

Au@FeO コアシェルナノ粒子：電子移動による鉄酸化抑制効果

(北陸先端大マテリアル) Prerna Singh・Derrick Mott・○前之園 信也

はじめに 異種金属からなるコアシェル型ナノ粒子は、コアの金属元素とシェルの金属元素との間の電子的相互作用によって、シェルの金属元素の物理化学的な特性を制御できる可能性を秘めている。^[1-3] 本講演では、Au ナノ粒子の表面をFe のシェルで覆ったコアシェル型ナノ粒子を合成し、Fe シェルへのAu コアの影響を調べたので報告する。

実験 クエン酸還元法で粒径約 16 nm の Au ナノ粒子を合成し、水素化ホウ素ナトリウム (20 mM、10 mL) と塩化鉄(III) 六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1 mM、10 mL) を添加し、Ar 雰囲気下、室温で反応させることによって Fe シェルを Au ナノ粒子の表面に形成した。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の添加量を調整することで Fe シェルの厚みを制御した。得られたコアシェル型ナノ粒子の評価は、TEM、STEM、XPS、SQUID 等によって行なった。

結果と考察 得られたナノ粒子 (Fe シェルの厚み 1.6 nm) の STEM-HAADF 像と EDS マッピング像を Fig. 1 に示す。Au ナノ粒子の表面が均一に Fe で被覆されたコアシェル型ナノ粒子が得られている。Fe シェルの酸化状態を調べるため、Au ナノ粒子が存在しない状態で同様に合成した Fe ナノ粒子と、コアシェル型ナノ粒子の双方について、XPS 解析を行った結果、Fe ナノ粒子では $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比率が 47:53 であったのに対し、コアシェル型ナノ粒子では 61:39 であった。バルクの Fe_3O_4 では、 Fe^{2+} 存在比率は 33% であるのに比べ、コアシェル型ナノ粒子の Fe^{2+} の存在比率は著しく高く、シェルがウスタイト (FeO) で構成されていることが示唆された。飽和磁化も極めて低く (Fig. 2)、シェルは最表面が Fe_2O_3 もしくは Fe_3O_4 となった常磁性 FeO であることがやはり示唆された。これは Au から Fe への電子移動によって、Au-Fe 界面近傍では $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化が抑制されたためと考えられる。^[4]

参考文献 [1] A. T. N. Dao, P. Singh, C. Shankar, D. Mott, S. Maenosono, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 073107; [2] S. Nishimura, A. T. N. Dao, D. Mott, K. Ebitani, S. Maenosono, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4511; [3] D. Mott, A. T. N. Dao, P. Singh, C. Shankar, S. Maenosono, *Adv. Colloid Interface Sci.* 185-186 (2012) 14; [4] P. Singh, D. Mott, S. Maenosono, submitted

Gold Core Wüstite Shell Nanoparticles: Suppression of Iron Oxidation via the Electron Transfer Phenomenon

P. SINGH, D. MOTT, S. MAENOSONO (JAIST, shinya@jaist.ac.jp)

Plasmonic gold and magnetic iron were coupled into uniform Au@Fe core-shell nanoparticles (NPs) to confirm that electronic transfer from the Au core to the Fe shell takes place. Au NPs synthesized in aqueous medium were used as seeds and coated with an Fe shell. The resulting Au@Fe NPs were characterized using various analytical techniques. XPS and SQUID measurements revealed that the Fe shell of Au@Fe NPs mainly consists of paramagnetic wüstite (FeO) with a thin surface oxide layer consisting of maghemite or magnetite. Electron transfer from the Au core to the Fe shell effectively suppresses iron oxidation from Fe^{2+} to Fe^{3+} near the interface between Au and Fe.

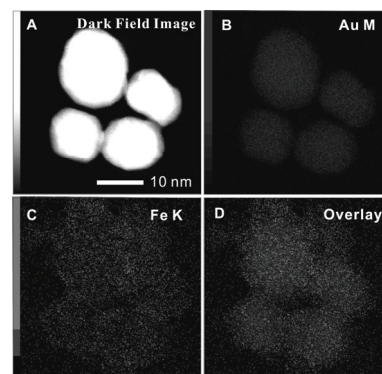


Fig. 1. (A) STEM-HAADF image and (B-D) EDS mapping images of Au@FeO NPs.

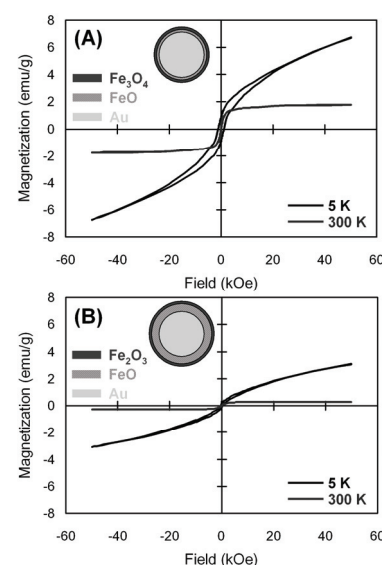


Fig. 2. Magnetization loops for Au@FeO NPs. Shell Thickness: (A) 0.7 nm, (B) 1.6 nm.