

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5112010号
(P5112010)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 B 1/00 (2006.01) C 2 5 B 1/00 Z
C 2 5 D 9/06 (2006.01) C 2 5 D 9/06

請求項の数 13 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-292691 (P2007-292691)	(73) 特許権者	503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地
(22) 出願日	平成19年11月12日(2007.11.12)	(73) 特許権者	506360310 アイ' エムセップ株式会社 京都府京都市下京区中堂寺南町134番地
(65) 公開番号	特開2009-120860 (P2009-120860A)	(73) 特許権者	595009109 S E Cカーボン株式会社 兵庫県尼崎市潮江一丁目2番6号 尼崎フロンティアビル6階
(43) 公開日	平成21年6月4日(2009.6.4)	(74) 代理人	100060368 弁理士 赤岡 迪夫
審査請求日	平成22年10月29日(2010.10.29)	(74) 代理人	100124648 弁理士 赤岡 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶融塩を用いた電気化学プロセスによる炭素膜の製造方法において、
 (a) カーバイドイオン(C₂²⁻)を含有する溶融塩からなる電解浴を準備するステップと、
 (b) 前記電解浴中に、炭素膜を生成させるための作用極(陽極)と対極(陰極)とを配置するステップと、そして
 (c) 前記作用極を、対極に対して前記カーバイドイオンが酸化される電位で通電することにより、前記作用極の表面に炭素膜を生成させるステップと
 を含んでいる炭素膜の製造方法。

【請求項2】

前記カーバイドイオン(C₂²⁻)は、CaC₂を溶融塩中に添加することにより供給される請求項1に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項3】

前記溶融塩は、窒化物イオン(N³⁻)をさらに含んでいる請求項1に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項4】

前記窒化物イオン(N³⁻)は、Li₃Nを溶融塩中に添加することにより供給される請求項3に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項5】

前記溶融塩は、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、またはこれらの混合物である請求項 1 に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項 6】

前記アルカリ金属ハロゲン化物は、LiF、NaF、KF、RbF、CsF、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、LiI、NaI、KI、RbI および CsI よりなる群から選ばれた少なくとも 1 のハロゲン化物である請求項 5 に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項 7】

前記アルカリ土類金属ハロゲン化物は、MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、MgI₂、CaI₂、SrI₂ および BaI₂ よりなる群から選ばれた少なくとも 1 のハロゲン化物である請求項 5 に記載の炭素膜の製造方法。

10

【請求項 8】

前記溶融塩は、LiCl と KCl との混合物である請求項 1 に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項 9】

前記溶融塩は、LiCl と KCl と CsCl との混合物である請求項 1 に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項 10】

前記 LiCl と KCl との混合物は、その成分が LiCl : KCl = 30 mol% ~ 100 mol% : 70 mol% ~ 0 mol% で、両者の和が 100 mol% となるように調整されている請求項 8 に記載の炭素膜の製造方法。

20

【請求項 11】

前記 LiCl と KCl との混合物は、その成分が LiCl : KCl = 55 mol% ~ 65 mol% : 45 mol% ~ 35 mol% で、両者の和が 100 mol% となるように調整されている請求項 10 に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項 12】

前記電解浴は、浴温 250 ~ 800 の温度範囲内に調整されている請求項 1 に記載の炭素膜の製造方法。

【請求項 13】

前記電解浴は、浴温 350 ~ 700 の温度範囲内に調整されている請求項 12 に記載の炭素膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融塩からなる電解浴を利用した炭素膜の製造方法に関し、特に、電解浴に溶融塩を用い、反応種である炭素含有イオンにはカーバイドイオン (C₂²⁻) を用いて、さらに非処理基板を陽極として用いて、陽極表面で前記 C₂²⁻ を電気化学的に酸化させることにより陽極上に非常に緻密な炭素膜を生成することができる製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

金属構造材等の表面に摺動性、耐食性、導電性等の機能を付与するため、その表面を炭素膜で被覆したり、又はその被覆するための炭素膜の製造技術の開発が精力的に行われている。例えば、従来からの炭素膜によるコーティング法としては、特許文献 1 の「非晶質炭素被膜と非晶質炭素被膜の製造方法および非晶質炭素被膜の被覆部材」や特許文献 2 の「炭素薄膜及びその製造方法」の中に開示されているプラズマ CVD (化学気相成長法) や PVD (物理気相成長法) などの気相法による炭素膜のコーティング法を挙げることができる。

【0003】

しかしながら、これら従来の製法は、いずれも大型の真空チャンパーを使用しなければならないためにチャンパー内での厳密な製造条件の制御が複雑かつ困難であったり、或いは

50

、バッチ式生産のために量産化に不向きであり、さらには、複雑形状の基材に対する着き回り性に欠けるなど様々な問題点があった。また、原料として基本的には炭化水素を用いるため、水素を含んだ炭素質皮膜が得られやすく、その結果、膜の密着性が低下するという問題もあった。

【0004】

一方、一般に生産性に優れた皮膜形成法としては電気めっき法が知られており、特に金属皮膜の形成に関するものであれば、簡便な処理装置を用いた着き回り性に優れた処理法が数多く存在している。しかしながら、これら従来の水溶液系の電解質を用いためっき法では、炭素質皮膜を形成させることはできなかった。

【0005】

これに対し、電解質として熔融塩を用い、被処理基板へ炭素を電気化学的にめっきする製造技術が開発されている（特許文献3，4および非特許文献1，2）。この技術は、電解浴として炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）を含む熔融塩を用い、被処理基板を陰極として用いて、この陰極表面で CO_3^{2-} を電気化学的に還元させることにより陰極上に炭素を析出させるものである。

【0006】

また、この技術は、現在のところ、熔融塩を用いて電気化学的に炭素めっきを施すことができる技術として最も期待されている有力な技術的手段の一つであり、常圧、低電圧で、炭素質皮膜を生成できるため、CVDやPVDよりも遥かに簡便で、かつ安価な製造装置を用いて実現することができる。また、原理的に水素を含まない炭素質皮膜を生成することができるという特徴を有する。

【0007】

しかしながら、上記の方法で生成される炭素質皮膜は、一般に多孔質状や粉末状になり易く、例えば、基材の表面保護の目的などで使用できるような、非常に緻密な膜を生成することはできなかった。

【特許文献1】特開2003-27214号公報

【特許文献2】特開2004-217975号公報

【特許文献3】特開平6-88291号公報

【特許文献4】特開2006-169554号公報

【非特許文献1】島田隆，吉田紀之，伊藤靖彦，電気化学，59，701（1991）。

【非特許文献2】H. Kawamura and Y. Ito, Journal of Applied Electrochemistry, 30, 571 (2000).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、緻密な炭素膜を、簡便な製法及び装置を用いて効率よく生成することができる製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そこで、本発明者らは、電気化学的な反応により緻密な炭素膜を生成する方法について鋭意研究を重ねた結果、電解浴に熔融塩を用い、反応種である炭素含有イオンにはカーバイドイオン（ C_2^{2-} ）を用いて、さらに被処理基板を陽極として用いて、陽極表面で前記 C_2^{2-} を電気化学的に酸化させることにより陽極上に非常に緻密な炭素膜を生成することができる製造方法を見出し、本発明を完成するに至った（図1参照）。すなわち、本発明によれば、緻密な炭素膜を、簡便な製法及び装置を用いて効率よく生成することが可能な炭素膜の製造方法を提供することができる。

【0010】

電解浴

本発明で電解質として使用する熔融塩としては、熔融塩中で C_2^{2-} が熔融塩成分と反応して消費されずに安定に存在し得るものであれば、特に制限されることなく使用すること

10

20

30

40

50

ができ、特にアルカリ金属ハロゲン化物及び／又はアルカリ土類金属ハロゲン化物を使用することが好ましい。

【0011】

アルカリ金属ハロゲン化物としては、LiF、NaF、KF、RbF、CsF、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、LiI、NaI、KI、RbI、CsI等の化合物を使用することができ、アルカリ土類金属ハロゲン化物としては、MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂等の化合物を使用することができる。

10

【0012】

上記化合物は単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、これらの化合物の組み合わせ、及び組み合わせる化合物の数、混合比等も限定されることはなく、好ましい作動温度域に応じて適宜選択することができる。この他にも、AlCl₃、ZnCl₃など、比較的卑な金属のハロゲン化物であっても使用することができる。

【0013】

特に、本発明において使用される熔融塩は、LiCl及び／又はKClを熔融させたもの、又はLiCl、KCl及びCsClを熔融させたものを用いるのが好ましい。

【0014】

熔融塩がLiCl及び／又はKClを熔融させたものである場合、LiClとKClとの配合比は、好ましくはLiCl：KCl＝30mol％～100mol％：70mol％～0mol％、より好ましくは、LiCl：KCl＝55mol％～65mol％：45mol％～35mol％で、両者の和が100mol％となるように調整されていることが望ましい。

20

【0015】

また、熔融塩がLiCl、KCl及びCsClを熔融させたものである場合、LiClとKCl、CsClとの配合比は、好ましくはLiCl：KCl：CsCl＝57.5mol％：13.3mol％：29.2mol％に調整された共融組成であることが好ましいが、各成分の比がそれぞれ20％程度変化した組成を有するものであってもよい。

30

【0016】

カーバイドイオン(C₂²⁻)源としては、上記の熔融塩中に添加してC₂²⁻を生成するような物質であれば、特に制限されることなく使用することができ、特にCaC₂を添加して使用することが好ましい。

【0017】

また、析出するカーボン膜の緻密性が損なわれない範囲内であれば、熔融塩中に種々の目的に応じて適当な添加剤を添加して使用することもでき、例えば、後述するような窒化物イオン(N³⁻)を生成するLi₃Nなどを添加して密着性の高い炭素膜を生成させることもできる。

【0018】

また、熔融塩からなる電解浴は、生成される炭素膜の高温での表面酸化・消耗を防ぐ等の理由により、必要があれば不活性ガスによるパージ、もしくは気流中に保持するのが好ましい。さらに電解浴(熔融塩)は、生成される炭素膜の緻密性をより一層高めたり膜生成速度を高めたりする目的で熔融塩を攪拌したり振動を与えたりしながら電解することもできる。

40

【0019】

処理温度

処理温度(熔融塩からなる電解浴の浴温)について特に制限はないが、電解浴の浴温が高いほどC₂²⁻の溶解度が大きくなるので、浴温の高温化は、陽極上に生成される炭素膜の均一性を高めることを望む場合や、その生成速度を高めることを望む場合に効果がある

50

。一方で、電解槽の材料が限られることや取扱いが難しくなるなどの理由から、実際の処理温度としては250 ~ 800 程度の処理温度であることが好ましく、特に350 ~ 700 程度の温度で電解処理されることがより好ましい。

【0020】

陽 極

本発明において陽極には、その上に炭素膜が生成される被処理基板が用いられる。この場合、本発明の処理温度において導電性を有するものであれば、金属に限らず全ての種類の材料の使用が可能である。また、電解浴である熔融塩中に浸漬させるのみで反応したり又は成分が溶出したりするような材料であっても、炭素膜の生成が開始されて以降はそのような反応が進行せず、かつ該材料の特徴が損なわれることがないものであれば、陽極基板として使用することができる。

10

【0021】

陰 極

陰極では、電解浴である熔融塩成分のアルカリ金属やアルカリ土類金属のカチオンが還元される反応が生じる。したがって、代表的な電解浴である熔融LiCl - KClの場合、熔融塩中のLi⁺が還元されて金属Liが析出する。本発明の場合、使用される溶温では金属Liは液相にあるので、金属霧となって陽極 - 陰極間の短絡を引き起こす可能性がある。そのため、陰極に金属Alを用いることでAl - Li合金を形成させたり、或いは、液体金属Snを用いることによりSn - Li液相合金を生成させるなどして金属Liの固定化及び回収の容易性を向上させ、金属Liによる陽極 - 陰極間の短絡を防止する必要がある。

20

【0022】

電解条件

電解時の電極電位については、熔融塩中のカーバイドイオン(C₂²⁻)が電気化学的に酸化される電位領域にあるように、電極電位若しくは電解電流を制御すればよい。例えば、溶温が500 程度の熔融LiCl - KClを電解浴に用いる場合、C₂²⁻の酸化反応が生じる約1.5V (Li⁺ / Li基準) よりも貴な電位であり、かつ塩素ガスが発生しない約3.2V よりも卑な電位で電解を行うことが好ましく、さらに、一般的な金属基板を用いる場合は、金属基板が陽極酸化によりイオンとなって浴中に溶出することがない約1.5V ~ 2.5V の電位領域内の可能な限り卑な電位で電解を行うことがより好ましい。

30

【0023】

回収、後処理

付着塩の洗浄には、熔融塩電解など他の熔融塩を取り扱う場合の一般的な洗浄方法を利用することができる。例えば、脱酸素処理をした温水を使用すれば、付着塩は容易に除去することができる。また、洗浄中の酸化を防ぐために、洗浄時の雰囲気は、不活性ガスや水素などにより非酸化雰囲気下又は還元雰囲気下に保持することがより好ましい。

【0024】

以上の検討結果をまとめると、本発明の特徴は以下のように整理される。

【0025】

すなわち、本発明によれば、熔融塩を用いた電気化学プロセスによる炭素膜の製造方法において、(a)カーバイドイオン(C₂²⁻)を含有する熔融塩からなる電解浴を準備するステップと、(b)電解浴中に、炭素膜を生成させるための作用極(陽極)と対極(陰極)とを配置するステップと、そして(c)作用極を、対極に対して前記カーバイドイオンが酸化される電位で通電することにより、前記作用極の表面に炭素膜を生成させるステップとを含んでいる炭素膜の製造方法が提供される。

40

【0026】

また、この時、熔融塩中のカーバイドイオン(C₂²⁻)は、例えばCaC₂を浴中へ添加することにより供給することができる。

【0027】

50

さらに、溶融塩には、生成される炭素膜と被処理基板との密着性（又は剥離性）を変化させることを目的として窒化物イオン（ N^{3-} ）を含ませてもよい。この場合、窒化物イオン（ N^{3-} ）は、 Li_3N を溶融塩中に添加することにより供給することができる。

【0028】

また、本発明において使用される溶融塩は、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物などを使用することができる。また、これらの溶融塩は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0029】

溶融塩を構成するアルカリ金属ハロゲン化物は、 LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 $RbCl$ 、 $CsCl$ 、 $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 KBr 、 $RbBr$ 、 $CsBr$ 、 LiI 、 NaI 、 KI 、 RbI 又は CsI などを使用することができる。また、これらの化合物は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0030】

また、アルカリ土類金属ハロゲン化物は、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $CaBr_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $BaBr_2$ 、 MgI_2 、 CaI_2 、 SrI_2 又は BaI_2 などを使用することができる。また、これらの化合物は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0031】

特に、本発明において使用される溶融塩は、炭素膜の高品質化および生産性の安定化などの観点から、 $LiCl$ と KCl との混合物または $LiCl$ と KCl と $CsCl$ との混合物を使用することが好ましい。

20

【0032】

また、溶融塩が $LiCl$ と KCl との混合物である場合は、好ましくはその成分が $LiCl$ ： KCl = 30mol%：70mol%～100mol%：0mol%の範囲内に、より好ましくは $LiCl$ ： KCl = 55mol%：45mol%～65mol%：35mol%の範囲内に調整されていることが好ましい。

【0033】

さらに、電解浴の浴温には特に制限はないが、炭素膜の品質や生産性、ハンドリングの容易性などを考慮すると、浴温は250～800の温度範囲内に調整されていることが好ましく、特に350～700の温度範囲内に調整されていることがより好ましい。

30

【発明の効果】

【0034】

以上のように、本発明の製造方法によれば、電解浴に溶融塩を用い、反応種である炭素含有イオンにはカーバイドイオン（ C_2^{2-} ）を用いて、さらに被処理基板を陽極として用いて、陽極表面で前記 C_2^{2-} を電気化学的に酸化させることにより陽極上に非常に緻密な炭素膜を生成することが可能な製造方法を提供することができる。換言すれば、本発明によれば、緻密な炭素膜を、簡便な製法及び装置を用いて効率よく生成することが可能な炭素膜の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、図面を参照しながら本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、以下に示される実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で各種の変更が可能である。

40

【実施例1】

【0036】

実施例1は、500の溶融 $LiCl$ - KCl 中に、 C_2^{2-} 源として3mol%の CaC_2 を添加したものを電解浴として用い、 Ni 基板を陽極に用いて1.5V（ $v.s.Li^+/Li$ ）にて定電位電解を行った本発明による炭素膜の製造例である。なお、通電量は $40C/cm^2$ に設定して電解を行った。

【実施例2】

50

【 0 0 3 7 】

実施例 2 は、陽極表面に生成される炭素膜の密着性（又は剥離性）を変化させることを目的として、実施例 1 の電解浴に Li_3N を 0.5 mol % を添加して実施例 1 と同じ条件下で電解処理を実施した本発明による炭素膜の他の製造例である。

【 実施例 3 】

【 0 0 3 8 】

実施例 3 は、実施例 2 の変形例であって、実施例 1 の電解浴に Li_3N を 1.5 mol % 添加して実施例 1 及び 2 と同じ条件下で電解処理を実施した本発明による炭素膜の他の製造例である。

【 0 0 3 9 】

電解後の陽極上に生成される電析膜については、XRD、EDXの結果により、グラファイト状を含むアモルファス性を有する炭素からなる膜であることを確認した。

【 0 0 4 0 】

図 2 は、電解後の試料について、電析膜を基板と共に折り曲げることにより強制的に破断させた場合の電析膜破断面の FE-SEM 写真およびその破断面の観察結果である。

【 0 0 4 1 】

いずれの試料の場合も、その破断面より、生成された炭素膜の組織は非常に緻密な組織であることが確認された。特に Li_3N を添加した場合、組織の緻密性に悪影響を及ぼすような変化は観察されず、 Li_3N を添加しなかった場合に比べて、基板との密着性が向上する（炭素膜の基板からの剥離性は低下する）といった傾向が見られた。

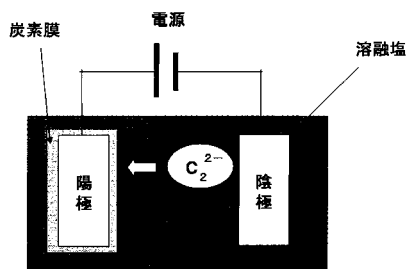
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 2 】

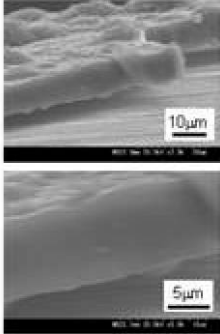
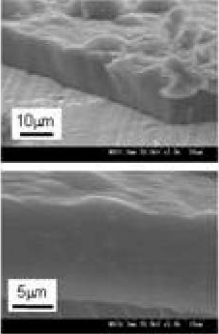
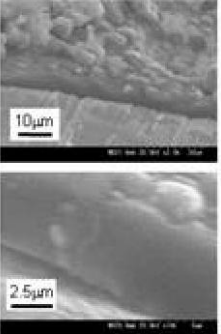
【 図 1 】 本発明における本プロセスの原理を示した概念図である。

【 図 2 】 実施例 1 及び 2, 3 により、陽極上に生成された電析膜破断面の FE-SEM 写真およびその破断面の観察結果である。

【 図 1 】



【図2】

	実施例1	実施例2	実施例3
CaC ₂ 添加量 / mol%	3.0	3.0	3.0
Li ₃ N添加量 / mol%	0	0.5	1.5
破断面の FESEM写真			
基板との密着性	△	○	○

フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 靖彦
京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内
- (72)発明者 安田 尚洋
京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内
- (72)発明者 錦織 徳二郎
京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 アイ'エムセップ株式会社内
- (72)発明者 天橋 弘明
京都府福知山市長田野町3丁目26番地 SECカーボン株式会社京都工場内
- (72)発明者 黒田 孝二
京都府福知山市長田野町3丁目26番地 SECカーボン株式会社京都工場内

審査官 伊藤 寿美

- (56)参考文献 特開2006-169554(JP,A)
特開2007-281287(JP,A)
特開2006-009054(JP,A)
特開2004-010988(JP,A)
特開2002-063894(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 1/00 - 9/04,
13/00 - 15/08
C25D 9/06
C01B 31/00 - 31/36
JSTPatM