



電気化学会関西支部 第 51 回電気化学講習会 電気化学の基礎と新しいアプローチ

1. 電極電位測定の基礎と実際

～水系・非水系・固体系～（その 1）

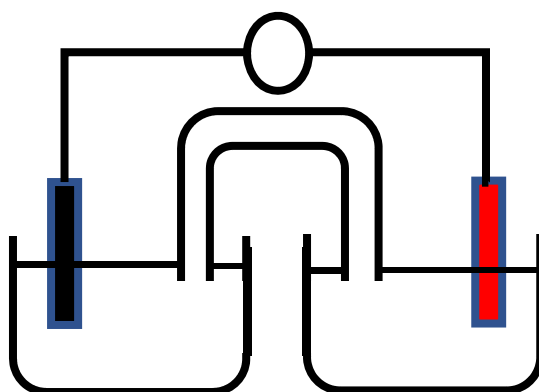
（京都大学）松本一彦

宮崎晃平

黄 珍光

山本貴之

（大阪公立大学）作田 敦



This supplementary material is the presentation file provided at the 51st Electrochemistry Workshop held by Kansai in response to the comprehensive paper in *Electrochemistry*, **90(10)**, 102001 (2022) <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66075> entitled,

Electrode Potentials Part 1: Fundamentals and Aqueous Systems

Kazuhiko MATSUMOTO,^{a,*} Kohei MIYAZAKI,^b Jinkwang HWANG,^a Takayuki YAMAMOTO,^c and Atsushi SAKUDA^d

^a Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

^b Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

^c Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

^d Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

* Corresponding author: k-matsumoto@energy.kyoto-u.ac.jp

© The Author(s) 2022. Published by ECSJ. This is an open access material distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium provided the original work is properly cited. [DOI: 10.50892/data.electrochemistry.21353556]



第51回 電気化学会関西支部電気化学講習会

電極電位測定の基礎と実際: 基礎編

松本 一彦

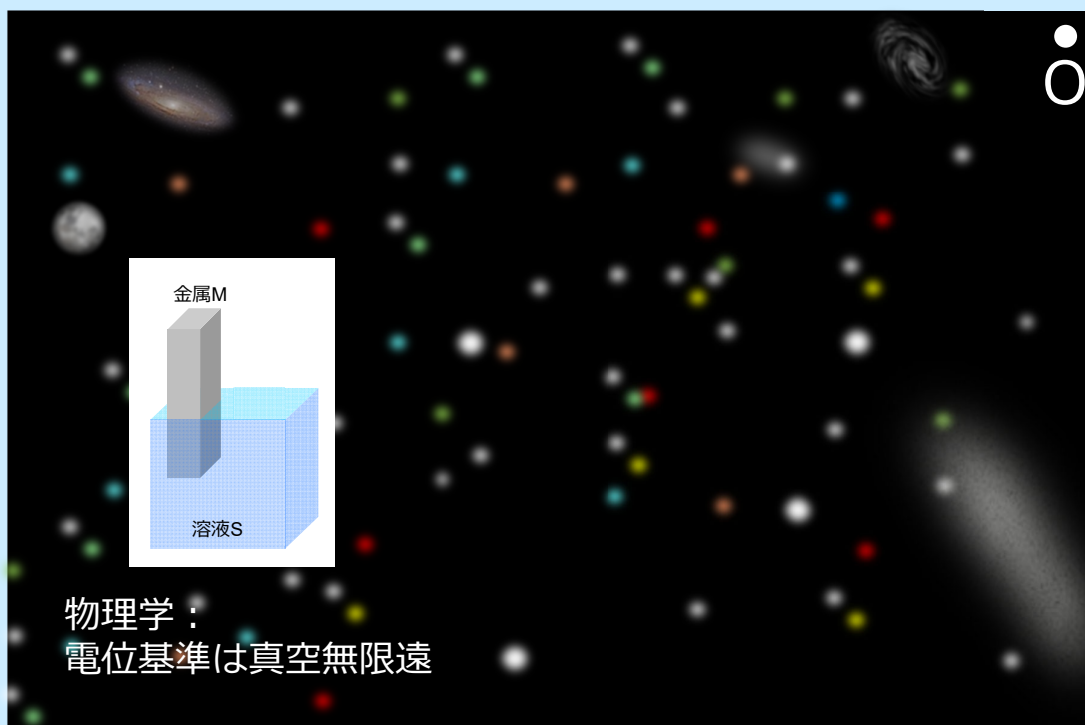
京都大学大学院エネルギー科学研究科

1

1. 電極電位とは
 2. 標準電極電位と熱力学的関係
 3. 二電極式セルと三電極式セル
 4. 液間電位
- 文献・補足

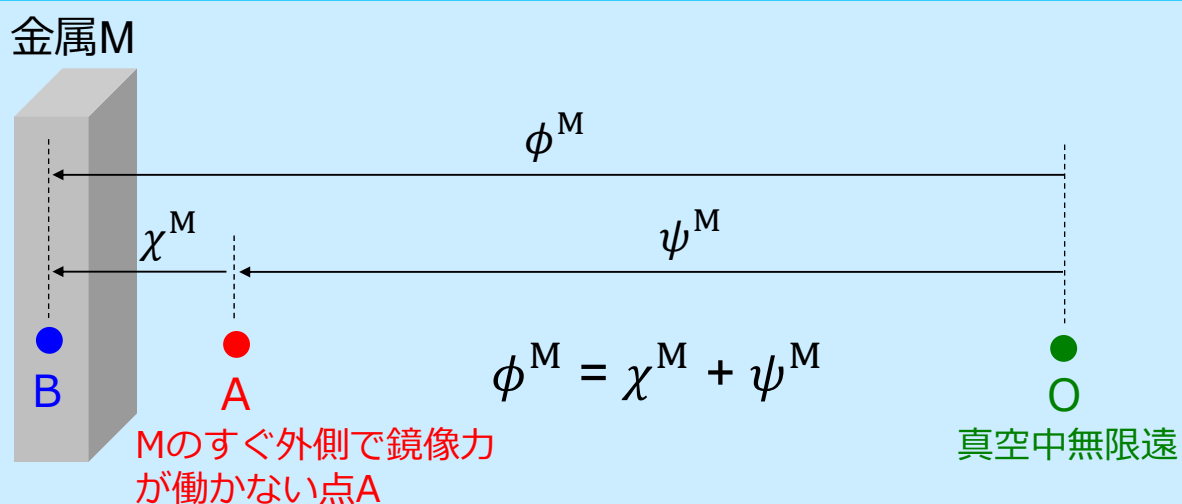
2

電位の基準



3

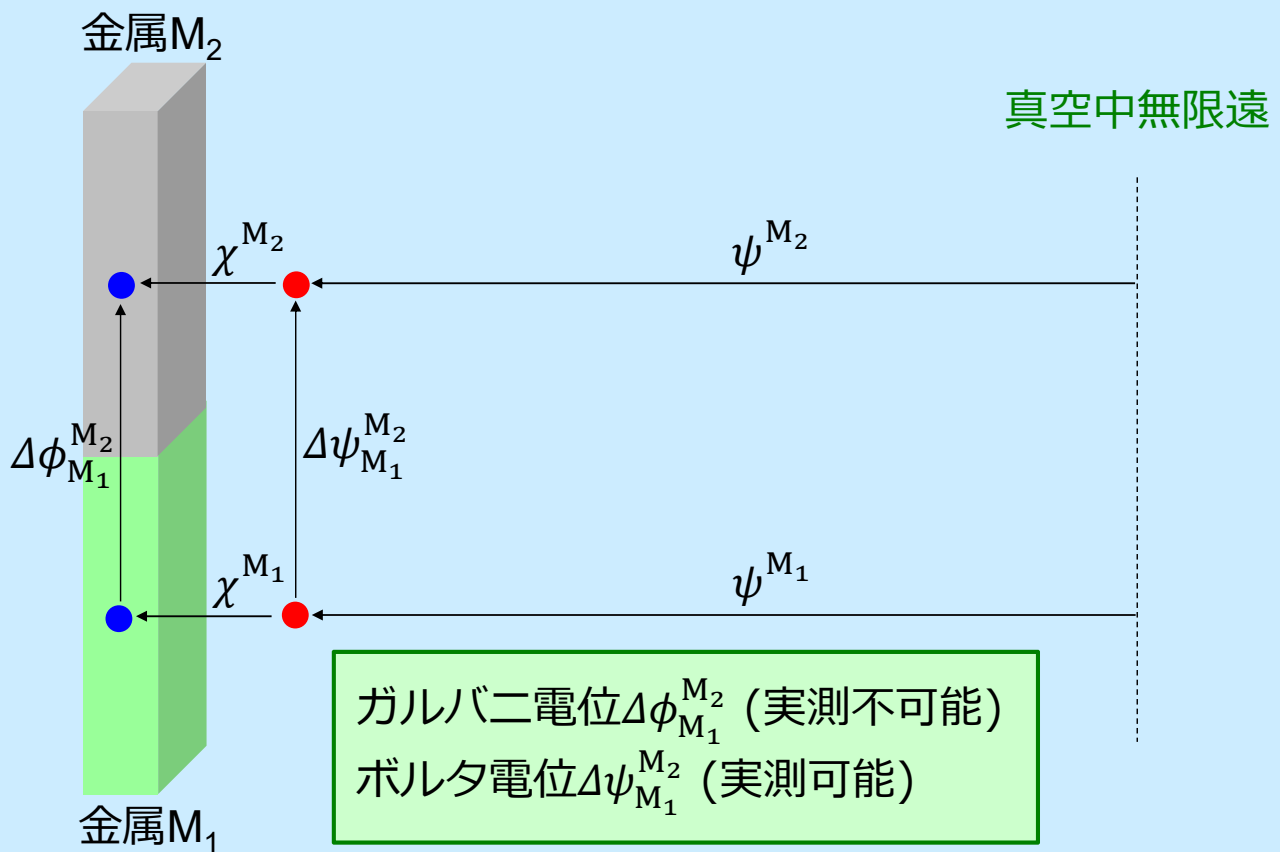
内部電位 ϕ^M 、外部電位 ψ^M 、表面電位 χ^M



ϕ^M, χ^M : 実測不可能
 ψ^M : 実測可能

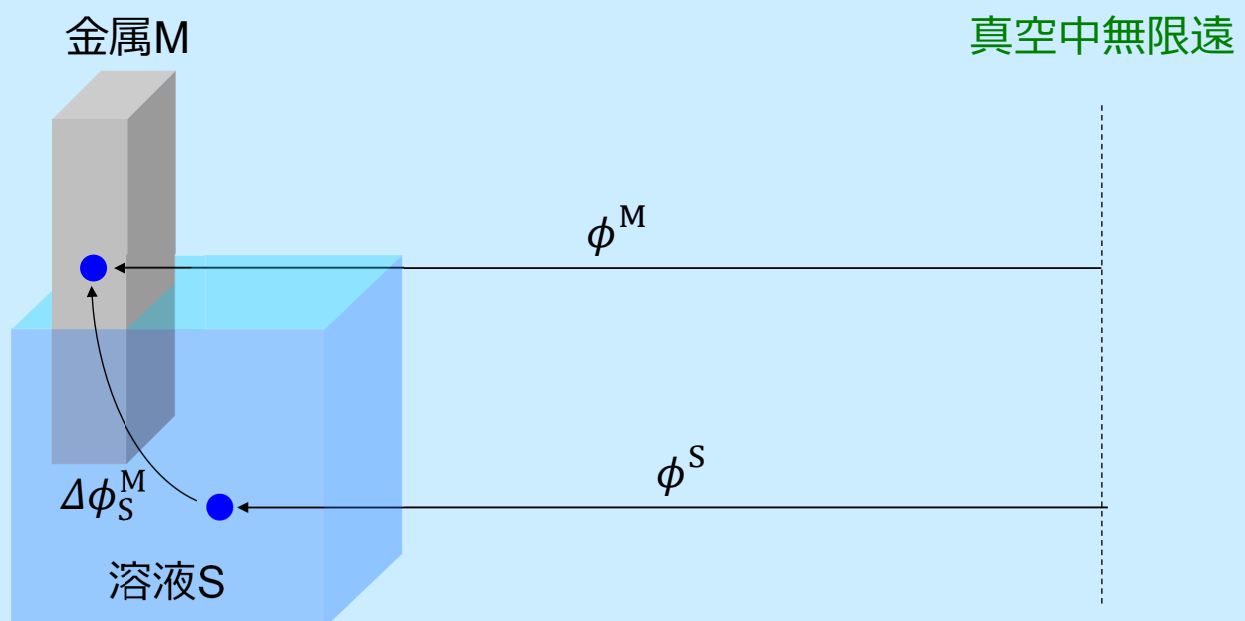
同一組成の相内のみ電位の測定は可能
 理由：静電的な寄与と化学的な寄与を切り分けられないから (rf.電気化学ポテンシャル, $\tilde{\mu}$)

ガルバニ電位 $\Delta\phi_{M_1}^{M_2}$ 、ボルタ電位 $\Delta\psi_{M_1}^{M_2}$



5

電極電位 $\Delta\phi_L^M$

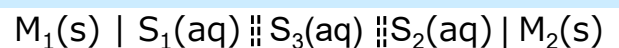
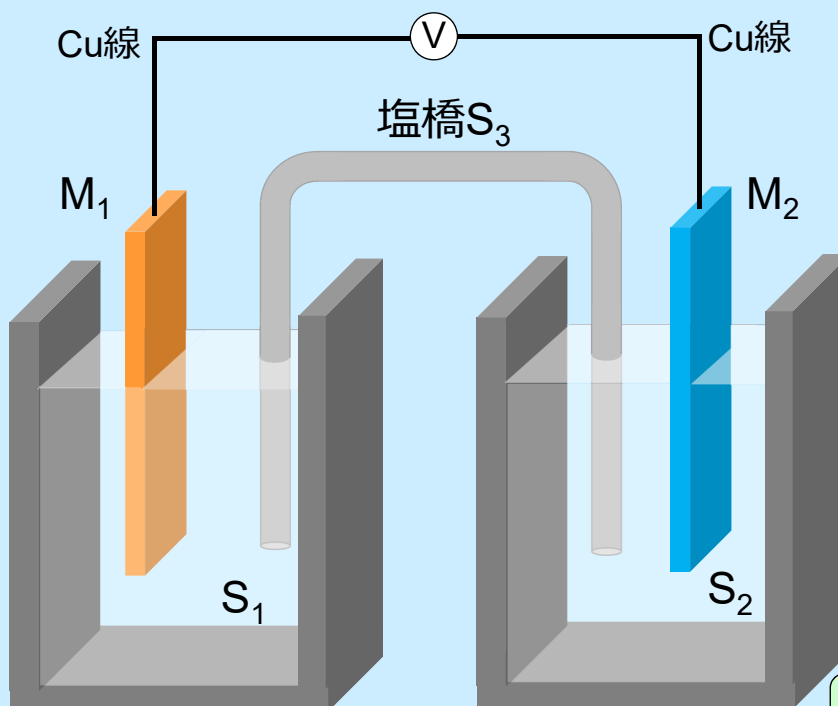


このように定義される電極電位（単極電位）は
ガルバニ電位であり、実測不可能。

1. 電極電位とは
 2. 標準電極電位と熱力学的関係
 3. 二電極式セルと三電極式セル
 4. 液間電位
- 文献

7

ガルバニセル

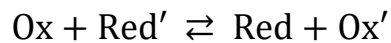


ここの表記の詳細
は補足スライド

左側の電極(M_1)に対する右側の電極(M_2)の電位をセル電位 ε^* という
(*IUPACは"起電力(emf)"より"セル電位(cell potential)"を推奨している)

熱力学的に見た反応のギブスエネルギー $\Delta_r G$ とセル電位 ε

下記の酸化還元反応について、 Ox/Red と Ox'/Red' からなる電池を考える



(n 電子反応)

- ① ギブスエネルギー変化は生成系と反応系の化学ポテンシャルの差

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \mu_{Red} + \mu_{Ox'} - \mu_{Ox} - \mu_{Red'} \\ &= (\mu_{Red}^\circ + \mu_{Ox'}^\circ - \mu_{Ox}^\circ - \mu_{Red'}^\circ) + RT \ln \frac{a_{Red} a_{Ox'}}{a_{Ox} a_{Red'}}\end{aligned}$$

R : 気体定数
 T : 絶対温度

- ② 化学的なエネルギーは系に対する静電的な仕事と等価

$$\Delta_r G = -nF\varepsilon$$

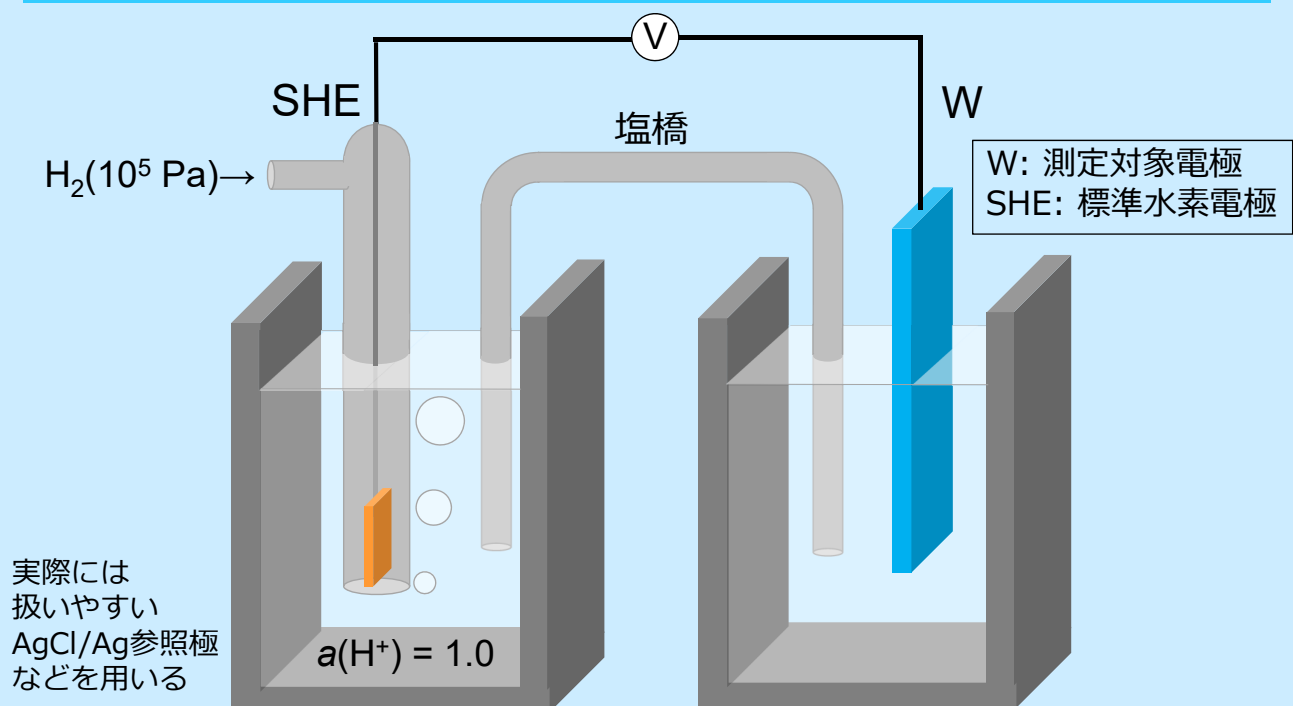
F : ファラデー定数

①と②を組み合わせてセル電位 ε は以下の通り表される。

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red} a_{Ox'}}{a_{Ox} a_{Red'}} \quad \left(\varepsilon^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} \right)$$

9

標準水素電極(SHE)

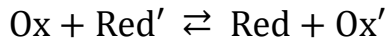


電極電位を直接測定することはできないので、基準を決定する必要がある。
標準状態における $H^+/\frac{1}{2}H_2$ の酸化還元電位(E°)をゼロとするのが国際基準。

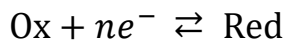
標準水素電極と電極電位

Ox'/Red'を $H^+/\frac{1}{2}H_2$ と置く

反応式



半反応式



セル電位

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red} a_{Ox'}}{a_{Ox} a_{Red'}}$$



電極電位

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$

11

化学ポテンシャルと電気化学ポテンシャル

化学ポテンシャル：多成分系における部分モルギブスエネルギー

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \quad (\text{温度と圧力一定})$$

活量 a を用いて化学ポテンシャルを表すと

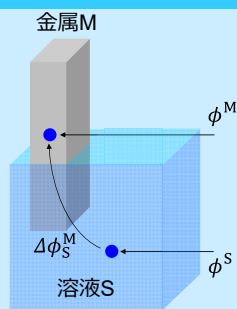
$$\text{化学ポテンシャル：} \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

イオンや電子のような荷電粒子の場合、静電的寄与を含めて電気化学ポテンシャルとする

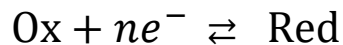
$$\text{電気化学ポテンシャル：} \quad \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

$$\begin{aligned} &= \underbrace{\mu_i^\circ + RT \ln a_i}_{\text{化学的寄与}} + \underbrace{z_i F \phi}_{\text{静電的寄与}} \\ &\quad \text{(電気的な仕事)} \end{aligned}$$

電気化学ポテンシャル



半反応式



Ox、Redは溶液に溶解しているとする

平衡時の電気化学ポテンシャルのつり合い

$$\underbrace{(\mu_{\text{Ox}}^\circ + RT \ln a_{\text{Ox}} + z_{\text{Ox}} F \phi^S)}_{\tilde{\mu}_{\text{Ox}}} + \underbrace{n(\mu_e^\circ - F \phi^M)}_{n\tilde{\mu}_e} = \underbrace{\mu_{\text{Red}}^\circ + RT \ln a_{\text{Red}} + z_{\text{Red}} F \phi^S}_{\tilde{\mu}_{\text{Red}}}$$

いま、知りたいのは電極電位 $E = \phi^M - \phi^S$ は上式を整理して

$$E = -\frac{\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ - n\mu_e^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

これがネルンスト式！

13

標準酸化還元電位

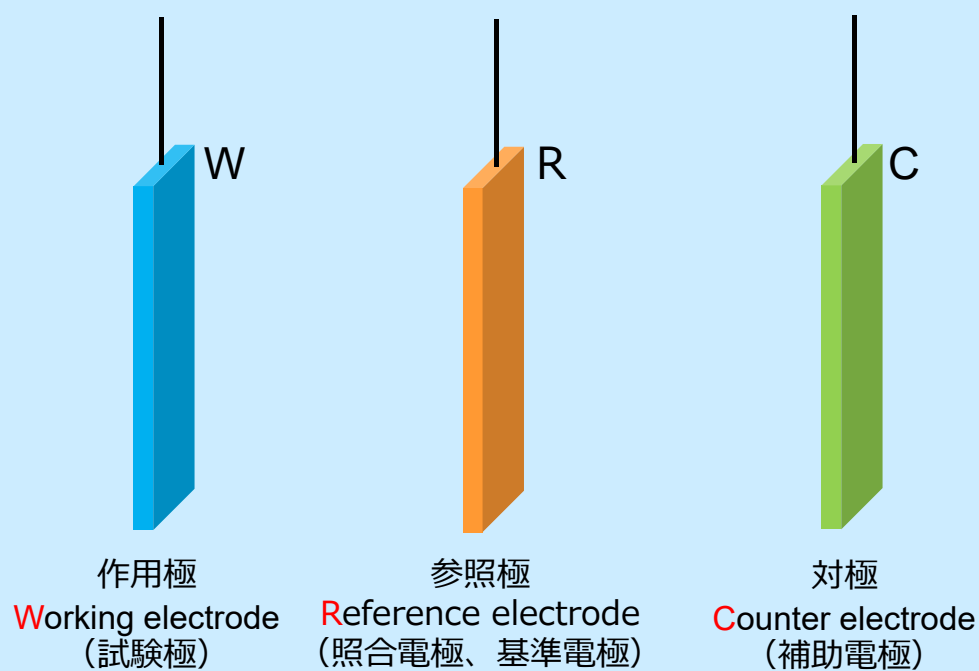
Half-cell reactions	E°
$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2.87
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.51
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0.80
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.34
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.22
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0.13
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0.76
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1.68
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2.36
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2.71
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3.05

水溶液系

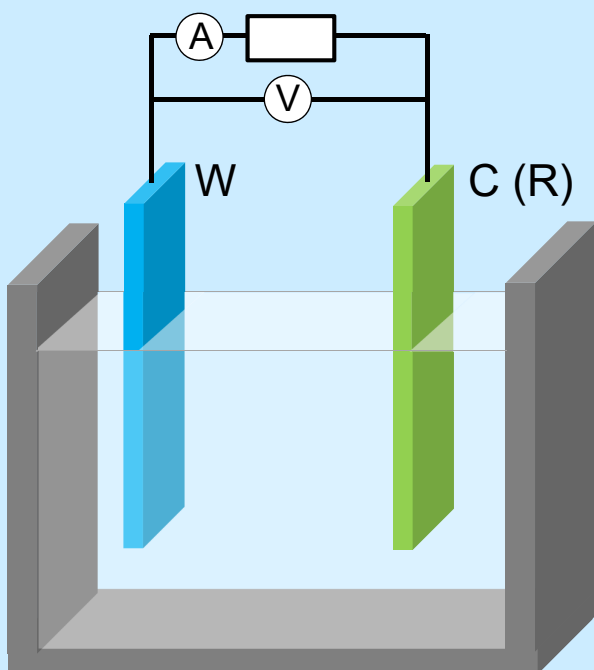
電気化学便覧、電気化学会編 (2013) 丸善出版.

1. 電極電位とは
 2. 標準電極電位と熱力学的関係
 3. 二電極式セルと三電極式セル
 4. 液間電位
- 文献

作用極、参照極、対極

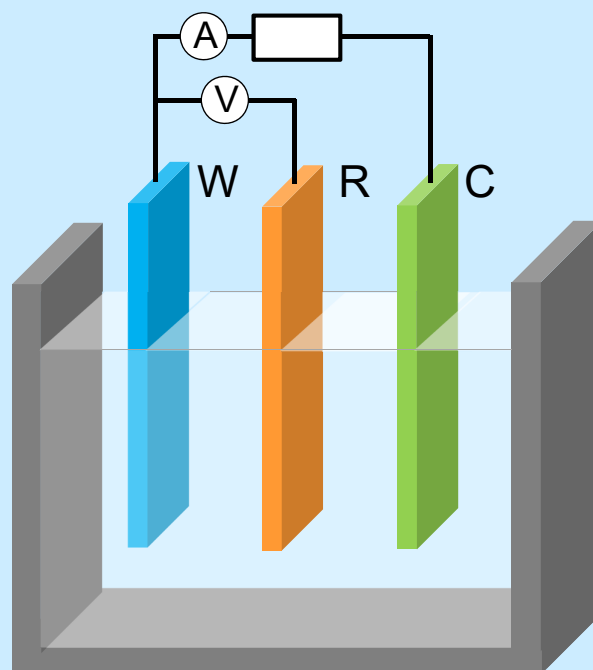


二電極式セルと三電極式セル



二電極式セル

- ・電流はW-C間
- ・電位はW-C間

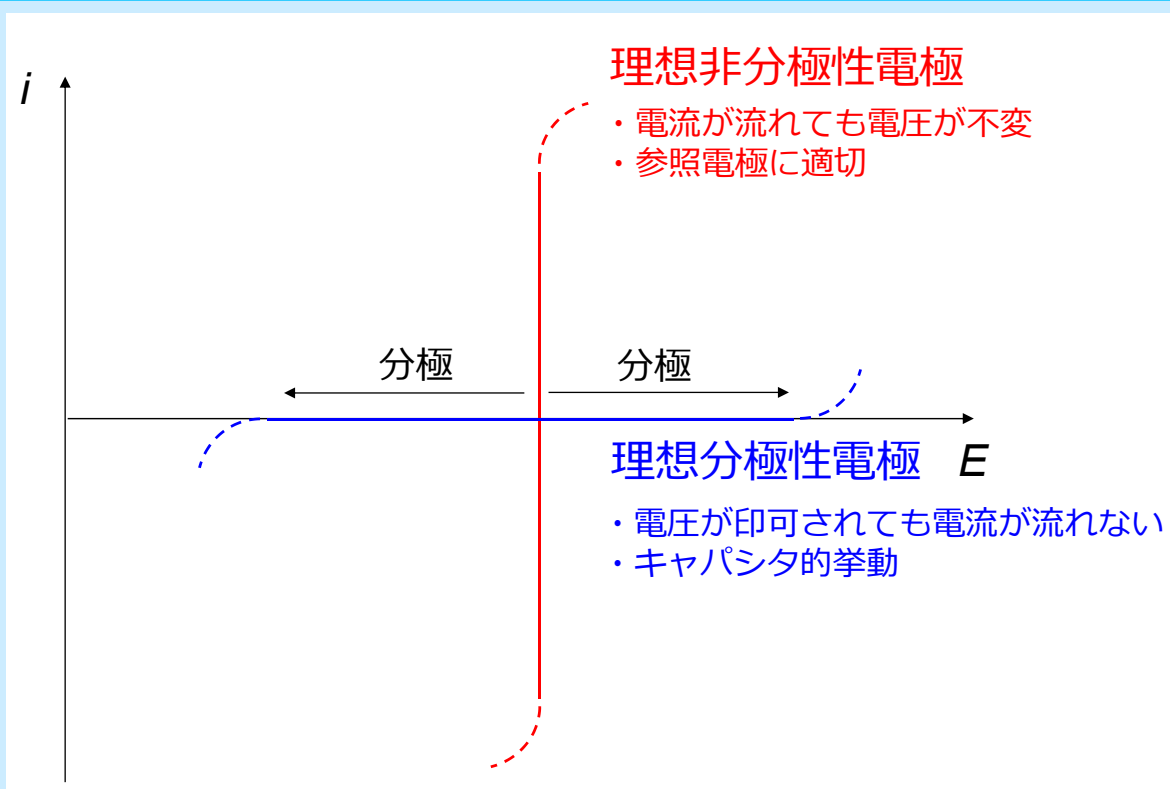


三電極式セル

- ・電流はW-C間
- ・電位はW-R間

17

理想分極性電極と非理想分極性電極

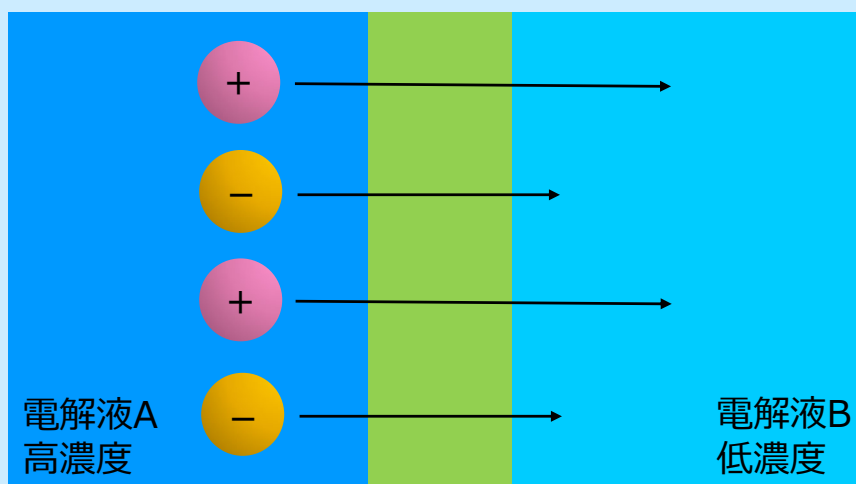


1. 電極電位とは
2. 標準電極電位と熱力学的関係
3. 二電極式セルと三電極式セル
4. 液間電位

文献

19

液間電位

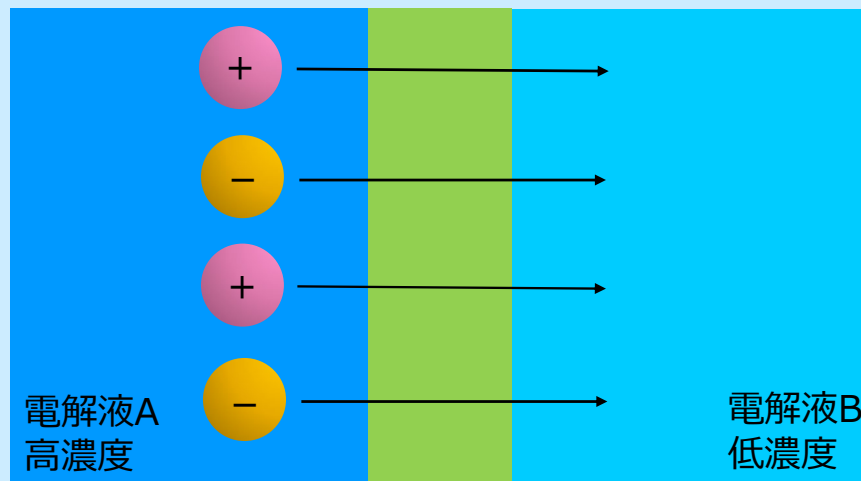


カチオンがアニオンより早い
 $u_+ > u_-$ (u_i : 移動度)

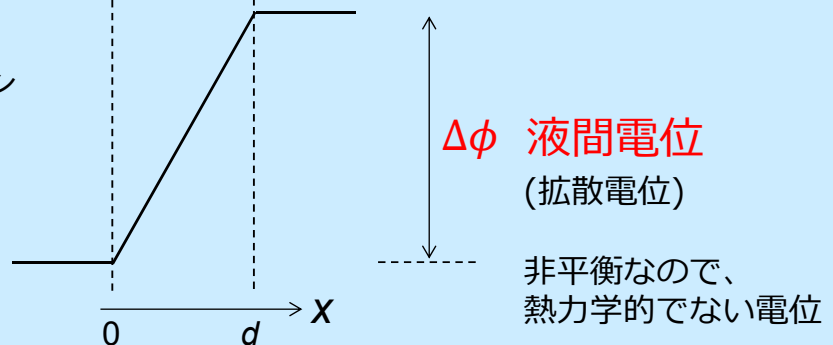


電荷分離が起こる

液間電位



液間電位が発生することで
カチオンはより遅く、アニオン
はより早くなり、実際に電荷
分離は起きない。



21

イオンの輸送

ネルンスト・プランク式

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) - \frac{z}{|z|} uc \left(\frac{d\phi}{dx} \right)$$

濃度勾配

電位勾配

対流の影響を無視

- 電解液中のイオン輸送は上記の式で表される。**流速** J は単位時間に単位面積を通過するイオンの量($J = vc$)である。ここで、 v はイオンの速度、 c はイオンの濃度。
- 電流 I と流速 J の関係： $I = zFJ$
- この式は微分項を二つ含むため解析解を得ることは難しい
- 以下の二つの仮定を用いて、異なる二つの式を得る
 - 濃度勾配(dc/dx)が一定 $\Rightarrow$ ヘンダーソン式
 - 電位勾配($d\phi/dx$)が一定 $\Rightarrow$ ゴールドマン式

ヘンダーソン式

$$\Delta\phi = - \frac{\sum_i |z_i| \frac{u_i}{z_i} (c_{i,d} - c_{i,0})}{\sum_i |z_i| u_i (c_{i,d} - c_{i,0})} \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\sum_i (|z_i| u_i c_{i,d})}{\sum_i (|z_i| u_i c_{i,0})} \right]$$

一つのイオンが共通で、同じ型、同じ濃度を持つ二つの電解液の場合の液間電位
⇒ 補足スライド

ゴールドマン式

$$\Delta\phi = - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\sum_j (\omega_j c_{j,d}) + \sum_k (\omega_k c_{k,0})}{\sum_j (\omega_j c_{j,0}) + \sum_k (\omega_k c_{k,d})} \right]$$

液間電位に関連して、イオン液体塩橋と高濃度電解液の液間電位に関するトピック
⇒ 補足スライド

1. 電極電位とは
2. 標準電極電位と熱力学的関係
3. 二電極式セルと三電極式セル
4. 液間電位

文献・補足

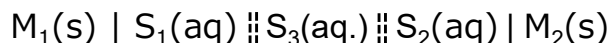
- [1] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2nd Revised and Enlarged ed., Wiley-VCH (2009).
- [2] T. Osakai, K. Kano, and S. Kuwabata, *Basic Electrochemistry*, Kagaku-Dojin, Kyoto (2000).
- [3] T. Watanabe, K. Kanamura, H. Masuda, and M. Watanabe, *Denkikagaku*, Maruzen, Tokyo (2001).
- [4-7] T. Kakiuchi, *Electrochemistry*, **81**, 932 (2013); 1006 (2013); 59 (2014); 196 (2014).
- [8] T. Watanabe and S. Nakabayashi, *Denshi Idouno Kagaku - Denkikagaku Nyuumon*, Asakura Publishing, Tokyo (1996).
- [9] R. Tamamushi, *Denkikagaku*, 2nd ed., Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo (1991).
- [10] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Ed.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [11] S. Trasatti, *Pure. Appl. Chem.*, **58**, 955 (1986).
- [12] R. Parsons, *Pure. Appl. Chem.*, **37**, 499 (1974).
- [13] E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, B. Holmstrom, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, the IUPAC Green Book*, 3rd ed., RSC Publishing, Cambridge (2007).

補足

- ・ IUPACによる電気化学セルの表記法
- ・ 液間電位に関するトピック1 液間電位の計算例
- ・ 液間電位に関するトピック2 イオン液体塩橋
- ・ 液間電位に関するトピック3 濃厚電解液の液間電位

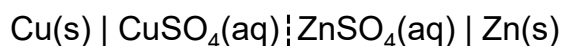
IUPACによる電気化学セルの表記

電気化学セルの表記はIUPACで決められている。



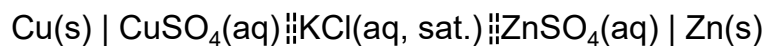
左側の電極(M_1)に対する右側の電極(M_2)の電位をセル電位 ε^* という

(*IUPACは“起電力(emf)”より“セル電位(cell potential)”を推奨している)



縦線 | は相境界

縦破線 ! は混合し得る異種液相境界



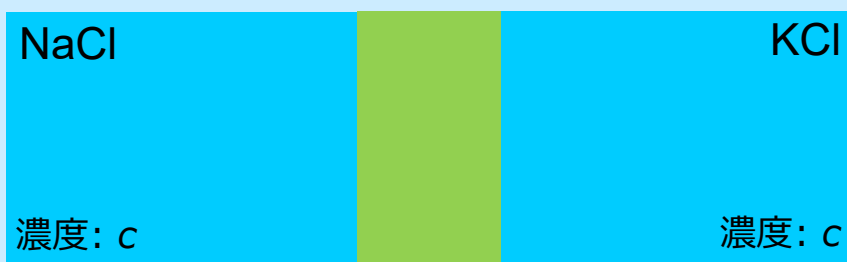
二重縦破線 || は塩橋などを入れることで液間電位が取り除かれていると考えられる異種液相境界

参考文献： E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, B. Holmstrom, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, the IUPAC Green Book*, 3rd ed., RSC Publishing, Cambridge (2007).

27

ヘンダーソン式を用いた液間電位の計算例

一つのイオンが共通で、同じ型、同じ濃度を持つ二つの電解液



$$\begin{aligned} \Delta\phi &= - \frac{\sum_i |z_i| \frac{u_i}{z_i} (c_{i,d} - c_{i,0})}{\sum_i |z_i| u_i (c_{i,d} - c_{i,0})} \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\sum_i (|z_i| u_i c_{i,d})}{\sum_i (|z_i| u_i c_{i,0})} \right] \\ &= - \frac{u_{K^+}(c - 0) + u_{Na^+}(0 - c) + u_{Cl^-}(c - c)}{u_{K^+}(c - 0) + u_{Na^+}(0 - c) - u_{Cl^-}(c - c)} \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{u_{K^+} \cdot c + u_{Na^+} \cdot 0 + u_{Cl^-} \cdot c}{u_{K^+} \cdot 0 + u_{Na^+} \cdot c + u_{Cl^-} \cdot c} \right] \\ &= - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{u_{K^+} + u_{Cl^-}}{u_{Na^+} + u_{Cl^-}} \right] \quad \text{液間電位は濃度 } c \text{ に依存しない。} \end{aligned}$$

液間電位に関するトピック1

イオン液体塩橋

疎水性イオン液体

水溶液

水溶液と二相分離する疎水性イオン液体の液間電位は分配電位で決まるため、拡散電位と異なり熱力学的！

$$\Delta_{IL}^W \phi = \frac{1}{2} (\Delta_{IL}^W \phi_{C^+}^{\circ} + \Delta_{IL}^W \phi_{A^-}^{\circ}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{A^-}^W \gamma_{C^+}^{IL}}{\gamma_{C^+}^W \gamma_{A^-}^{IL}}$$

$\Delta_{IL}^W \phi$: 分配電位

$\Delta_{IL}^W \phi_{C^+}^{\circ}$ 、 $\Delta_{IL}^W \phi_{A^-}^{\circ}$: イオン液体相から水溶液相への標準イオン移動電位

$\gamma_{A^-}^W$ 、 $\gamma_{C^+}^{IL}$ 、 $\gamma_{C^+}^W$ 、 $\gamma_{A^-}^{IL}$: 各相におけるイオンの活量係数

二つの水溶液をイオン液体塩橋で挟むことで、液間電位が打ち消され小さくなる。KCl塩橋には無い特徴を持つ新しい塩橋として、疎水性イオン液体が期待されている。

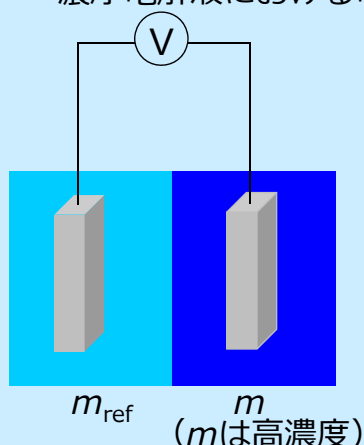
詳しくは: T. Kakiuchi, *J. Solid. State. Electrochem.*, **15**, 1661 (2011).

29

液間電位に関するトピック2

濃厚電解液の液間電位

濃厚電解液における電気化学測定において、液間電位は無視してよいのか？



濃度の異なる(m と m_{ref})二つのLi水溶液に浸漬された Li^+ 選択電極(例: $LiFePO_4$ - $FePO_4$ 二相平衡)の電位差 ΔE は次式で表される。

$$\Delta E = \Delta E_N^c + \Delta E_N^y + \Delta E_{LJP}$$

ΔE_N^c : ネルンスト式中の濃度変化による電位差

ΔE_N^y : ネルンスト式中の活量係数変化による電位差

ΔE_{LJP} : 液間電位

高濃度系ではヘンダーソン式の仮定(活量が濃度に等しい、移動度は一定)が成立しない。電解質が二つの溶液で同じ場合使える下式(平均活量 $a(m)$, $a(m_{ref})$ を使う)で評価すると、液間電位は無視できない程度に大きい可能性が指摘されている。

$$\Delta E_{LJP} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(m)}{a(m_{ref})} \right]$$

詳しくは: D. Degoulangue, N. Dubouis, A. Grimaud, *J. Chem. Phys.*, **155**, 064701 (2021).

1. 電極電位測定の基礎と実際 水系

宮崎晃平（京都大学大学院工学研究科）

2022/11/14-17

2

内容

電位-pH図

電位窓

水溶液で用いられる参照極

混成電位

電位-pH図

電気化学の変数：電位

水溶液の性質：pH

電位とpHの安定な化学種の存在領域を図示することができたら、見通しが良くなるのではないかな。

電位-pH図 = Pourbaix diagram

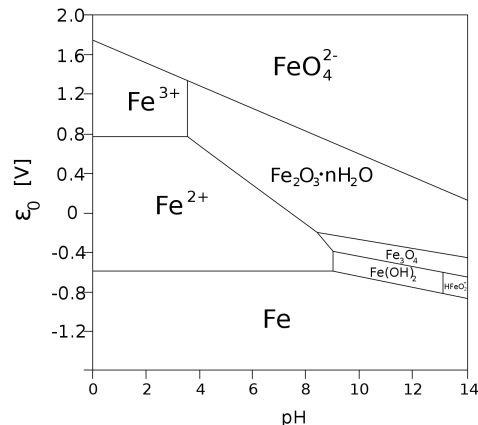
主な利用範囲

- 電気化学全般（特に腐食、めっき）
- 地球化学



Marcel Pourbaix (1904-1998)

博士論文タイトル(1939)
"Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions. Graphical Representation of the Role of pH and Potential"



電位-pH図

図の見方

- 線 = 平衡反応の条件(電位、pH)
- 水の安定領域
- 線は3種類

□ 垂直線：

電子の移動なし、H⁺/OH⁻関与
(B) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2$

□ 水平線：

電子移動あり、H⁺/OH⁻無関与
(A) $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$

□ 右下がりの斜め線

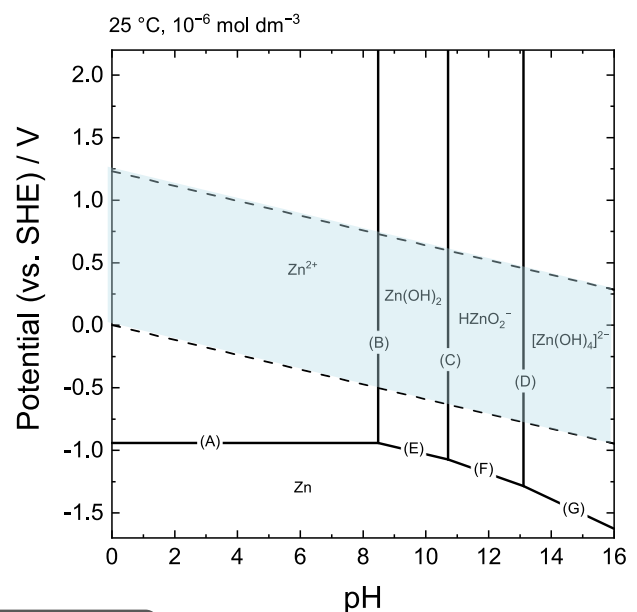
電子移動あり、H⁺/OH⁻関与
(E) $\text{Zn(OH)}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$
(G) $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$

$$(E) \quad E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2 \\ = E^\circ + 0.059(14 - \text{pH})$$

$$(G) \quad E = E^\circ + 0.0296 \log[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] + 0.118(14 - \text{pH})$$

チェックするポイント

- 溶存種の濃度
- 温度



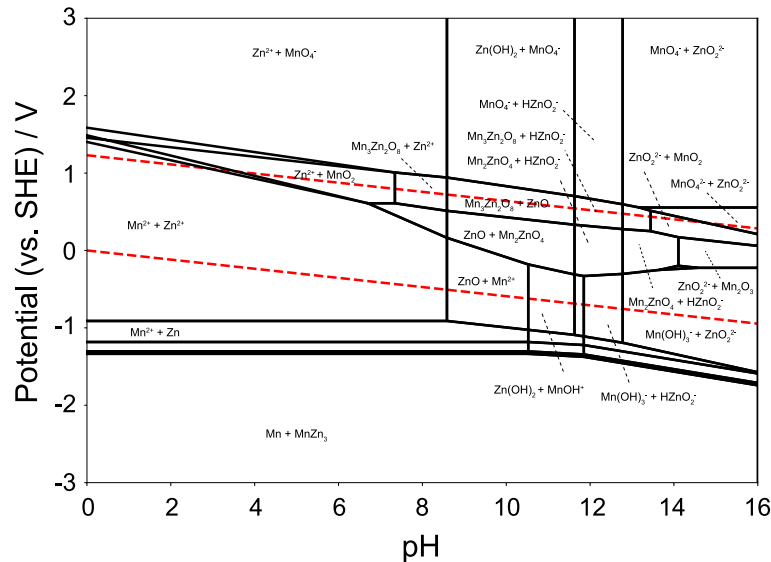
Databaseを利用した電位-pH図の作成

電位-pH図を作成するには、考慮すべき化合物の熱力学データを含んだdatabaseを構築し、組み合わせを計算する必要があります。さまざまなソフトが開発されています。

代表例

- FactSage (有償, 実験)
- Geochemist's Workbench (有償, 実験)
- HSC EpH (有償, 実験)
- Materials Project (無償, 計算, 一部実験)

例：Materials Projectを使ってZn, Mnの電位-pH図の作成



Materials Projectを使った電位-pH図の描き方

Materials Projectは、物質の第一原理計算結果をまとめたデータベースです。結晶構造、バンド構造だけでなく、相図や電位-pH図を出力することができます。

1. <https://materialsproject.org/> からユーザー登録（無料）。
2. API (Application Programming Interface) key を取得。
3. Google Colaboratory で新しくノートブックを開く。
4. `!pip install pymatgen` をタイプし、Shift + Enter キーで実行。
5. 次のスクリプトをタイプして、Shift + Enter キーで実行。

```
API_KEY = "XXXXXXXXXXXXXXXX"
```

← # 2で取得したのAPI keyをダブルクォーテーションの中に入力。

```
from pymatgen.ext.matproj import MPRester
```

```
from pymatgen.analysis.pourbaix_diagram import PourbaixDiagram, PourbaixPlotter
```

```
with MPRester(API_KEY) as m:
```

```
    data = m.get_pourbaix_entries("Mn-Zn")
```

← # 元素リストを元に、Pourbaix図を描くために必要なすべてのデータの取得

```
    pbx = PourbaixDiagram(data, comp_dict={"Mn":1.0,"Zn":1.0})
```

← # 濃度はデフォルトで10^-6, 並列計算したい場合は、nproc = 整数

```
    plotter = PourbaixPlotter(pbx).get_pourbaix_plot(label_domains=True,limits=[[0,16],[-3,3]])
```

※論文などで利用する際は、適宜指定の文献を引用下さい。

電位窓

電極電位を際限なく高く、低くすることはできません。

⇒ 水溶液（電解質）が酸化・還元分解します。

電解質の安定な電位領域 = 電位窓

水の分解反応

酸性

正極： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

負極： $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$

アルカリ性

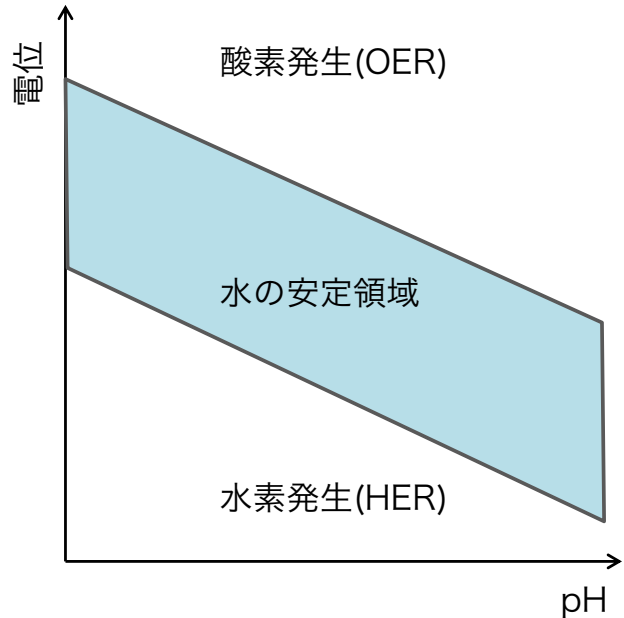
正極： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

負極： $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$

右図は熱力学的な安定領域であり、実際には過電圧、反応速度によって安定な領域は広がります。

溶媒に加えて、電解質の分解も起こります。

例) $\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



電位窓—最近のトレンドー



鉛蓄電池

公称電圧：2.105 V (> 1.23 V)

負極の鉛金属の水素過電圧が大きい

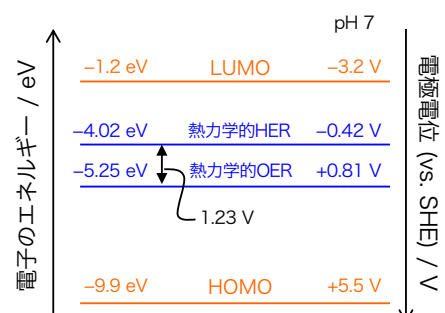
水溶液の電位窓を広げるための工夫：

- OER、HERの反応過電圧が大きな電極を利用する。
- 電解質に添加剤を加える。
- 溶解度の高い塩を高濃度溶かす。 etc.

水溶液を蓄電池やキャパシタに使うことが可能に！

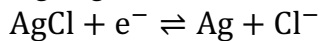
注意点：

- DFTなどの電子状態計算で得られるHOMO、LUMOの値を使う場合は注意が必要。実測では8.7 eV, DFT計算では8.9 eVのバンドギャップが得られます。



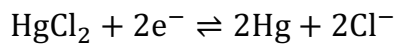
水溶液中で用いられる参照極

銀-塩化銀電極

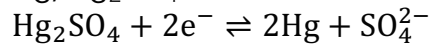
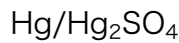


内部液にKCl水溶液を用います。
濃度によって電位が変わります。

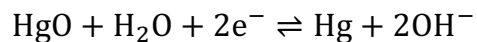
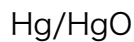
水銀-塩化水銀電極（カロメル電極）



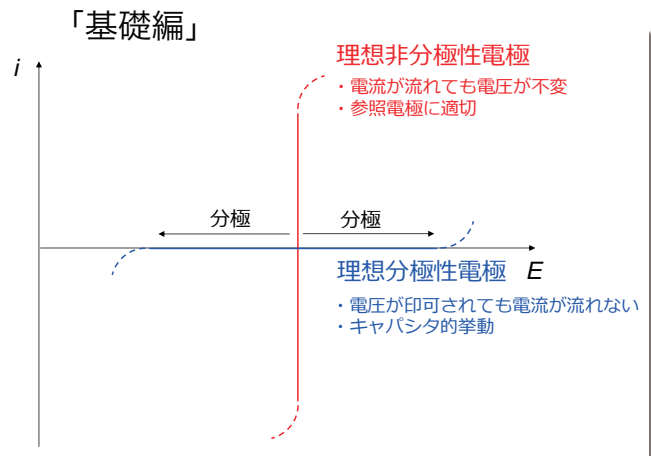
水銀-硫酸水銀電極



水銀-酸化水銀電極



アルカリ水溶液中で利用可能です。



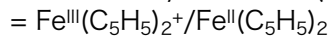
内部液のKClなどは電解液に溶け出ること
で、液間電位差を解消します。

電解液のpHや溶出が望ましくないイオンが
ないかに注意して、適切に参照極を選択し
ます。

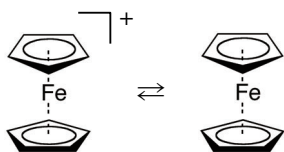
水溶液中で用いられる参照極

IUPACの勧告では

ferrocenium/ferrocene (Fc^+/Fc)



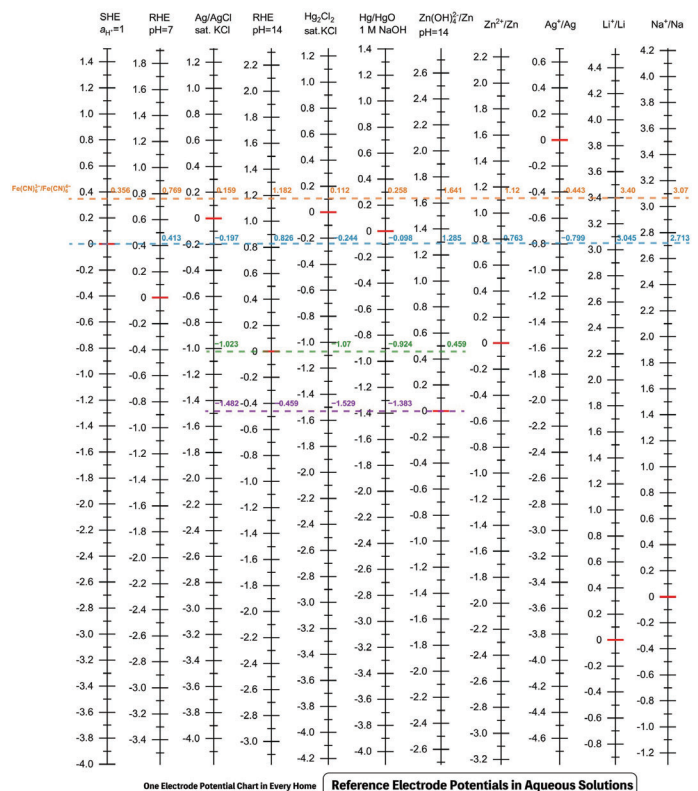
の酸化還元電位を標準とする、としています。



右の図では水溶液を電解液とした場合の参照
電極の電位および代表的な擬似参照電極
(quasi-reference electrode)の電位を比較
しています。

注意点：

- 水溶液中の電極電位であり、溶媒が変われば溶媒和エネルギーが変化し、結果的に電極電位も変化します。
- Hg/HgO 電極は内部液のpH依存性があります。

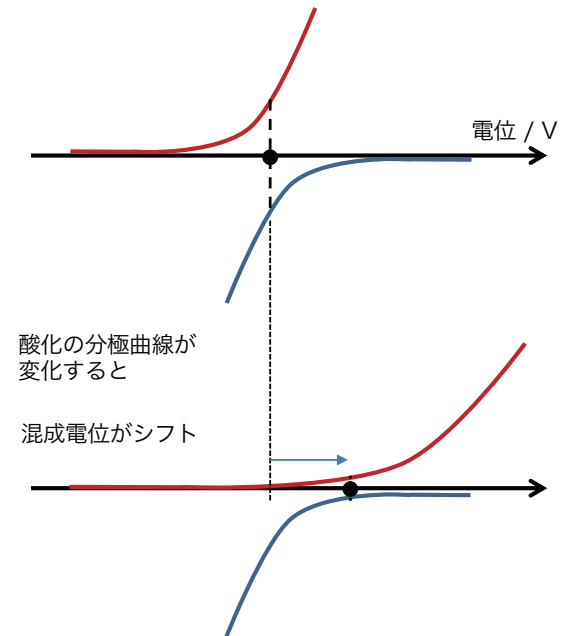
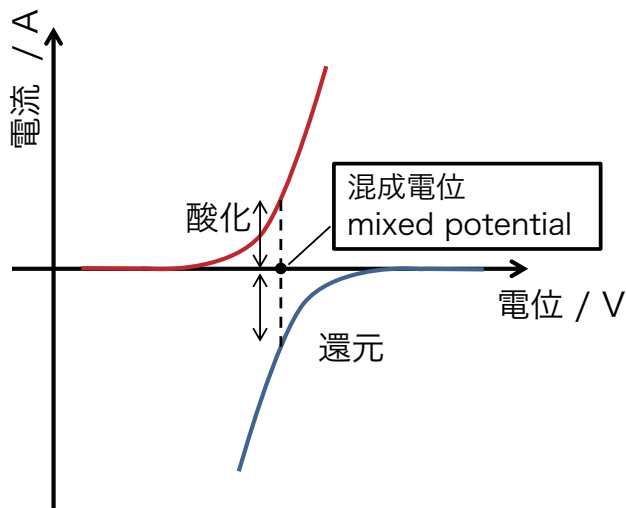


一家に一枚、参照電極電位

混成電位

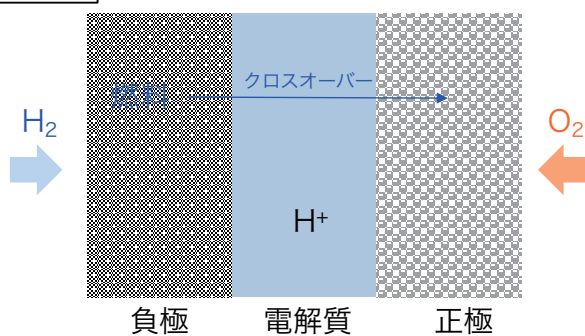
電極上で酸化と還元の電流値が等しく、
見かけ上電流が流れていないように見える電位
= 混成電位 mixed potential

- 局部電池になっている電極の電位
 - 腐食電位
 - 浸漬電位
- でみられる電位



実際のデバイスにおける混成電位

燃料電池

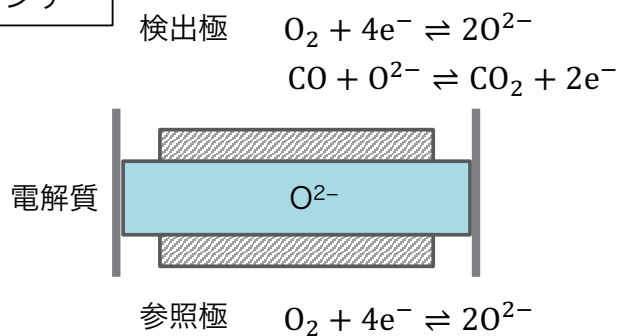


負極に供給した燃料がクロスオーバーし、
正極で酸化され、

- 燃料の利用効率の低下
- 起電力の低下

を引き起こします。

センサー



検出極に目的ガス流入すると、酸素ガス
の平衡反応に目的ガスの反応が加わり、

- 混成電位の形成

によりセンサーとして機能します。