

プラズマ照射による 配位子保護金クラスターの異方的凝集体の生成

¹東大院理, ²京大ESICB, ³JST CREST

○江守宗次郎¹, 高畑遼¹, 高野慎二郎¹, 山添誠司^{1,2,3}, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

Generation of Anisotropic Structures by Plasma-Induced Aggregation of Ligand-Protected Gold Clusters

○Sojiro Emori¹, Ryo Takahata¹, Shinjiro Takano¹, Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Kiichirou Koyasu^{1,2},
Tatsuya Tsukuda^{1,2}

¹ School of Science, The University of Tokyo, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

³ CREST, JST, Japan

【Abstract】 Anisotropic gold nanostructures have attracted much attention due to their unique catalytic and optical properties. One promising method for synthesizing anisotropic gold nanostructures is to induce partial aggregation or fusion by removal of the protecting ligands from ligand-protected Au clusters. We herein exposed atmospheric pressure nonthermal plasma (APNP) to remove ligands from $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ dispersed in acetone. Product of plasma irradiation obtained as precipitate showed unique optical absorption profile with a small peak at ~ 800 nm. Transmission electron microscopy illustrated that the spherical particles with the average diameter of 2.3 nm were obtained as major products and anisotropic structures were formed as minor ($\sim 10\%$) products. These results indicated that $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ undergoes aggregation by the partial removal of the thiolate layers.

【序】 異方的な構造の金クラスターは、ユニークな光学特性や触媒性能を示すことから注目されている。我々は、異方的な構造の金クラスターの生成法として、チオラートで架橋した金(I)の鎖状構造や、表面活性剤をソフトな鋳型として生成した金(I)の鎖状構造をゆっくりと還元する方法を報告した[1, 2]。さらに汎用性・再現性の高い作成法として、あらかじめ構造が規定された配位子保護金クラスターから配位子を除去することで部分融着させる方法が有力である。配位子の除去方法として、加熱[3]やルイス酸による処理[4]が報告されているが、我々は室温で処理が可能な大気圧非熱平衡プラズマ (APNP) に着目した[5]。本研究では、チオラート保護 Au_{25} クラスターに対して APNP を照射することで凝集体を生成し、その構造と光学特性を調べた。

【実験】 塩化金酸水溶液に臭化テトラブチルアンモニウム (TBA-Br)、4-ピリジルエタンチオール塩酸塩 ($\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Py}\cdot\text{HCl}$) を混合し、過剰量の水素化ホウ素ナトリウムによって還元し精製することで $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ を得た。

APNP 発生装置は、ガラス管 (内径 2 mm、外径

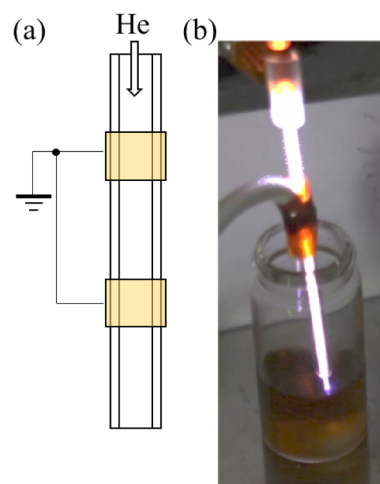


Fig. 1. (a) Schematic image of APNP generator and (b) a photo image of APNP irradiation to $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ dispersed in acetone.

3 mm) の外周に 2 つの円筒状の電極を取り付けて製作した[5] (Fig. 1a)。ガラス管内部にヘリウムガスを 500 mL/min の流量で流しながら、外部電極間に 10 kV の交流電圧を印加することで APNP を発生させた。

アセトン中に分散した $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ に対して APNP を照射したところ (Fig. 1b)、固体沈殿を得た。得られた沈殿を濾過によって回収・洗浄し、紫外可視近赤外分光法、粉末 X 線回折法、透過型電子顕微鏡によって電子・幾何構造を評価した。

【結果と考察】 照射前の $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ は、これまでに報告されている数多くの $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ と同様に、680 nm や 410 nm に特徴的な吸収ピークを示した (Fig. 2a) [3]。APNP 照射後に得られた固体をメタノールに再分散させて得た吸光スペクトル (Fig. 2b) では、上記の特徴的な吸収ピークが消失し、吸収端が赤方偏移するとともに 800 nm 付近に新たな吸収バンドが出現した。このスペクトルの特徴は、生成物が前駆体よりも大きな粒径や異方的な構造をもつこと[2]を示唆している。

$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ 、および $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ に APNP を照射して得られた生成物の透過型電子顕微鏡像を、Fig. 3 に示す。生成物には、直径 2.3 ± 0.4 nm の球状の粒子が多く見られたが、約 1 割程度の粒子が短軸・長軸の長さがそれぞれ 2.3 ± 0.3 、 $3-5$ nm 程度のロッド状の構造を持つことが確認された (Fig. 3 b)。これらの構造体は、直径約 1.4 ± 0.3 nm の前駆体 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ (Fig. 3a) よりも明らかに大きいことから、APNP がクラスターの凝集を誘起し、割合としては低いものの、異方的な構造体も得られることがわかった。

生成物のうち、異方的な構造体の直径は主生成物である球状の粒子の粒径と同程度であった。このことから、異方的な構造体の生成過程として、APNP 照射によって配位子が部分的に除去された金クラスターが異方的に成長する機構に加えて、直径 2.3 nm 程度の球状に成長した粒子が部分的に凝集し生成する機構が考えられる。

【参考文献】

- [1] Takahata, R.; Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8489.
- [2] Takano, S.; Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7027.
- [3] Yoskamtorn, T.; Yamazoe, S.; Takahata, R.; Nishigaki, J.; Thivasasith, A.; Limtrakul, J.; Tsukuda, T. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3696.
- [4] Li, G.; Abroshan, H.; Chen, Y.; Jin, R.; Kim, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14295.
- [5] 江守, 高野, 山添, 小安, 佃, 第 10 回分子科学討論会, 3P081(2016)

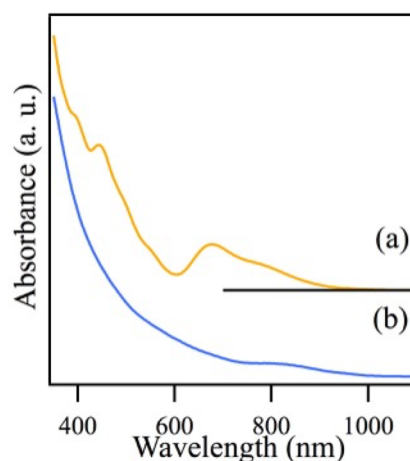


Fig. 2. Absorption spectrum of (a) $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ and (b) product of APNP irradiation dispersed in methanol.

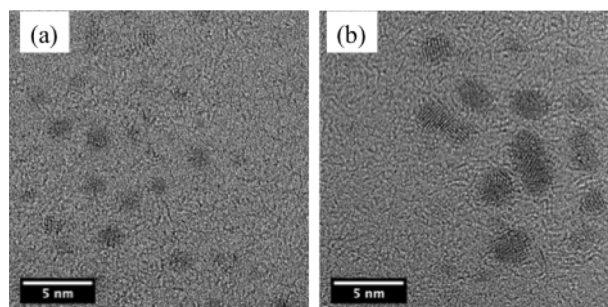


Fig. 3. Transmission electron microscopy images of (a) $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}]^-$ and (b) product of APNP irradiation. The scale bar represents 5 nm.