

白金ナノキューブの合成方法の検討とラマンスペクトルの観測

愛知教育大

○尾原 萌華, 高坂 勇輔, 井上 紋穂, 日野 和之

Examination of the synthetic method of platinum nanocubes and observation of Raman spectra of amino acids placed near nanocubes

○Moeka Obara, Yusuke Kousaka, Ayaho Inoue, 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, PVP. In the former, Pt nanocubes with a mean particle size of 6.9 nm were generated in a yield of up to 50 %. Then, we observed the Raman spectra of cysteine mixed with Pt nanocubes (1 wt%) while exciting at 488, 532, 633, and 785 nm. In the latter, we produced polydispersed Pt nanocubes with a size from 1.7 to 10.0 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、それと混合したアミノ酸のラマンスペクトルを測定した。

合成方法の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[3]。ここでは、水溶液中で有機保護剤に PVP、白金錯体として K_2PtCl_4 を用い、さらにフローコントローラーを介して水素を導入することでより精密に水素量の条件検討を行った。

ラマンスペクトルの測定は、アミノ酸であるシステインを対象として行った。初め

に、粉末状態の白金ナノキューブを 1 wt% の濃度でシステインと混合させて測定した。その後、ペレット状態にして測定した。励起波長 488 nm, 532 nm, 633 nm そして 785 nm のそれぞれで測定した。

【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。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。

水素還元法において、有機保護剤に PVP、白金錯体として K_2PtCl_4 を用い、フローコントローラーで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. 2)。最小サイズは 1.7 nm, 最大サイズは 10.0 nm とサイズのばらつきが存在し二重分布になった。以前のガスバルーンを使って導入していたときと比べ、サイズ分布が異なっており、ガスの接触条件が変化したと考えている。今後は、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ながら、ガスの導入速度や時間、反応スケールの調整、各溶液の濃度条件の検討を進める予定である。

システインのみのラマンスペクトルの測定において、短波長励起では高振動数のバンドが強く、低振動数のバンドが弱く観測された。長波長励起では逆の振る舞いが観測された。このことより、検出感度に励起波長依存性があると考えられる。

還流還元で作製した白金ナノキューブと混合させた場合、粉末状態では検出感が低かったため、ペレット状にしたところ、検出感が高くなった。白金ナノキューブと混合させてもラマン散乱検出できることが分かった。

可視光励起で測定できたので、今後は紫外光励起で測定を行う予定である。また、今回は固体状態で測定を行ったが、より正確な強度比較のために、溶液中でシステインと白金ナノキューブを混合させて測定を行うことを計画している。

【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).

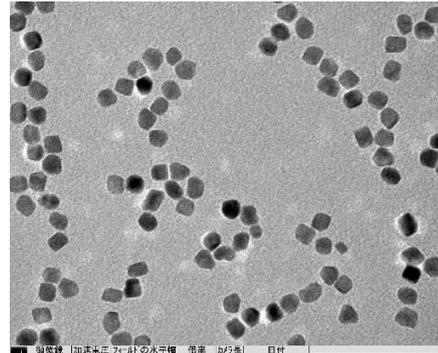


Fig. 1. A TEM image of Pt nanocubes prepared by polyol reduction.

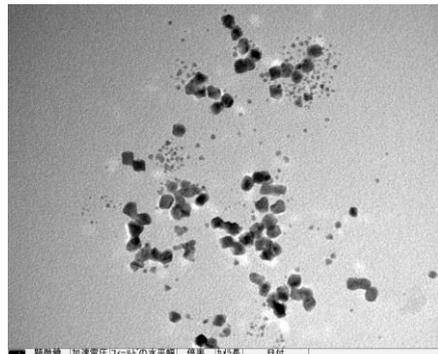


Fig. 2. A TEM image of Pt nanocubes prepared by hydrogen reduction.

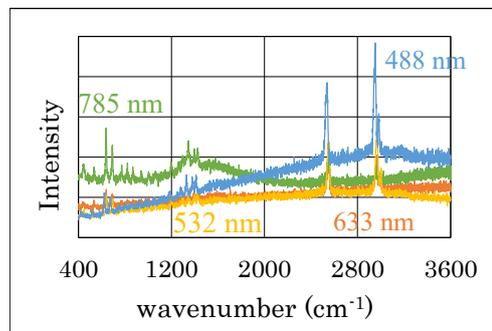


Fig. 3. Raman spectrum of cysteine.

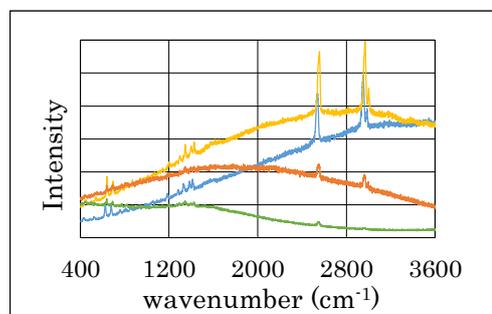


Fig. 4. Raman spectrum of cysteine mixed with Pt nanocubes (1 wt%).