

# 電極問題についての一考察

Problems of electrodes as an electric field sensor

京都大学理学部 橋本武志

Hashimoto Takeshi

Faculty of Science, Kyoto University

## 1. はじめに

電位を測定する目的で電極を使用する際には、センサーとしての電極の性質をよく知っておくべきである。個々の研究者たちの中にはこれまで、それぞれの考えを持って電極を製作し、その特性を調べてきた方もおられる違いはない。しかし、この種の問題に関して定量的な議論のなされている文献は、(国内では特に)非常に少ない。そのため、個々の研究者の得た電極に関するデータを検証、総合して、よりよいものを開発していくという過程がうまく機能していないように思われる。例えば、鉛-塩化鉛電極は1940年代にはすでに国内で使用されていたようだが、一部には雑音が大きいとする人々もおり、その性能についてはいまだに、良い/悪いといったことが話題にのぼったりしている。電極問題について地球電磁気学者たちがはっきりとした解答を与えられないでいるのは、個々の研究者がそれぞれ生半可な実験を行った上、その結果を不用意に喧伝するためであると考えている人もいる。しかし、著者は、むしろ個々の研究者が自分の得た結果を適切な形で公表することを怠ってきた(或いは公表のための適切な場所がなかった)ことの方が大きな原因だと考えている。

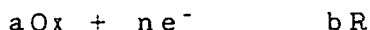
1994年2月に行われたCAシンポジウムでは電位計測に関するセッションが設けられた。しかしながら、電極問題に関しては各方面から十分なデータを使って議論が尽くされたとは言い難い。それどころか、電極の問題に関しては50年前から何も進歩が見られないという批判まで聞かれた。このような状況を打開するためには、電極問題にからむ種々の要因を整理し、問題点を明らかにした上でひとつずつ解決していく姿勢が必要であると考えている。本稿では過去に行われてきた研究例を紹介しながら安定な電極の条件について考えてみたい。同時に著者自身の実験結果も呈示し、今後の研究のために僅かながら貢献できればと考える次第である。

## 2. 電気化学的背景

一般に、異なる物質の接触面では電位差が生じる。金属を電解質溶液に浸すことを考えてみると、浸漬前の金属、溶液はそれぞれ電氣的に中性であるが、浸漬と同時に金属/溶液界面では二相平衡を保つために、界面を通して荷電粒子の移動が起こる。この荷電分離は両相のFermi準位が等しくなるまで進行する。このことは、両相の電気化学ポテンシャル(電氣的ポテンシャルと化学的ポテンシャルの和)が等しくなることと等価である(佐々木・九内)<sup>1)</sup>。これと関連して(相互の因果関係は必ずしも簡単ではないが)水分子などの双極子が配向する。従って、固液界面には荷電分離による電気二重層と、配向双極子による電気二重層

が直列に存在し、前者の作る電位差は外部電位差、後者のそれは表面電位差と呼ばれる。

(注：浜野ら(1984)<sup>21</sup>は、溶液相の電位と金属相の電位の差を表面電位と呼んでいるが、これは電気化学の定義とは異なるものである。) 平衡状態における、溶液相に対する金属相の電位を電極電位あるいは単極電位と呼び(岩波・理化学辞典<sup>21</sup>)、一般化した電極反応式



について次のNernst の式で表される。

$$E = E_0 + (RT/nF) \log \left( \frac{\{Ox\}^a}{\{R\}^b} \right) \quad (1)$$

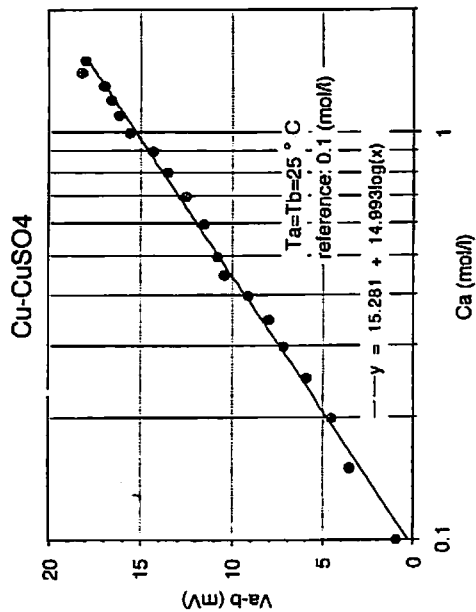
ここで、Rは気体定数、Fはファラデー定数、Tは絶対温度、{Ox}、{R}は、それぞれOxとRの活量である。注意すべきことは、単極電位はその絶対値を測定したり、計算によって求めることができない(佐々木・九内)<sup>11</sup>点である。我々が測定できるのは二つの電極の単極電位の差であるため、電極電位は相対値で表示することになっている。よく知られているように、標準水素電極の単極電位を0(V)と決めている(温度係数も0とする)。従って(1)式中のE<sub>0</sub>を、標準水素電極を基準とした、標準状態での単極電位の差にとれば、(1)式はそのまま或る電極についての、標準水素電極に対する単極電位を表すことになる。このときのE<sub>0</sub>を標準電極電位と呼んでおり、種々の電極の標準電極電位は大抵の電気化学の教科書に載せられている。ここでは、沖(1969)<sup>41</sup>に載せられている値を引用しておく(第1表)。

Nernstの式を用いれば、異種の電極の組を用いて「電池」を作ったときの電極間電位差を求めることができる。例えば、著者の測定によれば、銅-硫酸銅電極と鉛-塩化鉛電極を同一の水槽中においた場合の電極間電位差は、鉛-塩化鉛電極が、銅-硫酸銅電極に対して約460(mV)低い電位を示すが、これは第1表中のPb/Pb<sup>2+</sup>電極の標準電極電位(-0.126V)と、Cu/Cu<sup>2+</sup>電極の標準電極電位(+0.337V)の差にほぼ等しい。大まかなことを知りたい場合にはこのように標準電極電位の差を考えただけでも大きな間違いは生じない。(1)式からは、溶液に溶けているイオンや分子の活量による電極電位の変化もわかる。例えば、銅-硫酸銅電極の電極電位は、 $E = E_0 + 0.03 \times \log \{Cu^{2+}\}$  で表される。著者の実験では、第1図に示した通り、CuSO<sub>4</sub>の濃度の対数値に対する電極電位の係数はほぼ+0.015Vであった。

(1)式の右辺第2項には、系の温度Tも含まれているので電極電位の温度依存性も説明できそうであるが、実は右辺第1項の標準電極電位もまた温度の関数であるので、標準電極電位の温度依存性が測定されていない電極については(1)式からすぐに電極電位の温度係数を求めることはできない。Ives and Janz(1961)<sup>51</sup>には、いくつかの電極について各温度における標準電極電位の測定値が詳しく示されている。沖(1969)<sup>41</sup>には25°CでのE<sub>0</sub>の温度係数が示されている(第1表)。E<sub>0</sub>の温度変化込みの電極電位Eの温度係数の測定例を第2表に示す<sup>61,71</sup>。Petiau and Dupis(1980)<sup>71</sup>は、電解質溶液の濃度を変えて電極電位の温度係数を測定し、温度係数がゼロになる濃度を推定している。ただし、Cu<sup>2+</sup>/Cu電極については必要な電解質の濃度が大きすぎて実際には実現不可能であるとしている。

Nernstの式は熱力学から導出されたものであって、平衡状態に関する式である。従って、有限の電流を電極に流している状態などの非可逆過程については正しい答を与えない。非可

半 価 反 応	$E^{\circ}(25^{\circ}\text{C})$ (V)	$dE^{\circ}/dt$ (mV/deg)	半 価 反 応	$E^{\circ}(25^{\circ}\text{C})$ (V)	$dE^{\circ}/dt$ (mV/deg)
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7991	-1.000	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126	-0.451
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66	+0.501	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0.987	—
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.50	—	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1.2	—
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403	-0.093	$\text{Pu}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pu}$	-2.03	+0.06
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277	-1.054	$\text{Pu}^{4+} + 4e \rightleftharpoons \text{Pu}$	+0.97	+1.40
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74	+0.468	$\text{Rh}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Rh}$	+0.8	—
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337	+0.006	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.140	—
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.521	-0.058	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63	—
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$	+0.789	—	$\text{Th}^{4+} + 4e \rightleftharpoons \text{Th}$	-1.90	+0.28
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	-2.37	+0.103	$\text{Ti}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-0.3363	-1.327
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18	-0.08	$\text{U}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{U}$	-1.80	-0.07
$\text{Mo}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.2	—	$\text{V}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{V}$	-1.18	—
$\text{Nb}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1.1	—	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628	0.091
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25	+0.05			



電 極	温度係数(mV/°C)	引用
$\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ (飽和)	+0.9	九里(1958)
$\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ (1.4mol/l)	-0.36*	Petiau & Dupis(1980)
$\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ (0.5mol/l)	-0.7	著者
$\text{Ag}/\text{AgCl}$ (飽和)	-0.65	九里(1958)
$\text{Ag}/\text{AgCl}$	-0.41*	Petiau & Dupis(1980)
$(2.8 \times 10^{-4} \text{mol/l})$	-0.75	九里(1958)
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (飽和)	-0.32*	Petiau & Dupis(1980)
$\text{Pb}/\text{PbCl}_2$	-0.04*	Petiau & Dupis(1980)
$(1.55 \times 10^{-6} \text{mol/l})$		
$\text{Pb}/\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	+0.1*	Petiau & Dupis(1980)
$(1.88 \text{mol/l})$		
$\text{Sn}/\text{SnCl}_2$ (1.4mol/l)	+0.2*	Petiau & Dupis(1980)
$\text{Cd}/\text{CdCl}_2$ (7.33mol/l)	+0.46*	Petiau & Dupis(1980)

(左) 第1表: 種々の電極系の標準電極電位とその温度係数  
(沖(1980)<sup>4)</sup>による)

(左下) 第1図: 銅-硫酸銅電極の電極電位の溶液濃度依存性  
標準電極の溶液濃度は0.1(mol/l)  
(著者の実験による)

(右上) 第2表: 種々の電極系の電極電位の温度係数  
九里<sup>5)</sup>, Petiau and Dupis(1980)<sup>7)</sup>および著者による。  
\*は25°Cでの値を表す。

逆現象を定量的に記述するためには非平衡の熱力学を援用しなければならないが、著者の力量を超えるので本稿では扱わない。

### 3. 安定な電極の条件

#### 3-1 電極の構造に関する考察

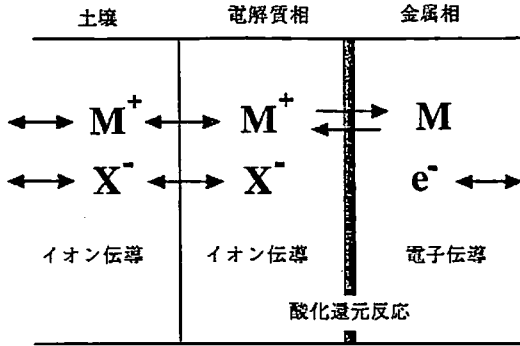
この章では、少ないながらも過去の研究例を参考にしつつ、安定な電極の条件について考えてみる。まず、電極として安定な構造とはどういうものかについて考察してみる。

金属と電解質溶液を含む電極系を模式的に表現する（第2図）。このような系を考えたときの電荷の流れは、3つのはっきり異なる種類の現象を含んでいることがわかる。すなわち、(a) 金属相内での電子伝導による電荷の流れ、(b) 電解質溶液相内および土壤中でのイオン伝導による電荷の流れ、(c) 金属相と電解質溶液相との橋渡しとなる酸化還元反応による電荷の流れ、である。土壌と溶液相ではいずれもイオンの運動によって電荷の移動が行われるので、両者の界面では、拡散電位などの他にはさほど大きな電位差は生じないとされている。それに対して、溶液相と金属相の界面では化学反応があるためにそれを支配するパラメータの変動が電極の電位に大きな影響を与える可能性をはらんでいると考えられる。

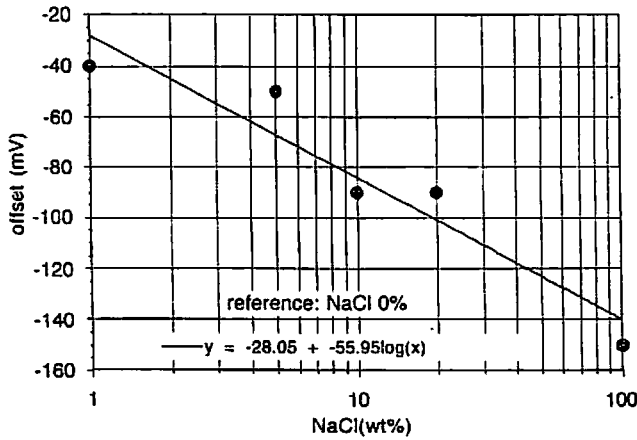
系に電流を流していない状態では電解質溶液相と金属相との間に $M^+/M$ の平衡が成り立っている。金属イオンの温度を変えるとこの平衡点が移動して両相の電位差が変化することは先に述べたとおりである。電極を通して電流を流すと、両相の間で酸化還元反応が起こり溶液相の金属イオン濃度が変化してしまう。これが分極現象である。溶液相としてあらかじめ $M^+$ イオン濃度の高いものを使用してその変化を小さくしようとしたものが銅-硫酸銅電極などのいわゆる非分極性電極である。このとき、溶液相を $M^+$ イオンの飽和状態にしてMX固体を共存させておくのが良いといわれることがあるのは、有限の電流が流れて $M^+$ 濃度が変化しようとしてもMX固体が「直ちに」電離あるいは析出することによってそれを阻止することを期待するからである。MXとして $M^+$ イオンの難溶性塩を用いてこうした状態を実現しているのが鉛-塩化鉛電極などの非分極性電極である。（注：地球電磁気学関係の文献の中には、「平衡電極」という言葉を、非分極性電極の意味で使用しているものがあるが、著者の調べた限りでは「平衡電極」という言葉で定義される種類の電極は電気化学の文献には見られない。Peliau and Dupis (1980)<sup>7)</sup>は、金属と溶解度の大きな電解質溶液の組み合わせによる電極を第1種非分極性電極、金属とその難溶性塩の組み合わせによる電極を第2種非分極性電極と呼んでいる。電気化学の文献（例えば沖, 1969)<sup>4)</sup>では、金属単体の電極と「第1種非分極性電極」との区別はなく、いずれも「金属第1種単極」と呼ばれている。）

上に述べたような分極を阻止する機構は原理的には有効であると思われる。有限の電流が流れた場合にも回復力があるという点で有利であろう。しかし、実際にこうした機構がどの程度迅速に進行するのか、系に温度変化があった場合に塩の溶解度が変化する効果がどのように影響するのか、過飽和状態になったときに金属相表面に塩が析出する（例えば銅-硫酸銅の場合）ことが雑音の原因とならないのか、といった点はまだ十分な評価ができていないと思われる。

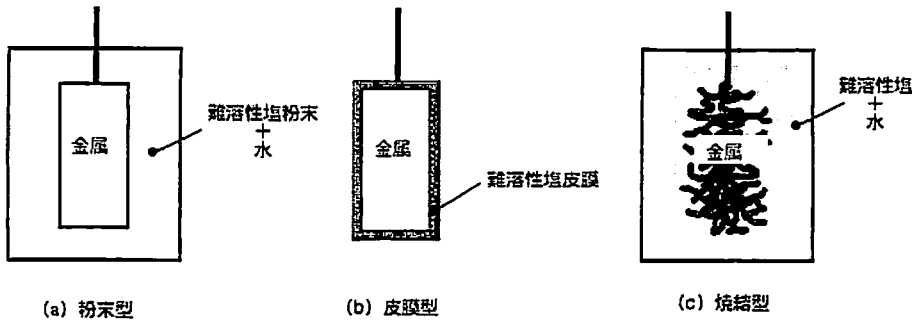
難溶性塩を用いる場合、 $M^+$ イオンの濃度は溶解度積を通じて $X^-$ イオンの濃度に依存してい



第2図：模式的に表した電極系。金属相と電解質相の界面には電気二重層が存在する。



第3図：鉛-塩化鉛電極における塩化鉛と塩化ナトリウムの混合比（重量%）に対する電極電位。基準はNaCl 0%。



第4図：難溶性塩を用いた非分極性電極の代表的な構造（模式図）

ることにも注意すべきである（この場合の $X^-$ は電位決定イオンと呼ばれる）。一般に難溶性塩溶液は電離度が低く電気伝導度が小さいので、土壌との電氣的接触を向上させるために、共通の $X^-$ イオンを持ち電離度が高い電解質を難溶性塩溶液中に、あるいは難溶性塩溶液と土壌の間に多孔質の隔壁を通して存在させるという処置がとられることがある（このような構成の電極を電気化学では「金属第2種単極」と呼んでいる）。こうした処置を施すにあたっては、目的に応じて溶液相の $X^-$ イオン濃度が一定に保たれるような工夫が必要である。第3図に、鉛-塩化鉛電極について塩化鉛と塩化ナトリウムの混合比（重量%）に対する電極電位を示す（著者の実験による）。塩化ナトリウムを数%混合させた程度でも電極電位に大きな影響を与えることがわかる。この場合、塩化物イオンが $X^-$ にあたるが、これが簡単に大地に逃げ出してしまいうような電極の構造にすると電位ドリフトの原因となることは明らかである。

難溶性塩を用いる電極にはその構造にいくつかのタイプが考えられている。第4図にその代表的なものの構造の概念図を示す。

(a)は、金属のまわりに、難溶性塩の粉末に水分を含ませたものを接触させたものである。この方式の銀-塩化銀電極を製作した浜野ら(1984)<sup>21</sup>によれば、このタイプは反応速度が遅く、分極状態から平衡状態に回復するのに時間がかかる（数時間～数日）とされている。また、陸上で使用する場合、適度な水分量が保持される環境で使用しないと極端に内部抵抗が高くなったり、金属と塩の界面が不安定になる可能性がある。

(b)のタイプは電気分解等の方法により金属表面に難溶性塩の皮膜をつけたものである。皮膜の外側に電解質入りのプラスターや粘土などを装着して用いられることが多いようである。このタイプは金属と難溶性塩の固体間接触を含んでおり、(a)のような電離したイオンを介した接触とは違った性質を持っていると考えられる。不安定要因の多い金属表面に皮膜の形で塩を固定して安定化を図っているが、長期の観測中に皮膜がはがれてドリフトを起こすという報告もある(Filloux, 1973)<sup>81</sup>。粉末型と皮膜型の比較をした例はなく、どちらが有利かは明らかにされていない。Ives and Janz (1961)<sup>81</sup>には、銀-ハロゲン化銀電極におけるハロゲン化銀皮膜について比較的詳しく記述されている。難溶性塩であるハロゲン化銀を融解したのち再結晶させた場合の室温での電気伝導度は $1 \sim 2 \times 10^{-7}$  (S/cm) であるのに対し、電気分解によって金属銀界面に形成されるハロゲン化銀皮膜の電気伝導度はその10倍から100倍も高いとされている。彼らの文献中に引用されているいくつかの実験によれば、皮膜をつける際の電気分解の電流の強さによって、形成される皮膜の電気伝導度は大きく異なる。彼らは、こうした皮膜の電気伝導度の違いは、単純に皮膜の空隙率では説明できないとしている。

(c)のタイプは浜野ら(1984)<sup>21</sup>に銀-塩化銀電極の例で詳しく報告されているように、焼結過程を通じて金属の表面積を飛躍的に増大させ、(a)の難点であった反応速度の遅さを解消しようとしたものである。彼らはこのタイプで、海底電位差観測用の電極を開発し良好な結果を得ている。鉛-塩化鉛電極についても同様の構造をとれば性能が向上するはずだが、物質の反応温度の制約上、焼結によってそれを達成することはできない（石戸経士（地調）、私信）。

種々の電極構造の有利な点、不利な点を総合すると、少なくとも理屈の上では安定度の高い電極構造として次のような条件があげられよう。

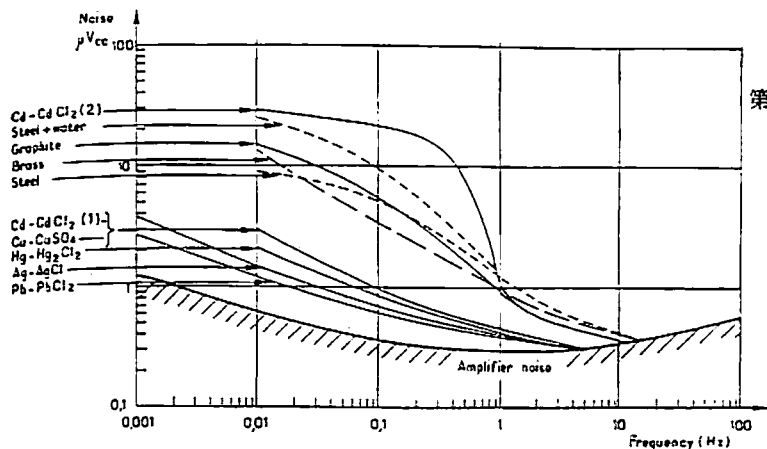
- (1) 金属相 M のまわりで  $\{M^+\}$  を極力一定にするような積極的な非分極性の機構があること。
- (2) そうした非分極性の機構が迅速に進行するように、反応に関わる表面積を大きくすること。
- (3) 非分極性の機構が短時間の内に失われたり、環境の変化によってその効果が著しく変化したりしないような構造であること（例えば二重構造にするなど）。
- (4) 不安定要因の大きいと考えられる、金属相とその外側の相との接触が物理的に安定していること。

焼結型の銀-塩化銀電極はこれらの条件の多くを満足していると考えられるが、これは浜野ら(1984)<sup>21</sup>の電極がそのままあらゆる環境下で優位性を発揮するというを意味するものではない。例えば、彼らの電極は海水中で使用することを前提として開発されたものである。そのままの構造では陸上での使用には必ずしも適しているとはいえない。電極の性能は使用環境にも左右されるのであって、彼らが指摘するように、電極の材料物質の種類だけでは電極の良否は決定できず、従って使用環境に合わせてより適切な構造を考えるべきだといえる。このような試みとして、最近では吸水性高分子を利用して電極近傍の水分やイオン濃度を一定にする方法がある程度の成功をおさめているようである（一北ら, 1993<sup>91</sup>；川瀬ら, 1993<sup>101</sup>）。また、従来銅-硫酸銅電極のような溶液型の電極は大地に溶液が流出するため（上述(3)の条件を満足しない）長期の測定には使えないと考えられてきたが、著者の経験によれば電極と大地との接触部にきめの細かい粘土を装着することにより、測定に支障をきたすことなく溶液の流出を極端に少なくすることは可能である。

### 3-2 電極の発生する雑音について

この節では、やや実際のフィールドに近い状態で測定された電極の雑音について考察する。Petiau and Dupis(1980)<sup>71</sup>は、地電流測定時の雑音を調べるにあたって、電極およびその近傍に起因する雑音のみを測定し、かつ、実際のフィールドに近い環境を実現するために、実験室内に箱に詰めた土壌を持ち込み、その中に同種の電極を設置して相互の電位差を測定するという方法を採用している。彼らの測定結果を第5図に示す。彼らは、電極と土壌との電氣的接触を向上させるために、いくつかの電極については土壌との界面に電解質を混入させた粘土を装着している。一般にこうした目的で使用される電解質には、イオンの拡散電位の影響を避けるために、カチオンとアニオンの移動度がほぼ等しいKCl が用いられることが多いが、彼らは、KCl の代わりにNaClを用いても電極の安定性に関する限り有為な違いは認められなかったとしている。

彼らの結果によれば、10秒から100秒程度の周期で見て、非分極性電極の方が、金属単体のみの電極やグラファイト電極よりもおよそ一桁小さい雑音レベルであることがわかる。10 Hzよりも高い周波数では両者とも雑音レベルが下がり、顕著な差は見られなくなっていく。彼らの実験では鉛-塩化鉛電極がもっとも雑音が小さいと結論されている。彼らの用いた鉛-塩化鉛電極の構造を第6図に示す。

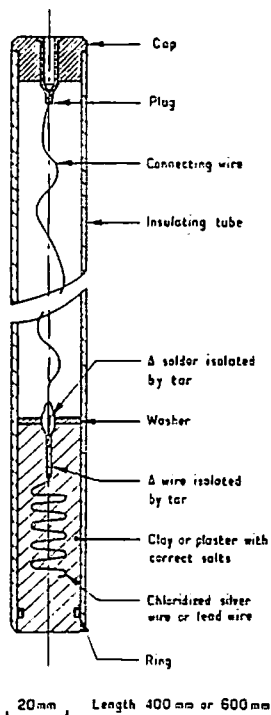


第5図: Petiau and Dupis (1980)<sup>7)</sup>による各種電極の雑音の周波数特性. 縦軸は peak-to-peak value.

カドミウム-塩化カドミウム電極もまた非分極性電極の一種であるが、彼らの実験では雑音の低いもの (Cd-CdCl<sub>2</sub> (1) と表示されたもの) と、高いもの (Cd-CdCl<sub>2</sub> (2) と表示されたもの) がある。彼らによれば、両者は構造的にはまったく同じものであるが、特性の悪いものは時折急峻な雑音 (20μV-40μV 場合によってはそれ以上) を生じたとしている。彼らは、こうした雑音の原因として、次の3つの可能性を挙げている。

- (1) 電極中の金属部分の表面から気体の泡が分離する際に雑音を発生する。
- (2) 電極容器が電解質溶液で完全に満たされていない場合に生じる、電解質-空気-金属の3相の同時接触状態による不安定。
- (3) ポーラス容器から電解質溶液が滲み出す際の流れに乱れが生じ、それが流動電位の乱れとなる。

彼らは、電解質溶液の代わりに、電解質を寒天や粘土に固定したものを金属カドミウムの周囲に被覆した場合には、この種の雑音はなくなったと述べている。しかし、彼らはこの種の雑音が何故カドミウム-塩化カドミウム電極だけに発生したのかについては触れていない。日本でも、森 (1984)<sup>11)</sup> の3種類 (銅-硫酸銅、鉛-塩化鉛、炭素棒: 電極の詳しい構造については原文を参照して頂きたい) の電極による平行観測に際して、溶液型の鉛-塩化鉛電極が、数十分から数時間毎に継続時間3~5分で100μV程度の鋸歯状雑音を発生していることが報告されている。Petiau and Dupis (1980)<sup>7)</sup> には時系列データが示されていないので断定はできないが、彼らが測定した間欠雑音と森 (1984)<sup>11)</sup> のそれとはおそらく同種のものであろう。森 (1984)<sup>11)</sup> はこうした間欠雑音の原因につ



第6図: Petiau and Dupis (1980)<sup>7)</sup> が用いた電極の構造。



いて言及していないが、MT法の基礎（乗富一雄編著, 1990）<sup>12)</sup>には、この雑音について田中良和（京大理）が与えた解釈として以下のような記述がある（以下引用）。『Pb電極（著者注：鉛-塩化鉛電極のことを指している）は気密に作られているため、土壤水分の吸引圧とポット上部にできる真空圧とが釣り合っている。しかし、時々ポット底面から空気が入り込むとそれに見合う分だけ溶液が大地に流出し、この時電位雑音を発生する。同じ現象はポット上部が気密に保たれた銅-硫酸銅電極でも再現できる。以上のことから、ポット上部を気密にすると電極の溶液補充は少なくともすむが、間欠雑音は免れない。』（引用終わり）

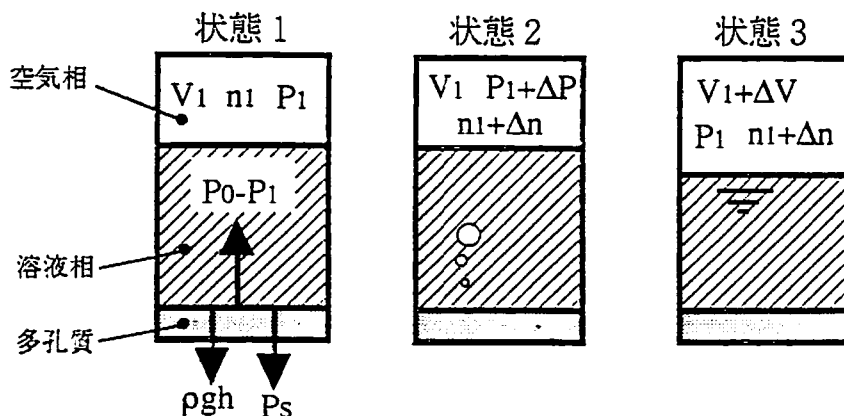
田中がこうした結論に至るまでにどのような実験を行いどのようなデータを得たのかについては文献がない。また、仮に彼の説が正しいとしても彼は溶液が大地に流出することと電位雑音が出ることが同時に起こるといっているだけで、その因果関係や素過程については何も言及していない。従ってこの問題は厳密には解決されていない。ここではPetiau and Dupis (1980)<sup>7)</sup>の指摘した可能性のうち(3)について考察してみる。まず、森(1984)<sup>11)</sup>の観測した間欠的な電位変化は鉛-塩化鉛電極の電位が下がる向きに起こっている。電極底面のガラスフィルターとKCl溶液との界面でのゼータ電位が、ごく普通の土壌と地下水の場合と同じく負の値を持っていれば、KCl溶液の大地への流出に伴って正の電荷が運ばれることになるので、鉛-塩化鉛電極側の電位が下がることは説明がつく。次に、もう少し定量的な見積もりを試みる。多孔質媒質中の2点間に一定の圧力勾配 $\Delta P$ が与えられたとき、定常状態においてこの2点間に発生する流動電位 $\Delta V$ は、

$$\Delta V = C \cdot \Delta P \quad (2)$$

と表される。ここで、 $C$ は流動電位係数である。気密構造にされた電極の模式図を第7図に示す。溶液が漏れていない状態では、電極内に生じた気相の負圧が土壤の吸引圧 $P_0 +$ 溶液の静水圧と釣り合っていると考えられる（状態1）。すなわち、

$$P_0 - P_1 = \rho g h + P_a \quad (3)$$

が成り立っている。ここで、 $P_0$ は大気圧 ( $10^5$  (Pa)) である。



第7図：気密構造にされた溶液型電極から溶液が流出する際の状態変化。

電極底部から空気が入り込むと気相の圧力が上昇し一時的に負圧が軽減される(状態2)。すると、溶液が電極底部から流出して気相の圧力を低下させ、再び釣り合いの状態が実現される(状態3)。状態1における気相の圧力を $P_1$ 、体積を $V_1$ 、分子数を $n_1$ とし、各量の変化分をそれぞれ $\Delta P$ 、 $\Delta V$ 、 $\Delta n$ で表すと上述の3つの状態についてそれぞれ気体の状態方程式をたてることができる。

$$P_1 \cdot V_1 = n_1 \cdot R \cdot T \quad (4-1)$$

$$(P_1 + \Delta P) \cdot V_1 = (n_1 + \Delta n) \cdot R \cdot T \quad (4-2)$$

$$P_1 \cdot (V_1 + \Delta V) = (n_1 + \Delta n) \cdot R \cdot T \quad (4-3)$$

この3式を使って、 $\Delta P$ を求めると、

$$\Delta P \sim \Delta V / (V_1 + \Delta V) \cdot P_1 \quad (5)$$

となる。通常の自由水層の土壌のpF値(土壌に含まれる水分を除くのに必要なエネルギーを水柱高さ(cm)で表したものの対数値)は0から4である(平凡社, 地学事典)<sup>13)</sup>。ここではごくふつうの土壌としてpF値1から2を考える。このとき、(3)式の $P_0$ は $10^3 \sim 10^4$  (Pa)のオーダーである。ごく普通に用いられる電極の大きさを考えると、 $\rho g h$ は $1 \times 10^3$  (Pa)程度である。従って、(3)式から $P_1$ は $10^4 \sim 10^5$  (Pa)のオーダーであると考えられる。今、1回あたりの溶液の流出量(= $\Delta V$ )を $10^{-7}$  (m<sup>3</sup>) (=0.1 (cm<sup>3</sup>))と仮定すると、 $V_1 = 10^{-5}$  (m<sup>3</sup>)の状態では $\Delta P$ は $10^2 \sim 10^3$  (Pa)と推定される。Ishido and Mizutani (1981)<sup>14)</sup>の実験によれば、流動電位係数の値は $10^4$  (Pa)で約30 (mV)である(45°C, quartz,  $10^{-3}$  (N) KNO<sub>3</sub>, pH=7)。 (2)式による単純な外挿が許されるならば、上で推定された $\Delta P$ の値に対して期待される $\Delta V$ は0.3~3 (mV)となる。これは実際に観測された間欠雑音よりもやや大きい、オーダー的に見て流動電位が間欠雑音の原因となり得ることを示している。 $\Delta P$ の値は実測可能であるから、流動電位係数のわかっている媒質を用いて実験を行えば、流動電位が原因かどうかを実験的に検証することができるはずである。また、ゼータ電位が正の値をとるような電解質溶液(例えば硝酸アルミニウム)を用いて測定した場合に間欠的電位変化の向きが逆転するかどうかを見るのも有効な手段であろう。

### 3-3 金属種に関する考察

電極の材料物質としてどの金属種を採用すべきかという問題については、金属単体電極の場合には白金など反応性の低い金属が良いとされている程度で、系統だった議論はほとんどない。この問題は、扱う金属種について電極材料として適切な塩が存在するかどうかといった点で電極構造上の問題と絡んでおり、厳密な意味で金属種だけに限った比較を実験によって行うことは容易ではない。Petiau and Dupis (1980)<sup>7)</sup>は、理論上の考察から適切な金属種を推定する試みを行っている。彼らはNernstの式(1)において単極電位 $E$ をゼロとするような金属イオン濃度を「平衡濃度(equilibrium concentration)」と呼んで、このような状態を実現できる金属種とその塩の組み合わせを採用するのが良いと述べているが、著者はこの考え方には疑問を感じる。彼らの計算している「平衡濃度」は、問題とする電極と標準水素電極との電位差をゼロにするような濃度であって、この条件に特別な意味があるとは考えられない。彼らは「平衡濃度」の条件下で、電極の溶液相の電位と金属相の内部電位の差が

ゼロになると誤解したのではないかと思われる。

電極の性能に与える影響として、金属種そのものの性質に関わる要因があるかどうかについては現在のところ明らかではないというべきであろう。

### 3-4 長期安定性について

何ヵ月にもわたる長期観測で電極がどの程度正しい電位を示すのかという問題を扱った文献は著者の知る範囲ではこれまでほとんど出されていない。電極の長期安定性を知るひとつの方法は、電位変動がないとみなせる場で電極間電位の長期的変動を測ることである。Petiau and Dupis (1980)<sup>7)</sup>は、3-2節で述べたと同じく室内実験によってこれを測定している。彼らは、自作の銀-塩化銀電極20個と鉛-塩化鉛電極50個についてそれぞれ2年間および1年半のテストを行った結果、一部の鉛-塩化鉛について良好な結果を得ている(1年半で数mV)。彼らは、銀-塩化銀電極について実験開始後約9ヶ月で「塩化銀皮膜が劣化した」としているが、その理由については触れていない。また、一北(1993)<sup>9)</sup>は、海底電位差測定用に開発した銀-塩化銀電極について長期間の電極間電位差の変化を測定し、ドリフトが無視できる程度にまで電極が安定するには2ヶ月程度かかると述べている。しかし、その原因については触れていない。

電極の長期安定性をさらに向上させていくことも重要であるが、ある程度の長期ドリフトはやむを得ないものという立場にたつて真の電位を推定するために測定上の工夫をすることはできる。例えば、多数の電極を使う方法(山崎, 1991)<sup>15)</sup>や、再現性の良い電極を用いて定期的に検定する方法(橋本, 1992)<sup>16)</sup>等があげられる。海洋観測では、Filloux (1974)<sup>17)</sup>によってsalt-bridge chopping方式を用いて電極のドリフト分をキャンセルする測定方法が紹介されている。

## 4. おわりに

多くの地球物理学の研究者にとっては電気化学的な問題は専門外であることもあり、電極の良否に関する判断は漠然とした知識や、経験に基づく面が大きいのではないかと思う。しかし、よりよい電極の開発のためには経験だけではなく、ある程度の理論的なアプローチも必要である。本稿では、いくつかの事例をもとにして安定な電極の条件について多少電気化学的な部分に立ち入って考えてみた。現実のフィールドでの使用に際しては、降雨が電極およびその近傍に与える影響、接地抵抗低減剤の影響、などいくつかの問題があると思われるが、繁雑になるため本稿では扱わなかった。電極に関する知識はこの50年の間進歩してこなかったかも知れないが、これは電極に関する問題が様々な要素を含んでいるために、それらを分離して個々の問題点を明確できなかったことによると思われる。今後これらの問題点を明確にした上でひとつずつ解決していくことによって、電極に関する理解が着実に深まっていくことを期待する。

なお本稿を執筆するにあたって、電気化学に立ち入った記述をする際には、正確を期すためにできる限り複数の文献にあたるよう心がけた。本文では、これまで明らかにされていることと、必ずしも明確にされていないことを区別するよう留意したつもりである。至らぬ点

については諸兄の御批判を仰ぎたい。

## 謝辞

本稿を執筆するにあたって、地質調査所の石戸経士氏には貴重なご意見を頂きました。この場をお借りして感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 佐々木和夫・九内淳堯, 電極反応入門, 化学モノグラフ 29, 化学同人, 1980.
- 2) 浜野洋三・行武毅・瀬川爾朗, 海底電位差計の開発: 電極の製作, *Conductivity Anomaly 研究会論文集*, 251-257, 1984.
- 3) 岩波理化学辞典第4版, 1987.
- 4) 沖猛雄, 金属電気化学, 共立出版, 1969.
- 5) Ives, D. J. G. and G. J. Janz, Reference electrodes, Academic Press, 1961.
- 6) 九里尚一, 物理探鉱, vol. 11, No. 4, p169, 1958.
- 7) Petiau, G. and A. Dupis, Noise, temperature coefficient, and long time stability of electrodes for telluric observations, *Geophysical Prospecting*, vol. 28, 792-804, 1980.
- 8) Filloux, J. H., Techniques and instrumentation for study of natural electromagnetic induction at sea, *Phys. Earth Planet. Interiors*, vol. 7, 323-338, 1973.
- 9) 一北岳夫・大西信人・歌田久司, 新型海底電位磁力計の製作, *Conductivity Anomaly 研究会論文集*, 22-30, 1993.
- 10) 川瀬隆治・下村高史・歌田久司, 海洋潮汐を圧力変動源とする流動電位変化の観測 - 伊豆大島長根岬 -, *Conductivity Anomaly 研究会論文集*, 161-177, 1993.
- 11) 森俊雄, 3種類の電極による地電位平行観測, *Conductivity Anomaly 研究会論文集*, 287-292, 1984.
- 12) 乗富一雄(編著), MT法の基礎, 1990.
- 13) 平凡社, 地学事典, 1981.
- 14) Ishido and Mizutani, Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics, *J. Geophys. Res.*, vol. 86, 1763-1775, 1981.
- 15) 山崎明, 多極法による地電位差観測, *Conductivity Anomaly 研究会論文集*, 95-103, 1991.
- 16) 橋本武志・田中良和・増田秀晴・歌田久司・鍵山恒臣・増谷文雄, 1991年の雲仙岳における自然電位観測, *Conductivity Anomaly 研究会*, 249-256, 1992.
- 17) Filloux, J. H., Electric field recording on the sea floor with short span instruments, *J. Geomag. Geoelectr.*, vol. 26, 269-279, 1974.