

T
PNC-FUJ1407 94-001

分 置

社 内 資 料

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

2001. 6. 20

[技術情報室]

Ⅱ 価の銀イオンに関する電解試験(I)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1994年12月

株式会社 化 研

内
使

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

社内資料
PNC-TJ1407 94-001
1994年12月



II価の銀イオンに関する電解試験（I）

竹内剛敏*, 新井 修*

要旨

II価の銀イオンに関する電解試験の一環として、 Ag^{2+} を含む硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食データの採取ならびに電気化学的な方法（電解還元）による銀の回収方法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) Ag^{2+} を含む硝酸溶液中においてステンレス鋼304Lは、粒界腐食を呈し、腐食は著しく促進される。
- (2) ステンレス鋼304Lの腐食速度は、 Ag^{2+} 濃度に依存し、直線的に増加する。
- (3) 硝酸溶液中における銀の還元電位を明らかにし、その電位において作用電極表面に銀が電析したことを確認した。
- (4) 銀の電析率に及ぼす、不純物元素の影響はない。

本報告書は、(株)化研が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：06D0135

事業団担当部課室および担当者：核燃料技術開発部 転換技術開発室 木原 義之

*：基盤技術部 技術開発課

OFFICIAL USE ONLY
PNC-PJ1407 94-001
DECEMBER, 1994



Corrosion Test of Stainless Steel and recovery of silver by electrolytic reductions (I)

Taketoshi Takeuchi *
Osamu Arai *

Abstract

For the study in divalent silver ion, corrosion data of stainless steel was obtained in nitric acid solution containing Ag^{2+} ion, and recovery of silver by electrical method (electrolytic reductions) was examined.

Results of experiments are mentioned below.

- (1) In nitric acid solution containing Ag^{2+} ion, 304L-stainless steel show intergranular corrosion and it is promoted markedly.
- (2) The increase of corrosion rate of 304L-stainless steel depends on concentration of Ag^{2+} linearly.
- (3) The redox potential of silver in nitric acid solution was obtained, and at that potential, silver plated onto working electrode.
- (4) The deposition percentage of silver is not affected by impurities.

Work performed by KAKEN CO. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
PNC Liaison : Conversion and Chemical Process Development Section Yoshiyuki Kihara
※ : | Fundamental Technology Division Technology Development Unit

目 次

1. 緒言	1
2. 実験方法	1
2.1 ステンレス鋼の腐食試験	1
2.1.1 供試材	1
2.1.2 試験溶液	1
2.1.3 実験方法	2
2.1.4 分析方法	3
2.2 銀の電着回収試験	3
2.2.1 電極材質	3
2.2.2 試験溶液	3
2.2.3 実験方法	3
3. 結果及び考察	5
3.1 ステンレス鋼の腐食試験	5
3.1.1 予備試験	5
3.1.2 浸漬腐食試験	5
3.1.3 応力腐食割れ試験	7
3.2 銀の電着回収試験	7
3.2.1 電位-電流曲線の測定	7
3.2.2 電解試験	8
3.2.3 実条件模擬電解試験	9
4. 結言	10
5. 今後の課題	10

図 目 次

図 1	試験片形状	1 2
図 2	腐食試験装置概略図	1 3
図 3	電着回収試験装置概略図	1 4
図 4	予備試験陽極液の $A g^{2+}$ 濃度に及ぼす電解時間の影響	2 0
図 5	腐食試験陽極液の $A g^{2+}$ 濃度に及ぼす電解時間の影響	2 2
図 6	浸漬腐食試験前の試験片の S E M 写真	2 4
図 7	浸漬腐食試験前の試験片の断面写真	2 5
図 8	浸漬腐食試験片の外観写真	2 6
図 9	浸漬腐食試験後の試験片の S E M 写真	2 7
図 10	浸漬腐食試験後の試験片の S E M 写真	2 8
図 11	浸漬腐食試験後の試験片の断面写真	2 9
図 12	浸漬腐食試験片の外観写真	3 0
図 13	浸漬腐食試験片の外観写真	3 1
図 14	浸漬腐食試験片の外観写真	3 2
図 15	浸漬腐食試験後の試験片の S E M 写真	3 3
図 16	浸漬腐食試験後の試験片の S E M 写真	3 4
図 17	浸漬腐食試験後の試験片の S E M 写真	3 5
図 18	浸漬腐食試験後の試験片の断面写真	3 6
図 19	腐食速度に及ぼすサイクル数の影響	3 7
図 20	腐食速度に及ぼす $A g^{2+}$ 濃度の影響	3 8
図 21	試験片の溶出量と $A g^{2+}$ 消費量の関係	3 8
図 22	応力腐食割れ試験前の試験片の S E M 写真	3 9
図 23	応力腐食割れ試験前の試験片の断面写真	4 0
図 24	応力腐食割れ試験片の外観写真	4 1
図 25	応力腐食割れ試験片の外観写真	4 2
図 26	応力腐食割れ試験後の試験片の S E M 写真	4 3
図 27	応力腐食割れ試験後の試験片の断面写真	4 4

図2 8 応力腐食割れ試験後の試験片の断面写真	4 5
図2 9 電位－電流曲線測定結果	4 7
図3 0 電位－電流曲線測定結果	4 7
図3 1 電位－電流曲線測定結果	4 8
図3 2 電位－電流曲線測定結果	4 8
図3 3 電位－電流曲線測定結果	4 9
図3 4 電位－電流曲線測定結果	4 9
図3 5 銀電析量に及ぼす電解時間の影響	5 3
図3 6 銀電析量に及ぼす電解時間の影響	5 3
図3 7 銀電析量に及ぼす電解時間の影響	5 4
図3 8 銀電析率に及ぼす電解時間の影響	5 6

表 目 次

表 1	試験片の化学組成	1 2
表 2	腐食試験装置の仕様	1 3
表 3	ステンレス鋼の腐食試験条件	1 4
表 4	銀の電着回収試験条件	1 5
表 5	予備試験陽極液の遊離酸濃度分析結果	1 6
表 6	予備試験陽極液の遊離酸濃度分析結果	1 7
表 7	予備試験陽極液のA g ²⁺ 濃度分析結果	1 8
表 8	予備試験陽極液のA g ²⁺ 濃度分析結果	1 9
表 9	腐食試験陽極液の遊離酸濃度分析結果	2 1
表 10	腐食試験陽極液のA g ²⁺ 濃度分析結果	2 1
表 11	腐食試験後の試験片減量及び陽極液の溶出金属分析結果	2 3
表 12	試験片の腐食速度算出結果	3 7
表 13	応力腐食割れ試験結果	4 6
表 14	電解試験結果	5 0
表 15	電解試験結果	5 1
表 16	電解試験結果	5 2
表 17	実条件模擬電解試験結果	5 5

1. 緒言

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 核燃料技術開発部 転換技術開発室では、二酸化プルトニウムの溶解技術向上あるいは二酸化プルトニウム付着固体廃棄物の除染技術開発として、電解酸化反応で生成するII価の銀イオン (Ag^{2+}) を二酸化プルトニウムの酸化剤として用いる電解溶解試験を実施している。

Ag^{2+} は酸化力が極めて強いと考えられ、溶解槽の構造材であるステンレス鋼の腐食が懸念される。しかし、その腐食挙動は解明されていないため、腐食を定量的に把握する必要がある。また、本法において、 Ag^{2+} は触媒としてのみ作用するため、電気化学的な方法により金属銀を回収すればリサイクル利用が可能となる。

本報では、II価の銀イオンに関する電解試験の一環として、 Ag^{2+} を含む硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食データの採取ならびに電気化学的な方法（電解還元）による銀回収の可能性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 ステンレス鋼の腐食試験

2.1.1 供試材

実験には、硝酸溶液中で良好な耐食性を有するステンレス鋼304Lを用いた。その化学組成を表1に示す。

試験片は、#1000湿式研磨紙（SiC）により最終仕上げした後、アセトン中で超音波洗浄し、乾燥後実験に用いた。

試験片の形状を図1に示す。

2.1.2 試験溶液

試験溶液は硝酸溶液で、陽極電解液が硝酸濃度4mol/l、硝酸銀濃度0.15mol/lとし、陰極電解液が硝酸濃度4mol/lとした。

陽極電解液量は1000ml、陰極電解液量は200mlとし、サンプリング後の液量が一定となるように陽極電解液を添加した。

また、陽極電解液の液温は15°Cとし、腐食試験における比液量は、浸漬腐食試験が20ml/cm²以上、応力腐食割れ試験が試験片1個に対し250ml以上とした。

なお、試薬は硝酸が関東化学(株)製特級 ($d = 1.38$)、硝酸銀が関東化学(株)製特級(純度 99.9%)を使用し、イオン交換水に溶解して調整した。

2.1.3 実験方法

(1) 予備試験

腐食試験前に、電解セル中において硝酸銀の電解酸化反応による Ag^{2+} の生成を行い、所定時間毎に遊離酸濃度及び Ag^{2+} 濃度を分析した。腐食試験装置概略図を図 2 に示す。

定電流発生装置は、高砂製作所製 GP035-15R を使用した。腐食試験装置の仕様を表 2 に示す。

電流密度は 1, 5, 10, 15, 30, 50mA/cm² とし、電解時間は最長 12 hr とした。

(2) 浸漬腐食試験

所定の電解条件下の電解セル中に、試験片 ($n = 2$) を浸漬させ、1 サイクル毎に試験片の重量、溶出金属分析、試験片の表面観察(外観)を行い、全サイクル終了後、試験片の表面断面観察(SEM, 断面ミクロ・マクロ)を行った。また、試験片の重量測定結果より腐食速度を算出した。

電流密度は、1, 5, 15mA/cm² とし、時間は 1 サイクルを 6 hr とし 5 サイクルまで行った。試験液は、所定時間毎に遊離酸濃度及び Ag^{2+} 濃度を分析し、1 サイクル毎に更新した。

なお、比較試験として電流密度 0mA/cm² 及び硝酸銀を添加しない 15mA/cm² の条件下で腐食試験を実施し、上記同様の評価を行った。

ステンレス鋼の腐食試験条件を表 3 に示す。

(3) 応力腐食割れ試験

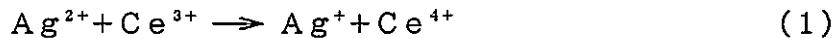
浸漬腐食試験において、最も Ag^{2+} 濃度が高い条件 (15mA/cm²) で、定歪み法(U字曲げ法)による応力腐食割れ試験を行い、破断の有無または破断時間による感受性評価あるいは外観、SEMによる表面観察、断面ミクロ・マクロ観察を行った。

試験片は $n = 2$ とし、比較試験液として電流密度 0mA/cm² の条件下で応力腐食割れ試験を実施し、上記同様の評価を行った。

2.1.4 分析方法

遊離酸濃度は、 1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液を用いた中和滴定法で分析した。

Ag^{2+} 濃度は、試料を 0.1 mol/l 硝酸セリウム(III)溶液に添加し、



の反応で生成した Ce^{4+} を 0.0125 mol/l しづう酸ナトリウム溶液を用いた電位差滴定法で分析した。

滴定装置は、平沼産業(株)製 平沼自動滴定装置 COMTITE-101 を使用し、電極は遊離酸濃度分析用としてガラス電極 GE-101 を、 Ag^{2+} 濃度分析用として白金電極 PT-301 を使用した。

溶出金属(Fe, Ni, Cr)濃度は、ICP発光分光法により分析した。

ICP発光分光分析装置はパーキンエルマー社製 OPTIMA 3000 を使用した。

走査型電子顕微鏡(SEM)は日立製作所製 S-510 を使用した。

2.2 銀の電着回収試験

2.2.1 電極材質

作用電極の材質は、金(純度 99.95%)、白金(純度 99.98%)及びグラッシャーボンの3種類とした。対極には白金を用いた。

2.2.2 試験溶液

試験溶液は硝酸溶液で、電位-電流曲線測定用は硝酸濃度 $1, 4, 8\text{ mol/l}$ 、硝酸銀濃度 $0, 0.05\text{ mol/l}$ とし、電解試験用は硝酸濃度 $1, 4, 8\text{ mol/l}$ 、硝酸銀濃度 0.05 mol/l とした。また、実条件模擬電解試験用には、ステンレス鋼の腐食試験廃液を使用した。

試験溶液の液量は全て 200 mL とし、液温は室温でアルゴンガスをバーリングして溶存酸素を除去した。

2.2.3 実験方法

電着回収試験装置概略図を図3に示す。

電気化学測定装置は北斗電工(株)製 ポテンショスタット/ガルバノスタット HA-301、ファンクションジェネレータ HB-104、クーロン/アンペアアワーメータ HF-201を使用した。参照電極は、市販の銀・塩化銀電極($\text{Ag} \cdot \text{AgCl}$)を使用した。

銀の電着回収試験条件を表4に示す。

(1) 電位ー電流曲線の測定

溶液中に作用電極を浸漬し、定常的な自然電極電位を確認後、1800mVからカソード方向に-500mVまで分極させ電位ー電流曲線を測定した。掃引速度は100mV/sとした。測定中は溶液の攪拌を中止し、バーピングは流量を抑えて継続した。

(2) 電解試験

電位ー電流曲線の測定結果から、銀の還元電位において定電位電解を行い、所定時間毎に作用電極上に電析した銀重量及び電気量を測定した。

なお、作用電極上に電析した銀重量は溶液中の銀濃度を分析することにより求め、銀濃度はICP発光分光法で分析した。

試験中は溶液を攪拌し、バーピングは流量を抑えて継続した。

(3) 実条件模擬電解試験

電解試験の結果から、最も高い電析率を得た条件において、実液を想定した他の金属不純物を含む溶液で電解試験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 ステンレス鋼の腐食試験

3.1.1 予備試験

表5、6に予備試験陽極液の遊離酸濃度分析結果を示す。予備試験では、いずれの電流密度においても陽極液の遊離酸濃度に変化はなかった。

表7、8に予備試験陽極のA g²⁺濃度分析結果、図4に予備試験陽極液のA g²⁺濃度に及ぼす電解時間の影響を示す。電流密度が高いほど、A g²⁺濃度は速く平衡に達し、その濃度も高いが、平衡保持時間が短く濃度減少が始まる。これは、銀イオンが陰極液へ移動し、陰極で還元・電析することにより陽極液の銀イオン濃度が低下するためと考えられる。

3.1.2 浸漬腐食試験

表9に腐食試験陽極液の遊離酸濃度分析結果を示す。腐食試験においても陽極液の遊離酸濃度は予備試験と同様で電流密度に関係なく一定であった。

表10に腐食試験陽極液のA g²⁺濃度分析結果、図5に腐食試験陽極液のA g²⁺濃度に及ぼす電解時間の影響を示す。腐食試験陽極液のA g²⁺濃度は、A g²⁺がステンレス鋼の酸化反応に消費されるため、各電流密度において予備試験よりも低い値を示した。なお、電流密度が15mA/cm²の条件下では応力腐食割れ試験片が共存しているためA g²⁺の消費量が加算されている。

表11に腐食試験後の試験片減量及び陽極液の溶出金属分析結果を示す。各電流密度における金属の溶出量は、試験片の減量とほぼ一致している。また、Fe, Ni, Crの溶出比率は、試験片の化学組成比にほぼ等しく、選択的な溶出はなかった。ただし、上述のように電流密度15mA/cm²の条件下では応力腐食割れ試験片が共存しているため、金属の溶出量は、試験片の減量よりも多く一致していない。

図6に浸漬腐食試験前の試験片のSEM写真を示す。腐食試験前の試験片表面には、研磨痕が確認される。図7に浸漬腐食試験前の試験片の断面写真を示す。断面観察においても、表面は平滑であり傷等は見られない。

図8に比較試験として行った電流密度0mA/cm²及び硝酸銀を添加しない15mA/cm²の条件下における試験片の外観写真を示す。試験片の外観は、試験後も光沢を呈し、試験前後の変化は見られない。図9、10に比較試験後の試験片のSEM写真を示す。試験片表面は、研磨痕を確認することができ、腐食の形跡は見られない。図11に比較試験後の試験片の断面

写真を示す。断面観察においても、表面は平滑であり、侵食等は見られない。

図12、13、14に電流密度1、5、15mA/cm²の条件下における試験片の外観写真を示す。試験片の外観は、いずれの電流密度においても溶出により試験後表面に光沢はなく、梨地を呈する。しかし、変色は見られない。図15、16、17に試験後のSEM写真を示す。試験片表面は、粒界腐食を呈し、腐食の進行は電流密度すなわちAg²⁺濃度が高いほど激しい。図18に試験後の断面写真を示す。断面観察においても、試験片はSEM写真同様に粒界腐食を呈し、侵食深さは電流密度が高いほど深くなっている。また、電流密度5、15mA/cm²では初期の表面が確認できず、脱粒が見られる。

表12に試験片の腐食速度算出結果を示す。比較試験として行った電流密度0mA/cm²及び硝酸銀を添加しない電流密度15mA/cm²の条件下における試験片の腐食速度は、0.01～0.02mm/yとなり、腐食に及ぼすAg⁺及び電解の影響は見られなかった。この結果から、試験片の腐食に関与する因子の大部分はAg²⁺であると考えられ、試験片の腐食速度は電流密度1mA/cm²で2.73mm/y、5mA/cm²で7.36mm/yとなり、Ag²⁺が存在することにより腐食速度は増大する。また、実機溶解槽の腐食代1mmを考慮すると、これらの腐食速度は極めて大きく実用的価値は少ないと考えられる。

図19に腐食速度に及ぼすサイクル数の影響を示す。各サイクルにおける試験片の腐食速度はバラツキはあるがほぼ一定であり、腐食は直線的に増加すると考えられる。

図20に腐食速度に及ぼすAg²⁺濃度の影響を示す。試験片の腐食速度はAg²⁺濃度が高くなるに従い増加する傾向を示した。しかし、Ag²⁺濃度 1.48×10^{-2} mol/lにおいて、傾向的に平均腐食速度が小さい値を示した。これは、応力腐食割れ試験片の腐食にAg²⁺が消費されたためと考えられる。この結果から、Ag²⁺濃度0～ 1.19×10^{-2} mol/lの範囲において、試験片の腐食速度とAg²⁺濃度の関係は、

$$\text{腐食速度 (mm/y)} = 6.19 \times \text{Ag}^{2+}\text{濃度} (\times 10^{-2}\text{mol/l}) \quad (2)$$

と表すことができる。ただし、この関係式は試験片の表面積が $14.65 \times 2\text{cm}^2$ の場合に限られる。

図21に試験片の溶出量とAg²⁺消費量の関係を示す。試験片の溶出量とはFe, Ni, Crの溶出量の総量で、Ag²⁺消費量とは各電流密度における予備試験と腐食試験の平均Ag²⁺濃度の差である。Ag²⁺消費量に対し、試験片の溶出量は良く対応し直線関係が得られた。この結果から、Ag²⁺1molの還元によって酸化される試験片の量は58.42g/molとなる。また、試験片は表面積に関係なく一定量溶出されると考えられ、Ag²⁺が存在する

電解セル中において、腐食は時間の経過とともに直線的に増加することが推察される。

3.1.3 応力腐食割れ試験

図22に応力腐食割れ試験前の試験片のSEM写真を示す。試験片の表面には、浸漬腐食試験片同様に研磨痕が確認される。図23に応力腐食割れ試験前の試験片の断面写真を示す。断面観察においても、表面は平滑であり傷等は見られない。

図24、25に応力腐食割れ試験片の外観写真を示す。比較試験として行った電流密度0mA/cm²の条件下における試験片は、試験後も表面は光沢を呈し、試験前後の変化は見られない。電流密度が15mA/cm²の条件下における試験片は、溶出により表面に光沢がなく、応力負荷部に若干変色が見られる。しかし、応力腐食割れは認められない。図26に応力腐食割れ試験後の試験片のSEM写真を示す。試験片の表面は、比較試験では腐食の形跡が見られないのに対し、電流密度15mA/cm²では浸漬腐食試験片同様に粒界腐食を呈し、脱粒も見られる。図27、28に応力腐食割れ試験後の試験片の断面写真を示す。断面観察においても、比較試験では試験片に腐食の形跡は見られず、応力腐食割れも認められない。電流密度15mA/cm²では、SEM写真同様に試験片は粒界腐食を呈し、激しく腐食されている。しかし、応力腐食割れは認められない。

表13に応力腐食割れ試験結果を示す。比較試験及びA g²⁺を含む硝酸溶液中において試験片に割れの発生は認められず、応力腐食割れに及ぼすA g²⁺の影響は見られなかった。この結果から、A g²⁺を含む硝酸溶液は、ステンレス鋼304Lの全面を激しく腐食させるが、局部的な腐食を起点とする応力腐食割れを発生させる環境ではないと考えられる。

3.2 銀の電着回収試験

3.2.1 電位-電流曲線の測定

図29、30、31に1, 4, 8mol/l 单味硝酸溶液の電位-電流曲線測定結果を示す。作用電極に白金電極を使用した場合は、



の反応によるカソード電流が、硝酸濃度1, 4mol/lで500~200mV、8mol/lではピークがカソード側にシフトし500~-200mVの範囲に見られ、硝酸濃度8mol/lにおいて、電流密度は急激に増大する。金電極を使用した場合は、硝酸濃度1, 4mol/lで酸化被膜の還元反応と推定されるカソード電流が950~850mVの範囲に見られ、8mol/lで

(3) 式の反応によるカソード電流が700～-250mVの範囲に見られる。グラッシーカーボン電極を使用した場合は、(3)式の反応によるカソード電流が硝酸濃度1, 4mol/lで450～-350mV、8mol/lで700～-500mVの範囲に見られ、電流密度は硝酸濃度が高くなるに従い増大する。

図32、33、34に硝酸銀0.05mol/lを含む硝酸溶液の電位ー電流曲線測定結果を示す。いずれの作用電極を使用した場合でも、カソード分極開始直後にある種の反応に対応するカソード電流が見られる。このカソード電流は単味硝酸溶液には見られず、硝酸濃度1mol/lにおいて顕著に見られることから、対極に電析した銀の酸化電流と推定される。また、電流密度に着目するとグラッシーカーボン電極が最も高く、次に金電極となっている。これは、白金電極に対し、グラッシーカーボン及び金電極の実際の表面積が計算上の表面積よりも大きいためと考えられる。白金電極を使用した場合は、硝酸濃度1, 4mol/lで450～250mVの範囲にカソード電流が見られるが、(3)式の反応によるカソード電流に対し、電流密度が10倍以上に増大していることから、



の反応によるカソード電流と考えられる。硝酸濃度8mol/lでは、350～250mVの範囲に(4)式の反応によるカソード電流が見られ、その後、(3)式の反応によるカソード電流が見られる。金電極を使用した場合は、硝酸濃度1, 4mol/lで500～300mVの範囲に(4)式の反応によるカソード電流が見られ、8mol/lでは400～300mVの範囲に(4)式の反応によるカソード電流が見られ、その後、(3)式の反応によるカソード電流が見られる。グラッシーカーボン電極を使用した場合、硝酸濃度1, 4mol/lで450～-200mVの範囲に(4)式の反応によるカソード電流が見られる。硝酸濃度8mol/lでは、700mV以降にカソード電流が見られるが、反応種の判別はできない。

これらの結果から、銀の還元電位は、白金電極を使用した場合450～250mV、金電極を使用した場合500～300mV、グラッシーカーボン電極を使用した場合450～-200mVの範囲にあると考えられる。また、銀の還元電流密度は硝酸濃度が高くなるに従い減少することから、銀の還元速度は硝酸濃度が低いほど速いと考えられる。

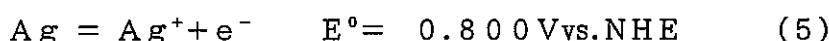
3.2.2 電解試験

表14、15、16に電解試験結果、図35、36、37に銀の電析量に及ぼす電解時間の影響を示す。電解電位を銀・塩化銀参照電極に対し、白金及びグラッシーカーボン電極を

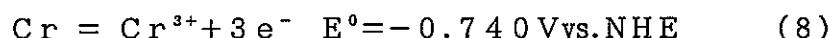
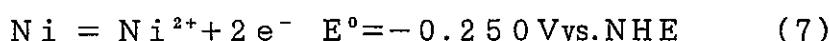
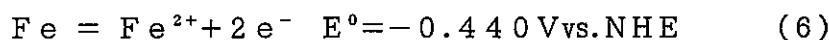
使用した場合は300mV、金電極を使用した場合は400mVの一定条件で20min電解試験を行った。銀の電析量及び電析率は、いずれの電極を使用した場合においても、硝酸濃度1mol/lで最も高くなつた。電位ー電流曲線の測定結果からも、硝酸濃度が低いほど銀の還元反応速度は速い。これは、還元された銀が大量に存在する硝酸により再酸化されるためと考えられる。また、電気量は硝酸濃度8mol/lにおいて急激に増大しているが、銀の電析率及び電流効率は極めて低い。これは、銀の再酸化反応に加えて亜硝酸の生成反応が起きているためと考えられる。硝酸濃度1mol/lにおける銀の電析量及び電析率は、白金電極を使用した場合に最も高いが、4mol/lにおいて電析量が15min以降減少した。これは、電析した銀が物理的に脱落したためと考えられる。本実験では、代表的な作用電極として白金、金及びグラッシャーカーボン電極を使用したが、白金電極が銀の電析量及び電析率に対し最も優れている。これは、電位ー電流曲線の測定結果から考察すると、白金電極の場合、電解電位における銀の還元によるカソード電流密度が、金及びグラッシャーカーボン電極に比べて高いためと考えられる。しかし、各電極の、銀を最も効率良く選択的に電析させる電解電位及び電析した銀の純度あるいは形態については明かでなく、さらに検討が必要と考える。

3.2.3 実条件模擬電解試験

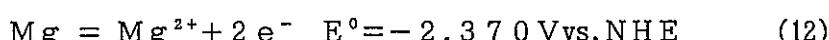
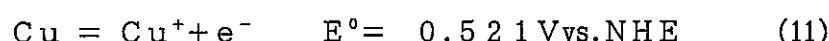
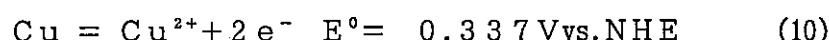
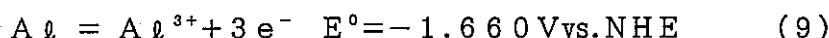
表17に実条件模擬電解試験結果、図38に銀の電析率に及ぼす電解時間の影響を示す。銀の電析率はFe, Ni, Crを添加した溶液においても変化はなく、これらの元素の影響は見られなかった。これは、銀の標準還元電位が、

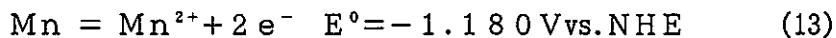


であるのに対し、Fe, Ni, Crの標準還元電位が、



であり、銀の標準還元電位よりもかなり卑側にあるためと考えられる。また、実際の溶液に含まれる不純物元素はFe, Ni, Cr以外に、





などが想定されるが、これらの元素の標準還元電位は、同様に銀の標準還元電位よりも卑側にあるため特に影響はないと考えられる。ただし、これらの元素を含む模擬溶液あるいは実溶液による電解試験を実施し、実証性を評価する必要があると考える。

4. 結言

II価の銀イオンに関する電解試験の一環として、 Ag^{2+} を含む硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食データの採取ならびに電気化学的な方法（電解還元）による銀回収の可能性について検討し、以下の結果を得た。

- (1) Ag^{2+} を含む硝酸溶液中において、ステンレス鋼304Lは粒界腐食を呈し、腐食は著しく促進される。
- (2) ステンレス鋼の腐食速度は、 Ag^{2+} 濃度に依存し、直線的に増加する。
- (3) 硝酸溶液中における銀の還元電位を明らかにし、その電位において作用電極表面に銀が電析したことを確認した。
- (4) 銀の電析率に及ぼす不純物元素の影響はない。

5. 今後の課題

II価の銀イオンに関する電解試験において、今後以下の検討が必要と考える。

(1) 構造材の耐食性評価

① 腐食挙動の電気化学的評価

Ag^{2+} を含む硝酸溶液中におけるステンレス鋼の浸漬腐食試験を実施し、腐食状況ならびに腐食速度の定量的評価を行ったが、浸漬腐食試験データの裏付けとして、あるいは腐食現象をさらに深く検討するために、腐食電位及び分極曲線測定等の電気化学測定を実施する。

② Ti, Ti-5Ta, Zr材の耐食性評価

浸漬腐食試験データから、ステンレス鋼は溶解槽の構造材として実用的価値が極めて少ないことが明らかになった。そのため、より高い耐食性を有するTi, Ti-5Ta, Zr材の耐食性評価を行う。耐食性評価は浸漬腐食試験ならびに電気化学測定を実施する。

(2) 電解還元による銀回収法の検討

① 電解電位をパラメータとした電解試験による選択的還元性評価

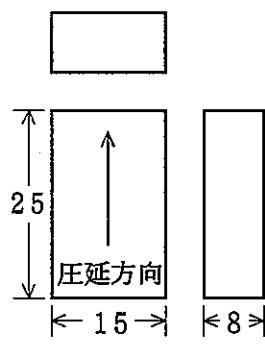
電解試験において、銀の電析量に及ぼす硝酸濃度ならびに電極材質の影響について検討したが、さらに、電解電位をパラメータとし、可能な限り銀を選択的にあるいは効率良く回収する方法について検討する。また、電析した銀の純度及び形態の分析を行う。

② 実条件模擬ホット試験による実証性評価

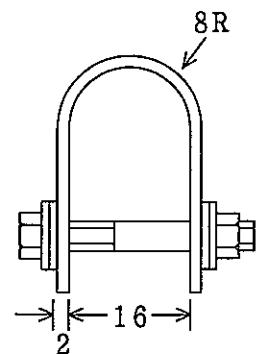
実条件模擬電解試験により、銀の電析率に及ぼす共存元素としてFe, Ni, Crの影響について検討した。しかし、Fe, Ni, Cr以外の共存元素の影響については明らかでなく、想定される全ての共存元素を含む模擬溶液あるいは実溶液による電解試験を実施し、実証性を評価する。

表1 試験片の化学組成

材質	化 学 成 分 (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS304L	0.010	0.65	1.52	0.025	0.003	10.01	18.33	Bal.



(1) 浸漬腐食試験



(2) 応力腐食割れ試験

図1 試験片形状

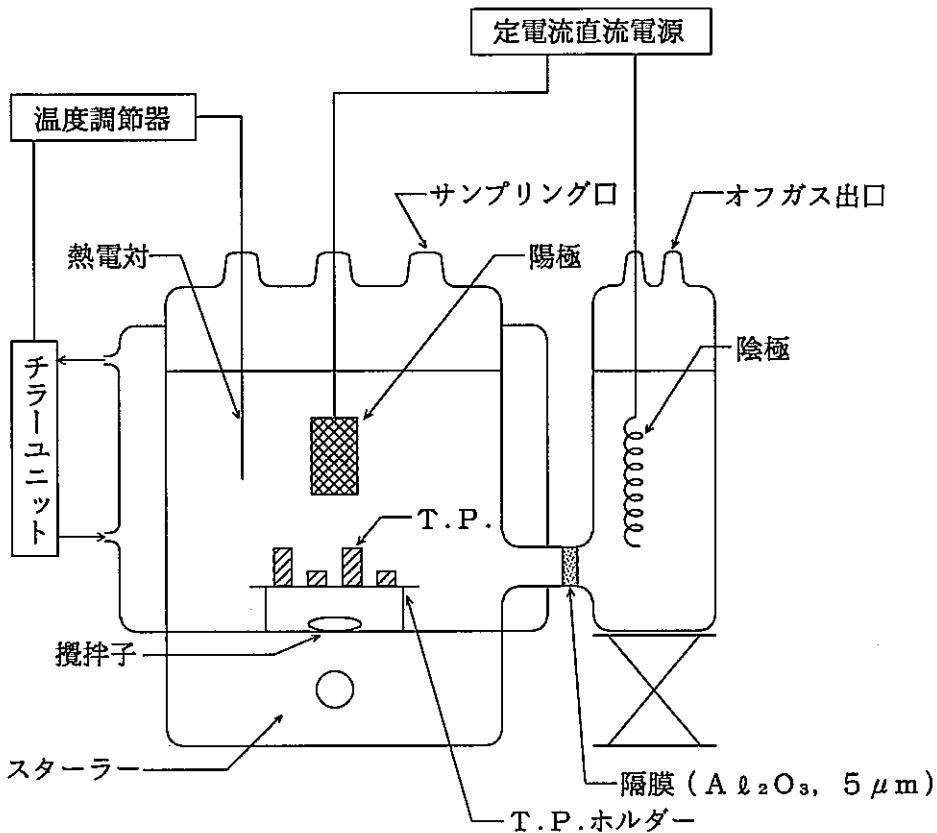


図2 腐食試験装置概略図

表2 腐食試験装置の仕様

[電解槽]

陽極材質	: Pt
陽極面積(cm ²)	: 50
陽極槽体積(ml)	: 1000
陰極材質	: Pt
陰極面積(cm ²)	: 2.0
陰極槽体積(ml)	: 200

[定電流直流電源]

形式	: GP035-15R
出力電圧(V)	: 35
出力電流(A)	: 15

表3 ステンレス鋼の腐食試験条件

Test	T.P.	HNO ₃ (N)	Temp (°C)	電流密度 (mA/cm ²)	Ag ²⁺ (mol/l) ^{*1}
浸漬腐食試験	SUS304L	4	15	0	0
				1	0.5 × 10 ⁻²
				5	1.7 × 10 ⁻²
				15	0 ^{*2}
				15	2.3 × 10 ⁻²
応力腐食割れ試験	SUS304L	4	15	0	0
				—	—
				—	—
				15	2.3 × 10 ⁻²

*1 : 予想値

*2 : AgNO₃無添加

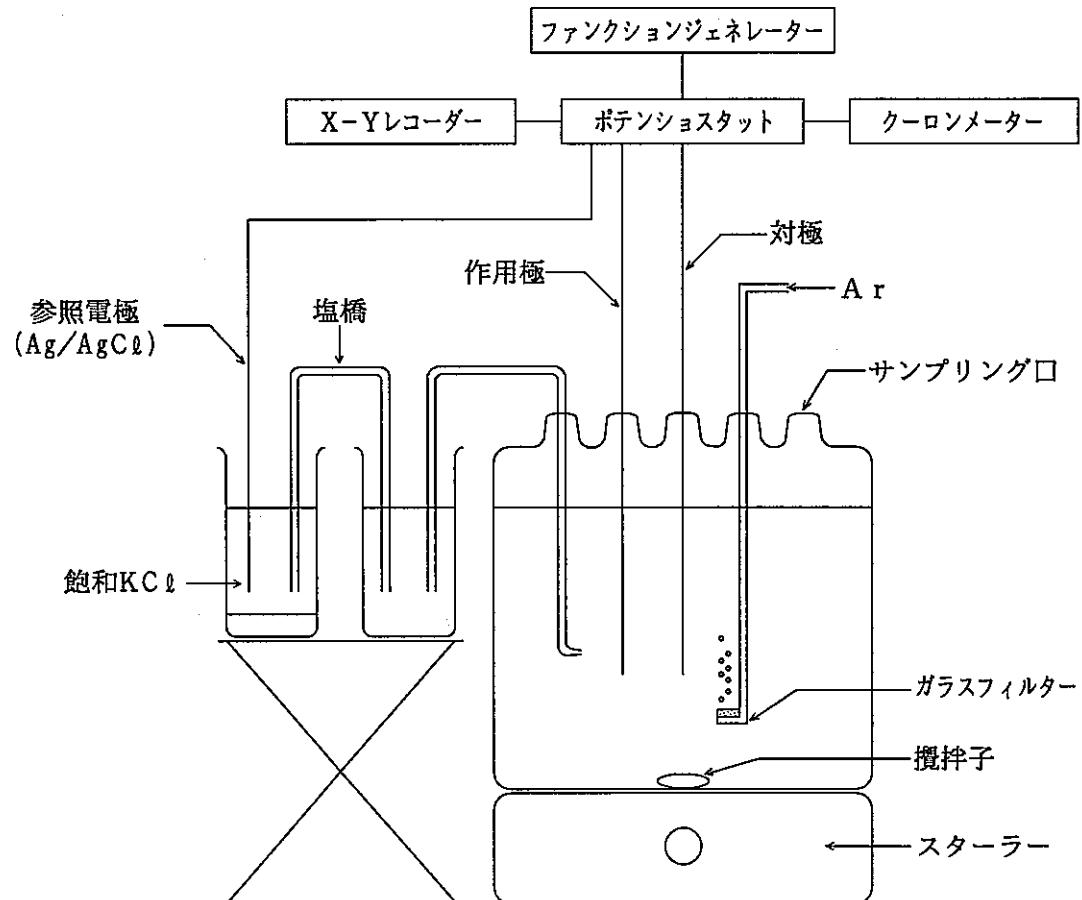


図3 電着回収試験装置概略図

表4 銀の電着回収試験条件

Test	HNO ₃			W.E.			測定項目
	1N	4N	8N	Au	Pt	C	
電流-電位曲線の作成試験 (Ag : 0, 0.05mol/l)	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	・還元電位測定
電解試験 (Ag : 0.05mol/l)	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	・銀電析率測定 ・電流効率測定
実条件模擬電解試験	※1			○	○	○	・不純物元素の影響

Temp : R.T., Ar脱気

※1 : 電解試験における最適電解条件

表5 予備試験陽極液の遊離酸濃度分析結果

電流密度 (mA/cm ²)	時間 (hr)	採取量 (mℓ)	N a O H		滴定量 (mℓ)	遊離酸濃度 (mℓ/l)
			濃度(mℓ/l)	Factor		
1 [0.05A] 1.0V	0	1.0	1.0	1.005	3.8478	3.87
	0.5	1.0	1.0	1.005	3.7811	3.80
	1.0	1.0	1.0	1.005	3.7593	3.78
	2.0	1.0	1.0	1.005	3.7683	3.79
	3.0	1.0	1.0	1.005	3.7654	3.78
	4.0	1.0	1.0	1.005	3.7915	3.81
	5.0	1.0	1.0	1.005	3.7544	3.77
	6.0	1.0	1.0	1.005	3.7593	3.78
5 [0.25A] 2.0V	0	1.0	1.0	1.005	3.8500	3.87
	0.5	1.0	1.0	1.005	3.7728	3.79
	1.0	1.0	1.0	1.005	3.8480	3.87
	2.0	1.0	1.0	1.005	3.7998	3.82
	3.0	1.0	1.0	1.005	3.7504	3.77
	4.0	1.0	1.0	1.005	3.7504	3.77
	5.0	1.0	1.0	1.005	3.7619	3.78
	6.0	1.0	1.0	1.005	3.7529	3.77
10 [0.5A] 3.0V	0	1.0	1.0	1.005	3.8953	3.91
	0.5	1.0	1.0	1.005	3.7504	3.77
	1.0	1.0	1.0	1.005	3.7539	3.77
	2.0	1.0	1.0	1.005	3.7504	3.77
	3.0	1.0	1.0	1.005	3.7511	3.77
	4.0	1.0	1.0	1.005	3.7501	3.77
	5.0	1.0	1.0	1.005	3.7511	3.77
	6.0	1.0	1.0	1.005	3.7550	3.77
	8.0	1.0	1.0	1.005	3.7780	3.80
	10.0	1.0	1.0	1.005	3.7804	3.80
	12.0	1.0	1.0	1.005	3.8000	3.82* ¹

Temp : 15°C, Ag : 0.15 mol/l

※1 : 陰極液 3.18 mol/l

表6 予備試験陽極液の遊離酸濃度分析結果

電流密度 (mA/cm ²)	時間 (hr)	採取量 (ml)	NaOH		滴定量 (ml)	遊離酸濃度 (mol/l)
			濃度(mol/l)	Factor		
15 [0.75A] 4.0V	0	1.0	1.0	1.005	3.8387	3.86
	0.5	1.0	1.0	1.005	3.7993	3.82
	1.0	1.0	1.0	1.005	3.7968	3.82
	2.0	1.0	1.0	1.005	3.8010	3.82
	3.0	1.0	1.0	1.005	3.8055	3.82
	4.0	1.0	1.0	1.005	3.8052	3.82
	5.0	1.0	1.0	1.005	3.8282	3.85
	6.0	1.0	1.0	1.005	3.8267	3.85
30 [1.5A] 7.5V	0	1.0	1.0	1.005	3.8940	3.91
	0.5	1.0	1.0	1.005	3.8472	3.87
	1.0	1.0	1.0	1.005	3.8500	3.87
	2.0	1.0	1.0	1.005	3.8571	3.88
	3.0	1.0	1.0	1.005	3.8633	3.88
	4.0	1.0	1.0	1.005	3.8926	3.91
	5.0	1.0	1.0	1.005	3.9009	3.92
	6.0	1.0	1.0	1.005	3.9183	3.94
50 [2.5A] 11.0V	0	1.0	1.0	1.005	3.9587	3.98
	0.5	1.0	1.0	1.005	3.9031	3.92
	1.0	1.0	1.0	1.005	3.9053	3.92
	2.0	1.0	1.0	1.005	3.9007	3.97
	3.0	1.0	1.0	1.005	3.9507	3.97
	4.0	1.0	1.0	1.005	3.9514	3.97
	5.0	1.0	1.0	1.005	4.0015	4.02
	6.0	1.0	1.0	1.005	4.0019	4.02
	12.0	1.0	1.0	1.005	4.1447	4.17 ^{*1}

Temp : 15°C, Ag : 0.15 mol/l

※1 : 陰極液 0.52 mol/l, 電圧 21V

表7 予備試験陽極液のAg²⁺濃度分析結果

電流密度 (mA/cm ²)	時間 (hr)	採取量 (ml)	Na ₂ C ₂ O ₄		滴定量 (ml)	Ag ²⁺ (mol/l)
			濃度(mol/l)	Factor		
1 [0.05A] 1.0V	0.5	5.0	0.0125	1.008	0.21851	0.11×10 ⁻²
	1.0	5.0	0.0125	1.008	0.36118	0.18×10 ⁻²
	2.0	5.0	0.0125	1.008	0.68659	0.35×10 ⁻²
	3.0	5.0	0.0125	1.008	1.0502	0.53×10 ⁻²
	4.0	5.0	0.0125	1.008	1.3015	0.66×10 ⁻²
	5.0	5.0	0.0125	1.008	1.5486	0.78×10 ⁻²
	6.0	5.0	0.0125	1.008	1.7436	0.88×10 ⁻²
5 [0.25A] 2.0V	0.5	5.0	0.0125	1.008	1.0111	0.51×10 ⁻²
	1.0	5.0	0.0125	1.008	2.0076	1.01×10 ⁻²
	2.0	5.0	0.0125	1.008	3.1401	1.58×10 ⁻²
	3.0	5.0	0.0125	1.008	3.2899	1.66×10 ⁻²
	4.0	5.0	0.0125	1.008	3.3402	1.68×10 ⁻²
	5.0	5.0	0.0125	1.008	3.3473	1.69×10 ⁻²
	6.0	5.0	0.0125	1.008	3.3961	1.71×10 ⁻²
10 [0.5A] 3.0V	0.5	5.0	0.0125	1.008	2.1213	1.07×10 ⁻²
	1.0	5.0	0.0125	1.008	3.5155	1.77×10 ⁻²
	2.0	5.0	0.0125	1.008	3.9492	1.99×10 ⁻²
	3.0	5.0	0.0125	1.008	3.9477	1.99×10 ⁻²
	4.0	5.0	0.0125	1.008	3.9483	1.99×10 ⁻²
	5.0	5.0	0.0125	1.008	3.9525	1.99×10 ⁻²
	6.0	5.0	0.0125	1.008	3.9866	2.01×10 ⁻²
	8.0	5.0	0.0125	1.008	3.8542	1.94×10 ⁻²
	10.0	5.0	0.0125	1.008	3.8223	1.93×10 ⁻²
	12.0	5.0	0.0125	1.008	3.8369	1.93×10 ⁻² *1

Temp : 15°C, HNO₃ : 4 mol/l, Ag : 0.15 mol/l※1 : 陰極液 3.18 mol/l HNO₃

表8 予備試験陽極液のAg²⁺濃度分析結果

電流密度 (mA/cm ²)	時間 (hr)	採取量 (ml)	Na ₂ C ₂ O ₄		滴定量 (ml)	Ag ²⁺ (mol/l)
			濃度(mol/l)	Factor		
15 [0.75A 4.0V]	0.5	1.0	0.00125	1.004	5.5829	1.40×10 ⁻²
	1.0	1.0	0.00125	1.004	8.6348	2.17×10 ⁻²
	2.0	1.0	0.00125	1.004	8.8613	2.22×10 ⁻²
	3.0	1.0	0.00125	1.004	8.9750	2.25×10 ⁻²
	4.0	1.0	0.00125	1.004	8.9756	2.25×10 ⁻²
	5.0	1.0	0.00125	1.004	9.1944	2.31×10 ⁻²
	6.0	1.0	0.00125	1.004	9.3750	2.35×10 ⁻²
30 [1.5A 7.5V]	0.5	1.0	0.00125	1.004	9.9000	2.48×10 ⁻²
	1.0	1.0	0.00125	1.004	10.567	2.65×10 ⁻²
	2.0	1.0	0.00125	1.004	10.606	2.66×10 ⁻²
	3.0	1.0	0.00125	1.004	10.346	2.60×10 ⁻²
	4.0	1.0	0.00125	1.004	10.357	2.60×10 ⁻²
	5.0	1.0	0.00125	1.004	10.200	2.56×10 ⁻²
	6.0	1.0	0.00125	1.004	9.8167	2.46×10 ⁻²
50 [2.5A 11.0V]	0.5	1.0	0.00125	1.004	11.250	2.82×10 ⁻²
	1.0	3.0	0.0125	1.008	3.5274	2.96×10 ⁻²
	2.0	3.0	0.0125	1.008	3.4284	2.88×10 ⁻²
	3.0	3.0	0.0125	1.008	3.3204	2.79×10 ⁻²
	4.0	3.0	0.0125	1.008	3.2110	2.70×10 ⁻²
	5.0	3.0	0.0125	1.008	3.1538	2.65×10 ⁻²
	6.0	3.0	0.0125	1.008	3.0368	2.55×10 ⁻²
	12.0	3.0	0.0125	1.008	2.5866	2.17×10 ⁻² *1

Temp : 15°C, HNO₃ : 4 mol/l, Ag : 0.15 mol/l※1 : 陰極液 0.52 mol/l HNO₃, 電圧 21V

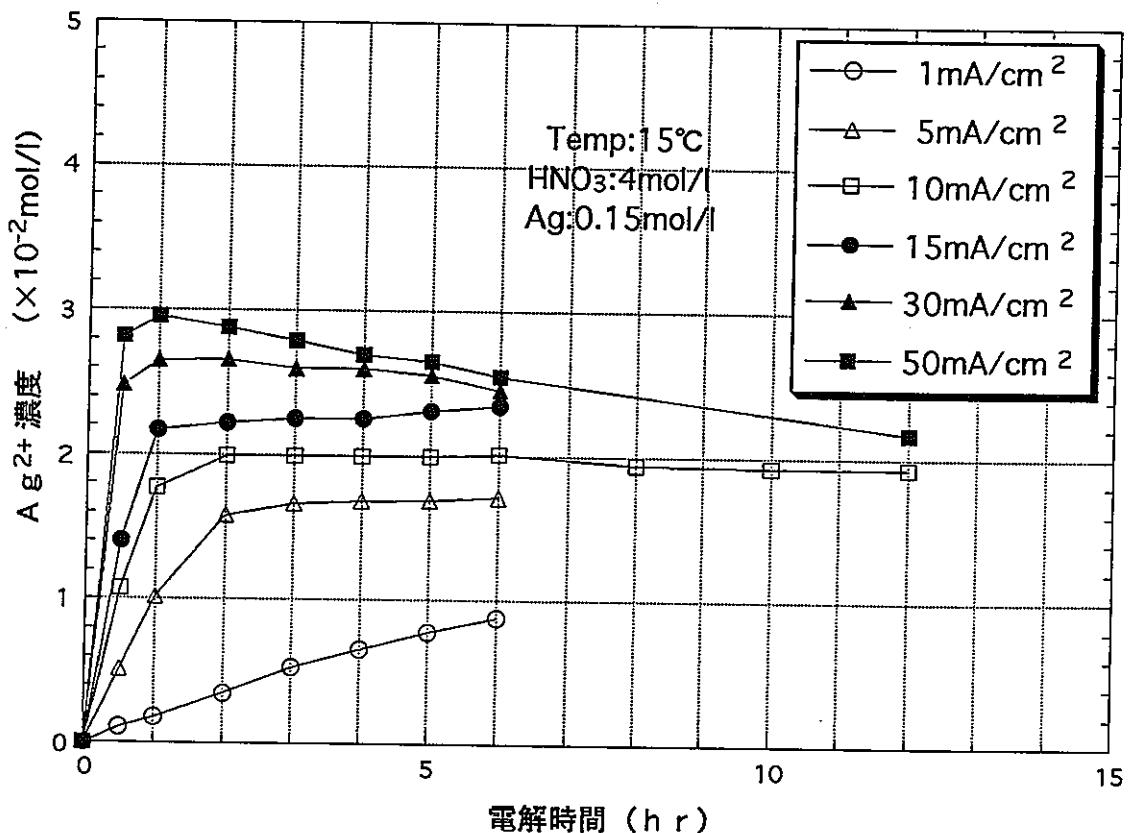


図4 予備試験陽極液のAg²⁺濃度に及ぼす電解時間の影響

表9 腐食試験陽極液の遊離酸濃度分析結果

電流密度 (mA/cm ²)	遊離酸濃度 (mol/l)		
	試験前	試験後	平均
0	—	—	—
1 ^{*1}	3.91	3.85	3.88
5 ^{*1}	3.88	3.86	3.87
15 ^{*2}	3.98	4.00	3.99
15 ^{*1}	3.90	3.83	3.87

Temp : 15°C, Ag : 0.15mol/l

※1 : 5サイクル平均値

※2 : 1サイクル, AgNO₃無添加表10 腐食試験陽極液のAg²⁺濃度分析結果

電流密度 (mA/cm ²)	Ag ²⁺ ($\times 10^{-2}$ mol/l) ^{*1}							
	0.5hr	1.0hr	2.0hr	3.0hr	4.0hr	5.0hr	6.0hr	平均
1	0.10	0.20	0.31	0.51	0.62	0.69	0.72	0.45
5	0.55	0.88	1.43	1.46	1.39	1.33	1.24	1.19
15	1.37	1.88	1.72	1.56	1.44	1.38	1.33	1.48

Temp : 15°C, HNO₃ : 4mol/l, Ag : 0.15mol/l

※1 : 5サイクル平均値

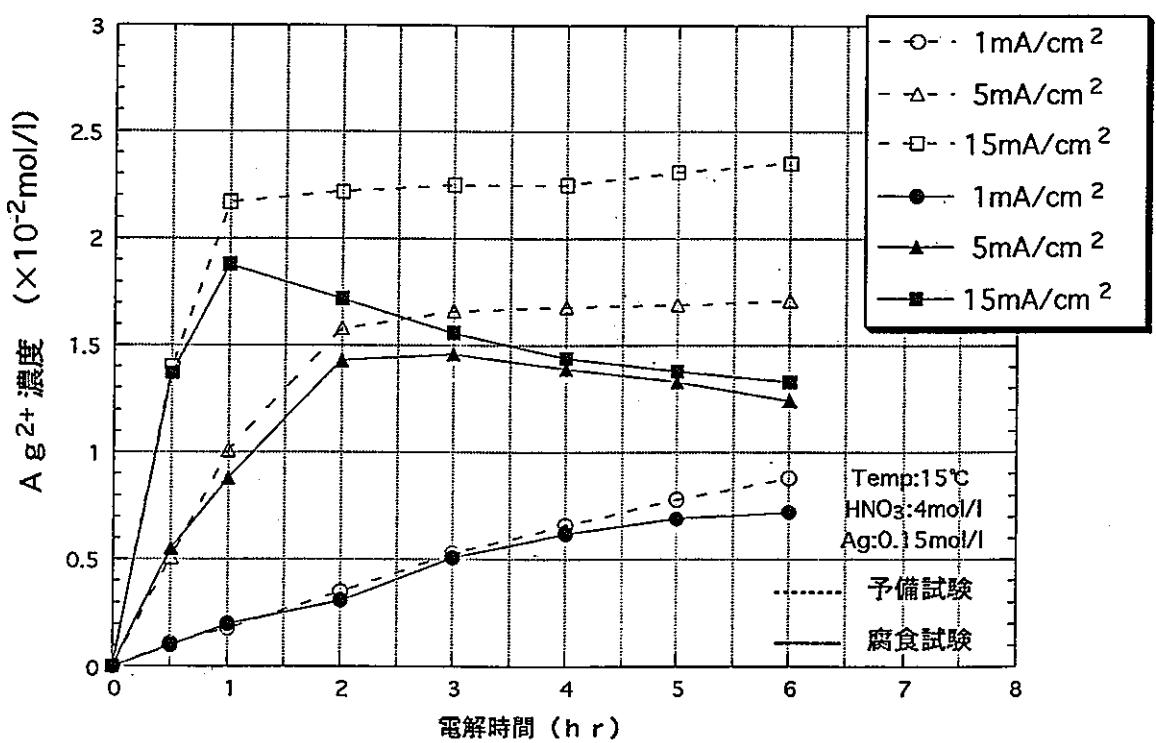


図5 腐食試験陽極液の Ag^{2+} 濃度に及ぼす電解時間の影響

表11 腐食試験後の試験片減量及び陽極液の溶出金属分析結果

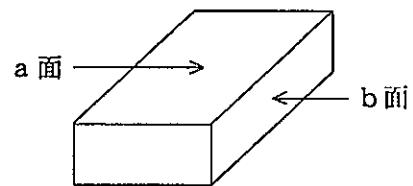
電流密度 (mA/cm ²)	cycle	試験片減量 (mg)	溶出量 (mg/l)		
			Fe	Ni	Cr
0	1	0.2	0.08	<0.1	<0.05
1	1	43.80	30.0	4.16	7.96
	2	38.90	26.5	3.69	7.04
	3	41.24	27.8	3.78	7.28
	4	52.46	36.1	5.07	9.48
	5	40.72	27.9	3.88	7.34
5	1	115.50	89.4	12.4	23.0
	2	108.20	80.1	11.2	21.0
	3	129.38	87.1	12.2	22.8
	4 ^{※3}	144.10	96.4	13.7	25.1
	5	117.10	78.3	11.0	20.2
15 ^{※1}	1	0.38	0.16	<0.1	<0.05
15 ^{※2}	1	115.54	263	36.7	54.8
	2	114.68	256	35.8	57.7
	3	125.76	269	37.4	53.2
	4	132.38	300	41.8	54.7
	5	134.18	268	37.6	57.6

Temp : 15°C, HNO₃ : 4mol/l, Ag : 0.15mol/l※1 : AgNO₃無添加

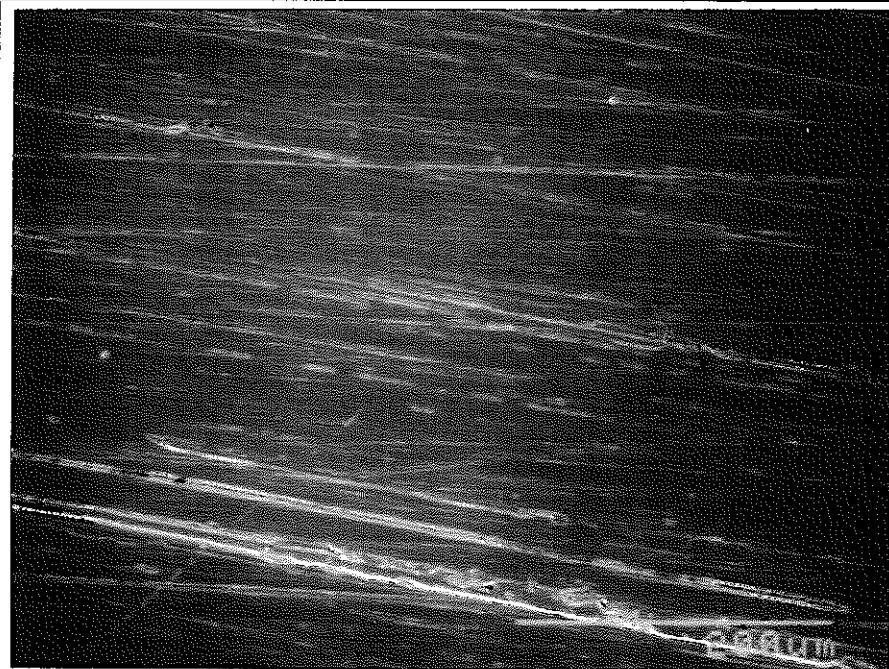
※2 : 応力腐食割れ試験片の溶出量を含む

※3 : 7.5hr

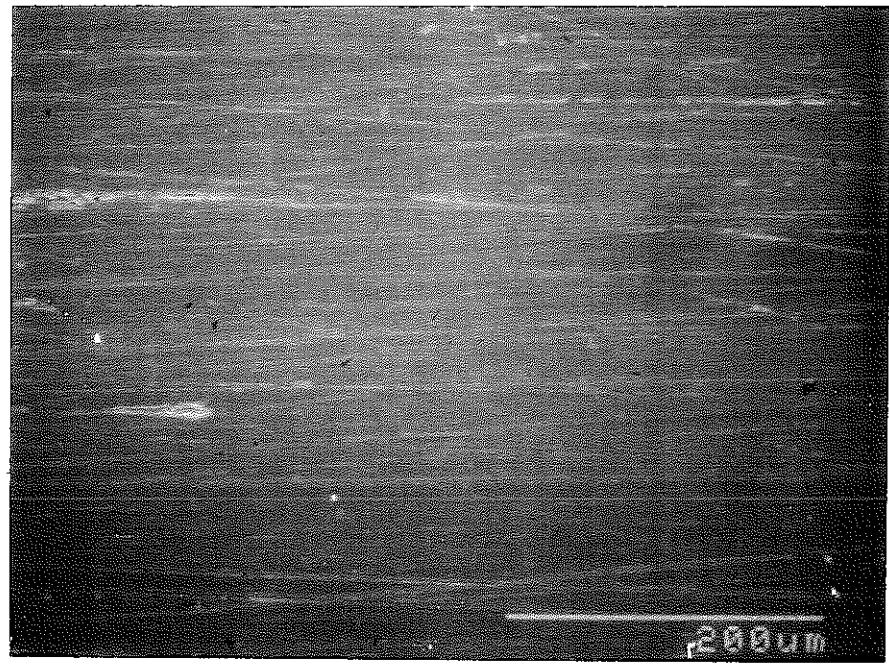
S E M観察部



a面

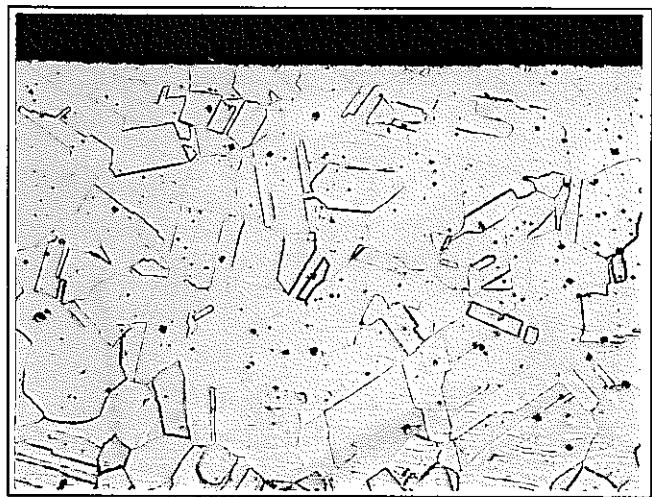


b面



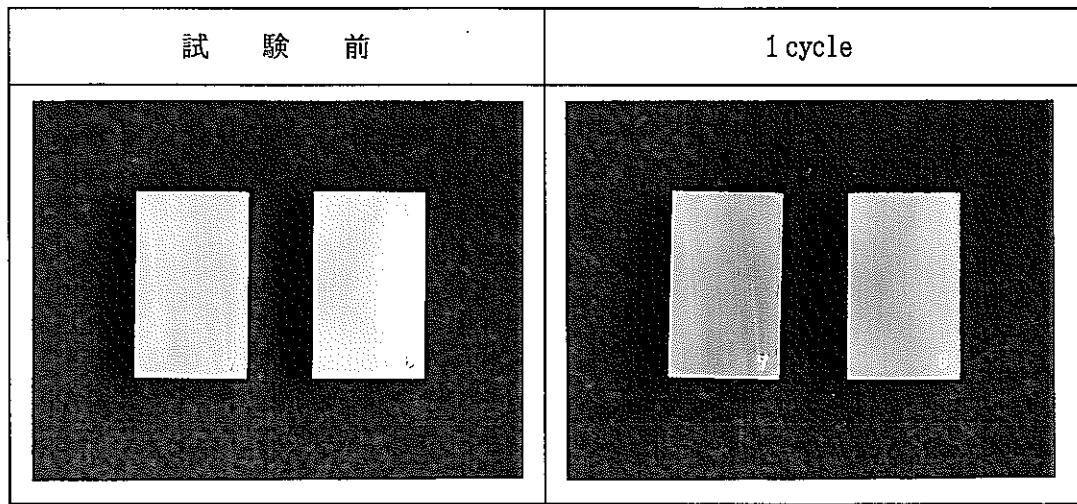
倍率：200倍

図6 浸漬腐食試験前の試験片のS E M写真

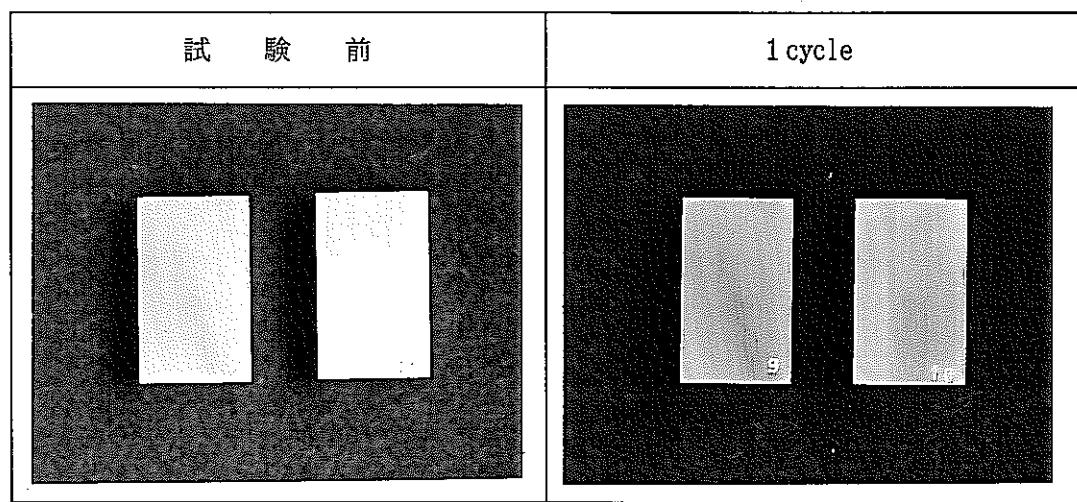


倍率：200倍

図7 浸漬腐食試験前の試験片の断面写真



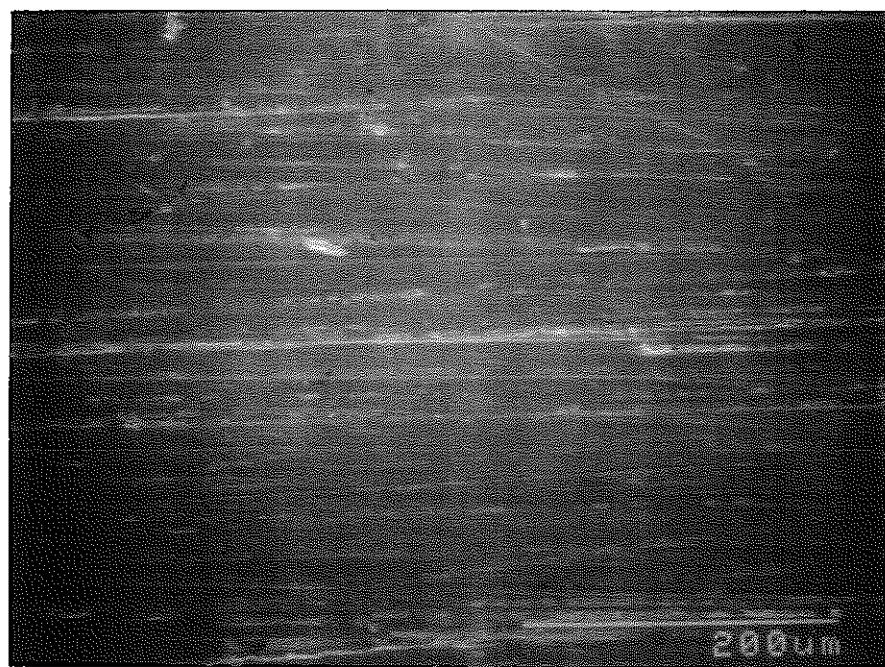
電流密度 : 0 mA/cm²
 Temp : 15 °C
 HNO₃ : 4 mol/l
 Ag : 0.15 mol/l



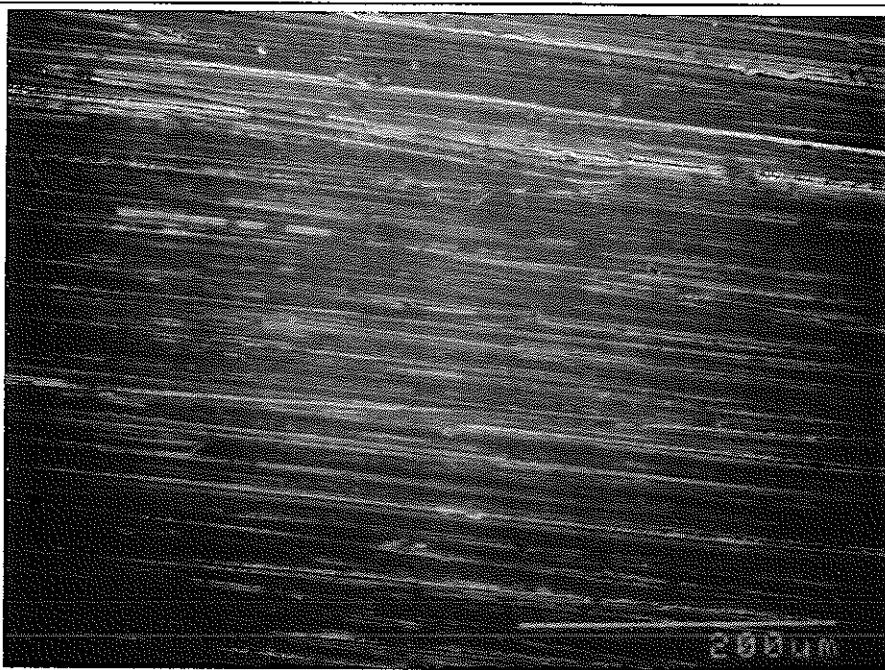
電流密度 : 15 mA/cm²
 Temp : 15 °C
 HNO₃ : 4 mol/l
 Ag : 無添加

図8 浸漬腐食試験片の外観写真

a面

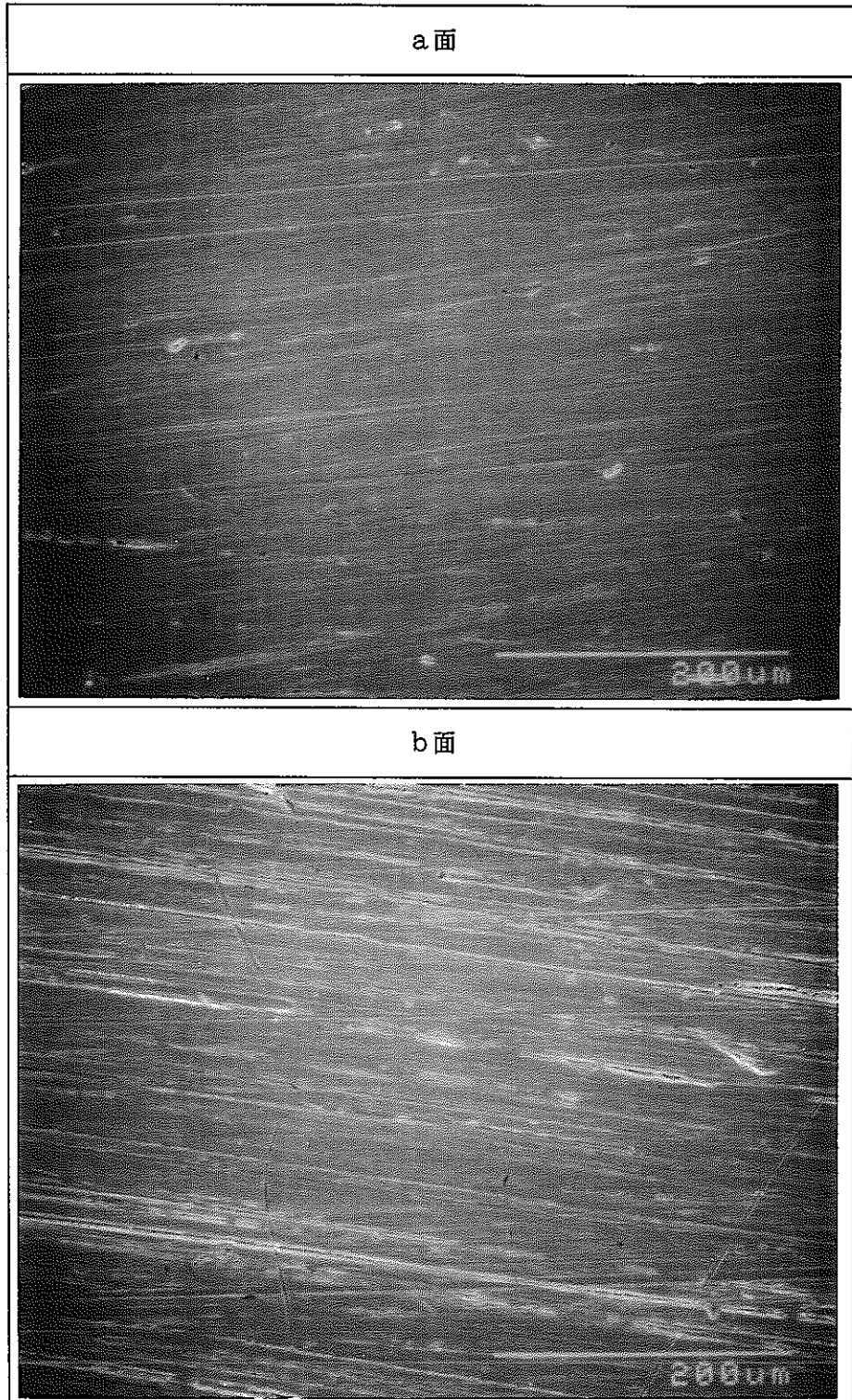


b面



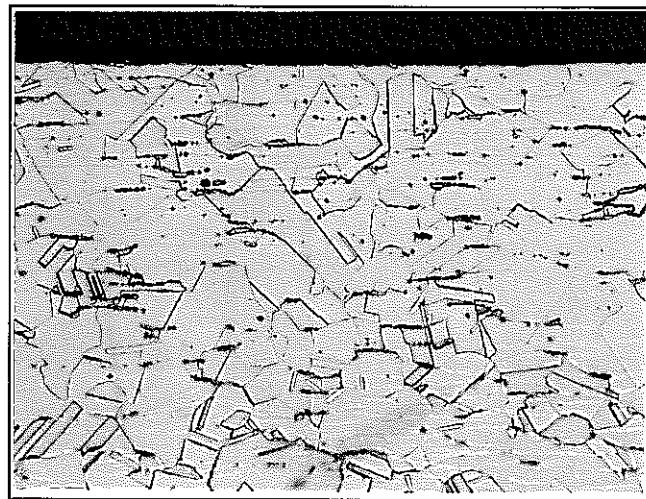
倍率：200倍
電流密度：0 mA/cm²
Temp : 15°C
HNO₃ : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図9 浸漬腐食試験後の試験片のSEM写真

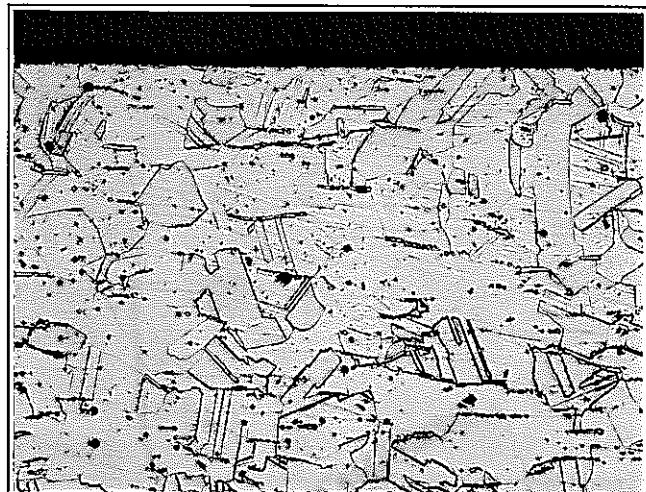


倍率：200倍
電流密度： 15 mA/cm^2
Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
Ag : 無添加

図10 浸漬腐食試験後の試験片のSEM写真

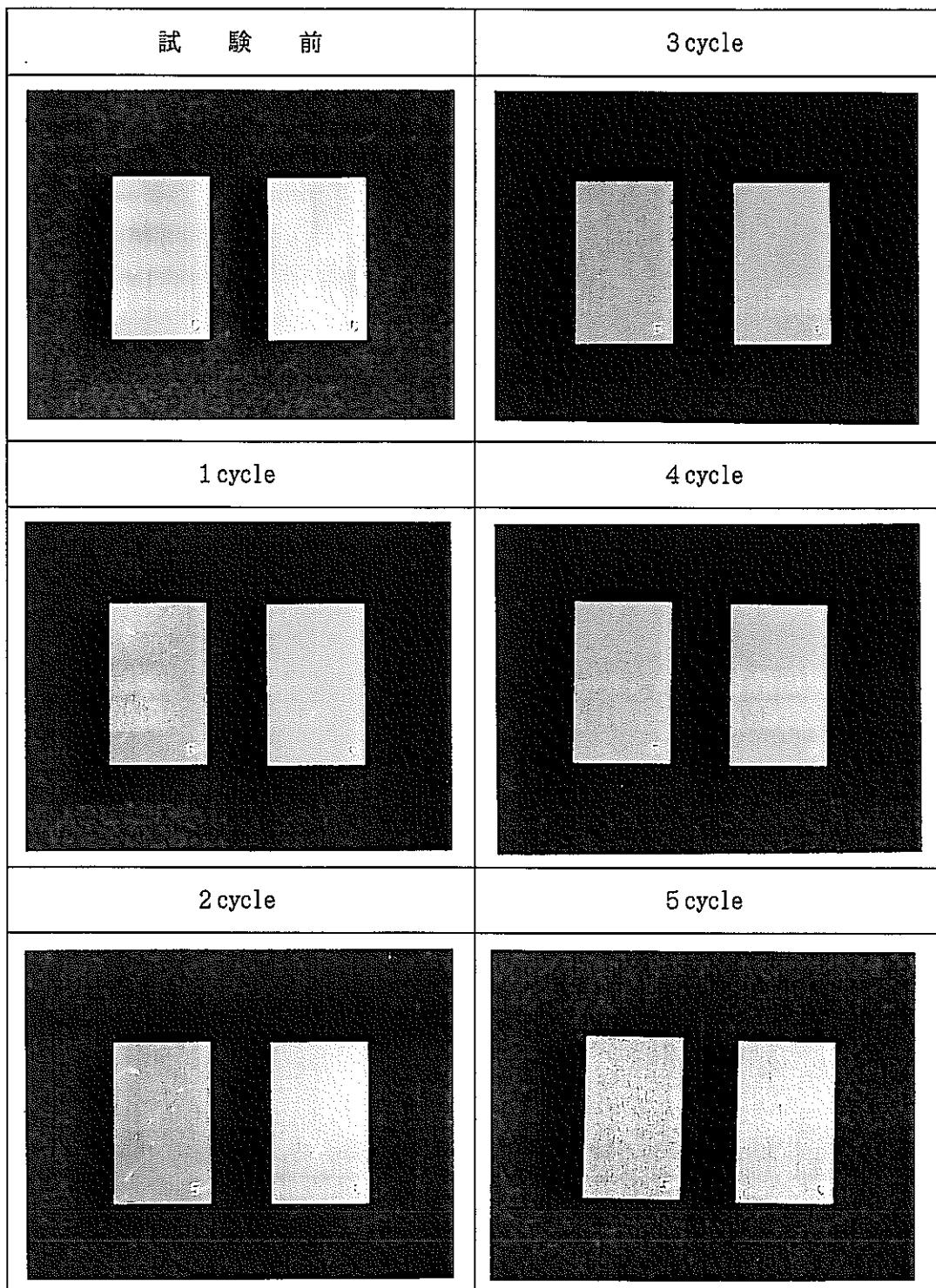


倍率：200倍
電流密度：0mA/cm²
Temp : 15°C
HNO₃ : 4mol/l
Ag : 0.15mol/l



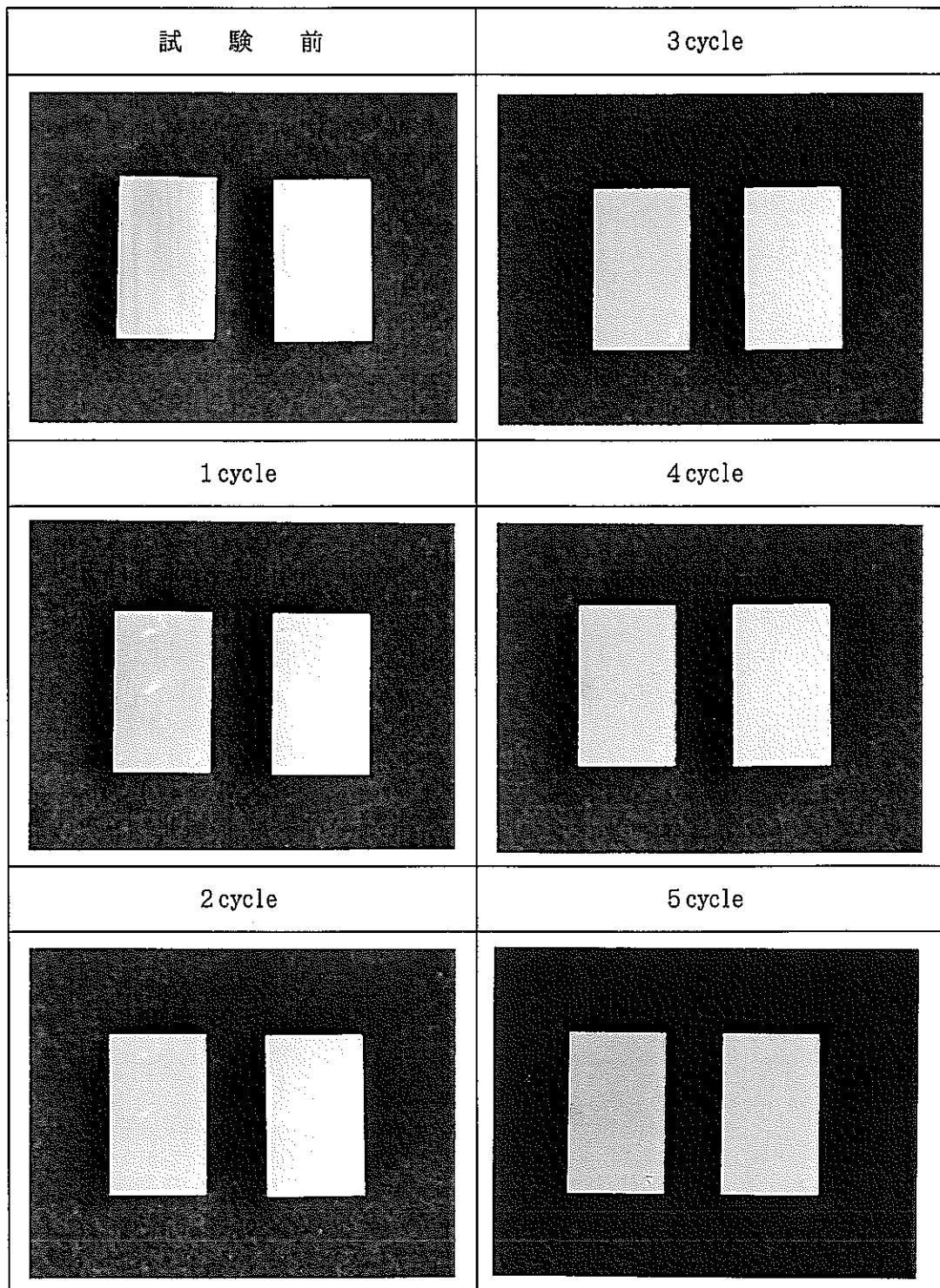
倍率：200倍
電流密度：15mA/cm²
Temp : 15°C
HNO₃ : 4mol/l
Ag : 無添加

図11 浸漬腐食試験後の試験片の断面写真



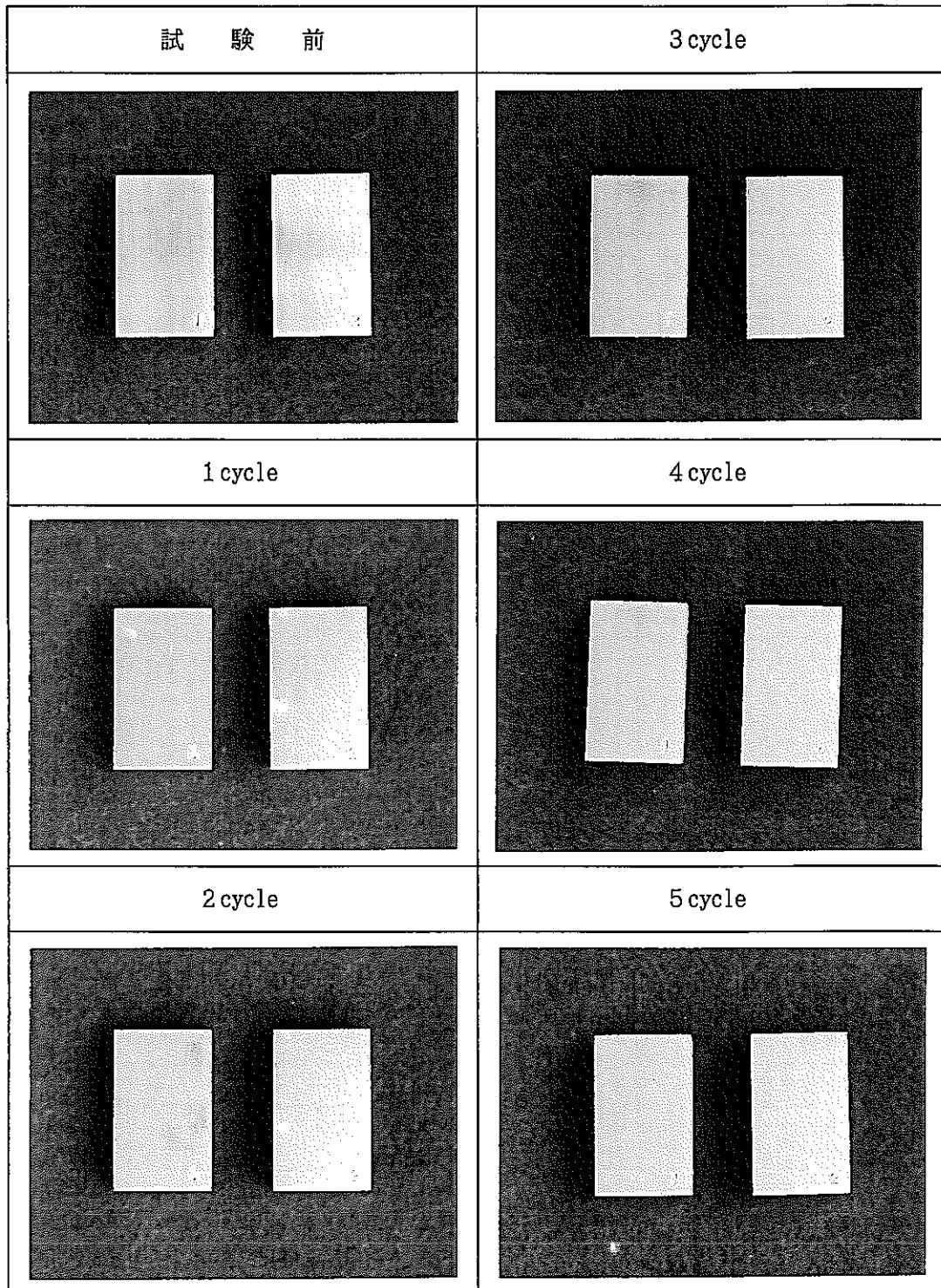
電流密度 : 1 mA/cm^2
 Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
 Ag : 0.15 mol/l

図 1 2 浸漬腐食試験片の外観写真



電流密度 : 5 mA/cm^2
 Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
 Ag : 0.15 mol/l

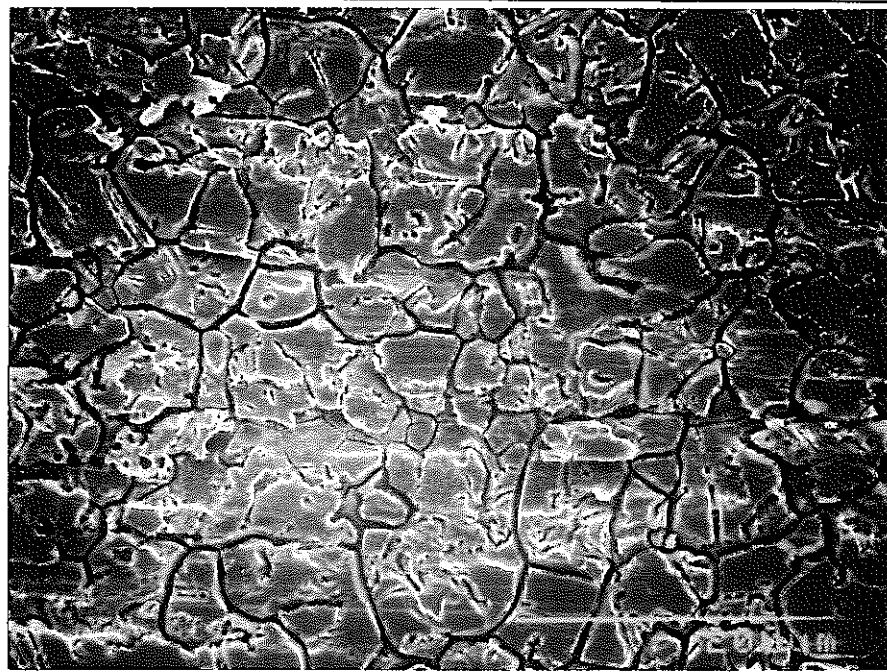
図13 浸漬腐食試験片の外観写真



電流密度 : 15 mA/cm^2
 Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
 Ag : 0.15 mol/l

図14 浸漬腐食試験片の外観写真

a面



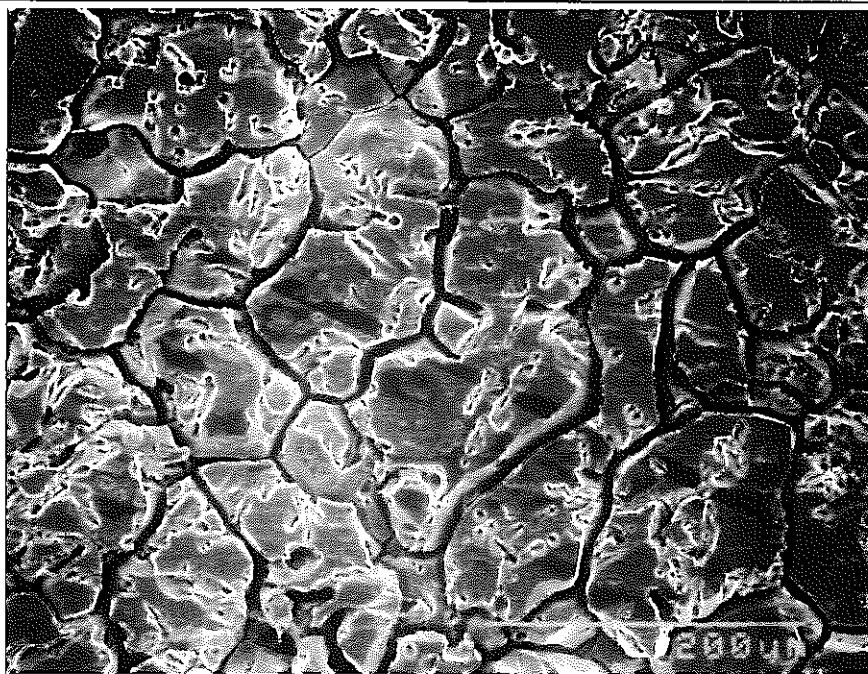
b面



倍率：200倍
電流密度： 1 mA/cm^2
Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図15 浸漬腐食試験後の試験片のSEM写真

a面



b面



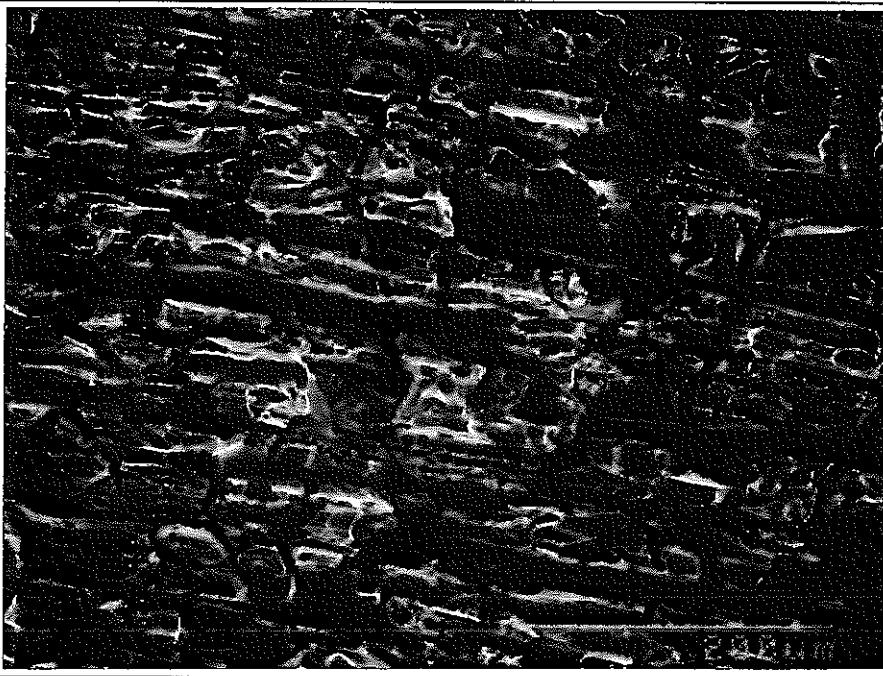
倍率：200倍
電流密度： 5 mA/cm^2
Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図16 浸漬腐食試験後の試験片のSEM写真

a面

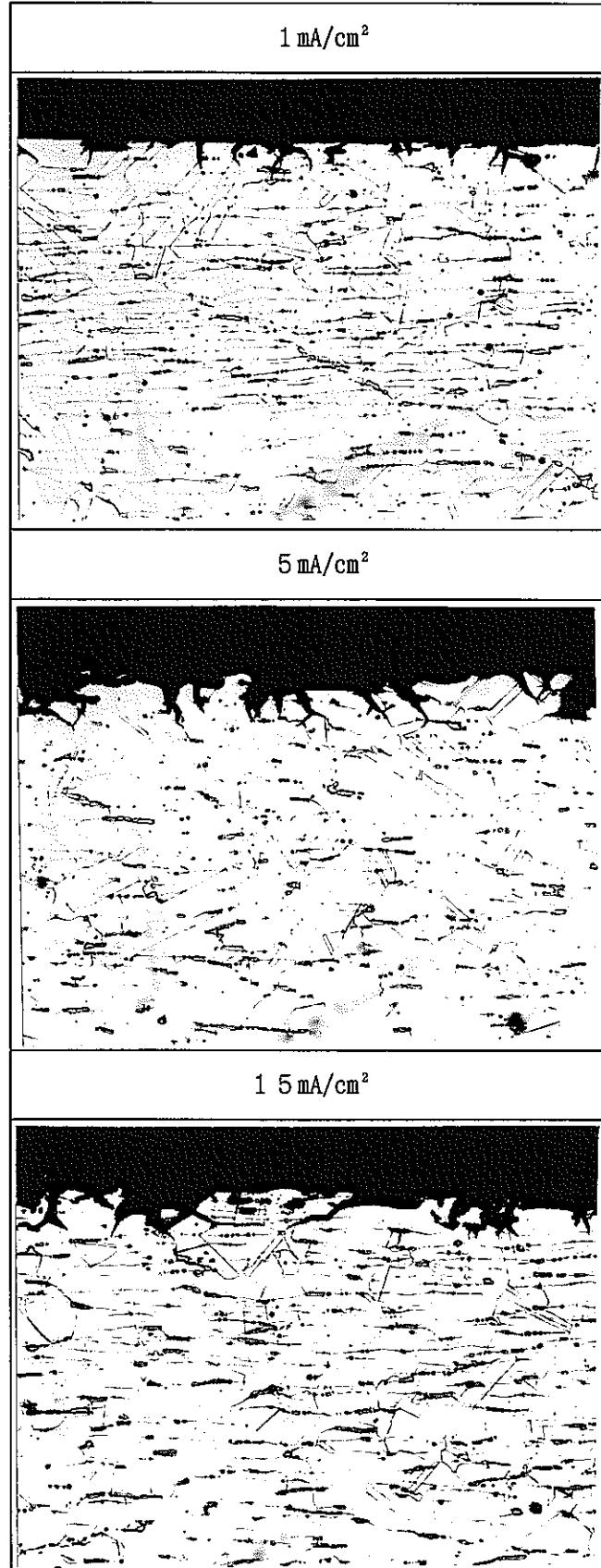


b面



倍率：200倍
電流密度： 15 mA/cm^2
Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図17 浸漬腐食試験後の試験片のSEM写真



倍率：200倍
Temp : 15°C
HNO₃ : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図18 浸漬腐食試験後の試験片の断面写真

表12 試験片の腐食速度算出結果

電流密度 (mA/cm ²)	平均Ag ²⁺ (mol/l)	腐食速度 (mm/y)					
		1cycle	2cycle	3cycle	4cycle	5cycle	平均
0	0	0.01	—	—	—	—	—
1	0.45×10^{-2}	2.75	2.44	2.59	3.30	2.56	2.73
5	1.19×10^{-2}	7.26	6.80	8.13	7.24	7.36	7.36
15	0 ^{*1}	0.02	—	—	—	—	—
15	1.48×10^{-2}	7.26	7.21	7.90	8.32	8.43	7.82

Temp : 15°C, HNO₃ : 4mol/l, Ag : 0.15mol/l
※1 : AgNO₃無添加

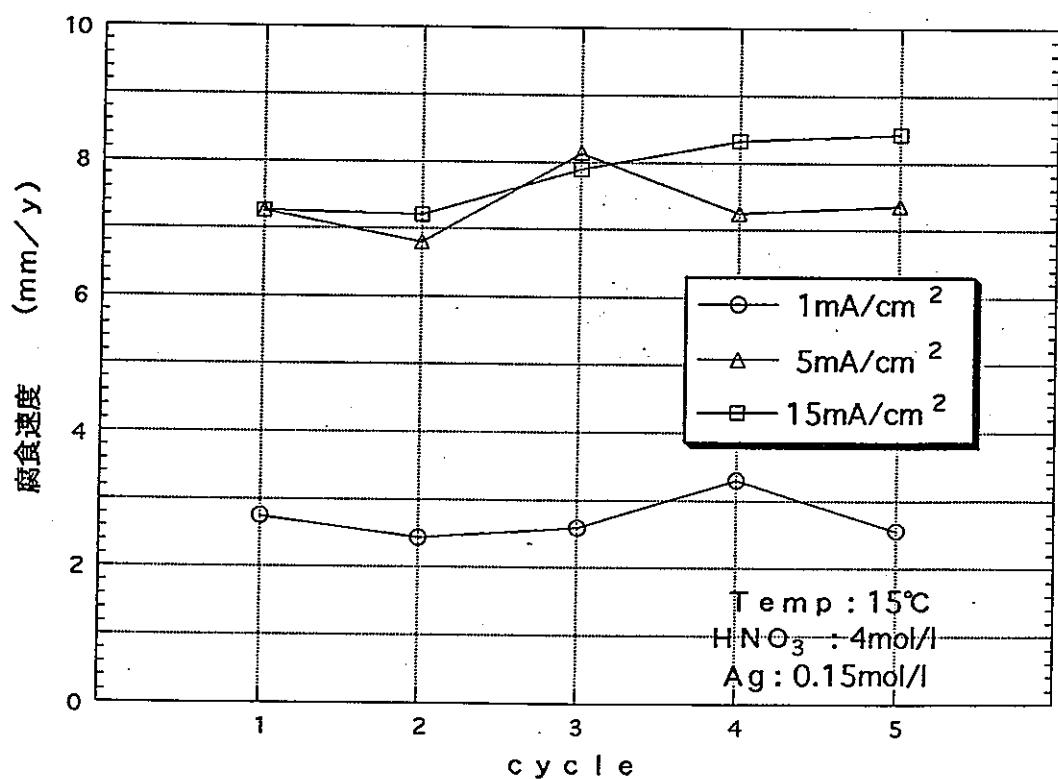


図19 腐食速度に及ぼすサイクル数の影響

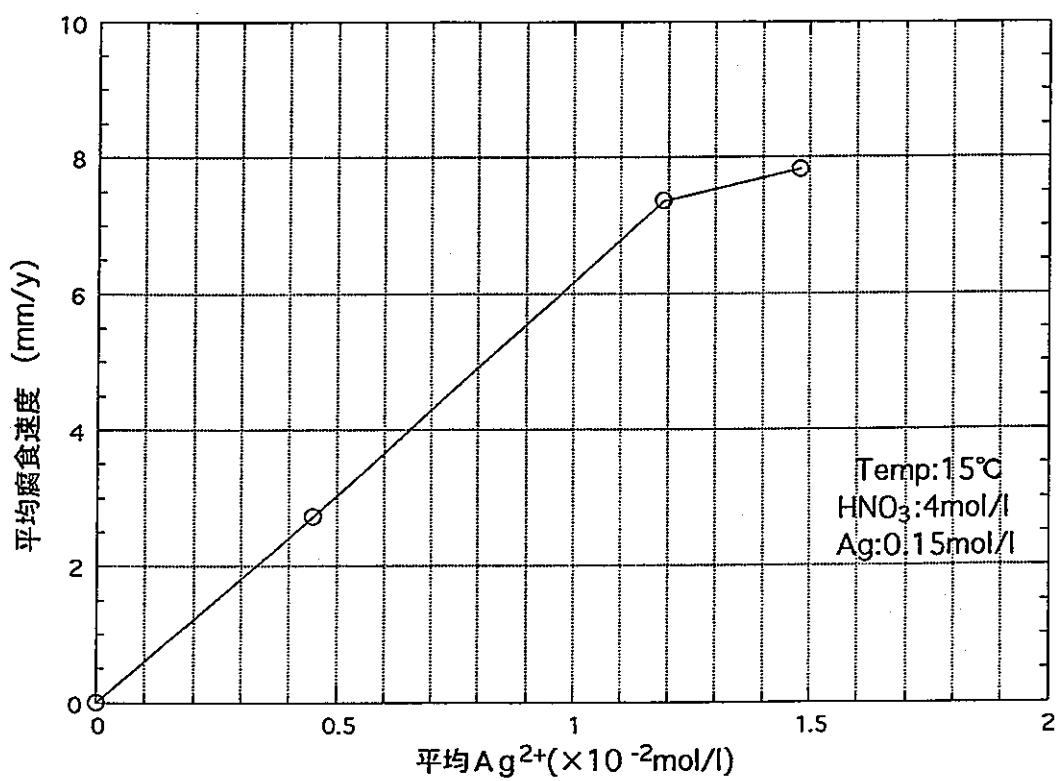


図 2 0 腐食速度に及ぼす Ag^{2+} 濃度の影響

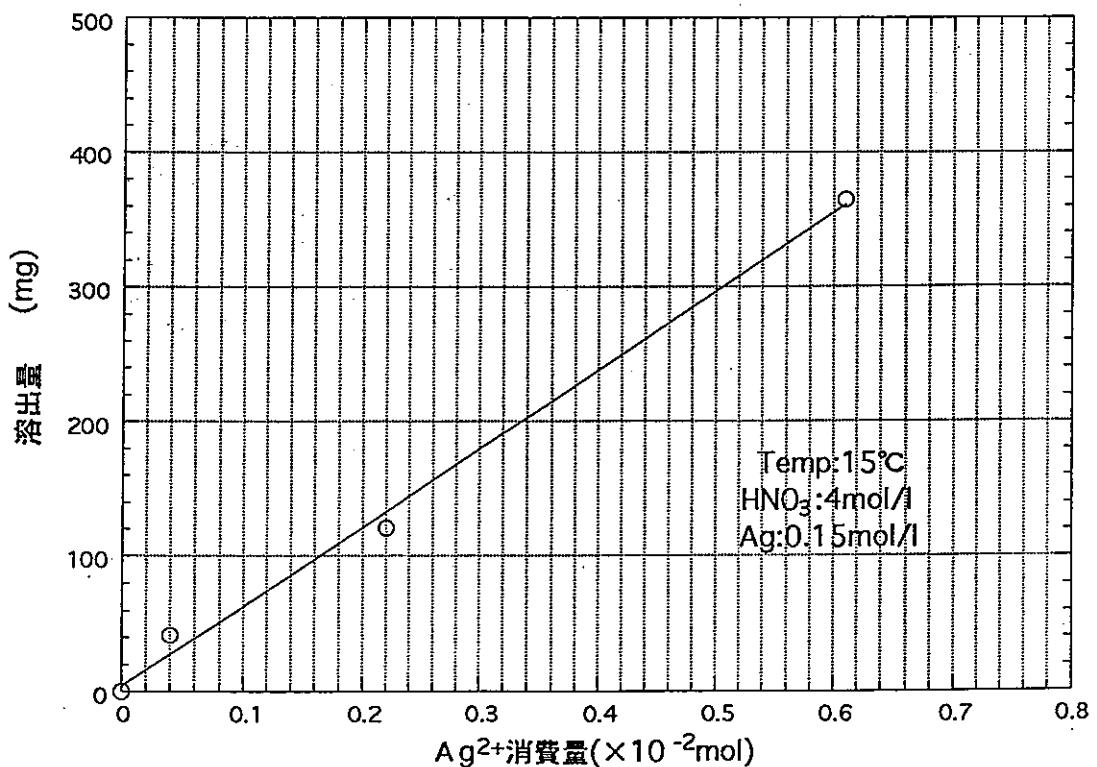
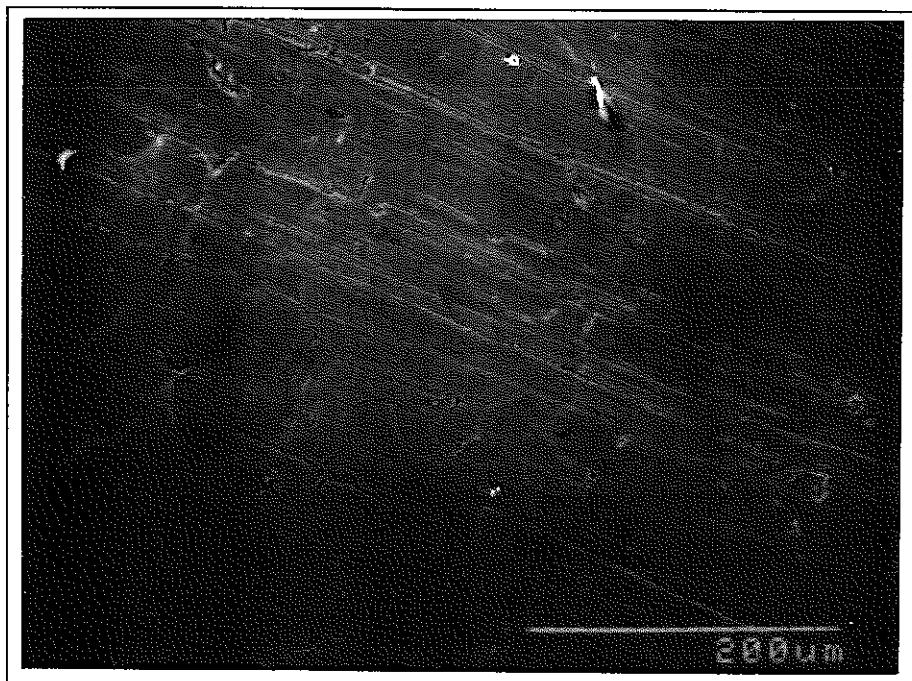


図 2 1 試験片の溶出量と Ag^{2+} 消費量の関係

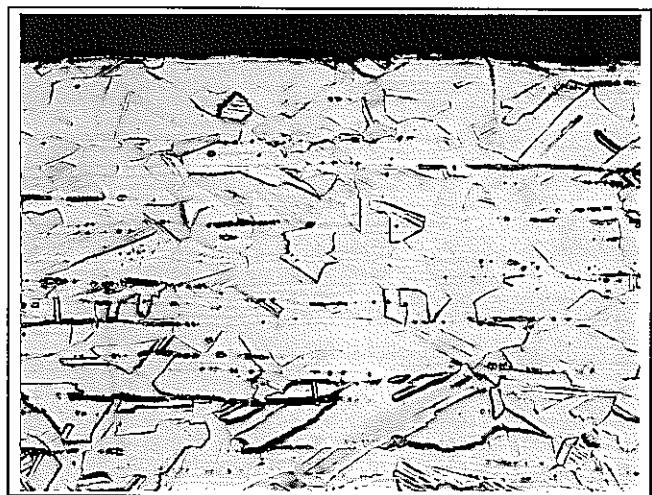


倍率：200倍

図22 応力腐食割れ試験前の試験片のSEM写真

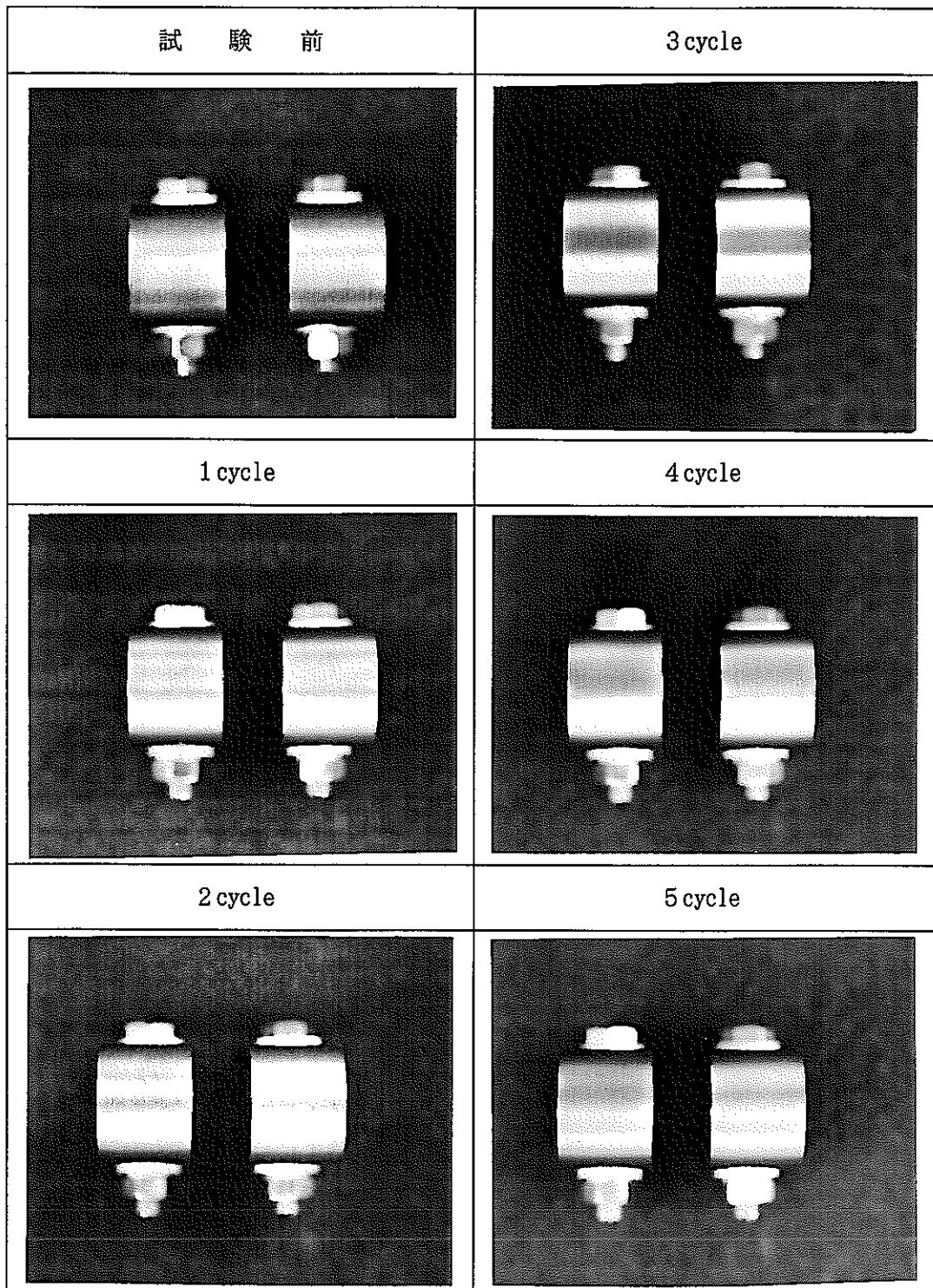


倍率：3倍



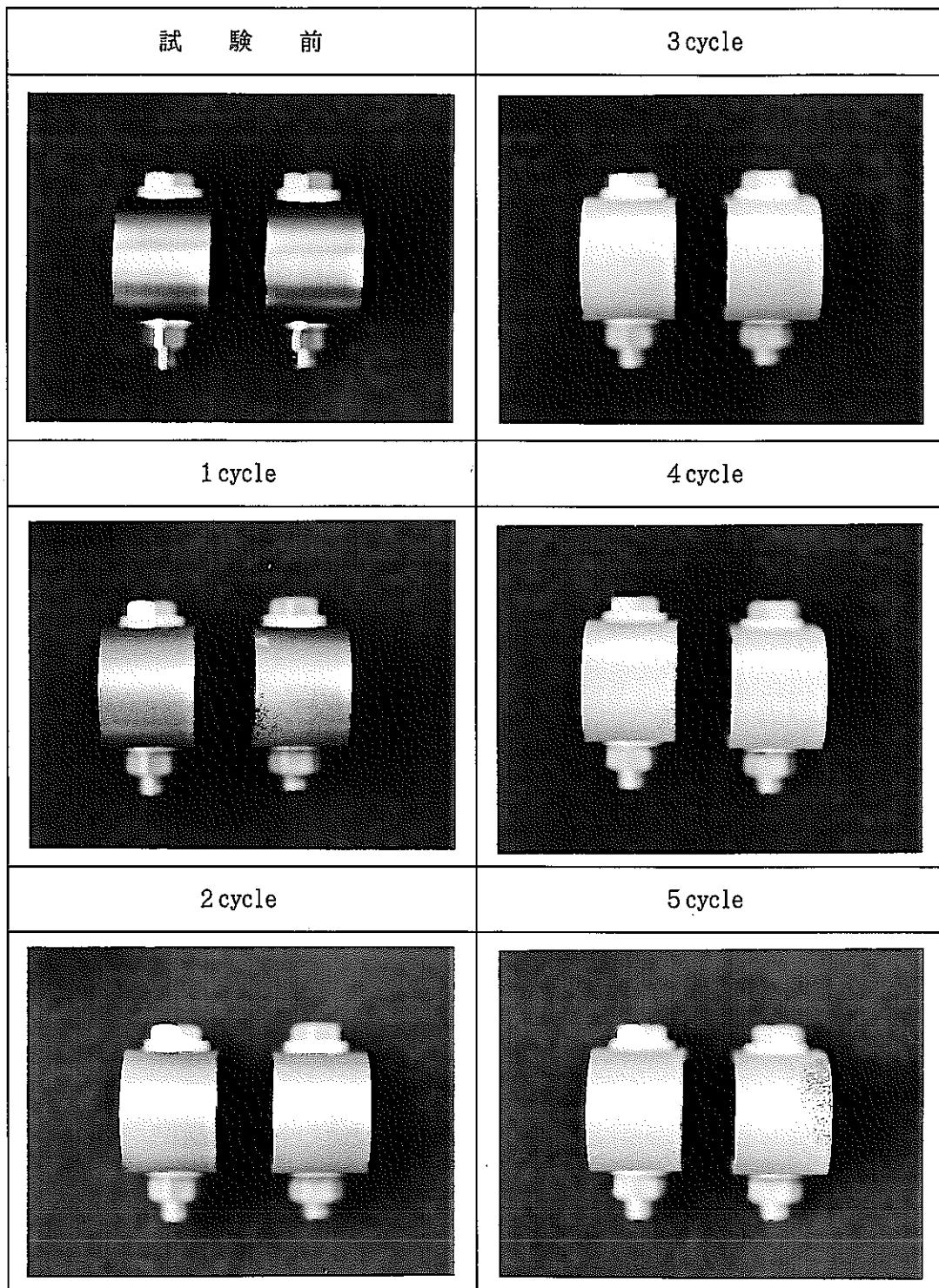
倍率：200倍

図23 応力腐食割れ試験前の試験片の断面写真



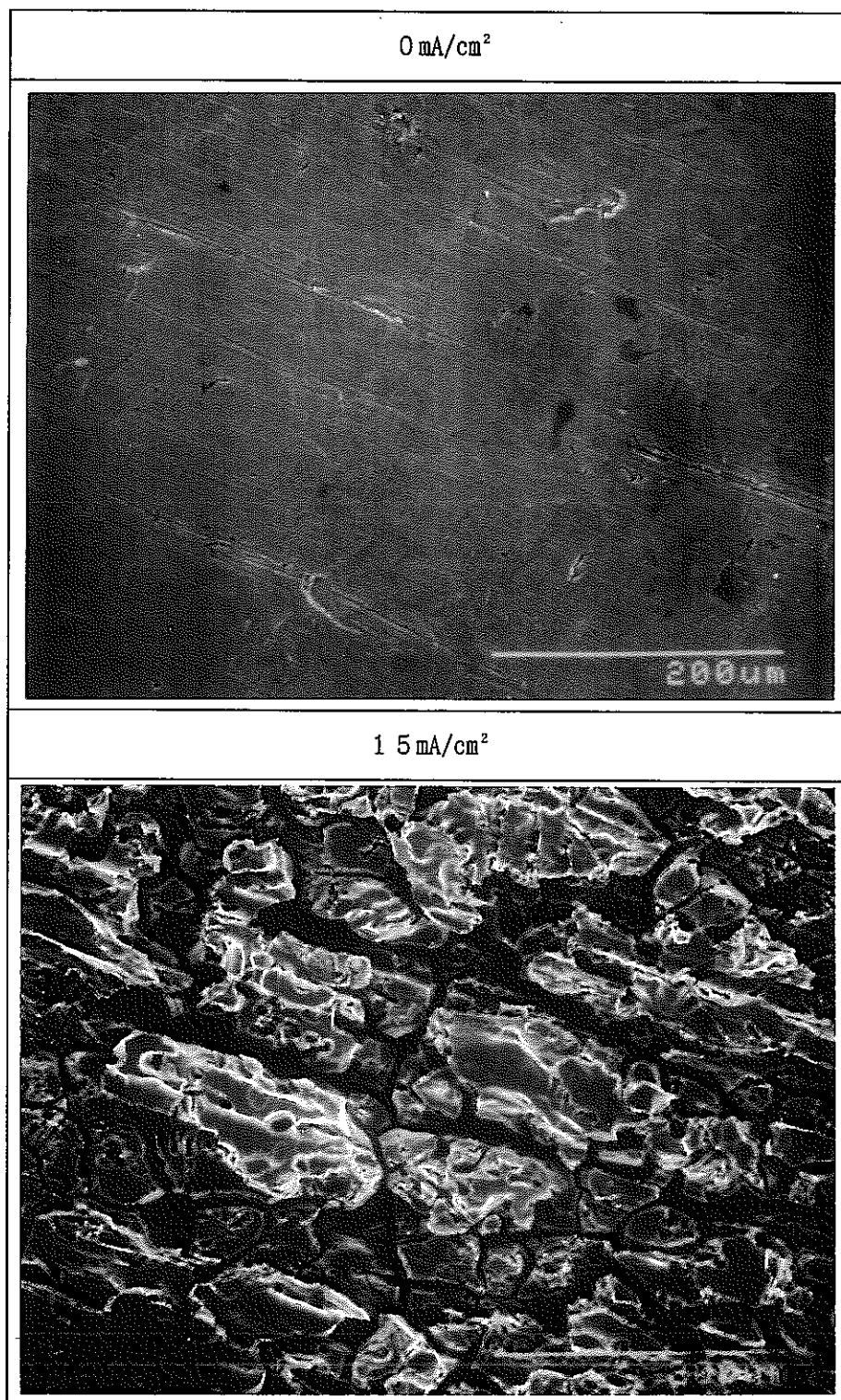
電流密度 : 0 mA/cm²
 Temp : 15 °C
 HNO₃ : 4 mol/l
 Ag : 0.15 mol/l

図 24 応力腐食割れ試験片の外観写真



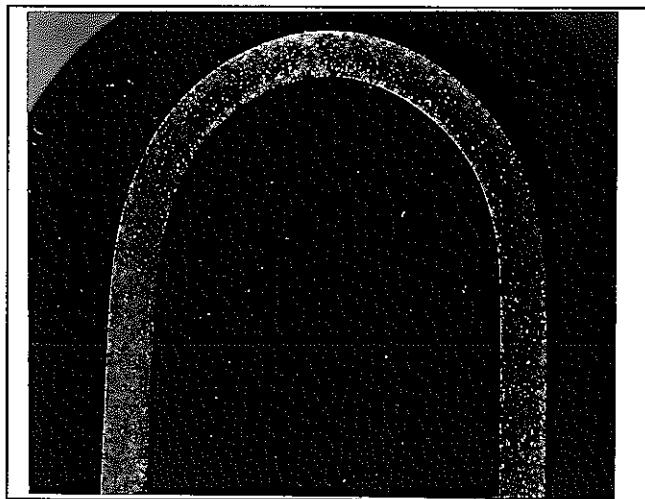
電流密度 : 15 mA/cm^2
 Temp : 15°C
 HNO_3 : 4 mol/l
 Ag : 0.15 mol/l

図25 応力腐食割れ試験片の外観写真

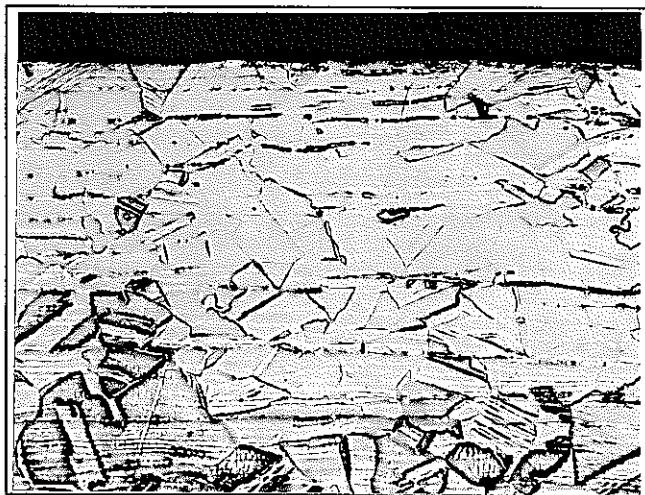


倍率：200倍
Temp : 15 °C
 HNO_3 : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図26 応力腐食割れ試験後の試験片のSEM写真



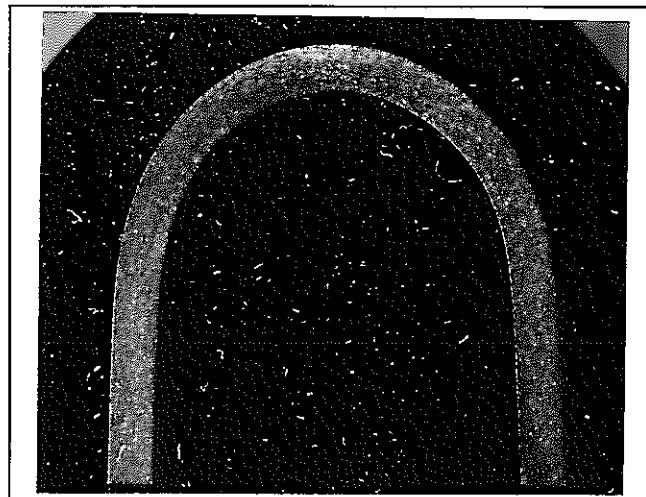
倍率：3倍



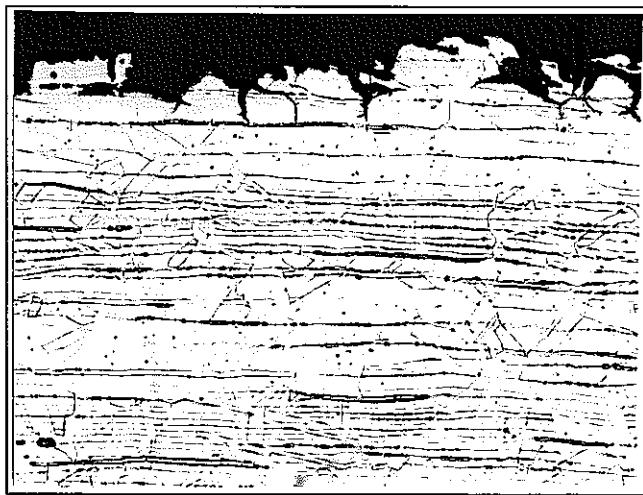
倍率：200倍

電流密度 : 0 mA/cm²
Temp : 15 °C
HNO₃ : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図27 応力腐食割れ試験後の試験片の断面写真



倍率：3倍



倍率：200倍

電流密度 : 1.5 mA/cm²
Temp : 15 °C
HNO₃ : 4 mol/l
Ag : 0.15 mol/l

図28 応力腐食割れ試験後の試験片の断面写真

表13 応力腐食割れ試験結果

電流密度 (mA/cm ²)	T.P.Na	S C C 発生の有無				
		1cycle	2cycle	3cycle	4cycle	5cycle
0	3	無	無	無	無	無
	4	無	無	無	無	無
15	1	無	無	無	無	無
	2	無	無	無	無	無

Temp : 15°C, HN0₃ : 4mol/l, Ag : 0.15mol/l

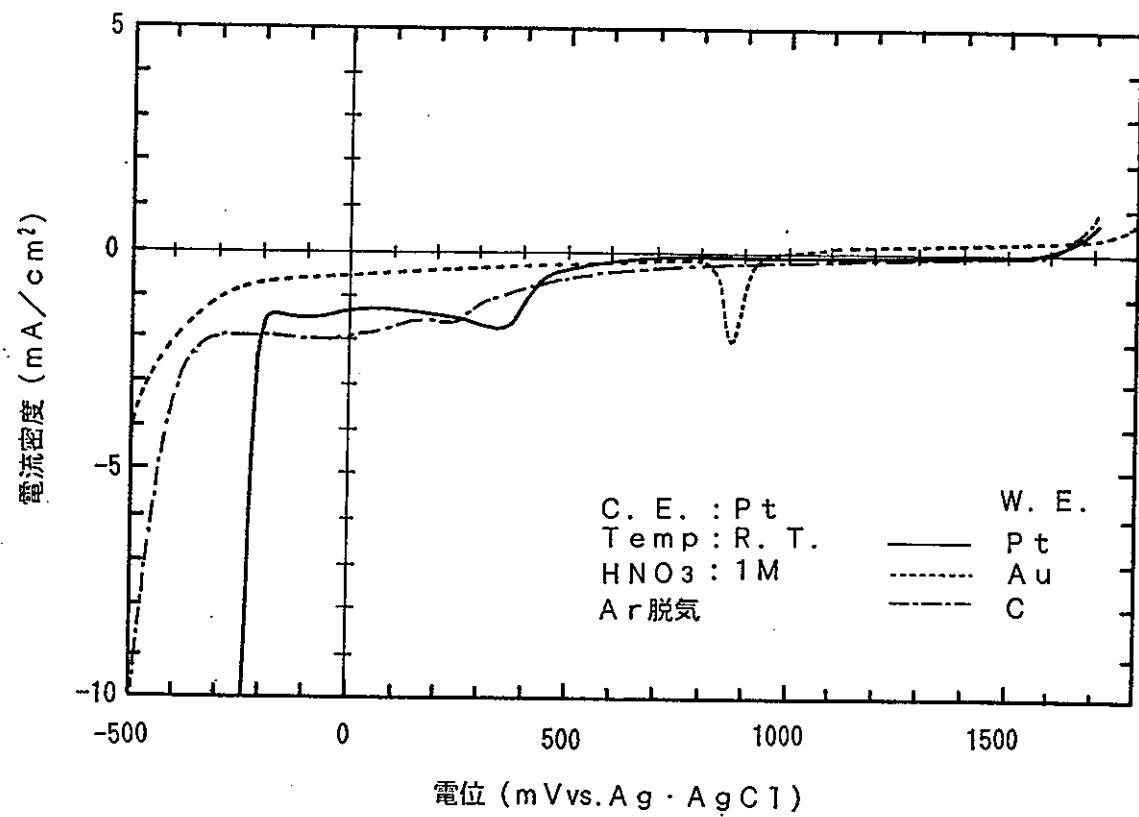


図 29 電位-電流曲線測定結果

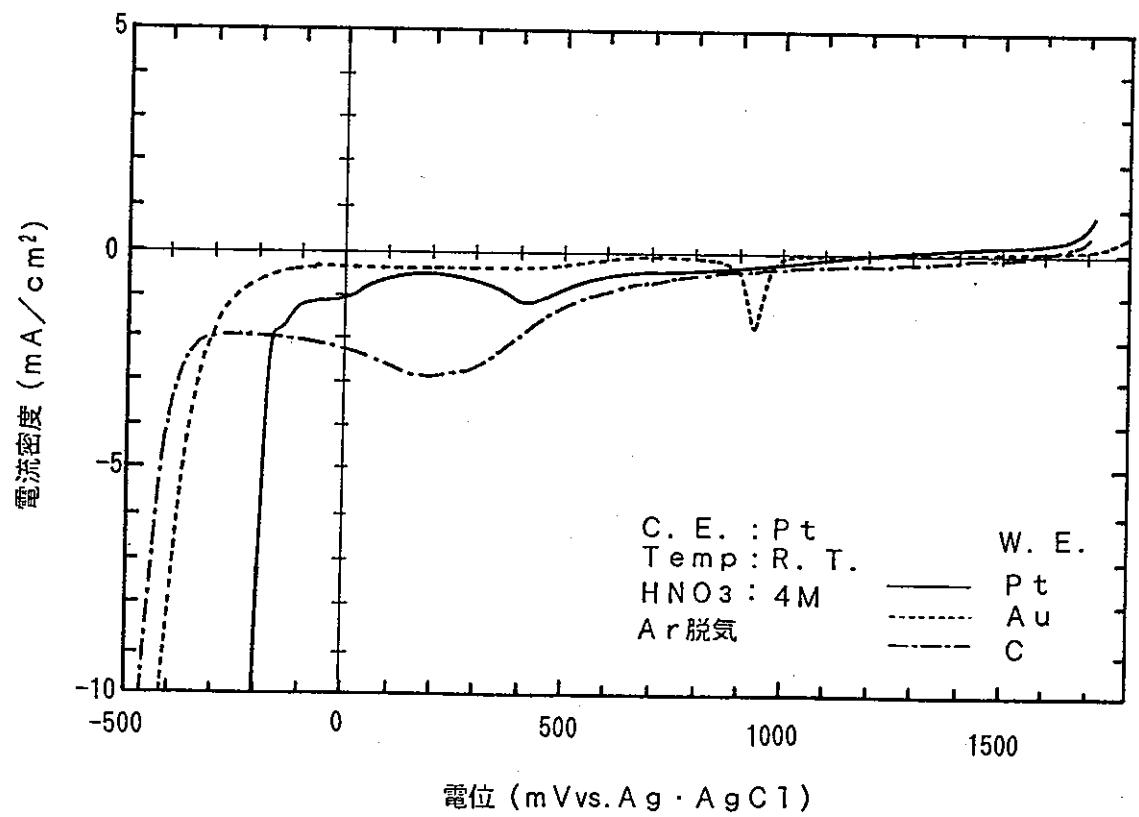


図 30 電位-電流曲線測定結果

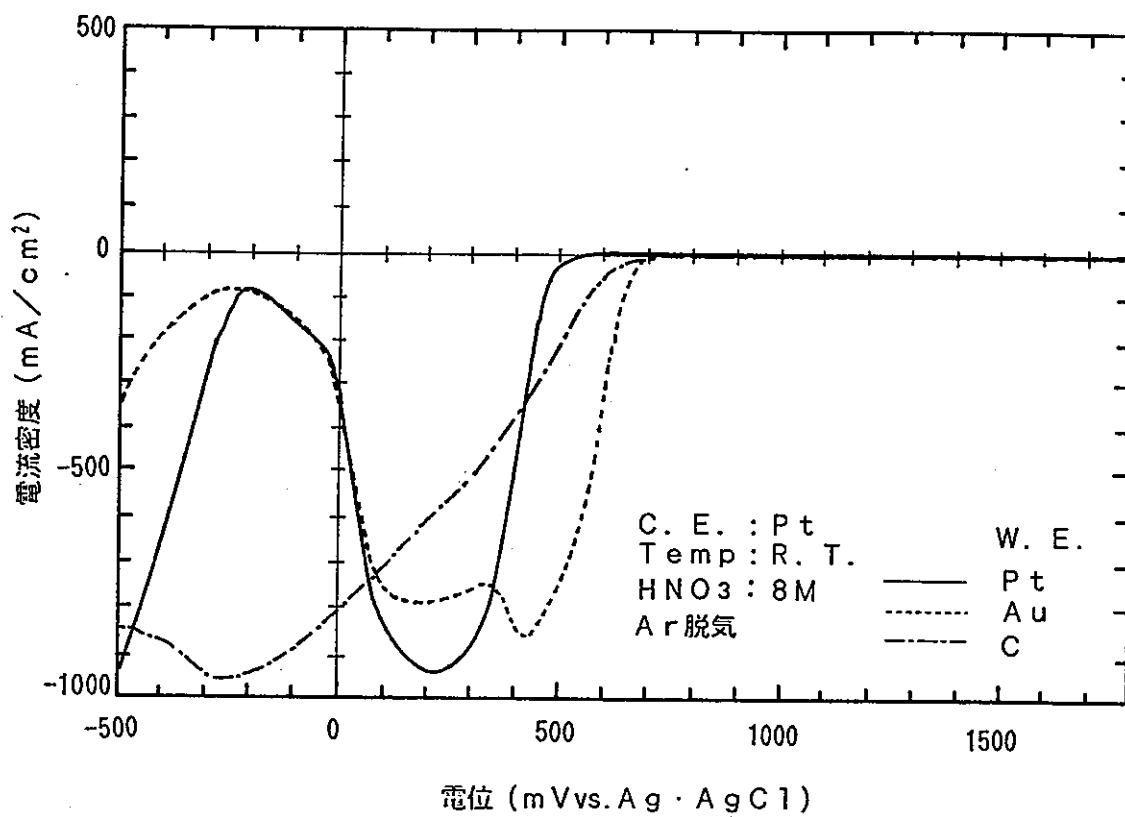


図 3 1 電位-電流曲線測定結果

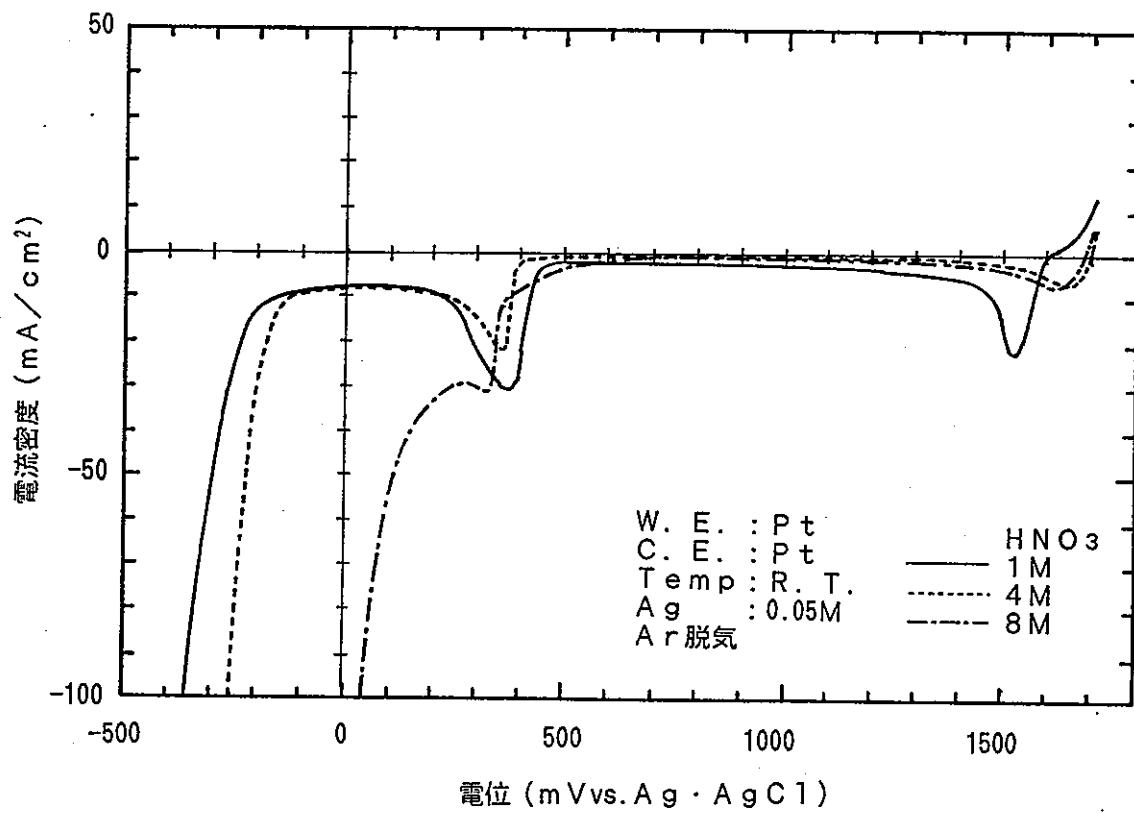


図 3 2 電位-電流曲線測定結果

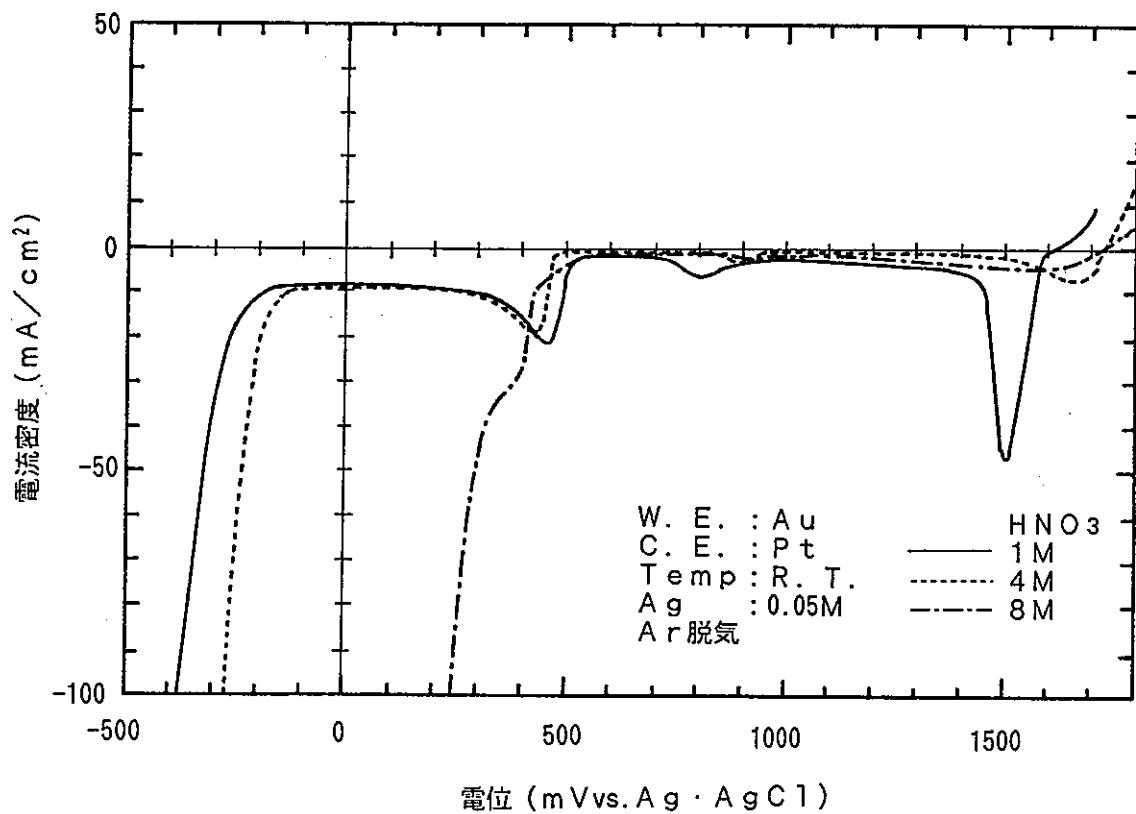


図 3 3 電位-電流曲線測定結果

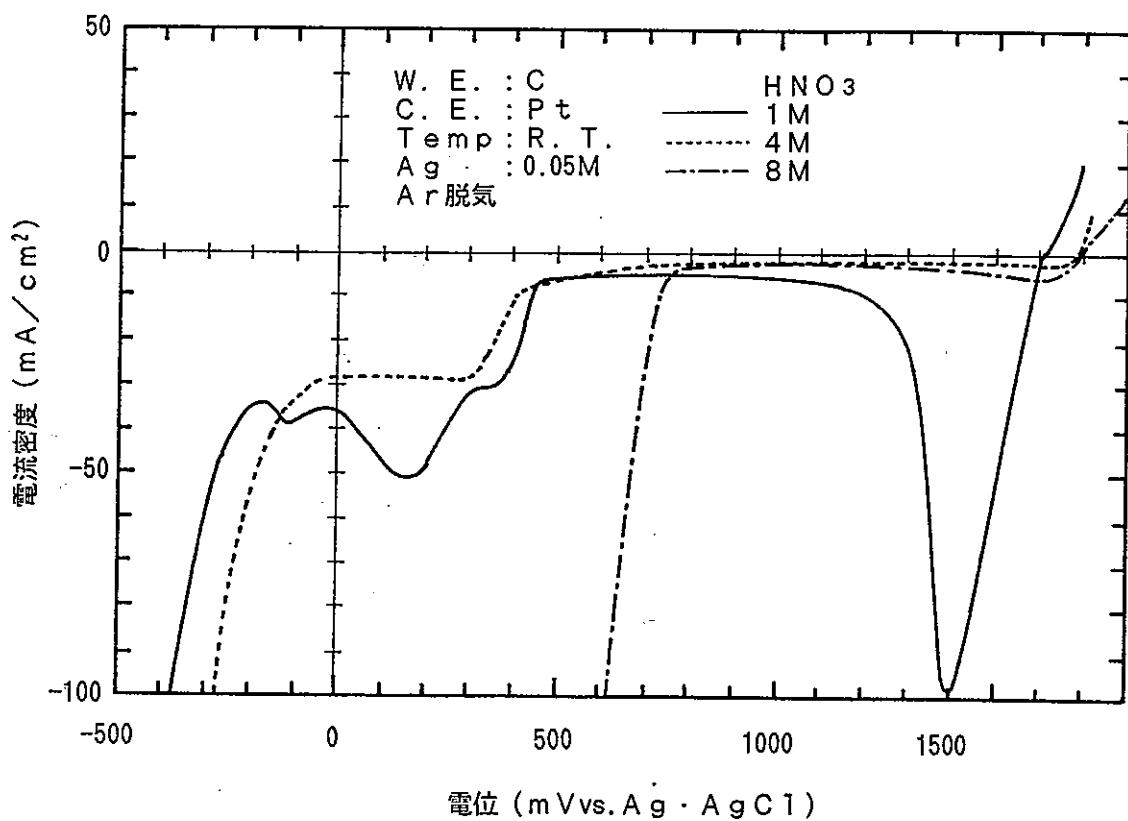


図 3 4 電位-電流曲線測定結果

表14 電解試験結果

W.E.	HNO ₃ (mol/l)	電解時間 (min)	Ag電析量 (mol)	電析率 (%)	電気量 (C)	電流効率 (%)
Pt	1	5	5.70×10^{-4}	6.0	—	—
		10	1.67×10^{-3}	16.8	—	—
		15	3.27×10^{-3}	33.0	—	—
		20	5.12×10^{-3}	51.5	499.8	98.6
	4	5	6.40×10^{-4}	6.9	—	—
		10	1.79×10^{-3}	19.3	—	—
		15	9.70×10^{-4}	10.4	—	—
		20	9.30×10^{-4}	9.7	454.0	19.8
8	8	5	2.00×10^{-5}	0.2	—	—
		10	0	0	—	—
		15	0	0	—	—
		20	0	0	805.0	0

電解電位 : 300mVvs.Ag·AgCl

C.E. : Pt

Temp. : R.T.

Ag : 0.05mol/l

表15 電解試験結果

W.E.	HNO ₃ (mol/l)	電解時間 (min)	Ag電析量 (mol)	電析率 (%)	電気量 (C)	電流効率 (%)
Au	1	5	1.00×10^{-5}	0.1	—	—
		10	8.00×10^{-4}	8.0	—	—
		15	1.54×10^{-3}	15.5	—	—
		20	2.46×10^{-3}	24.7	236.0	101
	4	5	4.40×10^{-4}	4.5	—	—
		10	7.00×10^{-4}	7.1	—	—
		15	1.13×10^{-3}	11.3	—	—
		20	1.81×10^{-3}	18.2	180.0	97.0
	8	5	1.70×10^{-4}	1.7	—	—
		10	1.10×10^{-4}	1.1	—	—
		15	3.30×10^{-4}	3.3	—	—
		20	6.80×10^{-4}	6.8	345.2	19.0

電解電位 : 400mVvs.Ag·AgCl

C.E. : Pt

Temp. : R.T.

Ag : 0.05mol/l

表 16 電解試験結果

W.E.	HNO ₃ (mol/l)	電解時間 (min)	Ag電析量 (mol)	電析率 (%)	電気量 (C)	電流効率 (%)
C	1	5	3.30×10^{-4}	3.3	—	—
		10	7.20×10^{-4}	7.1	—	—
		15	1.05×10^{-3}	10.3	—	—
		20	1.57×10^{-3}	15.4	141.4	107
	4	5	3.70×10^{-4}	3.8	—	—
		10	5.90×10^{-4}	6.0	—	—
		15	8.00×10^{-4}	8.1	—	—
		20	1.15×10^{-3}	11.7	114.9	96.6
	8	5	1.10×10^{-4}	1.1	—	—
		10	2.60×10^{-4}	2.7	—	—
		15	2.80×10^{-4}	2.9	—	—
		20	2.40×10^{-4}	2.5	332.1	7.0

電解電位 : 300mVvs.Ag·AgCl

C.E. : Pt

Temp. : R.T.

Ag : 0.05mol/l

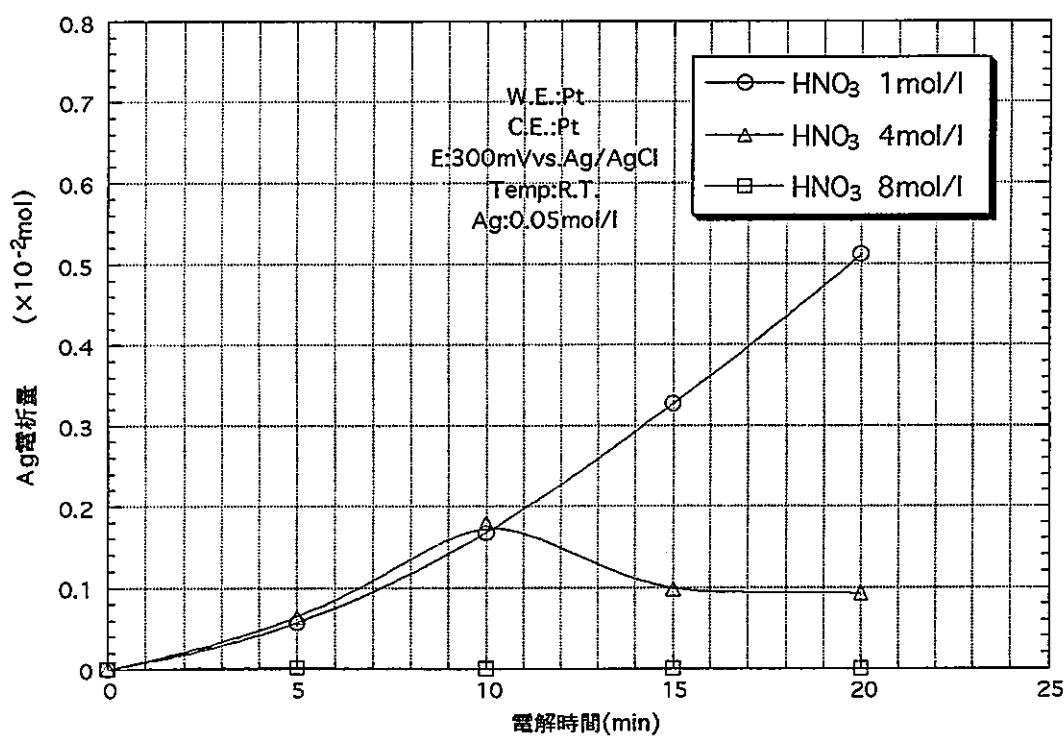


図 3 5 銀電析量に及ぼす電解時間の影響

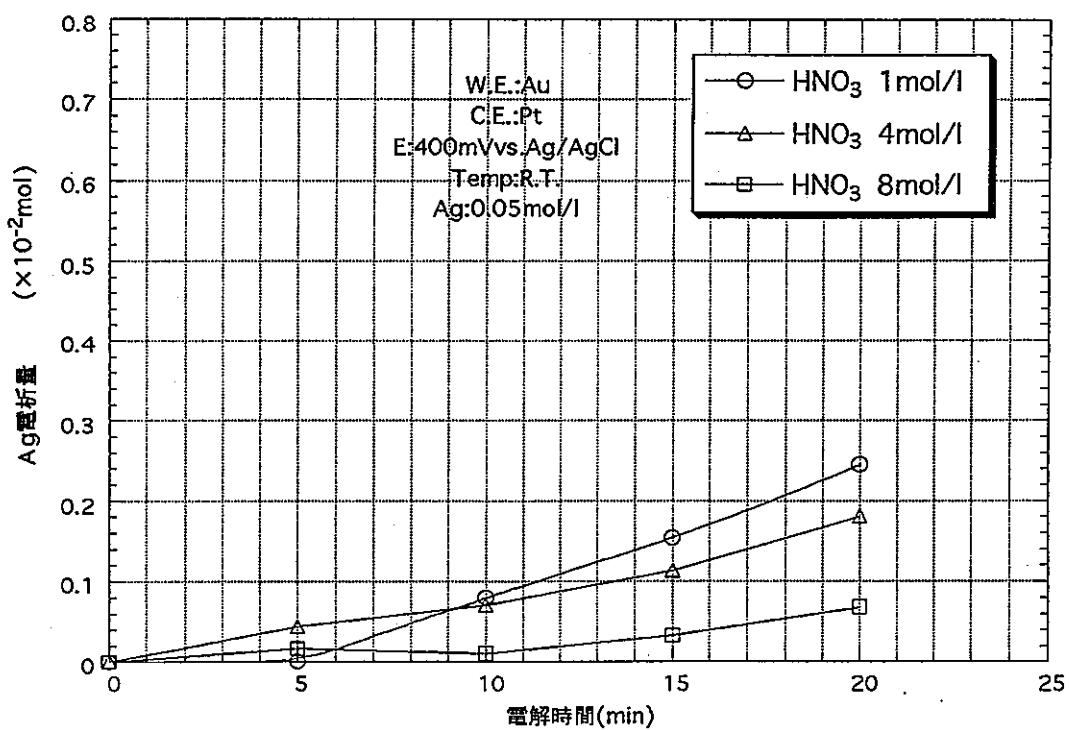


図 3 6 銀電析量に及ぼす電解時間の影響

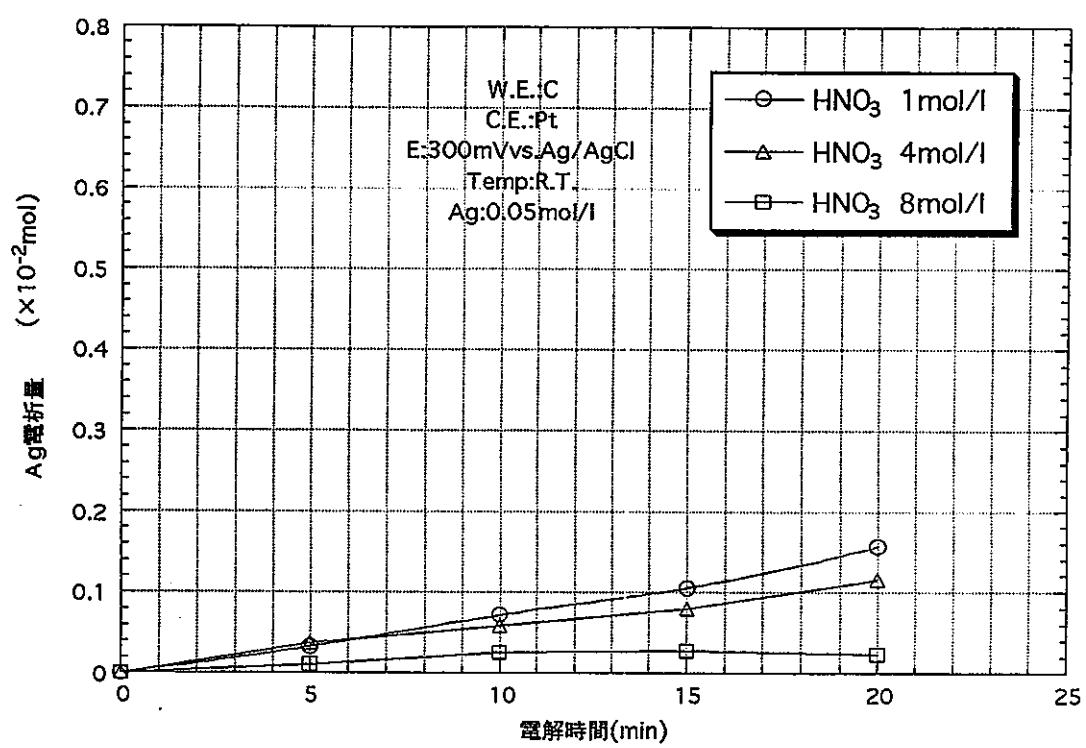


図37 銀電析量に及ぼす電解時間の影響

表17 実条件模擬電解試験結果

W.E.	電解電位 (mVvs.Ag·AgCl)	電解時間 (min.)	Ag電析量 (mol)	電析率 (%)	電気量 (C)	電流効率 (%)
Pt	300	5	1.70×10^{-4}	2.5	—	—
		10	9.50×10^{-4}	13.3	—	—
		15	2.20×10^{-3}	30.7	—	—
		20	3.57×10^{-3}	49.8	454.5	75.8
Au	400	5	2.30×10^{-4}	3.2	—	—
		10	5.40×10^{-4}	7.5	—	—
		15	9.80×10^{-4}	13.4	—	—
		20	1.54×10^{-3}	21.1	121.7	122
C	300	5	6.10×10^{-4}	7.9	—	—
		10	1.01×10^{-3}	15.1	—	—
		15	1.47×10^{-3}	19.1	—	—
		20	1.88×10^{-3}	24.4	125.6	144

C.E. : Pt

Temp : R.T.

HNO₃ : 1mol/l

Ag : 0.0375mol/l

Fe : 67mg/l

Ni : 9.4mg/l

Cr : 14.4mg/l

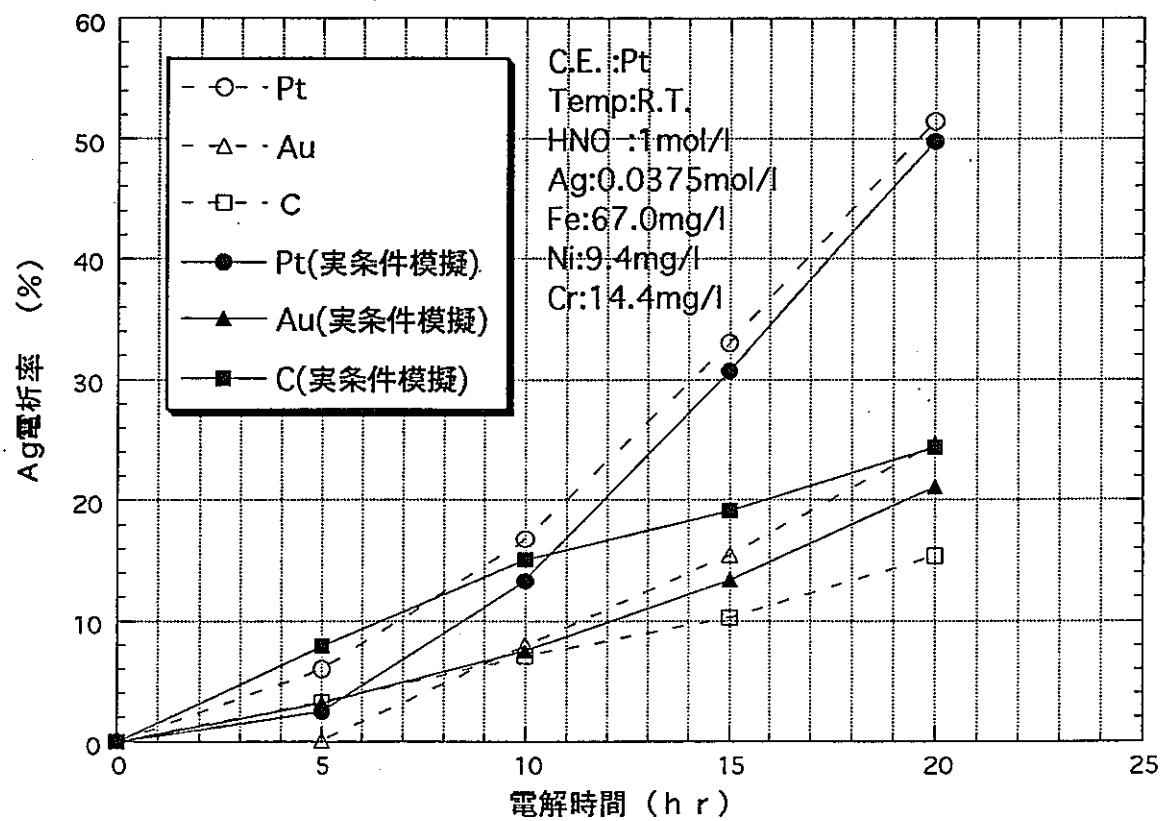


図38 銀電析率に及ぼす電解時間の影響