

Some like it hot: Reduktionschemie mit heißen Elektronen aus Metallnanopartikeln

Edelmetalle sind wichtige Photokatalysatoren, da sie Licht in chemische Energie umwandeln können. Die freien Elektronen eines Metallnanopartikels können bei resonanter Anregung zu kollektiven Schwingungen angeregt werden. Dieses lokalisierte Oberflächenplasmon (LSP, localized surface plasmon) kann auf zwei unterschiedliche Wege zerfallen: Über einen strahlenden Kanal mittels Emission von Streustrahlung sowie über einen strahlungslosen Kanal, bei dem hochenergetische Ladungsträger wie heiße Elektronen und Löcher generiert werden. Die heißen Elektronen können für Reduktionschemie von Molekülen auf der Metalloberfläche genutzt werden. Die Elektronenanzahl pro Molekül war bislang jedoch limitiert, da es schnell zur Rekombination der Ladungsträger kommt und somit nicht ausreichend viele heiße Elektronen zur Verfügung stehen.

In unserem Beitrag in der renommierten Zeitschrift *Nature Communications* konnten wir die konzeptionelle Bedeutung der zugehörigen Oxidations-Halbreaktion in Kombination mit einem „Photorecycling“ der Metalloberfläche demonstrieren. Für eine effiziente LSP-Anregung zur Erzeugung heißer Elektronen wurden plasmonisch hoch aktive Kern/Satelliten-Nanopartikel aus Silber synthetisiert. Die Reduktion von 4-Nitrothiophenol (4-NTP) zu 4-Aminothiophenol (4-ATP) erfordert insgesamt 6 Elektronen (Abbildung 1) und wurde markierungsfrei mit Hilfe der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS, surface-enhanced Raman scattering) verfolgt. Nach LSP-Anregung werden heiße Elektronen im Metall generiert, die für die Reduktion von 4-NTP als molekularem Adsorbat zur Verfügung stehen. Halogenidionen (X^-) binden die entstandenen Löcher (Ag^+). Die entstehenden schwerlöslichen Silberhalogenide sind photoempfindlich und liefern durch Photodekomposition wieder Silberatome. Durch dieses „Photorecycling“ der elektronenspendenden Silberatome werden somit nach LSP-Anregung des Metalls neue heiße Elektronen für weitere Reduktionsschritte generiert.

Dieses Konzept einer photokatalytischen Mehrelektronen-Halbreaktion durch Photorecycling bietet neue spannende Möglichkeiten für die effiziente Umwandlung von Licht in chemische Energieträger.

Weitere Einzelheiten in der Originalarbeit unter: [doi 10.1038/ncomms8570](https://doi.org/10.1038/ncomms8570)

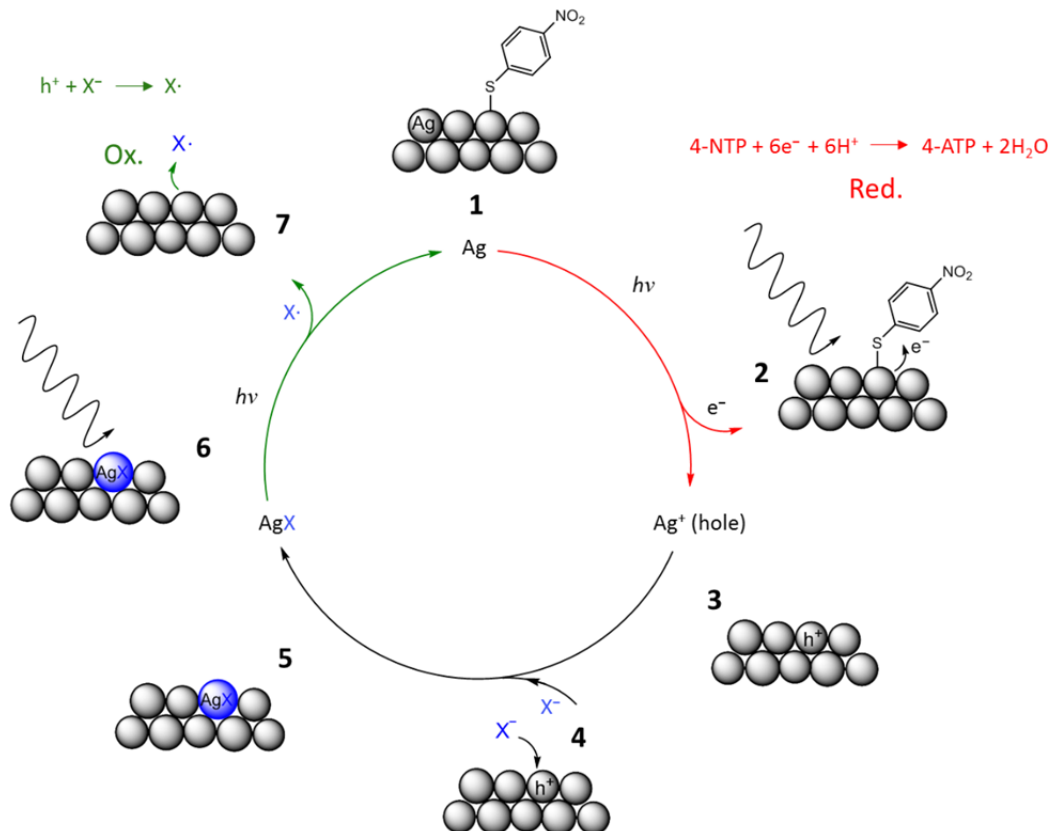


Abbildung 1: Molekulare Reduktionschemie mit heißen Elektronen aus Metallnanopartikeln