

イオン液体における参照電極

— 金属電析を実例に —

京都大学大学院工学研究科 邑瀬 邦明

1. はじめに

電気化学とは電極／電解液界面における酸化還元反応をあつかう学問である。電極／電解液界面近傍では、「界面」があることによる構造の急激な変化のため、種々の性質が非等方的となる。そこでは、電解液中のイオンや溶媒が、溶液の沖合（バルク）とは異なる配向をし、その結果、電極／電解液界面には電位差が生じている。この電位差（電解液の内部電位に対する電極の内部電位）のことを電極電位（electrode potential）と呼んでいるが、単一の電極／電解液界面の絶対的な電位差を測定することは実際にはできない。そこで、電気化学の世界では、自分が興味の対象としている電極／電解液界面を含む電極系（この電極を作用電極 *working electrode* という）に加え、参照電極（reference electrode）と呼ばれるもう一つの電極系を用意する。参照電極は、電極／電解液界面の電位差が常に一定であるとみなすことができる特殊な電極系である。そして、興味の対象である作用電極に、この参照電極を組み合わせた電池の起電力（参照電極の内部電位に対する作用電極の内部電位）として、電極電位というものを再定義し、実用に供している。したがって、実用電気化学における「電極電位」とは、作用電極と参照電極の2つの電極／電解液界面の電位差の差にあたる。

いずれにせよ、参照電極を使い、種々の作用電極の電極電位をモニターすることで、実測できない単一の電極／電解液界面の電位差の「変化量」を知ることはできる。電極／電解液界面で起こる酸化還元反応など、様々な電気化学現象を理解し考察するには、この電位差の差を測定し、作用電極の電極電位の「動き」を知ることで十分だが、そのためには安定した電極／電解液界面電位差をもつ参照電極が必要不可欠である。水溶液系の電気化学測定では、水素電極、銀-塩化銀電極、甘汞電極（カロメル電極）など、十分に確立された参照電極が複数ある。白金-白金黒電極や水素ガスを用いる水素電極は取り扱いがやや面倒なため、実際には後者2つがよく用いられるが、水素電極（とくに標準水素電極）は水溶液系のイオン種の熱力学的規約にかかわる基準電極系としてその概念は重要である。

筆者は過去15年以上にわたり、水溶液やイオン液体を溶媒とする電気化学（とくに電析分野）にかかわってきた。筆者の場合、水溶液系ではほとんどの実験で銀-塩化銀電極を使っている。実験に応じた液絡の選択や内部液組成の工夫は必要だが、塩化物イオンの混入を嫌う

著者：むらせ くにあき

連絡先：〒606-8501 京都市左京区吉田本町 36-1 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

e-mail: murase.kuniaki.2n@kyoto-u.ac.jp

プロセス以外では銀-塩化銀電極はほとんどオールマイティな電極である。これに対し、イオン液体系では「この電極なら参照電極として确实！」と推奨できる電極系は残念ながらない。そのような状況のもと、イオン液体系での参照電極として、筆者がどのような電極系を選び、どのように使い、どのように考えてきたか本講演でふりかえってみたい。四方山話に終始するかも知れないが、参考になれば幸いである。なお、イオン液体系の参照電極に対する考え方に関しては、いくつかの成書[1,2]がある。そちらも一読されたい。

2. 参照電極に用いられる電極系

多くの教科書にあるように、参照電極に用いられる電極系にはいくつかのタイプがある[2,3]。水溶液系の銀-塩化銀電極やカロメル電極の電位決定反応はそれぞれ



であり、このように3つの相からなる電極系を第2種の電極系 (electrode of the second kind) と呼んでいる。この系では、酸化体 (AgCl や Hg₂Cl₂) と還元体 (Ag および Hg) は互いに異なる固相である。これに対し、第1種の電極系 (electrode of the first kind) とは、単体元素とそれに対応する溶液中のイオンからなるシンプルな電極系である。電極となる金属 M (還元体) と、その陽イオン Mⁿ⁺ (酸化体) を含む電解液からなる系 (いわゆる金属電極 metal electrode) や、水素ガス (還元体) と水素イオン (酸化体) からなる水素電極などが代表例で、電位決定反応はそれぞれ



である。また、ある種の参照電極は、酸化体と還元体の両方がイオンとして溶解した溶液に電気化学的に不活性な電極 (Pt など) を集電体として浸漬することで構成されている。このような系は酸化還元電極 (redox electrode) とよばれ、*p*-benzoquinone と hydroquinone を当量混合し溶解した水溶液に Pt 電極を挿入したキンヒドロロン電極などがこれに相当する。

以上のような「素性の知れた」、すなわち電位決定反応がはっきりした参照電極ではなく、非水溶媒やイオン液体では Pt や Ag など見かけ上不活性な電極を、被検溶液に浸漬しただけのいわゆる擬参照電極 (QRE; quasi-reference electrode) が用いられることがある[2,4]。一連の電気化学測定中、QRE/被検溶液界面に変化がないと想定される場合には便宜的に使用してもよいと思うが、QREにより測定された電位値に対する熱力学的な「裏付け」は曖昧である。QRE の役目は、単に電極電位軸の「ゼロ点」をある場所に固定するというだけである。

3. 酸化還元電極を参照電極とする

筆者がかつてイオン液体 trimethyl-*n*-hexylammonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (TMHA-Tf₂N; Tf = SO₂CF₃) や 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide

(EMI-Tf₂N) を溶媒とする希土類イオンの酸化還元[5]、銅電析[6]、亜鉛やニッケルの電析[7]を研究していた際、参照電極としてまず用いたのはヨウ化物イオン (iodide) と三ヨウ化物イオン (tri-iodide) の半電池反応



を電位決定反応とする酸化還元電極である (以下 I₃⁻/I⁻ 電極と表記する) [8,9]。この電極は、もともとは非水溶媒向けに考えられたものであり[10,11]、イオン液体系でも安定した電位を示す。ただし、IUPAC の推奨[12]に従って、フェロセニウムイオン (ferrocenium; Fc⁺) とフェロセン (ferrocene; Fc) の系などを基準酸化還元系として用い、I₃⁻/I⁻ 電極に対するこれらの電位を測定しておくのがよい。中性の分子であるフェロセンは、一般にイオン液体へ溶けにくい、酸化還元挙動を調べることができる程度の溶解性はある。イオン液体 TMHA-Tf₂N へは少なくとも 10 mM のフェロセンは溶解する[6]。図 1 は TMHA-Tf₂N 中の Fc⁺/Fc の酸化還元を I₃⁻/I⁻ 電極を参照として調べたボルタモグラムである。イオン液体中におけるフェロセン (メタロセン) の酸化還元については多くの報告[13-17]があり、イオン液体の種類 (とくに Fc⁺ と相互作用する陰イオンの種類) が Fc⁺/Fc の電位に与える影響が議論されている[13,14]。余談だが、フェロセンには揮発性があり、イオン液体に溶かして実験しているうちに徐々に揮発して濃度が低下するので注意が必要である[18]。揮発したフェロセンはグローブボックス中に蓄積することになる。

I₃⁻/I⁻ 電極の電解液は、目的のイオン液体に濃度 15 mM のヨウ素 I₂ および濃度 60 mM のテトラ-*n*-プロピルアンモニウムヨード (*n*-C₃H₇)₄NI (いずれも市販) を加えて調製する[8,9]。加えた I₂ は、(*n*-C₃H₇)₄NI として加えた I⁻ イオンの一部 (15 mM 相当) と反応式 I₂ + I⁻ → I₃⁻ にしたがって反応し、濃度 15 mM 相当の I₃⁻ イオンを生成する。その結果、残り 45 mM の I⁻ イオンとともに式(5)の量論関係を満たす状況になる。得られた電解液は液絡をもつホルダーにいれ、そこに Pt 電極を挿入して酸化還元電極とする。液絡にはバイコールガラスを用いるとよい。筆者は最初、P16 (細孔径 10~16 μm ; 旧 G4) のガラスフリットや、多孔質

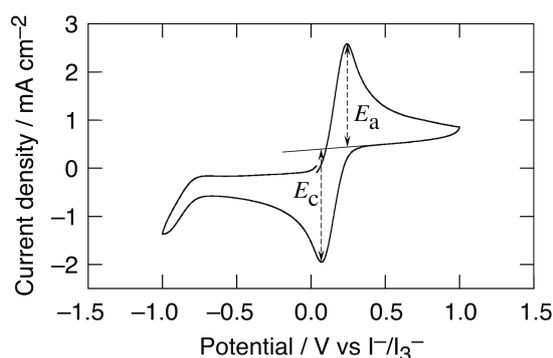
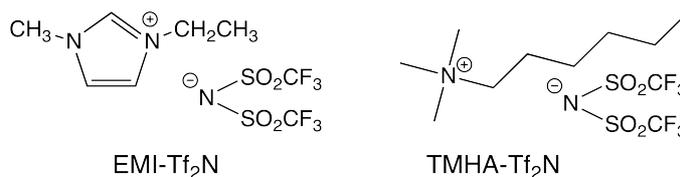


図 1. I₃⁻/I⁻ 参照電極を用いて測定したフェロセン (濃度 10 mM) を含むイオン液体 TMHA-Tf₂N のサイクリックボルタモグラム

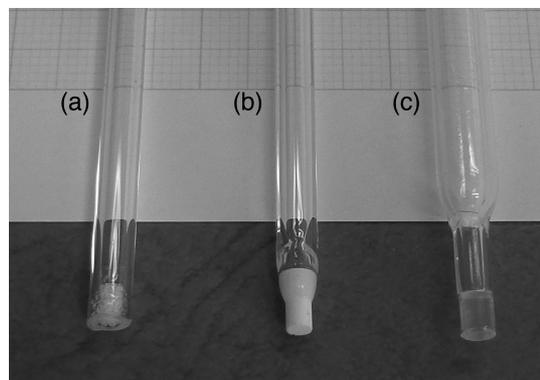


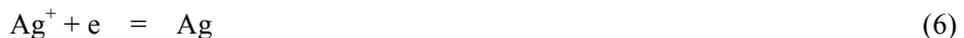
図 2. (a) ガラスフリット、(b) 多孔質セラミックス、(c) バイコールガラスの液絡をもつホルダー

セラミックスを液絡に用いていたが(図2)、電解液の「漏れ」が大きいためバイコールガラスを使うようになった。漏れを気にする場合は、二重液絡(ダブルジャンクション)型のもの[10,11]を用いてもよい。バイコールガラス付きホルダーは市販されているが、テフロン収縮チューブを使ってガラス管の先端にバイコールガラスの小片を固定しているだけのものなので、自作するのも簡単である。バイコールガラスは丸棒(直径3 mm、長さ91.5 cm=3 ft)が市販されており、そこからカッターナイフで小片を切り出して使えばよい。なお、バイコールガラスに電解液が浸透して液絡が形成されるには、小片の長さにもよるが、数時間から1日かかることもあるので注意を要する。

4. 金属電極(第1種の電極系)を参照電極とする

当初 I_3^-/I^- 電極を使っていた筆者が、それ以外の参照電極を検討するようになったのには、いくつか理由がある。その1つは、温度 100 °C 以上の比較的高い温度で、1日以上長時間にわたる電析や電気化学的合金化(後述)を行うようになったことである。 I_3^-/I^- 電極は反応 $I_2 + I^- = I_3^-$ で平衡関係にある単体 I_2 に揮発性があり、高い温度での長時間使用には耐えない。また、もう1つの理由は、電析や合金化の現象を熱力学的に考察するには、電位が安定しているとはいえ、 I_3^-/I^- 参照電極では不十分なことである。例えば、 I_3^-/I^- 参照電極で測定した電位をもとに電析反応 $M^{n+} + ne = M$ を化学熱力学に基づいて考察したい場合、当該イオン液体中の I_3^- イオンや I^- イオンの熱力学量が必要となる。しかし、こういったデータセットはほとんど整備されていない。

イオン液体系や非水溶媒でよく用いられる参照電極に、第1種の電極系の



を電位決定反応とする Ag^+/Ag 電極がある。イオン液体で用いる場合は、当該イオン液体に $AgOTf$ (トリフルオロメタンスルホン酸銀) などの銀塩を Ag^+ 源として溶解し、そこへ Ag 線を浸漬すればよく、参照電極としての検証例も多い[1,2,19,20]。しかし、筆者の経験では、 Ag^+/Ag 電極は銀塩特有の光に対する弱さを持ち、遮光下で使用しても高めの温度では数日間の使用が限度ではないかと思われる。またそもそも Ag^+/Ag 電極に代えたところで、銀や銀合金の電析を行う場合を除き、熱力学的考察をしたいという2つめの要望をかなえることはできない。

一般に、金属 M やその合金(あるいは化合物)の電析現象を、電析する固体側の熱力学をベースに考察したい場合、当該金属単体 M をイオン M^{n+} を含む当該電析浴に浸漬した電極系(以下 M^{n+}/M 電極と記す)を用意し、その電極系を電位決定反応 $M^{n+} + ne = M$ (式(3))に支配された広い温度範囲で安定な参照電極として使うことができれば好都合である。

考え方の一例を挙げてみよう。式(3)の電極反応に対応する Nernst 式は

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \quad (7)$$

R : 気体定数 T : 絶対温度 F : ファラデー定数

となる。 $E_{M^{n+}/M}$ および $E_{M^{n+}/M}^\circ$ は、それぞれ式(3)の電極電位および標準電極電位である。 a_M および $a_{M^{n+}}$ は、それぞれ M および M^{n+} の活量を示す。いま、金属 M が単体の場合は規約 (convention) により $a_M = 1$ であり、Nernst 式は

$$E_{M^{n+}/M(\text{pure})} = E_{M^{n+}/M}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{M^{n+}}} \quad (7')$$

となる。ここでは、単体 M であることを強調するため、 $E_{M^{n+}/M}$ を $E_{M^{n+}/M(\text{pure})}$ と表現した。一方、金属 M が合金 (金属間化合物や固溶体) を形成する場合は式(3)において $a_M < 1$ と考えてよい。このときの $E_{M^{n+}/M}$ を $E_{M^{n+}/M(\text{alloy})}$ と書くと Nernst 式は

$$E_{M^{n+}/M(\text{alloy})} = E_{M^{n+}/M}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \quad (7'')$$

となる。いま、用意した M^{n+}/M 電極の電位がきちんと式(3)のみによって支配されている (いかにいえば、電位決定反応が式(3)である) ことが保証されたとしよう。このことはすなわち、 M^{n+}/M 電極を参照電極に用いれば、 $E_{M^{n+}/M(\text{pure})} = 0$ [V vs. M^{n+}/M] と定義できることを意味する。したがって、式(7'')は

$$E_{M^{n+}/M(\text{alloy})} = - \frac{RT}{nF} \ln a_M \text{ [V vs. } M^{n+}/M] \quad (8)$$

と書き換えることができる。式(8)は、活量 $a_M (< 1)$ の合金電析が単体 M の電析よりも熱力学的に $-(RT/nF) \ln a_M$ だけ貴な電位で起こり得ることを、わかりやすい形で記述している。電析させたい合金中の活量 a_M がわかっているならば、活量 a_M に対する $E_{M^{n+}/M(\text{alloy})}$ [V vs. M^{n+}/M] を計算でき、 M^{n+}/M 電極を参照に、実際にその付近の電極電位を設定して定電位電解することが容易になる。逆に、合金形成の可逆電位が実験的に $E_{M^{n+}/M(\text{alloy})}$ [V vs. M^{n+}/M] と求めれば、その合金中の金属 M の活量は $\exp[-nFE_{M^{n+}/M(\text{alloy})}/RT]$ と決定できる。

以上の考え方で重要なポイントは、 M^{n+}/M 電極を参照電極として用いれば、電解液中のイオン M^{n+} の活量やその温度依存性に関する情報がなくても、合金形成 (や化合物形成) の熱力学を議論できる点である。電池分野、とくにリチウムイオン電池の研究では、リチウムイオンを含む当該リチウム電解液に金属 Li を浸漬した第 1 種の電極系を参照電極に用いるのが一般的である。これには参照電極由来の不純物の持ち込みを防ぐ意味合いもあるが、多くの溶媒において Li^+/Li 電極の電位決定反応が $\text{Li}^+ + e = \text{Li}$ であると認識されていることがその背景にある。逆にいえば、いろいろな金属 M がかわる電析や電池の研究において、対応する M^{n+}/M 電極を参照電極に用いようとする場合には、まずその電位決定反応が $M^{n+} + ne = M$ かどうか検証することが必要である。以下では、筆者が経験した 2 つの例をもとに、イオン液体における M^{n+}/M 電極の電位を考える。

4.1 イオン液体中でのスズおよび亜鉛の電位 …… 電気化学的合金形成のための参照電極

イオン液体は「室温付近」で液体状態にあることが特徴で、そのことを利用した室温付近でのプロセス設計がなされることが多い。一方で、イオン液体の多くは、中低温と総称される温度 100~200 °C あるいはそれ以上の温度においても化学的に安定に使用することができ

る溶媒である。水や有機溶媒と異なり揮発性が極めて低いことから、特に疎水性イオン液体を使用すれば、中低温の大気開放下でも作業環境の良好なプロセスを構築できる可能性がある。このような背景のもと、筆者はイオン液体 TMHA-Tf₂N および EMI-Tf₂N を温度 150 °C 程度で用いる「還元拡散法」による電気化学的 Cu-Sn [21-24] もしくは Cu-Zn

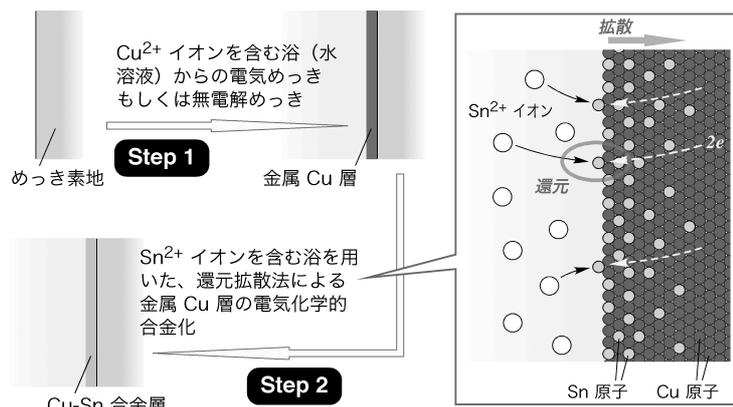


図 3. 還元拡散法による Cu-Sn 合金形成の概念

[25]合金形成を研究した。図 3 は Cu-Sn 合金形成の概念である。ここではまず、水溶液を使った通常の電気めっきや無電解めっきにより、適当な素地上に純 Cu 皮膜を形成する。得られた純 Cu 皮膜を、金属イオンとして Sn²⁺イオンのみを含むイオン液体浴に浸漬しカソード電解する。このとき浴中の Sn²⁺イオンは



によりスズ原子に還元されると同時に、Cu 素地内部へと固相拡散し Cu₃Sn や Cu₆Sn₅ といった金属間化合物を形成する。温度を 150 °C と高くするのは固相拡散を促進させるためであるが、このときの電位を純 Sn が還元析出するよりも貴な電位に設定すれば、先に述べた考え方にしたがって純 Sn (単体 Sn、 $a_{\text{Sn}} = 1$) を析出させることなく選択的に $a_{\text{Sn}} < 1$ の金属間化合物相のみを得ることができる。

熱力学計算の結果、式(9)の電位を基準としたとき、温度 150 °C では 0 ~ +17.7 mV vs. Sn²⁺/Sn で Cu₆Sn₅ 相、+17.7 ~ +172 mV vs. Sn²⁺/Sn で Cu₃Sn 相が安定と予測された (図 4 [24])。実際に、単体 Sn を当該 Sn²⁺ 浴 (イオン液体に 50 mM Sn(Tf₂N)₂ を溶解させた電解液) に浸漬した参照電極 (以下、Sn²⁺/Sn 電極と表記) を使い、電位 +5 mV および +20 mV での定電位合金化を試みたところ、それぞれ Cu₆Sn₅

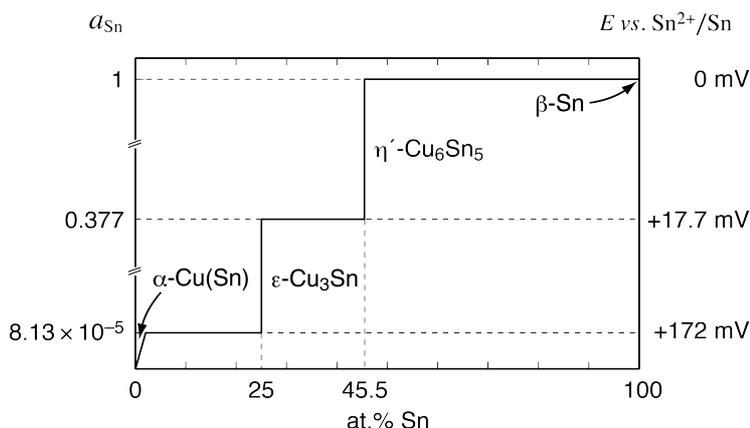


図 4. Cu-Sn 2 元系状態図上の温度 150 °C におけるスズ活量 a_{Sn} (左軸) ならびにその電位換算値 (右軸) の組成依存

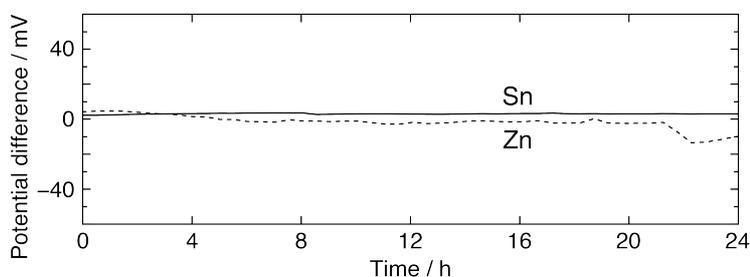


図 5. 50 mM Sn(Tf₂N)₂ を含むイオン液体 EMI-Tf₂N に浸漬した 2 本 Sn 電極間の電位差 (実線) および 50 mM Zn(Tf₂N)₂ を含むイオン液体 EMI-Tf₂N に浸漬した 2 本 Zn 電極間の電位差 (点線) (150 °C)

相と Cu_3Sn 相の单相を得ることができている。

このプロセスでは +5 mV か +20 mV かといった、電気化学の常識から見ればいくぶん細かい電位制御を必要とする。したがって、 Sn^{2+}/Sn 電極の電位安定性が鍵となる。また、 Sn^{2+}/Sn 電極の電位決定反応が本当に式(9)であるのかどうかも検証を要する。もし Sn^{2+}/Sn 電極の電位が何か別の電極反応、もしくは式(9)と何か別の電極反応の混成で決まっているようなら、この電極は参照電極として不適格ということになる。

図5は2本の単体 Sn 電極を1つの Sn^{2+} 浴に浸漬し、2本の Sn 電極間の電位差を24時間にわたってモニターした結果である。実線で示されているように、2本の Sn 電極間には2 mV 以内の若干の電位差は見られるものの、その値はほぼ一定を保っており、用いた Sn 電極の電位がきわめて安定していることがわかる[24]。図5には比較のため、同様の電位差測定を50 mM $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を溶解したイオン液体に浸漬した2本の Zn 電極について行った結果(点線)を示すが、こちらは電位差が安定せず、後で述べるように Zn 電極の電位を安定させるには工夫を要することがわかった。また、参照電極が備えるべき特徴として、電極/電解液界面に偶発的に電荷が持ち込まれた際にも素早くそれが消費され、界面状態が安定に保たれること、いいかえれば電位決定反応の交換電流密度ならびに可逆性が大きいことがある。これを検証するため、2本の Sn 電極間に正逆両方の電位パルスを与えた際の電位差の過渡変化を見たのが図6である。このように Sn^{2+}/Sn 電極では、100 mV 程度のパルスを与えても電位は約30 s でもとの値に戻ることがわかる。

次に行ったのが Sn^{2+}/Sn 電極の電位決定反応の検証である。ここでは3電極セルを構成し、Sn 電極の電位を自然浸漬電位に対して -20、-10、-5、+5、+15 mV に設定して定電位電解を行った。図7(a)は電解中の電流変化であり、いずれの場合も定常的なカソードもしくはアノード電流が観測されている。電解後の Sn 電極を調べたところ、-20、-10、-5 mV の電位では単体 Sn の還元析出が、+5、+15 mV

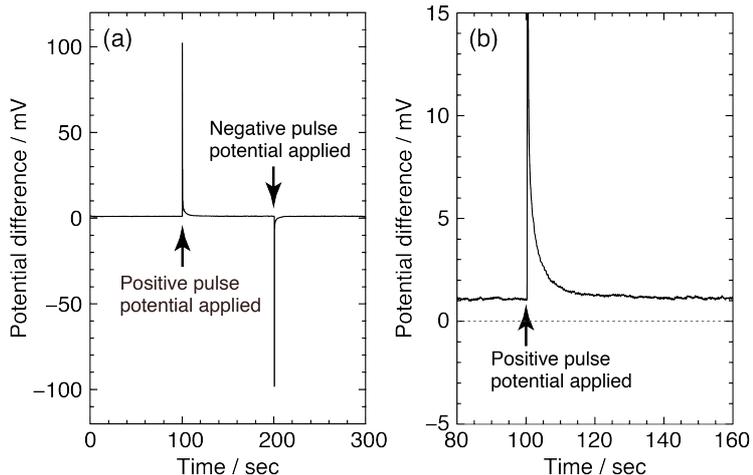


図6. 50 mM $\text{Sn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を含むイオン液体 EMI- Tf_2N に浸漬した2本 Sn 電極間にパルス電位を加えた際の電位差の過渡変化 (150 °C)

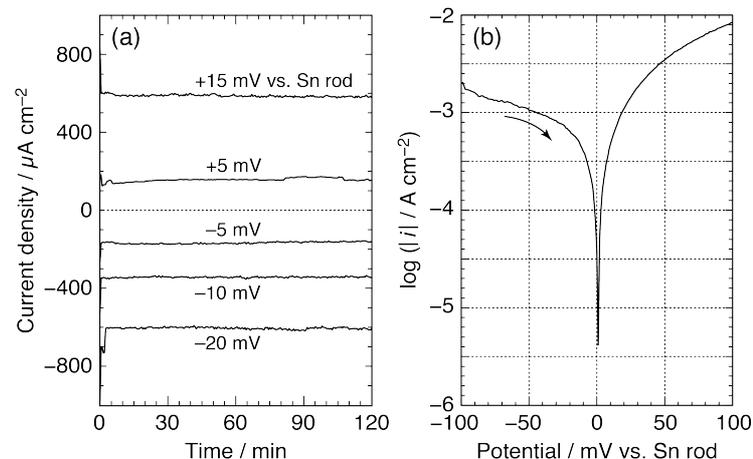


図7. 50 mM $\text{Sn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を含むイオン液体 EMI- Tf_2N に浸漬した Sn 電極を (a) 自然電位に対して -20~+15 mV の異なる5つの定電位に保った際の電流経時変化および (b) 分極した場合の電流-電位曲線 (150 °C)

ではスズ電極の酸化溶解が確認された。これらより、 Sn^{2+}/Sn 電極の電位はほぼ式(9)のみに支配されていることが実証された。Sn 電極の分極曲線を図 7 (b) に示すが、ターフェル領域は明確でないものの、交換電流密度は $10^{-4}\sim 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ 程度と比較的大きいことがうかがわれる。このことから Sn^{2+}/Sn

電極がイオン液体 TMHA- Tf_2N における参照電極系として適しているといえる。

さて、筆者は図 3 と同じようなプロセスを使った Cu-Zn 合金形成も行い[25]、ここでは Zn^{2+}/Zn 電極を検討した。しかし、図 5 に示したように、単体 Zn 電極を 50 mM $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を含むイオン液体 EMI- Tf_2N に浸漬した電極の電位は長期安定とはいえなかった。亜鉛はスズに比べて卑なため、金属 Zn 電極が空気中の酸素等の影響を受けやすいものと考えられる(注: Cu-Sn 合金化や Cu-Zn 合金化は大気中で行っている)。金属 Zn 表面に緻密で厚い酸化物(あるいは水酸化物)皮膜が形成されれば、反応



のスムーズな進行は当然妨げられる。ここでとった工夫は、浴に少し塩化物イオン Cl^- を加えるというものである。水溶液系の Watts 浴(ニッケルめっき浴)の例を挙げるまでもなく、塩化物イオンは種々の表面酸化膜形成を阻害する効果がある。ここでは、イオン液体 EMI- Tf_2N の一部を EMI-Cl (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) で置き換えることで浴中に Cl^- イオンを添加することも試みたが、最終的にはイオン液体 EMI- Tf_2N はそのままにし、用いる亜鉛塩(濃度 50 mM)を $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ でなく ZnCl_2 とすることで問題を解決した。図 8 に、 $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ もしくは ZnCl_2 を溶かした EMI- Tf_2N に Zn 電極を 2 本浸漬し、その間の電位差を測定した結果を示す。

ZnCl_2 を用いて作製した Zn^{2+}/Zn 電極を参照電極とすることで、Cu-Sn 系の場合と同様、合金形成の熱力学に基づく電位制御により、 $\alpha\text{-Cu}(\text{Zn})$ 、 $\beta'\text{-CuZn}$ 、 $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ といった Cu-Zn 系の各相を作り分けることが可能となった[25]。前にも述べたようにここでのポイントは、 $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ の代わりに ZnCl_2 を使うことで浴中の Zn^{2+} イオンの活量は当然変化し、それにとまって式(10)の電位も変

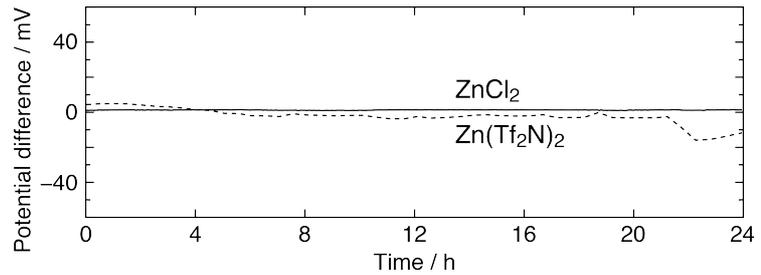


図 8. 50 mM ZnCl_2 (実線) または 50 mM $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (点線) を含むイオン液体 EMI- Tf_2N に浸漬した 2 本 Zn 電極間の電位差 (150 °C)

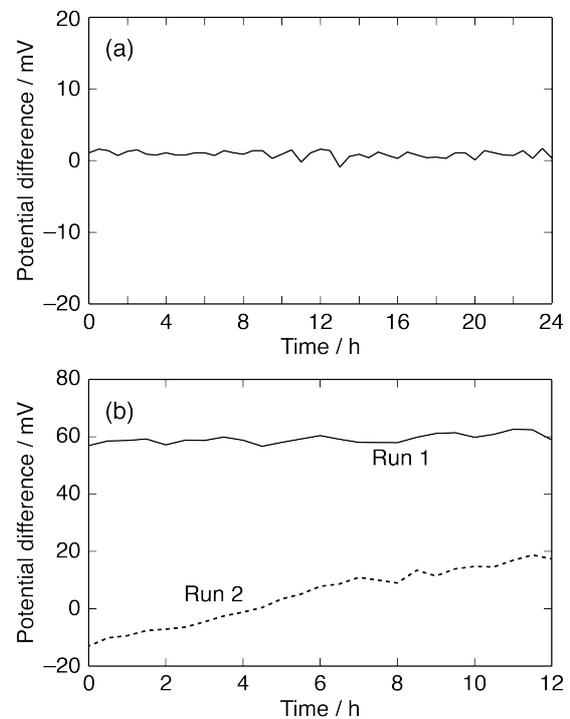


図 9. 濃度 50 mM の (a) $\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})$ または (b) $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を含むイオン液体 TMHA- Tf_2N に 2 本の Li 電極または Mg 金属を浸漬した際の電位差 (温度 50 °C)

わかるが、それを気にすることなく合金形成の熱力学を議論できることである。

4.2 イオン液体中でのマグネシウムの電位

ポストリチウムイオン電池として様々な電池が検討される中、金属マグネシウムを負極に用いる電池もその体積容量の大きさから候補の1つとされている。前述のように、リチウムイオン電池の研究では、参照電極を必要とする場合、 Li^+ イオンを含む当該電解液に金属 Li を浸漬した第1種の電極系を使うことが多い。マグネシウムを用いる電池の研究においても、 Mg^{2+} イオンを含む電解液に金属 Mg を浸漬した同様の参照電極を利用できれば好都合である。以下では筆者のグループが最近行っているマグネシウム負極の研究に関連し、イオン液体 TMHA- Tf_2N を溶媒とする電解液での Mg^{2+}/Mg 電極の電位を考察する。

図9は、図5や図8と同様に、濃度 50 mM の $\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})$ もしくは $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を溶かしたイオン液体 TMHA- Tf_2N に浸漬した2本の Li 電極間もしくは2本の Mg 電極間の電位差をモニターした結果である。多少の変動はみられるが Li^+/Li 電極間には電位差はほとんどない。電位決定反応が



かどうかこれだけからは判断できない（おそらくこれが電位決定反応であろう）が、 Li^+/Li 電極は安定した参照電極として利用できそうである。これに対し、 Mg^{2+}/Mg 電極は明らかに電位が不安定である。電位差は一定だが大きくゼロからシフトしていたり（Run 1）、電位差自体が大きく変化したりと（Run 2）実験再現性にも欠けており、 Mg^{2+}/Mg 電極を参照電極に使うには無理があることがわかる。Li 金属も Mg 金属も電気化学的に卑な活性の高い金属で、どちらの金属も、たとえグローブボックス中であっても、表面には酸化皮膜や水酸化物皮膜が形成されているはずである。それにもかかわらず Li^+/Li 電極の電位が安定なのは、Aubach らも指摘しているように[26]、リチウムの表面皮膜が一般に Li^+ イオン伝導性をもち[27]、金属 Li と溶液中の Li^+ イオンの電気化学的コンタクトが保たれているためと考えられる。金属 Mg の表面は、緻密な不動態膜で覆われ（それゆえ金属 Mg は空気中でも扱える）、その結果、電極反応



が十分に電位決定に寄与できていない可能性がある。また、Forsyth らは Tf_2N^- 陰イオンをもつイオン液体にマグネシウム[28]あるいはその合金[29]を浸漬すると、防食能を有する皮膜が形成されると報告している。このような皮膜形成も電位に不安定性をもたらす要因と考えられる。

電気化学の教科書によれば、水溶液系の式(11)および式(12)の標準電極電位はそれぞれ -3.03 V および -2.37 V vs. SHE であり、マグネシウムのほうがリチウムより 0.66 V 貴である。では、イオン液体 TMHA- Tf_2N が溶媒のときには電極電位の差はどの程度であろうか？ これを調べようと、単純に Li^+/Li 電極と Mg^{2+}/Mg 電極を液絡でつないで電位差を測定しても、上記のように Mg^{2+}/Mg 電極の自然電位が定まっていないので信頼あるデータは得られない。

そこで3極セルを使用し、 Mg^{2+}/Mg 電極についてポテンシャルステップ法により sampled-current ボルタモグラムを描くことにした[30]。ここでは、まず Mg^{2+}/Mg 電極を強制的に +3 V vs. Li^+/Li に分極して Mg 電極をアノード溶解させフレッシュな金属面を出した後、想定される電極電位付近の種々の電位にポテンシャルステップし、直後の電流値を読み取った。この手法では電極近傍にアノード溶解で生じた Mg^{2+} イオンが蓄積するため、溶液バルクの Mg^{2+} イオン濃度を厳密に反映した電極電位は得られないが、それでも式(12)のおおよその電位を見積もることはできる。その結果、 Mg^{2+}/Mg 電極の Li^+/Li 電極に対する電位は +1.41 V であった（各電極の Mg^{2+} および Li^+ イオン濃度はいずれも 50 mM）。

Mg^{2+}/Mg 電極の電位が水溶液系（0.66 V）に比べ、0.7 V 以上も貴である理由は現時点では定かでない。イオン液体として *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide（PP13-Tf₂N）を用いた場合も、TMHA-Tf₂N とほぼ同じ結果となったことから脂肪族4級アンモニウムアミド型のイオン液体に共通する現象と考えられる。ポテンシャルステップ法を用いても、表面皮膜の影響を除ききれていない可能性もあるが、それ以外にもいくつか要因は考えられる。1つは、イオンの溶存状態の違いである。特別な配位子のない水溶液中の金属イオンは、水分子が配位することで水和イオン（アコイオン）として存在する。式(12)の電極電位 -2.37 V vs. SHE は、金属 Mg とこの水和 Mg^{2+} イオンによって決まる電位である。一方、イオン液体中の Mg^{2+} イオンと陰イオン（Tf₂N⁻）溶媒との相互作用はより小さい。このことは、金属イオン（例えば Ni^{2+} や Co^{2+} ）を含むイオン液体 TMHA-Tf₂N に水を少量添加した場合、その水分子が優先的に金属イオンに配位する[31]ことから明らかである。したがって、イオン液体中の Mg^{2+} イオンのほうが水和 Mg^{2+} イオンよりも活量は大きく、その結果、式(12)の電位は水溶液より貴になる。しかし、0.7 V 以上もの大きな電位の移行はこれだけでは説明できない。そもそも今回は参照電極（ Li^+/Li 電極）も同じイオン液体であることから、溶媒が異なることによる影響はある程度キャンセルされているはずである。

Mg^{2+}/Mg 電極が貴な電位を示す原因として、水素化物の形成も無視できないと考えている。最近、Suzuki らは水素化物 MgH_2 の生成を考慮した Mg-H₂O 系の電位-pH 図（Pourbaix 図）を発表している（図 10；[32]）。アルカリ土類金属の多くは水素化物を形成し、Pourbaix の原典[33]の Ca-H₂O 系、Sr-H₂O 系、Ba-H₂O 系では、水素化物が形成される前提で電位-pH 図が描かれているが、Mg-H₂O 系に関しては当時データがなかったため水素化物が考慮されていない。水素化物 MgH_2 中のマグネシウムの活量 a_{Mg} から考えれば、その生成反応



または

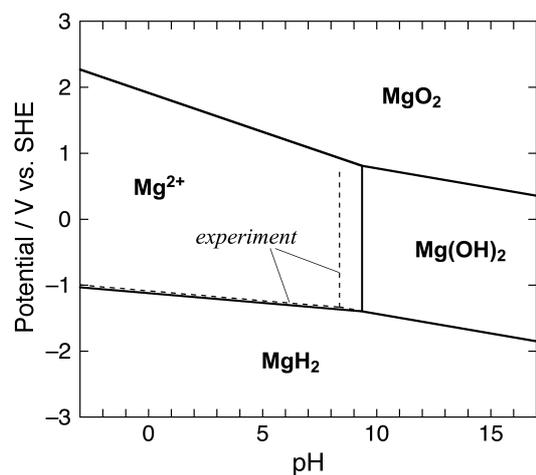


図 10. 水素化物 MgH_2 の生成を考慮した Mg-H₂O 系の電位-pH 図 [32]



の電位は、式(12)の電位に比べ著しく貴になる。計算では pH 7 における式(13)の標準電極電位は $-1.30 \sim -1.35 \text{ V vs. SHE}$ であり[32]、これはリチウム基準で $+1.7 \text{ V}$ 程度にもなる。まだはっきりとした確証を得たわけではないが、プロトン性の溶媒やイオン液体のように残留水分を含み得る溶媒中では、式(13)も Mg^{2+}/Mg 電極の電位決定に関与する可能性がある。

以上のように、(一部の) イオン液体溶媒では Mg^{2+}/Mg 電極は参照電極として好ましくない。現在のところ筆者は、マグネシウムを用いるイオン液体溶媒の電池研究においても、バイכולガラスの液絡をもつ Li^+/Li 電極を参照電極に用いている。なお、マグネシウム系の電池研究でよく使われる Grignard 試薬のテトラヒドロフラン溶液[34]では、 Mg^{2+}/Mg 電極の電位は安定しており、参照電極として問題ないと思われる。

5. まとめ

本稿ではイオン液体中での金属電析、合金形成、電池負極に関する筆者自身の研究を例に、参照電極としての金属電極(第1種の電極系)を主として考察した。 Sn^{2+}/Sn 電極は安定性と可逆性に優れ、参照電極として有望であるのに対し、 Mg^{2+}/Mg 電極は不安定で参照電極には向かない。脂肪族4級アンモニウムアミド型のイオン液体における Sn^{2+}/Sn 電極の可逆性は Katayama らも指摘している[34]。 Sn^{2+}/Sn 電極以外にも Ag^+/Ag 電極[35]や Li^+/Li 電極は可逆性が大きく、参照電極として適しているといえる。イオン液体系における金属の溶解析出の可逆性は、結局のところ Piontelli による(水溶液系の)交換電流密度からみた分類[36]にしたがっているのかもしれないが、そのあたりは今後の検証が待たれる。いずれにしても、ある M^{n+}/M 電極系を参照電極にしようとする際には、可逆性と電位決定反応の検証を欠かすことはできない。

参考文献

1. Y. Katayama, in "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids," H. Ohno (ed.), John Wiley & Sons, New York, USA, 2005, pp. 27–34.
2. D. S. Silvester, E. I. Rogers, R. G. Compton, K. J. McKenzie, K. S. Ryder, F. Endres, D. R. MacFarlane, and A. P. Abbott, in "Electrodeposition from Ionic Liquids," F. Endres, A. P. Abbott, and D. R. MacFarlane (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 287–351.
3. J. Korita, J. Dvořák, L. Kavan, "Principles of Electrochemistry," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 1993, pp. 169–190.
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods — Fundamental and Applications," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 2001, pp. 53–54.
5. 新田耕司, 邑瀬邦明, 松本 一, 宮崎義憲, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 希土類, **32**, 270 (1998).
6. K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **31**(10), 1089 (2001).
7. K. Murase and Y. Awakura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**(1), 55 (2004).
8. H. Matsumoto, H. Matsuda, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **29**, 1430 (2000).
9. P. Bonhôte, A. -P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
10. J. F. Coetzee and C. W. Gardner, Jr., *Anal. Chem.*, **54**, 2530 (1982).

11. K. Izutsu, "Electrochemistry in Nonaqueous Solutions," Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 167–175.
12. G. Gritzner and J. Kůta, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 461 (1984); *Electrochim. Acta*, **29**, 869 (1984).
13. A. A. J. Torriero and P. C. Howlett, *Electrochem. Commun.*, **16**, 84 (2012).
14. C. Bizzarria, V. Contea, B. Florisa, and P. Galloni, *J. Phys. Org. Chem.*, **24**, 327 (2011).
15. P. De Vreese, K. Haerensa, E. Matthijisa, and K. Binnemans, *Electrochim. Acta*, **76**, 242 (2012).
16. A. Lewandowski, L. Waligora, and M. Galinski, *Electroanalysis*, **21**, 2221 (2009).
17. E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2729 (2008).
18. C. Fu, L. Aldous, E. J. F. Dickinson, N. S. A. Manan, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **12**, 1708 (2011).
19. G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo, and A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1405 (2006).
20. E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russell, S. G. Davies, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13957 (2007).
21. T. Katase, R. Kurosaki, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, C69 (2006).
22. K. Murase, R. Kurosaki, T. Katase, H. Sugimura, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D612 (2007).
23. A. Ito, K. Murase, T. Ichii, and H. Sugimura, *Electrochemistry*, **77**, 677 (2009).
24. K. Murase, A. Ito, T. Ichii, and H. Sugimura, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D335 (2011).
25. K. Murase, K. Yanase, T. Ichii, and H. Sugimura, *ECS Transactions*, **33**(7), 515 (2010).
26. N. Amir, Y. Vestfrid, O. Chusid, Y. Gofer, and D. Aurbach, *J. Power Sources*, **174**, 1234 (2007).
27. A. Kominato, E. Yasukawa, N. Sato, T. Ijuuin, H. Asahina, and S. Mori, *J. Power Sources*, **68**, 471 (1997).
28. N. Birbilis, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 4496 (2007).
29. M. Forsyth, P. C. Howlett, S. K. Tan, D. R. MacFarlane, and N. Birbilis, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, B52 (2006); M. Forsyth, W. C. Neil, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, B. R. W. Hinton, N. Rocher, T. F. Kemp, and M. E. Smith, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1045 (2009).
30. I. Sasaki, K. Murase, T. Ichii, Y. Uchimoto, and H. Sugimura, *ECS Transactions*, **33**(27), 65 (2011).
31. T. Katase, S. Imashuku, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 502 (2006).
32. T. Suzuki, M. Mori, K. Matsunaga, and I. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 384206 (2010).
33. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," Pergamon, Oxford, 1966, pp. 146–154.
34. T. D. Gregory, R. J. Hoffman, and R. C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 775 (1990).
35. N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 6530 (2008).
36. N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **56**, 346 (2010).
37. R. Piontelli, *J. Inst. Metals*, **80**, 99 (1951).