

## 金ナノ粒子電極の電気化学プロセスを利用したプラズモン誘起反応の繰り返し制御

(広島工業大学) ○吉川 裕之・児玉 尚樹・室 太裕・小島 翔太

Repeated control of plasmon-induced reactions using electrochemical processes of gold nanoparticle electrodes (*Department of Computer Science, Hiroshima Institute of Technology*)  
○Hiroyuki Yoshikawa, Naoki Kodama, Taiyu Muro, Shota Kojima

Chemical reactions mediated by surface plasmon resonance of noble metal nanostructures attract much attention. We found the plasmon-induced silver-ion reduction, in which silver nanostructures formed on the surface of gold nanoparticles by the visible light illumination. If this method can be used to erase and reconstruct the silver nanostructure, it will pave the way to collect and reuse plasmonic materials in various applications. We present here repeated control of this reaction using electrochemical processes of gold nanoparticle electrodes. Cyclic voltammetry and reflection spectroscopy were simultaneously measured and the plasmon-induced reaction was analyzed as a function of the electrode potential. We found that the reaction efficiency was dependent on the electrode potential.

*Keywords* : Spectroelectrochemistry; Silver nanostructure; Surface plasmon resonance; Gold nanoparticles; Plasmon-induced chemical reaction

貴金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した化学反応が注目され、メカニズムの解明や応用研究が進められている。我々は金ナノ粒子のプラズモン共鳴を介して、銀イオンの還元反応が誘起され、可視光照射領域に銀ナノ構造が形成されるプラズモン誘起めっき反応を見出した<sup>1,2)</sup>。本手法を利用して、銀ナノ構造を高い精度・自由度・スループットで作製するだけでなく、構造を消去、再構築できれば、センサーの繰り返し利用や貴金属の回収が可能になり、新たな展開が期待できる。本研究では金ナノ粒子/ITO 電極表面でのプラズモン誘起めっき反応による銀ナノ構造のパターニングと、電気化学反応を利用した構造の消去、反応制御について、分光電気化学測定等により調べた。

硝酸銀とクエン酸を含む反応溶液内で、金ナノ粒子/ITO 電極の電極電位を-0.2 V から 0.7 V (vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) の間で掃引し、サイクリックボルタモグラム (CV) と金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 波長の関係を解析した。電位を貴側に掃引すると、0.1 V 付近で酸化ピークが現れ、同時に LSPR 波長が短波長に大きくシフトすることから、金ナノ粒子表面の銀が酸化されて溶出することが分かった。次に電位を-0.05 V 付近まで戻すことにより、光照射による銀ナノ構造の再構築が可能となった。さらに電極電位により、可視光照射による銀ナノ構造の形成量、すなわちプラズモン誘起めっき反応効率が変わることも見出した。

1) H. Yoshikawa, A. Hironou, ZJ. Shen, E. Tamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 23932, (2016)

2) H. Yoshikawa, K. Hieda, K. Ikeda, E. Tamiya, *Analytical Methods*, **11**, 2991 (2019)

謝辞：本研究は科研費 (20K05564) の助成を受けたものである