

# イオン液体-Grignard 試薬混合電解液における マグネシウムレドックス特性の経時変化

北田 敦<sup>a,\*</sup>, 姜 唯宇<sup>a</sup>, 深見 一弘<sup>a</sup>, 邑瀬 邦明<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 大学院工学研究科 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町 36-1)

## Aging Variation of Magnesium Redox Properties in Ionic Liquid-Grignard Reagent Mixed Electrolytes

Atsushi KITADA<sup>a,\*</sup>, Yuu KANG<sup>a</sup>, Kazuhiro FUKAMI<sup>a</sup> and Kuniaki MURASE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (36-1, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

For use in room-temperature electrodeposition of magnesium (Mg) metal, aging variation was studied to assess the electrochemical properties of a mixed system: an ionic liquid (IL) and a Grignard reagent. Cyclic voltammograms of a mixture of an IL, *i.e.* trimethylhexylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (TMHA-Tf<sub>2</sub>N; Tf = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), and a Grignard reagent, *i.e.*, ethylmagnesium bromide (EtMgBr) in tetrahydrofuran (THF), showed redox currents for Mg metal deposition and dissolution. Similarly to other IL-Grignard mixed electrolyte solutions, the mixture examined in this study was found to have larger redox current than neat Grignard electrolyte solutions. Voltammograms for one-day-aged TMHA-Tf<sub>2</sub>N-EtMgBr-in-THF mixtures showed smaller or almost no redox current. Furthermore, adding a Grignard reagent to the one-day-aged IL-Grignard mixture did not improve the electrochemical properties. Therefore, redox property deterioration was not attributable to a sizable decrease in the electrochemically active species or a shift of the Schlenk equilibrium in 2EtMgBr  $\leftrightarrow$  Et<sub>2</sub>Mg + MgBr<sub>2</sub>. From our results, we speculate that Lewis acidic IL cations and Lewis basic Grignard species reacted gradually to form redox-inactive species or inhibitor(s) for the electrochemical deposition of Mg.

**Keywords** : Room-temperature Magnesium Electrodeposition, Ionic Liquid, Grignard Reagent, Aging Variation, Cyclic Voltammogram

### 1. 緒 言

金属マグネシウム (Mg) の電析は、これを負極として用いる次世代二次電池が開発された場合、その充電反応とみなせるため、昨今興味をもたれるトピックである。理論容量の大きい金属 Mg (3839 Ah dm<sup>-3</sup>; 2200 Ah kg<sup>-1</sup>) は一次電池の負極材料としては既に実用化されており、その電解液として海水や液体アンモニア溶液が用いられている。これらはそれぞれ海水電池、液体アンモニア電池と呼ばれ、高エネルギー密度、高信頼性および優れた低温重負荷特性という特徴をいかして、海洋施設関係や軍需用などの特殊用途に用いられている<sup>1),2)</sup>。しかし、Mg は水の還元分解電位よりも卑な標準電極電位 (-2.363 V vs. SHE) をもつため、水溶液を電解液に用いた電池では充電時の電解液の還元分解を避けられず、その用途は一次電池に限定される。そこで、電位窓の広い非水溶媒を電解液に用いる試みが盛んになされている。

一般的な非プロトン性有機溶媒である acetonitrile (AN) や propylene carbonate (PC) は十分な電位窓をもたないため、これらを電解液に用いると溶媒が還元分解し、それに伴い Mg の表面に生成した皮膜により Mg<sup>2+</sup> イオンの還元が妨げられ、その結果 Mg の電析ができない<sup>3)</sup>。一方、Grignard 試薬 (RMgX; R = alkyl or aryl; X = Cl, Br) などのエーテル溶媒 (e.g. tetrahydro-

dofuran; THF) を電解液に用いた系では、Mg は室温でも析出溶解反応を示し<sup>4)~7)</sup>、その理由として、Mg 表面に Mg<sup>2+</sup> イオンを伝導しない皮膜が生成されないことが挙げられている<sup>8)</sup>。しかし、反応性に富む Grignard 試薬などを有機溶媒に溶解させているため、万一液もれ等がおこった場合、引火や発火の危険性が高く、実用電解液への応用を考えるとエーテル溶媒は安全性の面で問題がある。そこで、より安全な電池系を構築するため、高い導電性と広い電位窓をもち、難揮発性かつ難燃性であるイオン液体 (ionic liquid; IL) を電解液あるいは支持電解質として Grignard 試薬と混合した電解液が検討され、Mg が析出溶解反応を示すという報告がいくつかなされている<sup>9)~11)</sup>。

一部のイオン液体では Mg の析出溶解反応を観測することができないということがいわれている。しかし、イオン液体-Grignard 試薬混合系では Mg の析出溶解は可能であることから、さらなる工夫をすることでイオン液体を用いる電解液もより安全で高いイオン伝導性をもつマグネシウムイオン電池に向けた電解液となると期待される。実際 Yoshimoto らの研究では、従来の Grignard 試薬を用いた電解液に比べ、イオン液体 *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (DEME-Tf<sub>2</sub>N)-Grignard 試薬混合系においては支持電解質としての役割によって Mg の析出溶解の電流密度を大きくとれることが報告されている<sup>10)</sup>。

さて、有機溶媒とイオン液体との混合は金属イオン周囲の

\* E-mail : kitada.atsushi.3r@kyoto-u.ac.jp

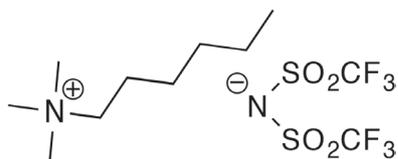


Fig. 1 Structural formula of an ionic liquid TMHA-Tf<sub>2</sub>N.

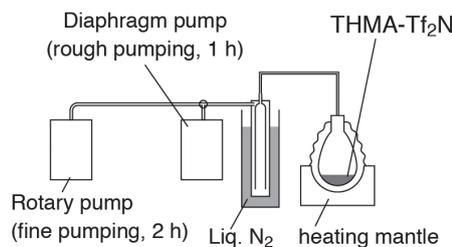


Fig. 2 Schematic diagram of vacuum system used for drying TMHA-Tf<sub>2</sub>N.

配位環境の経時変化を伴う。例えば Mg 塩を含むイオン液体系電解液に対して、エーテルを添加した場合、Mg<sup>2+</sup> イオン周囲の配位環境が変化する<sup>12),13)</sup>。一方エーテル系電解液の Grignard 試薬にイオン液体を添加する場合は支持電解質としての役割が主に期待され、Mg<sup>2+</sup> イオン周囲の配位環境は変化しないと思われる。しかし、強い塩基である Grignard 試薬との混合によってイオン液体のカチオンが求核攻撃されるなどして分解し、経時的電解液特性が変化または劣化する可能性があり、電気化学活性種(金属 Mg の析出溶解に対して活性化化学種)の濃度が時間とともに増減する可能性がある。このような背景のもと、本研究ではイミダゾリウム系カチオンよりも還元耐性にすぐれ、5 V 以上の電位窓をもつ<sup>14)</sup>四級アンモニウムカチオンのイミド塩である疎水性イオン液体 trimethyl-*n*-hexylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (以下 TMHA-Tf<sub>2</sub>N, 図 1) と Grignard 試薬(EtMgBr in THF) の混合電解液における金属 Mg の酸化還元挙動を調べることを研究目的とした。

## 2. 方法

### 2.1 イオン液体 TMHA-Tf<sub>2</sub>N の合成

TMHA-Tf<sub>2</sub>N 合成の出発原料には trimethyl-*n*-hexylammonium bromide (TMHABr; 式量 224.18, 東京化成工業株式会社製) および lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTf<sub>2</sub>N; 式量 287.08, Fluka 製)を用いた。75.00 g の TMHABr (0.336 mol) を体積 200 cm<sup>3</sup> のイオン交換水に溶解した水溶液と、96.03 g の LiTf<sub>2</sub>N (0.336 mol) を体積 200 cm<sup>3</sup> のイオン交換水に溶解した水溶液を混合し、温度 70 °C で 1 h 撹拌した。このとき反応 TMHABr + LiTf<sub>2</sub>N → TMHA-Tf<sub>2</sub>N + LiBr により TMHA-Tf<sub>2</sub>N が生じる。反応後静置すると、溶液は水溶液である上層と TMHA-Tf<sub>2</sub>N を含む下層に分層するので、分液漏斗を用いて TMHA-Tf<sub>2</sub>N を含む下層を回収した。回収した TMHA-Tf<sub>2</sub>N には副生した LiBr が含まれているので、これを洗浄、除去する目的で、この TMHA-Tf<sub>2</sub>N に再度体積 200 cm<sup>3</sup> のイオン交換水を加えて撹拌し、静置後、再び下層を分液漏斗で取り出した。この操作を 10 回繰り返すことで、LiBr を水層に移し完全に除去した。合成した TMHA-Tf<sub>2</sub>N 中に含まれる水分を除去するため、液体窒素トラップを付けた真空系を用いて脱水した(図 2)。この際、TMHA-Tf<sub>2</sub>N は真空用のガラスコックの付いたナス型フラスコに入れ、温度はマントルヒータを用いて 120 °C に保った。真空系の粗引きはダイヤフラム式ポンプ(旭テクノグラス株式会社製 FTP-20A 型)を用い、本引きにはロータリーポンプ(アルバック機工株式会社製 G-20 DA 型)を用いた。この減圧乾燥は、粗引きを 1 h、本引きを 2 h 行った。乾燥後の TMHA-Tf<sub>2</sub>N は大気中では水

Table 1 Chemical analysis results of the prepared IL, TMHA-Tf<sub>2</sub>N. Elements S and O cannot be analyzed because they prevent precise measurement each other.

Element	theoretical (wt%)	experimental (wt%)
H	5.22	5.19
C	31.13	31.38
N	6.60	6.66
F	26.86	27.06
Br	0.00	0.00

分を吸湿するため、酸素含量、水分含量ともに 1 ppm (体積分率)以下に制御されたアルゴン置換グローブボックス(株式会社美和製作所製 DBO-1KPLSKM)に保管して吸湿を避けた。

得られた TMHA-Tf<sub>2</sub>N の化学分析の結果を表 1 に示す。分析可能な H, C, N, F について全て 0.2% 以内で理論含有率と一致し、残留 Br も検出限界以下であった。これにより、目的の TMHA-Tf<sub>2</sub>N がよい純度で得られたことを確認した。

### 2.2 イオン液体と Grignard 試薬との混合

Grignard 試薬として、市販の Ethylmagnesium bromide (EtMgBr) in THF (関東化学製、濃度 0.95 mol dm<sup>-3</sup>)を用いた。この試薬に対し、合成した TMHA-Tf<sub>2</sub>N を総体積 5 mL となるように分率 25 vol%, 50 vol%, 75 vol% でスクリー管(アズワン株式会社製 容積 20 mL)内にて混合し、揮発を防ぐため密栓し、ホットスターラー上で 30 °C に保ったまま撹拌した。撹拌速度は 500 rpm とし、時間は 10 min または 24 h とした。以下ではこの TMHA-Tf<sub>2</sub>N-Grignard 試薬混合液を単に「混合電解液」と呼ぶ。混合の際、イオン液体の秤量にはピペッター(株式会社エルエムエス製 10 mL)を、Grignard 試薬の秤量にはルアーロック型のガスタイトシリンジ(株式会社アズワン社製 10 mL)にルアーロック針(株式会社アズワン社製 長さ 115 mm)を取り付けた注射器を用いた。

### 2.3 電気化学測定装置の構成

#### 2.3.1 電極の処理

ボルタンメトリーの作用極として Cu 板(純度 99.9%, 厚さ 0.080 mm, 株式会社ニラコ製)を、縦 5 cm × 横 1 cm の短冊状に切り出し研磨処理等は行わずに用いた。自然浸漬電位測定的作用極、対極ならびに参照極には、Mg 棒(口径 1.6 mm, 長さ 50 cm, 純度 99.9%, 株式会社ジャパンメタルサービス製)をセラミック製のはさみで長さ 5 cm 程度に切り出し 800 番のエメリー紙を用いて表面の皮膜を削り取ったものをそれぞれ使用した。金属製のはさみを用いると、その金属が Mg 棒の表面に付着し、参照極の電位がずれることがあるので注

意を要する。これらの作業や、以下に示す電解セルのセットアップ、および電気化学測定はすべて、酸素含量、水分含量ともに 1 ppm (体積分率) 以下に制御されたアルゴン置換グローブボックス内で行った。なお、使用した電極は各実験ごとに新たに準備したものである。

### 2. 3. 2 電解セルの構成

本実験では電極面積を厳密に規定して電流密度を議論するため、プレート電極セル(株式会社イーシーフロンティア製)を用いた。その模式図を図 3 に示す。短冊形に切り出した Cu 板を混合電解液に浸漬したもの(浸漬部の面積: 直径 7.5 mm の円形部)を作用極とした。また、液絡としてバイコールガラスを底部に取り付けたガラス製ホルダーに、EtMgBr in THF に浸漬した Mg 棒をセットし、それを混合電解液に浸漬したものを参照電極とした。バイコールガラスに Grignard 試薬を十分に浸透させるため、バイコールガラスを底部に取り付けたガラス製ホルダー内に EtMgBr in THF を入れたあと、一晩以上浸漬してからこれを使用した。バイコールガラスは測定ごとに新しいものに取り替えた。対極には、研磨後に所定の長さで切り出した Mg 棒を混合電解液に浸漬したものを用いた。プレート電極セル全体をホットスターラー上に配置することにより、浴温を 30 °C の一定に保った。なお、測定中は浴の攪拌は行っていない。プレート電極セル、セルの蓋は実験前にエタノールで 30 min 超音波洗浄してから使用した。アセトンで洗浄に用いなかったのは、長時間の浸漬による O リングの膨潤を避けるためである。

### 2. 3. 3 バイコールガラスを用いた液絡形成の際の注意点

上述のバイコールガラスを用いた液絡について補足する。ガラス製ホルダーに取り付けるバイコールガラスの長さは 2 mm 以下にする必要がある。2 mm 以上の長さになるとバ

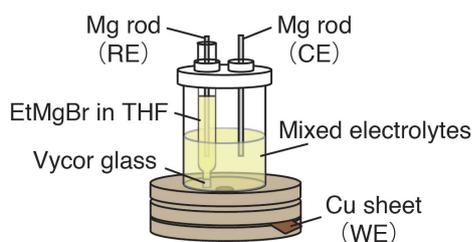


Fig. 3 Cell configuration for cyclic voltammetry.

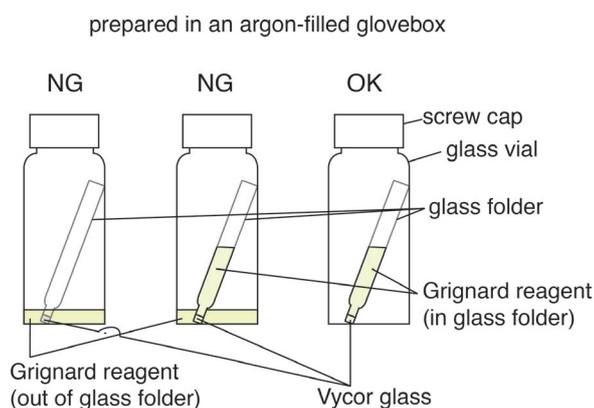


Fig. 4 Preparation method of liquid junction using Vycor glass.

イコールガラスに Grignard 試薬が完全に浸透せず、一晩浸漬しても液絡が形成しない。またガラス製ホルダー外部のみに Grignard 試薬を入れ、そこにバイコールガラスを浸漬して浸透させようとした場合、もしくはガラス管内外に Grignard 試薬を入れた場合も、一晩浸漬しても液絡が形成しない。ガラス管内部のみに Grignard 試薬を入れることでバイコールガラスのポアが正圧になるのを避け、かつ重力を利用して浸透させれば、一晩の浸漬により液絡が形成される(図 4)。こうして作製した「Grignard 参照極」は、 $Tf_2N^-$  系イオン液体を含む Mg 電析浴においても用いられており、これを基準とする電位すなわち 0 V vs. Mg in EtMgBr in THF は、液絡における液間電位差を考えなくても、金属 Mg の酸化還元電位とよく一致する<sup>12),13)</sup>。

## 3. 結果と考察

イオン液体の体積分率が 0 ~ 75% の 4 つの電解液について、金属 Mg 電極の自然浸漬電位(vs. Mg in EtMgBr in THF)の経時変化を測定した結果を図 5 に示す。浸漬電位はイオン液体の混合量によらず、時間に対する変動が  $\pm 5$  mV 程度とほぼ一定であるが、混合量の増大に応じて電位が貴にシフトした。

イオン液体-Grignard 試薬混合系を、EtMgBr とイオン液体を溶質、THF を溶媒とみなせば、溶質としての EtMgBr のモル分率は 25 vol%, 50 vol%, 75 vol% においておよそ 0.5 倍, 0.25 倍, 0.1 倍と減少する。いまイオン液体-Grignard 試薬混合系における活性種は、Yoshimoto らによって指摘されたようにイオン液体が支持電解質として働く場合<sup>10)</sup>、Grignard 試薬単独系における活性種(すなわち  $EtMg^+$  または  $Et_2Mg$ )<sup>6),8),11)</sup>と変わらないと考えられる。すなわち活性種濃度はイオン液体の添加によって減少するので、本来自然浸漬電位は単にシフトする。しかし今回は逆に OCV が貴にシフトする結果となっており、自然浸漬電位は  $Mg^{2+}/Mg^0$  のレドックスを反映していないと考えられる。貴なシフトの程度はイオン液体の分率増加にともなって増加するので、イオン液体の分解生成物が関

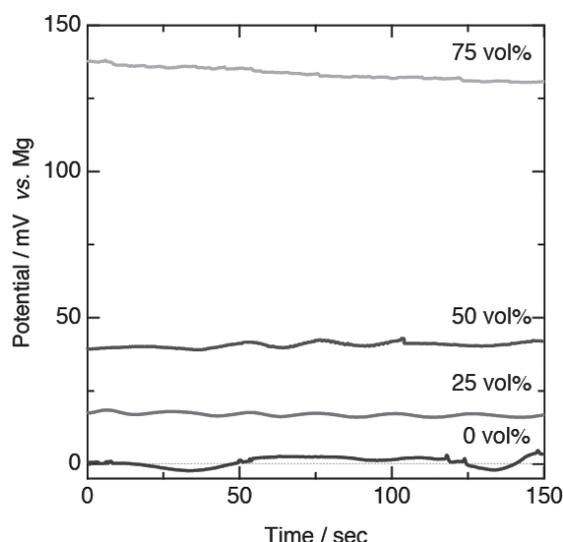


Fig. 5 Open circuit potential of Mg metal for each volume fraction of the mixed electrolyte.

与している可能性がある。

イオン液体の体積分率が異なる3つの混合電解液について、電解液を調製した直後(10 min 攪拌混合後)のサイクリックボルタモグラムを図6aに示す。0Vよりも卑な電位領域においてMgの析出にともなうカソード電流の立ち上がりが見られた。混合電解液におけるこれらの還元電流は、電位-0.5Vにおいておよそ2.0~5.0 mA cm<sup>-2</sup>であった。この電流密度は、イオン液体を混合しないGrignard試薬のみの場合(およそ0.37 mA cm<sup>-2</sup>)に比べて、1桁大きい。これはYoshimotoらが指摘したように、添加したイオン液体が支持電解質として働き、Grignard試薬のみの場合に比べて電荷キャリアの増大によってイオン伝導率が向上したためであると考えられる<sup>10</sup>。一方、イオン液体の分率が25, 50, 75 vol%の順で電流密度がおよそ1~2 mA cm<sup>-2</sup>ずつ小さくなっていることもわかる。これはイオン液体の分率の増大にともない、粘性が増大し、浴中のMgイオンの移動度が低下したことによると考えられる。また、Mg析出のカソード分極曲線の立ち上がりについて、イオン液体の分率が小さい時には直線的であるのに対し、イオン液体混合量の増加にともない非線形で拡散限界をとまう形状に変化している。直線的なカソード分極曲線の立ち上がりは、従来のGrignard試薬を用いた研究におけるサイクリックボルタモグラムの特徴であり<sup>10,15,16</sup>、電極界面に形成された皮膜中をMg<sup>2+</sup>イオンが移動する際にOhmicな抵抗を受け、それに律速されていることに起因すると考えられる。イオン液体混合量の増加により、電解液中のMg<sup>2+</sup>イオン濃度が低下し、またイオン液体TMHA-Tf<sub>2</sub>Nが高粘度であるためMg<sup>2+</sup>イオンの移動度も低下する。そのためMg<sup>2+</sup>イオンは電解液中における拡散に律速され、非線形なカソード分極曲線になったと考えられる。イオン液体DEME-Tf<sub>2</sub>NをGrignard試薬と混合した系におけるYoshimotoらの研究でもこれと同様の挙動が見られる<sup>10</sup>。

各混合電解液において析出・溶解が定常に達した10サイクル目のサイクリックボルタモグラムから判断した金属Mg

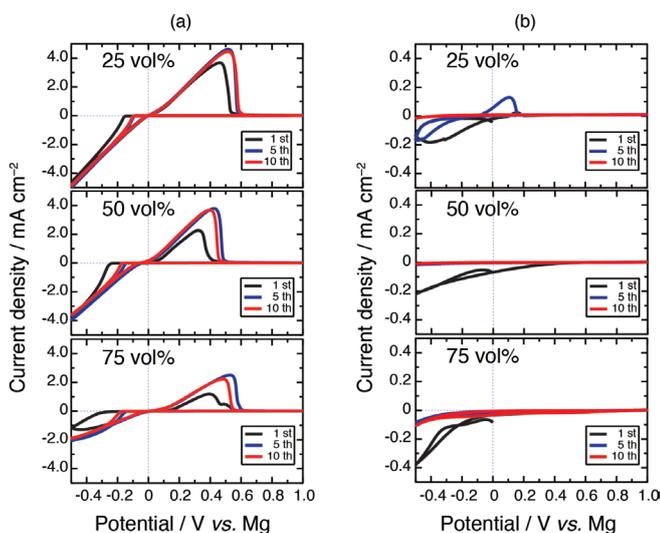


Fig. 6 Cyclic voltammograms for the mixed electrolytes (25 vol%, 50 vol%, and 75 vol% IL), measured (a) shortly (10 min) after bath preparation and (b) 1 day after bath preparation. Note that values in the vertical lines are different between (a) and (b).

の析出過電圧を表2にまとめる。ここでの析出過電圧とは電位0V vs. Mgから還元電流が立ち上がる電位(具体的には20 μA cm<sup>-2</sup>に達する電位)までの差である。イオン液体の分率の増加にともない、析出過電圧が増大傾向にあることがわかった。これは電極/電解液界面にイオン液体由来の何らかの皮膜(例えばGrignard試薬との反応による分解生成物の可能性がある;後述)が形成され、電析の核発生が阻害されたことによると考えられる。表2のデータにおいて、イオン液体の分率が25 vol%から50 vol%に増えた際に過電圧が約80 mV増大しているのに対し、50 vol%のもの75 vol%のものは析出過電圧にあまり差がない。これは、各分率におけるEtMgBrとTMHA-Tf<sub>2</sub>Nのモル比を反映しているのではないかと考えている。イオン液体の分率が25 vol%, 50 vol%, 75 vol%のときのEtMgBr:TMHA-Tf<sub>2</sub>Nのモル比はそれぞれ約1:1, 1:3, 1:9となる。すなわち、分率50 vol%以上ではTMHA-Tf<sub>2</sub>Nが過剰になり、Mg電極との界面の皮膜形成量がある上限に達したため、分率50 vol%と75 vol%の過電圧の差が小さかったのではないかと考えている。

サイクリックボルタモグラムにおける電流密度のサイクル依存性に関して、いずれの分率の混合電解液においても最初の1サイクルに比べてそれ以降のサイクルでの電流密度が大きくなり、かつ析出の過電圧が小さくなる傾向が共通して見られる。イオン液体の分率が25 vol%と50 vol%の混合電解液では、2回目から10回目のサイクルに違いは見られないが、75 vol%の混合電解液では3回目のサイクルまで電位+0.1Vおよび+0.45Vに2つの酸化波が見られ、それ以降のサイクルではこれが一つになっている。この原因は不明であるが、イオン液体DEME-Tf<sub>2</sub>NをEtMgBr in THFに25 vol%混合したもので同様の挙動が見られることから<sup>10</sup>、イオン液体を混合したことによる現象であることが推察される。

次に、調製した混合電解液を、スクリー管のキャップを閉めてグローブボックス中で1日攪拌した。その混合電解液を用いて同様の条件でサイクリックボルタメトリーを行った結果を図6bに示す。電解液調製直後のボルタモグラムと比較すると、調製1日後のボルタモグラムでは電流密度が1桁低下し、Grignard試薬のみの電解液を用いた際の電流量と同じオーダーになった。また酸化還元電流は2回目のサイクル以降で急激に減少しており、Mgイオン電池の電解液として必要な特性を失っていることもわかる。調製直後と調製1日経過後で、電解液特性に変化が見られることから、イオン液体TMHA-Tf<sub>2</sub>NとGrignard試薬EtMgBr in THFの混合によって、反応速度の遅い何らかの化学反応が進行している可能性が強く示唆される。

Table 2 Overpotentials of Mg deposition at 10th cycle of cyclic voltammogram for mixed electrolytes.

fraction of ionic liquid (vol%)	overpotential (mV)
0	68
25	94
50	170
75	180

EtMgBr を THF に溶解した際には、Schlenk 平衡と呼ばれる以下のような平衡反応  $2\text{EtMgBr} \rightleftharpoons \text{Et}_2\text{Mg} + \text{MgBr}_2$  が起こることが知られている<sup>17)~19)</sup>。これと似た化学反応が進行し、平衡に達している可能性を考え、調製 1 日経過後にサイクリックボルタンメトリーを測定したイオン液体分率 50 vol% の混合電解液に、さらに Grignard 試薬を 1 mL 程度加えてみた。少し攪拌を行った後、同様のボルタンメトリーを行った結果を図 7 に示す。添加前の系が平衡に達していたと仮定するならば、添加後には再度 Mg の析出溶解サイクルが確認されるようになると期待したが、これに反して酸化還元電流は最大でも  $0.02 \text{ mA cm}^{-2}$  程度しか観測されず、その概形も図 6 a とは明らかに異なるものであった。これらの結果から、建浴 1 日後の電解液ではもはや Mg の析出溶解は起こらないと結論した。TMHA-Tf<sub>2</sub>N と Grignard 試薬の混合によって、金属 Mg の析出溶解に対して活性な化学種が経時的に減少したか、もしくは析出溶解を阻害する物質が経時的に生成して蓄積したものと考えられる。Grignard 試薬は強いルイス塩基であり、他のアンモニウム系イオン液体との混合系においてもイオン液体の構成カチオンを求核攻撃してプロトンを引き抜く可能性が提案されている<sup>11)</sup>。本研究の混合電解液が失活した原因として、TMHA<sup>+</sup>カチオンからのプロトンの引き抜きによる分解が可能性として挙げられる。すなわち、分解生成物が金属 Mg の析出溶解に対して活性な化学種と反応して活性化学種濃度を経時的に減少させる、あるいは析出溶解を阻害する物質として働いている可能性が考えられる。

#### 4. 結 言

イオン液体-Grignard 試薬混合系の一つである、TMHA-Tf<sub>2</sub>N-EtMgBr-in-THF 混合電解液の経時特性を明らかにした。混合電解液の作製直後は、金属 Mg の析出溶解が可能であったが、この系は時間とともに特性が変化し、1 日経過後には

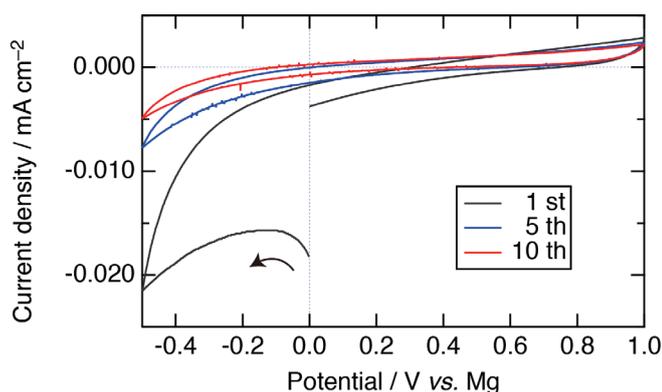


Fig. 7 Cyclic voltammograms re-measured after a fresh Grignard reagents had been added to the one-day-passed 50 vol% sample.

Mg の析出溶解サイクルを示さなくなった。1 日経過後の混合電解液に新たに Grignard 試薬を添加しても析出溶解が起こらなかったことから、Mg 析出溶解に不活性な化学種が生成していることが示唆された。電解液の経時劣化は二次電池を構築する上で避けるべき課題であり、今回のように一般に化学的に安定とされるイオン液体でも組み合わせ次第では劣化するという知見が得られたことの意義を強調したい。今後の課題としては、不活性化学種の同定だけでなく、化学的により安定なイオン液体の選定のほか、添加剤による電気化学反応の再活性化を付記しておく。

(Received September 13, 2018 ; Accepted December 7, 2018)

#### 文 献

- 1) 大堺利行, 加納健司, 桑畑 進; ベーシック電気化学, p.58 (化学同人, 2000).
- 2) H. R. Smith, B. P. Sykes; US Pat. 3445295 (1966).
- 3) Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach; *J. Electroanal. Chem.*, **466**, (2), 203 (1999).
- 4) J. D. Genders, D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, **199**, (1), 93 (1986).
- 5) C. Liebenow; *J. Appl. Chem.*, **27**, (2), 221 (1997).
- 6) T. Gregory, R. Hoffman, R. Winterton; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, (3), 775 (1990).
- 7) C. Liebenow, Z. Yang, P. Lobitz; *Electrochem. Commun.*, **2**, 641 (2000).
- 8) D. Aurbach, M. Moshkovich, A. Schechter, R. Turgeman; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, (1), 31 (2000).
- 9) G. T. Cheek, W. E. O'Grady, S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, F. Endres; *J. Electrochem. Soc.*, **155**, (1), D91 (2008).
- 10) N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashira, M. Morita; *J. Power Sources*, **195**, (7), 2096 (2010).
- 11) B. Lee, J.-H. Cho, H.-R. Seo, S.-B. Na, J.-H. Kim, B.-W. Cho, T. Yim, S.-H. Oh; *J. Mater. Chem. A*, **6**, 3126 (2018).
- 12) A. Kitada, Y. Kang, Y. Uchimoto, K. Murase; *J. Electrochem. Soc.*, **161**, (3), D102 (2014).
- 13) A. Kitada, Y. Kang, K. Matsumoto, K. Fukami, R. Hagiwara, K. Murase; *J. Electrochem. Soc.*, **162**, (8), D389 (2015).
- 14) J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8858 (1998).
- 15) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi; *Nature*, **407**, 724 (2000).
- 16) S. Yagi, A. Tanaka, T. Ichitsubo, E. Matsubara; *ECS Electrochem. Lett.*, **1**, (2), 11 (2012).
- 17) W. Schlenk, W. Schlenk Jr.; *Chem. Ber.; Eur. J. Inorg. Chem.*, **62**, (4), 920 (1929).
- 18) R. I. Yousef, B. Walfort, T. Rüffer, C. Wagner, H. Schmidt, R. Herzog, D. Steinborn; *J. Organomet. Chem.*, **690**, (5), 1178 (2005).
- 19) P. Novák, R. Imhof, O. Hass; *Electrochim. Acta*, **45**, (1-2), 351 (1999).