



電位変化に対する遷移金属酸化物の価数変化挙動に関する調査

才田隆広¹, 佐藤史彬¹, 平野晶子¹
¹名城大学

1. 背景と研究目的

酸化ルテニウム(RuO_2)は、化学的に安定かつ金属的な電子伝導性を有しているだけでなく、電位掃引時に大きな擬似容量を示すことが知られている¹。この大きな擬似容量を示す要因として、水分子もしくはプロトンが表面に吸着/脱離することで Ru 原子の価数変化が生じることに由来すると考えられている¹。しかしながら、その価数変化を直接的に捉えた報告例は少ない。これは、大きな擬似容量を示す RuO_2 は水和しており、中長距離間秩序が大きく乱れている事が一端となっている。そこで、我々は、従来の水和 RuO_2 ではなく、長距離間秩序を維持し水和層も形成している RuO_2 ナノシートをモデル材料として、電位ステップ時の Ru の価数変化を調査した。

2. 実験内容

RuO_2 ナノシートは、既報²に従い調製した。調製した RuO_2 ナノシートをグラッシーカーボン板に滴下し、in situ XAFS 用の電気化学測定用セルにセットした。XAFS 測定は、BL5S1 にて Si(333)を用いて単色化された X 線を使用した蛍光法にて行った。このとき、検出器に 19 素子 SSD を使用した。In situ XAFS 測定を行なう電位は、酸化還元電流が観察される 390 mV と 535 mV に加え、二重層容量が明らかに異なる 0 mV と 800 mV の計 4 点とし、0 mV \rightarrow 535 mV \rightarrow 800 mV \rightarrow 535 mV \rightarrow 0 mV の順で電位をステップさせた。

3. 結果および考察

各電位ステップ時における Ru K 端付近におけるスムージング処理後の XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。また、各電位と Ru K 端エッジジャンプの半値エネルギーの関係性を Fig. 2 に示す。Ru の価数は、電位の上昇下降に連動して増減した。しかし、この価数変化は、少ないと予想される。

4. 参考文献

1. W. Deng, et al., *RSC Advances*, **1**, 1171–1178 (2011).
2. K. Fukuda, et al., *Inorg. Chem.*, **49**, 4391–4393 (2010).

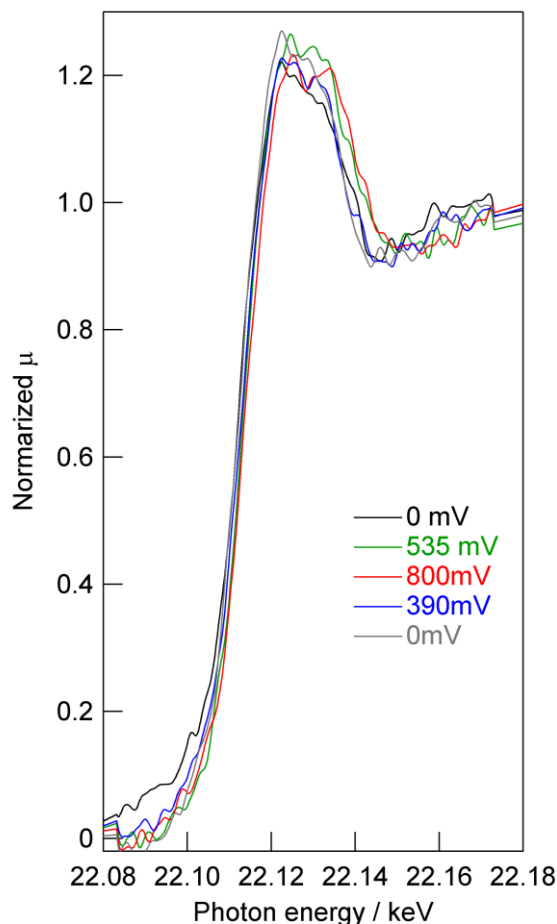


Fig.1 電位ステップ時における Ru K 端付近におけるスムージング処理後の XANES スペクトル

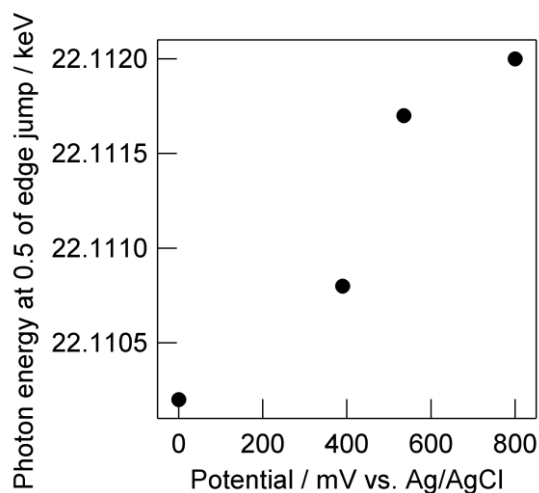


Fig.2 各電位と Ru K 端エッジジャンプの半値エネルギーの関係