

I-2 電極電位の測定

学籍番号 : s0319007

氏名: 上野智也

共同実験者 : 荒巻俊太 五十嵐武

伊藤絵美里 伊藤優希

伊藤龍平 上野健斗

片野峻太郎 川瀬悠太

水島悠人

実験実施日 : 2021/7/21

レポート提出日: 2021/7/29

1 目的

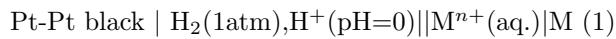
銀-塩化銀電極を参照電極に用いて、金属/金属イオン系の電極電位の測定をし、ネルンストの式について学習する。

2 原理

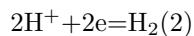
2.1 電極電位

電極と電解液の界面には、それぞれの相の内部電位に由来する電位差が生じている。これをガルバニ電位差と呼ぶ。電極と電解質が平衡状態にあるときのガルバニ電位差を平衡電位差とする。外部電源を用いて電極の内部電位を大きくしてガルバニ電位差を平衡電位差からはずると、電極内部の電子エネルギーは小さくなる。すると、電極表面で酸化反応がおこり、電解質から電極に向かって電子が流れる。一方、電極の内部電位を小さくすると、電極内部の電子のエネルギーが大きくなるので、電極表面での還元反応を伴って電極から電解液に電子が流れる。したがって、電極反応を理解し制御するためには、ガルバニ電位差を知れるとよさそうである。しかし、ガルバニ電位差を直接測定することは難しい。一般的な電位差計でガルバニ電位差を測定しようとすると、基準端子を電解液に浸漬し、測定素子を電極と接続することになる。この時、基準端子と電解液との間に新たな界面が生じるためである。すなわち、我々は少なくとも2つ以上の異相界面(電極-電解液面)を形成なしに電位差を測定することができないということになる。

一方の端子を電極と電解液の起こり。溶液中の金属イオン M^{n+} と金属 M との酸化-還元対 M^{n+}/M に関する電極電位 $E_{M^{n+}/M}$ は、その電極と標準水素電極から構成される以下の式で表される電池の起電力として定義される。



電池式において、”|”は電位差のあらわれる電極-電解液界面(電子伝導体とイオン伝導体の界面)を表し、”||”は電位差が無視できる2つの電解液の接触界面(液絡)を表す。例えば、KCl 寒天塩橋と試料溶液との界面がこれに相当する。標準水素電極は図1の模式図に示されるような構成の電極で、白金黒電極(白金上に白金をメッキして製作されるきわめて表面積の大きな電極で黒色に見える)を pH=0 の溶液に浸漬し、これに 1bar($=10^5\text{Pa}$) の水素ガスを吹き付けることで稼働する電極で、以下の式の反応が電位決定反応となる。



$$E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}/P^\circ}{a_{H^{+2}}} \quad (3)$$

取り決めにより、いかなる温度においても、 $E^\circ_{H^+/H_2}$ を 0V とする。 P° は標準圧力で 1bar である。標準水素電極では pH=0, $p_{H_2}=1\text{bar}$ であるから、 $E^\circ_{H^+/H_2}=0\text{V}$ となる。したがって電池式(1)の起電力 emf_1 は、

$$emf(1) = E_{M^{n+}/M} - E_{H^+/H_2} = E_{M^{n+}/M} \quad (4)$$

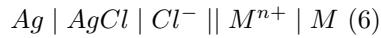
となる。したがって、電池の起電力から酸化-還元対 M^{n+}/M に関する電極電位 $E_{M^{n+}/M}$ が求められる。 $E_{M^{n+}/M}$ は、次の式のように溶液中の金属イオンの活量に依存する。

$$E_{M^{n+}/M} = E^\circ_{M^{n+}/M} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \quad (5)$$

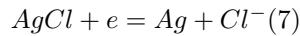
式(5)をネルンストの式と呼んでいる。希薄溶液であれば、 $a_{M^{n+}} = [M^{n+}] \text{mol/L}$ と近似できる。また、 $a_{M^{n+}/M} = 1, a_M = 1$ のときの電極電位を標準電極電位と呼ぶ。また、標準水素電極の電位を基準を電位を基準に測定された電極電位の単位には、V_{vs.SHE}を用いる。

2.2 銀-塩化銀電極

我々が電極電位を測定する場合、水素標準電極を用いる事は少ない。標準水素電極は、可燃性のガスを使用することによって、1atmの水素雰囲気を維持するのに気密性の高い容器が必要である、長期にわたって安定してpH=0を維持する溶液の作製が困難であるなど実用的な電極とは言い難いためである。本実験では、標準水素電極の代わる電極として、銀-塩化銀電極がよく用いられる。すなわち、電極電位の測定を次のような電池の起電力として測定する。



銀-塩化銀電極は、銀の表面を塩化銀で覆い、これを濃厚塩化カリウム溶液に浸漬して作製する。電位決定反応および電極電位は、



$$E_{AgCl/Ag} = E^\circ_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (8)$$

であり、溶液中の塩化物イオンの活量によって決定される。濃厚塩化カリウム溶液としては、3.33mol/Lまたは飽和濃度のものが良く用いられ、これらの電極電位はそれぞれ、 $E_{AgCl/Ag} = +0.206 \text{ V vs. SHE}$ (25°C), $E_{AgCl/Ag} = +0.199 \text{ V vs. SHE}$ (25 °C)と測定されている。標準水素電極や銀-塩化銀電極のように電極電位測定の基準となる電極を参照電極、照合電極または、基準電極という。

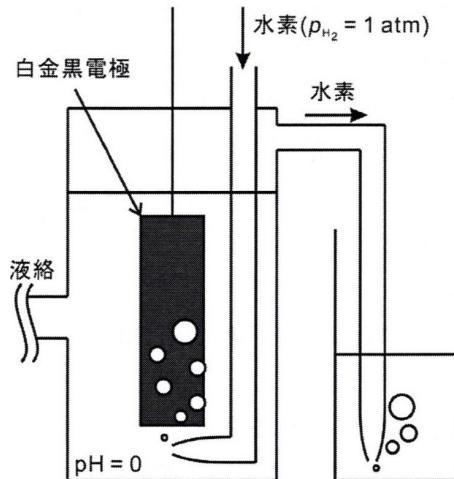


図1 標準水素電極の模式図

3 実験方法

3.1 用いる試薬・器具

電極用金属:銅

参照電極:銀-塩化銀電極 (3.33mol/L 塩化カリウム溶液に浸漬したもの。液絡には塩化カリウム寒天塩橋を用いる。)

電解液:硫酸銅溶液 (支持塩 0.1mol/L H_2SO_4 金属イオン濃度 10^{-3} -1mol)

エッティング液:2 倍希釀硝酸 (銅用)

その他の試薬、器具:蒸留水、エタノール、スタンド、クランプ、ムツフ、マグネチックスターーラー、スターーチップ、ビーカー (300mL) 、デジタルマルチメーター、ドライヤー、ジャッキ

3.2 手順

1. 300mL ビーカーに測定する電解液とスターーチップを入れ、スターーラー上に置く。
2. 測定する金属板をエッティング液に浸漬し、表面の酸化被膜を取り除く。表面殻気泡が生じたら引き上げ、蒸留水で洗浄後、エタノールを少量かけてドライヤーで乾燥する。
3. クランプに銅板を取り付けて、スタンドに取り付ける。
4. クランプの高さを調整して銅板を電解液中に浸漬させる。
5. マグネチックスターーラーの電源を入れて、電解液を攪拌する。攪拌速度は溶液中央が 10mm 程度沈み込む程度でよい。
6. 寒天塩橋の先端が金属板の近傍に位置するように、銀-塩化銀電極を設置する。必要に応じてジャッキを用いる。
7. 攪拌を停止してデジタルマルチメーターの端子を金属板と銀-塩化銀電極につなぎ、直流電圧を測定して記録する。
8. 1-7 を様々な硫酸銅濃度の溶液を用いて行う。
9. 後片付け



図 2 電極電位の測定実験装置写真

4 結果の整理

実験で得られた値は以下の通り。電極電位 (V vs. SHE) は起電力 (V) に 0.206V を足した値である。

表 1 Cu^{2+} 濃度と測定電位の関係

Cu^{2+} 濃度 (mol/L)	起電力 (V)	電極電位 (V vs. SHE)
0.0005	0.039	0.245
0.001	0.040	0.246
0.005	0.059	0.265
0.01	0.062	0.268
0.05	0.086	0.292
0.1	0.092	0.298
0.5	0.111	0.317
1	0.116	0.322

表 1 より、横軸を対数をとった Cu^{2+} 濃度 (mol/L)、縦軸を電極電位 (V vs. SHE) としてグラフを作成すると、以下のようなになる。片対数グラフを用いた理由は、濃度の値の範囲が電極電位の値の範囲に比べて極端に広かったためである。また、グラフ中の破線は Excel を用いて出した近似曲線であり、 Cu^{2+} の濃度が 1mol/L の軸と交わるとき、電極電位は 0.322V vs. SHE。これが、今回の実験で求めたかった電極電位である。

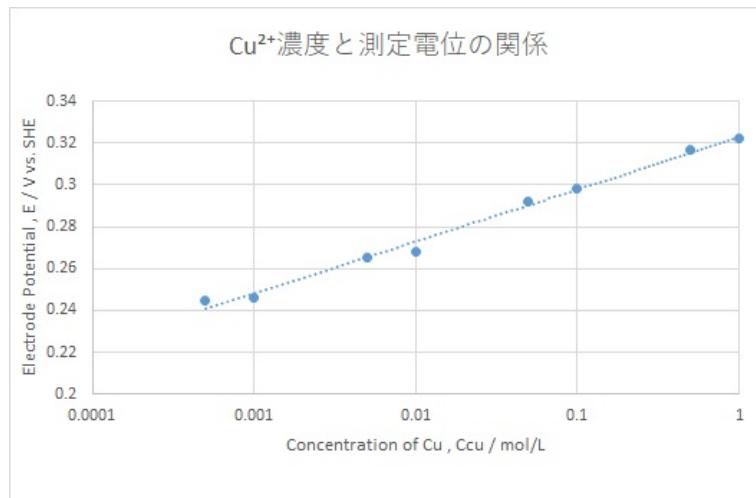


図 3 Cu^{2+} 濃度と測定電位の関係のグラフ

5 レポート課題

1. 電極電位の測定結果と文献値を比較し、測定誤差とその原因を検討

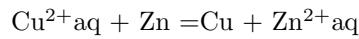
参考文献 [1] から文献値は 0.337 V vs. SHE であり、今回の実験の結果から測定値は 0.322 V vs. SHE 以下の式を用いて相対誤差を求めると、4.45% となる。

$$\frac{\text{文献値} - \text{測定値}}{\text{文献値}} \times 100 [\%]$$

誤差の原因として考えられるのは、文献値と測定環境が違うことである。文献値は標準状態 (1 気圧、25 °C) で計測しているが、実験した環境は、標準状態ではないため、誤差が生じたと考えられる。実験中の気圧や気温は計測していなかったため誤差の修正ができないため、次に実験するときは計測する必要がある。

2. 銅イオンを含む溶液に金属亜鉛を投じると金属 Cu が析出する。この時、溶液中の銅イオン濃度はどこまで下がるか求めよ。

Cu²⁺ 含有溶液に金属 Zn を加えると、次の反応が起きる。



反応のギブズエネルギー変化は次のように表せる。ただし、 ΔG^0 は標準生成ギブスエネルギー

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}}$$

反応が平衡するとき、 $\Delta G=0$ となる。すなわち、

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}}$$

ここで、上式の左辺と右辺について考える。

左辺について

起電力 emf とギブズエネルギー変化には次の関係がある。

$$\text{emf} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

平衡状態では

$$\begin{aligned} \text{emf}^0 &= -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad \text{すなわち } \Delta G^0 = -nF \text{emf}^0 \\ \text{emf}^0 &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0.337 - (-0.763) = 1.10 \text{ V vs. SHE} \end{aligned}$$

ただし、 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ の値は、参考文献 [2] から持ってきた。n は反応電子数 (今回は 2 個)、F はファラデー定数 (TA から教えてもらい、96485 C/mol とした。)

$$\text{すなわち、} \Delta G^0 = -2.12 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

次に、右辺について考える。

まず、以下のように近似する。

$$a_{Cu^{2+}} = [Cu^{2+}], a_{Zn^{2+}} = a_{Zn} = a_{Cu} = 1$$

R は気体定数、T は温度でそれぞれ $8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ 298K とする。

すると、右辺は以下のようにあらわせる

$$-RT\ln[Cu^{2+}]$$

左辺と右辺を合わせると

$$\begin{aligned} -2.12 \times 10^5 &= -RT\ln\frac{1}{[Cu^{2+}]} \\ \ln[Cu^{2+}] &= \frac{-2.12 \times 10^5}{RT} = \frac{-2.12 \times 10^5}{8.314 \times 298} \simeq -85.6 \\ [Cu^{2+}] &= e^{-85.6} \simeq 6.67 \times 10^{-38} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

したがって、銅イオン濃度は $6.67 \times 10^{-38} \text{ mol/L}$ まで下がる。

3. 塩橋とはどのようなものか、役割と作成方法を書け。

塩橋について

異なる電解質水溶液間の液間電位差は濃厚 KCl 水溶液をその間に挿入することによって、小さくできる。この目的で挿入する電荷質溶液を塩橋という。

塩橋の役割

異なる電解質水溶液間の液間電位差を小さくすること。また、両側の液相の直接の混合を避けること。つまり、塩橋の両側の電極を近似的に切り離して考えることができる。塩橋は両側を電気的につないだままで、それぞれの側の組成を独立に変化させることを可能にする。

塩橋の作成方法

50mL ビーカーに飽和塩化カリウム溶液 20mL を入れ、これに薬さじ $1/3$ 程度の寒天粉末を加えて加熱する。寒天粉末が溶けたら、気泡が入らないように注意して、この溶液を U 字型ガラス管に入れ、寒天が固まるまで静置する。

4. 参照電極とはどのようなものか、求められる条件や種類を調べて書け。

参照電極とは、電極電位を相対値として測定するとき、基準となる電極の総称。測定対象の電極と組み合わせて電池を構成する。

参照電極に求められる条件

- (1) 可逆電位を示し、それがネルンスト式に従うこと
- (2) その可逆電位が長時間安定で、かつ再現性が良いこと
- (3) 電極系でのボルタンメトリー等の場合、測定の際に流れる電流によって電位は無視しうる程度しか変化せず、また微小電流が電極に流れ電位が変化した場合でも、ヒステリシスを示さずすぐにもとの電位に戻ること。
- (4) 温度変化に対する電位のヒステリシスがないこと。

- (5) 液間電位差がないか、または小さいこと。また微小電流が流れても液間電位差が変化しないこと。
- (6) 電極が金属とその難溶性の塩から構成されている場合、金属塩の溶解度が小さいこと。
- (7) 製作が容易で取り扱いが便利なこと。

ここで、ボルタンメトリーとは、電気化学反応を利用して定性・定量分析を行う分析方法のひとつである。測定対象にかける電極電位を一定速度で変化させ、応答する電流-電圧特性から物性を分析する。ヒステリシスとは、一つの量 A を増加させていくとき、他の量 B はそれに伴って変化するが、次に A を減少させても、B はもときた道筋を戻らない現象をいう。

参照電極の種類

水系の参照電極

- ・標準水素電極 (SHE):電極電位の一次標準となる電極。取り扱いが面倒なため、実際の測定ではほぼ使用されない。
- ・可逆水素電極 (RHE):測定液と同じ pH で動作する簡易版 SHE。測定液の pH が 1 変わると、電極電位が 59mV 変化するため、燃料電池向け酸素還元触媒評価など H^+ が関与する測定に良く用いられる。
- ・AgAgCl 電極（内部溶液飽和 KCl）:最も広く水系の測定で使用されている参照電極。多くの測定液で電位が安定。作製も簡単。過塩素酸イオンを含む測定液とは塩を形成してしまうため不向き。
- ・Ag/AgCl 電極（内部溶液 NaCl）:カリウムイオン K^+ の測定液への混入を避けたい時に使用。
- ・Hg/HgCl₂ 電極（飽和カロメル電極）:過去最も広く使用されていたであろう参照電極。水銀を含むので最近は環境の観点から使用されにくくなっている。
- ・Hg/Hg₂SO₄ 電極:特に塩化物イオン Cl^- の測定液への混入を避けたいときに使用。
- ・Hg/HgO（内部溶液 NaOH か KOH）電極:アルカリ系の測定液で使用。液絡部の素材はアルカリ系に対応可能なセラミックスなどを使用する必要あり。

非水系の参照電極

- ・Ag/Ag+ 電極:Ag 線を AgNO₃ などの Ag 塩を有機溶媒に溶解したものに浸漬して使用。多くの有機溶媒系で用いられる。AgOTF（トリフルオロメタンスルホン酸銀）などの Ag 塩をイオン液体に溶解して Ag 線を浸漬して使用することで、イオン液体でも使用されることがある。Ag+ は光により還元してしまうので、長期測定などでは取り扱いにくい。
- ・疑似参照電極:ただの Ag 線などをそのまま測定液に浸けて使用。この電極電位は絶対値としてはあまり意味を持たないが、測定液中で安定であれば一つの基準電極として使用できる。Pt や Ti など不活性な電極材料が同様の使い方をされる場合がある。

6 考察

実験の改善方法として以下のことが挙げられる。

まず、実験時の気圧と気温を測っておくこと。今回の実験は、測定値と実験値を比較するため、両者の観測条件をなるべく同じにしなくてはならない。

次に、今回の実験では一度しか電極電位を測定しなかったため、誤差の割合が多い。より多く測定を行い観測できた電極電位の平均をとることで、誤差の割合を小さくする事ができる。

参考文献

- [1] 山下, 山口 「銅の電析における添加材の吸着技術」 1 ページ目
URL:https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/60/12/60_12_761/_pdf (閲覧日:2021/7/28)
- [2] 基礎電気化学（1）～電離と電気分解～ 3 ページ目
URL:<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/matsumotolab/Echem7.pdf> (閲覧日:2021/7/29)
- [3] 垣内隆 「第1回 電気化学における電位のいろいろ (1) 電池の起電力, 液間電位差, 塩橋, 標準電極電位」 3 ページ目
URL:https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/81/11/81_13-11-TE0117/_pdf/-char/ja (閲覧日:2021/7/29)
- [4] 東海大学工学部応用化学科 「酸化還元電位」 3 ページ目
URL:<http://www.ek.u-tokai.ac.jp/img/redox.pdf> (閲覧日:2021/7/29)
- [5] 「参照電極」 服部武志編 物理事典 旺文社 2010 年
- [6] 「ボルタンメトリー」 服部武志編 物理事典 旺文社 2010 年
- [7] 「ヒステリシス」 吉村ほか編 化学辞典 第2版 森北出版 2009 年
- [8] 大阪武男 「電位測定」 1,2 ページ目
URL:https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/68/7/68_610/_pdf/-char/ja (閲覧日:2021/7/29)
- [9] 東陽テクニカ 「電気化学ソリューションマガジン Vol.03」
URL:https://www.toyo.co.jp/material/contents/detail/backnumber_denka003.html (閲覧日:2021/7/29)