

電位を制御したプラズモニックナノ粒子上で駆動される場所選択酸化還元反応

Site-Selective Redox Reactions Driven on Potential-Controlled Plasmonic Nanoparticles

東大生研 °西 弘泰, 立間 徹

Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo, °Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma

E-mail: nishi-h@iis.u-tokyo.ac.jp

【緒言】局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の緩和過程で金属ナノ粒子中に生じる熱電子・熱正孔対を空間的に分離することで、酸化還元反応を駆動することができる。当研究室では、金属ナノ粒子を酸化チタンなどの n 型半導体と接触させ、熱電子を半導体の伝導帯へと注入することで電荷分離を達成するプラズモン誘起電荷分離 (PICS) 現象を見出し、様々な研究を展開してきた[1,2]。PICS によって金属ナノ粒子上で駆動される酸化反応は局在電場の強い部分で場所選択的に起こるため、光の回折限界以下のナノ領域で粒子を加工する「光ナノ加工」に利用できる[3,4]。本研究では、半導体を用いる代わりに、電気化学的に金属ナノ粒子から熱電子を引き抜くことでも場所選択的な酸化反応を実現できたため報告する。

【実験および結果と考察】酸化インジウムスズ (ITO) 電極上に金ナノキューブ (AuNC) を担持し、0.05 mM の Pb^{2+} イオンを含む水溶液中で、熱電子を引き抜くために銀/塩化銀電極に対して +0.95 V の電位を印加しながら、電場が AuNC の上部および下部にそれぞれ局在化する distal モードおよび proximal モードを励起したところ、 Pb^{2+} イオンの酸化生成物である酸化鉛 (PbO_2) がそれぞれ AuNC の上部および下部に析出した (図 1a,b) [5]。同様の実験を、0.05 M の塩化カリウム水溶液中、+0.85 V で行ったところ、金の酸化溶解反応が AuNC の上部および下部で進行した (図 1c,d) [5]。これらの結果から、AuNC 上の局在電場の強い部分で熱電子・熱正孔対が生じ、熱電子が電気化学的に引き抜かれ、残った熱正孔によって場所選択的な酸化反応が進行したと考えられる。さらに、金薄膜をスパッタした電極上でも同様の場所選択的な酸化反応が可能であったことから、新しいナノ加工技術への展開が期待できる。

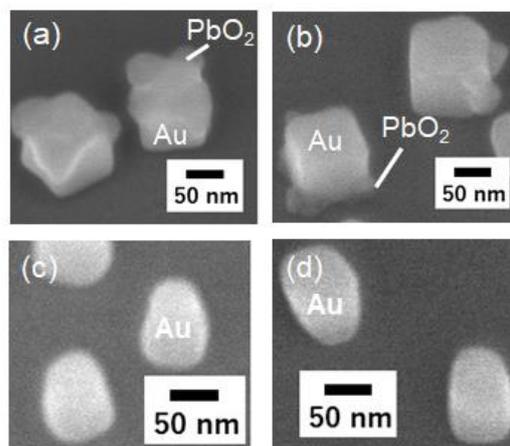


Figure 1. Site-selective (a,b) PbO_2 deposition and (c,d) oxidative dissolution reactions upon excitation of (a, c) distal, and (b, d) proximal modes.

【参考文献】[1] Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005). [2] T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325 (2017). [3] K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018). [4] H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **54**, 11741 (2018). [5] H. Nishi and T. Tatsuma, *Nanoscale* **11**, 19455 (2019).