

Title	電子移動を利用した多元金属ナノ粒子の特性制御と新奇バイオ/化学センシングプローブへの応用
Author(s)	Dao, Thi Ngoc Anh
Citation	
Issue Date	2014-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12311
Rights	
Description	Supervisor:前之園 信也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	DAO THI NGOC ANH		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 353 号		
学位授与年月日	平成 26 年 9 月 24 日		
論文題目	Modification of Characteristics of Multi-Metallic Nanoparticles via Electronic Charge Transfer toward Novel Bio/Chemical Sensing Probes (電子移動を利用した多元金属ナノ粒子の特性制御と新奇バイオ/化学センシングプローブへの応用)		
論文審査委員	主査	前之園 信也	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		富取 正彦	同 教授
		下田 達也	同 教授
		高村 禪	同 教授
		沈 青	電気通信大学 准教授

論文の内容の要旨

Plasmonic metallic nanoparticles have been explored extensively in terms of their fundamental and practical applications such as for optoelectronic devices, optical metamaterials, sensors, and solar cells as well as many others. During the past decade the concomitant rapid development of plasmonics into a vibrant sub-area of nanotechnology has focused almost entirely on Au and Ag as (nano) plasmonic metals. Ag provides high enhanced-Raman activity, while the Au provides excellent chemical stability and a great reactivity with sulfur containing biomolecules, which has inevitably led to the combination of Au and Ag in a single nanoparticle system. The synthetic approach to Au-Ag nanoparticles still has many obstacles. Aqueous synthesis techniques for Ag nanoparticles are advantageous for biological applications because the resulting nanoparticles can often be used directly, yet these techniques typically provide unstable Ag nanoparticles of low monodispersity, or with a size that is difficult to control. In addition, it is still challenging to synthesize well-defined uniform Ag@Au nanoparticles because the Ag core is easily etched away due to the galvanic replacement reaction between Au ions and the Ag metal cores which causes gaps in the Au shell or hollow sections at the interface of the core and the shell. In my research, Au@Ag core-shell nanoparticles were demonstrated to have better chemical stability and very high SERS activity together with tunable size, shell thickness and plasmonic properties. Moreover, Ag in the shell also could suppress the galvanic replacement reaction allowing the formation of double shell (Au@Ag)@Au nanoparticles without any defects or gaps in the structure. All of these attractive aspects arise from the electron transfer phenomenon which has been shown to occur in the Au-Ag system.

By extending this phenomenon to other silver based NP systems, insight can be gained into how to manipulate the particle structure and composition towards the desired characteristics. With this goal in mind, we created a series of different sized platinum particles and coated them in silver shells of various thicknesses. In this case, platinum was chosen as a core material because of its status as a

noble metal, its *fcc* crystal structure (the same as for silver), and its chemical similarity to gold. The resulting particles were characterized in terms of their structural/composition properties, and then the electronic properties of these probes were analyzed by using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. The results demonstrate that the electronic transfer phenomenon can be extended to a wide range of heterostructure systems, and provides insight into how to exploit electronic transfer to create silver based sensing probes with enhanced robustness, high optical/plasmonic activity and plasmonic characteristics that can be tuned for a desired application.

Electron transfer or charge transfer phenomenon is very attractive as a route to manipulate the properties of materials and also presents a complex challenge. Understanding the mechanism of operation and its effect to materials characteristics can lead us to systematically design materials with distinct characteristics for specific applications. My PhD research attempted to make clear the controllability of electron transfer phenomenon specifically in multi-metallic nanomaterials. In order to have the full picture of electron transfer phenomenon, we clarify the interaction among three noble metals (Ag, Au and Pt) by comparing Au-Ag, Pt-Ag and Au-Pt in homogeneous and heterogeneous nanostructure. This fundamental research will provide scientists with a useful tool in understanding, designing and controlling the properties of metallic nanomaterials. In addition, nanoparticles which are composed of Au, Ag or Pt are promising not only in biosensing and diagnostics applications but also are a good candidate for medical – therapy or catalyst applications.

Keywords: noble metal, heterostructure, nanoparticle, electron charge transfer, biosensor.

論文審査の結果の要旨

本博士学位論文は、ヘテロ構造コアシェル型金属ナノ粒子における電子移動現象について、金コア銀シェル (Au@Ag)、白金コア銀シェル (Pt@Ag)、金コア銅シェル (Au@Cu)、金コア白金シェル (Au@Pt) など各種コアシェル型ナノ粒子を化学合成し、X線光電子分光 (XPS)、X線吸収微細構造 (XANES)、走査透過型電子顕微鏡 (STEM)、エネルギー分散型 X線分光分析 (EDS) などによって検討したものであり、以下の3つの主な研究成果から構成されている。

第一に、均一性の高い Au@Ag ナノ粒子や Pt@Ag ナノ粒子などのコアシェル型ナノ粒子の化学合成法を確立し、STEM、EDS マッピング、X線回折法などによる精密構造解析を行ってコアシェル構造であることを証明した。第二に、Ag シェル厚みを系統的に変化させた Au@Ag および Pt@Ag ナノ粒子を XPS や XANES 測定に供しスペクトル解析を行うことで、Au (あるいは Pt) コアから Ag シェルへ電子移動が起こっており、その結果として Ag シェルの化学的安定性 (耐酸化性) が向上することを見出した。また Au@Ag ナノ粒子や Pt@Ag ナノ粒子は Ag ナノ粒子とほぼ同等の表面増強ラマン散乱特性を兼ね備えていることも示した。さらに、Au@Ag ナノ粒子と Pt@Ag ナノ粒子の Ag3d 結合エネルギーのシフト量を比較した結果、Pt@Ag ナノ粒子のほうが Ag シェルの電子密度が高くなっているこ

とを見出した。その理由は、Pt-Ag 界面が Au@Ag の場合よりもはるかに粗くなっているためであり、電子移動には界面積も重要な役割を担うことを示した。第三に、同じ Au コアの表面を異なる元素からなるシェルで被覆したコアシェル型ナノ粒子 (Au@Ag、Au@Cu、Au@Pt) を合成し、どの場合においても Au コアからシェル材料への電子移動が起こることを明らかにした。これら一連の研究成果を元に、ヘテロ構造コアシェル型ナノ粒子における界面電子移動は普遍的な現象で、電気陰性度の差、シェル厚み、界面粗さによって制御可能であると結論づけた。

ヘテロ構造金属ナノ粒子は、次世代のバイオ・化学センシングプローブとして極めて有望な材料の一つであり、本論文の成果は、精密なナノ構造制御による界面電子移動の利用によって合金化では達成し得ない異種金属の長所を併せ持つ新奇ヘテロ構造金属ナノ粒子プローブの実現に向けて新たな可能性を示しただけでなく、幅広い関連分野において学術的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。