

白金ナノキューブの合成方法の検討と光学特性の調査

愛知教育大

○尾原 萌華, 高坂 勇輔, 日野 和之

Examination of the synthetic method of platinum nanocubes and characterization of their optical properties

○Moeka Obara, Yusuke Kousaka, Kazuyuki Hino

Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan

【Abstract】 We have prepared platinum (Pt) nanocubes by polyol reduction or hydrogen reduction of a metal precursor ion in the presence of an organic protecting agent. In the former, we examined experimental conditions such as reaction temperature, dropwise addition rate of a raw material solution, and addition amount of AgNO_3 solution. As a result, Pt nanocubes with a mean particle size of 6.9 nm were generated in a yield of up to 50 %. In the latter, we produced polydispersed Pt nanocubes with a size from 3.7 to 16.7 nm.

【序】 金属のナノ粒子が表面近傍分子のラマン散乱強度を増大させる現象は、表面増強ラマン散乱 (SERS) 現象としてよく知られている。これには、ナノ粒子の表面プラズモンが引き起こす電荷移動が関与している。例えば、金ナノ粒子は、波長 530 nm にプラズモン吸収を示し、可視領域に吸収をもつ分子のラマン散乱強度が増大する。これを利用すれば分子の高感度検出が可能である。

一方、アミノ酸等の生体分子は可視領域ではなく紫外領域にしか吸収をもたないことが多く、その高感度検出法が求められている。最近、インジウム基板上に吸着させたアミノ酸分子の紫外光励起による SERS 現象が報告され、さらにキューブ状の白金ナノ粒子でも同様の現象が報告されている[1]。紫外領域にプラズモン吸収を示す白金ナノ粒子のサイズや形状を正確に制御することが、SERS を利用した生体分子等の高感度検出法の開発につながると期待されている。

本研究では、サイズと形状が正確に制御された、白金ナノキューブの合成方法を調べ、その光学特性を調査することを目的とする。

【実験】 本研究では、2種類の白金ナノキューブの合成方法を検討した。

1つ目は、エチレングリコール (EG) を沸騰させ、そこに AgNO_3 の EG 溶液を加え、続いてポリビニルピロリドン (PVP) の EG 溶液と $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の EG 溶液を交互に滴下し還流還元させる合成方法である[2]。ここでは、有機保護剤と白金錯体のそれぞれを滴下する回数、 AgNO_3 の EG 溶液の添加量、そして油浴温度の条件検討を行った。

2つ目は、有機保護剤の存在下において、水素ガスを導入し白金の前駆体イオンを還元する合成方法である。ここでは、EG 溶液中で有機保護剤に PVP、白金錯体として $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合と、水溶液中で有機保護剤にポリアクリル酸ナトリウム (PAA)、白金錯体として K_2PtCl_4 を用いた場合を検討し[3]、さらに導入する水素量の条件検討を行った。

また、L-cysteine と白金ナノキューブの結合方法についても検討した。

【結果・考察】還流還元法において、最大約 50 % の割合で平均サイズ 6.9 nm の白金ナノキューブが得られた (Fig. 1). 吸収測定を行ったところ、254.5 nm にピークが見られた (Fig. 2). 270 nm 付近に見られる銀ナノ粒子のピークがないことから、白金ナノ粒子由来のピークであることが分かった.

有機保護剤と白金錯体を交互に滴下する回数は、結晶面成長のメカニズムから回数を重ねることでよりキューブ状に近づくことが分かった. しかし、30 秒ごとに 1 回滴下するので、マニュアル操作では精度が落ちることが課題である. より正確に滴下を繰り返す方法を考える必要がある. 一方、 AgNO_3 の添加量が多いと粒子が過剰成長し、少ないとキューブ状に成長しないことから、 AgNO_3 がキューブ形状の形成に大きく寄与していることが分かった. AgNO_3 の添加量の検討をさらに進めて、よりキューブ状粒子の収率を上げることを計画している.

水素還元法において、有機保護剤に PAA、白金錯体として K_2PtCl_4 を用い、水素ガスを導入したところ、白金ナノキューブを得ることができた (Fig. 3). 最小サイズは 3.7 nm、最大サイズは 16.7 nm とサイズのばらつきがかなり存在した. 導入する水素量を増やすと、キューブ状粒子の割合が増大した. 溶液中における水素ガスの白金錯体への接触状態を考慮し、反応スケールの調整や各溶液の濃度条件の検討を進める必要があると考えている. また、キューブ形状の形成に寄与すると考えられる AgNO_3 を加えることを試みる. 有機保護剤を PAA から PVP へ変えると、粒子の成長にどのような影響が現れるのかについても調査する予定である.

【参考文献】

- [1] L. Cui *et al.* *J. Phys. Chem. C.* **112**, 17618 (2008).
- [2] H. Song *et al.* *J. Phys. Chem. B.* **109**, 188 (2005).
- [3] K. Matsuzawa *et al.* *Electrocatal.* **1**, 169 (2010).

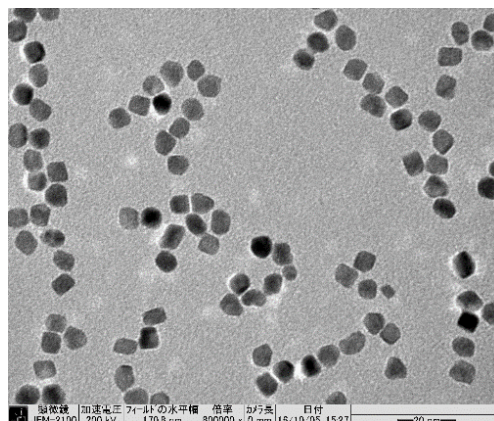


Fig. 1. A TEM image of Pt nanocubes prepared by polyol reduction.

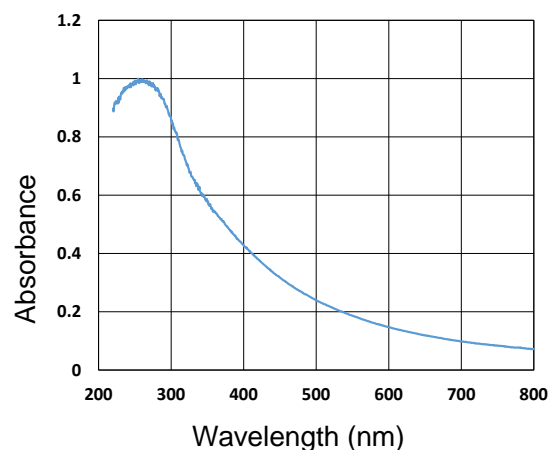


Fig. 2. An absorption spectrum of Pt nanocubes prepared by polyol reduction.

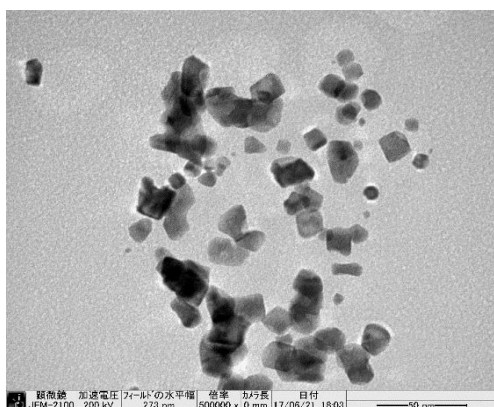


Fig. 3. A TEM image of Pt nanocubes prepared by hydrogen reduction.