

Title	EMI-TFSI イオン液体中でのステンレス鋼の電気化学挙動と不働態特性
Author(s)	河野, 明訓
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67145
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (河 野 明 訓)

論文題名

EMI-TFSIイオン液体中でのステンレス鋼の電気化学挙動と不働態特性

論文内容の要旨

近年、疎水性の非水溶媒であるイオン液体の各種電解液への応用が活発に行われ、電極材料や電池容器等へのステンレス鋼の採用も検討されている。イオン液体とステンレス鋼が接する際に、イオン液体中の微量水分と反応し、溶出が生じる可能性がある。イオン液体中でのステンレス鋼の電気化学挙動や不働態特性について系統的に検討された例は少なく、イオン液体中におけるステンレス鋼の耐食性について統一された見解はないのが現状である。そこで本研究では、電解液用途での代表的なイオン液体であるEMI-TFSI中でのステンレス鋼の耐食性について、ステンレス鋼のイオン液体中での電気化学挙動と不働態特性におよぼす微量水分の影響を検討した。

第1章は序論であり、ステンレス鋼とイオン液体に関する概要を述べ、過去の知見と現状の課題を明らかにして、本研究の目的と必要性を述べた。

第2章では、水溶液中でステンレス鋼に形成する不働態皮膜について、XPS、TEMならびにEELSを用いて詳細に観察し、不働態皮膜の構造と構成元素の化学状態を検討した。中性水溶液中でのステンレス鋼の不働態皮膜は、最表層にFe、Crの水酸化物が存在し、表層、内層は Cr_2O_3 と Fe_3O_4 で構成されていた。硫酸中で形成した不働態皮膜は、上記に加えて表層に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が存在していた。不働態皮膜が形成された際の溶液環境は、表面性状、不働態皮膜の膜厚、組成分布のみならず、皮膜中のFe、Crの化学状態にも影響をおよぼすことが明らかとなった。

第3章では、水溶液中でのステンレス鋼の再不働態化特性について、損傷部の再不働態化挙動におよぼす健全部の不働態皮膜構造の影響に着目して検討した。ステンレス鋼の再不働態化過程における電位変化は、急速な降下 (Stage 1)、緩やかな降下 (Stage 2)、電位回復 (Stage 3) の三つの素過程から構成されていた。Stage 1でのアノード電流は不働態皮膜の皮膜容量からの放電で補われており、その結果として電位が急激に降下すると考えられる。一方、Stage 2の緩やかな電位降下ならびにStage 3での電位回復挙動においては、不働態皮膜上での酸素還元反応に起因するカソード電流による寄与が大きいと推察された。

第4章では、含水量を調整したEMI-TFSI中で繰返し動電位分極 (CV) を行った際の電流挙動を調査し、ステンレス鋼の電気化学挙動におよぼす微量水分の影響について検討した。アノード反応が生じた場合は電気量から溶出イオン量を推定し、電池反応への影響を検討した。含水率5~30ppmのEMI-TFSI中で、ステンレス鋼の主要な構成元素 (Fe、Cr、Ni) が示す電気化学反応とその発生電位域は、水溶液中とほぼ同様であった。Fe、Cr、NiとEMI-TFSIの直接反応は生じず、溶液中の微量水分と反応すると考えられる。代表的なステンレス鋼であるSUS304は、含水率5ppm以上のEMI-TFSI中で不働態化し、耐食性を示した。しかし、含水率ほぼ0のEMI-TFSI中では激しいアノード溶解が生じた。また、含水率30ppmのEMI-TFSI中でのCV1000サイクル後におけるSUS304の溶出量は $5.7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (板厚減にして約 $7\text{nm}\cdot\text{cm}^{-2}$) と微量であったが、この溶出量でも電池反応 (Liイオンの酸化還元反応) を阻害する可能性が示唆された。

第5章では、イオン液体中でステンレス鋼を長期間使用した際の耐食性を検討するために、EMI-TFSI中でCVを行った際の不働態皮膜の変質過程を調査した。EMI-TFSI中でのCV後にSUS304に形成した不働態皮膜は、水溶液中と同様にFe、Crの酸化物および水酸化物が主体であり、フッ化物は認められなかった。EMI-TFSI中で電位掃引 (CV) を繰り返すことで、不働態皮膜中にCrが濃縮するとともに膜厚が増大した。これは水溶液中と比較してイオン液体中では水分子が少ないためCrの過不働態溶解が抑制されたこと、また拡散係数が小さいため試料近傍の溶出イオン濃度が高く、堆積物皮膜が形成されやすくなることが原因と考えられる。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果を総括した。イオン液体中でステンレス鋼は微量水分と反応して不働態化することで耐食性を示す。しかし、電位掃引される場合、アノード分極時に金属イオンの微量な溶出が生じ、電池反応に悪影響を与える可能性が懸念された。ステンレス鋼をイオン液体用途に適用する場合、電圧印加の有無ならびに溶出イオンの影響について慎重に考慮する必要があることを述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (河野 明訓)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	(教授) 藤本 慎司
	副 査	(教授) 宇都宮 裕
	副 査	(教授) 安田 弘行

論文審査の結果の要旨

本論文は、代表的なイオン液体であるEMI-TFSI中でのステンレス鋼の電気化学挙動と不働態特性におよぼす微量水分の影響に関する研究であり、以下の6章から構成されている。

第1章は序論であり、ステンレス鋼とイオン液体に関する概要を述べるとともに、過去の知見と現状の課題を明らかにして本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、水溶液中でステンレス鋼に形成する不働態皮膜について、XPS, TEMならびにEELSを用いて詳細に観察し、不働態皮膜の構造と構成元素の化学状態を検討している。中性水溶液中でのステンレス鋼の不働態皮膜は、最表層にFe, Crの水酸化物が存在し、表層、内層は Cr_2O_3 と Fe_3O_4 で構成され、さらに硫酸中で形成した不働態皮膜は上記に加えて表層に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が存在することを明らかにしている。

第3章では、水溶液中でのステンレス鋼の再不働態化特性について、損傷部の再不働態化挙動におよぼす健全部の不働態皮膜の影響に着目して解析している。ステンレス鋼の不働態皮膜破壊と再不働態化の過程での電位変化を、急速な降下(Stage 1), 緩やかな降下(Stage 2), 電位回復(Stage 3)の3つに区分して解析している。Stage 1でのアノード電流は不働態皮膜の皮膜容量からの放電で補われており、その結果電位が急激に降下する。一方、Stage 2の緩やかな電位降下とStage 3での電位回復過程では、不働態皮膜上での酸素還元によるカソード反応の寄与が大きいと推測している。

第4章では、含水量を調整したEMI-TFSI中で、繰返し動電位分極(CV)を行った際の電流挙動を調査し、ステンレス鋼の電気化学挙動におよぼす微量水分の影響を検討している。アノード反応が生じた場合の電気量から溶出イオン量を推定し、電池反応への影響を検討している。SUS304ステンレス鋼は含水率5ppm以上のEMI-TFSI中で不働態化して耐食性を示すが、含水率が検出限界以下のEMI-TFSI中では激しいアノード溶解が生じることを明らかにしている。さらに、含水率30ppmのEMI-TFSI中でのCV1000サイクル後におけるSUS304の溶出量は $5.7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^2$ (板厚減にして約7 nm)と微量であったが、この程度の溶出量でも電池反応(Liイオンの酸化還元反応)に支障を生じる可能性を示唆している。

第5章では、イオン液体中でステンレス鋼を長期間使用した際の耐食性を検討するために、EMI-TFSI中でCVを行った際の不働態皮膜の変質過程を検討している。EMI-TFSI中でのCV後にSUS304に形成した不働態皮膜は、水溶液中と同様にFe, Crの酸化物および水酸化物が主体でありフッ化物は認められない。さらにEMI-TFSI中でCVを繰り返すことで不働態皮膜中にCrが濃縮するとともに膜厚が増大することを見出している。これらは水溶液中と比較して、イオン液体中では水分子が少ないためにCrの過不働態溶解が抑制されたこと、また拡散係数が小さいため試料近傍での溶出イオン濃度が高く、沈殿皮膜が形成されやすいことが原因と考察している。

第6章では本研究で得られた成果を総括している。

以上のように、本論文は今後エネルギー分野などでの使用が拡大すると期待されているイオン液体中でのステンレス鋼の電気化学挙動と腐食挙動に対する微量水分の影響を明らかにしており、今後の材料学の発展に寄与する成果である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。