ポテンシオスタットから眺める電気化学分析法の特色.

2. ポテンシオスタットの電源.

片野 肇

A technical note concerned with potentiostat.

2. Power supply for potentiostat.

Hajime KATANO

Most potentiostats require dual regulated DC power supply, which supplies *e.g.* +15 V and -15 V. In this technical note, we will consider such power supplies. Linear regulated type and switched-mode type power DC supplies for potentiostat are compared with each other. Also, an example of the USB (universal serial bus) powered potentiostat is described.

1 ポテンシオスタットの電源の要件

ボルタンメトリー実験では印加電位を正電位から負電位の領域に渡って規制することがあるし、電流も正電流だけでなく負電流を測定する. そのため、ポテンシオスタットを動かすための電源としては、図2-1に示すような $+V_s$, 0, $-V_s$ の2電源3出力のものが必要になる.

図2-1 3出力2電源

では V_s の値として何Vを採用すべきであろう. まずはOPアンプの規格から考えると、前稿図1-16の回路で選んだOP-07 (実際は同等品である新日本無線NJMOP07D) の場合、3~18 Vと公称されるように広い電源電圧範囲で用いることができる.

次に、電気化学測定法の見地からポテンシオスタットが扱う電圧を考える. 印加電位(E)は、OPアンプの電源電圧範囲の下限である ± 3 Vもあればたいいてい試験で事足りるであろう. E は参照極のターミナル電位(E_{RE})に対する作用極のターミナル電位(E_{WE})であるが、 E_{WE} が仮想接地($E_{WE} = 0$)されるポテンシオスタットを考えれば、 $E_{RE} (= -E)$ も ± 3 Vの範囲となる. この電圧はボルテージフォロワを構成するOPアンプの非反転入力に印加される. 先に記したようにOPアンプの入力電圧は電源電圧を超えてはならないので、 $V_s > 3$ Vはこの要件を満たすことになる.

対極のターミナル電位(E_{CE})は先に示したように複雑な挙動を示すが、簡単のため E_{CE} の絶対値は E と同程度、すなわち、 ± 3 Vの範囲にあると仮定する. 対極のターミナルはカレントアンプを構成するOPアンプの出力に繋がっており、OPアンプの出力電圧もまた電源電圧を超えてはならないことから、 $V_s > 3$ Vはこの要件を満たすことになる. この点からも V_s は3 Vよりも高ければ良いことになる.

このようにポテンシオスタットの電源電圧は、本質的には高い値を要求しない. しかしながら、電源に関するモジュール・電

福井県立大学生物資源学部 (〒910-1195 福井県吉田郡永平寺町松岡兼定島 4-1-1)
Faculty of Bioscience, Fukui Prefectural University
(Eiheiji, Fukui 910-1195, Japan)

子部品の規格を鑑みれば、9, 12, 15 Vのいずれかを選ぶのが得策である。

次に、消費電流について触れてみたい。ここでは前稿図1-16のポテンシostatの消費電流を図2-2のような方法で実測してみた。

図2-2 ポテンシostatの消費電流測定

ここでは、入力電圧(V_{app})、すなわち、 E を1 Vとした。電解セルの代わりに100, 1 k, 10 k Ω の抵抗を接続し、10, 1, 0.1 mA負荷時ないしは無負荷時にポテンシostatの電源ラインに流れる電流を測定したところ、無負荷では7.2 mAの電流値が示された。この値については、無負荷時でもOPアンプが消費する電流によると見なせる（ちなみに、ここで採用した新日本無線NJMOP-07の標準値は2.7 mAであり、本ポテンシostatではこれを3倍用いている）。次に0.1 mA, 1 mAおよび10 mAと負荷を与えると、電流値はそれぞれ7.2, 8.1および16.8 mAとなった。-15 Vの電源ラインについてもほぼ等しい値が得られた。この結果より、図1-16のポテンシostatの消費電流はおおむねOPアンプの消費電流と試験電極に流れる電流の和で与えられるとみなせる。OP-07およびその同等品は比較的消費電流の大きいOPアンプであり、これを小電流のものに換えるなどできるが、いずれにしても、以下では、ポテンシostatの消費電流は10 mA程度とする。

以上より、電源電圧を ± 15 Vとしても、ポテンシostatの消費電力は0.3 W程度である。いくつかの紫外可視吸光度計の

消費電力の公称値が数十Wであることを鑑みれば、消費電力が低いことも電気化学測定の特長の一つと言えるだろう。では、ポテンシostatの電源として具体的にどのようなものがあるのだろうか。

2 ポテンシostatの電源

2.1 電池の使用

OP-07を含め汎用OPアンプの多くは ± 9 Vでも動作するので、9 Vの角型乾電池を図2-1のように2個使うことを考えてみよう。そもそも、9 Vの角型乾電池は高い電圧を必要とする一方、消費電力は小さい用途に用いられる。この電池の容量を300 mAhとし（この値は使用状況などで変わるため、公称値が見当たらない）、ポテンシostatの消費電流をおよそ10 mAとすれば、300 mAh $\div$ 10 mA = 30時間は使用できることになる。乾電池は後述するリップル成分を含まない優れた直流電源であるし、装置のポータビリティの点でも好ましいが、その交換を常に気にしなければいけないために、常時電源として用いるのは現実的ではなかろう。

2.2 非安定化直流電源と簡易ACアダプタ

本来電池でも動く電化製品を実際はACアダプタで駆動する事は多い。ここでは図2-3の回路で構成される簡易ACアダプタを例として、交流の直流化について触れたい。今の携帯電話に用いられる平べったい・小型のものでなく、古くから用いられる結構重たいACアダプタとお考えいただきたい。

図2-3 非安定化直流電源（単電源）

まずトランスは100 Vの交流を任意の電圧に変えて伝達するものである。図2-3では出力側のセンタータップが接地されており（以下、この電位を基準とする）、図2-3中(A)および(B)の電圧の時間変化は、図2-4中AおよびBに示すように振幅は同じだが反転した関係となる。

図2-4 図2-3の各位置における電圧波形。ただしC, D, Eは図2-3中それぞれの位置より右の回路がないとした場合

次に、ダイオードは矢印の方向にのみ電流を流す素子であり、図2-3の(C)および(D)の電圧の波形は（これより右の結線がなければ）、それぞれ図2-4のCおよびDのようになる。次にCとDを結んだ場合、すなわちE点は、これより右のコンデンサが無ければ、それらが加算されたものとして図2-4Eのようになる。この電圧変化をコンデンサにより平滑化するが、どれだけ平滑化できるかは周波数（の高さ）とコンデンサの容量に依る。商用電源の周波数は50/60 Hzと低く、比較的容量の大きいコンデンサでも十分な平滑化はできず、図2-4中Fのような脈流となる。

なお都合上、ここで、負電圧を含めた3出力電源を得る方法について触れておくと、図2-5のようにダイオード2つとコンデンサ

を加えることで、図2-4中CおよびDの点線部分の電圧を負電圧の電源として利用できる。

図2-4中Fのような直流電源の電圧変動はリップルと呼ばれる。原則的には、リップルはOPアンプの、すなわち測定装置のノイズの原因となるため、このような非安定化直流電源をそのままポテンショスタットの電源として用いるのは好ましくない。しかしながら、ACアダプタを電源とする測定機器は多いし、ACアダプタを用いず、電源コンセントにより商用電源を用いる装置でも図2-3ないしは図2-5の回路が含まれる場合が多い。そうした装置の中では、図2-4中Fのような脈流電圧を安定な直流電圧の電源に変換しているわけであるが、その方法としてドロップ方式とスイッチング方式が挙げられる¹⁾。

図2-5 非安定化直流電源（3出力2電源源）

2.3 ドロップ方式安定化電源

ドロップ方式安定化電源の原理を図2-6aに示す。非安定化電源（この電圧を V_m とする）に可変抵抗（ R ）と負荷を直列に繋いだものと等価とお考えいただきたい。消費する電流を I とすれば、負荷に与えられる電源電圧（ V_s ）は、 $V_s = V_m - IR$ となるが、この V_s が常に所定の電圧となるように R を制御するという原理である。

R の制御はトランジスタ、ツェナーダイオードなどから成る回路で構成できるが、消費電流が1 A以下であれば3端子レギュレータという素子の利用が得策である。この素子は図2-6bに示すように3本のピンが出ている集積回路で、外見はトランジスタ

とほぼ同じである．3端子レギュレータには正電圧用と負電圧用ものがあるが、数字の型番がそれぞれ78および79で始まる．また、5, 9, 12, 15 Vと何Vを出力するかが決まっていて、その値が先の数字に続く．すなわち、+5 Vなら7805, -12 Vなら7612といった具合である．

図2-6 a) ドロップ方式安定化電源の原理と b) 3端子レギュレータ

その使用法として、図2-5の非安定化電源より ± 15 Vを得る回路を図2-7に示す．C1は発振防止を目的とするものであって、3端子レギュレータの近くに配線する．D₁, D₂のダイオードは破損を防ぐためのものである（なお、D₂はショットキバリアダイオードと呼ばれるもので、通常のダイオードとは記号が少し異なる）．

ドロップ方式による安定化直流電源はリニア電源などとも呼ばれる．後述のスイッチング電源に対する利点は、よりリップルが少ないことであり、一般に測定機器の電源として推奨される．なお、図2-5および図2-7のような回路は自作せずとも商用電源から ± 15 Vを出力するモジュールが市販されて

いる．しかしながら、後述のスイッチング電源と比べれば品数は圧倒的に少なく、高価である．その理由となる一般的な欠点を記すと、まず、図2-6の電圧降下分の電力を熱として捨てることが挙げられる．その分エネルギー利用効率は下がるし、その電力量によって放熱板を取り付けなければならない．他には、商用電源を扱うための低周波トランスを用いることも欠点となる．このような低周波を扱うとなると、どうしてもある程度の大きさ（および価格）になる．市販のモジュールについて大きさと重さの例を後に示すが、ポテンショスタットは本質的には小型・軽量といった利点があるのに、リニア電源を用いるとなると、その利点は失われてしまうことになる．

図2-7 3端子レギュレータによる安定化電源回路

2.4 DC-DCコンバータとスイッチング電源

スイッチング方式はDC-DCコンバータ回路を用いた直流の安定化である．その原理を図2-8に示す．

同図中のスイッチにてON-OFFを繰り返して、非安定化直流電圧を図2-9Aのようなパルス状の交流電圧に換える．直流を得ようとしているのに交流に戻すわけだが、このスイッチングでは100 kHz以上の高周波の交流電源を作ることの意味がある．

図2-8 DC-DCコンバータの原理

図2-9 図2-8中A,Bの電圧波形の概念図

この交流電圧をダイオードによる整流とコンデンサによる平滑化で直流電圧とする。図2-3の回路では、50/60 Hzと低周波数の交流を扱うことから比較的大容量のコンデンサでも平滑化が十分にできないのであって、高周波なら容量の小さいコンデンサでもある程度の平滑化ができる。また、最終的に出力される電圧はトランスの比率だけでなく、PWF方式¹⁾の場合はパルス幅にもよる。この方式は、出力電圧が所定の値となるよう（図2-9Bの四角形の面積がみな同じになるよう）、図2-9Aのパルス幅を調節することで、所定の電圧の直流電源を得るものである。

ここで、図2-8中のトランスの入力電圧は

別に100 Vでも良い。よって、低周波トランスは使わずに商用電源を直接ダイオードで整流してもよい。一方、図2-8中のトランスは高周波を扱うものであるため格段に小型化できる。このため、電源全体の小型化・軽量化が可能となる。さらには、リニア電源のように電力を熱として捨てることもなく、エネルギー変換効率は高い。一方、スイッチング電源の大きな欠点は、実際には平滑化が十分に行えず、高周波のリップルが発生することである（文献2にその波形の実例が見られる）。例えば、後述の市販リニア電源モジュールのリップルは2 mV pp以下と公称されるが、スイッチング電源の場合は典型値が150 mV ppである。このため、スイッチング電源は“一般的には”測定装置の電源としては推奨されない。

では、スイッチング電源はポテンショスタットに使えないかというところではない。まず、高周波リップル除去の対策はいくつかあり^{1,2)}、中には基板毎およびOPアンプ毎のバイパスコンデンサ（補足参照）の使用という、電源リップルの大小に関わらず行われる対策がある。また、3端子レギュレータを用いれば、高周波であってもリップルは除去できるため、次節ではこの方法を採用している。それよりも、我々は通常の電気化学測定において100 kHz以上の高周波成分を扱うことはない。簡単に言えば、0.1 ms以下の時間間隔で電流変化を観察することはないはずである（例えば、0.1 ms毎に印加電位を1 mV変化させて電流を観察するとしたら、それは10 V/sと超高速の掃引速度でのボルタンメトリーとなる）。ポテンショスタットの応答の時定数はいくつか決めねばならないが、通常はこの値が10 μ s以内である必要はなく、100 kHzのノイズ成分は平滑化される。さらに言えば、印加電位の制御と電流信号の記録をコンピュータ制御で行うのであれば、最終的に得られる信号にはアナログ/デジタル変換モジュールにおける変換誤差が含まれる。この変換誤差がポテンショスタットのリップルによるノイズ

が低いのであればその電源は問われないことになる。

ここで、100 Vの交流電源から ± 15 Vの直流を出力する市販のリニア電源モジュールとスイッチング電源モジュールの大きさと重さを比べてみる。図2-10aはリニア電源の一例であり、最大出力電流が0.25 Aのものである。その外形はおよそ7 cm (W) $\times$ 10 cm (D) $\times$ 7 cm (H)で重量は700 g程度である。図2-10bはスイッチング電源の一例であり、最大出力電流は0.2 Aと上記リニア電源と同程度である。その外形はおよそ7 cm (W) $\times$ 10 cm (D) $\times$ 3 cm (H)で重量は200 g程度である。確かに、このスイッチング電源はリニア電源より1/3ほど小型で軽量であるが、その大きさと重さのいずれもポテンシostat本体のそれを上回る。

図2-10 市販の(a)リニア電源モジュールと(b)スイッチング電源モジュールの例

そもそも、その最大出力が6Wとポテンシostat本体の消費電力を遥かに上回る。これらよりも出力の小さいものを探してみたが、市販の電源モジュールで、商用電源から1 W以下の直流電源を出力するものが見当たらなかった。だいたい、消費電力が1 Wに満たない実験装置を商用電源から駆動するのは、大げさな事なのではないだろうか。

3 USBからの電源供給

市販のDC-DCコンバータ素子には5 V程度

の単電源を入力し、 ± 15 Vを出力するものも見られる。これを利用すれば、円筒型乾電池 3 個や、簡易ACアダプタ 1 個でポテンシostatが動かせる。

また、パソコンのUSBポートからは5 Vの電源が取り出せる。簡単には図2-11に示すようなUSB補助電源ケーブルが利用できる（その出力プラグはACアダプタと同じ規格である）。なお、パソコンにアナログ入出力ボードを用いれば、ファンクションジェネレータとX-Yレコーダを備えた電気化学測定システムが構成できる。パソコンをノート型にすれば、商用電源を要さず、どこでもボルタンメトリーができることになる。このため5 Vの直流電源をポテンシostatの電源とする試みは興味深い。

図2-11 USB補助電源ケーブル

ここではDC-DCコンバータ素子としてコーセル社のSUW30515を用いるとした。その入力電圧範囲は4.5~9 Vと公称され、出力電圧は ± 15 Vである。その最大出力電流は0.1 Aであり、前述のリニア電源およびスイッチング電源モジュールと同程度であるものの、図2-12の写真a)に示すようにこの素子の外形は2~3 cm四方で高さは数mmと極めて小さく、その重さはたった2 g程度である。

具体的な配線図を図2-13に示す。USB補助電源ケーブルのような5 Vの直流電源のプラグに合う規格(EIA2)のDCジャックで受けて、SUW30515に入力する。また、出力電圧は ± 12 Vに降下するが、高周波リプル除去のために3端子レギュレータ7812および7912を用いるとした。この場合3 Vの電圧による電力を熱として捨てることになるが、3端

子レギュレータ 1 個当たり $0.03 \text{ W}(= 3 \text{ V} \times 0.01 \text{ A})$ と低いので放熱板の必要は無い。なお、ポテンシostatに用いる事を前提としているため図2-7に記した保護用のダイオードは設けていないが、これらを実装しても差し支えない。なお、図2-13の回路を構成した基板を図2-12bに示す。

図2-12 a)市販のDC-DCコンバータ回路素子の例とb)図2-13の回路を構成した基板

図2-13 5 V前後の電源からポテンシostat用の $\pm 12 \text{ V}$ を得る電源モジュール

4 ポテンシostatの電源の違いとボルタンメトリー測定システムの雑音

ここで、図2-10aのリニア電源モジュール、図2-10bのスイッチング電源、図2-12 a)のDC-DCコンバータ（詳しくは図2-13の5-15 Vと記した回路）、図2-12 b)の電源モジュールのそれぞれについてリプルの実測は興味深いが、筆者はそのための測定装置を有していない。そもそもリプルは電源を供給する回路によって変動するし、重要なのはこ

れら電源の違いが測定結果に及ぼす影響である。よって、これら電源をポテンシostatに用い、得られる電流信号の雑音の評価を行うとした。

ここで用いるポテンシostatは図1-16の回路を基本とするものであるが、各OPアンプには $0.1 \mu\text{F}$ のバイパスコンデンサ、基板には $47 \mu\text{F}$ の高周波平滑用電解コンデンサを用いてある。ここでは電解セルの代わりに $10 \text{ k}\Omega$ の抵抗に対する電流信号を観測するとした。ポテンシostatからのケーブルで本来作用電極に接続するクリップを抵抗の足の片方に繋ぎ、参照電極および対極に繋ぐ。この抵抗はファラデーケージに入れる（図2-14）。また、ポテンシostatの時定数は 0.001 ms を選んだ。よって、ポテンシostat内ではバイパスコンデンサのみが電源リプルを減衰させる要素となる。

図2-14 実験に用いたダミーセル

ここでは、アナログ入出力ボード（インタフェース社CSI-360116）を介してコンピュータ制御により印加電位(E)を制御し、その結果ダミーセルを流れる電流値を取り込むとした。 E の制御および電流値のサンプリングは 1 ms 間隔で行った。ポテンシostatの電源として、まずは図2-12aのDC-DCコンバータ（5 Vの直流電圧はUSB補助ケーブルを介してコンピュータより与えた）を用い、 $V_{\text{app}} = 0.000 \text{ V}$ の状態から1秒後に 1.000 V にステップ変化させ、その1秒後に -1.000 V にステップ変化させ、またその1秒後に 0.000 V にした。この間の電流を観測

した結果を図2-15に示す. このサンプリング間隔では, 得られる電流信号は E のステップ変化に追従していた. また, オームの法則に従い, $V_{app}(=E)=0.000\text{ V}$ では $0\text{ }\mu\text{A}$, $V_{app}=1.000\text{ V}$ では $100\text{ }\mu\text{A}$, $V_{app}=-1.000\text{ V}$ では $-100\text{ }\mu\text{A}$ の電流値が得られた. ポテンシostatの電源を図2-10aのリニア電源モジュール, 図2-10bのスイッチング電源, 図2-12bの電源モジュールに換えたが, 図2-15と同様の結果が得られた.

図2-15 ダミーセルを用いた場合の印加電位(V_{app})のステップ変化に対するポテンシostatの応答

図2-16 図2-15の電流応答において①の電流値を拡大した結果. (a)図2-10aのリニア電源モジュール, (b) 図2-10bのスイッチング電源モジュール, (c) 図2-12aのDC-DCコンバータ, 図2-12bの電源モジュールを用いた場合

図2-15の電流応答のうち①の部分拡大

したものを図2-16に示す. 雑音の大きさはポテンシostatの電源に依らず同程度の値であった. しかし, この雑音はAD変換部で生じたものであって, 図2-15②の領域であっても, ダミーセルの抵抗値を $1\text{ k}\sim 1\text{ M}\Omega$ と換えても, ポテンシostatの電流レンジを $10\text{ }\mu\text{A}\sim 1\text{ mA/V}$ と換えても, ポテンシostatの時定数を $0.01\sim 10\text{ ms}$ と換えてもAD変換器の入力レンジ(F.S.)の ± 0.0001 程度(図2-15の実験条件では $\pm 0.1\text{ }\mu\text{A}$ に対応する)と変わらない.

要するに, リプルが比較的大きいとされるスイッチング電源を用いても, ポテンシostat内で生じる雑音は極めて小さく, 多くの実験ではこれを用いても差し支えないとみなせる. なお, 上述したようにダミーセルに $1\text{ k}\Omega$ の抵抗を用いた場合, 観察される雑音は $\pm 10\text{ nA}(=\pm 0.001\times 10\text{ }\mu\text{A})$ であったが, この雑音もAD変換部で生じたものであるため, 作用極-参照極のターミナル間の電位制御は $\pm 10\text{ }\mu\text{V}(=\pm 10\text{ nA}\times 1\text{ k}\Omega)$ よりも高い精度で行えていることになる.

以上より, スwitchング電源ないしはDC-DCコンバータもポテンシostatに適用できると言える. その消費電力の見合った電源を用いることで, 小型・軽量であるというポテンシostat本来の利点が具現化されるであろう. さらに, ポテンシostatをUSBバスパワーにより駆動するとし, ここで用いたCSI-360116のようなカード型アナログ入出力インターフェースを介してノート型パソコンにより V_{app} の制御と I_1 の記録をすれば, 商用電源を用いず持ち運びが容易なボルタンメトリー測定システムが可能となる. 最近ではそのような実製品も存在しており, 電気分析化学法の特徴の一つに, 消費電力が小さいため装置のポータビリティに優れる点が挙げられるであろう.

5 文献

- 1) 日本テキサス・インスツルメンツ社著 “低電圧時代の電源ICクックブック”, CQ出版社.

- 2) 高野慶一, 石井聡, 道場俊平, 栗林良太,
松井邦彦, “今すぐ使えるパソコン計測
USBマイコン基板”, CQ出版社.

補足 バイパスコンデンサ

図2-13の電源であれ, リニア電源であれ, スイッチング電源モジュールであれ, その出力は何かの回路に用いられる. ここではポテンショスタット本体部分を構成した基板に出力するわけであるが, 図2-17に示すように, 基板に配線したすぐ傍にコンデンサを接続しなければならない. この理由は, ごく簡単に言うと, 電源-基板間の配線で雑音が混入する, すなわち, リプルが生じてしまうのだが, これを平滑化するためである. この用途で用いるコンデンサをバイパスコンデンサと呼ぶ. その C_1 は通常 $47\ \mu\text{F}$ 程度のものが用いられるが, タンタルコンデンサや高周波平滑用(低インピーダンス)の電解コンデンサが望ましい. C_2 は C_1 と並列であることから一見意味が無いように思えるが, コンデンサの種類による周波数特性の違いのために必要であって $0.1\ \mu\text{F}$ 程度のセラミックコンデンサを用いる.

図2-17 バイパスコンデンサ

なお, 基板上で, OPアンプの電源についても配線にいくぶんの長さがある以上, バイパスコンデンサを必用とする. この場合, OPアンプの電源入力部, OP-07などの場合7番と4番ピンの近くに $0.1\ \mu\text{F}$ 程度のセラミックコンデンサを接続する. バイパスコンデンサは必須のものであるため通常配線図では記さない事が多い.