

二次電池キャリアイオンとしての プロトンの可能性

Protons as Charge Carrier Ions for Rechargeable Batteries

清水 雅 裕*

Masahiro Shimizu

Abstract

Rechargeable proton batteries have attracted increasing attention as safe and high-rate energy storage systems; however, their practical development has been hindered by the narrow electrochemical window of aqueous electrolytes and the dissolution of active materials. We systematically investigated material and electrolyte design strategies for proton storage, focusing on TiO_2 -based negative electrodes. While rutile TiO_2 exhibited reversible proton insertion, its performance was limited by competitive hydrogen evolution. Amorphization of TiO_2 ($\alpha\text{-TiO}_2$) shifted the reaction potential positively and enhanced reversible capacity, but severe dissolution occurred in conventional acidic aqueous electrolytes. To address this issue, concentrated phosphate buffer solutions and protic ionic liquids were applied to suppress free water activity, leading to improved cycling stability. Furthermore, water-free eutectic solvents composed of hydrogen-bond donors and acceptors effectively eliminated dissolution, despite reduced ionic conductivity governed by a vehicle mechanism. Notably, stable charge-discharge behavior was achieved in the eutectic system, highlighting that electrode stability and suppression of side reactions dominate battery performance over ionic conductivity. These findings demonstrate that solvent structure, including the state of proton solvation, critically governs electrode stability and reaction reversibility in proton-based rechargeable batteries.

Key words : Proton, Grötthuss mechanism, Eutectic solvents

1 はじめに

再生可能エネルギーの有効利用や電気自動車用の電源として、エネルギー密度の高いリチウム二次電池 (LIB) が幅広く利用されている一方で、その LIB 需要

増大にともない Li の資源問題も深刻さを増してきている。資源制約にとらわれない蓄電池の構築に向けて、海水中に無尽蔵に存在する Na, K などのアルカリ金属イオンや¹、地殻構成元素の上位を占める Mg, Ca などの 2 価イオン²などの s ブロックを活かす取り組みが盛んに検討されている状況である。しかしながら、第 1 族元素に着目すると、 H^+ あるいは $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ をキャリアイオンとして検討する例は限られており、充

* 信州大学

Shinshu University

分な知見の蓄積には至っていない。これは、以下の課題がもたらすものと考えられる。(1) H^+ がキャリア ($[(H_3O)(H_2O)_n]^+$) として存在する典型的な酸性水溶液では、その溶媒に水を使用することから電位窓が理論的に 1.23 V に制約される。この場合、仮に活物質が電気化学的に活性で H^+ を自身に蓄える機能を有していたとしても、反応電位によっては充放電 (H^+ 挿入-脱離) よりも不可逆的な H_2 または O_2 発生のみで電流が消耗されかねない。(2) 前述のように酸性水溶液を用いる場合、活物質がその水溶液に溶出することが懸念される。これらの課題は、適用可能な材料設計の自由度を制約するとともに、電池電圧の制限を通じてエネルギー密度の観点からの競争力を低下させている。一方、(1) および (2) の問題が解決された場合には、Grötthuss 機構に基づく高速イオン伝導を活かすことで、急速充放電特性と高い安全性を両立する電気化学デバイスの実現が期待される³。

他方、水系二次電池の代表例であるニッケル水素電池では、電解液中のキャリアイオンは OH^- であるものの、水素吸蔵合金負極および $Ni(OH)_2$ 正極の反応は、実質的には電極間での H^+ の授受として記述することも可能である。この観点に立てば、プロトン二次電池は新規な電池概念というよりも、既存の水系二次電池に内在していた H^+ 関連反応を、キャリアイオンとして明示的に扱う枠組みへと拡張したものと位置づけられる。したがって、プロトン二次電池に関する研究開発は、新規電池系の創出にとどまらず、ニッケル水素電池に代表される既存の水系電池における反応機構の高度理解および反応制御指針の深化を通じて、その高性能化にも寄与するものと考えられる。本稿ではプロトン二次電池に関する筆者らの取り組みを中心に⁴⁻⁶、その技術的課題と解決指針を整理し、高安全・高出力型水系蓄電デバイスとしての可能性について述べる。

2 負極材料探索

筆者らがプロトン二次電池の研究を開始した 2022 年の段階で MoO_3 , VO_2 , $WO_3 \cdot nH_2O$, anatase TiO_2 , $H_2Ti_3O_7$, $H_2W_2O_7$ などが H^+ 貯蔵ホスト材料として報告されていた⁸⁻¹⁴。これらの材料はいずれも H^+ の挿入脱離を許容する構造を有しているものの、反応電位や副反応挙動には大きな違いが見られる。このなかで、anatase TiO_2 は標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode : SHE) 基準に対して $-0.7 \sim -1.0$ V 付近の電位領域において H^+ 挿入が進行することが報告

されている¹²。しかしながら、この電位範囲では不可逆的な H_2 発生反応が競争的に進行し、クーロン効率の低下に加え、発生した H_2 ガスによる電極構造の劣化を招くことが懸念される。一方で、このような比較的卑な電位で H^+ 挿入反応が進行することは、適切な正極材料との組み合わせによりセル電圧の確保に寄与し得ることを示唆している。 TiO_2 には anatase, brookite, rutile などの多形が存在するものの、これまでの検討では主に anatase 型に限定されていた。そこで筆者らは反応電位に関与する伝導帯準位に着目し、anatase 型よりもわずかに貴側に準位を有する rutile TiO_2 に焦点を当て¹⁵、そのプロトン二次電池負極特性の検討から着手した⁴。

Rutile 型 TiO_2 は水熱法により合成した。また、結晶構造の違いが電気化学的プロトネーション挙動に及ぼす影響を比較するため、既報のある anatase 型 TiO_2 についても同様に合成し、その特性評価を行った。得られた各種 TiO_2 の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像および X 線回折 (XRD) パターンにおいて、いずれの試料においても不純物相は認められず、単相の目的生成物が得られていることを確認した。Rutile 型および anatase 型は紡錘状の単結晶粒子として存在するのに対し、brookite 型は比較的丸みを帯びた楕円状粒子として観察された。これらの材料を活物質とし、polyvinylidene difluoride (結着剤) およびアセチレンブラック (導電助剤) を質量比 80 : 10 : 10 で混合した後、Ti 箔 (集電体) 上に塗布・乾燥することで試験極を作製した。電解液には、硫酸 (H_2SO_4) および酢酸 (CH_3COOH : AcOH) の水溶液をそれぞれ 1 mol dm^{-3} (M) に調整して用い、参照極として Ag/AgCl (飽和 KCl または NaCl 水溶液) を使用した。

水熱合成により得られた rutile 型 TiO_2 の電気化学的 H^+ 吸蔵-放出挙動を、サイクリックボルタンメトリー (CV) により評価した (図 1a)。1 M H_2SO_4 および 1 M AcOH の pH はそれぞれ 0.4 および 2.4 であり、ヒドロニウムイオンの活量が高い H_2SO_4 溶液では、AcOH と比較してより貴な -0.3 V vs. Ag/AgCl 付近から還元応答が認められた。なお、両電解液において電位走査下限を一致させていないのは、 H_2SO_4 系において -0.9 V 以下で発生する H_2 ガスが電極の機械的安定性を損ない、酸化応答が消失するためである。図 1a に示すように、電解液の pH が低いほど TiO_2 への H^+ 挿入はより貴側で進行するが、同時に H_2 発生も促進される傾向が見られた。言い換えれば、 H_2 発生を抑制するために pH を高く設定すると、 H^+ 挿入電

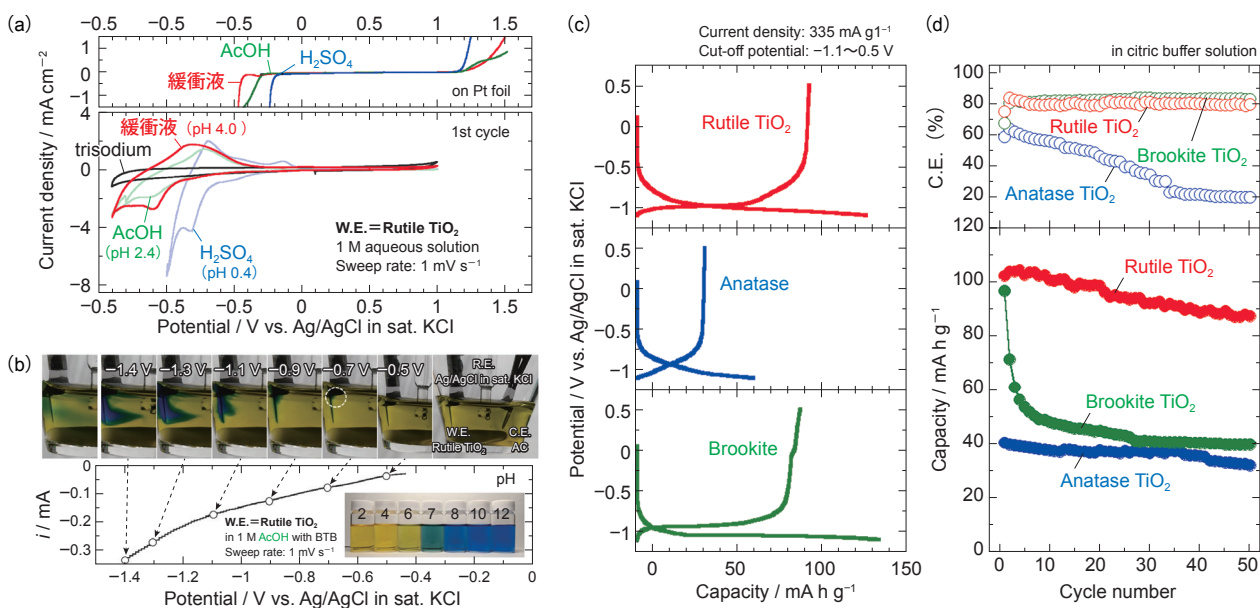
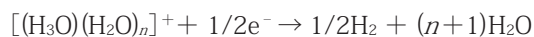


図1 (a) 1 M H₂SO₄, AcOH 酸性水溶液および緩衝液の電位窓 (試験極: Pt 箔). (b) Rutile TiO₂ 電極への H⁺ 挿入と競合する H₂ 発生反応による電極-電解液界面の pH 変化. (c) 初回サイクルにおける緩衝液 (1 M クエン酸・1 M クエン酸三ナトリウム) 中の rutile-, anatase-, brookite-TiO₂ 電極のプロトン二次電池負極特性. (d) 放電容量およびクーロン効率の推移.

位は卑側へシフトするというトレードオフ関係が存在する.

不可逆的な H₂ 発生とそれとともに電極界面近傍の pH 変化を明らかにするため, pH 指示薬であるプロモチモールブルー (BTB) を用いて可視化を行った (図 1b). セル左側に配置した rutile 型 TiO₂ 電極近傍では, 図 1b において H⁺ 挿入に対応する還元応答が観測された -0.6 V 以下の電位領域において, 電極近傍の pH が 7 または 8 の中性・塩基性へと変化していることが確認された. これは, 以下の反応に示すように, H₂ 発生に伴い H⁺ が消費されたことに起因する.



さらに, -1.1 V 以下では電極近傍の pH が 10 を超える領域も観察された. このような局所的な pH 上昇は, 電気化学反応とは独立に TiO₂ 中の H⁺ を引き抜く作用を示し, 可逆性の低下を引き起こす要因となる. そこで, 電極-電解液界面における局所 pH 変動の抑制を目的として, 1 M クエン酸および 1 M クエン酸三ナトリウムからなる緩衝液を電解液として適用した (図 1a). その結果, AcOH よりも高い pH 条件であるにも関わらず, 同程度の電位で H⁺ 挿入に対応する還元応答が観測された. さらに, 反応の可逆率は H₂SO₄ (34%) および AcOH (36%) と比較して 53% まで向

上しており, 緩衝作用により電極界面の pH が安定化されたことが示唆される. なお, 緩衝溶液には Na⁺ が含まれるため, これによる反応寄与の可能性を検証する目的で, 1 M クエン酸三ナトリウム単独溶液についても評価を行った. その結果, 他の系で観測されたような明瞭なレドックス応答は確認されず, 本系における電荷担体は主として H⁺ であることが示された. そこで, rutile 型に加えて anatase 型および brookite 型 TiO₂ についても, 緩衝液を電解液として用い, 定電流充放電試験によりプロトン二次電池負極特性を評価した (図 1c). 各種 TiO₂ について, 10 mA h g⁻¹ に到達する電位を比較すると, rutile, anatase, brookite 型の順に高電位側から反応が進行する傾向が確認された. この結果は, 伝導帯準位の違いを反映していると考えられる. また, rutile および brookite 型 TiO₂ では, 初回サイクルにおいて約 100 mA h g⁻¹ の放電容量 (H⁺ 脱離) が得られた. これは TiO₂ 1 mol あたり約 0.3 mol の H⁺ が可逆的に出入りしていることに相当する. 充放電過程における構造変化を追跡することを目的として rutile 型 TiO₂ 電極の XRD 測定を行った結果, 充電にともない H_xTiO₂ が形成され, x の増加とともに a 軸長がわずかに拡張することを確認した. 一方で, c 軸方向の変化は比較的小さく, 放電にともない元の状態へと可逆的に収縮する挙動を示した. この軸長の変化は, Li⁺ や Na⁺ 挿入時と比較して

小さいことから¹⁶、構造変化由来の電極性能劣化を招きにくいことが期待される。充放電サイクルにともなう放電容量の推移を図1dに示す。Rutile型TiO₂は50サイクル後において約87%の容量維持率を示し、他の多形と比較して優れたサイクル安定性を有することが明らかとなった。一方で、各サイクルにおけるクーロン効率は90%未満にとどまっており、H₂発生などの副反応が継続的に進行していることが示唆される。充放電後の各TiO₂についてTEM観察を行った結果、粒子の割れや顕著な構造破壊は確認されなかった(図2a)。このことから、容量低下の主たる原因は活物質自体の構造劣化ではなく、副反応により発生したH₂ガスが合剤電極内の機械的安定性を低下させ、粒子間の電氣的接触を阻害したことに起因すると考えられる(図2b)。特にrutile型TiO₂において高い容量維持率が得られた要因としては、他の多形と比較して反応電位が貴側に位置していることにより、H₂発生反応が相対的に抑制された点が挙げられる。さらに、プロトン二次電池の特徴である高レート特性を評価するため、rutile型TiO₂を用いて放電レート特性試験を実施した結果、20Cという高レート条件においても70 mA h g⁻¹以上の容量を維持することが確認された⁴。

以上の結果から、rutile型TiO₂に対して緩衝液を

適用することで可逆的な電気化学的プロトネーションが進行することが明らかとなった一方で、副反応としてのH₂発生を完全に抑制するには至らず、これが電極の機械的劣化および容量低下の要因となることが確認された。そこで筆者らは、材料的側面から反応電位を貴側にシフトさせる試みとして、TiO₂の非晶質化を検討した。非晶質酸化物は長距離秩序を持たない一方で、多様な局所配位環境を有しており、イオン挿入に対して高い構造柔軟性を示すことが知られている。実際、TiO₂の非晶質化によりイオン拡散性の向上や反応電位のシフトが報告されている¹⁷。

非晶質酸化チタン(a-TiO_x)は以下の手順により合成した¹⁸。チタンテトライソプロポキシドに対し、エタノールを混合した後、脱イオン水を滴下することで加水分解を進行させた。得られた懸濁液を30分間攪拌した後、生成した沈殿物を遠心分離により回収し、真空下200℃で4時間の加熱処理を行うことで合成時に使用した溶媒を除去した。その粉末のXRDパターンにおいて、回折ピークは認められず非晶質であることが示される(図3a)。先に示したrutile TiO₂が紡錘状の形状を示すのに対し、a-TiO_xはおよそ20–30 nmの一次粒子が連続的に連なった形態を有している。合剤電極を作製し、汎用的な酸性水溶液を適用した結果、それらの電解液にa-TiO_xが溶出すること

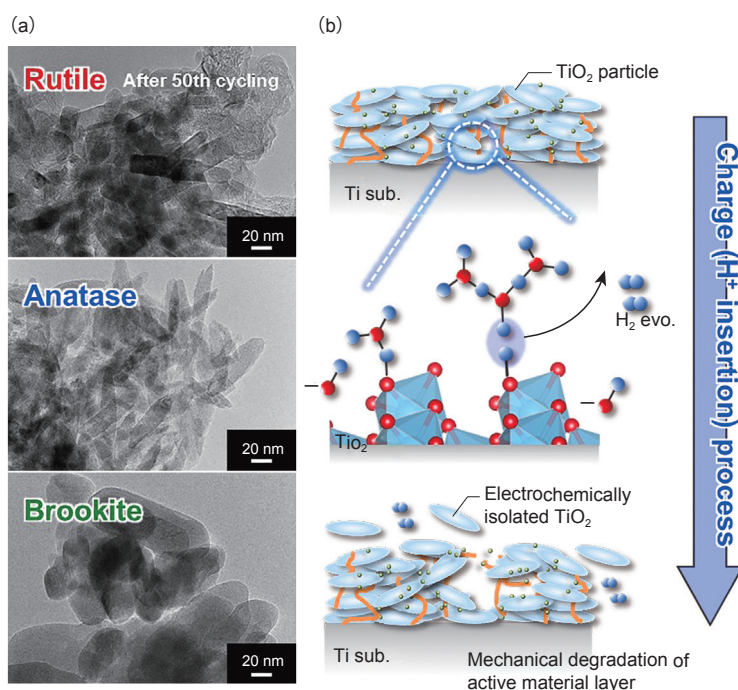


図2 (a) 50サイクル後の種々TiO₂粉末の透過型電子顕微鏡像。(b) 容量劣化のメカニズムを示す概念図。

が分かった。特に、1 M H₂SO₄ 水溶液に対して a-TiO_x 粉末を添加した場合には、20 分以内に完全に溶解した。前述のように電極界面の局所 pH 変化を抑制することを目的にクエン酸三ナトリウムを用いた緩衝液の適用を試みたものの、a-TiO_x の溶出が認められた。他方、1 M H₃PO₄ および 1 M Na₃PO₄ からなる緩衝液 (p-buffer) では直ちに溶解する挙動は見られなかったため、これを適用した。Rutile TiO₂ と比較して、a-TiO_x の反応電位は貴側にシフトしただけでなく可逆容量が増大した (図 3b)。充電容量が 335 mA h g⁻¹ に到達するまで電極をモニタリングした結果、rutile TiO₂ では 100 mA h g⁻¹ 時点において電極上に気泡が観察され、H⁺ 挿入と競争的に H₂ 発生が進行していることが分かった (図 3c)。他方、a-TiO_x では同一容量領域においても気泡の生成は見られず、非晶質化の優位性が確認された。

しかしながら、初回サイクルにおいて得られた 160 mA h g⁻¹ の容量はわずか 50 サイクルまでに半分以下にまで低下した。電極重量の経時変化を追跡した結果、a-TiO_x が溶出していることが明らかとなり、これが電極性能劣化の原因であることが示された。そこで、溶出に関与するフリーな水分子を減少させることを目的として、高濃度リン酸系水溶液の適用を検討した。高濃度条件では水分子がリン酸種と強く相互作用することで自由水の割合が低下し、Ti-O 結合の加水分解反応が抑制されると期待される。具体的には、H₃PO₄、Na₃PO₄ および H₂O のモル比を従来の 1 : 1 : 51 から 1 : 1 : 13 へと調整することで、水のモル分率を大幅に低減した濃厚リン酸緩衝液 (conc. p-buffer) を調製した。赤外分光測定の結果 (図 4a)、水分子の O-H 伸縮振動領域において、通常の p-buffer と比較

して低波数側へのシフトが観測された。このレッドシフトは、水分子が自由水として存在するのではなく、ヒドロニウムイオンやそのクラスターとして強く相互作用していることを示唆している^{19,20}。さらにラマン分光測定から、H₂PO₄⁻ に由来するバンドに加え、未解離 H₃PO₄ の存在を示唆するバンドが確認された^{19,20}。このことは、濃厚化前後で pH が大きく変動していないことから支持される。

CV 測定において、濃厚化前後で反応電位に顕著な差は認められなかったものの (図 4b)、濃厚化することで容量劣化が改善されることが確認された (図 4c)。また、電極重量の測定からも活物質の溶出が抑制されていることが分かった。さらに、溶媒中のフリーな水分子を本質的に排除する手法として、プロトン性イオン液体 (protic ionic liquid: P-IL) の適用を検討した。P-IL は Brønsted 酸・塩基の中和反応によって得られ、両者の pKa 差に依存してプロトンの存在状態および輸送機構が変化することが知られている²¹。1,1,1-trifluoro-*N*-((trifluoromethyl)sulfonyl) methanesulfonamide (HTFSA) および 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene (DBU) からなる P-IL を適用した結果、a-TiO_x の溶出は完全に抑制され、電極性能が大幅に向上することが確認された (図 4c)。

3 非水系電解液としての共晶溶媒の検討

前述のように、活物質の溶出が材料設計の自由度を大きく制約している背景を踏まえ、水を用いない非水系電解液として共晶溶媒の適用を検討した。共晶溶媒は、水素結合ドナー (HBD) およびアクセプター (HBA) を混合することで、共晶融点降下により室温

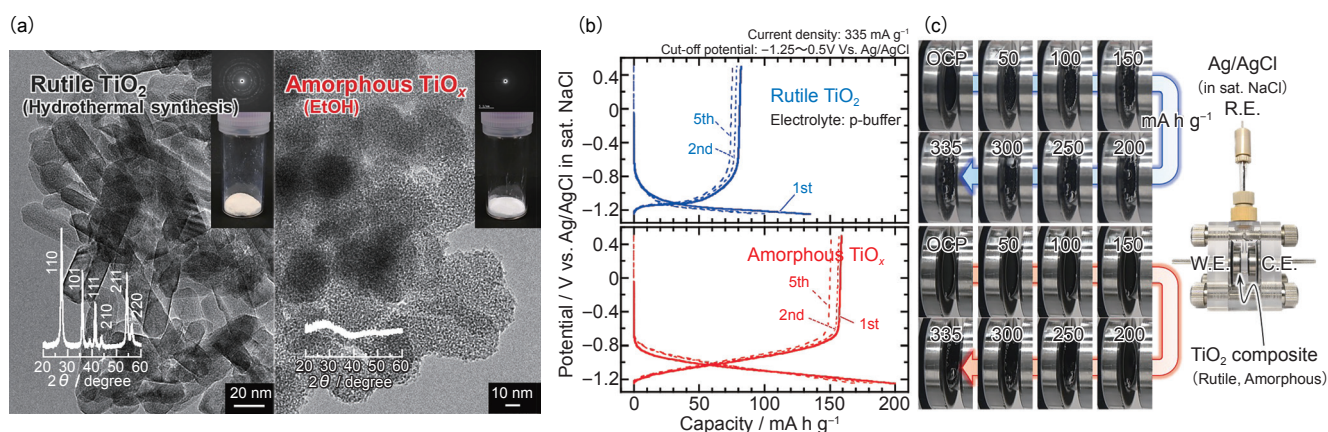


図3 (a)Rutile TiO₂ および a-TiO_x 粒子の透過型電子顕微鏡像。(b)リン酸緩衝液中における rutile TiO₂ および a-TiO_x 電極の H⁺ 挿入-脱離挙動。(c) 充電容量に対する H₂ 発生挙動。

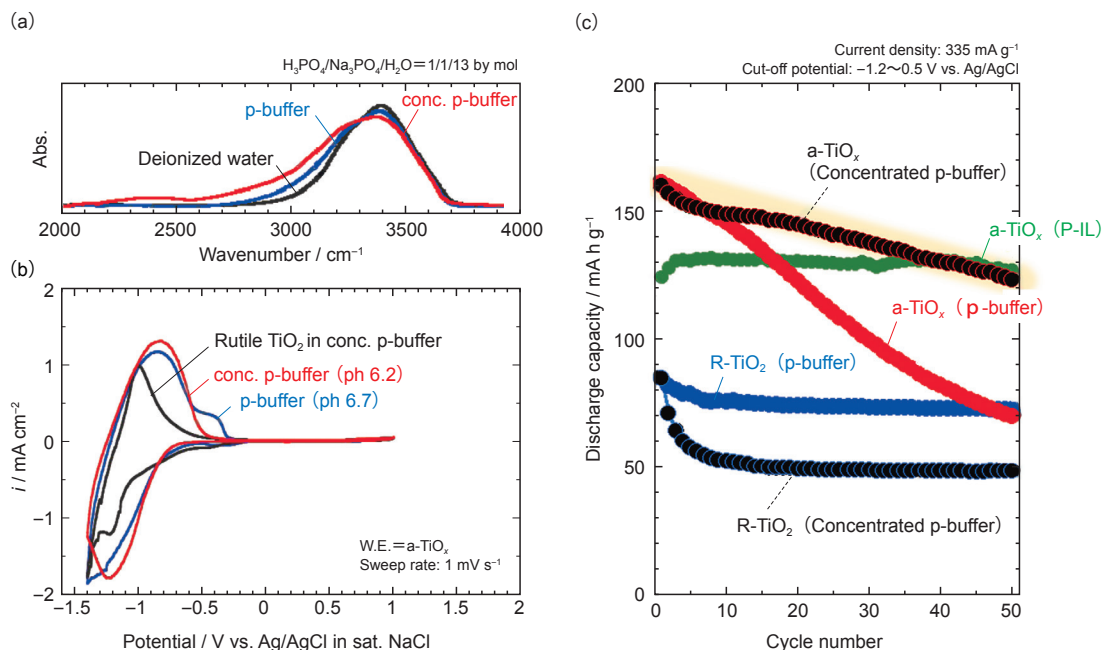


図4 (a) リン酸緩衝液 (p-buffer) および濃厚リン酸緩衝液 (conc. p-buffer) の赤外分光スペクトルおよび (b) それらの水溶液中における a-TiO_x 電極のサイクリックボルタモグラム. (c) 放電容量の推移. P-IL は DBU : HTFSA = 6 : 4 (モル比) を示す.

で液相を示す²². 代表的な成分として尿素や塩化コリンが報告されているが、これらはハロゲンに起因する集電体腐食が懸念される。そこで本研究では、ハロゲンフリーかつ、高い酸化耐性が期待されるアミド系化合物を選択した。一方で、このような非水系プロトン媒体においては、水系電解液に特有の Grötthuss 機構に基づく高速プロトン伝導が損なわれる可能性も否定できない。ここでは、活物質溶出の抑制を最優先課題と位置づけ、本研究では共晶溶媒の有効性について検討を行った。

HTFSA および 2,2,2-trifluoro-*N*-methylacetamide (MTFAA) をそれぞれ水素結合ドナー・アクセプターとして選択し、3 : 7, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3 のモル比で混合した (図5)。いずれの組成においても室温で液相を示した。また、5 : 5 および 6 : 4 の組成では -25°C まで凝固は見られず、低温側では酸性水溶液よりも液相範囲が広いことが分かった。

赤外分光測定からは、HTFSA を加えることで MTFAA の分子間水素結合が破壊され、水素結合ドナー・アクセプター間に新たな結合が形成されたことが示唆された。HTFSA のモル分率が $x = 0.3, 0.5, 0.7$ の混合系における ¹H NMR スペクトル (図6a) では、MTFAA の N-H プロトンに由来するシグナルが約 8.0 ppm 付近に観測された。HTFSA の割合が増加するにつれて、このシグナルは高磁場側へシフト

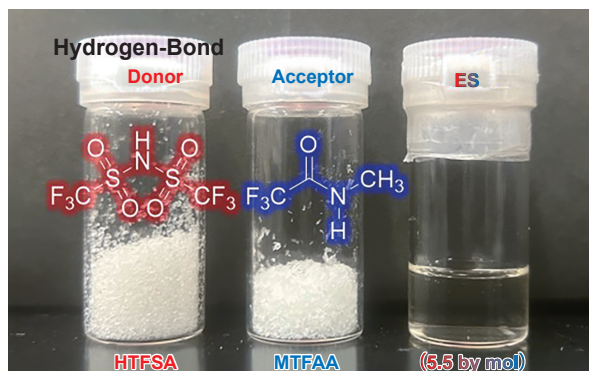


図5 水素結合ドナー (HTFSA)・アクセプター (MTFAA) からなる共晶溶媒。

し、分子間水素結合の相互作用が低下していることが示唆された²³。MTFAA の CH₃ シグナルが変化しないこと、および HTFSA 濃度の増加にともない FT-IR スペクトルにおける C = O 伸縮振動 (1700 cm⁻¹) が高波数側へシフトすることから、結合再編成が NH (HTFSA) ⋯ CO (MTFAA) 相互作用を介して進行していることが強く支持された。汎用的な酸性水溶液と比較して、室温におけるイオン伝導度は 2 桁低下し、粘度は 1 桁程増大する結果となった (図6b)。また、それらの Walden プロットからはイオン伝導が混合組成に関わらず Vehicle 機構であることが示されたが (図6c)²⁴、水系電解液と比較して良好な充放電特性

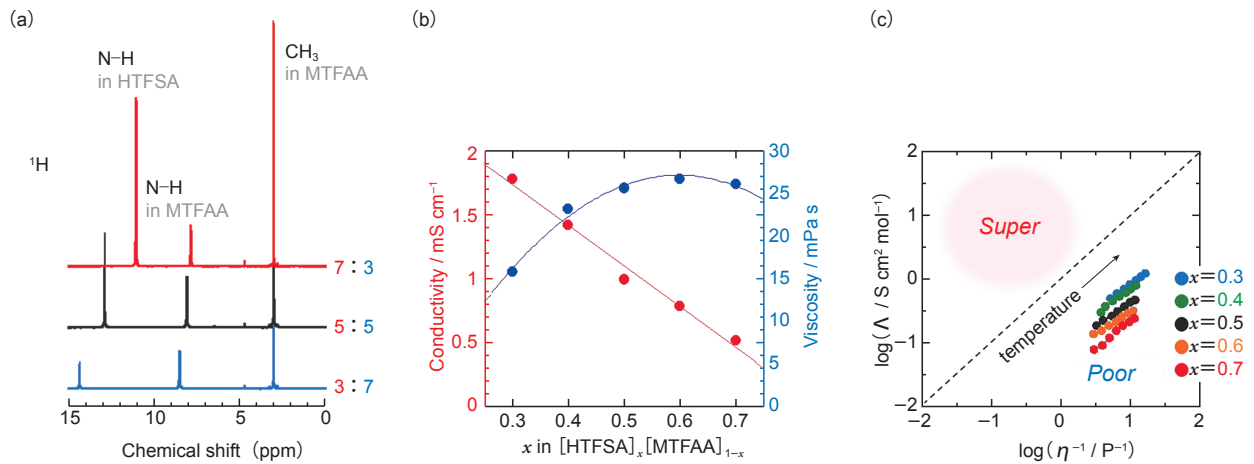


図6 HTFSA および MTFAA を任意のモル比で混合した共晶溶媒の (a) ^1H NMR スペクトル, (b) イオン伝導度・粘度 (室温), および (c) Walden プロット.

が得られた.

図7は a-TiO_x の初回充放電プロファイルを示す. 比較として, MTFAA の代わりに水を用いた酸性水溶液 ($[\text{HTFSA}]_x[\text{H}_2\text{O}]_{1-x}$) の結果をあわせて示す. 水系電解液では活物質の溶出によりわずか3サイクルまでに完全に容量が失われるのに対し, 共晶溶媒を適用した系では顕著な容量衰退は見られず, 本研究で見出した共晶溶媒が a-TiO_x の溶出を効果的に抑制し, プロトン二次電池の電解液として機能することが明らかとなった⁷.

4 おわりに

本稿では, プロトン二次電池における材料および電解液設計について概説した. 特に, フリーな水の制御が活物質の溶出および副反応の抑制に有効であり, 電池性能を支配する重要因子であることを示した. ただし, プロトン特有の高速イオン伝導を損なうことなく電解液を設計することが重要であり, 筆者らは共晶溶媒などの非水系電解液においてその取り組みを継続している. プロトン二次電池の今後の新規活物質および電解液の開発の進展に期待したい.

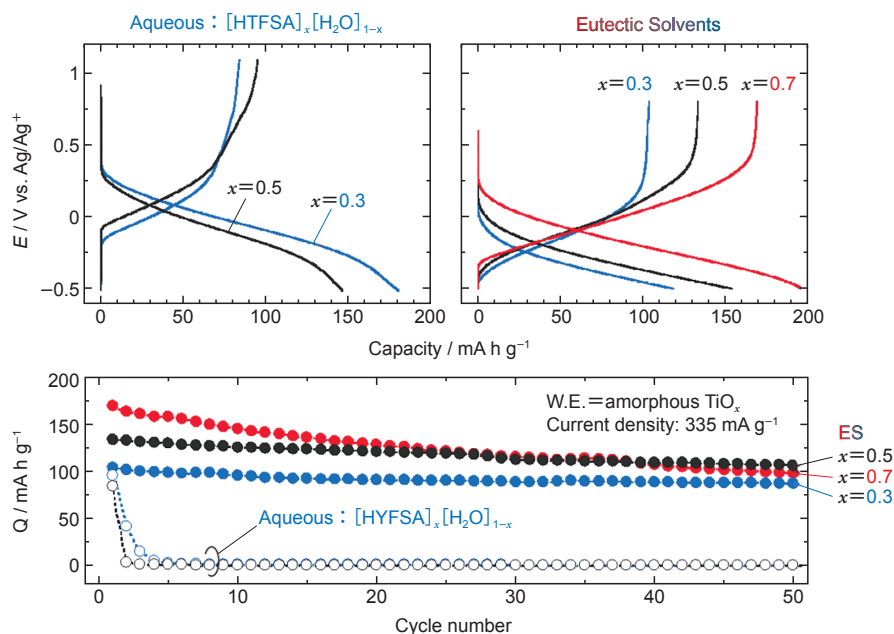


図7 水系電解液 ($[\text{HTFSA}]_x[\text{H}_2\text{O}]_{1-x}$) および共晶溶媒中における a-TiO_x 電極のプロトン二次電池負極特性.

謝辞

本研究は、研究室所属学生であった河合琢也氏、西田大亮氏、市川朋法氏、後藤志乃氏の多大な貢献により遂行されたものであり、ここに記して深く感謝の意を表する。

参考文献

1. K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura and S. Komaba, *Chem Rec.*, **18**, 1 (2018).
2. T. Mandai, *ChemSusChem*, **18**, e202500418 (2025).
3. N. P. Holzapfel, V. Augustyn and V. Balland, *ACS Energy Lett.*, **10**, 1143 (2025).
4. M. Shimizu, D. Nishida, A. Kikuchi and S. Arai, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 17677 (2023).
5. M. Shimizu, T. Kawai, T. Ichikawa and S. Arai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27**, 503 (2025).
6. M. Shimizu, D. Nishida, T. Ichikawa, A. Kikuchi and S. Arai, *J. Phys. Chem. C*, **129**, 5833 (2025).
7. M. Shimizu, T. Ichikawa, S. Goto and Y. Toda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **28**, 3827 (2026).
8. X. Wang, Y. Xie, K. Tang, C. Wang and C. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 11569 (2018).
9. Z. Ma, X. M. Shi, S. I. Nishimura, S. Ko, M. Okubo and A. Yamada, *Advanced Mater.*, **34**, e2203335 (2022).
10. L. Zhang, L. Miao, B. Zhang, J. Wang, J. Liu, Q. Tan, H. Wan and J. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1731 (2020).
11. J. B. Mitchell *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **4**, 2805 (2019).
12. N. Makivić, J.-Y. Cho, K. D. Harris, J.-M. Tarascon, B. Limoges and V. Balland, *Chem. Mater.*, **33**, 3436 (2021).
13. S. Fleischmann, Y. Sun, N. C. Osti, R. Wang, E. Mamontov, D.-e. Jiang and V. Augustyn, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 412 (2020).
14. R. Wang, Y. Sun, A. Brady, S. Fleischmann, T. B. Eldred, W. Gao, H. W. Wang, D. E. Jiang and V. Augustyn, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003335 (2020).
15. J. Zhang, P. Zhou, J. Liu and J. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20382 (2014).
16. H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 6567 (2015).
17. J. A. Yuwono, P. Burr, C. Galvin and A. Lennon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 1791 (2021).
18. M. Ota, B. Dwijaya, Y. Hirota, Y. Uchida, S. Tanaka and N. Nishiyama, *Chem. Lett.*, **45**, 1285 (2016).
19. H. E. Lackey, G. L. Nelson, A. M. Lines and S. A. Bryan, *Anal. Chem.*, **92**, 5882 (2020).
20. C. M. Preston and W. A. Adams, *J. Phys. Chem.*, **83**, 814 (1979).
21. H. Watanabe, T. Umecky, N. Arai, A. Nazet, T. Takamuku, K. R. Harris, Y. Kameda, R. Buchner and Y. Umabayashi, *J. Phys. Chem. B*, **123**, 6244 (2019).
22. E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder, *Chem. Rev.*, **114**, 11060 (2014).
23. D. De Sloovere *et al.*, *Adv. Energ. Sust. Res.*, **3**, 2100159 (2022).
24. Wu Xu, Emanuel I. Cooper and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6170 (2003).