

ポリビニルピロリドン被覆銀ナノ粒子のラマン分光分析

大阪産業技術研究所

○齊藤大志, 柏木行康, 玉井聡行

Raman Spectroscopic Analysis of Poly(vinylpyrrolidone)-Capped Silver Nanoparticle

○Masashi Saitoh, Yukiyasu Kashiwagi, Toshiyuki Tamai

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, Japan

【Abstract】 The recent growing interest in the applications of metal nanoparticle as scaffold for plasmonic sensing based on the surface enhanced Raman scattering has raised the issue of how the resonance frequency and the intensity of Raman scattering related to the conformation and/or configuration of the molecules adsorbed on the nanoparticle. In this work, the Raman spectroscopic analysis of Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) molecules capping silver nanoparticles (AgNP) is demonstrated. The TEM observation shows the synthesized AgNP is spherical shape with the averaged diameter of 30 nm. From the solubility to water and thermogravimetric analysis strongly suggest the AgNP is capped with PVP. The Raman spectrum of PVP capping AgNP (PVP/Ag) are altered from the normal Raman spectrum of solid PVP. Some peaks of PVP/Ag are shifted from the spectrum of solid PVP and several new peaks are appeared. These spectral changes indicate that the conformation and/or configuration of PVP/Ag is different from the solid PVP.

【序】 金属ナノ構造体に近接する分子は、局在プラズモン共鳴により特異な光学現象を示す。特に、金属ナノ粒子表面に位置する分子の表面増強ラマン散乱は、散乱強度や波数が分子のコンフォメーションに対して敏感に応答することが知られている[1]。一方、金属ナノ粒子の溶媒分散性や熱安定性などの物性は、被覆分子の種類のみならず、そのコンフォメーションや吸着様式に影響されるが、その関係は未解明な部分も多く、関係解明はナノ粒子設計の上で有用な知見となる。本研究では、ポリビニルピロリドンで被覆した水溶性銀ナノ粒子を合成し、そのラマン分光分析を行うことで、ナノ粒子表面におけるポリビニルピロリドン分子のコンフォメーションや吸着様式について検討した。

【実験】

ポリビニルピロリドン被覆銀ナノ粒子 (AgNP) は、既存の方法[2]を参考に合成した。ポリビニルピロリドン (PVP, M.W. 55,000, 1.11 g) をエチレングリコール (EG, 10.0 mL) に溶解し、硝酸銀 (0.34 g) を加えて 120°C で 1 時間攪拌した。その後、室温まで冷却しアセトンで洗浄した。ナノ粒子の分析は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および熱重量分析 (TGA) で行った。ラマン分光分析は、合成した AgNP が水に良好な溶解性を示したことから、AgNP の水分散液を調製し日本分光社製ラマン分光光度計 (レーザー波長: 532 nm, レーザー光強度: 3.2–3.4 mW) を用いて行った。

【結果・考察】

合成した AgNP の TEM 観察の結果を Fig.1 に示す. AgNP は球状で, 直径が 20–80 nm とサイズ分散は比較的大きく, 平均直径は 30 nm と見積もられた. AgNP 同士が近接した構造が部分的に観測された. これは, NP が被覆分子であるポリビニルピロリドン (PVP) で覆われており, PVP 間の引力的な相互作用によって近接した構造が安定化したためであると考えられる. また, 乾燥させた試料の TGA の結果より, 金属含有率は 95% と見積もられ, 熱重量減少の温度から残りの 5% は有機成分であることが分かった. 水への分散性が比較的良好な点も含め, NP 最表面が PVP で被覆されていることが強く示唆された.

AgNP 表面に存在している PVP(PVP/Ag) の構造や配向を明らかにするため, 試料のラマン分光分析を行った. その結果を Fig.2a に示す. PVP 粉末のラマンスペクトル (Fig.2b) との比較から, PVP/Ag は PVP 単独とは異なるスペクトルを示すことが明らかになった. このため, PVP/Ag に特徴的なスペクトル変化を (1) エネルギーシフトしたピーク, (2) 新たに現れたピーク, の 2 種類に分類し解析し, 既報の論文[3,4]を参考に各ピークの帰属を試みた.

(1) エネルギーシフトしたピーク

① 2850–3000 cm^{-1} : 主鎖とピロリドン環の CH_2 伸縮, C–H 伸縮, ② 1600–1650 cm^{-1} : C=O 伸縮, C–N 伸縮, ③ 1400–1450 cm^{-1} : CH_2 面内変角, ④ 1200–1300 cm^{-1} : CH_2 面外変角, ⑤ 900–950 cm^{-1} : ピロリドン環の呼吸振動

(2) 新たに現れたピーク

⑥ 810 cm^{-1} : ピロリドン環と主鎖の C–C 伸縮, ⑦ 150, 240, 351 cm^{-1} : Ag–O 伸縮

PVP/Ag におけるラマンスペクトルのエネルギーシフトは, 金属表面と PVP との相互作用によって説明できる. 一方, 新たに現れたピークは, AgNP の表面増強効果によるものと考えられる. まず, 810 cm^{-1} に観測されたピークより, PVP 分子は, ピロリドン環あるいは PVP 主鎖が NP 表面に近接した配向状態で NP を被覆していると考えられる. また, 150, 240, 351 cm^{-1} に観測されたピークより, その吸着様式は一様でないことが示唆された.

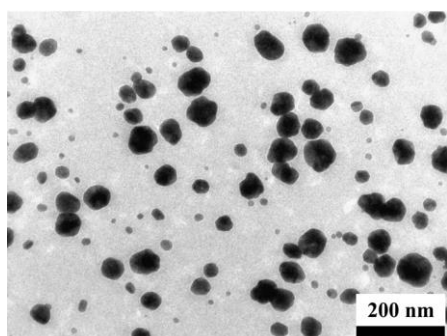


Fig.1 A TEM image of AgNP.

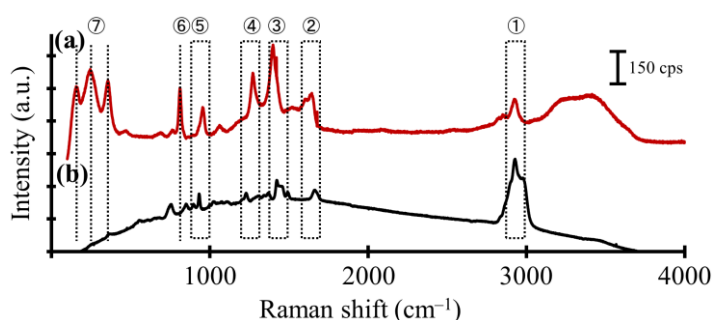


Fig.2 Raman spectra of (a) PVP/Ag and (b) solid PVP.

【参考文献】

- [1] A. Campion and P. Kambhampati *Chem. Soc. Rev.* 27, 241 (1998).
- [2] D. Kim, S. Jeong and J. Moon *Nanotechnology* 17, 4019 (2006).
- [3] Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei and G. A. Somorjai *J. Phys. Chem. B* 110, 23052 (2006).
- [4] Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang and S. S. Xie *J. Phys. Chem. B* 108, 12877 (2004).