

名工大セミナー

電池のしくみを理解しよう

電気自動車は非常にエネルギー効率のよいシステムでガソリン車に比べて、CO₂ 排出量は 1/4 程度とされています。CO₂ 排出のかなりの部分（日本では総排出量の約 20%）を運輸関係が占めています。したがって電気自動車が本格普及すれば大幅な CO₂ 削減効果が期待できる。また、エネルギー効率が高いことから電気自動車はガソリン車に比べて走行コストは非常に小さくなる。このように良いことばかりのようであるが、問題はないのでしょうか。残念ながら、電気自動車を本格普及させるためにはいくつか解決しなければならない問題がある。大きな問題は初期コスト、航続距離、充電に必要な時間などが挙げられる。現時点での電気自動車の価格はガソリン車に比べかなり割高であり、1 回の充電で走行できる距離は 150 km 程度である。またフル充電には 10 時間程度の時間が必要である。

さて、上記した問題はすべて電池に関係している。性能の良い電池を低コストで作ることができれば解決できる問題である。どうすれば、そのような電池を作ることができるのでしょうか。そのことを考えるために必要な知識を、今回のセミナーの講義や実験を通じて学んでもらえたらうれしく思います。

実験場所：名古屋工業大学 19 号館 437 室、403 室、431 室

担当：川崎晋司（教授）、石井陽祐（D1）、松下知弘（M1）、山田早紀（B4）

【注意】

- （1） 実験中はゴーグルを着用してください。
- （2） 廃液の処理は TA が行いますので、勝手に流しに捨てたりしないでください。
- （3） その他 TA の指示にしたがって行動してください。

スケジュール

予定の中で☆マークがついたものは実験、実習です。

1日目の予定

- (1-1) ちょっと研究室紹介
(電池、キャパシタ、ナノカーボン、蛍光体)
- (1-2) 電池の原理
(電位とは？、各種電池の原理)
- (1-3) ☆簡単な電解メッキ実験 (ポテンショスタットの使い方)
- (1-4) お昼ごはん
6階608室へ移動します。
- (1-5) 酸化還元平衡電位
- (1-6) ☆金属間電位差測定

2日目の予定

- (2-1) 電気自動車の歴史
- (2-2) 電解メッキ
- (2-3) ☆電解メッキ実験
- (2-4) お昼ごはん
6階608室へ移動します。
- (2-5) 蛍光X線分析
- (2-6) ☆研究室見学ツアー (4班に分かれて見学)
- (2-7) 鉛蓄電池の原理と実験

3日目の予定

- (3-1) 光の回折
- (3-2) ☆簡単な分光器を作って蛍光灯の光を分光する
- (3-3) お昼ごはん
6階608室へ移動します。
- (3-4) ☆アントシアニンの分子の形を電位で制御
(UV-Vis 測定)

ポテンショスタットの使い方

ポテンショスタットとは？

電池やセンサーなど、電気化学の研究をするためには、

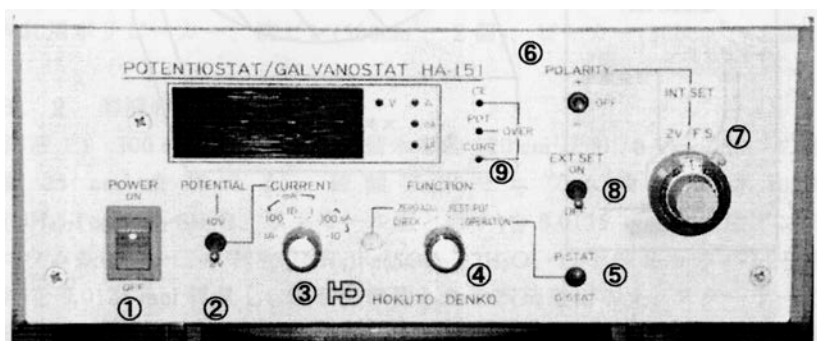
- (1) 電圧を正確に測定する
- (2) 電圧を正確に制御する

実験技術が重要となります。ポテンショスタットは、このような測定・制御を行うための専用の装置です。

皆さんの中には(1)の電圧測定について、市販のテスターで代用できるのではないかと考える人がいるかもしれません。しかし、ポテンショスタットは内部抵抗が高い(測定対象に電流をほとんど流さずに測定できる)という点でテスターよりも優れています。測定対象に電流が流れてしまうと、本来測定したいはずの電圧の値が変化してしまいます。

また(2)の電圧制御に関しては、商用電源(100Vコンセント)を変圧したり、乾電池を組み合わせて代用できるのではないかと考える人がいるかもしれません。しかしポテンショスタットは、制御する対象の抵抗の大小にかかわらず常に安定した電圧が出力できるという点で、単純な電源よりも優れています。乾電池などの単純な電源を使用した場合には、負荷の大小に応じて電圧の値が変動してしまい、正確な制御ができないのです。ポテンショスタットは、目標とする電圧値と実際に出力された電圧値の差を常に監視し、この差に応じたフィードバック制御を行っているため、どのような対象が接続されていても、正確に一定の電圧を出力できるのです。

今回の実験で使用するポテンショスタットを以下の図に示します。このポテンショスタットは比較的安価なもので、手動でつまみを回すアナログ式ですが、最新の機種ならばパソコン等による自動制御・自動測定が可能です。また、より小さな電圧や電流まで測定・制御できる専用の機種もあります。現在はマイクロボルト(10^{-6} V) オーダーの電圧、ピコアンペア(10^{-12} A) オーダーの電流を測定できる機種が市販されています。



接続方法と測定値の正負

ポテンシオスタットからは、以下の4本の接続端子がでています。

- ・黒線 - 黒クリップ (WE1)
- ・白線 - 黒クリップ (WE2)
- ・緑線 - 緑クリップ (RE)
- ・赤線 - 赤クリップ (CE)

今回の実験では、WE1とWE2で1セット(以下、作用極とよぶ)、REとCEで1セット(以下、対極とよぶ)にまとめて使用します。

ポテンシオスタットでは、電圧の正負について対極を基準にして考えます。対極の電圧よりも作用極の電圧が高ければ+で表示され、逆に対極の電圧よりも作用極の電圧が低ければ-で表示されることとなります。たとえば、1.5 V 乾電池の+端子(正極、カソード)を作用極、-端子(負極、アノード)を対極につないだ場合には、電圧の測定値として+1.5 Vと表示されます。

次は、電圧を印加した時の電流が流れる方向について考えてみましょう。たとえば +1.5 V の電圧を印加したときには、作用極の電位の方が基準の対極より高くなり、「作用極 → 対極」の方向に電流が流れます。これは、電圧の高い方から電圧の低い方へ電子が流れるという原則を考えればわかります。なお、「電流の方向」と「電子の流れる方向」は逆ですので、このときには作用極からは電子がポテンシオスタットへ取り出され、対極ではポテンシオスタットから電子が供給されることとなります。つまり、作用極が陽極(アノード)、対極が陰極(カソード)となります。

電流の正負に関しては、ポテンシオスタットから作用極へ電流が流れ込む(作用極から電子が取り出される)ときの電流方向を+、逆に作用極からポテンシオスタットへ電流が流れ込む(作用極に電子が供給される)ときの電流方向を-と定義します。

取り扱いの注意

- (A) 電極を交換するときは、ポテンショスタットの電源 (①) を OFF にする。
- (B) 使用中は警告ランプ (⑨) が点灯していないかチェックする。
- ・ CURR が点灯：
電流レンジ (②) を大きくする。(つまみを左へ回す)
 - ・ POT または CE が点灯：
接続に問題があるかもしれません。各班の担当者に聞いてください。

電源を入れる前に確認すること

- ・ 電圧レンジ (②) : 10 V (スイッチのつまみを一番上にセットする)
- ・ 電流レンジ (③) : 10 mA
- ・ Function (④) : ZERO ADJ
- ・ P STAT/G STAT (⑤) : P STAT
- ・ PORARITY (⑥) : OFF
- ・ INT SET のダイヤル値 (⑦) : 0
- ・ EXT SET (⑧) : OFF

※それぞれの電極にクリップ線を接続し、電極が溶液にひたっている事を確認してください。

(電極のクリップは溶液に入れないように注意してください。)

また、それぞれの電極同士が接触 (ショート) した状態で無い事を確認して下さい。

平衡電圧の測定方法

電極間に電流を流さない (電極間を回路的に切り離れた状態) で、電極間の電圧を測定します。

- (1) ポテンショスタットの電源 (①) を ON にする。
- (2) Function (④) を REST POT にする。
- (3) 表示された電圧値が安定したら、数値を記録する。

ポテンシオスタットの使い方（電圧を加える）

- (1) ポテンシオスタットの電源 (①) を ON にする。
- (2) Function (④) を REST POT にする。
- (3) 電圧値を平衡電圧（表示されている値）に設定する。
 - ・PORARITY のつまみ (⑥) で正負 (+, -) を指定する。
 - ・INT SET のダイヤル (⑦) を回して電圧値を指定する。
- (4) Function (④) を OPERATION にする。（電圧が印加されます）
- (5) 電極間に流れている電流値を読み取る。（電流表示に変更する）
 - ・電圧レンジスイッチのつまみ (②) を 電流 (真ん中) にセットする。
（平衡電圧に正しく設定できた場合には、電流値はゼロに近いはずです。）
- (6) 電圧表示にもどす。
 - ・電圧レンジスイッチのつまみ (②) を 10 V (一番上) にセットする。
- (7) 「PORARITY のつまみ (⑥)」と「INT SET のダイヤル (⑦)」を使って、加えたい電圧値まで徐々に変化させる。

電圧値を変化させながら電極に変化がないか観察し、ときどき (5) の手順で電流値を確認してみてください。（電流が流れているときは、各電極で何らかの電気化学的な反応が起こっているはずです。）

終了手順

- (1) Function (④) を REST POT にする。（電圧の印加が止まります。）
- (2) 電圧値の設定をゼロにもどす。
 - ・PORARITY のつまみ (⑥) を OFF にする。
 - ・INT SET のダイヤル値 (⑦) を 0 にもどす。
- (3) Function (④) を ZERO ADJ にする。
- (4) ポテンシオスタットの電源 (①) を OFF にする。

今回は、電圧をコントロールする「ポテンシオスタット」としての使い方を説明しました。この装置は、電流をコントロールする「ガルバナスタット」としても利用できます。携帯電話やノートパソコンに使われているリチウムイオン二次電池は、充放電状況に応じて電圧制御と電流制御をうまく切り替えて管理（定電流 - 定電圧制御）し、効率的なエネルギー貯蔵を行っています。

金属の酸化還元平衡電位って何？

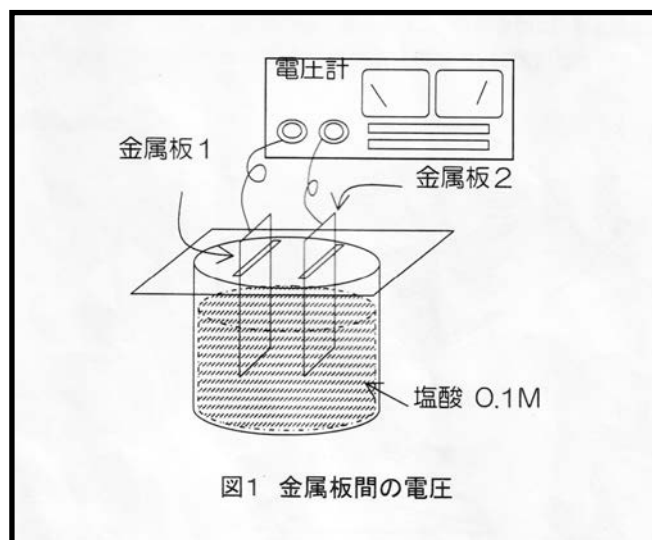
—イオン化傾向の順番ってどうやって決めているの？—

実験の概要

物質に含まれる電子は少しずつ異なったエネルギーを持っています。このように異なるエネルギーを持つのは原子核から束縛される程度が異なるから、という見方ができます。強く束縛された安定な電子と弱く束縛された不安定な（元気の良い）電子がいる、と理解してもよいでしょう。また、この束縛のされ方は元素により、化合物により、異なります。金属がイオン化するのは元気の良い電子が金属を飛び出すことにより起こります。この電子の受け渡しを電極電位を上げ下げすることにより行うことができます。電極電位を調整するとイオン化反応が平衡になる電位を見つけることができます。このような電位を金属の酸化還元平衡電位と言い、実はイオン化傾向の順番はこの平衡電位により決められています（これにはちょっと問題があるのですが...）。

実験手順

- (1) 下の図のような装置で金属板間の電圧を測定してみましょう。電圧の極性（どちらがプラスかマイナスか）にも気をつけましょう。
- (2) 色々な金属の組み合わせで電位差の測定を行います。（まずは硫酸電解液で）
- (3) 電解液を中性、アルカリ性に変えるとどうなるか調べてみましょう。



メッキ実験(Cu-Zn) 1-1 班、3-1 班

○必要なもの○

ポテンシオスタット、50ml ビーカー、ピンセット、硫酸銅(II)水溶液、硫酸亜鉛水溶液、硫酸スズ水溶液、硝酸銀水溶液、シャープペンシルの芯、銅、銀、亜鉛、スズ、純水

○実験手順○

〈銅メッキをつくる！〉

・電池編

①50ml ビーカーに硫酸銅(II)水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2 本) : 銅(Cu)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

※ポテンシオスタットの WE に+の電位をかける→WE から CE に電子が移動する

※シャープペンシルの芯に手のあぶらがつくといけないので、メッキ部分に触らないように…

③両極が①の水溶液に浸っているかを確認して operation にし、右のつまみで徐々に電位をかけて 1V でとめる。(電流が流れたか確認)

④10 秒程つけて、ポテンシオスタットを rest pot にしたことを確認してから電極を取り出す。

⑤銅メッキした芯を水でよく洗浄する。

・電気分解編

⑥以下のようにクリップで挟んで、同様に電位をかける。

WE(2 本) : 銅メッキされたシャープペンシルの芯(Cu/C)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

〈その上から亜鉛メッキする！〉

①50ml ビーカーに硫酸亜鉛水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2 本) : 亜鉛

CE・RE : 銅メッキされたシャープペンシルの芯(Cu/C)

③同様の方法で銅メッキの半分だけ浸してメッキする。

④水でよく洗浄する。

メッキ実験(Ag-Zn) 2-1班、4-1班

○必要なもの○

ポテンシオスタット、50ml ビーカー、ピンセット、硫酸銅(II)水溶液、硫酸亜鉛水溶液、硫酸スズ水溶液、硝酸銀水溶液、シャープペンシルの芯、銅、銀、亜鉛、スズ、純水

○実験手順○

〈銀メッキをつくる！〉

・電池編

①50ml ビーカーに硝酸銀水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2本) : 銀(Ag)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

※ポテンシオスタットの WE に+の電位をかける→WE から CE に電子が移動する

※シャープペンシルの芯に手のあぶらがつくといけないので、メッキ部分に触らないように…

③両極が①の水溶液に浸っているかを確認して operation にし、右のつまみで徐々に電位をかけて 1V でとめる。(電流が流れたか確認)

④5 秒程つけて、ポテンシオスタットを rest pot にしたことを確認してから電極を取り出す。

⑤銀メッキした芯を水でよく洗浄する。

・電気分解編

⑥以下のようにクリップで挟んで、同様に電位をかける。

WE(2本) : 銀メッキされたシャープペンシルの芯(Ag/C)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

〈その上から亜鉛メッキする！〉

①50ml ビーカーに硫酸亜鉛水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2本) : 亜鉛

CE・RE : 銅メッキされたシャープペンシルの芯(Ag/C)

③同様の方法で銀メッキの半分だけ浸してメッキする。

④水でよく洗浄する。

メッキ実験(Cu-Sn) 1-2 班、3-2 班

○必要なもの○

ポテンシオスタット、50ml ビーカー、ピンセット、硫酸銅(Ⅱ)水溶液、硫酸亜鉛水溶液、硫酸スズ水溶液、硝酸銀水溶液、シャープペンシルの芯、銅、銀、亜鉛、スズ、純水

○実験手順○

〈銅メッキをつくる！〉

・電池編

①50ml ビーカーに硫酸銅(Ⅱ)水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2 本) : 銅(Cu)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

※ポテンシオスタットの WE に+の電位をかける→WE から CE に電子が移動する

※シャープペンシルの芯に手のあぶらがつくといけないので、メッキ部分に触らないように…

③両極が①の水溶液に浸っているかを確認して operation にし、右のつまみで徐々に電位をかけて 1V でとめる。(電流が流れたか確認)

④10 秒程つけて、ポテンシオスタットを rest pot にしたことを確認してから電極を取り出す。

⑤銅メッキした芯を水でよく洗浄する。

・電気分解編

⑥以下のようにクリップで挟んで、同様に電位をかける。

WE(2 本) : 銅メッキされたシャープペンシルの芯(Cu/C)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

〈その上からスズメッキする！〉

①50ml ビーカーに硫酸スズ水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2 本) : スズ

CE・RE : 銅メッキされたシャープペンシルの芯(Cu/C)

③同様の方法で銅メッキの半分だけ浸してメッキする。

④水でよく洗浄する。

メッキ実験(Ag-Sn) 2-2 班、4-2 班

○必要なもの○

ポテンシオスタット、50ml ビーカー、ピンセット、硫酸銅(II)水溶液、硫酸亜鉛水溶液、硫酸スズ水溶液、硝酸銀水溶液、シャープペンシルの芯、銅、銀、亜鉛、スズ、純水

○実験手順○

〈銀メッキをつくる！〉

・電池編

①50ml ビーカーに硝酸銀水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2 本) : 銀(Ag)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

※ポテンシオスタットの WE に+の電位をかける→WE から CE に電子が移動する

※シャープペンシルの芯に手のあぶらがつくといけないので、メッキ部分に触らないように…

③両極が①の水溶液に浸っているかを確認して operation にし、右のつまみで徐々に電位をかけて 1V でとめる。(電流が流れたか確認)

④5 秒程つけて、ポテンシオスタットを rest pot にしたことを確認してから電極を取り出す。

⑤銀メッキした芯を水でよく洗浄する。

・電気分解編

⑥以下のようにクリップで挟んで、同様に電位をかける。

WE(2 本) : 銀メッキされたシャープペンシルの芯(Cu/C)

CE・RE : シャープペンシルの芯(C)

〈その上からスズメッキする！〉

①50ml ビーカーに硫酸スズ水溶液を約 50ml 入れる。

②以下のようにクリップで挟む。

WE(2 本) : 亜鉛(Zn)

CE・RE : 銀メッキされたシャープペンシルの芯(Ag/C)

③同様の方法で銀メッキの半分だけ浸してメッキする。

④水でよく洗浄する。

鉛蓄電池をつくろう

注意事項

(1) 鉛の取り扱い

この実験では鉛を取り扱いますが、鉛は人体・環境に有害な物質です。手袋を着用し、素手で触らないように注意してください。

(2) 強酸に注意

電解液として濃い濃度 (5 mol L^{-1}) の硫酸を使用します。取り扱いには十分注意してください。

(3) 感電注意

この実験では電源装置を使用し、場合によっては 1 A を超える大電流が流れることもあります。電源装置を ON にしているときは、電極端子に絶対に手をふれないように注意してください。また電源装置を ON する前に、電極がショートしていないか十分確認するようにしてください。

実験手順

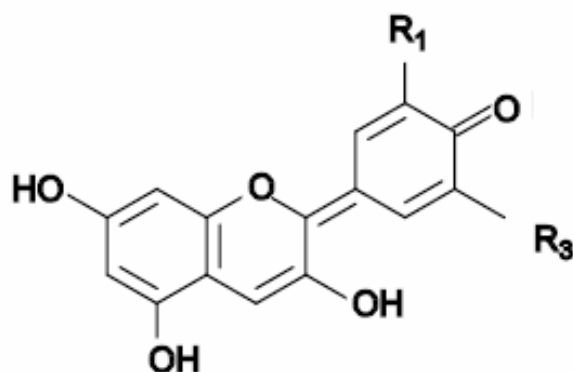
※各班で電源装置の型が違います。操作方法については、各班の担当者聞いてください。

- (1) 用意してある 5 mol L^{-1} 硫酸に、鉛版 2 枚を浸します。(平衡電位の測定と同じ要領でセットしてください。)クリップ線を用いて、それぞれの鉛版を電源装置の出力端子に接続してください。
- (2) 電源装置の電流つまみと電圧つまみがゼロになっていることを確認し、電源装置のスイッチを ON にしてください。
- (3) はじめに電流つまみを適度にまわして電流を流せる状態にし、その後、電圧つまみを操作します。「6 V」になるまで電圧をゆっくりと上昇させ、様子を観察します。電圧を上昇させるときには、時々、電流計の値もチェックしてください。(どこかで急激に電流が流れ始めるポイントがあるはずですが、6 V になっても電流の上昇が確認できなかった場合には、担当者に相談してください。)
- (4) 数分間電解したら電流つまみと電圧つまみをゼロにし、電源装置の電源を切ります。
これで鉛蓄電池が完成したはずですが！
電源を切ったら、電源装置からクリップ線を取りはずし、ポテンシオスタットに接続してください。
- (5) ポテンシオスタットのモードを REST POT にし、電圧を測定して下さい。

アントシアニンの分子の形を電池で変える

実験の概要

アントシアニンはブルーベリーや紫キャベツに含まれる色素です。いろいろな分子構造のものが知られています。また、ポリフェノールの一種でもあります。代表的な構造は以下のようなものです。



この分子は pH により様々に構造を変え、それに伴い色も変わります。今回は色素の構造を電気力で変えてみましょう。

実験手順（概略）

- (1) 紫キャベツから色素を抽出します。
500 CC のビーカーに 300 CC の水を入れ、ホットスターラーを使ってキャベツを煮込みましょう。
- (2) 抽出した色素が pH によって色が変わることを観察します。
抽出した色素（各 5 CC 程度）をサンプル管 5 本に取り、これに HCl、NaOH などを加え様々な色の変化を楽しみましょう。
- (3) 抽出した色素（80 CC 程度）にゼラチン（2.5 g）と NaCl（0.5 g）を加え加熱します。
- (4) ステンレス電極をセットした容器に（3）を流し込み冷蔵庫で固めます。
- (5) 電池を接続し、電極間に電圧を加えるとどんな変化が起こるか観察しましょう。

実験手順（詳細）

- (1) 500cc のビーカーに 300cc の水を入れ、ホットスターラーで加熱（約 10 分）。
（8 分くらいでスイッチ切る。）
- (2) 煮込んでいる間に、ゼラチン（2.5g）と NaCl（0.5g）はかりとる。
- (3) 容器にステンレス電極をセット（容器とステンレス電極の形は自由です。ただし、ステンレス電極で手を怪我しないように注意すること。）
- (4) やけどに気をつけて、抽出した色素液を 300cc のビーカーに移す。ざる担当もやけどに注意。
- (5) 各班 100cc ビーカーに 80cc 程度色素液取る。
- (6) (5) にゼラチンと NaCl を加えてかき混ぜたのち、(3) の容器に流し込む。
これを冷蔵庫で冷やし固める。（約 30 分）
-----休憩-----
- (7) (4) の残った抽出液をサンプル管に入れる。（各班 4 つ）
メスピペットを使って 3cc ずつとること。
- (8) (7) に酢酸、NaOH 溶液を入れて色の変化を観察する。
これにはパスツールピペットを使う。
- (9) ステンレス電極に安定化電源を使って少しずつ電圧を印加。
- (10) どういうことが起こったか、考えてみよう。
電圧をかけたのち、放置しておくとのどのような変化が起こるか観察しよう。