

© 1992 ISIJ

 論文
 論 文

水溶液電解法による緻密な鉄および ニッケル触媒の表面積測定

沈 峰満*・佐藤史生*²・高橋礼二郎*³・八木順一郎*³

Measurement of Surface Area for Dense Iron and Nickel Catalysts by Electrolytic Solution Method

Fengman SHEN, Toshio SATO, Reijiro TAKAHASHI and Jun-ichiro YAGI

Synopsis:

As for the estimation of the rates of gas-solid reaction and gas-gas reaction with solid catalysts, an accurate measurement is very important for determining the surface area of solids. Therefore, the measuring method of metal surface area should be standardized for the comparison of actual reaction rate. However, the surface area cannot be easily evaluated from geometric shape even in the case of dense metal, because the true surface area depends on the surface roughness. In this paper, the measuring method of dense metal surface area by electrolytic solution was developed for the dense metal of irregular shape and/or non-smooth surface.

According to the TAFEL's equation, a linear relationship exists between the current, I_{total} , in circuit and the solid surface area, S , of the cathode under the given conditions. This principle was adopted as the measuring method. Optical glass was selected as the standard reference material for determining the surface area. By this method, the linear relationships were measured between I_{total} and S for nickel and iron.

When the surface roughness and geometric surface area assuming that the surface is smooth were known, the surface area of catalytic metals could estimate by using the present results, and then, the surface area could be directly measured by this method even the surface roughness and/or geometric surface area were not known.

Key words: solid catalysts; surface area; electrolytic solution; dense metal; surface roughness; geometric shape; optical glass.

1. 緒 言

気固間反応あるいは固体触媒が存在する場合の気相反応において、反応速度を求めるには固体の表面積を正確に測定しておくことが重要である。

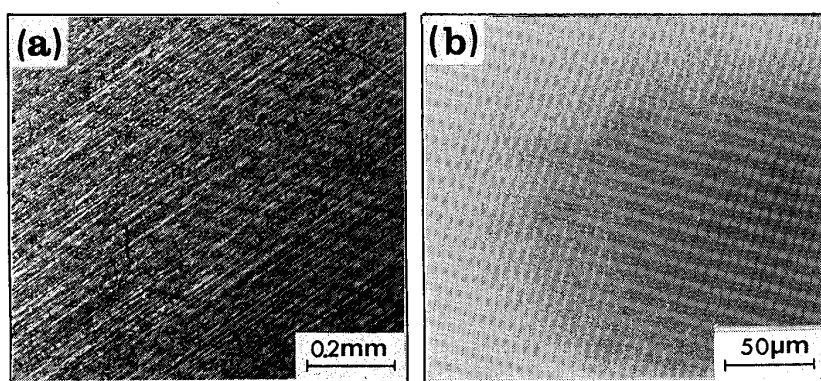
物質の比表面積の評価には S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER による BET 法¹⁾が使用されている。しかし、この方法は測定しようとする物質が数 m^2/g 以上の比表面積を有することが前提で、比表面積が小さい(たとえば、数 cm^2/g) 物質の測定には適用できない。従来、規則的な形状の固体の表面積はその固体が平滑な表面を有していることを仮定して求められていた。しかし、多孔質体の表面のみならず、緻密な金属においても微視的に見るとその表面は必ずしも滑らかではなく、その表面の

凹凸を無視した幾何学的形状だけから得た表面積(以後幾何学的表面積と称す)によって反応速度を評価すると大きな誤差が生じる。たとえば、ニッケル箔の表面を肉眼で見ると極めて平滑に見えるものの顕微鏡で観察すると、Photo. 1(a) のような粗い面となっている。したがって、表面が滑らかに見えるニッケル触媒粒子の場合も、幾何学的形状から求めた有効表面積は正しい値とはいえない。比較のため、光学ガラス表面に金を蒸着してその表面を観察したが、極めて平滑な表面形状を示している(Photo. 1(b))。本報では著者らが開発した水溶液電解法による緻密な金属触媒の表面積測定法ならびにこの方法を使用して測定した^{2, 3}の結果について報告する。

平成2年4月本会講演大会にて発表 平成2年11月26日受付 (Received Nov. 26, 1990)

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)*³ 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)



(a) Ni foil (b) Optical glass
Photo. 1. Surface of Ni foil and optical glass coated by Au film.

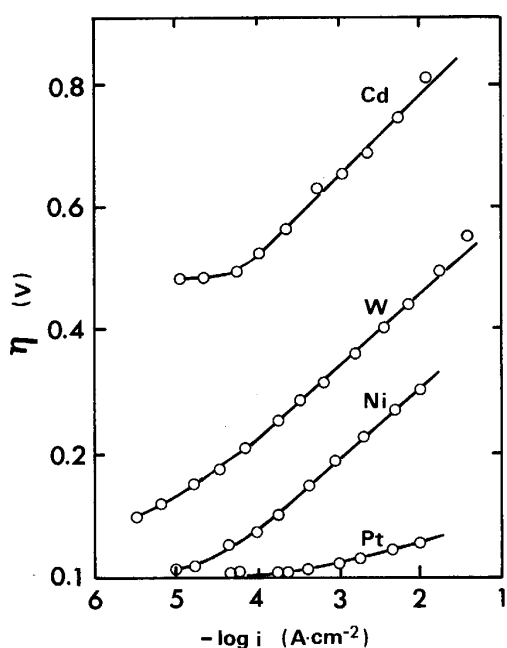


Fig. 1. Change in overvoltage η with the current density i by the discharge of H^+ on various metals²⁾.

2. 測定法の開発

2.1 測定法の基礎理論

Fig. 1 に水溶液電解の過電圧 η と陰極の電流密度 i との関係²⁾を示す。この図から、 η と i は正の相関を示し、電極の材料によって異なる値を示すことがわかる。回路に流れている総電流は陰極の電流密度と反応面積の積に等しい。ここで、陰極の表面積は反応面積と同一であると定義する。したがって、一定の温度や pH 濃度の条件下で、陰極に一定電圧を負荷すると回路中の総電流値と陰極の表面積とは直線関係を示す。すなわち、電流値の測定から陰極の表面積を求めることができる。

2.2 測定装置の構成

測定装置の概要を Fig. 2 に示す。通電性をよくする

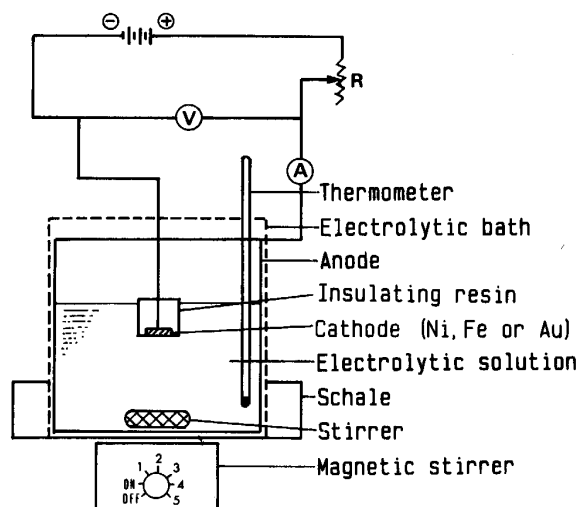


Fig. 2. Measuring apparatus for metal surface area.

ため硫酸を少量入れた蒸留水の中で金属試料を陰極とし、一定の電圧を負荷しながら、電流値を測定する。陽極として、陰極がニッケルの場合はニッケル箔（純度 99.9%）を、陰極が鉄あるいは金の場合は高密度で抵抗の低い黒鉛材（日本カーボン(株)）を使用した。この理由は、鉄が酸に溶けやすく、 Fe_2SO_4 のような沈澱物を生成することと金箔が入手できなかったことによる。一般的に、陰極と同じ材質を陽極として使用することが望ましい。しかし、酸に溶けやすい金属の場合には、溶けない金属（例えば白金）または黒鉛材を使用すればよい。

この装置は次のような特徴をもっている。

(1) 一般的に陰極と陽極間の電場が不均一になると陰極の各部における水素イオンの放電が均一でなくなる³⁾。本装置では陰極の周囲における電場の分布を均一にするため、陽極を円筒形にし、陰極を円筒の中心位置に設置した。

(2) 陽極面積は陰極面積の約 100 倍である。したがって、回路中の総電流が小さいときには、陽極の電流密度

は小さく陽極の分極はほとんど無視できる。

(3) 温度が過電位に影響を与える⁴⁾ため、電解槽を恒温槽の中に設置し、電解槽の温度を一定に保持した。

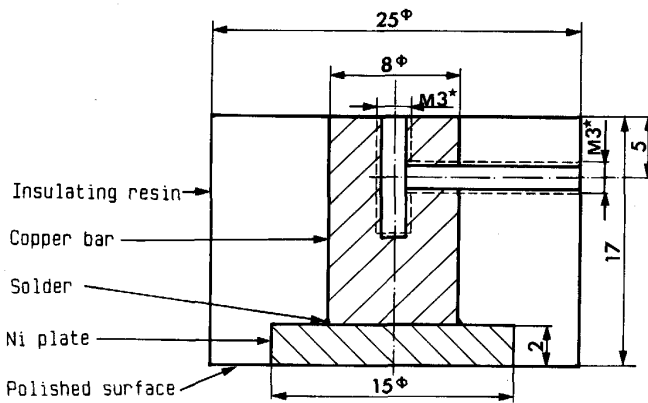
本方法にて幾何学的表面積と総電流値との関係を求める検量線を作成するため、以下に示すように、数種の標準試料を作製した。すなわち、金属板を樹脂に埋め、0.3 μm のアルミナ粉による研磨を施し、研磨面の幾何学的面積を画像処理解析装置 (LUZEX-III)[†] で測定し、基準の幾何学的面積とした。供試試料としてそれぞれ面積が異なるニッケル試料 4 種 (0.697, 1.91, 2.57, 2.94 cm²), 鉄試料 3 種 (0.735, 1.55, 2.73 cm²) を作製した。Fig. 3 は 1.91 cm² のニッケル標準試料の構造を示している。陰極端子用として縦および横方向にネジを取り付けたのは測定に及ぼす試料角度の影響を調べるためである。

2.3 測定条件の決定

最適測定条件を検討するため、以下のような検討および予備実験を行った。本研究の測定条件範囲を Table 1 に示す。

2.3.1 予備的検討

電解においては、イオンの拡散および生成した水素ガスの気泡が陰極に付着して回路中の電流値を小さくする



Unit: mm ★: Screw size by JIS B 0205

Fig. 3. Structure of the standard sample with the surface area of 1.91 cm².

Table 1. Experimental conditions.

Bath voltage (V)	0.45~5.11
Temperature (K)	290±1
pH (-)	2.52~2.74
Area of cathode (cm ²)	0.697~2.94
Kinds of cathode material	Ni, Fe, Au

[†] この装置のモニタディスプレイは 1024 × 1024 画素である。本測定に限り、1 画素は 5~10 μm に相当し、画像処理解析の精度は約 1 × 10⁻³ cm である。

ので、これらの影響を無視できるように電解液を攪拌した。Fig. 4 は攪拌速度と総電流値との関係を示している。攪拌速度の増加とともに総電流値は増大し、ほぼ一定値に到達した。これは全電解過程に及ぼす拡散の影響がほとんどなくなることを意味する。したがって、測定は Fig. 4 に示す斜線の攪拌速度範囲で行うことにした。

総電流値に及ぼす陰極、陽極間の距離の影響を調べるため水平方向に陰極の位置を移動させて実験を行った。総電流値と無次元半径 r/R_0 の関係を Fig. 5 に示す。ここで、 R_0 および r はそれぞれ電解槽の半径および任意半径である。図からわかるように本実験条件下では電解槽の中心付近に陰極を置いた場合の総電流値がもっとも大きく、 r/R_0 の値が 0.2 より小さいとき槽電流値が一定となっている。これは攪拌による溶液の流動速度が電解槽の中心で速いためと考えられる。したがって、陰極は $(r/R_0) < 0.2$ の中心位置に設定するのが適切であると判断した。

電極表面の方向性が電解反応に与える影響を調べるため、陰極表面を下向きおよび横向きに取り付け、それぞ

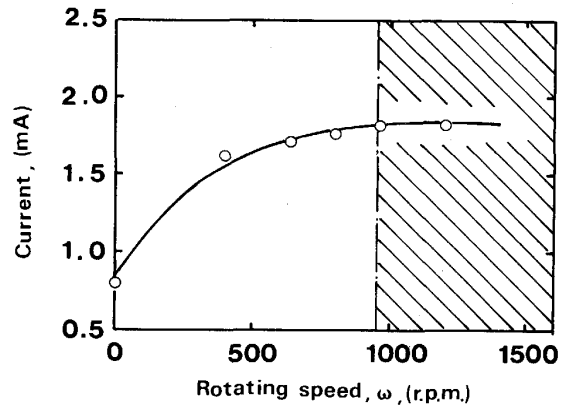


Fig. 4. Total current measured against rotating speed of stirrer.

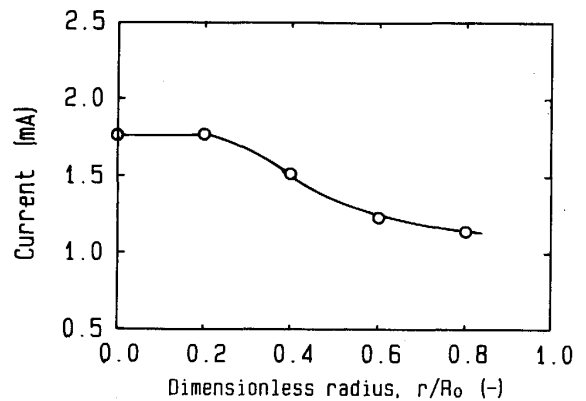


Fig. 5. Effect of the position of cathode on the total current.

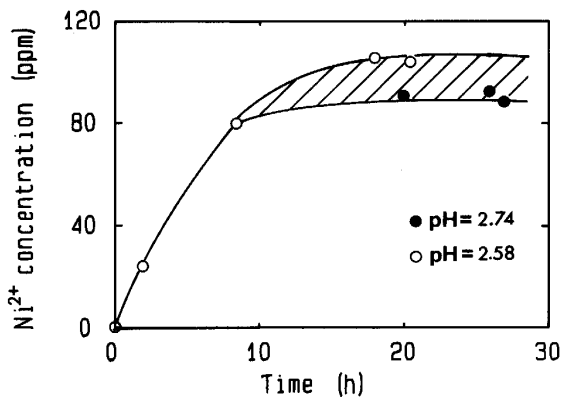


Fig. 6. Change of Ni ion concentration in aqueous solution with time.

れ同一の条件下で測定を行った。設置位置が電解槽の中心にある場合、両者ともに総電流値は同一になり、陰極表面の方向性に無関係であることがわかった。

ニッケルを陽極とした場合、電解によってニッケルが溶出し水溶液の組成に影響を与えることが予想されるので、電解後の水溶液中のニッケル濃度を高周波誘導結合型プラズマ (ICP) 発光分光分析装置 (セイコー SPS1200A) により分析した。水溶液の中に含有するニッケルイオン濃度の経時変化を Fig. 6 に示す。図からわかるように室温 (290 K), pH = 2.58~2.74, 槽電圧 2.11 V の場合、電解時間が約 10 h 以上において、ニッケルイオン濃度がほぼ一定となった。したがって、他の金属の場合も測定に用いる水溶液はあらかじめ Fig. 6 のような前処理電解を行わせる必要がある。ただし、本測定のように鉄および金を陰極、黒鉛材を陽極として使用する場合は前処理の必要がない。

面積の測定において、初期段階では総電流値は大きいものの時間の経過とともに減少し、約 3 min 経過すると一定値になった。得られた電流値は平均値からの誤差が $\pm 3.0\%$ 以内であったので、この平均値を読み取り総電流値とした。

2.3.2 電極反応について

室温 (290 K) で水の電解反応の理論分解電圧 V° は 1.20 V である。また、電極において生成するガスの過電圧 η を考慮すると、陰極 (ニッケル) での水素過電圧 η_c は Fig. 1 により電流密度 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ で約 0.20 V, 陽極 (ニッケル) での酸素過電圧 η_a は最低の場合 0.12 V⁵⁾ である。しかし、これに関連して電流密度が $0.01 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ の場合、過電圧が約 0.20 V となるという報告⁶⁾もある。この報告データを用いれば、理論槽電圧は室温で少なくとも $V^\circ + \eta_c + \eta_a = 1.60 \text{ V}$ 以上が必要となる。実際、工業的には槽電圧を

約 2 V として水の電解が行われている⁷⁾⁸⁾。

本測定では、陽極の材質にニッケル箔 (純度 99.9%) を使用しているため、電解反応においては同時に起きる陽極の溶解反応を考慮しなければならない。

一方、ニッケルの溶解過電圧および析出過電圧は (1) 式および (2) 式に示した Tafel の式⁹⁾ に基づき計算することができる。

溶解過電圧

$$\eta_a = RT / (1 - \alpha_c) zF (-\ln i_0 + \ln i_a) \quad \dots\dots\dots (1)$$

析出過電圧

$$\eta_c = RT / (\alpha_c) zF (\ln i_0 - \ln i_c) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 R および F はそれぞれ気体定数 ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) および Faraday 定数 (96485 C/mol), T は温度 (K), z はイオンの電荷数, η は過電圧 (V), α_c は移動係数 (—), i_0 は交換電流密度 (mA/cm^2), i は電流密度 (mA/cm^2) であり、下付け a および c はそれぞれ陽極および陰極を表す。本測定では温度 290 K, 陰極の電流密度は約 0.5 mA/cm^2 , 陽極の電流密度は約 $2 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ である。また、 $0.2\text{N} - \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{N} - \text{NiSO}_4$, pH = 0.83 の水溶液では交換電流密度 $i_0 = 2.4 \times 10^{-6}$, 移動係数 $\alpha_c = 0.35 \sim 0.40$ の値が提出され、その pH 値依存性も小さいことが報告されている¹⁰⁾。したがって、 $\alpha_c = 0.40$ を採用し、これらの数値を与えて計算すると、陰極の析出過電圧 η_c および陽極の溶解過電圧 η_a はそれぞれ 0.38 および 0.14 V となる。すなわち、陽極溶解反応を起こさせるための電圧としては 0.52 V 以上が必要となる。実際に、槽電圧が 0.54 V より小さい場合の電流値がゼロとなることは実験によって確認された。

以上の検討結果から、陰極および陽極において起こる現象はつぎのようにまとめられる。

a) 陽極: ①槽電圧が水の分解電圧 1.60 V より大きい場合、酸素の生成反応ならびにニッケルの溶解反応が同時に起こる。②槽電圧が水の分解電圧より小さい場合、ニッケルの溶解反応のみが起こる。③槽電圧が 0.52 V より小さい場合、ニッケルの溶解反応も起こらない。

b) 陰極: ①槽電圧が水の分解電圧 1.60 V より大きい場合、水素の生成反応ならびにニッケルの析出反応が同時に起こる。②槽電圧が水の分解電圧より低い場合、ニッケルの析出反応のみが起こる。③槽電圧が 0.52 V より小さい場合はニッケルの析出反応も起こらない。

2.3.3 槽電圧および pH 値の選定

これまでの検討結果に基づき最適の槽電圧ならびに pH 値は次のように選定した。

槽電圧が高くしすぎると、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ が生成する可能

性がある。実際、3.0 V 以上の電圧で測定した後の陰極表面には付着物が観察された。したがって、槽電圧は 3.0 V を超えないように設定することが必要である。一方、槽電圧を小さくしすぎると、測定の感度が低下してくる。

同じ理由により pH 値が小さくなると電極の腐食が進み、測定が困難になる。一方、pH 値が大きくなると測定感度が低下してくる。したがって、槽電圧および pH 値として、それぞれ約 2 V および 2.6 前後が適当と考えられた。

2.4 表面積の測定方法

2.4.1 検量線の作成

Fig. 7 は 0.3 μm アルミナ粉で表面を研磨した試料について、温度 290 K、槽電圧 2.11 V、pH 値が 2.58 (ニッケル) と 2.53 (鉄) の条件で測定した幾何学的表面積と総電流値の関係を示している。図から陰極の幾何学的表面積と回路中の総電流値とは良好な直線関係を示すことがわかる。これを最小自乗法により整理すると次の関係式が得られる。

ニッケルの場合、

$$I_{total} = 0.474 + 0.734 S_A^{(Ni)} \dots\dots\dots(3)$$

鉄の場合、

$$I_{total} = 0.594 + 0.482 S_A^{(Fe)} \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 I_{total} は回路中の総電流値 (mA)、 S_A はアルミナ粉 (0.3 μm) で研磨した陰極の幾何学的表面積 (cm²)

である。

したがって、設定条件下で総電流値を測定することによって、(3)式あるいは(4)式から不規則形状および研磨表面のような凹凸をもつ試料の表面積を求めることができる。ただし、この値は 0.3 μm アルミナ粉で研磨した試料の粗さと同様な粗さに修正した値である。

Fig. 7 に示した総電流値と陰極面積との直線関係は原点を通ることが期待される。しかし、(3)式および(4)式からいずれの場合でも面積が零における零の総電流値が得られなかった。これは水の電解反応における副反応の影響によると考えられる。前項で述べたように水の

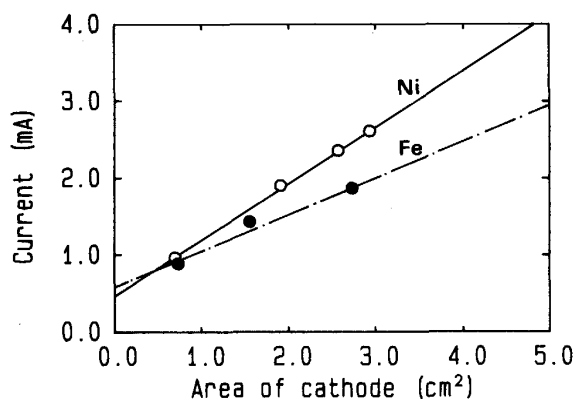
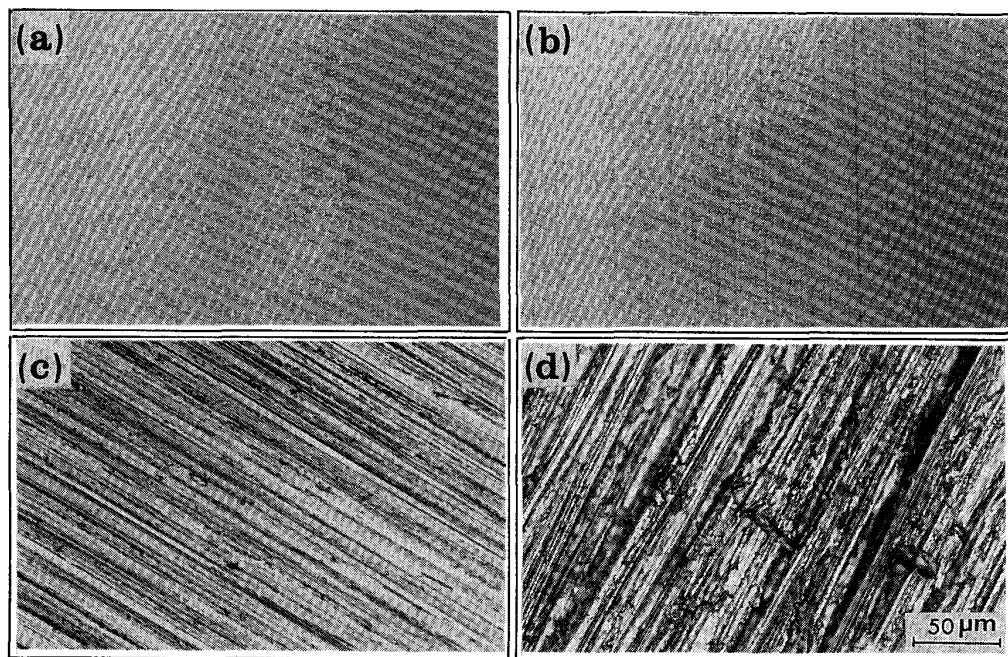


Fig. 7. Relationship between current and geometric surface area of metal sample polished by fine Al₂O₃ powder of 0.3 μm in diameter.



(a) 0.06 μm Al₂O₃ powder (b) 0.3 μm Al₂O₃ powder
(c) JIS #1000 grinding paper (d) JIS #220 grinding paper

Photo. 2. Photographs of Ni plate surface ground by various grinding material.

電解反応が起こると、陽極の溶解反応も同時に起こる。実際、Fig. 6 に示したニッケルイオン濃度の経時変化もこの溶解反応が進行していることを示している。したがって、(3)式および(4)式において切片値が一定になったのは陽極反応によるものと考えられる。

2.4.2 金属表面粗さと基準表面の評価

金属表面粗さと表面積との関係を定量的に検討するため、 2.57 cm^2 の幾何学的面積を有するニッケル試料を、 $0.06 \mu\text{m}$ および $0.3 \mu\text{m}$ アルミナ研磨粉、および耐水研磨紙 JIS-#1200, #1000, #800, #600, #400, #220 で研磨した。代表的な表面粗さの状態を Photo. 2 に示す。研磨材の粒子径が大きいほど、表面は粗くなっている。したがって、ここでは試料の表面粗さを研磨材の粒度で表すことにした。しかし、各種研磨紙の粒子サイズが不明であるため、各種研磨紙を燃焼灰化して得られた 250 個の残留粒子の粒子径を画像処理により測定した。平均粒子径と研磨紙番号の関係を Fig. 8 に示したが、対数目盛で直線関係が得られた。参考のため、代表的な研磨紙番号と研磨材平均粒子の対応は Table 2 に示す。以後、研磨した試料の表面粗さを研磨材の平均粒子径で表す。

表面積が未知である緻密なニッケルまたは鉄試料を一定条件下で電解水液法によって総電流値を測定すると、(3)式または(4)式を使用して $0.3 \mu\text{m}$ 表面粗さに修正した表面積を求めることができる。しかし、 $0.3 \mu\text{m}$ の粗さは必ずしも十分滑らかな表面とは言いがたく、気相反応などの反応速度を正確に評価するための基準表面としては問題がある。したがって、本報では表面の凹凸が 3 nm 以下という十分な平滑面を有する光学ガラスの表面を基準にして表面積を評価することにした。

光学ガラスは絶縁体であるため、陰極として使用できるようにガラスの表面に薄い金膜を蒸着した。蒸着した

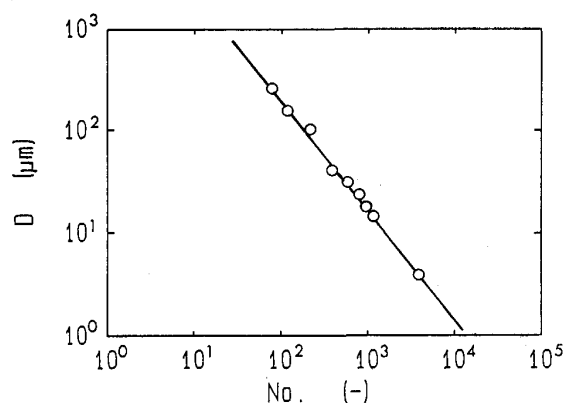


Fig. 8. Relationship between the JIS number of grinding paper and size of grinding sand.

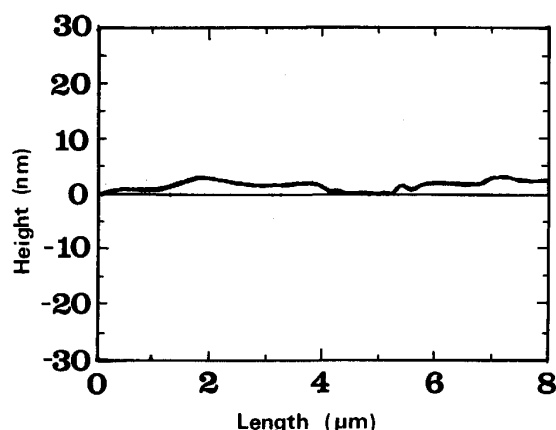


Fig. 9. Surface roughness of optical glass coated by Au film.

ガラス表面を 3 次元形状解析装置 (日立製作所 RD-500) で測定して、得られた結果を Fig. 9 に示す。測定結果から蒸着表面の凹凸は 3 nm 以下であり、金の蒸着によって物質の表面粗さは変わらないことを示している。

2.4.3 本測定法の精度

本測定法の精度を検討した。面積の測定精度は次式で表せる。

$$\frac{\Delta S_A}{S_A} \times 100 = \frac{|\Delta I|}{(I_{total} - B)} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、左辺は面積の測定精度 (%), $(\Delta I / I_{total}) \times 100$ は総電流値の誤差 (%), B は(3)あるいは(4)式中の切片値である。したがって、面積の測定誤差について、本測定では、前述した総電流測定精度 ($< \pm 3\%$) を用いて、(5)式で計算した最大誤差はニッケルの場合 $\pm 5\%$ 、鉄の場合 $\pm 7\%$ であった。総電流の測定精度を上げることによりさらに良い精度が得られる。

3. 本測定法の応用

3.1 表面粗さおよび金属の種類が表面積に及ぼす影響

各種表面粗さを有する真ちゅうの表面に薄い金の膜を蒸着して陰極とし、測定した総電流値と幾何学的面積との関係を Fig. 10 に示した。図においては基板の表面粗さはそれぞれ $17.65 \mu\text{m}$ (研磨紙 JIS-#1000), $3.82 \mu\text{m}$ (研磨紙 JIS-#4000), $0.3 \mu\text{m}$, $0.06 \mu\text{m}$ および 3 nm (光学ガラス面) である。この結果から、いずれの直線でもその切片値は同一で、その勾配は表面が粗いほど大きくなるのがわかる。切片値が同一になるのは前述したように槽電圧、温度、pH 値などの条件が一定である場合、陽極反応によって生じる電流も一定となるためであり、表面が粗いほど勾配が大きくなるのは反応表面積が増えるためである。

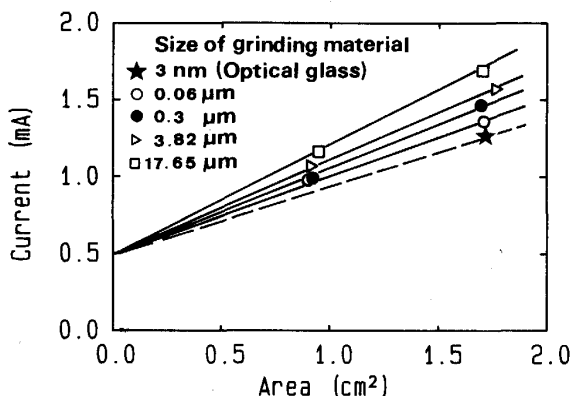
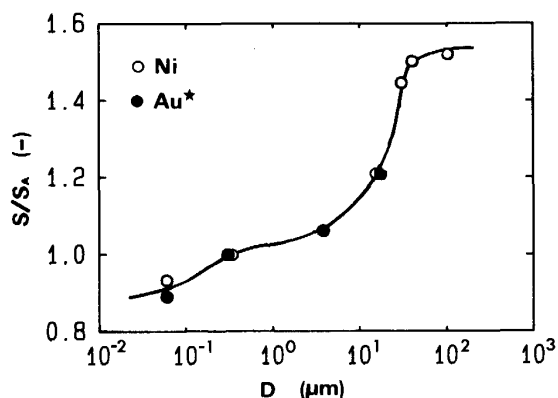


Fig. 10. Effect of the grinding materials size on the relation between geometric surface area (Au) and current.



★: Ni and brass coated by Au

Fig. 11. Effect of grinding particle size on relative surface area of various materials to the surface polished by Al₂O₃ powder in diameter of 0.3 μm.

粗さの異なるニッケル試料を陰極として測定した電流値から(3)式によりその面積を計算し、0.3 μmの粗さの試料に対する面積比 (S/S_A) と表面粗さとの関係を Fig. 11 に示す。また、金属の種類による電解反応の違いが表面積測定に影響を及ぼすかどうかを検討するため、各種表面粗さを有するニッケル板および真ちゅうの表面に薄い金膜を蒸着した電極もニッケル陰極と同じ方法で測定した。得られた結果を Fig. 11 に示した。この結果から、表面の凹凸状態が同一の場合にはニッケル試

料および金試料両者とも面積比は一致することがわかった。すなわち、異なる粗さを有する表面の面積比は金属の種類に無関係で、表面の粗さにのみ依存する。

以上のことから、一定の表面粗さをもつ試料に対して他の粗さを有する試料の表面積を相対的に評価することができる。ここで、幾何学的面積が同一で、表面粗さの異なる金属試料の表面積を光学ガラスの表面を基準にして求めた。得られた結果は Table 2 に示す。したがって、鉄およびニッケルの硬度とほぼ同一、また、研磨面とほぼ同一の凹凸状態を有する金属の場合、幾何学的面積および表面粗さが既知であれば、Table 2 に基づいてその相対表面積を推定することができる。たとえば、光学ガラス面積と比較して 0.3 μm 表面粗さを有する表面の面積は 25% 増加し、101.33 μm (研磨紙 JIS- #220) 表面粗さの場合、表面積は約 2 倍になった。

したがって、0.3 μm 表面粗さを基準とする表面積の計算(3)式および(4)式に光学ガラス表面に対する 0.3 μm 表面粗さの修正係数 1.25 を用いると、表面積未知のニッケルあるいは鉄の光学ガラス面を基準とする表面積 S₀ (cm²) は電解水溶液法によって総電流値を測定することにより、次の式から求めることができる。

$$S_0^{(Ni)} = 1.25 \times \left(\frac{I_{total} - 0.474}{0.734} \right) \dots\dots\dots (6)$$

$$S_0^{(Fe)} = 1.25 \times \left(\frac{I_{total} - 0.594}{0.482} \right) \dots\dots\dots (7)$$

しかし、(7)式において、厳密には係数が 1.25 からややずれる可能性はあるが、鉄はニッケルに性状が近いので、1.25 が適用できるものと考えた。

3.2 不規則形状金属の表面積測定

気相反応の触媒として、市販のニッケルペレットおよび鉄ブロックを使用した。これらの触媒は不規則形状を有し、その表面粗さも不明である。これらの試料に本方法を適用し、その表面積を次のように測定した。

球相当径約 6 mm φ の市販試薬ニッケルペレットおよび鉄ブロックの代表的な粒子を取り出し、試料の一部に直径 1.4 mm ネジを取り付けて保持し、ネジの露出した部分は接着剤アロン α で絶縁し、陰極試料とした。この試料について水溶液電解により電流値を測定し、その

Table 2. Relative surface area of metals ground by various grinding materials to optical glass.

Optical glass 3 nm*	Alumina powder		Grinding paper				
	0.06 μm* ²	0.3 μm* ²	3.82 μm* ² #4000* ³	17.65 μm* ² #1000* ³	30.46 μm* ² #600* ³	40.52 μm* ² #400* ³	101.33 μm* ² #220* ³
1.00	1.14	1.25	1.33	1.51	1.80	1.87	1.90

* Surface roughness *² Size of grinding material *³ Number of grinding paper (JIS R-6253)

Table 3. Comparison of observed surface area with geometrically calculated one.

Kind of material	Number of sample	Average weight (kg/sample)	Density (kg/m ³)	Surface area (cm ² /sample)		S _G -S _{obs} /S _G ×100 (%)
				Geometric, S _G	Observed, S _{obs}	
Ni pellet	6	2.1948×10 ⁻³	8.86×10 ³	1.91	2.77	45.5
Fe block	5	2.9422×10 ⁻³	7.86×10 ³	2.51	3.74	49.0

表面積は(6)式および(7)式によって決定した。測定個数はそれぞれニッケルペレット6個、鉄ブロック5個である。球相当径により求めた幾何学的表面積と測定により求めた表面積を Table 3 に示す。得られた結果によれば、幾何学的形状から計算された表面積値よりもニッケルペレットでは45.5%、鉄ブロックでは49.0% 大きい値が得られた。

4. 結 言

TAFEL の式に基づき、水溶液電解法により、不規則形状あるいは滑らかでない緻密な金属の表面積の測定法を開発した。結果を要約すると次のとおりである。

1) 測定条件としては、槽電圧、水溶液の pH 値に加えて水溶液の攪拌速度、水溶液の前処理、測定時間、陰極と陽極との相対位置などを考慮する必要がある。

2) 一定の条件下では回路中の総電流値と幾何学的表面積とは直線関係にある。

3) 光学ガラス面を基準として金属ニッケルおよび鉄の表面積の評価を行った。その結果以下の結論が得られた。鉄およびニッケルの硬度とはほぼ同一、また、研磨面とはほぼ同一の凹凸状態を有する金属の場合、幾何学的面積および表面粗さが既知であれば、Table 2 に基づいてその表面積を推定することができる。一方、未知の表面

粗さおよび不規則な形状を有するニッケルおよび鉄の場合、槽電圧 2.11 V、温度 290 K、pH 値 2.58 (ニッケル) および 2.53 (鉄) の条件下で、電解水溶液法によって総電流値を測定することにより、ニッケルおよび鉄の表面積はそれぞれ(6)式および(7)式で求めることができる。

本研究の一部は昭和 62 年度から平成元年度にわたる科学研究費補助金試験研究(1) (研究課題番号 62850121) によった。記して謝意を表します。

文 献

- 1) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT and E. TELLER: *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), p. 309
- 2) W. J. MOORE 著, 藤代亮一訳: 物理化学(下) (1974), p. 573 [東京化学同人]
- 3) J. E. HARRAR and I. SHAIN: *Anal. Chem.*, **38** (1966), p. 1148
- 4) 印 永嘉: 物理化学簡明教程 (1980), p. 79 [人民教育出版社]
- 5) 外島 忍: 基礎電気化学 (1965), p. 333 [朝倉書店]
- 6) 蔣 漢 瀛: 冶金電化学 (1982), p. 164 [中南鉱冶学院]
- 7) 化学便覧(応用編改訂3版) (日本化学会編) (1980), p. 196 [丸善]
- 8) 電気化学便覧(第4版) (電気化学協会編) (1984), p. 275 [丸善]
- 9) J. TAFEL: *Z. Phys. Chem.*, **50** (1905), p. 641
- 10) M. HOLLNAGER and R. LANDSBERG: *Z. Phys. Chem.*, **212** (1959), p. 94