

溶液系電気化学における参照電極概論

京都大学大学院工学研究科

邑瀬 邦明

Overview of Reference Electrodes for Solution-based Electrochemistry

Kuniaki MURASE

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

E-Mail: murase.kuniaki.2n@kyoto-u.ac.jp

Abstract

Electric potential difference is basically developed between two different phases in contact with each other. A similar potential difference called electrode potential is also appeared at every electrode-electrolyte interface and, for instance, electromotive forces of batteries are primarily governed by the combination of such potential differences. Electrolysis and battery charging are progressed by shifting the electrode potential with the help of external power supply. A reference electrode is an electrode to monitor, or define, such electrode potential important in electrochemistry. In this lecture, the basics and examples of reference electrodes used in aqueous solution-based electrochemistry are presented based on the experience of the speaker.

Keywords: reference electrode, electrode potential, electrode-electrolyte interface, aqueous solution

1. 緒言

電気化学は、電極（電子伝導体）と電解液（イオン伝導体）の界面における電子のやりとり — すなわち酸化や還元 — を扱う学問である。カバーする学域は、電解、電池、腐食防食のような化学や材料工学にとどまらず、電子移動をともしなうさまざまな現象、たとえば光合成や神経伝達など、広汎である。電極と電解液の界面（以下「電極／電解液界面」と表記）における酸化や還元の現象を議論するため、電気化学では電極電位（electrode potential）という独自の概念を使う。この電極電位をモニターするツールが参照電極（reference electrode）である。したがって、この業界でのコミュニケーションには、電極電位の意味や、参照電極を使う意義、その扱い方といった知識が欠かせない。本稿では、熔融塩やイオン液体における参照電極を学ぶための前座として、水溶液系の電気化学をベースに、電極電位と参照電極について概観するとともに、筆者の経験を踏まえた注意点をいくつか述べる。

なお、紙面の制約もあり、本稿では実務的に許容できる範囲の説明しかしない。電極電位や参照電極についての、学術的にとりこぼしがなく、より正確で厳密な議論に興味のある方には、垣内による解説記事¹⁻³を勧める。

2. 電池の起電力における各種とりきめ

本論に入る前に、電池の起電力に関する約束事を復習する。高校で習ったダニエル電池を思いだそう。この電池は電池式で表すと



となる。実際に起電力を電位差計（電圧計）で測定する際は、電池の両端を同じ金属（たとえば銅 Cu や白金 Pt のリード線）にする必要がある。したがって、より正確に表現するならば



となる（一般的には、両端に Pt を用いる(1)**の表現が好まれる）。この電池式で、一本線（|）は電位差のあらわれる界面（電極／電解液界面など）、いいかえれば異なる相（phase）が出会う「異相界面」である。また、二本線（||）は電位差を事実上無視できる電解液同士の界面を表す。あとでもう少し詳しく述べるが（5 節参照）、異なる溶液同士の界面（液絡 liquid junction）部分には液間電位差と呼ばれる電位差が発生する。これは、界面を横切るイオンの動きやすさがイオンによって異なるために生じる。二本線で表される液絡は、この液間電位差を実験的な工夫で小さくした界面である。

式(1)のように電池式を書き下したとき、そこにはとりきめ（convention）が 2 つある。1 つは、左側の電極では酸化反応（ここでは $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ ）が、右側の電極では還元反応（ここでは $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ ）が起こると考えよ、とのとりきめである。左側の電極をアノード（anode）、右側の電極をカソード（cathode）とせよということで、このとき左側の電極で発生した電子 e は外部回路を通して右側へ移動することになる。結果として、全電池反応は



となる。もう 1 つのとりきめは、電池の起電力（electromotive force; emf ）を測る際、電池式の左側の電極に対する右側の電極の電位を測定することである。すなわち、電位差計の基準端子（一般には黒色をしている）を左側、測定端子（一般には赤色をしている）を右側の電極にそれぞれ接続する。このようにして測定したダニエル電池の emf は、およそ 1.1 V となる。もし、電池式を



と書くならば、全電池反応として $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ を考えていることになり、とりきめにしたがった emf は -1.1 V になる。

一般に、ある電池において、その電池の全反応（ $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow p\text{P} + q\text{Q} + r\text{R} + \dots$ ）が n 電子反応で、その起電力が emf のとき、全反応のギブズエネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = -nF \cdot \text{emf} \quad (4)$$

となる（ F はファラデー定数）。化学熱力学で学んだように、 ΔG は反応物や生成物の活量と次式で関係づけられる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{P}}^p a_{\text{Q}}^q a_{\text{R}}^r \dots}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b a_{\text{C}}^c \dots} \quad (5)$$

ここで、 ΔG° は標準ギブズエネルギー変化、 a_{X} は化学種 X の活量、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式(4)と式(5)を組み合わせると、電池起電力ならびに反応物や生成物の活量の関係

$$\text{emf} = \text{emf}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{P}}^p a_{\text{Q}}^q a_{\text{R}}^r \dots}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b a_{\text{C}}^c \dots} \quad (6)$$

が得られる。これを電池起電力に関する Nernst の式と呼んでいる。ここで emf° は電池の標準起電力と呼ばれ、電池反応に関連するあらゆる物質の活量が 1 のときの起電力であり、 $\Delta G^\circ = -nF \cdot \text{emf}^\circ$ の関係がある。

3. 電極電位の定義と参照電極

3.1 電極電位測定の必要性

一般に、異相界面をはさんだ両側の内部電位（inner potential）の間には差がある。これをガルバニ電位差（Galvani potential）と呼ぶ。内部電位とは、界面から十分に「奥まった」場所、すなわち界面の影響を受けない相の本体部分（バルク部分）の電位を意味する。たとえば、異なる 2 つの金属の界面にも、ガルバニ電位差が界面を横切る方向に生じており、この電位差は 2 つの金属の仕事関数の違いに由来している。仕事関数

が互いに異なるため、2つが接触すると電荷の再分配、すなわち仕事関数の小さな物質から大きな物質へ、最終的に両相のフェルミエネルギーを等しくするような電子移動がただちに起こり、その移動量に見合った電位差が生じるのである。このような異相界面を横切るガルバニ電位差は、なにも固体同士の界面に限った話ではなく、電極（固体）と電解液（液体）の界面にも生じている。

ダニエル電池の右側の、硫酸銅 CuSO_4 水溶液に金属銅 Cu を浸漬した部分を考えよう。浸漬することで、電極／電解液界面では上と同じような電荷の再分配が起こり、電極の内部電位 ϕ_M と溶液の内部電位 ϕ_s の間にはガルバニ電位差 (${}^M\Delta^s\phi = \phi_M - \phi_s$) が生じる。ただし、電解液は電子伝導体ではないので、このときの再分配は化学反応（半電池反応）を仲立ちとして起こる。 CuSO_4 水溶液に金属 Cu を浸漬した場合、この半電池反応はおそらくその場で優勢な



になるであろう。もし、2価の鉄イオン Fe^{2+} と3価の鉄イオン Fe^{3+} を同時に含む電解液に金属 Pt を浸漬した場合、化学的に不活性な Pt 電極は電子の受け渡し場所（集電体）となるだけなので、優勢な半電池反応は



だろう。いずれにせよ、電位差 ${}^M\Delta^s\phi$ が生じた電極／電解液界面では、反応(7)や反応(8)がほぼ平衡になっている。このように、ある1つの優勢な半電池反応によって電極／電解液界面の電位差 ${}^M\Delta^s\phi$ が支配されているとき、その半電池反応をその電極／電解液界面の電位決定反応と呼ぶ。すなわち、電位差 ${}^M\Delta^s\phi$ は反応(7)や反応(8)の平衡電位差と呼ぶべきものである。なお、優勢な半電池反応が複数ある場合（いわゆる混成電位を示す非平衡の場合）や、優勢な半電池反応が一見みあたらない場合にも、なにがしかの電位差 ${}^M\Delta^s\phi$ は界面に生じている。いまは、電位決定反応が明確な場合について議論をすすめよう。

電極／電解液界面の電位差 ${}^M\Delta^s\phi$ は、その符号を含め、その電位決定反応が異なれば当然異なる。 ${}^M\Delta^s\phi > 0$ の場合もあるだろうし、 ${}^M\Delta^s\phi < 0$ の場合もあるだろう。重要なポイントは、電位決定反応が平衡状態にある、すなわち順方向と逆方向の反応速度が等しくマクロに反応が起こっていない電極／電解液界面においても、ある大きさの電位差 ${}^M\Delta^s\phi$ がそこに存在しているということである。もし適当な方法で ${}^M\Delta^s\phi$ をうまく制御できれば、平衡をずらし、界面において電気化学反応（電解酸化や電解還元）を進行させることができる。また、式(1)**を見れば、電池の起電力 emf は本質的に、2つの電極／電解液界面にそれぞれ現れた互いに異なる ${}^M\Delta^s\phi$ のバランスに支配されていることがわかる。電解反応や電池を設計し評価する上で、電極／電解液界面の電位差 ${}^M\Delta^s\phi$ を実測できれば何かと便利だろうと考えるのは自然である。

電位差を測定するときには通常、電位差計の2つの探針を、電位差を測りたい2点にそれぞれ接触させる。たとえば Fig. 1 のように、一方の探針を界面の電位差を知りたい金属電極 M_1 に、他方の探針 M_2 を界面近くの電解質 S にもっていくとどうなるか？ この思考実験から明らかなように、ある電極／電解液界面の電位差（ここでは ${}^{M_1}\Delta^s\phi$ ）を測定しようとするれば、必ずもう一つの新しい電極 M_2 による電極／電解液界面（電位差 ${}^{M_2}\Delta^s\phi$ ）が測定系にもちこまれる。結果として、我々が測定できるのは、少なくとも2つの電位差 ${}^{M_1}\Delta^s\phi$ と ${}^{M_2}\Delta^s\phi$ の差となる。このように、単一の異相界面を横切る内部電位差を実測することはできない。ではどうするのか？

前項で述べた電池の起電力測定についてのとりきめを思い出せば、Fig. 1 で測定しているのは、2つの電極（ M_1 、 M_2 ）と電解液 S で構成される電池の起電力 emf に相当する。この起電力測定には通常、リード線と電極の接続部分など2つの電極／電解液界面以外の界面に生じるガルバニ電位差も加わってくる。液絡など濃度の不均一な箇所を電池がもつ場合には、液間電位差も考えなければならない。電極／電解液界面以外の場所での電位差を $\Delta\phi$ と書けば、Fig. 1 の電位差計に表示される emf は一般に次式となる。

$$emf = {}^{M_1}\Delta^s\phi - {}^{M_2}\Delta^s\phi + \sum_i \Delta\phi_i \quad (9)$$

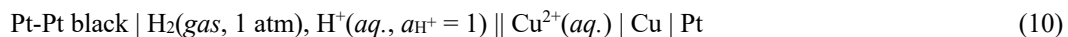
このとき、単一界面の ${}^{M_1}\Delta^s\phi$ そのものはわからなくても、知りたかった電位差 ${}^{M_1}\Delta^s\phi$ の変化が、測定可能な式(9)の emf の変化にそのまま反映されるように、実験的な工夫をすることはできる。すなわち、式(9)の－

$M_2\Delta^S\phi + \Sigma\Delta\phi$ の部分が一定で、なおかつそれがいつも安定になるような工夫をすればよい。いま、リード線と電極の接続部のガルバニ電位差は金属の組み合わせで決まる一定値となるだろう。また、あとで述べるように液間電位差も工夫次第で小さくできる。その結果まず、 $\Sigma\Delta\phi$ はほぼ一定値となり、あとは電極 M_2 と電解液の界面に非分極性の界面を選べば、目的は達成できる。非分極性の界面とは、外部からの電氣的攪乱、すなわち外部から界面に何らかの電荷がもち込まれても、その電荷が電気二重層（4節参照）にため込まれず、 $M\Delta^S\phi$ （ここでは $M_2\Delta^S\phi$ ）が安定かつ一定で変化しないような界面のことである。完全な非分極性の電極／電解液界面というものは存在しないが、それに近いものは用意できる。そのような特殊な電極／電解液界面をもつ電極としてここで使うのが、参照電極と呼ばれる一連の電極系である。

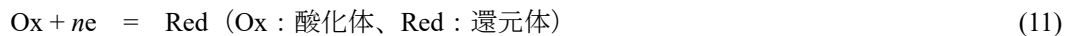
以上のように、興味をもち注目している電極系（界面の電位差 $M_1\Delta^S\phi$ ）に、非分極性の参照電極（ $M_2\Delta^S\phi$ が一定）を組み合わせると電池を構成すれば、測定した *emf* の変化や違いをもとに $M_1\Delta^S\phi$ の変化や違いを知ることができる。電気化学では、このようにして測定した *emf* を、注目している側の電極系の「電極電位」と呼んでいる。本来、電極電位とは単一の電極／電解液界面の電位差 $M_1\Delta^S\phi$ そのものをさすべき用語だが（実際、これを「電極電位」と記述している教科書は多い）、 $M_1\Delta^S\phi$ は残念ながら実測できないので、当該電極と参照電極を組み合わせると測定した *emf* を、便宜的に当該電極の電極電位 E として再定義し、使うことにしている。電極電位 E は $M_1\Delta^S\phi$ そのものではないが、 $M_1\Delta^S\phi$ の動きや変化や他との違いを知るためのツールといえる。したがって電極電位 E は、その絶対的な値そのものよりもむしろ、その差、すなわち正負を含めた大小関係に意味がある。たとえば、 $E > 0$ と測定されたからといって $M_1\Delta^S\phi > 0$ とは限らない。 $E < 0$ であれば $M_1\Delta^S\phi < 0$ というわけではない。しかし、電気化学測定をしていて E が $+0.5\text{ V}$ 変化したとき、 $M_1\Delta^S\phi$ も $+0.5\text{ V}$ 変化しただろうと判断することはできる。 CuSO_4 水溶液に Cu 板を浸漬した電極系（ $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ ）に、適当な参照電極を組み合わせると測定した電極電位 E_1 と、 ZnSO_4 （硫酸亜鉛）水溶液に Zn （亜鉛）板を浸漬した電極系（ $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ ）に、同じ参照電極を組み合わせると測定した電極電位 E_2 の差（ $E_1 - E_2$ ）は、 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ と $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ の2つの電極／電解液界面にそれぞれ生じている電位差 $M\Delta^S\phi$ の差にほぼ等しいと推定することができる。

3.2 標準水素電極と標準電極電位

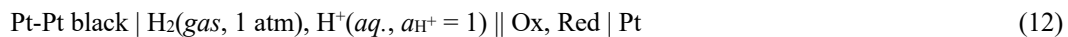
Fig. 2 は、 CuSO_4 水溶液に Cu 板を浸漬し、反応(7)を電位決定反応とみなすことができるときの電極電位 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ を、標準水素電極（standard hydrogen electrode; SHE）を参照電極として測定している概念図である。標準水素電極とは、水素イオンの活量が1の塩酸（重量モル濃度でいえば 1.19 mol kg^{-1} に相当⁴⁾）へ白金黒つき Pt 電極を浸漬し、さらに分圧 1 atm の水素ガスを吹き込んだ電極である。Fig. 2 を電池式で書くと、



となる。このように、電極電位の測定では、参照電極を必ず電池式の左側におき、前節で述べたとりきめにしたがって参照電極側に対する当該電極の電位を測ると決められている。一般に、半電池反応



の電極電位 $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ は、電池



の起電力に相当し、いま、水素電極の電位決定反応を



とすれば、全電池反応はとりきめにしたがって



となる。この電池の起電力に対応する Nernst 式は

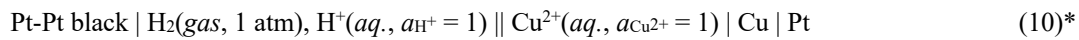
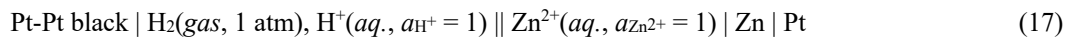
$$emf = emf^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}^n a_{Red}}{p_{H_2}^{n/2} a_{Ox}} \quad (15)$$

である。標準水素電極では $a_{H^+} = 1$ 、 $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ であり、さらに emf と emf° をそれぞれ $E_{Ox/Red}$ および $E^\circ_{Ox/Red}$ と読み替えれば、電極電位に関する Nernst 式となる。

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (16)$$

$E^\circ_{Ox/Red}$ は、半電池反応(11)の標準電極電位 (standard electrode potential) と呼ばれ、この反応にかかわるすべての化学種の活量が 1 のときの電極電位である。電極電位の単位は V (ボルト) だが、標準水素電極を参照電極として用いて測定した値であることを明示するため、V vs. SHE と書かねばならない。SHE は、しばしば NHE (normal hydrogen electrode) と表記される。SHE と NHE は厳密には異なり、前者は活量 1 の H^+ イオン、後者は濃度 1 規定 (すなわち 1 M; $M = \text{mol L}^{-1}$) の H^+ イオンをそれぞれ含む水素電極の電位だが、SHE と NHE の表記は今日あまり区別なく用いられている。次節で述べるように、種々の電気化学測定において、実際に標準水素電極を使って実験することは少ない。しかし、水溶液系の電気化学や溶液化学、それに付随する化学熱力学を扱う成書や便覧には、標準水素電極基準の電位測定に基づく標準電極電位がまとめて記載され、利用に供されている。なお、反応(13)の標準電極電位は温度によらず 0 V (vs. SHE) と決められている。このことは、水和された水素イオン $H^+(aq.)$ の標準生成ギブズエネルギーを温度によらず 0 とする熱力学的とりきめにつながっている。

標準電極電位 $E^\circ_{Ox/Red}$ の値は、酸化剤や還元剤の強さの目安となる。正の $E^\circ_{Ox/Red}$ 値をもつ酸化-還元対では、それに含まれる活量 1 の酸化体が、活量 1 (すなわち $pH = 0$) の水素イオンよりも強い酸化剤となり得ることを示しており、その絶対値が大きいほど酸化力は強くなる。逆に、負の $E^\circ_{Ox/Red}$ 値をもつ酸化-還元対では、それに含まれる活量 1 の還元体が、分圧 1 atm の水素ガスよりも強い還元剤となり得、その絶対値が大きいほど還元力は増す。 $E^\circ_{Ox/Red}$ 値は酸化体がもつ電子の求引力、還元体がもつ電子の供与力を示す尺度と考えてもよい。便覧をひもとけば、ダニエル電池の左右を構成する電極系の標準電極電位は $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ V vs. SHE}$ および $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34 \text{ V vs. SHE}$ と載っている。定義によれば、これらは 2 つの電池



の起電力が、それぞれ -0.76 V および $+0.34 \text{ V}$ であることと同義である。ここから明らかなように、ダニエル電池の起電力 $+1.1 \text{ V}$ は、式(17)の左右を逆転させた電池 (起電力は $-E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$) と、式(10)*の電池を直列につないだときの、両端の起電力になる。このように、任意の半電池反応を組み合わせて構成した電池の理論的な起電力は一般に、左右の電極系の平衡時の電極電位 E_{left} と E_{right} を用いて

$$emf = -E_{\text{left}} + E_{\text{right}} \quad (18)$$

と計算される。なお、液間電位差が無視できない場合、実際の電池の端子間に現れる起電力は、式(18)の起電力に比べてその分ずれる。

4. 参照電極に用いられる電極系

4.1 主要な参照電極

参照電極が備えているべき基本条件として、電極/電解液界面の ${}^M\Delta^S\phi$ が一定で安定であることを前節で述べた。平衡状態にある電解液のバルク部分では、そこに存在する溶媒分子やイオン (陽イオンと陰イオン) に働くすべての力の時間平均はどの方向にも同じ (等方的) である。一方で、電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ が生じている、すなわち電荷分離が生じている電極/電解液界面では、状況は非等方的 (異方的) である。Fig. 3 は、このように電荷分離した電極/電解液 (水溶液) 界面でのイオン (電荷) や水分子 (電気双極子) の配列を記述する

ために使われる電気二重層 (electric double layer) の概念図である。電解液のバルク部分では、イオンや水分子が等方的に分布している (Fig. 3(a))。それに対し、電極／電解液界面では、電極側が負に帯電している場合 ($M\Delta^s\phi < 0$) にはそれに見合った量の陽イオンが (Fig. 3(b))、正に帯電している場合 ($M\Delta^s\phi > 0$) にはそれに見合った量の陰イオン (Fig. 3(c)) が、バルク部分に比べて電極近傍に過剰に存在する。したがって、電気二重層は一種のコンデンサにたとえられる。「電極／電解液界面の $M\Delta^s\phi$ が一定で安定」という参照電極の基本条件は、その電気二重層 (コンデンサ) の状態が一定で安定ということに他ならない。平衡状態にある電気二重層 (コンデンサ) に対して外部から電荷 (電極側なら電子、電解液側ならイオン) をもち込み、その $M\Delta^s\phi$ 値を変えよう (すなわち分極しよう) と画策しても、その電極系の電位決定反応がすばやく左右どちらかに進行してそれを消費し、界面での平衡状態が保たれ $M\Delta^s\phi$ が変わらない。これが、参照電極に求められる、非分極性 (分極できないこと) である。電位決定反応がすばやく動作すること、すなわち電極／電解液界面での電子移動反応速度が迅速である性質を、電気化学の分野では「その電極系は可逆的である」と表現する。熱力学操作における「可逆」や、一般的な化学反応における「可逆」とは、意味合いが異なることに注意されたい。平衡状態での電子移動速度の潜在的な迅速さを表す指標として、電気化学では交換電流密度 (exchange current density) を使う。非分極性で可逆な電極系とは、交換電流密度の非常に大きな電極系に相当する。標準水素電極に使う白金黒つき Pt 電極は、Pt 表面にさらに白金黒と呼ばれる凹凸の大きな白金層をめっきした電極である。そもそも白金という金属自体、さまざまな化学反応に対する触媒活性をもつが、そこへ白金黒を付与することで、比表面積が広がるとともに、電子移動反応に対する触媒活性がさらに高まる。このことが、電位決定反応 (反応(13)) の交換電流密度の向上に貢献している。

以上のように、電極電位を定義する上で標準水素電極は重要だが、白金黒つき Pt 電極の取り扱い (保存や洗浄など) に気を遣うことや、水素ガスが必要なことなど、日常的に使う参照電極としては必ずしも適していない。参照電極に求められる他の条件としては、電位の再現性がよく、その温度特性が既知で、作製や取り扱いも容易なことがある。こういった諸条件を満たし、実務的によく使われる参照電極として、カロメル電極 (甘汞電極) や銀-塩化銀電極がある (Fig. 4)。前者は Fig. 4(a) のように金属水銀 Hg、難溶性の塩化水銀 (I) Hg_2Cl_2 (カロメル、甘汞)、および濃厚な塩化カリウム KCl の水溶液が共存する電極系 ($Cl^-(aq.) | Hg_2Cl_2 | Hg$) で、 Hg_2Cl_2 と Hg の接触界面積をできるだけ大きくするため、これらは混ぜてペースト状にしてある。Fig. 4(a) は飽和 KCl 水溶液を使ったもので、これを飽和カロメル電極 (saturated calomel electrode; SCE) と称する。カロメル電極の電位決定反応は



だが、この反応は次の 2 つに分けると理解しやすい。



すなわち、電解液中に存在するわずかな Hg_2^{2+} イオンは難溶性固体の Hg_2Cl_2 と平衡しており (式(19-1))、このとき濃厚な KCl 水溶液により Cl^- イオンの活量が保たれているため、 Hg_2^{2+} イオンの濃度 (活量) は変化しない。その結果、式(19-2)の平衡による電極相と溶液相の内部電位の差 $M\Delta^s\phi$ は、(実測できないものの) 一定であることが保証される。後者の銀-塩化銀電極の仕組みは、カロメル電極の Hg を銀 Ag に、 Hg_2Cl_2 を同じく難溶性の塩化銀 (I) AgCl に置きかえて理解すればよい。水銀が嫌われる近年は、銀-塩化銀電極のほうが好まれよく用いられる。電解液には同様に、濃い KCl 水溶液 (Fig. 4(b) では濃度 3.33 M) を使うが、濃い Cl^- イオンを含む水溶液には AgCl が塩化物錯体 ($AgCl_x^{(x-1)-}(aq.)$; $x = 2, 3, 4$) としてわずかながら溶解するため、固体 AgCl を加えて静置することで Ag(I) イオン種を飽和させた濃厚 KCl 水溶液を使うことがある (Hg_2^{2+} イオンは塩化物錯体を作らない)。この電極系 ($Cl^-(aq.) | AgCl | Ag$) の電位決定反応は



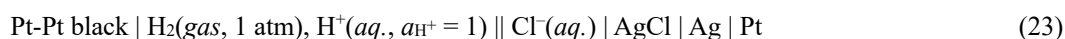
となる。なお、カロメル電極や銀-塩化銀電極は、Fig. 4 のような液絡部分をもつ一体構造のものが市販されている。液絡を通して流れ出たり汚れたりした KCl 水溶液（内部液）は、補充口から適宜補充したり交換して使う仕組みになっている。

カロメル電極と銀-塩化銀電極を用いて電極電位を測定する回路構成を式(12)のような電池式で表せば



となる。当然ながら、計測される値は標準水素電極基準の値（V vs. SHE）とは異なるため、単位には V vs. SCE や V vs. AgCl | Ag (3.33 M KCl) のように使った参照電極の名称を併記せねばならない。後者で KCl 濃度まで記すのは、電位決定反応（式(20)）から明らかなように、測定される電位が Cl⁻ イオンの活量（KCl 濃度由来）にも依存するためである。なお、SCE の場合は飽和である（固体 KCl と平衡している）ことで KCl 濃度（Cl⁻ イオン活量）が規定されているため、KCl 濃度は書いていない。

参照電極が異なれば、測定される電極電位は異なるが、これらを相互に換算して比較することはできる。たとえば、濃度 3.33 M の KCl 水溶液を使った銀-塩化銀電極の、標準水素電極基準の電極電位（すなわち次の電池の起電力）は +0.206 V vs. SHE（温度 25 °C）である⁵。



したがって、V vs. AgCl | Ag (3.33 M KCl) を V vs. SHE に読み替えるには、+0.206 V を足せばよいことになる。飽和カロメル電極の電位は +0.241 V vs. SHE（温度 25 °C）である⁶。これ以外の KCl 濃度や温度でのデータは、電気化学の便覧⁷や成書⁶を参照されたい。とくに、銀-塩化銀電極の KCl 溶液の濃度は、3.33 M、3.5 M、飽和 KCl（4.2 M; 25 °C）など、バリエーションがある。たとえば、筆者の研究室内にも、歴史的（？）な事情から 3.33 M KCl を使うグループと、飽和 KCl を使うグループがある。濃度 3.33 M は温度を低くして溶解度が下がっても KCl が晶出することのない濃度であり、晶出を避けて広い温度で実験したい場合はこの濃度を使うとよい。一方、温度 25 °C 付近ならば 3.33 M でも 3.5 M でも晶出させずに使うことができる。晶出を厭わないのであれば、飽和 KCl を使えばよい。いずれにせよ注意すべきことは、KCl 濃度が異なれば、Cl⁻ イオンの活量が異なるため、電位が微妙に違ってくることである。なお、便覧や成書に記載された参照電極の電位は、液絡部分の液間電位差の寄与を含んでいる場合とそうでない場合がある。

カロメル電極と銀-塩化銀電極はいずれも、Hg₂²⁺ イオンや Ag⁺ イオンの活量を一定に保つために、金属（還元体）と難溶性化合物（酸化体）の組み合わせをうまく利用している。このように金属相、難溶性化合物、電解液の 3 つの相からなる電極系を第 2 種の電極系（electrode of the second kind）という。このような系の参照電極としては他に、水銀-硫酸水銀(I)電極（SO₄²⁻(aq.) | Hg₂SO₄ | Hg）や水銀-酸化水銀(II)電極（OH⁻(aq.) | HgO | Hg）があり、それぞれ酸性とアルカリ性条件において、塩化物イオンによる汚染を嫌う電気化学測定、たとえば化合物半導体の電析（Cl⁻がドーパントとなる）などで使われることがある。一方、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をさす。反応(13)を電位決定反応とする水素電極はその典型である。水素電極には、すでに述べた標準水素電極に加え、可逆水素電極（reversible hydrogen electrode; RHE）と呼ばれる一連のものがある。これは、興味をもち注目している電極系の電解液と同じ pH の電解液に、Pt 電極を浸漬した水素電極のことである。液絡の両側の pH（すなわち水素イオン濃度）が等しいため、液間電位差の影響を少なくすることができる。可逆水素電極基準の測定値は、V vs. RHE で表す。また、ある種の参照電極は、酸化体と還元体の両方がともに溶解した電解液に、化学的に不活性な電極（白金など）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）と呼ばれ、*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該当する。水溶液系では使われないが、ヨウ化物イオン I⁻と三ヨウ化物イオン I₃⁻を含む溶液に Pt 線を浸漬し、



を電位決定反応とする酸化還元電極 (I_3^- , I^- | Pt) などが、有機溶媒⁸やイオン液体^{9,10}を溶媒とする非水系電気化学で使われる。

4.2 擬参照電極の活用

以上のような、可逆性が保証され、歴史と実績がある「素性の知れた」参照電極以外にも、さまざまな電極系を擬参照電極 (QRE; quasi-reference electrode) として代わりに使うことがある。たとえば、銅の電解精製や電解採取の技術研究では、用いる電解液 (電析浴) に銅板を浸漬して QRE とすることがある。このとき、銅板の浸漬電位は反応(7)によってある程度決まると推定される。第 1 種の電極系である。したがって、ここでの電極電位 0 V とは、おおよそ 0 V vs. Cu^{2+} | Cu であるとみてよい。三電極方式^{注1}の電解システムを組み、ポテンシオスタットなどの外部電源を使って銅板 (作用電極) の電極電位を 0 V vs. Cu^{2+} | Cu よりも低く (卑に) 制御すれば、銅のカソード電析 ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) が起こり、高く (貴に) 制御すれば銅のアノード溶解 ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$) が起こると期待される。銅の析出溶解の電位挙動をモニターするには、実務上とても都合がよい。しかし、ここでの基準はあくまで、そのとき使っている電解液における Cu^{2+} | Cu の電位である。この電位は電解液中の Cu^{2+} イオンの活量によって変わる。いいかえれば、電極電位軸の「ゼロ点」の位置は、銅イオン濃度、対アニオンとの相互作用、温度、配位子の存在、その他の添加剤の存在などによって変動する可能性が大いにある。したがって、他の電解液を使った結果と、電析電位 (たとえば SHE 基準の) を比較するようなときには QRE は使えない。

第 1 種の電極系を QRE として使えるかどうか判断する上で、当該金属の安定性も重要である。電解液に浸漬したときに表面で腐食がみるみる進むような場合や、逆に、強固な不動態皮膜が形成されるような場合には、想定した電位決定反応が保証されなくなる。たとえば、酸性の ZnSO_4 水溶液を使う亜鉛めっきの研究で、酸によって腐食される金属 Zn を QRE に使うことは難しいだろう。ある電極系が QRE として使えるかどうか判断しようとする場合、信頼できる参照電極との間の電位差を長時間にわたって測定し、電位差に揺らぎがないことを確認するのがよい。信頼できる参照電極が使えないときは、QRE として使おうとしている電極を 2 組用意し、2 組同時に被検溶液へ浸漬し、その間の電位差を測定してみるのもよい。電位差が長時間にわたってゼロに維持されないような電極系は QRE には向いていない。

単体金属元素とそのイオンからなる第 1 種の電極系を使った QRE は、実績のある参照電極の種類が限られる非水系の金属電析研究などで比較的良好に使われる。また、非水系の電気化学では、Pt 線や Ag 線など見かけ上不活性な電極を、被検溶液 (対応する白金や銀のイオンを含んでいるわけではない) へ単に浸漬しただけのものを QRE とすることがある。すなわち、電位決定反応が明確ではない QRE である。やろうとしている一連の電気化学実験中、QRE/被検溶液界面が変化しない、すなわち電気二重層がそれなりに安定していると見込まれる場合は便宜的に使ってよいと思うが、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。このときの QRE の役割は、電極電位軸のゼロ点を単に「どこか」へ固定するというだけである。

注1 外部電源を使い、注目している電極の電極電位を変化させて電解を行う場合、電極電位を測定するための参照電極とは別に電極をもう 1 本用意し、その電極との間に電圧を印加する。このとき、注目している電極を作用電極 (working electrode)、用意したもう 1 本の電極を対極 (counter electrode) と呼ぶ。このように、3 つの電極 (作用電極、対極、参照電極) からなる電気化学システムを三電極方式 (three electrode system) という。あとで述べる Fig. 9 は三電極方式の電解システムを使っている。電源、作用電極、対極からなる右側の回路は電解により電流を流すための回路、電位差計、作用電極、参照電極からなる左側の回路は電極電位を測定するための回路 (電流は流れない) である。

5. 液間電位差と塩橋

電解液に限らず、溶液と呼ばれるものでは一般に、局所的な濃度差が生じて、それによる溶質の拡散が起こることがある。拡散とは濃度勾配 (化学ポテンシャルの勾配) による化学種の移動現象である。電気化学

で用いる電解液において、これに相当する場所はいくつかある。一つは、電気化学反応が進行している電極近傍である。反応が起これば電極近傍の酸化体や還元体の濃度は増減し、均一な濃度の沖合いとのあいだで拡散が生じる。もう一つは、2つの異なる溶液相の界面（液絡）部分である。参照電極と組み合わせて電極電位を測定する上でより重要なのはこちらである。

電解液において、電解質濃度に勾配があり、それによって電解質が拡散する状況で、たとえば陽イオンのほうが陰イオンよりも移動しやすい性質をもっていたとしよう。このとき、陽イオンのほうが速く先へ進もうとする。その結果、当該部分には正電荷（陽イオン）と負電荷（陰イオン）の偏りができることになる。この偏りは、先へ進もうとする陽イオンから、遅れている陰イオンへと向かう局所的な電場を発生させる。すなわち、この電場は、速い陽イオンを減速させ、遅い陰イオンを加速させるように働く。結果として達成される定常的な状態では、陽イオンと陰イオンが（本来の動きやすさにかかわらず）同じ速度で移動するようになり、濃度勾配のある部分にはそれに見合った電場（拡散電位差 *diffusion potential*）が残る。電解液の液絡部分では、2つの相にそれぞれ含まれるイオン種が互いに相手方の相へと拡散しようとする。それによって、液絡部分に発生する拡散電位差のことを液間電位差（*liquid junction potential*）と呼ぶ。液間電位差は、イオン種が拡散して均一な状態（熱力学的に安定な状態）になろうとする過程で生じるものである。したがって、液間電位差は平衡電位差ではなく、非平衡的な「定常電位差」である。

各種電池や、それを利用した電極電位測定では、測定される *emf* に液間電位差の影響が多少なりとも必ず含まれる。いま、2つの異なる電解液が液絡によって左右に分けられ、左側の溶液相に存在するイオン種 i （陽イオンや陰イオン）が液絡部分に Fig. 5 のような直線状の濃度勾配をつくって、右側の溶液相へ拡散している状態を考えよう。このとき同時に、右側の溶液相に存在するイオン種（陽イオンや陰イオン）は左側の溶液相へと拡散しており、このイオン種は逆の濃度勾配（ $c_{i,L} < c_{i,R}$ ）をもっている。また、液絡の外側の部分における濃度は均一であると仮定する。こういった状況を仮定して導出された、液間電位差 $\Delta\phi_p$ （左側の電解液に対する右側の電解液の電位）を表す近似式として、以下の Henderson の式がある。

$$\Delta\phi_p = -\left(\frac{RT}{F}\right) \frac{\sum_i |z_i| \frac{u_i}{z_i} (c_{i,R} - c_{i,L})}{\sum_i |z_i| u_i (c_{i,R} - c_{i,L})} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i c_{i,R}}{\sum_i |z_i| u_i c_{i,L}} \quad (25)$$

$c_{i,R}$ と $c_{i,L}$ はそれぞれ、右側と左側の化学種 i のモル濃度、 z_i と u_i はそれぞれイオン種 i の価数（イオン価）とモル移動度である。Henderson の式を使えば、真値ではないものの、実測値に近い液間電位差を計算できることが知られている。

Henderson の式（式(25)）を見れば、次のことに気づくだろう。界面を構成している2つの電解液の一方において、陽イオンと陰イオンのイオン移動度が等しく、さらにその電解質の濃度がもう一方の電解質の濃度に比べて十分に大きければ、右辺の対数項の前の分数部分は十分に小さくなる。したがってこのとき、液間電位差は小さくなるだろう。この条件に適した液絡が、電気化学でよく使われる、飽和 KCl 水溶液（温度 25 °C で約 4.2 M）を用いて作製した塩橋（以下「KCl 塩橋」と表記）である。ここでは、 K^+ イオンと Cl^- イオンのイオン移動度がほぼ等しい（Table 1¹¹）、すなわち KCl 水溶液中の両イオンのイオン輸率が 0.5 であることを利用している。

たとえば、濃度 c [M] の電解質 M^+X^- と、濃度 3 M の KCl の界面（ $M^+X^- | KCl$ ）を考えてみる。このとき、 $\Delta\phi_p$ は次のようになる。

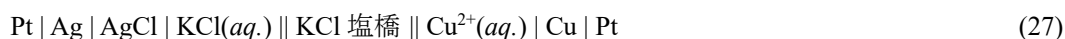
$$\Delta\phi_p = -\left(\frac{RT}{F}\right) \frac{3(u_{K^+} - u_{Cl^-}) - c(u_{M^+} - u_{X^-})}{3(u_{K^+} + u_{Cl^-}) - zc(u_{M^+} + u_{X^-})} \ln \frac{3(u_{K^+} + u_{Cl^-})}{zc(u_{M^+} + u_{X^-})} \quad (26)$$

この式で $u_{K^+} \approx u_{Cl^-}$ かつ $c \ll 3$ であれば、 $\Delta\phi_p$ は事実上たいへん小さくなる。電解質 M^+X^- として HCl（ $c = 0.1$ または 0.01 M）を選び、Table 1 の u_{K^+} と u_{Cl^-} の値を使って計算すると、 $\Delta\phi_p$ はそれぞれ +5.4 mV および +3.0 mV となる。また、電解質 M^+X^- が NaCl（ $c = 0.1$ M）の場合、 u_{Na^+} の値を使えば +0.4 mV となる。電気化学では数 mV 程度の電位差の違いを議論することはほとんどないため、濃厚な KCl 水溶液との液間電位差

は「考慮しなくても許されるレベル」といえる。なお、上の試算で HCl 溶液との液間電位差は同じ濃度の NaCl 溶液との液間電位差よりも大きい。これは H^+ イオンの移動度が Na^+ イオンのそれよりも格段に大きい (Table 1) ことに起因している。よく知られるように、水溶液中の H^+ イオンや OH^- イオンは Grotthuss 機構と呼ばれるホッピング機構によって移動するため、移動度が大きくなる。したがって強酸や強アルカリの溶液では、相手が濃厚な KCl 水溶液であっても液間電位差が大きくなる (実際、10~20 mV 程度にはなる) ため、その考慮が必要になることがある。液間電位差を考慮せずに研究を進める場合であっても、それがどれくらいの値なのか Henderson の式などを使って常に見積もる習慣をもつことが望まれる。とくに最近では、濃厚水溶液を活用した電池や電析などが積極的に研究されるようになった、このような系で「KCl 塩橋」を使う場合にも液間電位差の試算が必要だろう。

6. 銀-塩化銀電極、液絡、KCl 塩橋の実際

Fig. 6 は、 $CuSO_4$ 水溶液に浸漬した Cu 板の電極電位を、銀-塩化銀電極と KCl 塩橋を使って測定している様子である。市販の銀-塩化銀電極 (Fig. 4(b)) を使う際、それ自体に塩橋を差し込める構造にはなっていない。そこで一般には、銀-塩化銀電極の内部液と同じ濃度の KCl 水溶液が入った容器を用意し、そこへ銀-塩化銀電極と塩橋の一端を浸漬する。塩橋のもう一方の先端は、被検溶液中の Cu 板の近くにおく (Fig. 6(a))。電池式で表せば、



となる。このように、KCl 塩橋は2つの電解液にはさまれた配置で使う。このとき、液体同士の界面は KCl 塩橋の左右2箇所が存在する。塩橋は飽和 KCl 水溶液を使っているため、この2箇所の液間電位差がいずれも小さくなる。その結果として、KCl 塩橋が橋渡ししている2つの電解液間の電位差も小さくなる。ところで、銀-塩化銀電極の場合、そもそもその内部液が濃厚 KCl 溶液なので、参照電極をそのまま被検溶液に浸漬し (Fig. 6(b))、



のように使っても、液間電位差を小さくした測定はできる (カロメル電極を使ったときも同様)。しかし、この使い方では銀-塩化銀電極の先端の液絡部 (通常は多孔質セラミックス) が被検溶液で汚れることになる。多孔質セラミックスの孔内の汚れを完全に洗浄することは難しいため、ある被検溶液に浸漬した液絡部をそのあと別の被検溶液に使ったときに汚染が生じることがある。もし、銀-塩化銀電極をそのまま被検溶液に浸漬して使いたい場合、Fig. 6(c) のような、液絡を2箇所にもつダブルジャンクション構造のものが市販されている。このような電極を使えば、被検溶液による影響は外側の液絡までとなり、内側の液絡まではおよびにくくなる。このようなダブルジャンクション構造の電極では通常、内側の液絡は多孔質構造のセラミックスでも、外側の液絡は洗浄が容易なように可動スリーブ (いわゆる摺り合わせ) になっている。摺り合わせの隙間に電解液が浸透し、液絡として働く。いずれにしても、Fig. 6 のように銀-塩化銀電極を使う場合には、測定時に内部液の交換口は開けた状態にする。それにより、液絡部において液間電位差を牛耳る KCl 溶液に外向きの流れができ、液絡が安定する。交換口を閉めたままにすると、内部が負圧になって KCl 溶液の流れが抑制されるばかりか、被検溶液が銀-塩化銀電極内へ引き込まれやすくなる。KCl 溶液に外向きの流れをつくるため、銀-塩化銀電極の内部液の液面を、被検溶液の液面より高く保つことも重要である。

銀-塩化銀電極は自作することもできる。独自の電気化学システムを組み立て、そこにうまく組み込めるような小型の銀-塩化銀電極が欲しい場合などには積極的に自作するとよい。作り方にはいくつかあるが、簡単に $AgCl | Ag$ 界面をつくる方法として電解法がある。 Ag 線をまず希硝酸で軽くエッチングし表面を粗化する。ついで、希塩酸など Cl^- イオンを含む電解液を使ってアノード電解し、表面に $AgCl$ を形成させる。 Ag 線をエッチングで粗化する代わりに、塗布した酸化銀 Ag_2O の熱分解を使って、多孔性の Ag 電極を用意することもある³。このようにして作製した $AgCl | Ag$ 複合体を、必要に応じて $Ag(I)$ イオン種を飽和させた濃厚 KCl 溶液とともに適当な液絡つきホルダーに入れば電極が完成する。液絡には多孔質セラミックスのほかに多孔質ガラス、可動スリーブ、ピンホールなどが使われる (Fig. 7)。Fig. 7 右端のように白金線を内外に露出さ

せた状態でガラスに埋め込んだものを使うこともある。このときは、白金線とガラスの「隙間」が液絡となる。いずれの場合も、自作した銀-塩化銀電極の動作確認は必ず行う。信頼できる銀-塩化銀電極を別に用意し、自作のものとの間の電位差を測定する。2つの電極電位に差がほとんどなく、かつそれが、これから行おうとしている実験の時間スケールで安定であることを確認する。

Fig. 8にはKCl塩橋（寒天塩橋）の作り方を簡単に示す。U字型のガラス管は、小型のボタンガスバーナーがあれば簡単に作製できる。ガラス細工の際、塩橋の先端は引っ張って細くしておき、塩橋からのKCl溶液の流出がゆっくりになるようにする。先端を細くすることで、寒天自体が意図せず流れ出てしまうことを防ぐこともできる。なお、この図では塩橋の先端はまっすぐだが、三電極方式の電解で使う場合は、Fig. 6(a)のように先端部を電極側に曲げ、いわゆるLuggin管状にすることもある。できあがった寒天塩橋は、飽和KCl水溶液が入ったタッパーなどに塩橋全体を沈めた状態で保管するとよい。ところで、筆者の研究室では、水溶液系の電気化学を研究する4回生にまず寒天塩橋づくりをさせるが、うまくいかない場合のほとんどが煮沸時間の不足である。寒天溶液をゲル化させて固めるには、料理本にもあるように十分な煮沸を行う必要がある。

電気化学測定によっては、KCl塩橋を使いたくないことがある。その一つはすでに述べたように、塩化物イオンによる汚染を嫌う場合である。硫酸水銀(I)電極や水銀-酸化水銀(II)電極も使いたくない。どうするか？方法はいくつかある。一つ目の回避策はKClの代わりに KNO_3 や NH_4NO_3 を塩橋に使うことである。 NO_3^- イオンや NH_4^+ イオンのイオン移動度も K^+ イオンに近いことを使っている（Table 1）。二つ目の回避策は、塩橋を使わず、上で述べたダブルジャンクション構造の銀-塩化銀電極を被検溶液にそのまま浸漬して使うことである。ただし、外套の部分にはKCl溶液ではなく被検溶液を入れる。これによって内側の液絡を通して流れ出た Cl^- イオンは外套部分でほぼとまり、外部への汚染が抑制される（そのかわり内側の液絡は汚れてしまう）。三つ目の回避策は、Fig. 9(a)のように、距離をおく目的で、測定したい被検溶液と同じ溶液が入った容器をもう一つ用意し、そこにKCl塩橋の先端を浸漬する方法である（著者の場合はこの手法をよく使う）。ダブルジャンクション構造の銀-塩化銀電極を使ってもよいだろう（Fig. 9(b)）。このとき、新しく用意した容器内の被検溶液とメインの被検溶液の間は、被検溶液を吸い上げるためのコック付き逆U字管などで繋ぐとよい。

KCl塩橋を使えない場面は他にもある。少し高めの温度で電気めっきをするなど、電解液の温度を上げたい場合である。筆者の経験では電解液の温度が70℃を超えると寒天塩橋が次第に不安定なる（溶けてしまう）。このような場合も、上の三つ目と同様に、少し温度の低い被検溶液を入れた容器を別に用意してそこへKCl塩橋の先端を浸漬するなどワンクション入れればよい。2つの被検溶液間は同様に逆U字管などで繋ぐ。

電気化学測定系によっては、 K^+ イオンの存在が問題になることもある。たとえば過塩素酸や過塩素酸塩を含む被検溶液を使う場合、溶解性の低い過塩素酸カリウム KClO_4 （溶解度1.5 g/100 mL (25℃)）が浸漬したKCl塩橋の先端に析出し、詰まってしまう。濃厚KCl溶液を内部液とした銀-塩化銀電極を被検溶液にそのまま浸漬しても状況は同じで、液絡部が詰まる。このような場合には、濃度3.0 MのNaCl水溶液を銀-塩化銀電極の内部液として代わりに使う（ NaClO_4 の溶解度は209.6 g/100 mL (25℃)）。3.0 M NaCl水溶液を用いる銀-塩化銀電極の電位は+0.226 V vs. SHE (25℃)と報告されている¹²。同様の現象は、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ イオン（ Tf_2N^- イオン）を陰イオンとする溶液でも問題となる。カリウム塩 $\text{K}(\text{Tf}_2\text{N})$ の溶解度が1 g/100 mL (25℃)程度しかないためである。このときも、内部液を3.0 MのNaCl水溶液にして対処すればよい。

7. 結言

単一の電極／電解液界面のガルバニ電位差は測定できないという制約がある中、電極電位をいかにモニターしてさまざまな電気化学反応を合理的に解釈して考察するか。完全にゼロにすることはできない液間電位差の存在など、測定上のあいまいさをやんわりと克服しつつ、現行の参照電極系は発展してきている。化学熱力学にせよ、電気化学にせよ、実測できるデータを使っていかに実測できない概念部分を探り確かめるかが学問発展の鍵となってきたように思う。幸い、多くの先人のおかげで、水溶液系の参照電極には成熟した体系がある程度できあがっている。高温熔融塩、有機溶媒、イオン液体などの非水溶液系の電気化学を始め

ようとする方も、まずは水溶液系の参照電極を理解することが、複雑な電気化学を紐解いて理解する近道といえる。

参考文献

1. T. Kakiuchi, *Electrochemistry*, **81**, 932 (2013). (in Japanese) [DOI: 10.5796/electrochemistry.81.932]
2. T. Kakiuchi, *Electrochemistry*, **81**, 1006 (2013). (in Japanese) [DOI: 10.5796/electrochemistry.81.1006]
3. T. Kakiuchi, *Electrochemistry*, **82**, 59 (2014). (in Japanese) [DOI: 10.5796/electrochemistry.82.54]
4. H. Majima, Y. Awakura, and T. Sato, *Denki Kagaku*, **48**, 597 (1980). (in Japanese) [DOI: 10.5796/kogyobutsurikagaku.48.597]
5. H. Matsushita, H. Maruyama, T. Aomi, and N. Ishikawa, *Memoirs of Chubu Institute of Technology A*, **10**, 117 (1974).
6. D. J. G. Ives and G. J. Janz, "Reference Electrodes," Academic, New York, 1961.
7. 電気化学会 編, 電気化学便覧 第6版, 丸善, 2013.
8. K. Izutsu, "Electrochemistry in Nonaqueous Solutions," Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
9. P. Bonhôte, A. -P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
10. H. Matsumoto, H. Matsuda, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **29**, 1430 (2000).
11. 日本化学会 編, 化学便覧 基礎編 II, 改訂3版, 丸善, 1984.
12. E. A. Ambundo, M.-V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L. T. Dressel, T. H. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, and D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **33**, 4233 (1999).

Table 1 Selected ionic mobilities of aqueous cations and anions at 25 °C in $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

Cations		Anions	
H ⁺	36.25	OH ⁻	20.55
Li ⁺	4.008	F ⁻	5.74
Na ⁺	5.192	Cl ⁻	7.913
K ⁺	7.618	Br ⁻	8.098
Rb ⁺	8.064	I ⁻	7.964
Cs ⁺	8.007	NO ₃ ⁻	7.406
Mg ²⁺	5.498	SO ₄ ²⁻	8.293
Ca ²⁺	6.167	ClO ₄ ⁻	7.04
Ba ²⁺	6.595	CH ₃ COO ⁻	4.239
Fe ²⁺	5.54		
Cu ²⁺	5.56		
Zn ²⁺	5.54		
Pb ²⁺	7.20		
Fe ³⁺	7.0		
NH ₄ ⁺	7.623		

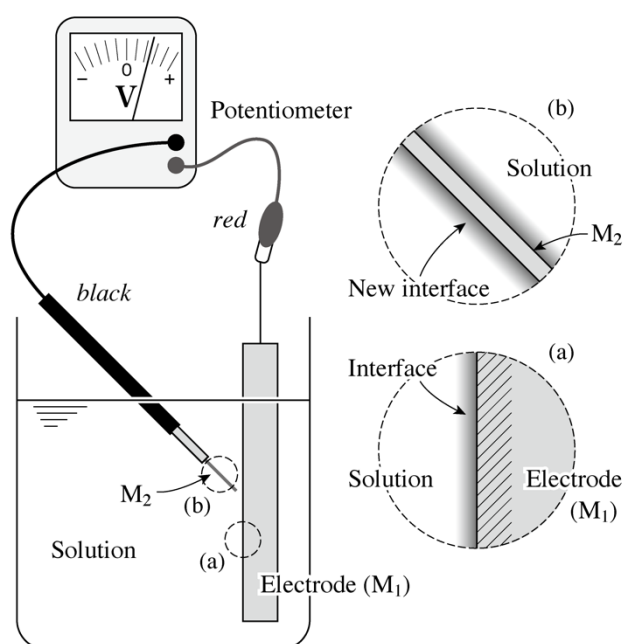


Fig. 1 Immersion of the testing probe (M₂) in the electrolyte produces a new electrode-electrolyte interface with a second Galvani potential (inner potential) difference. Therefore, we cannot measure an absolute Galvani potential difference across a single electrode-electrolyte interface.

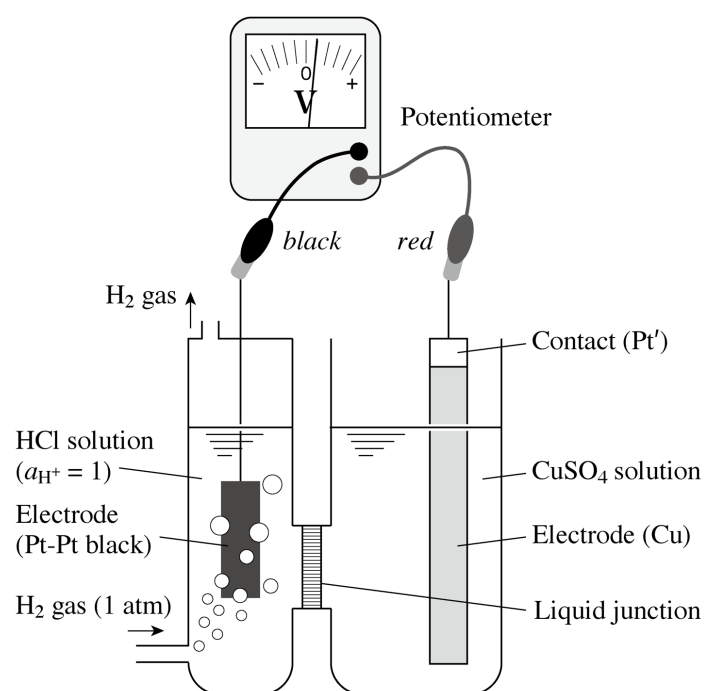


Fig. 2 Schematic arrangement of the electrochemical cell to determine the electrode potential of $\text{CuSO}_4(aq.) \mid \text{Cu}$ interface using the standard hydrogen electrode as a reference.

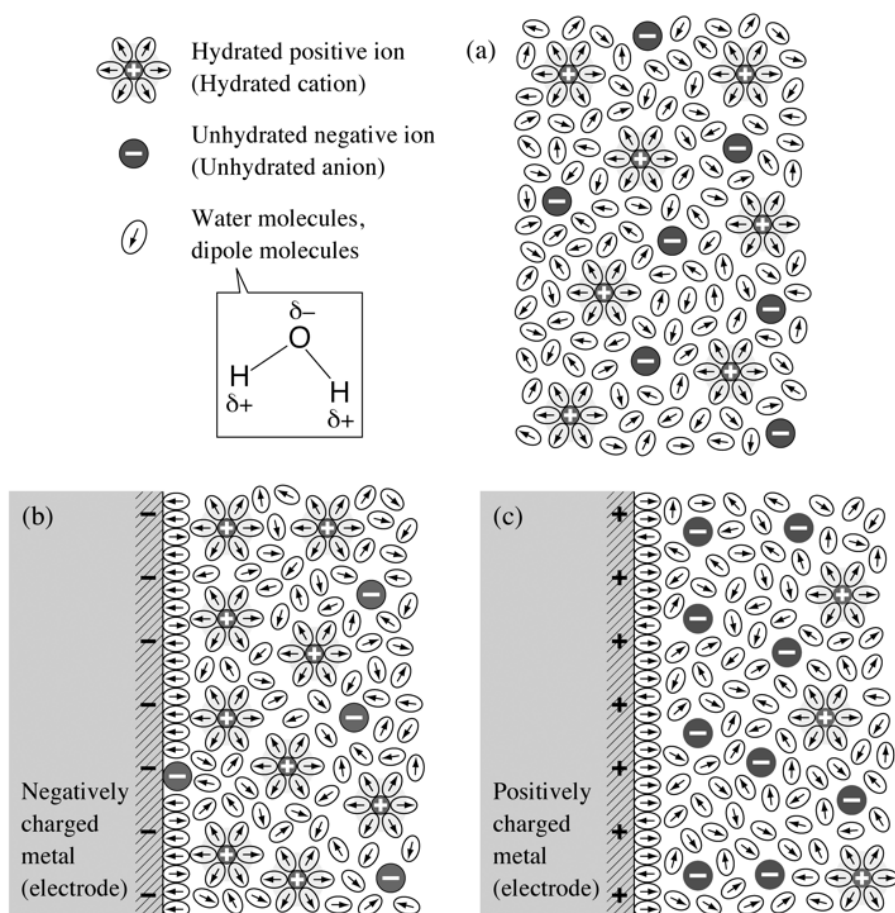


Fig.3 Models of (a) isotropic aqueous electrolyte and (b, c) the double layer regions developed at the electrode-electrolyte interface when the electrodes are (b) negatively and (c) positively charged.

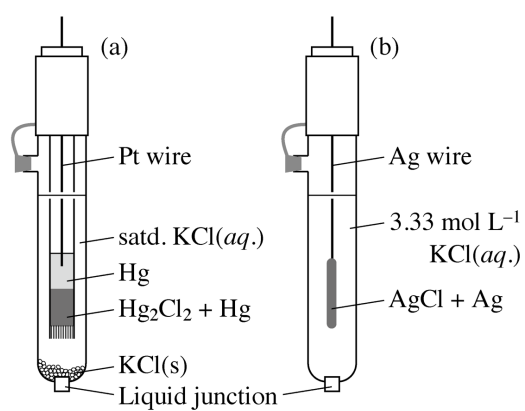


Fig. 4 Schematic illustration of (a) saturated calomel electrode and (b) silver-silver chloride electrode (with 3.33 mol L⁻¹ KCl).

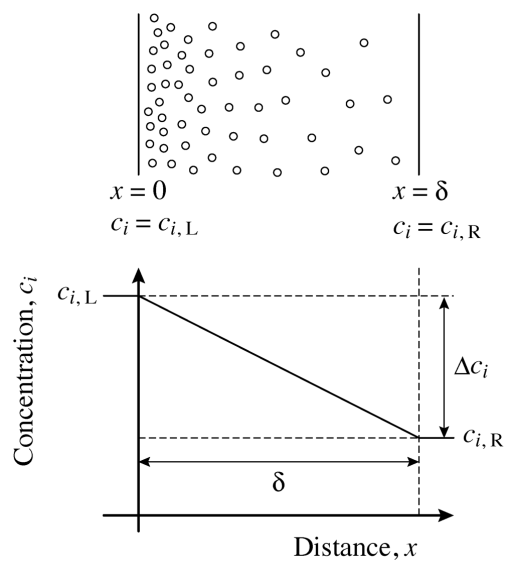


Fig. 5 Linear variation of the concentration of ionic species i at the liquid junction (thickness, δ), considered for the derivation of the Henderson equation.

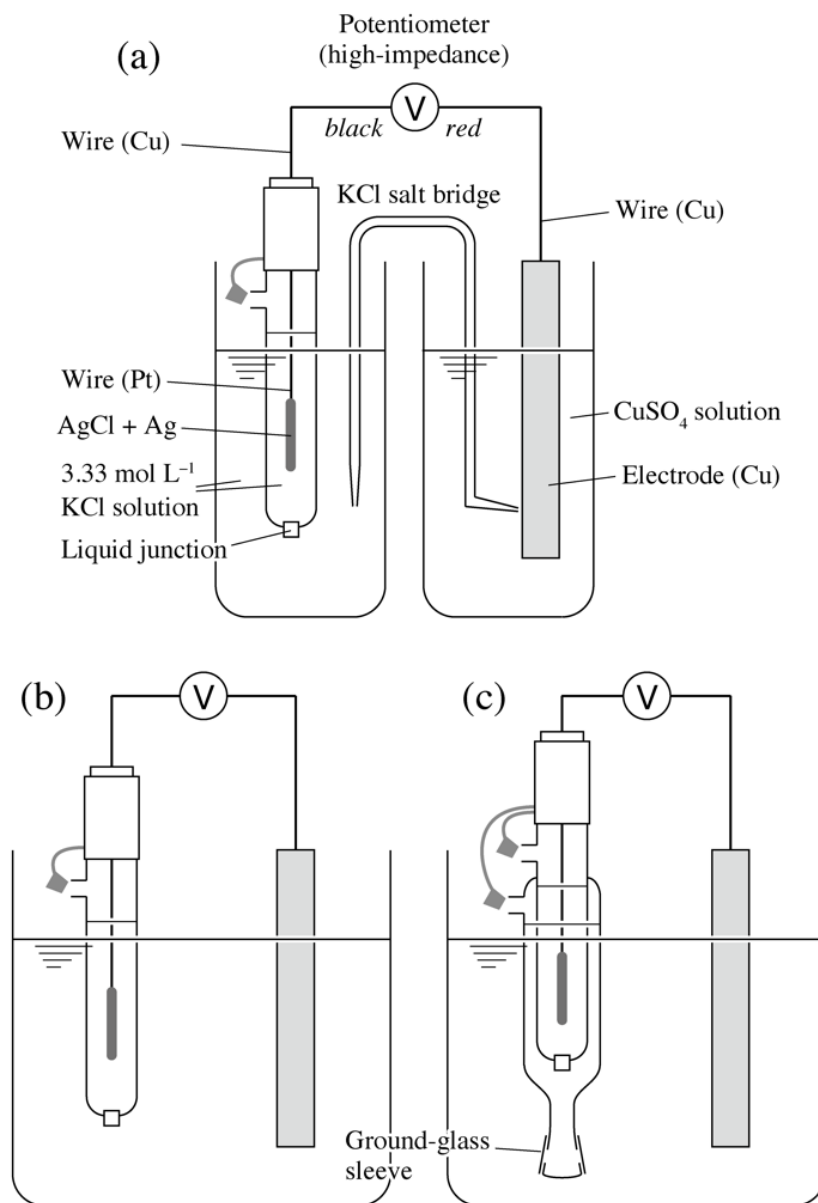


Fig. 6 Practical setup to measure the electrode potential of $\text{CuSO}_4(\text{aq.}) | \text{Cu}$ interface using (a) a commercially available $\text{AgCl} | \text{Ag}$ reference electrode (in 3.33 mol L^{-1} KCl) and a KCl salt bridge, (b) direct immersion of the $\text{AgCl} | \text{Ag}$ reference electrode in the test solution, or (c) a $\text{AgCl} | \text{Ag}$ reference electrode with double junction system.

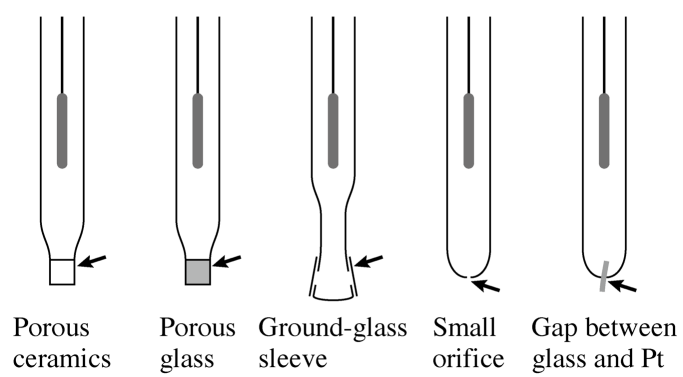


Fig. 7 Examples of liquid junction types used for reference electrodes.

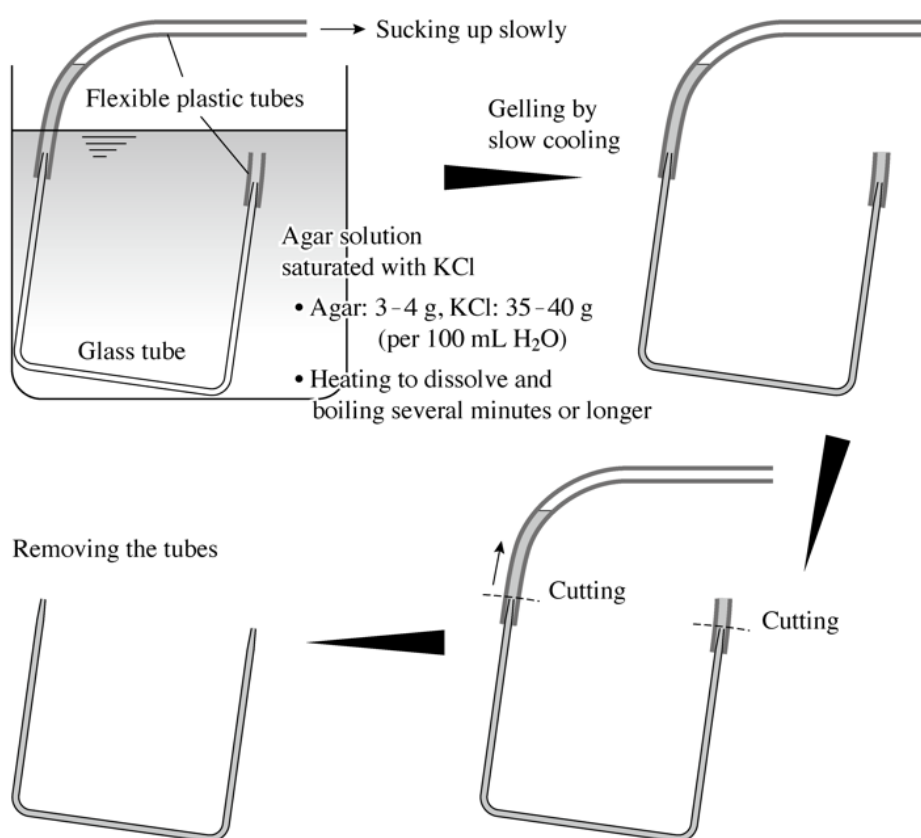


Fig. 8 Preparation method of KCl salt bridge using solidified agar.

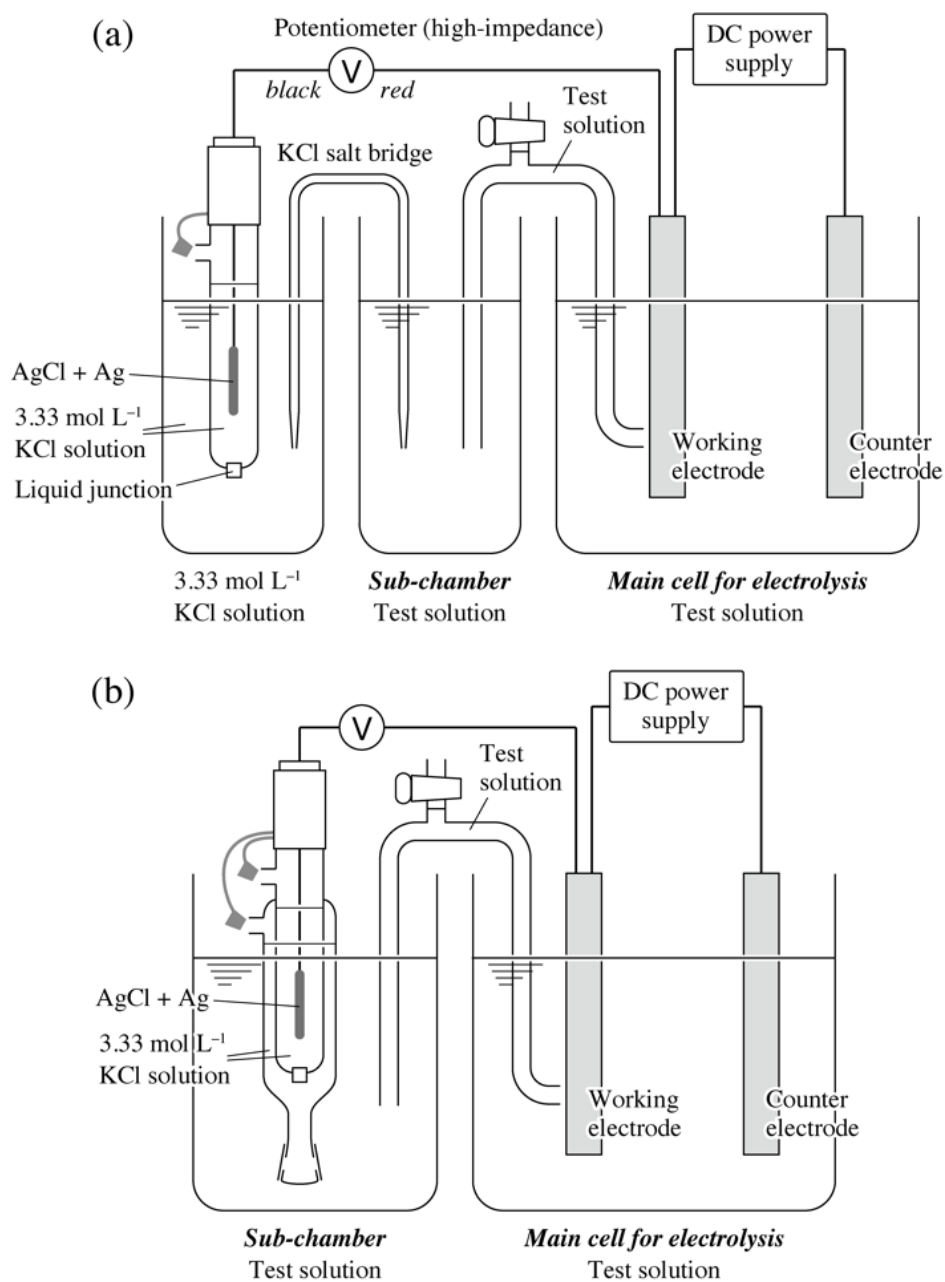


Fig. 9 Examples of three electrode cell arrangement to avoid chloride contamination from the KCl solution of reference electrode system, using a sub-chamber with test solution in which (a) one tip of KCl salt bridge or (b) AgCl | Ag reference electrode (double junction-type) is immersed.