



Title	ステンレス鋼のEMI-TFSIイオン液体中での繰り返し分極に伴う不働態皮膜の変化挙動
Author(s)	河野, 明訓; 益田, 尚吾; 斎藤, 実 他
Citation	材料と環境. 2016, 65(12), p. 520-526
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/82363">https://hdl.handle.net/11094/82363</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka



# ステンレス鋼の EMI-TFSI イオン液体中での 繰り返し分極に伴う不働態皮膜の変化挙動

河野明訓<sup>\*,\*\*</sup>, 益田尚吾<sup>\*</sup>, 斎藤 実<sup>\*\*\*</sup>, 土谷博昭<sup>\*</sup>, 藤本慎司<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> 大阪大学 大学院工学研究科

<sup>\*\*</sup> 日新製鋼株式会社 ステンレス・高合金研究所

<sup>\*\*\*</sup> 日新製鋼株式会社 表面処理研究所

## Structural Changes of Passive Films during Cyclic Polarization of Stainless Steels in EMI-TFSI Ionic Liquid

Akinori Kawano<sup>\*,\*\*</sup>, Shogo Masuda<sup>\*</sup>, Minoru Saito<sup>\*\*\*</sup>, Hiroaki Tsuchiya<sup>\*</sup> and Shinji Fujimoto<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University

<sup>\*\*</sup> Stainless and High Alloy R&D Laboratories, Nisshin Steel co., Ltd.

<sup>\*\*\*</sup> Surface Treatment Laboratories, Nisshin Steel co., Ltd.

SUS304 and SUS430LX stainless steels were subjected to cyclic voltammetry (CV) in EMI-TFSI ionic liquid containing water of 5.5, 30 and 5000 ppm at room temperature. Structural changes of passive film during CV was characterized by AES and TEM/EELS. Passive films after CV were mainly composed of mainly Cr and Fe oxides similar to that formed in aqueous solutions. The thickness and Cr cation fraction of passive film increased with increasing CV cycles. Furthermore, much Cr concentrated and thinner passive films were formed with less water content in EMI-TFSI. It is concluded that SUS304 and SUS430LX stainless steel are corrosion resistant in EMI-TFSI ionic liquid with small amount of water.

**Key words** : passivity, EELS, AES, STEM, room temperature ionic liquid, Cr enrichment, CV, SUS304, SUS430

### 1. 緒 言

近年, 新エネルギー分野に適する新規材料の需要がますます高まっており, 特にリチウムイオン電池などの二次電池関連の材料開発が活発に行われている。市販されている二次電池の多くでは, 電解液として環状カーボネートなどの有機溶媒が用いられているが, さらなる性能向上が求められている<sup>1)</sup>。新規な電解液の候補として, 室温イオン液体(RTIL)が挙げられる。RTILは常温で液体を示す有機塩であり<sup>2)</sup>, 不燃性・揮発性かつ高いイオン導電性を有する。RTILを電解液に適用することで電池の高機能化や安全性の改善が期待される<sup>3)-5)</sup>。

一方, 外装材や集電体などの電池材料として, 現在はAl, Cuが用いられている。これらの選択は電解液である有機溶媒との親和性を最優先した結果であり, 電解液としてRTILを用いる場合, ほかの材料が適している可能性がある。

これら新規な電池用電解液環境で優れた特性を示し, 電池のさらなる小型化・低コスト化をもたらす材料として, ステンレス鋼がある。ステンレス鋼は鉄鋼材料としての高強度, 高剛性, 高加工性に加え, 優れた耐食性を有する<sup>6)</sup>。ステンレス鋼の耐食性を担保する不働態皮膜<sup>7),8)</sup>は, 合金成分であるFe, Crが環境中の水や酸素と反応

することにより形成される。したがって, 非水系イオン液体中でステンレス鋼が水溶液中や大気中と同様の優れた耐食性を発現可能かは明らかとなっていない。特に電池の集電体として用いる場合, 広範囲の電位が繰返し印加されるので, 安定な不働態皮膜を維持できない可能性がある。

イオン液体中でのステンレス鋼の耐食性に関する知見は現状では少なく<sup>9)-11)</sup>, 特に電位印加による不働態皮膜の構造変化については, Yuanらがイミダゾリウム系イオン液体中で測定したSUS316Lの動電位分極曲線に不働態域が認められ, 保護性を有する皮膜が形成された<sup>12)</sup>と報告している程度である。

そこで本研究ではステンレス鋼に長期間の繰返し電位掃引を行い, 各サイクルにおける電流挙動や不働態皮膜構造を明らかにすることで, イオン液体中におけるステンレス鋼の耐食性について検討した。

### 2. 実 験 方 法

#### 2.1 試料

供試材として, 代表的なオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304(Fe-18%Cr-8%Ni)とフェライト系ステンレス鋼SUS430LX(Fe-18%Cr-lowC,N)を用いた。板厚1mmの鋼板から切削加工により10×15mm<sup>2</sup>の試験片を切り出し, SiC耐水研磨紙にて#800まで湿式研磨した。研磨後にアセトン, メタノールおよび脱イオン水で超音波洗浄を行い, 温風乾燥の後に試験に供した。

\* 〒565-0871 吹田市山田丘2-1(2-1, Yamada-oka, Suita, 565-0871 Japan)

\*\* 〒746-8666 周南市野村南町4976番地(4976, Nomura Minami-machi, Shunan, 746-8666 Japan)

\*\*\* 〒592-8332 堺市西区石津西町4-5(4-5, Ishizu-nishimachi, Nishi-ku, Sakai, 592-8332 Japan)

## 2.2 電解質溶液

イオン液体として、EMI-TFSI (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, Merck 製, 純度 99.9%, 受入れ時の含水率 30 ppm 未満)を用いた。本イオン液体は疎水性を示し、融点や粘度が低く取り扱いが容易なだけでなく、電位窓が約 4.4 V と広く、さらにイオン導電性に優れる。イオン液体は調製時の含水率は低くても容易に吸湿し、電気化学挙動に大きな影響をおよぼす。そこで本研究では、EMI-TFSI を酸素濃度 1 ppm 以下、露点 -70 °C 以下に制御したグローブボックス内で取り扱った。含水率を調整する際には、まず EMI-TFSI を 120 °C で 24 h 以上加熱攪拌して含水率を 5 ppm 以下まで低減した。その後、シリンジで脱イオン水を滴下し、グローブボックス内で 24 h 以上攪拌した後、実験に供した。含水率の測定には電量式カールフィッシャー水分計を用いた。

## 2.3 電気化学測定

含水率を調整した EMI-TFSI 中でのステンレス鋼の電気化学反応に関する知見を得るため、グローブボックス内でサイクリックボルタメトリー (CV, 電位走査速度 0.02 V s<sup>-1</sup>) ならびに定電位分極試験を行った。3 電極式電気化学セルを用い、ポテンショスタット (北斗電工製, HZ-5000) を用いて電位を制御した。対極ならびに擬似参照電極は Pt とした。また、EMI-TFSI 中でフェロセンの CV 測定を行い、その酸化還元電位 ( $E^0 = 0.405 V_{SCE}$ )<sup>13)</sup> を用いて擬似参照電極の電位を校正した。なお、電位はすべて SCE 基準で表記する。

## 2.4 表面分析

試料の表面に形成された不働態皮膜の組成や厚さを評価するため、電気化学試験の前後にオージェ電子分光分析 (AES) を実施した。測定には JEOL 製の AES 分析装置 (JAMP9500F) を用いた。Ar イオンエッチングのスパッタ速度は 30.8 nm/min. (SiO<sub>2</sub> 標準試料換算) であり、酸素の強度がピークの半分になる位置を皮膜/基板界面と定義して膜厚を算出した。また、試料の中央近傍から FIB 加工 (日立製 nanoDUE<sup>TM</sup> T NB5000, 加速電圧: 5 kV, イオン源: Ga) にて断面試料を切り出した。FIB 加工の際には試料表面の汚染や損傷を防止するため、加工前に試料表面に厚さ約 120 nm のカーボン膜を蒸着した後、FIB 装置内でタングステン蒸着膜を形成して補強した。その後、FIB マイクロサンプリング法<sup>14)</sup>により幅 30 μm × 厚さ 10 μm × 深さ 5 μm の領域を摘出して Cu 製のメッシュに固定した。摘出した試料片の中央部をさらに加工して最終的に厚さ 60 nm の薄膜とした。作製した TEM (Transmission Electron Microscopy) 断面試料を TEM 観察 (JEOL 製 JEM-2010F), TEM-EDX 分析 (エネルギー分散型 X 線分析, Energy Dispersion X-ray Analysis, Noran 製 Vantage) ならびに TEM-EELS 分析 (電子エネルギー損失分光法, Electron Energy-Loss Spectroscopy, Gatan 製 Enfina 1000) に供した。TEM 観察の加速電圧は 200 kV とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 含水率を調整した EMI-TFSI 中での SUS304, SUS430LX の CV 挙動

含水率を 5.5 ppm, 30 ppm および 5000 ppm に調整した EMI-TFSI 中での SUS 304 の CV を Fig. 1 に示す。Fig. 2 は比較として測定したホウ酸緩衝液 (pH8.4) 中での SUS304 の CV である。

含水率 5.5 ppm での SUS304 の CV では 1 サイクルのアノード掃引時に 0.5 V より貴な電位でアノード電流の増大が認められ、さらに 1.0 V より貴な電位域ではより顕著に

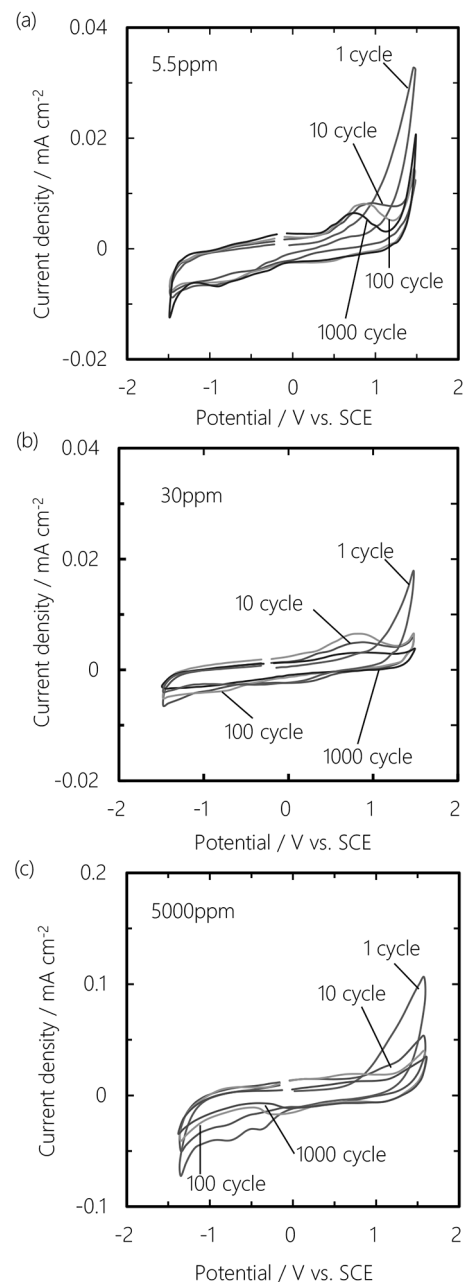


Fig 1 Cyclic voltammogram of SUS 304 performed in EMI-TFSI ionic liquid with various water content: (a) 5.5 ppm, (b) 30 ppm, (c) 5000ppm.

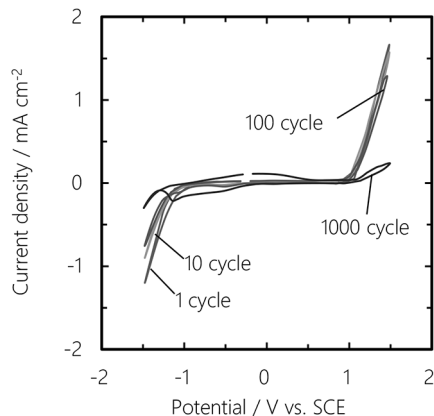


Fig 2 Cyclic voltammogram of SUS 304 performed in a borate buffer solution (pH 8.4).

電流が増大した。逆掃引時には、0 V より卑な電位域でカソード電流が生じ、-1.5 V 付近に $-0.01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 程度のカソード電流ピークが認められた。10 サイクル以降では、アノード掃引時の1.0 V より貴な電位域での電流ピークが小さくなるとともに、0.8 V 近傍に $8 \times 10^{-3} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 程度の新たなアノード電流ピークが現れた。その後の1000 サイクルまでは、電流ピークの位置や大きさはほぼ同等であった。含水率 30 ppm では、CV の電流挙動は含水率 5.5 ppm と同様の傾向を示したが、電流は全体的に小さかった。さらにサイクルの経過にしたがってその傾向が顕著になった。一方、水分量を 5000 ppm とすると、電流密度は全体的に大きくなるとともに、0.5~1.0 V 付近に見られるアノードピークは現れなくなった。CV 全体の形状は Fig.2 に示すホウ酸緩衝液中の CV と類似している。ただし、電流密度は水分量 5000 ppm の方が若干小さい。また、ホウ酸緩衝液中では、含水率 5.5 ppm, 30 ppm の EMI-TFSI 中で見られた 0.5~1.0 V 付近のアノードピークは現れない。なお、含水率 5.5 ppm, 30 ppm, ならびに 5000 ppm のいずれの場合も CV 測定後の試料および電解質溶液に外観上の変化は認められなかった。

Fig. 3 に含水率を 5.5 ppm および 30 ppm に調整した EMI-TFSI 中での SUS 430LX の CV を示す。含水率 5.5 ppm では 0.5 V より貴な電位にてアノード電流の増大が認められた。この傾向は 1 サイクルが最も顕著であり、10, 100, 1000 サイクルでは 1 サイクルと比較して電流密度の増大は少なくなった。逆掃引時には 0.8 V より卑な電位域で最大 $-0.01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 程度のカソード電流が認められた。含水率 30 ppm の場合、電流挙動は 5.5 ppm の場合とほぼ同等であったが、10 サイクル以降では、5.5 ppm と比較して測定電位域全体にわたって電流が小さくなった。これらの傾向は SUS 304 と類似している。

### 3.2 EMI-TFSI 中での繰り返し電位掃引後に SUS 304, SUS 430LX に形成した不動態皮膜の構造

CV 測定後に形成した不動態皮膜の膜厚と組成を検討するため、AES 表面分析を行った。

含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中で CV を 10, 100, 1000 サイクル実施後での SUS 304 表面の AES 深さプロフ

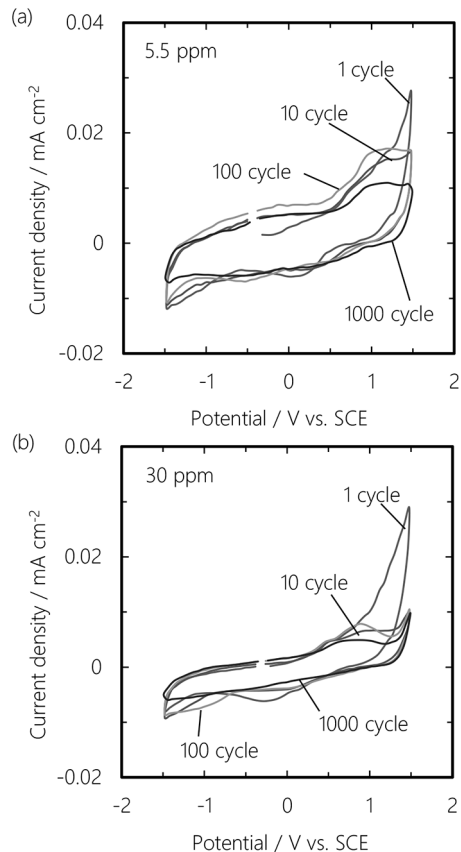


Fig 3 Cyclic voltammogram of SUS 430LX performed in EMI-TFSI ionic liquid with various water content: (a) 5.5 ppm, (b) 30 ppm.

イルを Fig. 4 に示す。比較として測定前(研磨ま)の値も示した。CV 測定前の試料では表面近傍に Fe, Cr, O が検出され、Fe, Cr の酸化物および水酸化物から構成される不動態皮膜が形成したことがわかる。また、わずかに Ni も検出された。CV 測定後の試料(10, 100, 1000 サイクル後)は、いずれも CV 測定前(研磨ま)と比較して表面から 2 nm 付近までは Cr 濃度が高く、Ni 濃度が低かった。Fig. 5 に、SUS 430LX について研磨まならびに CV10, 100, 1000 サイクル後の AES 深さプロファイルを示す。CV 測定後の試料は、CV 測定前(研磨ま)と比較して表面近傍の Cr 濃度が高かった。これは SUS 304 と同様の傾向であった。

深さプロファイルにて O の強度がピークの 1/2 となる位置を不動態皮膜/基板界面と定義し、SUS304 および SUS430LX の含水率 30 ppm の EMI-TFSI 中での CV によって生成する不動態皮膜の、膜厚および皮膜中平均 Cr カチオン分率とサイクル数との関係を Fig. 6 (a) にまとめて示す。比較として、ホウ酸緩衝液 (pH8.4) 中での CV によって SUS304 に形成した不動態皮膜の膜厚および平均 Cr カチオン分率とサイクル数の関係を Fig. 6(b) に示す。SUS 304, SUS 430LX のいずれも、CV サイクル数の増加に伴い、CV 開始前と比べて膜厚は 1.5 倍、平均 Cr カチオン分率は 2 倍程度にまで増大した。一方、ホウ酸緩衝液中ではサイクル数の増加に伴う膜厚と Cr 分率の増加は EMI-TFSI 中と比べて小さい。

含水率 30 ppm, 室温の EMI-TFSI 中にて SUS 304 に

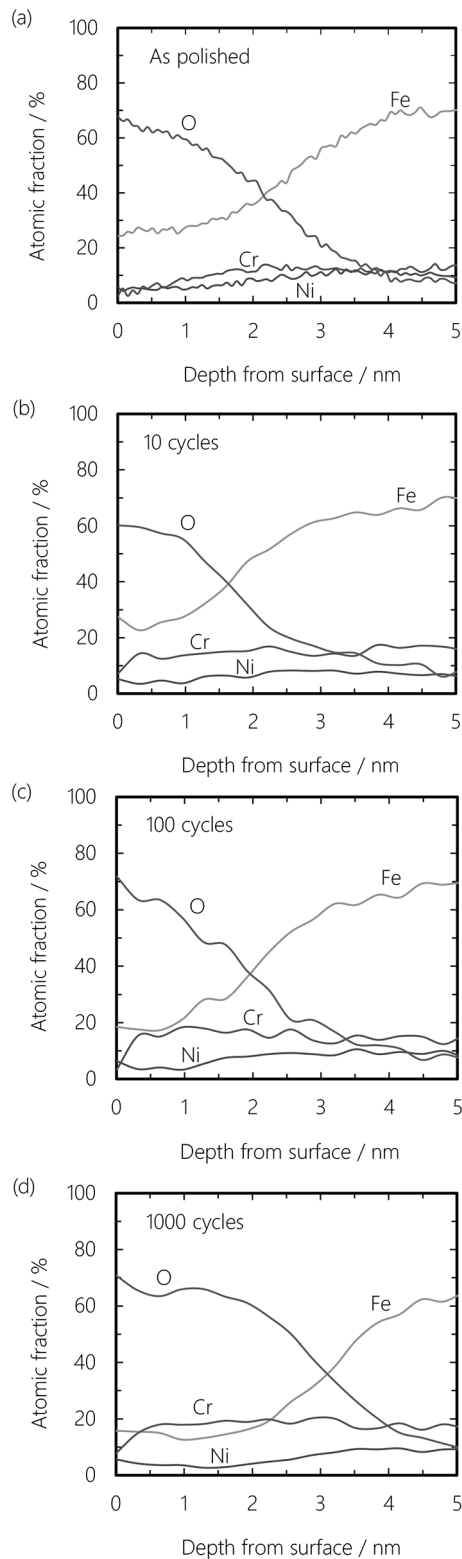


Fig 4 AES depth profiles of SUS304: (a) as-polished, after CV of (b) 10 cycles, (c) 100 cycles and (d) 1000 cycles, in EMI-TFSI ionic liquid with 30 ppm.

CVを10サイクル実施後、試料断面のTEM観察を行い、不働態皮膜の微細構造を検討した。

Fig. 7にCV10サイクル後でのSUS 304の断面TEM明視野像を示す。不働態皮膜は周期構造の無いアモルファスの単層であり、膜厚は約2 nmであった。Fig. 7中に

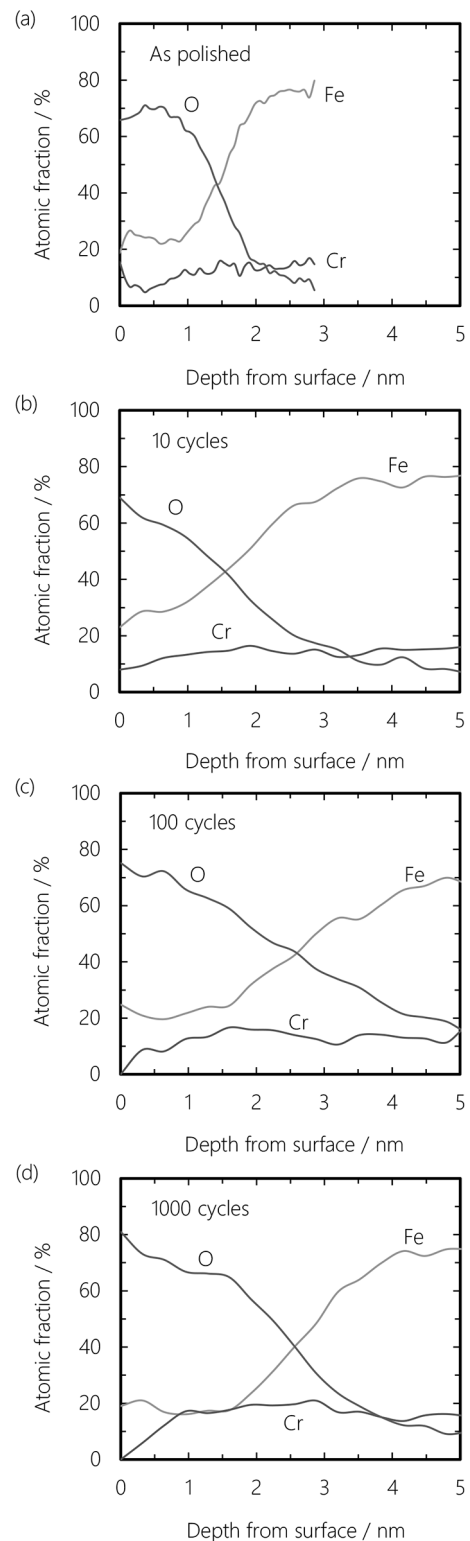


Fig 5 AES depth profiles of SUS 430LX: (a) as-polished, after CV of (b) 10 cycles, (c) 100 cycles and (d) 1000 cycles, in EMI-TFSI ionic liquid with 30 ppm.

示した1~5の分析点におけるTEM-EDX半定量分析結果をTable 1に示す。不働態皮膜中の分析点1~3では基板中の4, 5と比較してCrカチオン分率が高く、Niカチオン分率が低かった。

さらにFig. 7中の分析点1~5について実施したTEM-

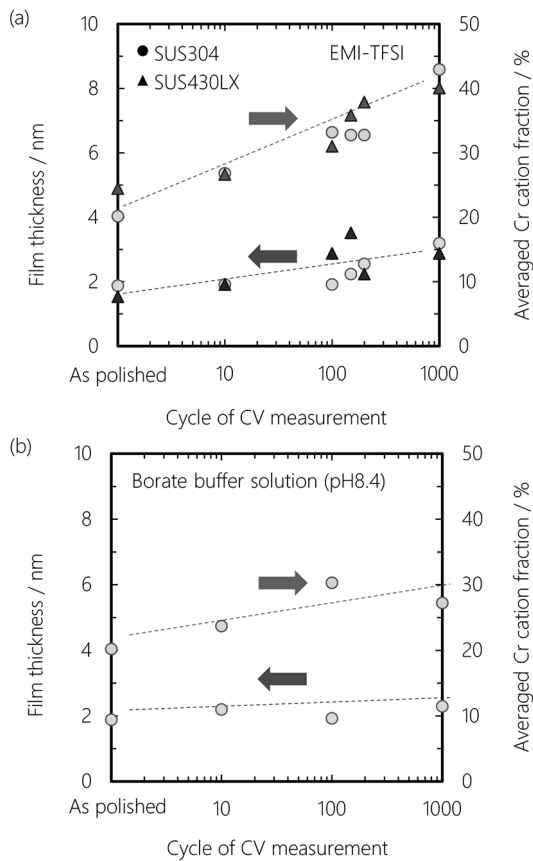


Fig 6 The thickness (left axis) and averaged Cr cation fraction (right axis) of passive films on SUS 304 and SUS 430LX stainless steels characterized after CV measurements in (a) EMI-TFSI with water content of 30 ppm, (b) in a borate buffer solution (pH 8.4).

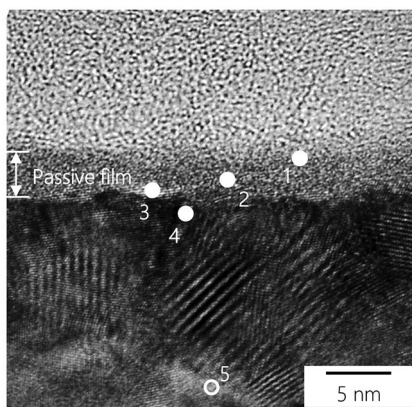


Fig 7 Cross-sectional TEM micrograph of the SUS304 after CV of 10 cycles in EMI-TFSI with water content of 30 ppm. The dots numbered 1-5 indicate the spots where TEM-EDX semi-quantitative analysis and TEM-EELS analysis were performed.

EELSの結果を Fig. 8 に示す。O K スペクトルが認められる分析点を不動態皮膜と考えると、Fe  $L_{2,3}$  および Cr  $L_{2,3}$  はそれぞれ  $Fe_3O_4$ 、 $Cr_2O_3$  の標準試料について測定したスペクトルと形状、ピーク位置が一致した。また、全ての分析点で F K スペクトルは検出されなかった。すなわち、

Table 1 Atomic fraction of elements at each spot obtained from TEM-EDX semi-quantitative analysis indicated in Fig. 7. Passive film on SUS304 was analyzed after CV of 10 cycles in EMI-TFSI with water content of 30 ppm.

(at.%)				
Spot	Fe	Cr	Ni	O
1	26.5	13.0	0.7	56.4
2	23.8	17.7	2.1	53.9
3	27.2	16.3	4.3	49.4
4	69.7	20.8	7.2	-
5	70.6	21.0	6.5	-

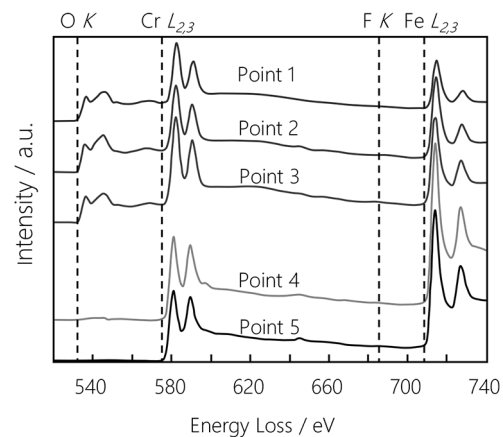


Fig 8 TEM-EELS spectra obtained for the cross section of SUS 304 after CV of 10 cycles in EMI-TFSI with water content of 30 ppm. Analysis points were indicated in Fig. 7.

TFSI アニオンに由来するフッ素の不動態皮膜への混入は認められなかった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 EMI-TFSI 中での繰返し分極中に形成された不動態皮膜の変質過程

3.1, 3.2 にて示したように、サイクルの経過に伴って電流の形状が変化し、それに対応する不動態皮膜の膜厚と平均 Cr カチオン分率の増大が認められた。すなわち、Figs. 6(a), (b) に示したように、EMI-TFSI 中とホウ酸緩衝液中のいずれも、サイクルの経過に伴い皮膜中の平均 Cr カチオン分率が増大するが、EMI-TFSI 中ではより Cr 濃化が進行する。また、EMI-TFSI 中でのサイクル増加に伴う膜厚の増加はホウ酸緩衝液中と比べて大きく、1000 サイクル後の皮膜厚さは初期の約 1.8 倍となることがわかる。

CV のアノード掃引時に不動態域では皮膜成長とともに Fe の選択溶出が、過不動態域では皮膜の溶解が生じ、さらにカソード掃引時には溶出したイオンと皮膜の還元が生じる。EMI-TFSI 中では水分子が少ないため、水と  $Cr_2O_3$  の反応である Cr の過不動態溶解が生じにくく、過不動態電位域に達しても Cr が皮膜中に残存し、カソード掃引時には過不動態電位域でわずかに生じた  $Cr^{6+}$  が

$\text{Cr}^{3+}$  に還元される。さらに、不動態域では  $\text{Fe}^{2+}$  と比べて水への溶解度が小さい  $\text{Cr}^{3+}$  が優先的に加水分解して水酸化物を形成し、皮膜を形成する。一方、 $\text{Fe}^{2+}$  の加水分解による水酸化物の形成と沈殿は試料近傍の水分子が少ないので生じにくく、さらに  $\text{Fe}^{2+}$  は TFSI と溶媒和<sup>15)</sup>して液中に残りやすい。以上の結果、皮膜中 Cr 濃化が促進される。試料表面付近での反応のみならず、対極上での水の酸化還元反応でも系内の水は消費されるため、サイクル経過とともに試料近傍の水はさらに減少し、皮膜中への Cr 濃縮がさらに進行すると考えられる。また、先に述べたように EMI-TFSI 中では  $\text{Cr}^{3+}$  から  $\text{Cr}^{6+}$  への過不動態溶解による膜厚減少が生じにくく、さらにホウ酸緩衝液中と比較してイオンの拡散係数が低いことから、試料近傍での溶出イオン濃度が高くなって、主に  $\text{Cr}^{3+}$  の酸化物および水酸化物の堆積が生じやすいため、膜厚が増大したと考えられる。

なお、本研究での CV の測定電位域は EMI-TFSI の電位窓内であること、EMI-TFSI 中で形成された不動態皮膜中に F が検出されない (Fig. 8) ことから、EMI-TFSI とステンレス鋼との直接反応や皮膜中への TFSI アニオンの混入は生じないと考えられる。

#### 4.2 EMI-TFSI 中での不動態皮膜の変質過程におよぼす含水率の影響

4.1 にて、EMI-TFSI 中ではホウ酸緩衝液中と比較して不動態皮膜中に Cr が濃縮しやすいこと、および皮膜が成長しやすいことを述べた。本節では EMI-TFSI 中での不動態皮膜の変質過程におよぼす含水率の影響を考察する。

含水率 5.5 ppm, 30 ppm, 5000 ppm の EMI-TFSI 中ならびにホウ酸緩衝液中で CV を 1000 サイクル実施後の SUS304 の不動態皮膜分析結果を Fig. 9 にまとめた。含水率が低いほど皮膜中の平均 Cr カチオン分率が高く、膜厚が薄いことがわかる。前項で述べたように、系内の水が少ないほど CV 後の皮膜に Cr が濃縮しやすいため、含水率 5.5 ppm での平均 Cr カチオン分率が最も高くなったと考えられる。一方、含水率が高いほど膜厚が大き

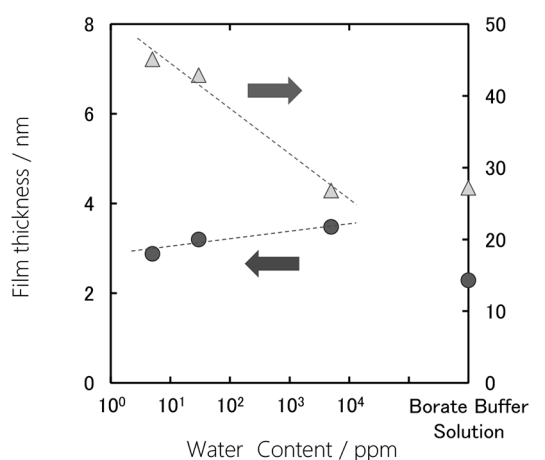


Fig 9 The thickness (left axis) and averaged Cr cation fraction (right axis) of passive films on SUS304 characterized after CV of 1000 cycles in EMI-TFSI with water content of 5.5-5000 ppm and in a borate buffer solution (pH 8.4).

い、すなわち酸化物および水酸化物の形成量が多い理由として、溶出した金属イオン量が多いことが挙げられる。そこで、CVでの溶出イオン量を推定するため、CVの各サイクルでのアノード電気量 ( $Q_A$ ) とカソード電気量 ( $Q_C$ ) との差分値  $\Delta Q$  を算出した。  $\Delta Q$  が大きいほど、アノード掃引時に溶出してカソード掃引時に還元されなかったイオンの量、すなわち皮膜形成と溶出イオン量が多いことになる。 Fig. 10 にサイクル数の増加に伴う  $\Delta Q$  の累積値の変化を示す。初期のサイクルではサイクルあたりの  $\Delta Q$  が大きいので累積値の増加は顕著であるが、約 100 サイクル以降ではサイクルごとの  $\Delta Q$  が小さいので、累積値の増大は緩やかになっている。すなわち、サイクル増加とともにアノード電気量とカソード電気量の差、すなわちイオン溶出が生じにくくなり、皮膜成長が遅くなることを意味している。特に、5.5 ppm では 100 サイクル以降は  $\Delta Q$  の累積値はほとんど変化していない。以上より、EMI-TFSI 中では含水率が低いほど CV でのイオン溶出量が少なく、形成できる酸化物および水酸化物の量が少ないため、同一サイクルで比較した場合、含水率が低いほど膜厚が薄くなると考えられる。これらの結果は Fig. 6 に示したように CV の比較的初期で皮膜成長量が大きく、後期では少ないことに対応している。また、  $\Delta Q$  が全て皮膜成長に消費されたと仮定して、1000 サイクル終了後での  $\Delta Q$  の累積値より膜厚増分を算出したところ、含水率 5.5 ppm, 30 ppm, 5000 ppm でそれぞれ約 7.3 nm, 約 28.8 nm, 約 57.8 nm となり、 Fig. 9 に示した AES 分析から得られた皮膜厚さより大きい。このことは皮膜の形成に消費された金属イオンの量は、溶出したイオン量の一部であり、このとき Cr が優先して酸化物および水酸化物を形成し、皮膜中に Cr が濃縮することを示唆している。

以上の結果から、EMI-TFSI 中で過不動態域を含む電位域で繰り返し電位掃引を行うと、水溶液中と比較して平均 Cr カチオン分率が高く、膜厚が厚い不動態皮膜を形成することがわかった。さらに、このとき含水率が低

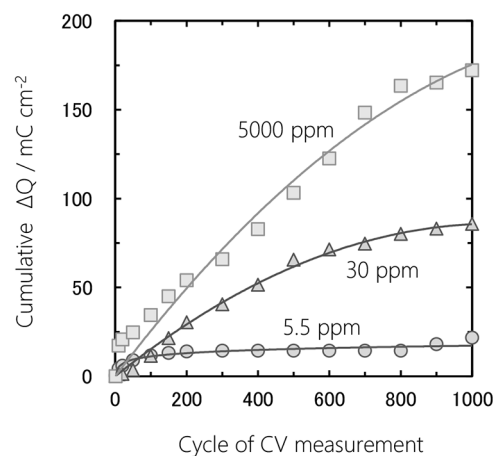


Fig 10 Changes in the cumulative charge density  $\Delta Q$  with increasing cycle of CV performed on SUS 304 in EMI-TFSI with various water contents.  $\Delta Q$  is defined as the difference between the anodic charge and cathodic charge in CV at each cycle.  $\Delta Q$  is regarded as zero when difference is negative.

く、電位掃引の回数が多いほどCrカチオン分率が大きく、膜厚は薄い傾向にある。

## 5. 結 言

代表的なイオン液体であるEMI-TFSI中にて2種のステンレス鋼のCV測定とAESおよびTEMによる表面観察を行い、低含水率のイオン液体環境での不動態皮膜の変質過程を検討した結果、以下の知見が得られた。

- ・ SUS304 および SUS430LX の含水率 5.5 ppm, 30 ppm, および 500 ppm の EMI-TFSI 中における CV 測定 1000 サイクルまでに生じるアノード電流は、ホウ酸緩衝液中と比較して小さく、また CV 後の試料に顕著な腐食は認められなかった。
- ・ 各試料の CV 測定後での不動態皮膜は、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、フッ化物の生成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、SUS304 と SUS430LX のいずれも不動態皮膜中に 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 の過不動態溶解が抑制されたこと、また拡散係数が小さいために試料近傍の溶出イオン濃度が高く、堆積皮膜が形成されやすくなることが原因と考えられる。
- ・ EMI-TFSI 中での CV サイクル増加に伴う、不動態皮膜中 Cr 濃縮および膜厚増加は含水率が低いほど顕著となる。

## 参 考 文 献

- 1) The Institute of Electrical Engineers of Japan, *Technology of Battery System*, Ohmsha, p.105 (2012).
- 2) H. Ohno, *Ionic Liquid II*, CMC publishing, p.4 (2006).
- 3) H. Ohno, *Electrochemical Aspect of Ionic Liquids*, A John Wiley & Sons, Inc., p.203 (2011).
- 4) The Society of Polymer Science, Japan, *Ionic Liquid*, Kyoritsu Shuppan, p.100 (2012).
- 5) K. Nishikawa, Y. Ohuchi, T. Ito, H. Ohno and M. Watanabe, *Science of Ionic Liquid*, Maruzen, p.278 (2012).
- 6) Y. Hosoi, *Science and Latest Technology of Stainless Steel*, Japan Stainless Steel Association, p.94 (2011).
- 7) S. Fujimoto and T. Shibata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47**, pp.1019-1024 (1996).
- 8) S. Fujimoto and T. Shibata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **19**, pp.812-818 (1998).
- 9) C. Tseng, J. Chang, J. Chen, W. T. Tsai, M. Deng and I. Sun, *Electrochem. Commun.*, **12**, p.1091 (2010).
- 10) P. Lin, I. Sun, J. Chang, C. Su and J. Lin, *Corros. Sci.*, **53**, p.4318 (2011).
- 11) A. Kawano, S. Masuda, M. Saito, H. Tsuchiya and S. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **163** [8] C506-C513 (2016).
- 12) X. L. Yuan, X. D. Zhang, X. L. Li, H. Q. Fan and Z. C. Zhao, *Corros. Eng., Sci. Tech.*, **48**, p.388 (2013).
- 13) C. Lagrost, D. Carrié, M. Vaultier and P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, **107**, p.745 (2003).
- 14) M. Sugiyama, *Denshikenbikyo*, **37**, p.167 (2002).
- 15) M. Matsumiya, Y. Kamo, K. Hata and K. Tsunashima, *J. Molecular Structure*, **1048**, pp.59-63 (2013).

(Manuscript received May 23, 2016;  
in final form August 19, 2016)

## 要 旨

含水率 5.5 ppm, 30 ppm, 5000 ppm に制御した室温の EMI-TFSI イオン液体中で SUS304 と SUS430LX の CV を行った。CV 中に変化した皮膜を AES ならびに TEM/EELS で解析した。CV 後の不動態皮膜は、水溶液中で形成された皮膜と同様に主として Cr および Fe の酸化物で構成されていた。CV サイクル数の増加に伴い、膜厚と皮膜中の Cr カチオン分率が増大した。さらに、EMI-TFSI 中の含水率が低いほど、より Cr が濃化し、より薄い皮膜を形成する傾向が認められた。これらの結果から、SUS304 と SUS430LX は低含水率の EMI-TFSI 中で耐食性を有すると考えられる。

キーワード 不動態, EELS, AES, STEM, 室温イオン液体, Cr 濃縮, CV, SUS304, SUS430