

Title	ボルタ電堆と電池の実験の注意点
Sub Title	Caution in an experiment of Voltaic pile and cell
Author	杉山, 晴紀(Sugiyama, Haruki) 大場, 茂(Oba, Shigeru)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2019
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.65 (2019. 3) ,p.1- 17
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20190331-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

ボルタ電堆と電池の実験の注意点

杉山晴紀*・大場 茂*

Caution in an Experiment of Voltaic Pile and Cell

Haruki SUGIYAMA and Shigeru OHBA

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの1つとして、ボルタ電池と燃料電池の実験を2005年から行っている。その実験操作の1つとして、水で濡らしたろ紙を2種類の金属板（銅と亜鉛など）ではさみ、1対から5対までの電圧を測定する。この測定結果の再現性は比較的良いはずであるが、今年度に限って予想外の報告例が数件みられた。その原因を探る過程で、亜鉛板の白錆やテスターの電池消耗の影響に気が付いた。そこで、ボルタ電堆の模範的な測定例を示し、異常に高い報告値が生じた理由をデジタルテスターの動作原理をもとに考察した。そして、(株)カスタム製テスター CDM-12D について追跡実験を行い、9V 内蔵電池が消耗して4~6V になったときにBAT が表示され、この警告を無視して使い続けてさらに2V を下回ると、電圧表示値が本来よりも1.1~1.8倍大きくなることを明らかにした。

1. はじめに

1789年頃のイタリアで、解剖して皮をはいだ蛙の脚を鉄の台の上に置き、脊髄に刺した真ちゅうの鉤^{かぎ}を鉄の台に押し付けるたびに筋肉がけいれんするというガルバーニの実験が評判をよんだ。ガルバーニはこれをシビレイなどにみられるような動物電気の作用であると考えたが、ボルタは2種類の金属の接触それ自体が電気発生の原因であることを見ぬいた¹⁾。そして、

* 慶應義塾大学自然科学研究教育センター（〒223-8521 横浜市港北区日吉4-1-1）：Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University, 4-1-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8521, Japan. [Received Sep. 18, 2018]

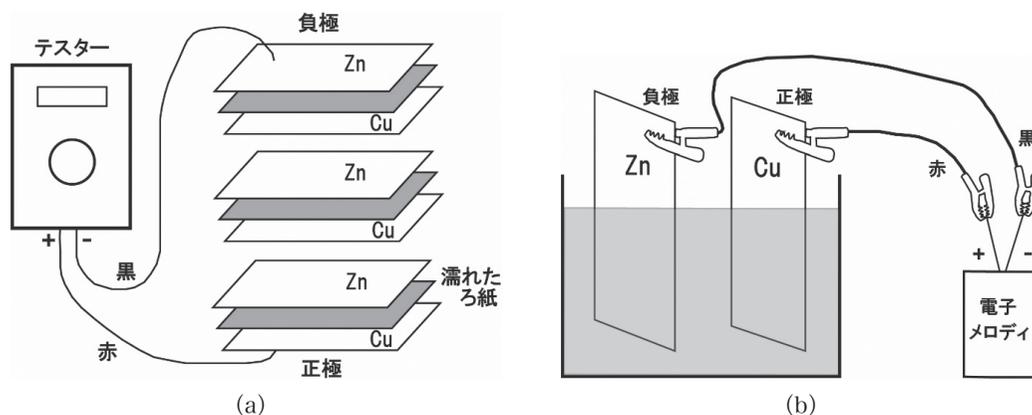


図1. (a) ボルタ電堆。2種金属板の間に濡れたろ紙をはさみ、1対、2対…5対まで順に積み重ねて圧縮しながら電圧を測る。対の間にろ紙は入れない。(b) ボルタ電池。まず蒸留水のときの無負荷電圧を測定してから、電子メロディなどにつなぐ。その次に希硫酸のときの測定を行う。

種類の異なる金属板の間に塩水またはアルカリ水で濡らした布をはさみ、それを積み重ねることでボルタの電堆を作った。1対の金属板によって生じる電圧の大きさは、本質的に2種類の金属の組み合わせによって決まる。水に対するイオン化傾向の大きい順は次の通りである。K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe(II), Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Fe(III), (H₂), Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au。原理的に、イオン化傾向の差が大きい金属を組み合わせるほど、生じる電圧は高くなる。したがって、AlとCuのほうが、ZnとCuの組み合わせよりも高い電圧が得られると推定される。しかし、実際にはAl/CuはZn/Cuに比べて電圧が低く出る。これは、通常のアルミ板の表面が酸化皮膜で覆われているせいである。イオン化傾向で示されているのは、酸化されていない金属アルミニウムについてであり、実際に実験で用いるアルミ板とは対応しない。この理論的な推定と実際の実験結果との食い違いに気付くことが、この実験の考察ポイントである。ただし、実験操作などにミスがあると、金属の組み合わせの違いによる電圧の大小関係があいまいになってしまう。

2. ボルタ電堆と電池の実験内容とその準備

2-1. 実験内容

学生実験の内容は次の通りである（ただし、燃料電池に関する部分は省略した）。

実験1. ボルタ電堆

銅と亜鉛（またはアルミニウム）の金属板（0.3×25×80 mm）に蒸留水で適度に濡らしたろ紙をはさみ、生じた電圧をテスターで測り、また電子メロディが鳴るか調べる（図1 (a)）。いずれの場合でも銅板が正極となる。これを1対から5対まで重ねていき、電圧や電子メロディの鳴り方の変化を調べる。なお、銅板はその色からすぐ見分けがつくが、亜鉛とアルミ板は

銀色なので一見ただけでは区別しにくい。そのため、アルミ板は四隅を少しカットしてある。また、2人1組で実験を行い、隣の実験グループと相談して、亜鉛と銅またはアルミと銅のどちらかを分担して実験し、それらのデータを合わせて報告する。

実験2. ボルタ電池

100 mL ビーカーに蒸留水を 70 mL 入れ、それに銅と亜鉛の金属板 ($0.3 \times 40 \times 90$ mm) を入れる (図1 (b))。そして、この2つの金属板の間の電圧 (無負荷電圧) を測る。この場合も銅板が正極となる。また、電子メロディやソーラーモーターをつないで、音が鳴るかまたモーターが回転するかを調べる。次に、ビーカーから一旦金属板を取り出してから、3 mol/L H_2SO_4 を 8 mL 加えて攪拌し、再び金属板を入れて電圧を測定する。また、電子メロディやソーラーモーターをつないでみる。

備考：電子メロディの作動電圧は 1.2 ~ 3.6 V、消費電流は 0.15 ~ 0.3 mA であり、ソーラーモーター (H-158) の作動電圧は 0.4 ~ 1.5 V、消費電流は 16 ~ 20 mA である。

2-2. ボルタ電堆の操作上の注意

金属板の間に水で濡らしたろ紙をはさんで実験台の上に置き、金属板の数か所を指で均一に押す。その際に実験台の端から金属板を少し外にはみ出させ、もう一人がテスター棒をそこに軽くあてて電圧を測る。なお、金属板をテスター棒で強く押ししたりすると金属板が歪んで変形してしまうので注意する。

ろ紙はペーパークロマトグラフィで使う短冊状のものを、金属板の長さよりも少しだけ短めに切って、十分な数だけ用意しておく。なお、ろ紙が短すぎると (歪んでいない金属板でも) 指で押したときに金属板の端が曲がって接触し、電圧が 0 になってしまう。また、ろ紙は水で濡らしすぎてもいけないし、金属板の外にはみ出してもいけない。これは電堆全体が水で覆われた状態となり、対を重ねても電圧があまり上がらなくなるからである。対と対の間は乾いた金属板同士を接触させなければならないのに、そこが水で濡れると逆の起電力あるいは抵抗が生じて全体の電圧が下がると推定される。

なお、この実験テーマを開始した 2005 年当初はろ紙を濡らすのに蒸留水ではなく、飽和 NaCl 水溶液 (以下飽和食塩水と表す) を用いていた。それはよく知られている 55 円電池 (1 円玉と 10 円玉の 5 対に由来し、海水電池ともいう) の実験を参考にしたからである。ただし、この海水電池や果物電池の実験では通常、使用する銅板や亜鉛板を直前に紙やすりなどで磨くことになっているが、本実験ではそのようなことはせずにそのまま使うことにした。その後、電堆について食塩水を蒸留水に換えても電圧はあまり変わらないことを知り、電池としての性能は下がるものの、後始末などが簡単になるので蒸留水へと変更した。

2-3. 金属板の用意

どの2種類の金属を組み合わせるかで、生じる電圧の高さが本質的に決まる。ただし、金属板の面積が大きいほど、生じる電流は大きくなる。そのため、ボルタ電池用の金属板は使用す

表 1. ボルタ電堆とボルタ電池に使用する金属板

	ボルタ電堆			ボルタ電池	
サイズ (mm)	0.3 × 25 × 80			0.3 × 40 × 90	
金属	銅	亜鉛	アルミ	銅	亜鉛
新品 1 枚の重さ (g)	5.37	4.31	1.53 ^{※1}	9.64	7.60

※1 アルミ板は四隅をカットする前の重さ。

るピーカーのサイズに合わせて、電堆用に比べて面積をほぼ2倍にした。ボルタ電堆と電池用の金属板は、サイズを指定してそれぞれ約200枚および100枚単位で見積もりをとり、購入している。価格には金属板のサイズの違いがあまり反映されないが、金属の時価相場の影響を受ける。2007年9月に購入した際は値段が例年の約3倍であった。これは翌年に開催された北京オリンピックの施設建築などのために、金属が全般的に品不足となったせいと推定される。

金属板の新品1枚の重さを表1に示す。これは、それぞれ10枚測って平均した値である。密度の文献値はCu: 8.96 g/cm³ (20°C), Zn: 7.13 g/cm³ (25°C), Al: 2.70 g/cm³ (20°C) である²⁾。これによると同体積の重さの比はCu/Znが1.26そしてZn/Alは2.64となるはずである。ただし、これは金属板が100%純粋であり、また注文した寸法通りに正確にカットされていると仮定しての話である。金属板の実際の重さの比はCu/Znが1.25そしてZn/Alは2.82であり、上記の文献値からの推定とだいたい対応する。實際上、銅板はその色からすぐ同定できるが、亜鉛板とアルミ板はいずれも銀色であり、外見では区別しにくい。1枚ずつ手で持って重さを比べると、亜鉛に比べてアルミ板は明らかに軽いので区別できなくもないが、実験を行う上でそれでは非常に不便である。そこで、アルミ板は四隅を小さくカットすることにした。これで、亜鉛板と見た目ですぐ区別できる。ただし、ペンチで四隅をカットするときに折り曲げたりすると、切り口の凸部分で他の金属板と接触しやすくなり、電堆の実験に適さなくなるので、注意が必要である。

2-4. 金属板の経年劣化

アルミ板の表面は酸化皮膜で覆われているため腐食しにくい。アルミの酸化皮膜は、外側の酸化アルミニウム水和物 Al₂O₃ · nH₂O (ベーマイト Al₂O₃ · H₂O やバイヤライト Al₂O₃ · 3H₂O など) の粗な層と、その内側の酸化アルミニウム Al₂O₃ アモルファスの緻密な層からなる³⁾。実際に、アルミ板を電堆の実験に10年以上くり返し使用しているが、その外観に目立った変化はない(図2)。

一方で、電堆用の亜鉛板は、使い続けると金属光沢が失われ、表面にざらざらした波紋状の白い析出物が現れる。これは、いわゆる白錆しろさびとよばれるもので、酸化亜鉛 (ZnO) や塩基性炭酸亜鉛 (2ZnCO₃ · 3Zn(OH)₂ など) が主成分と考えられる⁴⁾。この白錆は腐食に対して保護膜として働くため、電堆の実験で電圧が出にくくなる。また絶縁物であるため、テスター棒

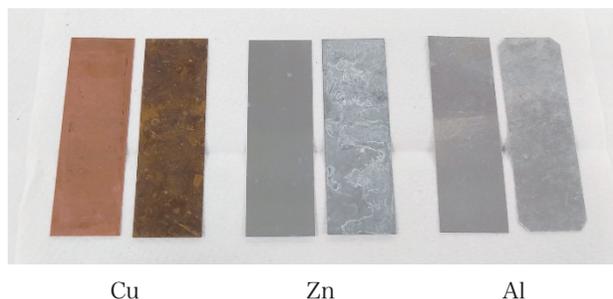


図2. ボルタ電堆用のそれぞれ古い金属板(右)と新品(左)との比較。亜鉛板の白錆が顕著である。

をあてる位置での白錆の濃淡によって読み取る電圧値が変わってしまう。

ボルタ電池でくり返し使用している亜鉛板は、下地が黒くなり白錆が波紋状に出てくるが、使用上問題はない。なぜなら、亜鉛板は皮膜があろうとも希硫酸に容易に溶けるからである。ただし、そのために測定が終わり次第ビーカーから取り出して水で洗うように指導している。それでも、何度も実験に使っているうちに、腐食が進む。亜鉛板(大)は新品で7.6gであるが、やせ細ったものは5gを切る。それに比べて、銅板(大)は新品9.6gに対して使い古しは平均で9.5gであり、ほとんど重量の減少はない。ただし、表面には赤黒いまだら模様が現れ、金属光沢が失われる。電堆用の銅板も同様であり、くすんだ色合いとなる(図2)。

2-5. ボルタ電池の操作上の注意

ボルタ電池の実験で、蒸留水だけでは電圧はある程度出るものの電池としては働かない。しかし、ビーカー内の溶液を約0.3 mol/L 希硫酸にすると、ソーラーモーターは回るはずである。もし、まったく動かなくても、プロペラを少し指で動かしてやると回り始めることが多い。それでも回らないときは、実験操作ミスが疑われる。まず、金属板同士が接触してはいけない。これは電圧が0になることから学生自身が気付くはずである。実際には、70 mL 蒸留水に3 mol/L 硫酸を8 mL 入れるべきところ、8滴加えただけという例があった。

ソーラーモーターの側に問題がある可能性もある。低電力でも回るソーラーモーターが各種ある中で、本実験では作動電圧が低く消費電流が小さいことからH-158を選んで使用している。追加で購入した(株)ナリカのプロペラモーター、カタログNo.P 70-3935も光電池専用モーターとしてH-158が組み込まれている。ただし、同じ規格の商品であっても、ボルタ電池につないでも始動しにくく、指で補助するとやっと回るものもあった。回転に必要な最低の電流値が、個々のモーターで多少とも違うと推定されるので、うまく回らないときは別のモーターと交換してみる必要がある。

3. ボルタ電堆と電池における電極反応

3-1. アルミニウム

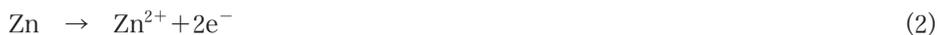
アルミ板の表面は酸化皮膜で覆われているため、水で濡れても耐食性がある。しかし、銅などとの異種金属接触（ガルバニック腐食ともいう）によって、局部腐食が促進される。特に Cl^- などのハロゲン化物イオンが存在すると腐食が促進されるが、その他の陰イオンはハロゲン化物イオンの効果を抑え、局部腐食を抑制することが知られている³⁾。アルミの酸化皮膜が塩化物イオンに弱いのは、 Al_2O_3 が AlCl_3 に変化して水に溶けてしまうからである⁵⁾。いずれにしても、アルミ板の半反応式は次のように書ける。



ただし、この反応は表面の酸化皮膜が破れて、金属アルミニウムがむき出しになった箇所で進行する。電堆の実験で蒸留水を食塩水に換えても電圧はあまり変わらないが、アルミ板が腐食されやすくなるため、電流が多くなり、電池としての性能は上がる。

3-2. 亜鉛

亜鉛もイオン化傾向が大きいので、水に濡れたときの半反応式は次のように書ける。



ボルタ電池で希硫酸に浸したときは、亜鉛板での水素の発生も同時に起こる。



3-3. 銅

ボルタ電池で希硫酸に浸し、亜鉛板と組み合わせたときの銅板（正極）の半反応式は次の通りである。



ただし、銅板表面に生じていた微量の酸化銅も反応に寄与すると推定される⁵⁾。



しかし、蒸留水や飽和食塩水などを用いた場合は、水素イオン濃度がかなり低いため、上記の反応は起こりにくくなる。その代わりに、微量の溶存酸素や水の還元が起こると推定される⁶⁾。その反応式は次のように考えられる^{5) 7)}。



つまり、電池として働くためには、負極で発生した電子を引き取りやすい陽イオンや分子が、溶液中にある程度の濃度で存在することが重要である⁸⁾。

4. ボルタ電堆の測定例

4-1. 実験条件

電堆の実験について異常な電圧報告値を議論する上でも、正しい測定データが必要である。そこで、模範的な測定を行い、データを集めることにした。使い古しの金属板では、とくに亜鉛板は白錆の影響に左右されるため、以下の実験ではすべて新品の金属板を使用した。ろ紙は短冊形のを金属板よりも少しだけ短く切っておき、濡らす液体は蒸留水の他に飽和食塩水、そして0.01 mol/L 塩酸も試した。

実験手順は次のようにした。まず、それぞれの液で濡らしたろ紙を金属板 (Cu/Zn または Cu/Al) ではさみ、机の上に置いて指で軽く圧迫してなじませる。そして、均一に押した状態でテスターを当て、ほぼ一定になったときの電圧値を読む。この測定を5組の対について行い、電圧がほぼ同じ値になるように準備する。もし電圧がやや低い対があれば、ろ紙や金属板を入れ替える。問題のない5組が用意できたら、それらを順番に重ねていく。このとき、重ねる順番にも注意する。もし、対を一番上に追加しても電圧が増えないときは、重ねる順番を入れ替えたり、金属板の接触面を紙で拭き水気を除くなどする。それでも思うように電圧が増えないときは、疑わしい対の金属板を他のものに交換するなどして対処する。電圧の測定に加え、電子メロディおよびソーラーモーターの作動試験も行う。

4-2. 測定結果

ろ紙を蒸留水で濡らしたとき、Cu/Zn で各1対が0.72～0.76 V、Cu/Al で0.50～0.52 Vであることを確かめてから対を重ねていった。その電圧の測定結果を表2および図3に示す。電子メロディは、その作動電圧 (1.2～3.6 V) よりも電圧が低い場合に音は聞こえなかった。Cu/Zn では3対で曲はわかるもののテンポが遅かった。4対、5対とテンポが徐々に速くなり改善されたが、音程はまだ悪かった。Cu/Al については、3対以上で雑音は聞こえるが、曲調まではわからなかった。

飽和食塩水の場合は、各1対がCu/Zn では0.69～0.72 V、Cu/Al では0.47～0.50 Vであることを確かめてから重ねていった。電子メロディの鳴り方は、蒸留水のとときと比べてあきらかに改善された。特に、Cu/Al の組み合わせでも曲調がわかりテンポも問題のないレベルまで達した。ただし、いずれの場合もソーラーモーターを回すまでの電力はなかった。

0.01 mol/L 塩酸の場合、各1対がCu/Zn では0.87～0.93 V、Cu/Al では0.50～0.51 Vで

表 2. ボルタ電堆の電圧 (V) と電子メロディの鳴り方^{※1} の測定例

	電堆 Cu/Zn			電堆 Cu/Al		
	蒸留水	食塩水 ^{※2}	0.01 M 塩酸 ^{※3}	蒸留水	食塩水 ^{※2}	0.01 M 塩酸 ^{※3}
1 対	0.75 -	0.71 -	0.93 △	0.51 -	0.50 -	0.50 -
2 対	1.45 ×	1.44 △	1.76 ○	0.95 -	0.99 △	1.06 △
3 対	2.15 △	2.13 ○	2.55 ○	1.44 ×	1.48 △	1.62 ○
4 対	2.86 △	2.85 ○		1.84 ×	2.00 ○	
5 対	3.60 △	3.58 ○		2.24 ×	2.56 ○	

※1 - : 電子メロディが鳴らない。

× : 雑音は聞こえるが曲はわからない。

△ : 曲はわかるがテンポが遅く、音程も悪い。

○ : 曲調もテンポもよい。

なお、ソーラーモーターも試したが、どの場合も回転しなかった。

※2 飽和 NaCl 水溶液。

※3 0.01 M 塩酸について、4 対以降の測定は省略した。

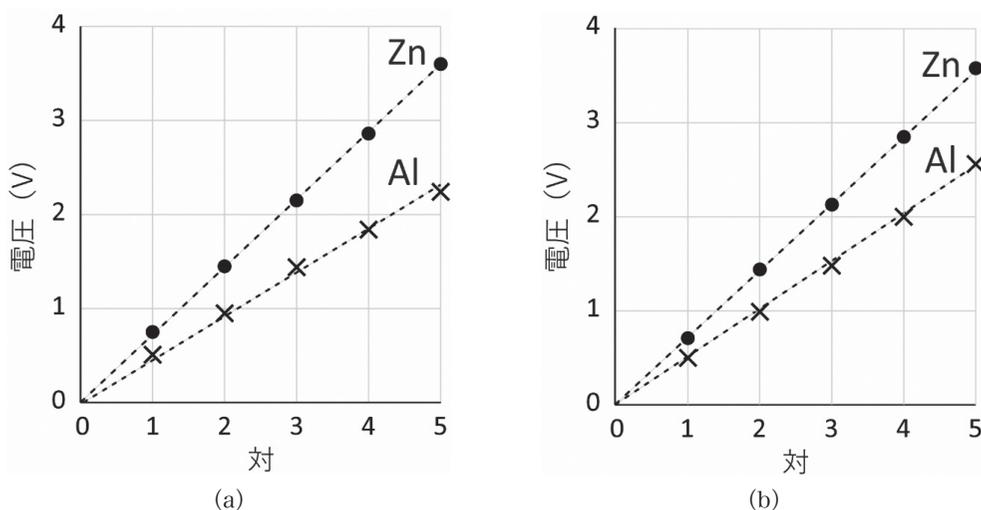


図 3. (a) 蒸留水, (b) 飽和 NaCl 溶液を用いたときのボルタ電堆の電圧測定例

あることを確かめてから、3 対までの電圧変化を測定した。電子メロディの鳴り方は飽和食塩水のときよりも、さらに改善され、より少ない対の数で正常な音調やテンポに達した。

電圧の測定値に対する電解質の違いの影響に注目すると、Cu/Zn の対は蒸留水でも飽和食塩水でも、ほぼ同じ電圧値となった。図 3 からわかるように、対の数に対してその電圧は原点を通る直線になっている。これは電池を直列につないだときに期待される通りの結果である。しかし、Cu/Al の対についてよく見ると、飽和食塩水に比べて蒸留水のときに、4、5 対のとき

の電圧がやや低くなっている。1対のときの電圧が約0.50 Vなのに、3対から4対そして5対になっても各段階で0.40 Vしか増えていない。この原因を探るために、四隅をカットしていないアルミ板を使って再測定してみたが、同様な結果となった。ただし、その際に4対でも5対でも、金属板の対を強く押さえてから力を抜くと電圧値が瞬間的に高くなってから徐々に下がる様子が観察された。また、この現象はくり返し再現することができた。

0.01 M 塩酸のとき、蒸留水や食塩水のときと比べてCu/Znでの電圧の上昇が顕著であった。これは亜鉛が酸と反応しているからに違いない。実際に、測定に使用した新品の亜鉛板は、ろ紙を通して酸と触れた部分が黒く変色していた。その黒い汚れは紙でふいても取れなかった。ボルタ電池に使用している亜鉛板も、くり返し使用するにしたがって金属光沢が失われて下地が黒くなるので、それと同様である。これはガラス板への無電解ニッケルめっき実験で、レジストで保護していない部分のエッチングが不完全なときに、めっきが黒く残ってしまうのと同じ現象であり、酸によって金属表面に細かい凹凸ができたためと推定される⁹⁾。

5. 実験レポートで報告値が正しくないケース

5-1. 電堆の測定条件の不具合

電堆の実験では、蒸発皿に蒸留水を入れてろ紙をそれで濡らすように指導している。その蒸発皿は、各実験台に配置された個人用器具であり、他の実験テーマでも（例えば金属イオンの系統分析に）使用する。もし、蒸発皿に酸汚れがあったとすると、それに蒸留水を注ぐことで希酸の溶液となってしまう。実際にCu/Znの電堆1対で0.86～0.88 Vという報告例をたまに見かける。これは、表2からわかるように蒸留水から0.01 M 塩酸に換えると、Cu/Znの電圧が高くなることに対応する。

5-2. テスターの設定ミスや不具合

テスターは（株）カスタム製デジタルマルチメータ CDM-12D を使用している。本実験では、テスターの直流電圧の最低レンジ DCV20 に設定すべきところ、交流電圧の最低レンジ ACV 200 にして測ってしまう学生がたまにいる。この場合、約2倍の大きい値となってしまう（この理由は後述する）。乾電池の電圧をわざと ACV 200 で測ったときの表示値を表3に示

表3. アルカリ乾電池を直列でつないだときの DC と AC レンジでの電圧表示値 (V)

電池の数 (本)	電圧表示値 (V)		表示値の 拡大倍率
	DCV 20	ACV 200	
1	1.62	2.8	1.73
2	3.25	6.3	1.94
3	4.88	9.9	2.03

した。なお、DCV20 レンジにしたときの表示値は小数点以下 2 桁であるのに対して、ACV200 レンジでは小数点以下 1 桁なので、レポートの報告値を見れば、このことから切り替えつまみを間違っただけで測定したことがすぐわかる。

ボルタの電堆で、銅と亜鉛の 5 対の電圧が（模範例 3.60 V に対して）5.25 V と、これまでに例のない異常に高い値の報告が、今年度複数発生した。学生実験を行った 2 日目の夕方に、この原因を探しあぐねているうちに、テスターの不具合の可能性に気付いた。そこで、33 台のテスターについて単 3 アルカリ乾電池の電圧を DCV20 レンジで順番に測ったところ、正常値 1.62 ~ 1.64 V に対して、1.70 V や 2.04 V という異常値を示すテスターが 3 台見つかった。回転つまみを OFF の位置から回すと、それらのテスターは、液晶画面の右上に小さく「BAT」という表示（Battery の略号）が出ていることにも気が付いた。この 3 台以外にも BAT 表示が出るテスターが他にもあり、裏ボタンを開けて、9 V の電池交換を計 8 台について行った。電池交換後は、BAT が消えて電圧の表示値がすべて正常になった。

交換して取り出した古い 9 V 電池を早々と廃棄してしまったが、このことを翌日になって悔やんだ。なぜなら、電池がどの程度弱っていたのか調べるができなくなったからである。幸いなことに、電池が消耗しているテスターがまだ残っていたので、追跡実験を行うことができた。このことは後に述べる。

6. 考察

6-1. 電圧異常値の見分け方

ボルタ電堆の実験で、Zn/Cu の 5 対の電圧が最大で 3.6 V 程度であるのに、約 5.3 V にもなっているときは明らかに異常であり、テスターの不具合が原因であることがわかった。しかし、Al/Cu の 5 対の電圧として通常は 2.2 V であるところ、2.9 ~ 3.6 V となっているときは学生が Al と Zn を取違えた可能性もあるので、異常値かどうか判定しにくい。しかし、電堆の次にボルタ電池の電圧測定にも同じテスターを使ったであろうことから、その数値を見るとテスターの異常が判別できることに気付いた。それを次に述べる。

ボルタ電池の無負荷電圧の報告値の分布を図 4 に示す。これは今年度私達が担当した学生実験 3 クラス分の電圧測定値の頻度分布である。ただし、今回問題となっている 1.4 V を越えるような異常値は除外した。白抜きの棒は蒸留水だけの場合で、0.55 ~ 0.9 V までのばらつきがある。なお、この実験の測定順序が重要であり、最初に希硫酸の測定を行ってから蒸留水に換えても、金属板の表面が活性化しているので電圧が希硫酸のときとあまり変わらない。そのような報告例も図 4 のグラフから除外した。注目すべきは希硫酸のときの電圧の測定値が約 0.9 ~ 1 V と狭い範囲に集中している点である。この値が 1.43 ~ 1.47 V となっている 3 件は明らかに異常であり、テスターの不調のせいだと判定できた。なお、報告値が 1.8 V と小数点以下 1 桁で異常に高い値のものも 1 件あった。これはテスターのレンジを誤って ACV 200 で測定したせいである（それは電圧の表示値が約 2 倍になることからわかる）。

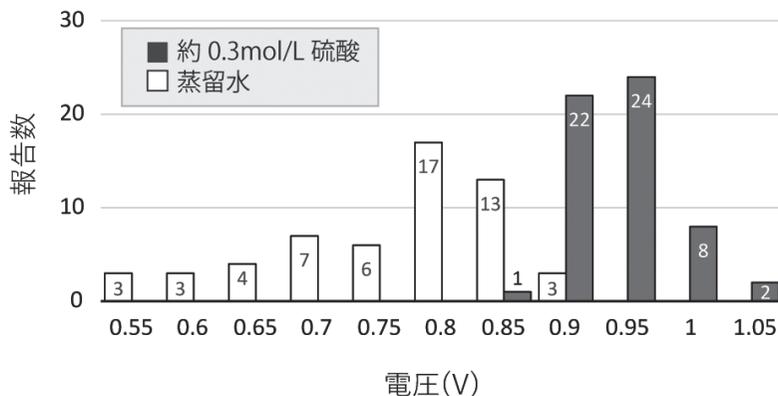


図4. ボルタ電池の無負荷電圧報告値の分布。縦軸は報告数 (計 57 件)。白は蒸留水、黒は約 0.3 mol/L 硫酸のとき。例えば横軸が 0.8 の区分は測定値が 0.78 ~ 0.82 V であることを意味する。

6-2. 直流電圧を誤って交流レンジで測った場合

直流電圧をテスターの ACV 200 レンジではかると数値が大きくなるのはどうしてであろうか。表3からわかるように、電圧が上がるほど拡大率が大きくなる傾向にあるが、ほぼ2倍とみなせる。この理由を考えるには、交流と直流の測定方法の違いを知る必要がある。

交流の電圧や電流を測定する方式は、かつてほとんどが「平均値応答型」であった。これは、交流を整流して直流にし、その平均値から実効値を推定する方式である。その際に交流の波形は正弦波と仮定する。CDM-12D はすでに生産完了品のため詳しい情報はわからないが、(株)カスタム製の安価なデジタルマルチメータの後継機はほとんどが「検波方式：平均値整流 (MEAN)」となっていることから、CDM-12D も平均値応答型と推定される。なお、交流の実効値とは、同じ電力を供給する直流の大きさで表した値であり、最近交流が正弦波でなくても正しく実効値を表示する「真の実効値応答型」も市販されている¹⁰⁾。

交流を半波整流した (つまり正の電圧部分だけを取り出し負の部分は除去した) ときの電圧の平均値を E_h とすると、それは全波整流したときの電圧の平均値 E_{av} の半分となる (図5)。すなわち、

$$E_{av} = 2E_h \quad (6)$$

また、交流の波形が正弦波の場合、電圧の最大値 E_m と平均値 E_{av} 、そして実効値 E には次のような関係が成り立つ¹⁰⁾。

$$E_{av} = (2/\pi)E_m \quad (7)$$

$$E = (1/\sqrt{2})E_m \quad (8)$$

(6) ~ (8) より、半波整流したときの電圧の平均値 E_h から実効値 E を求めると、次式となる。

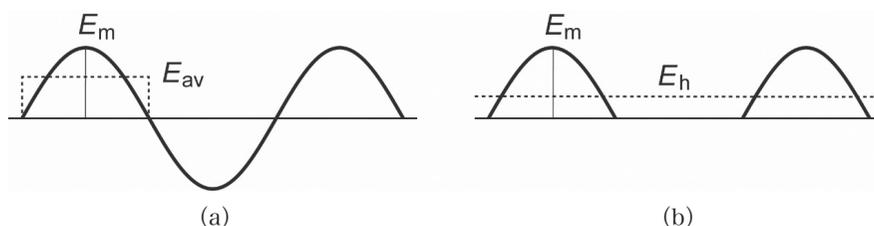


図 5. (a) 正弦波の交流電圧（最大値 E_m 、全波整流後の平均値 E_{av} ）、(b) 半波整流後の電圧（最大値 E_m 、平均値 E_h ）

$$E = (\pi/\sqrt{2})E_h = 2.22E_h \quad (9)$$

測定の切り替えスイッチを間違えて、AC のレンジにして直流電圧を入力させた場合、おそらくそのままその直流電圧が半波整流後の平均電圧 E_h に対応するであろう。このため、式 (9) より直流電圧の約 2 倍の値が表示されることが理解できる。

6-3. デジタルテスターの電池消耗状態

テスターに限らず内蔵電池式のデジタル機器では、液晶画面に電池消耗サインの警告が出るようになってきている。内部電池の電圧が許容範囲を下回っていることがなぜわかるのであろうか。これは電圧の監視回路が組み込まれているからである。コンパレータを使って、ある基準電圧と比較し、それよりも入力電圧が低くなるとスイッチが入って、シグナルが出る。このときの基準電圧は、多くの場合バンドギャップ型電圧源回路で生じさせる。それは、ダイオードの特性を利用して、内蔵電源や温度に左右されずに一定の電圧を供給することができる。

アナログのテスターで直流電圧を測定する際には内蔵電池は不要である。ところが、デジタルテスターでは、A/D 変換器を通してデジタル表示をするために、どのレンジであっても内蔵電池が必要となる。その電池が消耗した場合、その警告の表示が出るようになってきている。しかし、電池消耗状態となっても、デジタル表示は一見まともそうに見えるので、誤表示に気付きにくい。では、内蔵電池が限界を超えてかなり弱っていると、直流電圧の表示値が約 1.45 倍も高くなるのはなぜであろうか。その理由を次に考える。

最近のデジタルテスターでは、A/D 変換器として二重積分方式かデルタ-シグマ方式が主に使われている¹⁰⁾。本実験で使用しているテスター CDM-12D も二重積分方式である。この場合、標準電圧（既知の一定値）をもとにして入力電圧を数値化しているわけであるから、電池が消耗したために標準電圧が本来の値から下がっていると仮定すると、見かけの入力電圧は真の電圧よりも高くなる。つまり、電圧の表示値が本来の 1.45 倍であるときは、標準電圧が $1/1.45 = 69\%$ に下がっていることに対応する。なお、この推定が正しいであろうことは、次に述べるテスターの追跡実験で確かめることができた。

7. 消耗電池の追跡実験

7-1. バッテリーチェック

電池の消耗具合を検査する場合、単にその電圧を測るだけでは不十分である。なぜなら、テスターで電圧を測る際に、電流があまり流れないようにテスター内の入力抵抗が、例えば $10\text{ M}\Omega$ のように大きく設定されているからである。これでは、電池に負荷をかけたときに、どの程度の電圧降下が起こるのかわからない。そのため、テスターには別途、バッテリーチェックのレンジが用意されている。テスター CDM-12D にもバッテリーチェックの 1.5 V と 9 V 用レンジがある。これは、例えば $10\ \Omega$ や $100\ \Omega$ などの抵抗を負荷として接続することで電流を少し生じさせ、電池の内部抵抗による電圧低下の影響も含めて、電池の状態が判定できる¹⁰⁾。

テスターの内蔵 9 V 電池がどの程度消耗すると BAT 表示が出て、そしてどのような限界を超えると電圧値が誤表示されるようになるのかを明らかにする目的で、追跡実験を行うことにした。まず、テスター 33 台のバッテリーチェックを行った。電池を交換したばかりの 8 台は電圧が $9.3\sim 9.4\text{ V}$ であり、また電池の色やメーカー名が在庫品と同じであることからもすぐ同定できた。それ以外で電圧 8 V 以上が 14 台、 $7.2\sim 7.9\text{ V}$ が 6 台であり、残り 5 台が $3.5\sim 6.7\text{ V}$ であった。そこでこの 5 台を実験対象に選び、また比較する意味で 7.2 V と 7.9 V の 2 台（ラベル 12 と 14）も測定に加えることにした。なお、色やメーカーの違う電池が全体で 7 種類あり、その中で電圧が 5 V を下回っていたテスター 2 台（ラベル 16 と 18）の電池の種類はそれぞれ唯一それだけであった。このことから、古い電池がまだ交換されずに残っていたと思われる。測定対象としたその他の 5 台（ラベル 07, 10, 12, 14, 23）の電池はデザインが同じであり、これらは同時期に購入されたものと推定される。

7-2. 予備測定

測定対象として選んだ 7 台のテスターについて、一斉に測定つまみを DCV20 にすることで電源を ON にし、BAT 表示の有無、外部アルカリ電池 1.5 V と 9 V の電圧表示値を 30 分毎 5 時間追跡した。ただし、バッテリーチェックの際にテスターのスイッチが入っていると明かに電圧が下がるので、そのときだけは電源を OFF にした。バッテリーチェックで最初から電圧が 3.4 V と低かったテスター（ラベル 18）は、BAT 表示がないものの小数点の表示も出ていないことに気付いた。そしてそれを 5 時間以上連続して電源を ON にしても電圧が 3.1 V にしか低下せず、しかもその電圧表示値は（小数点の位置を勘案すると）定常な値の 1.5 倍をコンスタントに保った。この異常なテスター（18）は時間変化があまり見られないため、検査対象から除くことにして、電池を新品と交換したところ、正常に作動するようになった。

電源を入れた状態で追跡すると、テスターの内部電池電圧が徐々に、場合によっては急激に低下して約 5.4 V 付近で BAT 表示が現れ、そして約 3 V を下回ると電圧の誤表示が発生する

ことがわかってきた。また、バッテリーチェックの際にゆっくりと電圧値が下がっていく場合があり、どのタイミングで読み取るかの基準を定める必要があることに気付いた。そこで、電圧値が約5秒間安定している（あるいは小幅のふらつきがあっても中央値は変化しない）場合はその値を記録し、最初からずると電圧が低下していく場合は、2分間そのまま測り続けて数値減少がかなり遅くなった時点で、その値を読むことにした。なお、電圧の誤表示の判定については、各テスターでBAT表示が出ていないときの1.5Vと9Vアルカリ電池の電圧表示値を基準とし、平均で1.03倍を越えたときとすることにした。この基準はやや甘いのが、実際の測定データに照らし合わせると、明らかに表示値が異常であることを示す上では有効である。

テスターの電池消耗状態の追跡調査を5時間連続で行い、たまたま用事があったので2時間電源を切り、再度測定を再開させたところ、内蔵電池の電圧が予想外に復活していることがわかった。この電圧回復の様子も、きちんと再測定することにした。なお、テスター(07)はその内蔵電池の電圧値が他のテスターと似通っていたため、本測定の対象から除外した。

7-3. 連続測定

予備測定をもとに選んだ5台のテスターについて、一斉に電源をON（回転つまみをDCV20レンジ）にし、(10)と(16)は15分毎、その他は30分毎にバッテリーチェックならびに外部電池1.5Vと9Vの電圧表示値を8時間連続で追跡測定した。ただし、バッテリーチェックのときだけはテスターの電源をOFFにした。この内蔵電池電圧の時間変化を図6(a)に示す。図中のBはBAT表示が開始したことを意味し、それ以降はBATが点灯したままである。5台のテスターについて、BAT表示が始まった電圧は不統一であり、4.0～6.2Vまでの幅があったが、電力が低下しているほどBATが早めに表示される傾向がみられた。

テスター(16)は測定開始時の電圧は5.2Vで、DCV20レンジの表示値は1.5Vと9V外部電池に対してそれぞれ1.62Vと9.47Vであり、他のテスターと同じような値であったので、これをテスター(16)の電圧表示の基準値とした。30分後に内部電圧が4.0Vとなり、そしてBAT表示が出たが、DCV20レンジでの表示値はまだ正常であった。45分後に、電圧が3Vを切り、そしてDCV20レンジの表示値が1.68Vと9.80Vとなった。この表示値を基準値で割った平均、つまり拡大倍率は1.03であり、誤表示開始と判定した(図中の記号A)。時間経過とともにテスター(16)の内蔵電池電圧はさらに低下し、1.4VでBAT表示が薄くなり、0.8VでBAT(および小数点)表示が消失した(図中の記号B')。6時間後に0.4Vとなり、ついに液晶のデジタル表示が消失した(図中の記号X)。この間に内蔵電池電圧が下がるほど、誤表示倍率が上昇し、最後は1.8倍まで達した(図7)。

テスター(10)は測定開始1時間半後に5.3VでBAT表示が点灯し、4時間後に3Vをわずかに切ったところでDCV20レンジでの誤表示が始まった。ただし、8時間後でも内蔵電池電圧が1.8Vまでしか低下せず、誤表示倍率は1.1倍程度でとどまった。他のテスター3台(ラベル23, 12, 14)は初期電圧がそれぞれ6.0, 6.5, 7.1Vであり、4時間後すべてにBAT表示

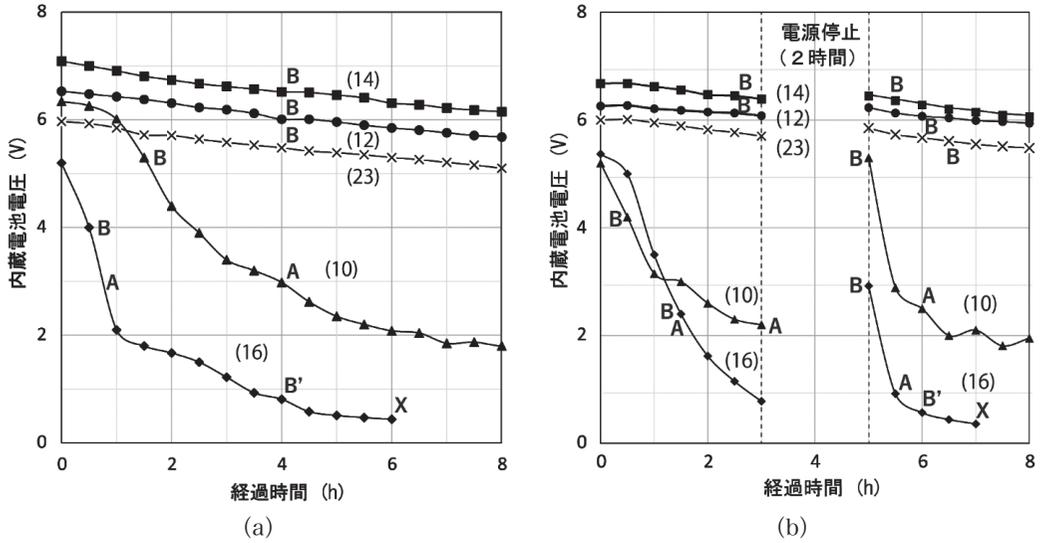


図6. テスター内蔵電池電圧の時間変化。(a) 8時間連続使用時、(b) 途中2時間の電源停止をさむ場合。テスターのつまみはDCV 20レンジにして放置し、内蔵電池の電圧を測定するときだけ電源をOFFにした。記号BはBAT表示の開始、Aは電圧の誤表示(倍率1.03以上)の開始、B'はBAT表示の消失、Xは液晶表示の消失を表す。カッコ内の数字はテスターのラベル番号。

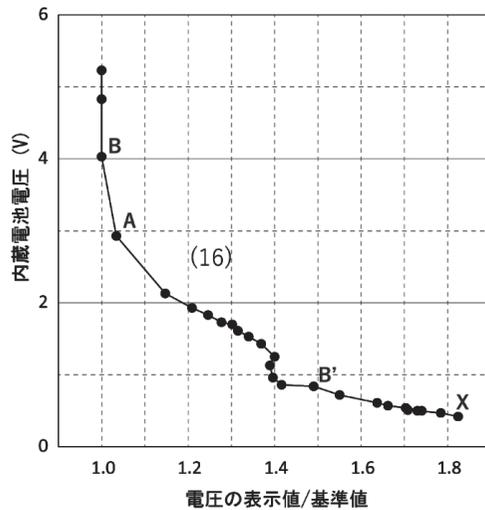


図7. 内蔵電池電圧の降下にもともなう電圧表示値の倍率変化。テスター(16)について15分毎の追跡。記号Aは誤表示の開始、BはBAT表示の開始、B'はその消失、Xは液晶表示の消失を表す。

が出た。そのときの電圧はそれぞれ5.5, 6.0, 6.5 Vであり、その後も電圧が同じように単調減少した。これらの電池はまだそれほど消耗しておらず、BAT表示が出てDCV20での誤表示は生じなかった。

7-4. 休止による電池の回復

前節で述べた連続測定翌日に、2時間の中断をさむ追跡再測定を行った。前日にあれほど電圧が低下したテスター (16) と (10) でも、電源を OFF にして一晩経つと電圧がかなり回復していた。電源を ON にして3時間追跡したところ、前日とほぼ同様な電圧低下の様子が観測された (図 6 (b))。ただし、よく見るとテスター (10) の電圧変化が、より消耗しているテスター (16) に前日より近づいていることがわかる。

次にテスターの電源を OFF にして電池を2時間休ませてから、測定を再開したところ、内蔵電池電圧がある程度回復していることが確かめられた。テスター (12) と (14) も電源停止前は BAT 表示が出ていたが、2時間の停止直後には BAT 表示が解消されていた。以上の結果より、BAT 表示チェックは学生実験を始める前に行ってもほとんど意味がなく、むしろ実験での使用中あるいは使用後にチェックすべきであることがわかった。

8. 学生実験への対応

テスターの電池消耗サインである BAT 表示について、実験テキストに注を追加した。また、表面に白錆が目立つ電堆用の亜鉛板は新品と全部入れ換えた。

実験実施上の注意としては、電堆の実験を開始する際に蒸発皿をよくゆすいでから蒸留水を入れるように指導することである。また、学生実験終了後にテスターのつまみを回して BAT 表示が出ないことを確認し、必ず電源を OFF にしてから収納する。BAT 表示が出た場合は、9V 内蔵電池を交換しておく。ボルタ電池に使用した金属板は、念のために水でざっと洗ってから、電堆に使った金属板も含めて乾燥機に入れ水分を除去してから収納する。これを怠ると水分が残っていた銅板に緑青 (水酸化炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) がひどく発生して使い物にならなくなってしまう。

謝辞

電圧を一定に保つ機構としてバンドギャップ型電圧源回路が、最近一般に使われていることを慶應義塾大学日吉物理学教室の三井隆久准教授に教えていただいた。

参考文献

- 1) 『新訳 ダンネマン 大自然科学史』(安田徳太郎訳編, 三省堂, 2002年) 7巻
- 2) 『理化学辞典』(長倉三郎他編集, 第5版, 岩波書店, 1998年)
- 3) 大谷良行, 小山高弘, 兒島洋一, 「アルミニウムの腐食のやさしいおはなし～酸化皮膜と腐食との関係～」UACJ Technical Reports, Vol. 3, 52-56 (2016年)
- 4) 小端高行, 「白錆について」安治川技報 Vol. 9, 1-11 (2003年)

- 5) 『教育現場からの化学 Q&A』(日本化学会編, 丸善, 2002 年)
- 6) 『もっと化学を楽しくする 5 分間』(日本化学会近畿支部編, 化学同人, 2003 年)
- 7) 渡辺正, 中林誠一郎『電子移動の化学—電気化学入門—』(日本化学会編, 朝倉書店, 1996 年)
- 8) 『楽しい化学の実験室 II』(日本化学会編, 東京化学同人, 1995 年)
- 9) 向井知大, 小畠りか, 大場茂, 「ガラスへの無電解ニッケルめっき実験の注意点」慶應義塾大学日吉紀要, 自然科学 No. 63, 15-25 (2018 年)
- 10) 金沢敏保, 藤原章雄, 『改訂新版 テスタとデジタル・マルチメータの使い方』(CQ 出版, 2006 年)