).
5. J.-Y. Wang, H.-X. Zhang, K. Jiang, and W.-B. Cai, 'From HCOOH to CO at Pd Electrodes: A Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Study', *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14876 (2011).
6. B. L. Mojet, S. D. Ebbesen, and L. Lefferts, 'In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts Themed Issue', *Chem. Rev. Soc.*, **39**, 4643 (2010).
7. K. N. Heck, B. G. Janesko, G. E. Scuseria, N. J. Halas, and M. S. Wong, 'Observing Metal-Catalyzed Chemical Reactions In Situ using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Pd-Au Nanoshells', *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16592 (2008).
8. A. Wang, Y.-F. Huang, U. K. Sur, D.-Y. Wu, B. Ren, S. Rondinini, C. Amatore, and Z.-Q. Tian, 'In Situ Identification of Intermediates of Benzyl Chloride Reduction at a Silver Electrode by SERS Coupled with DFT Calculations', *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9534 (2010).
9. D.-Y. Wu, J.-F. Li, B. Ren, and Z.-Q. Tian, 'Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nanostructures', *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1025 (2008).
10. C. L. Haynes, A. D. McFarland, and R. P. Van Duyne, 'Surface-Enhanced Raman Spectroscopy' *Anal. Chem.*, **77**, 338A (2005).
11. S. J. Lee, A. R. Morrill, and M. Moskovits, 'Hot Spots in Silver Nanowire Bundles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy' *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2201 (2006).
12. S. J. Oldenburg, S. L. Westcott, R. D. Averitt, and N. J. Halas, 'Surface Enhanced Raman Scattering in the Near Infrared using Metal Nanoshell Substrates', *J. Chem. Phys.*, **111**, 4729 (1999).
13. L. Piao, S. J. Park, H. B. Lee, K. Kim, J. W. Kim, and T. D. Chung, 'Single Gold Microshell Tailored to Sensitive Surface Enhanced Raman Scattering Probe', *Anal. Chem.*, **82**, 447 (2010).
14. B. J. Kim, D. J. Lee, Y. R. Kim, S. Y. Lim, J. H. Bae, K. B. Kim, and T. D. Chung, 'Gold Microshell Tip for In Situ Electrochemical Raman Spectroscopy', *Adv. Mater.*, **24**, 421 (2012).
15. S. J. Kim, L. Piao, D. H. Han, B. J. Kim, and T. D. Chung, 'Surface Enhanced Raman Scattering on Non-SERS Active Substrates and In Situ Electrochemical Study based on Single Gold Microshell' *Adv. Mater.* in press.
16. D. H. Han, S. Y. Lim, B. J. Kim, L. Piao, and T. D. Chung, 'Mercury(II) Detection by SERS based on a Single Gold Microshell' *Chem. Commun.*, **46**, 5587 (2010).
17. S. Lee, S. Joo, S. Park, S. Kim, H. C. Kim, and T. D. Chung, 'SERS Decoding of Micro Gold Shells Moving in Microfluidic Systems', *Electrophoresis*, **31**, 1 (2010).
18. E. Kandpal, S. Kalele, and S. K. Kulkarni, 'Synthesis and Characterization of silica-gold core-shell (SiO₂@Au) nanoparticles', *Indian Academy of Sciences*, **69**, 277 (2007).