

プラスチック瓶を使った電気化学セルの試作と模擬電気回路の考案

棚瀬 繁雄 (電子工学応用化学研究所, qqdd8mx9k@miracle.ocn.ne.jp)

An experimental electrochemical cell made of plastic bottles and an idea of the simulated electronic circuit

Shigeo Tanase (Laboratory of Electronics and Applied Chemistry, Japan)

要約

ブタジエンとスチレンの共重合体から成り、耐久性に優れ、透明度が比較的高いK-RESINで作られたプラスチック瓶を利用して、電気化学セルを試作した。瓶の壁を貫通した白金線をエポキシ系の接着剤で固定することで、白金電極を容器内に設置した。また、電極に白金黒をめっきした。容器に希硫酸などの電解質溶液を入れ電源を繋げば、水の電気分解などを行うことができる。実験後はその容器に蒸留水などを入れて保管する。プラスチック瓶の形状や加工性に制約があるものの、ガラス細工が不要、衝撃で容器が割れることがないなど、従来のガラス製のセルとは異なる利点が認められた。更に、抵抗、キャパシタ、ダイオードを使って、水の電気分解におけるセルと類似の特性を示す電気回路を考案した。

キーワード

キャパシタ, ダイオード, 電気回路, 電気化学セル, プラスチック瓶

1. はじめに

電解質溶液の電気抵抗の測定や電気分解などで、複数の電極を備え、所定の量の溶液を収容できる電気化学セルと呼ばれる容器を使うことがある。実際のセルの形状は様々であるが、内部の観察や耐食性などの観点から、セルや電極にはそれぞれガラスや白金を使うことが多い(日本化学会, 1991)。しかしながら、導線としての白金線をガラスに封入する作業が意外に難しい。ガラスの熱膨張係数と白金のそれが異なるため、封入後の冷却の過程でそれらの間に応力が発生し、ガラスが割れることがある。また、棚や実験台からの落下、他の器具との接触などによって破損することもある。

電気化学セルに関連したそのような問題の発生を減らすため、最近ではガラスに代わってプラスチックが使われるようになった。しかし、薬品や温度などに関する使用環境における耐久性、材料の加工性、透明性などを考えると、ガラスを凌ぐものは今のところない。

そのような状況であるが、容器の形状や加工性を検討した結果、著者は電気化学セルに使える材料として、K-RESINに着目した。このK-RESINは米国のフィリップ石油が開発したブタジエンとスチレンの共重合体で、可塑剤を含まず、透明度が比較的高い。また、耐熱温度も60℃で、室温における使用であれば問題はない。加えて、この樹脂からなる瓶は、中栓無しでも使えるという特長を持ち、安価である(相互理化学硝子製作所, 2011)。そこで、この瓶を使って電気化学セルを試作した。

このセルの用途は種々考えられるが、著者は電気化学の講義で、水の電気分解の電圧-電流特性を示すために使った。この演示の目的は、電気化学系における電極-電解質界面の実体を学生に理解させることにある。また、学生の関心を高めるため、抵抗、キャパシタなどを使って、実在の電気化学セルに似た特性を示す電気回路を考案した。以下に、試作と

考案の結果を報告する。

2. セルの製作

K-RESIN でできた100 mLの容量の瓶を選んだ。この瓶の底から15 mmの高さの左右対称な位置に、錐で直径0.5 mmの孔を開けた。電極は1 cm角の正方形の厚さ0.1 mmの白金板で、この中心に長さ5 cmの直径0.5 mmの白金線を溶接した。この接合部の長さは0.5 cmで、残りの4.5 cmの部分が導線になる。溶接の方法はスポット溶接が好ましいが、生憎この溶接機が無かったため、手持ちのレーザー溶接機で代替した。しかし、レーザー溶接における不手際が原因で、電極に穴が開いてしまった。

プラスチック製の瓶ではガラス細工のような手法を使うことができないため、瓶の口から電極を入れて、予め開けた孔に白金線を挿入し、2液混合の速乾性のエポキシ樹脂(ボンドクイック5、コニシ株式会社)を瓶と白金線の接触部に塗って白金線を固定した。この線の固定作業は数回行った。瓶の内側、外側、それぞれについて、接触部に少量の樹脂を塗り、毎回1時間ほど掛けて樹脂を硬化させた。ここでの作業の要点は、できるだけ多くの樹脂を接触部に堆積することにある。これによって、瓶の内側にある電極の位置の安定化を図ると共に、外側にある白金線に別の導線が繋がることに因る接触

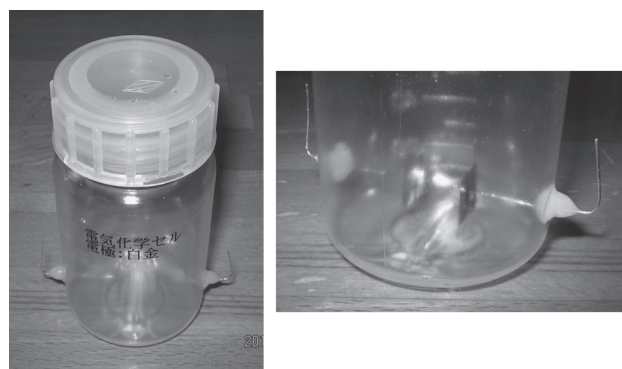


図1: 試作した電気化学セルの外観(左)と電極近傍の様子(右)

部への荷重に耐え、接合部を通した液漏れを防ぐことが重要である。製作のこの段階におけるセルの様子を図1に示す。なお、このセルの電極間の距離は1.3 cmになった。樹脂を塗布してから数日後、樹脂が完全に硬化してから、内部に電解質溶液を入れ、電圧-電流特性を調べた。この結果は、次の“実験と観察”の項で述べる。

次に、電気化学セルに用いた白金電極の特性の向上のため、常法に従い白金黒をめっきした（日本化学会, 1991）。めっき後のセルの様子を図2に示す。“クリアーボトル”という商品名がK-RESINでできた瓶に付けられているものの、この瓶の透明度はスチロール瓶ほどではない。しかし、内部に液体を入れると瓶の壁の透明度が増し、内部の観察が容易になった。

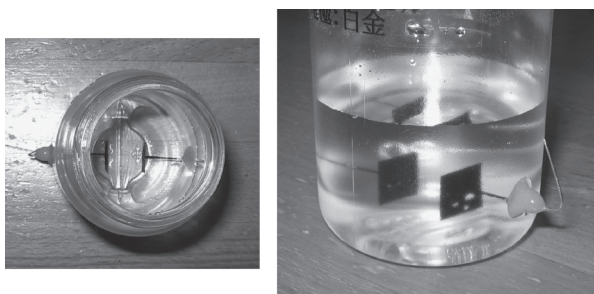


図2：白金黒をめっきした電気化学セルの内部（左）と電極近傍の様子（右）
注：いずれも電解質溶液を入れて撮影。

3. 実験と観察

3.1 定常法による電圧-電流特性

今回の検討の第一の目的が電気化学系における電極-電解質界面の実体を学生に理解させることにあつたので、まず、試作した電気化学セルを使って水の電気分解の電圧-電流特性を調べた。電解質として10%の濃度の希硫酸50 mLを瓶に入れ、室温で所定の電圧をセルに印加し、セルを流れる電流を測定した。ここでは、電源、電圧計、電流計として、菊水電子工業製のPAB18-4.5型直流安定化電源、SOARのME-533型デジタルマルチメーター、西澤電機計器製作所の3007型マルチメーター（アナログ）をそれぞれ使った。

図3が結果である。まず、白金黒をめっきする前の平滑白金電極の場合、電圧が0から1.8 Vの範囲では電流が殆ど流れなかったが、1.9 Vを越える辺りから電流の増加が認められ、電圧の増加と共に電流が急増し、同時に正極と負極の両方で気体の発生が認められた。また、白金黒をめっきした電極では、0から1.5 Vの範囲では電流が殆ど流れなかったが、1.6 Vを越える辺りから電流の増加が認められ、電圧の増加と共に電流が急増し、同時に正極と負極の両方で気体の発生が認められた。更に、気体の発生を肉眼で確認できる電流の閾値は1 mAで、文献（渡辺他, 2005）と同等であつた。図3には実測したデータを5次の多項式で近似した曲線も合わせて示した。これらの曲線の形状はかなり似ており、電圧を0.4 Vずらすと互いに重なるようである。平滑白金電極に白金黒をめっきした結果、電極の過電圧（室温における水の理論分解電圧1.23 Vとの差）が0.4 V低下したことになる。

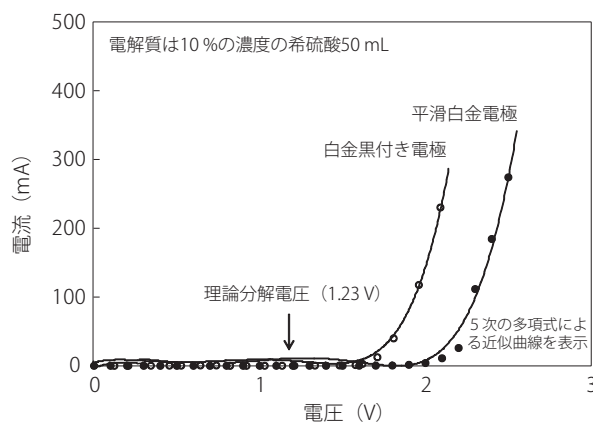


図3：電気化学セルの電圧-電流特性

この過電圧について議論する場合、厳密には、水素が発生する負極と酸素が発生する正極における過電圧を分離して測定しなければならない。しかし、白金の水素過電圧は酸素過電圧より小さいことが知られている（渡辺他, 2005）。そのため、正極における



の（アノード）反応における過電圧に限定して説明する。この反応における原系（式の左辺）から生成系（式の右辺）に至る過程に関して、電極における電流密度 (i : mA cm^{-2}) と過電圧 (η : V) との関係を求めると、ターフェルの関係、

$$\log i = \log i_0 + an F \eta / 2.30 RT \quad (2)$$

が成り立つ（渡辺他, 2005）。ここで、 i_0 は交換電流密度、 a は移動係数で通常は0.5に近い値になる。 n は電極反応の電子数で、酸素の発生では4、 F はファラデー定数で 96500 C mol^{-1} 、 R は気体定数で $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ で、 T は温度(K)である。図3の水の理論分解電圧(1.23 V)よりも右の領域における電圧と電流の関係は、近似的に(2)式に従っていると見なすことができる。また、同一の電流（厳密には電流密度*i*）で比べると、 i_0 が大きいかほど η が小さくなることが分かる。平滑白金電極に白金黒をめっきした結果、その i_0 が増大したと考えられる。

3.2 セルの過渡特性

図3の結果を基に、セルに1.5 V以下の電圧を過渡的に加えたときの挙動を調べた。まず、10%の濃度の希硫酸50 mLを瓶に入れたとき、電解質のイオン導電に由来するセルの電気抵抗を交流ブリッジで予め調べたところ、それが5 Ωであることが分かった。水の定常的な電気分解が進まない電圧領域では、電気化学セルを図4 (a) のような等価回路で表すことができる。セルに電圧を加えた一瞬だけ、電極と電解質の界面にある電気二重層を充電する電流が流れ、その後電流が減少することが分かっている。実験を簡素化するため、電源としてマンガン乾電池やニッケル水素電池を使った。最初の平滑白金電極の場合、(b)の様にマンガン乾電池を1本だけ使ったとき、充電電流を確認することができた。その後、電極に

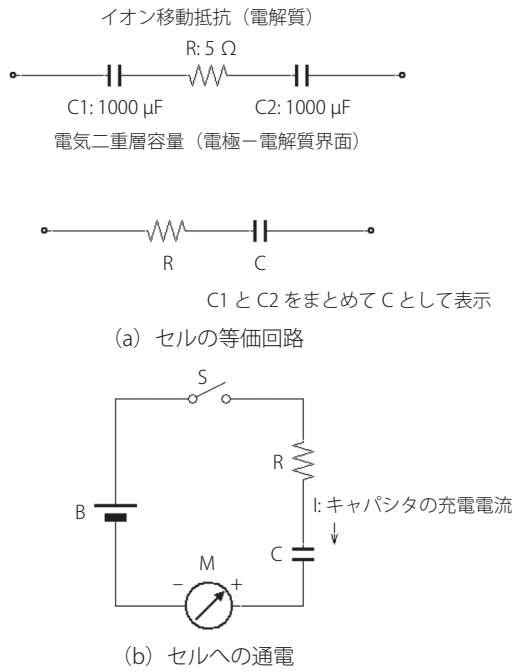


図4：電極－電解質界面の過渡特性を示すための電気回路

白金黒をめっきし、同様にして電圧を加えたところ、充電電流は確認できたが、充電後電流が減少してから、電極から僅かな気体の発生が認められた。使用したマンガン乾電池は新品で1.6 V以上の電圧を示した。マンガン乾電池の公称電圧は1.5 Vであるが、新品の電池ではこの値を超えることがある。そのため、マンガン乾電池の代わりにニッケル水素電池を使った。ニッケル水素電池の公称電圧は1.2 Vである。また、実際に使ったニッケル水素電池の電圧は1.3 Vであった。この値は電気化学セルの過渡特性を調べるのに適切で、実際、平滑白金電極、白金黒付き電極のいずれの場合も、通電後の気体の発生は認められなかった。また、充電電流を検出する電流計 (M) のレンジは、平滑白金電極と白金黒付き電極では、使用したマルチメーターのそれぞれ30 mAと300 mAのレンジが適切であることが分かった。電気化学セルの電極に適した電圧を示す電池を電源とすることで、セルの過渡特性を示すことができ、セルの等価回路を学生に理解させることができると思われる。なお、電池を2個直列に繋いだときは、電池の種類に依らず、電気化学セルに定常的な電流が流れ、負極と正極から気体の発生が認められた。

4. 電気化学セルと類似の特性を示す電気回路の考案

ここでの目標は電気化学と電子工学の接点の探索と相互理解の促進にある。そこで、電流が電圧の指数関数になっているダイオードの特性に着目した。半導体に関する理論によれば、pn接合ダイオードの電流(I)－電圧(V)特性は、

$$I = I_s [\exp(FV/RT) - 1] \tag{3}$$

になる(飯田, 1984)。ここで、 I_s は逆方向飽和電流、Fはファラデー定数で96500 C mol⁻¹、Rは気体定数で8.31 J mol⁻¹ K⁻¹で、Tは温度(K)である。(3)式について順方向のみに着目し、exp

(FV/RT) ≫ 1を仮定すると、

$$I = I_s \exp(FV/RT) \tag{4}$$

が成り立ち、対数に変えれば(5)式になる。

$$\log I = \log I_s + FV/2.30 RT \tag{5}$$

この式は(2)式に似ている。このことを利用して、著者が考えた回路が図5(a)である。また、電気化学セルでは水の理論分解電圧が加わるので、実際の電気回路ではダイオードを複数直列にすることで、ダイオードの両端の電圧が加算されるように、(c)の様な回路とした。整流用のダイオードでは顕著な電流が流れ始める電圧が0.6～0.7 Vであるので、3本直列にしたときの電圧は1.8～2.1 Vになる。この値は平滑白金電極で電流が増加し始める電圧に近い。しかし、電極や電解質が異なる場合、この電圧が異なる。その場合は、スイッチング用や検波用など、特性の異なる他のダイオードを選び、加えて、直列に繋ぐ素子の数を変える必要がある。また、電極反応の双方向性を勘案して、逆方向にもダイオードを挿入した。更に、それらのダイオードが片側で1組み、他方で2組み使われたので、キャパシタの容量をそれぞれ2200

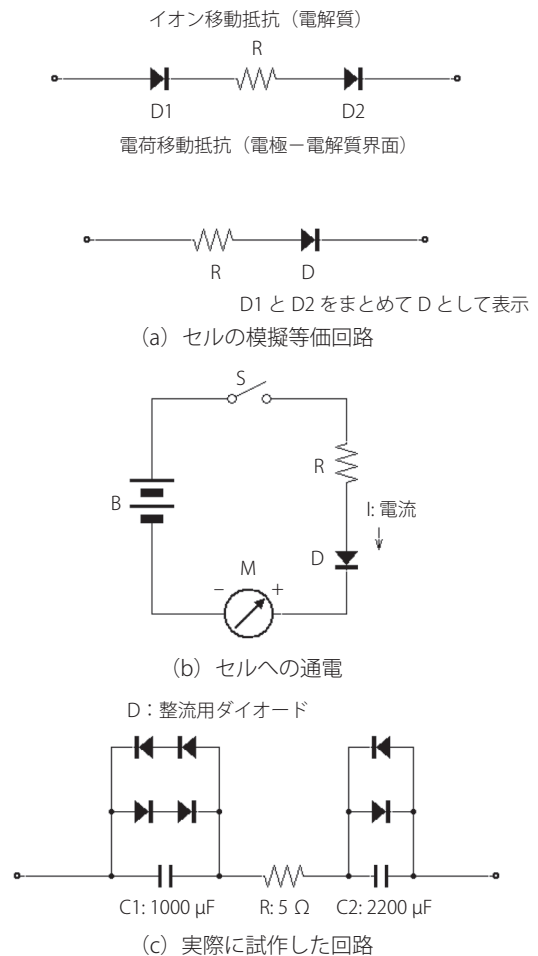


図5：電極－電解質界面の過渡特性と過電圧特性を示すための電気回路

μF 、 $1000\ \mu\text{F}$ にすることで、電荷の蓄積によるキャパシタの両端の電圧とダイオードの導通がそれぞれ均衡するようにした。

この回路について電圧-電流特性を調べ、電気化学セルの場合と比較した結果を図6に示す。これらが似ていることが分かった。ただ、使用したダイオードの品種が1A用であったため、2V以上の領域での電流の不足が認められた。電気化学セルと模擬電気回路との類似性を示す明解な結果を得るためには、電気化学セルの電極面積とダイオードの定格（順方向電流）を最適化する必要がある。また、回路に加える電圧が低い場合、ダイオードに並列に入れたキャパシタの効果で、3.2に示した過渡現象も観測できた。回路に加える電圧が低い場合、ダイオードがOFFの状態になり、抵抗とキャパシタの直列回路に変わることがそのような変化を実現している。なお、参考までに、実際に組立てた電気回路を図7に示す。

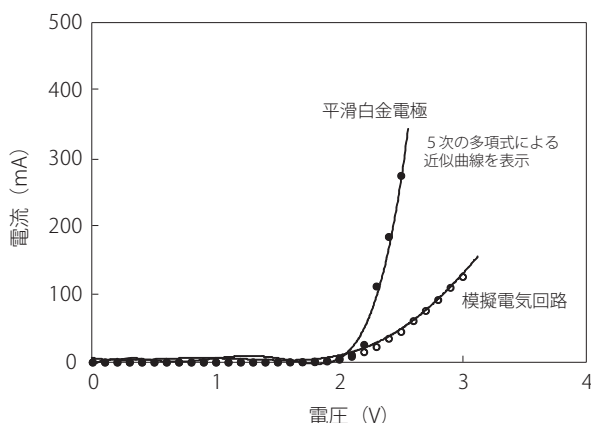


図6：電気化学セルと模擬電気回路の電圧-電流特性

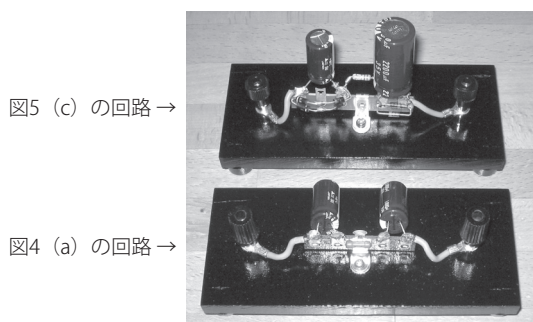


図7：模擬電気回路の実物

5. 試作電気化学セルの耐久性

試作した電気化学セルで問題になることの一つに、セルの耐久性が考えられる。セルを構成するプラスチックの耐久性とプラスチックと白金線の接合部の接着剤の耐久性がセルのそれを支配すると考えられる。そこで、2011年の7月から2012年の4月までの9ヶ月の間、セルの内部に50 mLの精製水を入れた状態で、室温において保管した。9ヶ月という期間ではあるが、高温な夏季と低温な冬季を経ている。この間、保管中に接着剤の黄変が進んだこと以外、セルの外見上の変化は認められなかった。その後、精製水に代わって希硫酸を

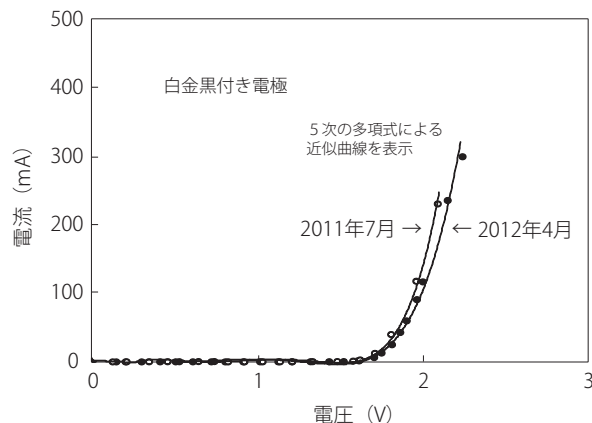


図8：電気化学セルの電圧-電流特性の変化

50 mL入れて、セルの電圧-電流特性を調べた。この結果を図8に示す。セルの保管の結果、僅かではあるが電圧の増加が認められた。白金電極にめっきした白金黒の変化やプラスチック瓶などから溶出した物質の白金黒への吸着等が原因であると思われるが、著者は今ところ、実用上大きな問題にはならないと考えている。

6. まとめ

科学技術の進展に伴い、理科を目指す学生が学ぶべき事柄が増大し、その反動として、学校教育の現場での実験や観察に掛ける時間が減った。これを補い学生の理解を助けるためには、講師が講義の中で実験を行うことが有効であると考えられる。ただ、“電気化学セルと類似の特性を示す電気回路の考案”は、科学技術研究における散歩道（面白いが厳密性を欠いた頭の体操）の一つかも知れない。ここでは誤解を避けるため、“電気化学系”の化学的な現象と“電気系”の物理的なそれとの違いを予め学生に十分説明する必要があるが、それらの比較が講義に対する学生の感心を高め、電気化学と電子工学の接点の探索と相互理解を促進するかも知れない。更に、著者はその発想が科学技術研究における新奇な分野の発掘（電気回路技術や理科教材の開発）に繋がることを期待している。これについては今後検討したい。

謝辞

今回の検討は神戸市立工業高等専門学校と大阪電気通信大学における電気化学の講義に由来する。両校の非常勤講師担当の宮下芳太郎先生と湯口宜明先生、並びに、受講生の皆様に謝意を表す。

引用文献

- 飯田昌盛(1984). 電子デバイス入門. 東海大学出版会.
- 日本化学会(1991). 実験化学講座9 電気・磁気 第4版. 丸善.
- 相互理化学硝子製作所(2011). A-6000 General Catalogue.
- 渡辺正・金村聖志・益田秀樹・渡辺正義(2005). 基礎化学コース 電気化学. 丸善.

(受稿：2012年8月28日)