

## 光キャリアと反応についての速度論的解析：バナジン酸ビスマスの光電気化学反応における助触媒担持効果

(豊田理研<sup>1</sup>・東京理科大<sup>2</sup>) ○松本 吉泰<sup>1</sup>・工藤 昭彦<sup>2</sup>

Co-catalyst effects on photoelectrochemistry of bismuth vanadate studied with kinetic analysis of photocarrier and reaction (<sup>1</sup>Toyota Physical and Chemical Research Institute, <sup>2</sup>Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Yoshiyasu Matsumoto,<sup>1</sup> Akihiko Kudo<sup>2</sup>

In the heterogeneous photocatalysis, the dynamics of photo-generated charge and the electrochemical reactions at catalyst surfaces are involved in a complex manner, thus it is not easy to elucidate the overall reaction mechanism. Because oxygen evolution reaction (OER) is a rate determining step of total water splitting, it is important to understand how co-catalyst enhances the reaction rate. Here, we conducted simultaneous measurements of transient absorption of photohole and anodic photocurrent density at a working electrode of bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) thin film during the irradiation of a 405 nm light pulse (time duration 2 s). These measurements provide the hole concentration accumulated in the working electrode and the reaction rate (charge transfer rate) at the interface with electrolyte. Our choice of co-catalyst is cobalt oxide ( $\text{CoO}_x$ ). First, we confirm that the reaction rate is approximately doubled by loading the co-catalyst. Second, the simultaneous measurements provide invaluable information for an understanding of OER kinetics: the relation between reaction rate and hole density. In the case of oxidation of hole scavenger,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , the photocurrent increases with photohole density linearly. In contrast, the photocurrent of OER depends on photohole density nonlinearly particularly for  $\text{BiVO}_4$  with the co-catalyst. This indicates that OER has a rate determining step that proceeds when multiple photoholes are accumulated at a reaction site.

**Keywords :** Photocatalysis; Transient Absorption ; Bismuth Vanadate; Photocurrent;

不均一光触媒反応には、光励起により生成された電荷のダイナミクスと触媒表面反応が複雑に関与しているため、全体の反応機構の解明は容易ではない。また、酸素発生過程は水の完全分解における律速段階となっており、助触媒担持による反応加速の反応機構解明が重要である。本研究では、バナジン酸ビスマス ( $\text{BiVO}_4$ ) 薄膜を陽極とした光電気化学的水の酸化反応について、光誘起正孔による過渡吸収と光電流を同時測定することにより反応機構の理解を促進することを試みた。助触媒としてはコバルト酸化物 ( $\text{CoO}_x$ ) を用いた。この同時測定から 405 nm 励起光照射中の  $\text{BiVO}_4$  薄膜に蓄積された正孔密度と電極界面での反応速度 (電荷移動速度) を見積ることができる。まず、助触媒担持により反応速度には約 2 倍の増強がみられた。さらに反応速度論を展開する上で重要な反応速度の正孔密度依存性を明らかにできた。興味深いことに、正孔スカベンジャーである  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  の速い酸化反応においては反応速度が正孔密度にほぼ線形に増加するのに対して、反応速度がはるかに遅い水の酸化においては反応速度が正孔密度に大きく非線形に依存する。酸素発生反応ではいくつかの素過程が関与しているが、この実験結果は複数個の正孔が活性サイトに集結してから酸素発生に至るという律速過程が存在することを示唆している。