

水素電極(RHE), 銀塩化銀電極(SSCE)について

RHE, SSCE の特徴, 使用例

1.はじめに

水素電極(Hydrogen Electrode)は教科書にも載っており、よく知られたものかもしれないが、どの溶液でもPtのような電極を置き、水素ガスを通じることで水素電極の電位は生じる。どの溶液でもその溶液のpHにおける水素電極を可逆水素電極(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)と呼び、電気化学測定においてはとても重要な役割を果たす。 それでは、なぜ RHE が重要なのか。

H⁺の関与する電極反応を調べるときは非常に都合がよい。RHE の電位は pH が 1 つ変化すると -0.0591V(25°C)ずつ変化する。H⁺の関与する反応の電極電位も RHE と同様に pH に依存し、多くの場合、RHE と同様に pH が 1 変化すると -0.0591V(25°C)ずつ変化する。したがって、電極反応の過電圧の原点も pH が変われば変化する。そのため、RHE を基準にすると電極電位と RHE の電位の pH 依存性が打ち消され、どの pH でも原点は RHE 基準で同じ値になり、過電圧をグラフから即座に求めることができる。これを SSCE 基準で調べると、pH が変わると過電圧の原点も変化するので、常に pH を測定しながら補正を行うことが必要になり、とても煩雑である。

ただし、H⁺が関与しない反応を調べるときには、pH が変化しても電位が変わらない銀塩化銀電極,SSCE を使う方がよい。

2.RHE と SSCE の pH 依存性, RHE 基準の CV の原点

図 1

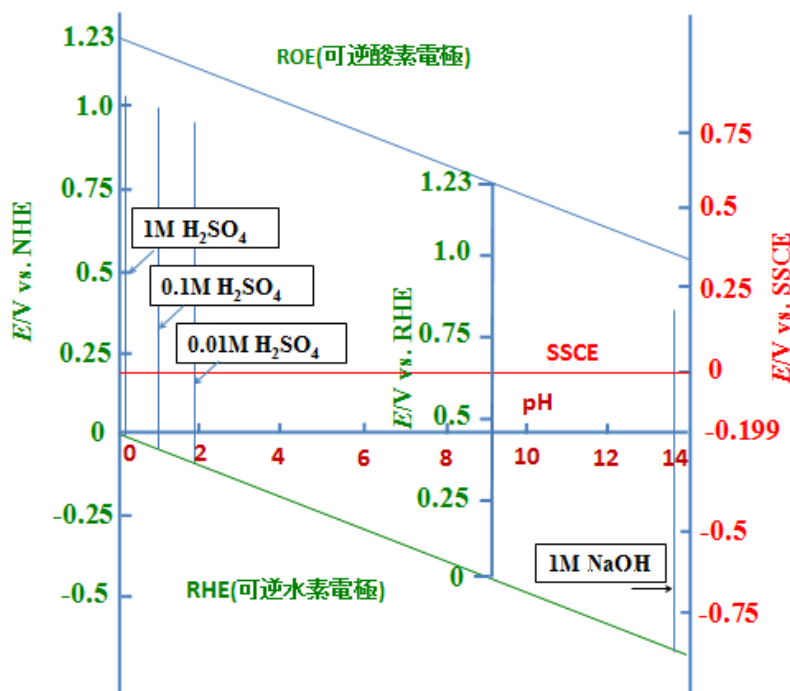


表1 NHE,RHE, SSCE を基準にした RHE(可逆水素電極)の電位

溶液組成	pH	RHE(可逆水素極)の電位		
		NHE基準/V	RHE基準/V	SSCE基準/V
1MH ₂ SO ₄	0.14	-0.008	0	-0.207
0.1M H ₂ SO ₄	0.97	-0.057	0	-0.256
0.01MH ₂ SO ₄	1.91	-0.113	0	-0.312
1MNaOH	13.7	-0.810	0	-1.009

SSCE, RHEの電位差は

$$E_{SSCE} - E_{RHE} = 0.0591 \times \text{pH} + 0.199$$

である

3.RHE の電位と pH の関係 - 実測値

25°Cで SSCE を基準にそれぞれの pH における RHE の電位を測定した。

酸性領域では H₂SO₄ を、pH4 - 10 の領域では pH メーター校正用緩衝液を、強アルカリ液には 1M NaOH を用いた。測定値のばらつきは非常に小さく、最小二乗法によるプロットの pH=0 の値は NHE 基準の SSCE の値を示し、通常用いられている値と同じであることが確かめられた。

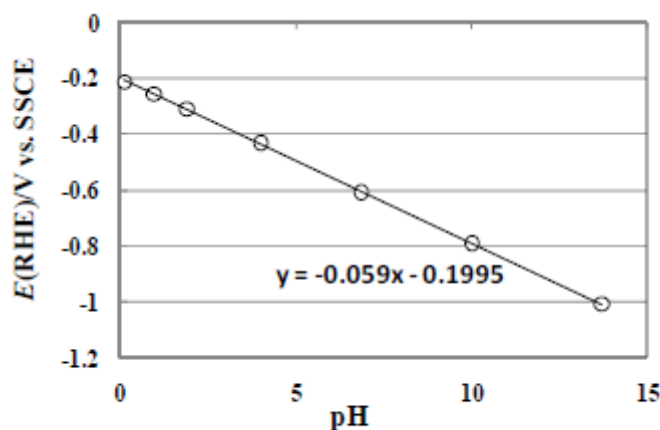


図2 RHE の電位と pH の関係

4. RHE、SSCE を基準にした CV

4.1 H₂SO₄溶液中の CV

RHE 基準、SSCE 基準で同じ形状の CV が得られることがわかる。

RHE の電位と SSCE の電位差は $E_{SSCE} - E_{RHE} = 0.0591 \times pH + 0.199$

電位-範囲は RHE 基準では 0.05-1.5V Vs.

RHESSCE 基準では(-)0.157-1.293V vs. SSCE とした。

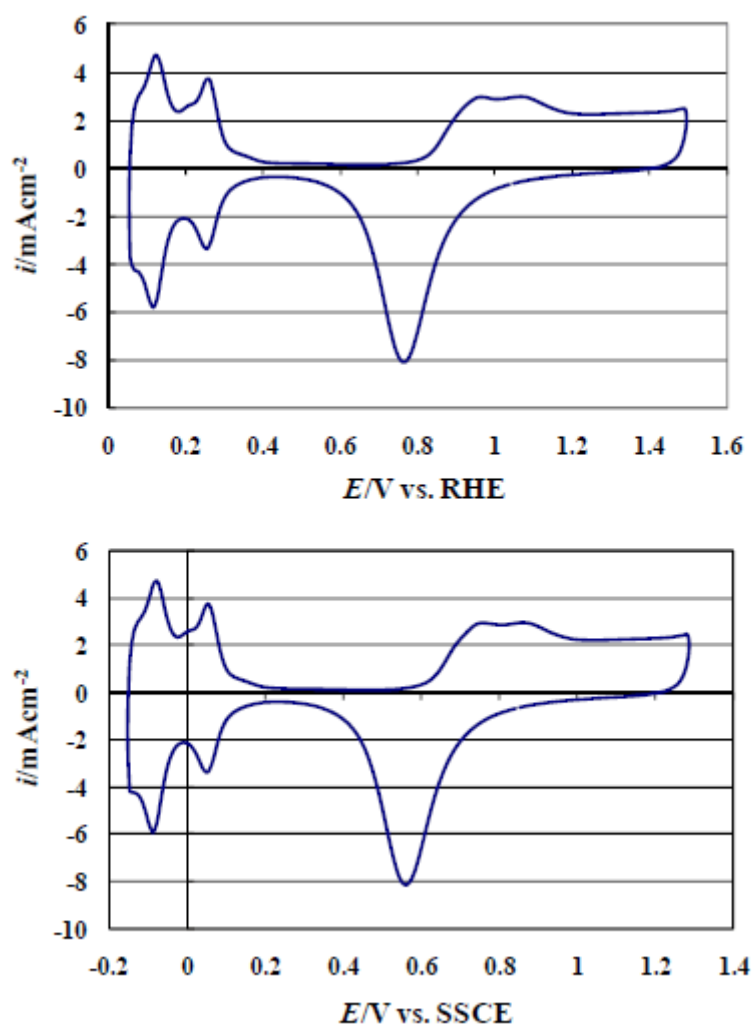


図3 1M H₂SO₄中の CV

4.2 NaOH 溶液中の CV

H₂SO₄中とは形状が異なるが、RHE 基準、SSCE 基準で同じ形状の CV が得られることがわかる。

RHE の電位と SSCE の電位差は pH=13.6 を考慮すると $E_{SSCE} - E_{RHE} = 0.0591 \times 13.7 + 0.199 = 1.009$

電位操作範囲は RHE 基準では 0.05-1.5V vs. RHE

SSCE 基準では -0.959-0.491V vs. SSCE とした。

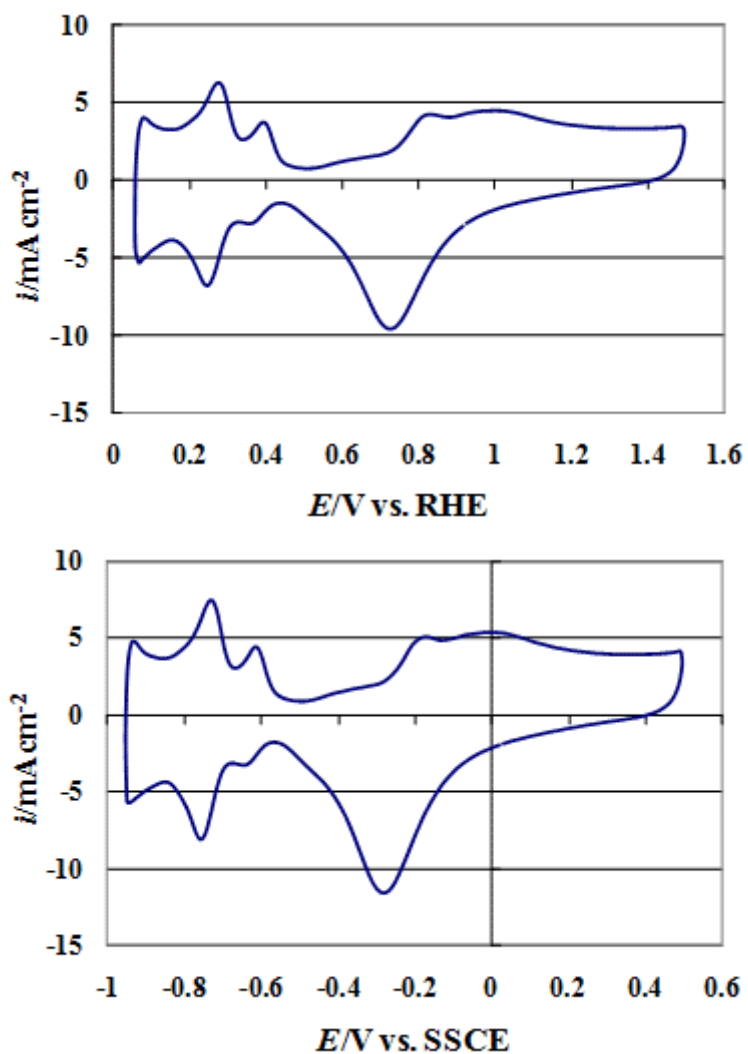


図4 1M NaOH 中の CV

4.3 RHE、SSCE 基準にした LSV

H_2SO_4 中に O_2 をバブルさせ、液を攪拌しながら LSV 法で Pt 電極上の酸素還元を調べた。実験は静止電位から 0V vs. RHE および -0.206V vs. SSCE まで 1mVs^{-1} で電位走査を行った。酸素の理論還元電位は 1.23V vs. RHE だから RHE を基準にすると酸素還元の過電圧は図から直ちに求められ、 $i=1\text{mAcm}^{-2}$ では 0.37V となる。これに対して SSCE を基準にすると酸素還元電位は pH の補正をしないと求められず、煩雑になる。RHE 基準でも SSCE 基準でも形状は同じで 0.8V vs. RHE から O_2 の拡散電流が見られる。

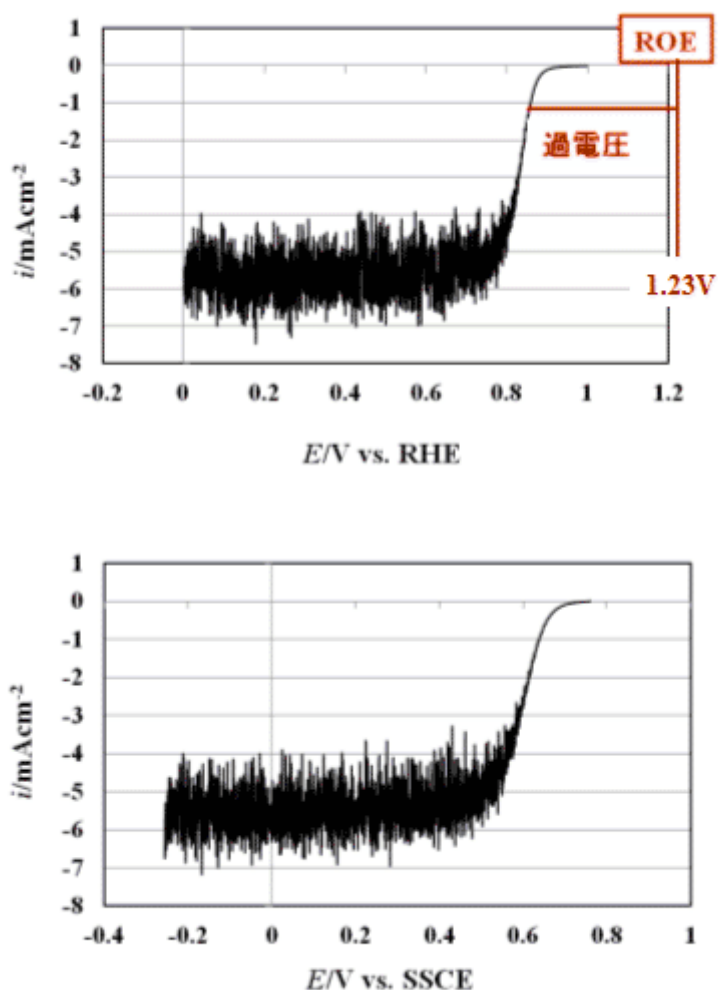


図 5 0.1M H_2SO_4 中の O_2 還元挙動の検証

5.まとめ

1. RHEはpHが変化すると酸性領域から強アルカリ領域にわたるまで25°Cで-0.0591V/pHずつ変わることがKMラボ製の電極で確かめられた。
2. H^+ の関与する反応ではその標準電位はRHEと同じようにpHに依存して変化する。静止電位(Rest Potential)の考え方、過電圧の取り扱いはRHEを基準にすると非常に簡単である。電極電位の基準値としてよく知られているSSCEやNHEをもとに整理すると間違った取り扱いをすることがあるので注意が必要である。
3. RHE基準とSSCE基準で測定する場合の電位の取り扱いを H_2SO_4 , NaOH中におけるPtのCVを例に示した。RHE基準だと水素発生の電位、酸素の還元電位(Oxygen Reduction Reaction, ORR)が直ちにわかりCVの電位走査幅を考えるのがきわめて容易である。
4. 酸素還元の触媒能を調べる一助となるように酸素雰囲気下、Ptを使ったCVおよび定常状態に近いLSVを示した。Ptは酸素還元には最も良い触媒であるといわれているが、それにもかかわらず、1.23Vという理論値通りには還元が進まない。燃料電池では1.23Vからのずれ、すなわち過電圧が重くのしかかる。
5. H^+ の関与する触媒の働きを検証する上ではRHEがいかに有効に使われるかを、いくつかの実験例で紹介した。