



酸化ルテニウムナノシートの電位掃引時における価数変化

才田隆広, 佐藤史彬, 増山美優
名城大学

キーワード：酸化ルテニウム, ナノシート, 価数変化

1. 背景と研究目的

酸化ルテニウムは、酸性溶液中における電位掃引時に連続的かつ可逆的に酸化還元を行うことが知られている。なかでも酸化ルテニウムのナノ粒子に関しては、XAFS法を用いることで、ルテニウム原子の電位掃引時における価数変化が観察されている。しかしながら、ナノ粒子状よりも比静電容量が大きい酸化ルテニウムナノシートについては、価数変化および酸化還元電流の起源については不明な点が多い。そこで、本研究では、酸化ルテニウムナノシートが高い比静電容量を示す要因を探るため、再積層体電極を用いて印加電圧とルテニウム価数の関係を明らかにする。

2. 実験内容

測定サンプルである酸化ルテニウムナノシート (RuO_2ns) は、既報¹に従い作製した。In-situ XAFS測定には、この RuO_2ns を $50 (\square \text{g-RuO}_2) \text{ cm}^{-2}$ となるように集電体に滴下することで、 RuO_2ns 再積層体からなる試験電極を得た。In-situ XAFS測定は、BL11S2にて行い、分光結晶に Si(311)、検出器に7素子シリコンドリフト検出器 (SDD: Silicon Drift Detector)を用いた。また、X線は、集電体越しに試料背面に入射し、試料からの蛍光X線を捕捉した。使用した電解セルは、対極にカーボン棒、参照極に可逆水素電極、電解液に0.5 M 硫酸を備えており、測定は全て室温で行った。In-situ XAFS測定時は、印加電圧を0.2 V, 0.67 V, 0.88 V, 1.13 V, 0.78 V, 0.64 V, 0.2 Vの順で変化させながら実施した。

3. 結果および考察

Figure 1に印加電圧を0.2 V, 1.13 V, および再度0.2 Vとした際に得られたXANESスペクトルを示す。0.2 Vと1.13 Vでは、明らかに吸収端やホワイトラインの位置が異なり、印加電圧によりRu原子の価数が変化することが示された。加えて、最初に0.2 Vを印加したスペクトルと最後に0.2 Vを印加し得られたスペクトルは、完全に一致した。さらに得られた全てのスペクトルを比較することで、印加電圧とエッジジャンプ半値は、直線的な関係性を有していることも見出した。このため、印加電圧によるRu原子の価数変化は、連続的かつ可逆反応であると考えられる。現状では、この連続的な価数変化は、 RuO_2ns 表面へのプロトンの吸着に起因すると予想している。

4. 参考文献

1. K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, Y. Takasu, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2997 (2009).

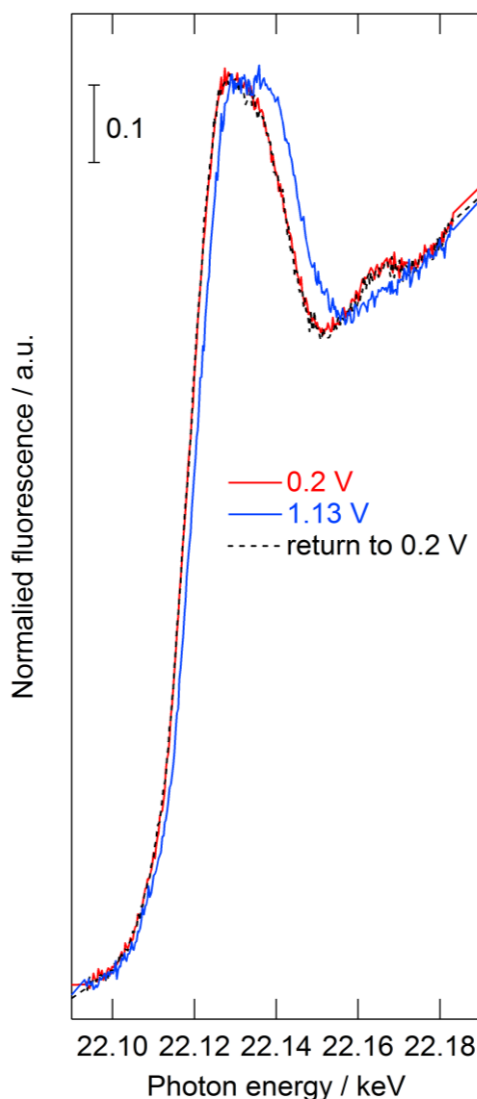


Fig.1 電位印加時におけるRu K端付近におけるXANESスペクトル。