

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月29日(29.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/216319 A1

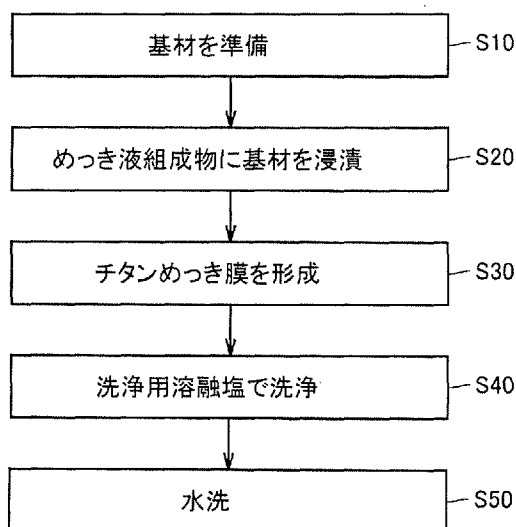
- (51) 国際特許分類:
C25D 5/48 (2006.01) C25D 3/66 (2006.01)
C23G 1/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009738
- (22) 国際出願日: 2018年3月13日(13.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-100758 2017年5月22日(22.05.2017) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)
- [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 沼田 昂真(NUMATA, Koma); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 真嶋 正利(MAJIMA, Masatoshi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 粟津 知之(AWAZU, Tomoyuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TITANIUM-PLATED MEMBER

(54) 発明の名称: チタンめっき部材の製造方法

[図2]

FIG.2



S10... PREPARE SUBSTRATE
S20... IMMERSE SUBSTRATE IN PLATING
SOLUTION COMPOSITION
S30... FORM TITANIUM PLATING FILM
S40... CLEAN WITH MOLTEN SALT
FOR CLEANING
S50... RINSE

(57) Abstract: Provided is a method for producing a titanium-plated member, the method comprising: a step for preparing a substrate having a conductive surface; a step for immersing the substrate in a molten salt titanium-plating solution composition containing F⁻, Ti³⁺, and at least one Group 1 metal ion among Li⁺ and Na⁺; a step for applying a cathodic current to the substrate immersed in the molten salt titanium-plating solution composition and thereby coating the surface of the substrate with titanium to form a titanium plating film on the surface; a



阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

step for cleaning the titanium plating film by bringing the titanium plating film into contact with a molten salt for cleaning containing at least one compound selected from the group consisting of an alkali metal chloride, an alkaline earth metal chloride, and KF, to thereby remove a first deposit attached to the surface of the titanium plating film in the step for forming the titanium plating film; and a step for rinsing the titanium plating film to remove a second deposit attached to the surface of the titanium plating film in the step for cleaning with the molten salt for cleaning.

(57) 要約: チタンめっき部材の製造方法は、導電性の表面を有する基材を準備する工程と、基材を、 Li^+ および Na^+ のうち少なくとも1つの第1族金属イオンと、 F^- と、 Ti^{n+} とを含有する熔融塩チタンめっき液組成物に浸漬する工程と、上記熔融塩チタンめっき液組成物に浸漬された基材がカソードとなるように通電し、基材の表面をチタンで被覆することにより、上記表面上にチタンめっき膜を形成する工程と、チタンめっき膜を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびKFからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用熔融塩と接触させて洗浄することにより、チタンめっき膜を形成する工程においてチタンめっき膜の表面に付着した第1の付着物を除去する工程と、チタンめっき膜を水洗して、洗浄用熔融塩により洗浄する工程においてチタンめっき膜の表面に付着した第2の付着物を除去する工程と、を含む。

明 細 書

発明の名称：チタンめっき部材の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、チタンめっき部材の製造方法に関するものである。本開示は、2017年5月22日に出願した日本特許出願である特願2017-100758号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載されたすべての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] チタンめっきを行うための方法として、熔融塩中でのめっき法が検討されている。例えば特開2015-193899号公報（特許文献1）には、 $\text{KF}-\text{KCl}$ に K_2TiF_6 および TiO_2 を添加しためっき浴を用いて、Fe線の表面にFeとTiとの合金膜を形成したことが記載されている。非特許文献1には、 $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ に K_2TiF_6 を添加しためっき浴を用いてNiおよびFeの基材表面にチタン膜を形成する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-193899号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：A. ROBIN et. al., "ELECTROLYTIC COATING OF TITANIUM ONTO IRON AND NICKEL ELECTRODES IN THE MOLTEN $\text{LiF}+\text{NaF}+\text{KF}$ EUTECTIC", Journal of Electroanal. Chem., 230 (1987), pp. 125-141

発明の概要

[0005] 本開示の一態様に係るチタンめっき部材の製造方法は、導電性の表面を有する基材を準備する工程と、上記基材を、リチウムイオンおよびナトリウム

イオンのうち少なくとも１つの第１族金属イオンと、フッ化物イオンと、チタニウムイオンと、を含有する溶融塩チタンめっき液組成物に浸漬する工程と、上記溶融塩チタンめっき液組成物に浸漬された上記基材がカソードとなるように通電し、上記基材の上記表面をチタンで被覆することにより、上記表面上にチタンめっき膜を形成する工程と、上記チタンめっき膜を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群より選択される少なくとも１つの化合物を含有する洗浄用溶融塩と接触させて上記チタンめっき膜を洗浄することにより、上記チタンめっき膜を形成する工程において上記チタンめっき膜の表面に付着した第１の付着物を除去する工程と、上記チタンめっき膜を水洗して、上記洗浄用溶融塩により洗浄する工程において上記チタンめっき膜の上記表面に付着した第２の付着物を除去する工程と、を含む。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図１は、チタンめっき部材の一部の一例を示す概略断面図である。

[図2]図２は、チタンめっき部材を製造するための手順を示すフローチャートである。

[図3]図３は、溶融塩チタンめっき液組成物に基材を浸漬した状態の一例を示す概略断面図である。

[図4]図４は、生理食塩水中における各電極の腐食電流密度を示すグラフである。

[図5]図５は、模擬海水中における各電極の電流密度と電位との相関関係を示すグラフである。

[図6]図６は、固体高分子型燃料電池（PEFC）の模擬電解液中における各電極の電流密度と電位との相関関係を示すグラフである。

[図7]図７は、固体高分子型燃料電池（PEFC）の模擬電解液中における各電極の電流密度と電位との相関関係を示す他のグラフである。

発明を実施するための形態

[0007] [本開示が解決しようとする課題]

チタンめっきにおいて表面が平滑なチタンめっき膜を得るためには、めっき浴中にフッ化物イオンが存在することが重要である。しかし、フッ化物イオンは、めっき浴中に存在する金属イオンと結合して難水溶性の金属フッ化物を形成する場合がある。難水溶性の金属フッ化物がめっき部材のチタンめっき膜の表面に残留すると、水洗により十分に除去することが難しい。そのため、めっき部材表面の難水溶性フッ化物の残留量を低減できるチタンめっき部材の製造方法が望まれていた。

[0008] そこで、チタンめっき膜表面の難水溶性フッ化物の残留量を低減できるチタンめっき部材の製造方法を提供することを目的の1つとする。

[0009] [本開示の効果]

上記チタンめっき部材の製造方法によれば、チタンめっき膜表面の難水溶性フッ化物の残留量を低減することが可能となる。

[0010] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0011] [1] 本開示の一態様に係るチタンめっき部材の製造方法は、導電性の表面を有する基材を準備する工程と、上記基材を、リチウムイオンおよびナトリウムイオンのうち少なくとも1つの第1族金属イオンと、フッ化物イオンと、チタニウムイオンと、を含有する熔融塩チタンめっき液組成物に浸漬する工程と、上記熔融塩チタンめっき液組成物に浸漬された上記基材がカソードとなるように通電し、上記基材の上記表面をチタンで被覆することにより、上記表面上にチタンめっき膜を形成する工程と、上記チタンめっき膜を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群より選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用熔融塩と接触させて上記チタンめっき膜を洗浄することにより、上記チタンめっき膜を形成する工程において上記チタンめっき膜の表面に付着した第1の付着物を除去する工程と、上記チタンめっき膜を水洗して、上記洗浄用熔融塩により洗浄する工程において上記チタンめっき膜の上記表面に付着した第2の付着物を除去する工程と、を含む。

[0012] チタンは酸素との結合力が強いため水と反応して酸化物および水酸化物を形成しやすく、水溶液からのめっきには適していない。そのため基材上にチタンのめっき膜を形成するためには、チタニウムイオンを含む溶融塩からなる溶融塩チタンめっき液組成物のめっき浴が用いられる。

[0013] 溶融塩チタンめっき液組成物から表面が平滑なチタンめっき膜を得るためには、溶融塩チタンめっき液組成物中にフッ化物イオンが存在することが重要であることが知られている。そのため溶融塩チタンめっき液組成物として、フッ化物イオンの発生源となる金属フッ化物を所定量含むものが選択される。フッ化カリウムはフッ化物イオンの発生源となる金属フッ化物として用いられる。

[0014] さらに、フッ化物イオンの発生源となる代表的な金属フッ化物として、フッ化リチウム (LiF) およびフッ化ナトリウム (NaF) などのアルカリ金属フッ化物がある。フッ化リチウム (LiF) およびフッ化ナトリウム (NaF) は溶融塩中でリチウムイオン (Li^+) またはナトリウムイオン (Na^+) と、フッ化物イオン (F^-) とに電離する。これらの Li^+ 、 Na^+ 、 F^- は、めっきを行う溶融塩中では有効に作用するものの、めっき後に再形成される LiF および NaF は難水溶性のため、水洗では十分に除去できないという課題がある。特にめっきされる基材が多孔質状の形状のような複雑な形状を有する構造物である場合、難水溶性の金属フッ化物を水洗のみで十分にめっき膜から除去するのは難しい。そのため、チタンめっき膜表面の難水溶性フッ化物の残留量の低減が求められている。

[0015] 本開示のチタンめっき部材の製造方法は、チタンめっき膜を形成した後、そのチタンめっき膜を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用溶融塩と接触させてチタンめっき膜を洗浄することにより、チタンめっき膜を形成する工程においてチタンめっき膜の表面に付着した第1の付着物を除去する工程を含む。第1の付着物は難水溶性の LiF および NaF のいずれか一方または両方を含む。上記洗浄用溶融塩に含まれる上記

化合物はLiFおよびNaFに対し水よりも高い相溶性を有するため、洗浄用溶融塩で洗浄して上記第1の付着物を除去する工程を経ることにより、チタンめっき膜の表面に残留するLiFおよびNaFの量を低減することができる。

[0016] 本開示のチタンめっき部材の製造方法は、さらに、チタンめっき膜を水洗して、上記洗浄用溶融塩により洗浄する工程においてチタンめっき膜の表面に付着した第2の付着物を除去する工程を含む。上記洗浄用溶融塩に含まれるアルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物、およびフッ化カリウムは、LiFおよびNaFに比べて水に対する溶解性が高い。そのため、上記の洗浄用溶融塩により洗浄する工程を経た後、さらにチタンめっき膜表面を水洗して上記第2の付着物を除去することで、チタンめっき膜表面の残留物の量を低減することができる。

[0017] [2] 上記第1の付着物を除去する工程において、上記チタンめっき膜の洗浄用溶融塩への接触は、上記チタンめっき膜が形成された上記基材を上記洗浄用溶融塩に浸漬することにより行ってもよい。チタンめっき膜の洗浄用溶融塩への接触方法として、チタンめっき膜が形成された基材を洗浄用溶融塩に浸漬する方法を採用することで、チタンめっき膜の表面全体にわたって十分に洗浄用溶融塩を接触させることができる。その結果、チタンめっき膜表面のLiFおよびNaFなどの難水溶性物質の残留量をより好適に低減することができる。

[0018] [3] 上記溶融塩チタンめっき液組成物は、塩化物イオンをさらに含有してもよい。フッ化物イオンと共に塩化物イオンを含有することにより、融点降下により溶融塩チタンめっき液組成物の融点を低下させることができる。その結果、より低い温度でチタンめっきを行うことが可能となる。

[0019] [4] 上記溶融塩チタンめっき液組成物は、上記塩化物イオンと上記フッ化物イオンとの合計100mol%に対するフッ化物イオンの量が30mol%以上50mol%以下であってもよい。このような範囲であれば、溶融塩チタンめっき液組成物の融点をより低下させることができる。その結果、

さらにより低い温度でチタンめっきを行うことが可能となる。

[0020] 〔５〕上記熔融塩チタンめっき液組成物中に含まれる全カチオン１００ｍ
 ○１％に対する上記チタニウムイオンの含有量は、０．１ｍ○１％以上１２
 ｍ○１％以下であることが好ましい。これにより高硬度を有し、表面平滑性
 が高く、かつ耐腐食性、耐摩耗性に優れた保護膜としてのチタンめっき膜を
 有するチタンめっき部材を歩留まりよく製造することができる。

[0021] 〔６〕上記チタンめっき部材は、不溶性電極であることが好ましい。これ
 により、表面の残留物の量が低減されたチタンめっき膜を有する不溶性電極
 を提供することが可能となる。

[0022] 〔７〕上記チタンめっき部材は、集電体であることが好ましい。これによ
 り、表面の残留物の量が低減されたチタンめっき膜を有する集電体を提供す
 ることが可能となる。

[0023] 〔８〕上記チタンめっき部材は、生体材料であることが好ましい。これに
 より、表面の残留物の量が低減されたチタンめっき膜を有する生体材料を提
 供することが可能となる。このような生体材料は、耐食性にも優れることが
 できる。

[0024] 〔本開示の実施形態の詳細〕

 次に、図面を参照して本開示のチタンめっき部材の製造方法の一実施の形
 態の詳細を以下に説明する。本明細書において「Ａ～Ｂ」という形式の表記
 は、範囲の上限下限（すなわちＡ以上Ｂ以下）を意味し、Ａにおいて単位の
 記載がなく、Ｂにおいてのみ単位が記載されている場合、Ａの単位とＢの単
 位とは同じである。

[0025] 〔チタンめっき部材の製造方法〕

 図１～図３を参照して、本実施の形態におけるチタンめっき部材の製造方
 法について説明する。図１は、チタンめっき部材の一部の一例を示す概略断
 面図である。図２は、チタンめっき部材を製造するための手順を示すフロー
 チャートである。図３は熔融塩チタンめっき液組成物に基材を浸漬した状態
 の一例を示す概略断面図である。

[0026] 図1を参照して、チタンめっき部材1は、基材10と、基材10の表面に形成されたチタンめっき膜20（以下、単に「めっき膜20」ともいう）とからなる。めっき膜20はチタンからなる膜である。チタンめっき部材1は、図2に示すS10～S50のステップを経て製造される。

[0027] 本実施の形態に係るチタンめっき部材1の製造方法は、導電性の表面を有する基材10を準備する工程（S10）と、基材10を、リチウムイオンおよびナトリウムイオンのうち少なくとも1つの第1族金属イオンと、フッ化物イオンと、チタニウムイオンと、を含有する溶融塩チタンめっき液組成物（以下、「めっき液組成物」とも呼ぶ）50に浸漬する工程（S20）と、溶融塩チタンめっき液組成物50に浸漬された基材10がカソードとなるように通電し、基材10の表面をチタンで被覆することにより、上記表面上にチタンめっき膜20を形成する工程（S30）と、チタンめっき膜20の表面を洗浄溶融塩で洗浄する工程（S40）と、チタンめっき膜20の表面を水洗する工程（S50）とを含む。

[0028] チタンめっき膜20の表面を洗浄溶融塩で洗浄する工程（S40）は、チタンめっき膜20を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用溶融塩と接触させてチタンめっき膜20を洗浄することにより、チタンめっき膜20を形成する工程においてチタンめっき膜20の表面に付着した第1の付着物を除去する工程である。チタンめっき膜20の表面を水洗する工程（S50）は、チタンめっき膜20を水洗して、洗浄用溶融塩により洗浄する工程においてチタンめっき膜20の表面に付着した第2の付着物を除去する工程である。なお、本実施の形態のチタンめっき部材1の製造方法には、S10、S20、S30、S40およびS50以外の工程が含まれていてもよい。以下、これらの各工程について説明する。

[0029] まず導電性の表面を有する基材10を準備する（S10）。基材10を構成する材料は導電性の表面を有する材料である限り特に限定されない。基材10としては、例えば鉄またはニッケル製の基材、あるいはそれらの合金製

の基材、鉄またはニッケル、あるいはそれらの合金の層を表面に有する多層基材などが挙げられる。

[0030] 基材10の形状は特に限定されない。例えば基材10としては、板状、柱状、パイプ状、網目状などの種々の形状を有する基材10を採用することができる。

[0031] 次に上記基材10を、めっき液組成物50に浸漬する(S20)。図3を参照して、上記めっき液組成物50は、リチウムイオン(Li^+)およびナトリウムイオン(Na^+)のうち少なくとも1つの第1族金属イオンと、フッ化物イオン(F^-)と、チタニウムイオン(Ti^{n+} (n は2以上4以下の整数。以下において同じ。))と、を含有する。この場合においてめっき液組成物50は、チタニウムイオンとして価数が相違する複数種を含有することができる。めっき液組成物50は、さらに塩化物イオン(Cl^-)を含有することが好ましい。

[0032] 上記めっき液組成物50は、例えば、フッ化リチウム(LiF)およびフッ化ナトリウム(NaF)のうち少なくとも一つと、塩化リチウム(LiCl)および塩化ナトリウム(NaCl)のうち少なくとも一つとの混合物中に、 Ti^{n+} の供給源であるチタン化合物を溶解させることにより溶融塩として調製することができる。

[0033] Ti^{n+} の供給源となるチタン化合物の例としては、ヘキサフルオロチタン酸(H_2TiF_6)、チタンフッ化カリウム(K_2TiF_6)、チタンフッ化アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$)、チタンフッ化ソーダ(Na_2TiF_6)、シュウ酸チタンカリウム2水和物($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化チタン(III)(TiCl_3)、塩化チタン(IV)(TiCl_4)等が挙げられる。

[0034] めっき液組成物50は、 Li^+ および Na^+ 以外のカチオンを含んでいてもよい。例えば、めっき液組成物50はカリウムイオン(K^+)を含んでいてもよい。但し、めっき液組成物50に K^+ が大量に含まれると、めっき時にカリウムの金属霧が発生する場合がある。そのため、めっき液組成物中の全イオン成分100mol%に対するカリウムイオンの含有量は5mol%以下であ

るのが好ましい。上記チタンフッ化カリウム (K_2TiF_6) およびシュウ酸チタンカリウム2水和物 ($K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$) はカリウムイオンを含むため、これらのチタン化合物を Ti^{4+} の供給源として使用する場合には、めっき液組成物50に含まれる全イオン成分100mol%に対する K^+ の含有量が5mol%以下となるような量で用いられるか、あるいは K^+ を発生させない他のチタン化合物（例えば塩化チタン(IV)など）と併用されるのが好ましい。

[0035] 溶融塩である上記めっき液組成物中においては、 LiF 、 NaF 、 $LiCl$ および $NaCl$ はそれぞれ電離して、 Li^+ 、 Na^+ 、 F^- および Cl^- の状態で存在している。チタン化合物も同様に電離して Ti^{4+} の状態で存在している。このようにして、 Li^+ および Na^+ のうち少なくとも1つの第1族金属イオンと、 F^- と、 Cl^- と、 Ti^{4+} と、を含有するめっき液組成物を溶融塩として調製することが好ましい。

[0036] 本実施の形態のめっき液組成物50中に Li^+ 、 Na^+ 、 F^- 、 Cl^- および Ti^{4+} が存在することは、例えば、めっき液組成物50を硝酸とフッ酸との混合液に溶解させ、その溶液をICP発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Spectrometry) で分析することにより確認することができる。ICP発光分光分析装置としては、例えば、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製の iCAP 6200 などを用いることができる。

[0037] 上記めっき液組成物50は、 Cl^- と F^- との合計100mol%に対する F^- の量が30mol%以上50mol%以下であるのが好ましい。 F^- に対する Cl^- の割合を増加させると、融点降下により一旦溶融塩の融点は降下した後、再び上昇する。 Cl^- と F^- との合計100mol%に対する F^- の割合が所定の範囲にある場合には融点降下効果が大きい。具体的には、 Cl^- と F^- との合計100mol%に対する F^- の量が30mol%以上50mol%以下の範囲であれば融点の降下量が大きく、より低い温度でもめっきを行なうことが容易となる。 Cl^- と F^- との合計100mol%に対する F^- の量が30mol%

%以上45mol%以下の範囲であれば、融点の降下量がより大きいため、より好ましい。

[0038] 本実施の形態のめっき液組成物50におけるF⁻のアニオン分率（全アニオン量に占めるF⁻の割合（モル比））は、0.1以上0.9以下であることが好ましく、0.25以上0.75以下であることがより好ましい。F⁻のアニオン分率が0.1以上、特に0.25以上である場合、表面平滑性の高いめっき膜20を有するチタンめっき部材1をより確実に得ることができる。一方、F⁻のアニオン分率が0.9以下である場合、特に0.75以下である場合には、めっき膜20の形成後の残留物質の除去が容易となる傾向にある。そのため、F⁻のアニオン分率は上記範囲内であることが好ましい。

[0039] めっき液組成物中のTi⁴⁺の含有量は特に限定されず、めっき条件に応じて適宜設定される。しかしながら、Ti⁴⁺の含有量が多すぎると不要な沈殿物が形成され電流効率の低下が大きくなる。一方、Ti⁴⁺の含有量が少なすぎるとチタンめっき膜が十分に形成されない。そのため、Ti⁴⁺の含有量は、めっき液組成物中の全カチオン100mol%に対して20mol%以下であることが好ましく、12mol%以下であることがより好ましい。Ti⁴⁺の含有量は、めっき液組成物中の全カチオン100mol%に対して、好ましくは0.1mol%以上であり、より好ましくは0.5mol%以上である。すなわち、熔融塩チタンめっき液組成物中に含まれる全カチオン100mol%に対する上記チタニウムイオンの含有量は、0.1mol%以上12mol%以下であることが好ましい。

[0040] 次にめっき液組成物50に浸漬された基材10がカソードとなるように通電し、基材10の表面をチタンで被覆することにより、上記表面上にチタンめっき膜20を形成する（S30）。めっき膜20を形成する工程は、基材10をめっき液組成物50に浸漬した状態で、めっき液組成物50中に浸漬されたアノード30、およびカソードとしての基材10との間に電圧を印加して通電し、めっき液組成物50の電解を行なうことによって実施される。これにより、カソードである基材10の表面においてチタニウムイオンがチ

タンに還元され、基材 10 の表面がチタンで被覆されることにより、基材 10 の表面上にめっき膜 20 が形成される。

[0041] めっき液組成物 50 の電解は、アノード 30 と基材 10 との間に流れる電流の基材 10 上での電流密度の絶対値が $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上 $500 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下となるように行なうことが好ましく、電流密度の絶対値が $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上 $300 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下となるように行なうことがより好ましい。アノード 30 と基材 10 との間に流れる電流の電流密度の絶対値が $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上となるようにめっき液組成物 50 の電解を行なった場合には、基材 10 の表面上におけるめっき膜 20 の形成をより短時間で行なうことができる。一方、アノード 30 と基材 10 との間に流れる電流の電流密度の絶対値を $500 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下、特に $300 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下となるようにめっき液組成物 50 の電解を行なった場合には、より表面の平滑性が高いめっき膜 20 を形成することができる。

[0042] 次に、めっき膜 20 の表面を洗浄溶融塩で洗浄する (S40)。具体的には、チタンめっき膜 20 を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含有する洗浄用溶融塩と接触させてチタンめっき膜 20 を洗浄することにより、チタンめっき膜 20 を形成する工程においてチタンめっき膜 20 の表面に付着した第 1 の付着物を洗浄用溶融塩で洗浄して除去する。

[0043] 第 1 の付着物は難水溶性の LiF および NaF のいずれか一方または両方を含む。上記洗浄用溶融塩に含まれる上記化合物は LiF および NaF に対し水よりも高い相溶性を有するため、洗浄用溶融塩により洗浄する工程を経ることにより、めっき膜 20 の表面に残留する LiF および NaF の量を低減することができる。

[0044] 上記アルカリ金属の塩化物の例としては、塩化リチウム (LiCl)、塩化ナトリウム (NaCl)、および塩化カリウム (KCl) などが挙げられる。アルカリ土類金属の塩化物としては、塩化マグネシウム (MgCl_2)、および塩化カルシウム (CaCl_2) などが挙げられる。上記溶融塩は、これ

らのアルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムを単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。上記溶融塩は、これらのアルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウム以外の他の塩を含んでもよい。

[0045] アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウム (KF) は、LiF および NaF に対し水よりも高い相溶性を有する。そのため、めっき膜 20 を上記洗浄用溶融塩と接触させることにより、めっき膜 20 の表面の LiF および NaF の量を低減することができる。

[0046] めっき膜 20 を洗浄用溶融塩と接触させる方法は特に限定されず、例えばめっき膜 20 が形成された基材 10 を洗浄用溶融塩に浸漬する方法、めっき膜 20 の表面に溶融塩を流したりスプレーしたりしてめっき膜 20 の表面を洗浄する方法などが挙げられる。このうち、めっき膜 20 を洗浄用溶融塩と接触させる方法は、めっき膜 20 が形成された基材 10 を洗浄用溶融塩に浸漬することにより行うのが好ましい。上記接触させる方法として、めっき膜 20 が形成された基材 10 を洗浄用溶融塩に浸漬することで、めっき膜 20 の表面全体にわたって十分に洗浄用溶融塩を接触させることができる。その結果、めっき膜 20 の表面の LiF および NaF などの難水溶性物質をより効果的に洗浄することができる。

[0047] 最後に、めっき膜 20 の表面を水洗する (S50)。この工程においては、チタンめっき膜 20 を水洗して、洗浄用溶融塩により洗浄する工程 (S40) においてめっき膜 20 の表面に付着した第2の付着物を除去する。

[0048] 上述のめっき膜 20 の表面を洗浄溶融塩により洗浄する工程 (S40) を経ることで、めっき膜 20 の表面における、難水溶性の LiF および NaF の残留量は低減する。上記洗浄溶融塩により洗浄する工程の後、めっき膜 20 の表面に付着した第2の付着物は、主に洗浄溶融塩に含まれる各成分、すなわちアルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物および KF からなる。アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物および KF は、LiF および NaF に対して相溶性を有するだけでなく、水溶性も高い。そのた

め、第2の付着物は水洗によってLiFおよびNaFよりも容易に除去することができる。2段階の洗浄工程（S40およびS50）を経ることにより、めっき膜20の表面に残留する残留物質を低減することができる。その結果、残留不純物量の少ない高品質のチタンめっき部材1を製造することができる。

[0049] 水洗においては、水とともに、アルコールなどの水溶性の溶剤、界面活性剤などの他の洗浄剤を併用してもよい。このようにして、基材10の表面上にめっき膜20が形成されたチタンめっき部材1が製造される。

[0050] [チタンめっき部材]

このようにして製造されたチタンめっき部材1は、高硬度を有し、表面平滑性が高く、かつ耐腐食性、耐摩耗性に優れた保護膜を有する部材である。さらに、めっき膜20上の残留不純物量が少ない高品質なチタンめっき部材1である。そのため、種々の分野において使用することができる。

[0051] 上記製造方法により製造されるチタンめっき部材1におけるめっき膜20の平均厚さRに対する表面平均粗さRaの割合（ $(Ra/R) \times 100$ （％））は、10％以下であることが好ましく、5％以下であることがより好ましい。このような範囲であれば、十分に表面平滑性が高いめっき膜20を有するチタンめっき部材1を提供することができる。

[0052] めっき膜20の表面平均粗さRaは、SEM（Scanning Electron Microscope）による断面観察、または表面粗さ計を用いて測定することができる。さらに、めっき膜20の平均厚さRはSEMによる断面観察によって求めることができる。めっき膜20の表面平均粗さRaは、JIS B 0601（2001）に規定された算術平均粗さRaを意味している。めっき膜20の平均厚さRは、例えばSEM像の任意の10点におけるめっき膜20の厚みの算術平均を意味している。

[0053] このように、本実施の形態にかかるチタンめっき部材1の製造方法によれば、チタンめっき膜表面の難水溶性フッ化物の残留量を低減することが可能となる。

- [0054] 上記実施の形態においては、塩化物イオン (Cl^-) を含有する熔融塩チタンめっき液組成物 50 について説明したが、 Cl^- を含まずに熔融塩チタンめっき液組成物 50 を調製することもできる。 Cl^- を含まない場合には、代わりに他のアニオンを含むように熔融塩チタンめっき液組成物 50 を調製することができる。この場合、上記他のアニオンは、めっき温度においても安定で、かつめっき後に除去が困難な塩などの残留物を形成しないように選定することが望ましい。
- [0055] ここで上記チタンめっき部材は、不溶性電極であることが好ましい。これにより、表面の残留物の量が低減されたチタンめっき膜を有する不溶性電極を提供することが可能となる。
- [0056] このような不溶性電極は、水素製造用であることが好ましい。不溶性電極が水素製造用である場合、抵抗の低い水素製造用不溶性電極として提供することができる。これにより純度の高い水素を製造することが可能になる。
- [0057] 上記チタンめっき部材は、集電体であることが好ましい。これにより、表面の残留物の量が低減されたチタンめっき膜を有する集電体を提供することが可能となる。
- [0058] このような集電体は、燃料電池用であることが好ましい。集電体が燃料電池用である場合、良好な電気伝導性を備えた燃料電池用集電体として提供することができる。特に集電体が燃料電池用である場合、固体高分子型燃料電池用であることがより好ましい。
- [0059] 上記チタンめっき部材は、生体材料であることが好ましい。これにより、表面の残留物の量が低減されたチタンめっき膜を有する生体材料を提供することが可能となる。このような生体材料は、耐食性にも優れることができる。
- [0060] 生体材料の用途は、脊柱固定器具、骨折固定材、人工関節、人工弁、血管内ステント、義歯床、人工歯根および歯列矯正用ワイヤからなる群より選ばれることが好ましい。

実施例

[0061] 以下において、実施例を参照して上記実施の形態をより具体的に説明する。本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0062] ≪実施例 1≫

[熔融塩チタンめっき液組成物の調製およびチタンめっき部材の作製]

試験体となるチタンめっき部材を作製するため、下記の表 1 に示す熔融塩チタンめっき液組成物の主剤 100 mol に対し、チタン源として K_2TiF_6 粉末を 2 mol または $TiCl_4$ を 13 mol 溶解させることによって、まず試料 No. 1 ~ No. 4 の熔融塩チタンめっき液組成物を調製した。

[0063] 表 1 に示すように、試料 No. 1 ~ No. 4 の熔融塩チタンめっき液組成物は、いずれも当該組成物に含まれる全イオン成分 100 mol % に対するカリウムイオンの含有量が 5 mol % 以下である。さらに試料 No. 1 の熔融塩チタンめっき液組成物は、塩化物イオンとフッ化物イオンとの合計 100 mol % に対するフッ化物イオンの量が 50 mol % 超 (51 mol %) となる試料である。試料 No. 2 の熔融塩チタンめっき液組成物は、塩化物イオンを含まない試料である。試料 No. 3 および No. 4 の熔融塩チタンめっき液組成物は、塩化物イオンとフッ化物イオンとの合計 100 mol % に対するフッ化物イオンの量が 30 mol % 以上 50 mol % 以下となる試料である。なお、試料 No. 1 ~ No. 4 の熔融塩チタンめっき液組成物は、いずれも当該組成物中に含まれる全チオン 100 mol % に対するチタニウムイオンの含有量が 0.1 mol % 以上 12 mol % 以下 (1.9 mol % または 11.5 mol %) である。

[0064]

[表1]

試料No.		1	2	3	4
主剤		LiF-LiCl	LiF-NaF	LiF-LiCl	LiF-NaCl
めっき液 組成物の組成 (モル比)	LiF	45	30	50	40
	LiCl	55	0	50	0
	NaF	0	70	0	0
	KF	0	0	0	0
	KCl	0	0	0	0
	K ₂ TiF ₆	2	2	0	2
	TiCl ₄	0	0	13	0
	NaCl	0	0	0	60
全イオン成分100 mol%中の K ⁺ の割合 (mol%)		1.8	1.8	0	1.8
F ⁻ /(Cl ⁻ +F ⁻) (モル%)		51	100	33	46
全カチオン100 mol%に対する Ti ⁿ⁺ の割合 (mol%)		1.9	1.9	11.5	1.9

[0065] 次に、上述したチタンめっき部材の製造方法におけるS10～S30の工程（図2参照）を経ることにより、試料No. 1～No. 4の熔融塩チタンめっき液組成物を用いて、基材（ニッケル製、厚み0.1mm、5mm×25mm角）の表面にチタンめっきを行なった。これにより試験体No. 1～No. 4のチタンめっき部材前駆体を作製した。

[0066] ここで、試料No. 1の熔融塩チタンめっき液組成物を用いて作製したチタンめっき部材前駆体が、試験体No. 1のチタンめっき部材前駆体に対応する。試料No. 2の熔融塩チタンめっき液組成物を用いて作製したチタンめっき部材前駆体が、試験体No. 2のチタンめっき部材前駆体に対応する。試料No. 3の熔融塩チタンめっき液組成物を用いて作製したチタンめっき部材前駆体が、試験体No. 3のチタンめっき部材前駆体に対応する。試料No. 4の熔融塩チタンめっき液組成物を用いて作製したチタンめっき部材前駆体が、試験体No. 4のチタンめっき部材前駆体に対応する。

[0067] さらに、上述したチタンめっき部材の製造方法におけるS40～S50の工程（図2参照）を経ることにより、表2に示す洗浄用熔融塩A～洗浄用熔融塩Dおよび純水を用いて、上記の試験体No. 1のチタンめっき部材前駆

体を洗浄し、その表面の第1の付着物および第2の付着物を除去した。具体的には、試験体No. 1のチタンめっき部材前駆体を5つ準備し、これらを表2に示す洗浄用溶融塩A～洗浄用溶融塩Dおよび純水が収容された容器に10分間浸漬した(S40)。その後、試験体No. 1のチタンめっき部材前駆体をそれぞれの容器から引き上げるとともに、純水で10分間超音波洗浄を行なった(S50)。これにより、試験体No. 1のチタンめっき部材を作製した。ここで洗浄用溶融塩Dおよび純水が、比較対照となる洗浄剤となる。

[0068] 次いで、上記の5つの試験体No. 1のチタンめっき部材に対し、走査型電子顕微鏡(商品名:「VE-8800」、株式会社キーエンス製)に付帯したEDX(商品名:「X-act」、オックスフォード・インストルメンツ株式会社製)を加速電圧15kVの条件で用いて、金属フッ化物および洗浄用溶融塩A～洗浄用溶融塩Dの残渣成分の有無を分析した。結果を表2のEDXの欄に示す。表2中の「塩成分」とは、金属フッ化物および洗浄用溶融塩A～洗浄用溶融塩Dの残渣成分を意味する。

[0069] [表2]

試験体No.1	洗浄用 溶融塩A	洗浄用 溶融塩B	洗浄用 溶融塩C	洗浄用 溶融塩D	対照 洗浄剤
洗浄用溶融塩 の組成 (モル比)	LiCl-KCl (59:41)	KCl-KF (45:55)	MgCl ₂ -LiCl (30:70)	LiF-NaF (71:39)	純水
温度	400	650	600	700	常温
EDX	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 検出	塩成分 検出

※「塩成分不検出」は、塩成分の検出値の合計が1mass%以下(バックグラウンド)であったことを示す。

[0070] 表2の結果から、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用溶融塩(洗浄用溶融塩A～洗浄用溶融塩C)で洗浄したチタンめ

つき部材の表面には、金属フッ化物および溶融塩の残渣成分が残存していなかったことが分かる。

[0071] 《実施例 2》

実施例 1 において作製した試験体 N o. 2 のチタンめっき部材前駆体を 5 つ準備した。この試験体 N o. 2 のチタンめっき部材前駆体に対し、チタンめっき部材の製造方法における S 4 0 ~ S 5 0 の工程（図 2 参照）を、実施例 1 と同じ条件の下で行なうことにより、上記チタンめっき部材前駆体の表面の第 1 の付着物および第 2 の付着物を除去した。これにより試験体 N o. 2 のチタンめっき部材を作製した。さらに試験体 N o. 2 のチタンめっき部材に対し、実施例 1 と同じ条件の下で金属フッ化物および洗浄用溶融塩 A ~ 洗浄用溶融塩 D の残渣成分の有無を分析した。結果を表 3 の E D X の欄に示す。表 3 中の「塩成分」も、金属フッ化物および洗浄用溶融塩 A ~ 洗浄用溶融塩 D の残渣成分を意味する。

[0072] [表 3]

試験体No.2	洗浄用 溶融塩A	洗浄用 溶融塩B	洗浄用 溶融塩C	洗浄用 溶融塩D	対照 洗浄剤
洗浄用溶融塩 の組成 (モル比)	LiCl-KCl (59:41)	KCl-KF (45:55)	MgCl ₂ -LiCl (30:70)	LiF-NaF (71:39)	純水
温度	400	650	600	700	常温
EDX	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 検出	塩成分 検出

※「塩成分不検出」は、塩成分の検出値の合計が 1mass% 以下（バックグラウンド）であったことを示す。

[0073] 表 3 の結果から、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含む洗浄用溶融塩（洗浄用溶融塩 A ~ 洗浄用溶融塩 C）で洗浄したチタンめっき部材の表面には、金属フッ化物および溶融塩の残渣成分が残存していなかったことが分かる。

[0074] 《実施例 3》

実施例 1 において作製した試験体 No. 3 のチタンめっき部材前駆体を 5 つ準備した。この試験体 No. 3 のチタンめっき部材前駆体に対し、チタンめっき部材の製造方法における S 4 0 ~ S 5 0 の工程（図 2 参照）を、実施例 1 と同じ条件の下で行なうことにより、上記チタンめっき部材前駆体の表面の第 1 の付着物および第 2 の付着物を除去した。これにより試験体 No. 3 のチタンめっき部材を作製した。さらに試験体 No. 3 のチタンめっき部材に対し、実施例 1 と同じ条件の下で金属フッ化物および洗浄用溶融塩 A ~ 洗浄用溶融塩 D の残渣成分の有無を分析した。結果を表 4 の EDX の欄に示す。表 4 中の「塩成分」も、金属フッ化物および洗浄用溶融塩 A ~ 洗浄用溶融塩 D の残渣成分を意味する。

[0075] [表4]

試験体No.3	洗浄用 溶融塩A	洗浄用 溶融塩B	洗浄用 溶融塩C	洗浄用 溶融塩D	対照 洗浄剤
洗浄用溶融塩 の組成 (モル比)	LiCl-KCl (59:41)	KCl-KF (45:55)	MgCl ₂ -LiCl (30:70)	LiF-NaF (71:39)	純水
温度	400	650	600	700	常温
EDX	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 検出	塩成分 検出

※「塩成分不検出」は、塩成分の検出値の合計が1mass%以下(バックグラウンド)であったことを示す。

[0076] 表 4 の結果から、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含有する洗浄用溶融塩（洗浄用溶融塩 A ~ 洗浄用溶融塩 C）で洗浄したチタンめっき部材の表面には、金属フッ化物および溶融塩の残渣成分が残存していなかったことが分かる。

[0077] 《実施例 4》

実施例 1 において作製した試験体 No. 4 のチタンめっき部材前駆体を 5

つ準備した。この試験体No. 4のチタンめっき部材前駆体に対し、チタンめっき部材の製造方法におけるS40～S50の工程（図2参照）を、実施例1と同じ条件の下で行なうことにより、上記チタンめっき部材前駆体の表面の第1の付着物および第2の付着物を除去した。これにより試験体No. 4のチタンめっき部材を作製した。さらに試験体No. 4のチタンめっき部材それぞれに対し、実施例1と同じ条件の下で金属フッ化物および洗浄用溶融塩A～洗浄用溶融塩Dの残渣成分の有無を分析した。結果を表5のEDXの欄に示す。表5中の「塩成分」も、金属フッ化物および洗浄用溶融塩A～洗浄用溶融塩Dの残渣成分を意味する。

[0078] [表5]

試験体No.4	洗浄用 溶融塩A	洗浄用 溶融塩B	洗浄用 溶融塩C	洗浄用 溶融塩D	対照 洗浄剤
洗浄用溶融塩 の組成 (モル比)	LiCl-KCl (59:41)	KCl-KF (45:55)	MgCl ₂ -LiCl (30:70)	LiF-NaF (71:39)	純水
温度	400	650	600	700	常温
EDX	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 不検出	塩成分 検出	塩成分 検出

※「塩成分不検出」は、塩成分の検出値の合計が1mass%以下(バックグラウンド)であったことを示す。

[0079] 表5の結果から、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用溶融塩（洗浄用溶融塩A～洗浄用溶融塩C）で洗浄したチタンめっき部材の表面には、金属フッ化物および溶融塩の残渣成分が残存していなかったことが分かる。

[0080] このように、本実施の形態に係るチタンめっき部材の製造方法によれば、チタンめっき膜を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用溶融塩と接触させてチタンめっき膜を洗浄し、かつチタンめっき

膜を水洗することにより、チタンめっき膜の表面に残留する金属フッ化物および洗浄用溶融塩の残渣成分（たとえばLiFおよびNaF）の量を低減することができる。

[0081] 《実施例5》

〔生理食塩水に対する耐食性〕

以下のTiめっき品について、生理食塩水に対する耐食性を以下の手順で評価した。

[0082] （試験体の作製）

上述したチタンめっき部材の製造方法のS10～S50を経ることにより、ニッケル製の多孔体基材（3cm×5cm×1mm t、気孔率は96%、平均気孔径は300μm、以下では「ニッケル多孔体」と記す。）の表面にチタンめっきを行なってTiめっき品を作製した。

[0083] これに対し、比較例の試験体として、Niの多孔体（商品名：「セルメット（登録商標）」、住友電気工業株式会社製）およびTiの金属板（株式会社ニラコ製）をそれぞれ準備した。

[0084] （耐食性試験）

以下の条件によりサイクリックボルタンメトリーを行なった。結果を図4に示す。図4中、実施例の試験体ならびに比較例の試験体（Niの多孔体およびTiの金属板）を、それぞれ「Tiめっき品」、「Ni」および「Ti」と表記した。

[0085] ＜サイクリックボルタンメトリーの条件＞

電解液 : 0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）

作用極 : 実施例の試験体または比較例の試験体（Tiめっき品、NiまたはTi）

参照極 : Ag / AgCl 電極

対極 : Niの金属板

走査速度 : 10mV / sec

液温 : 25℃。

[0086] 図4の結果から、実施例であるTiめっき品は、比較例であるNiの多孔体と比較して、腐食電流密度が低く抑えられており、生理食塩水の環境に安定であることが示された。この結果から、実施例であるTiめっき品は、生体材料として適していることが分かった。さらに実施例であるTiめっき品は、比較例であるTiの金属板と比較し、腐食電流密度が低く抑えられていた。この結果から、金属板ではなく金属多孔体の構造を採用することで生理食塩水の環境に対する安定性がさらに向上することが示された。

[0087] <<実施例6>>

[海水を模擬した食塩水に対する耐食性]

以下のTiめっき品について、海水を模擬した食塩水に対する耐食性を以下の手順で評価した。

[0088] (試験体の作製)

実施例の試験体として、実施例5で用いたTiめっき品と同じ方法により作製したTiめっき品を準備した。比較例の試験体としてTiの金属板（株式会社ニラコ製）を準備した。

[0089] (耐食性試験)

電解液として海水を模擬した3.3質量%の食塩水を使用したこと以外、上述した[生理食塩水に対する耐食性]の欄に示した条件と同じ条件により、サイクリックボルタンメトリーを行った。結果を図5に示す。図5中、実施例の試験体および比較例の試験体を、それぞれ「Tiめっき品」および「Ti市販品」と表記した。

[0090] 図5の結果から、実施例であるTiめっき品は、比較例であるTi市販品と比較し、電流密度が低く抑えられており、海水に対し高い耐食性を示すことが判明した。これにより実施例であるTiめっき品は、食塩電解用の不溶性電極（陽極）として有望であることが分かった。

[0091] <<実施例7>>

[固体高分子型燃料電池への適性評価]

以下のTiめっき品の固体高分子型燃料電池への適性を以下の手順で評価

した。

[0092] (試験体の作製)

実施例の試験体として、実施例 5 で用いた T i めっき品と同じ方法により作製した T i めっき品を準備した。比較例の試験体として、N i の多孔体（商品名：「セルメット（登録商標）」、住友電気工業株式会社製）および T i の金属板（株式会社ニラコ製）をそれぞれ準備した。

[0093] (適正評価)

電解液として 10 質量%の硫酸ナトリウム水溶液（硫酸を加えて p H = 3 に調整した）（P E F C 模擬電解液）を使用したこと以外、上述した〔生理食塩水に対する耐食性〕の欄に示した条件と同じ条件により、サイクリックボルタンメトリーを行った。結果を図 6 および図 7 に示す。図 6 および図 7 中、実施例の試験体、ならびに比較例の試験体（N i の多孔体および T i の金属板）を、それぞれ「T i めっき品」、「N i 比較用」および「T i 比較用」と表記した。なお図 6 において、「T i めっき品」および「T i 比較用」における各電極の電流密度と電位との相関関係のプロットが重複して現れたため、図 7 において縦軸（電流密度）を拡大することにより、「T i めっき品」および「T i 比較用」における上記相関関係のプロットが区別可能に現れるようにした。

[0094] 図 6 および図 7 の結果から、実施例である T i めっき品は、比較例である N i 比較用と比較し、電流密度が低く抑えられており、固体高分子型燃料電池で使用する集電体材料として有望であることが分かった。

[0095] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって、どのような面からも制限的なものではないと理解されるべきである。本発明の範囲は上記した意味ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0096] 1 チタンめっき部材、10 基材、20 めっき膜、30 アノード、40 容器、50 めっき液組成物。

請求の範囲

- [請求項1] 導電性の表面を有する基材を準備する工程と、
前記基材を、リチウムイオンおよびナトリウムイオンのうち少なくとも1つの第1族金属イオンと、フッ化物イオンと、チタニウムイオンと、を含有する熔融塩チタンめっき液組成物に浸漬する工程と、
前記熔融塩チタンめっき液組成物に浸漬された前記基材がカソードとなるように通電し、前記基材の前記表面をチタンで被覆することにより、前記表面上にチタンめっき膜を形成する工程と、
前記チタンめっき膜を、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物およびフッ化カリウムからなる群より選択される少なくとも1つの化合物を含有する洗浄用熔融塩と接触させて前記チタンめっき膜を洗浄することにより、前記チタンめっき膜を形成する工程において前記チタンめっき膜の表面に付着した第1の付着物を除去する工程と、
前記チタンめっき膜を水洗して、前記洗浄用熔融塩により洗浄する工程において前記チタンめっき膜の前記表面に付着した第2の付着物を除去する工程と、を含む、チタンめっき部材の製造方法。
- [請求項2] 前記第1の付着物を除去する工程において、前記チタンめっき膜の前記洗浄用熔融塩への接触は、前記チタンめっき膜が形成された前記基材を前記洗浄用熔融塩に浸漬することにより行う、請求項1に記載のチタンめっき部材の製造方法。
- [請求項3] 前記熔融塩チタンめっき液組成物は、塩化物イオンをさらに含有する、請求項1または請求項2に記載のチタンめっき部材の製造方法。
- [請求項4] 前記熔融塩チタンめっき液組成物は、前記塩化物イオンと前記フッ化物イオンとの合計100mol%に対する前記フッ化物イオンの量が30mol%以上50mol%以下である、請求項3に記載のチタンめっき部材の製造方法。
- [請求項5] 前記熔融塩チタンめっき液組成物中に含まれる全カチオン100m

○ 1 %に対する前記チタニウムイオンの含有量は、0. 1 m o l %以上 1 2 m o l %以下である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のチタンめっき部材の製造方法。

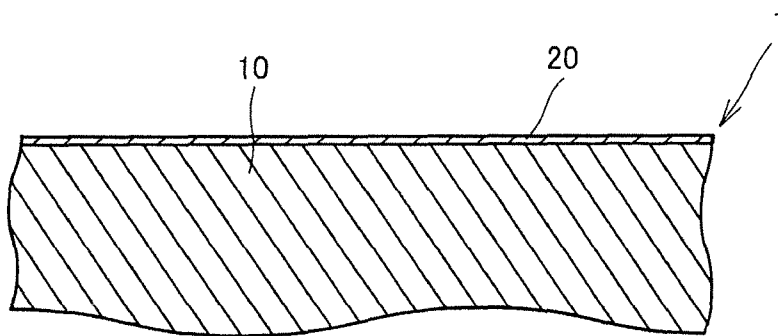
[請求項6] 前記チタンめっき部材は、不溶性電極である、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のチタンめっき部材の製造方法。

[請求項7] 前記チタンめっき部材は、集電体である、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のチタンめっき部材の製造方法。

[請求項8] 前記チタンめっき部材は、生体材料である、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のチタンめっき部材の製造方法。

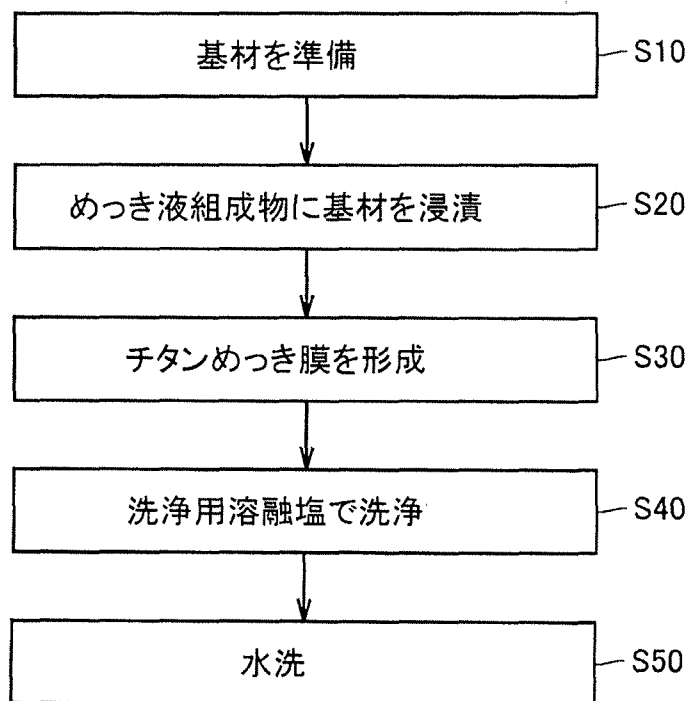
[図1]

FIG.1



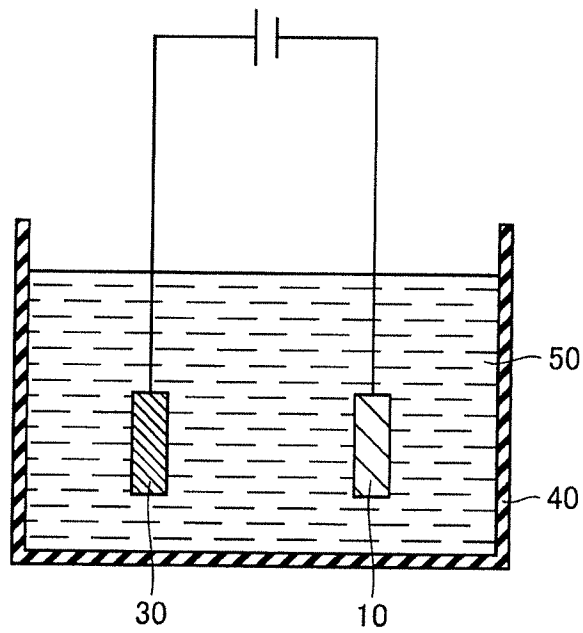
[図2]

FIG.2



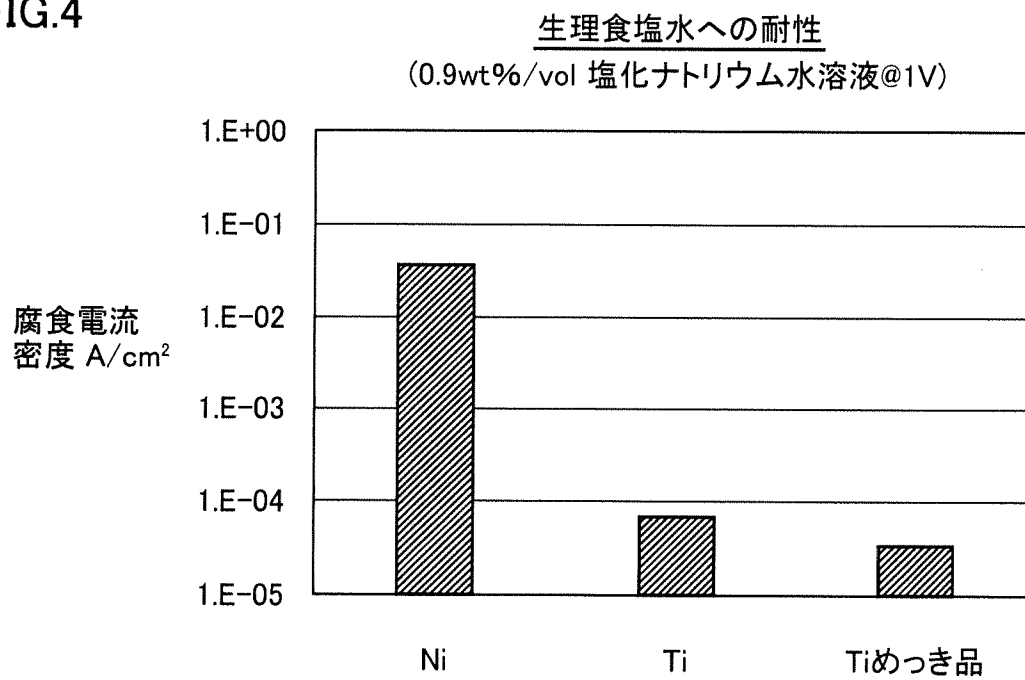
[図3]

FIG.3



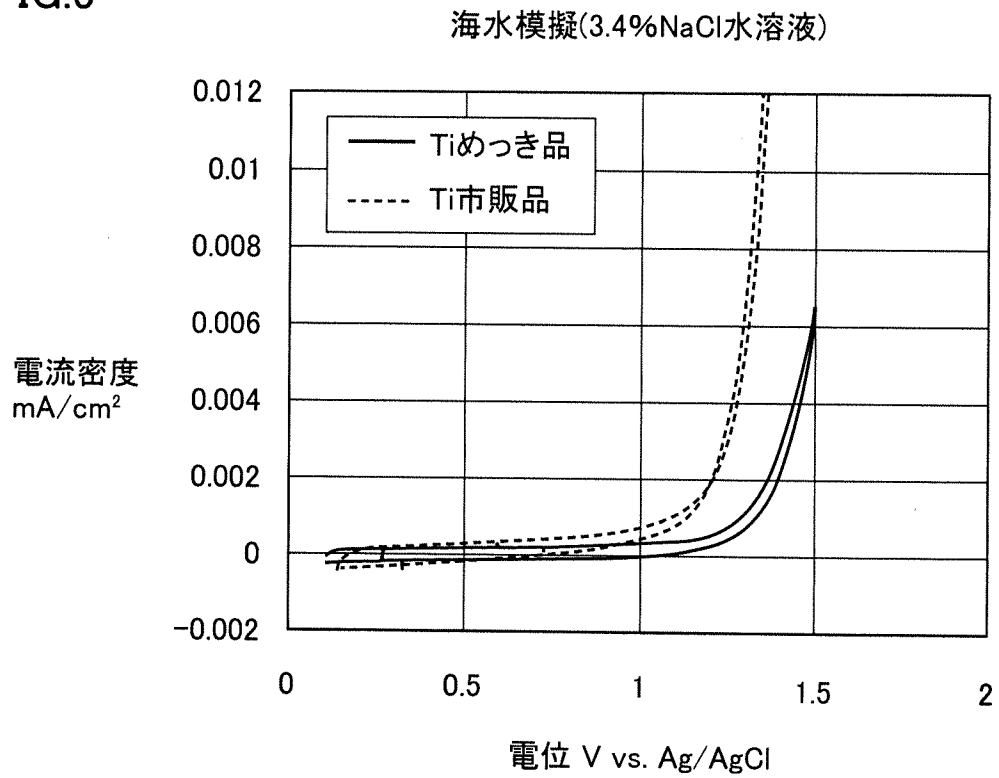
[図4]

FIG.4



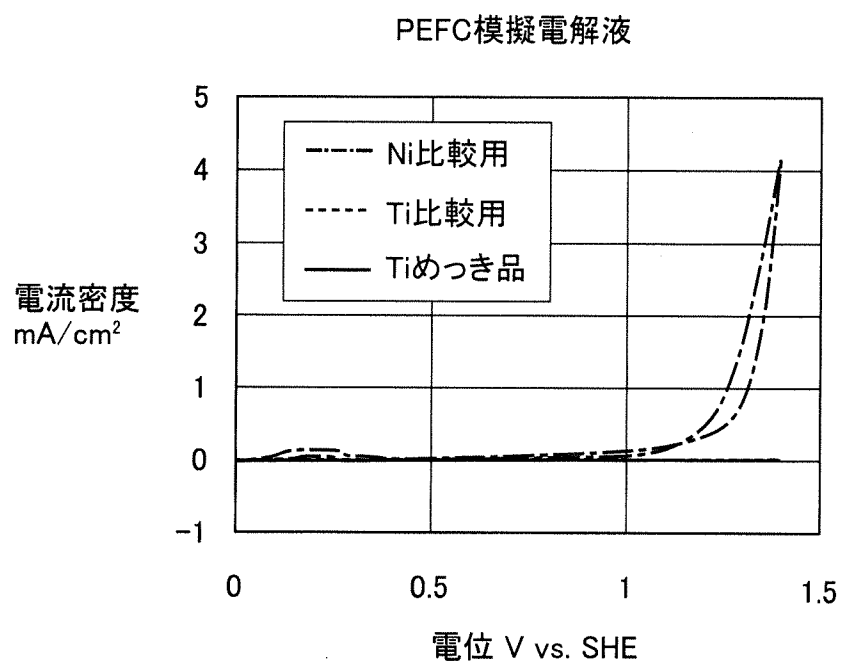
[図5]

FIG.5



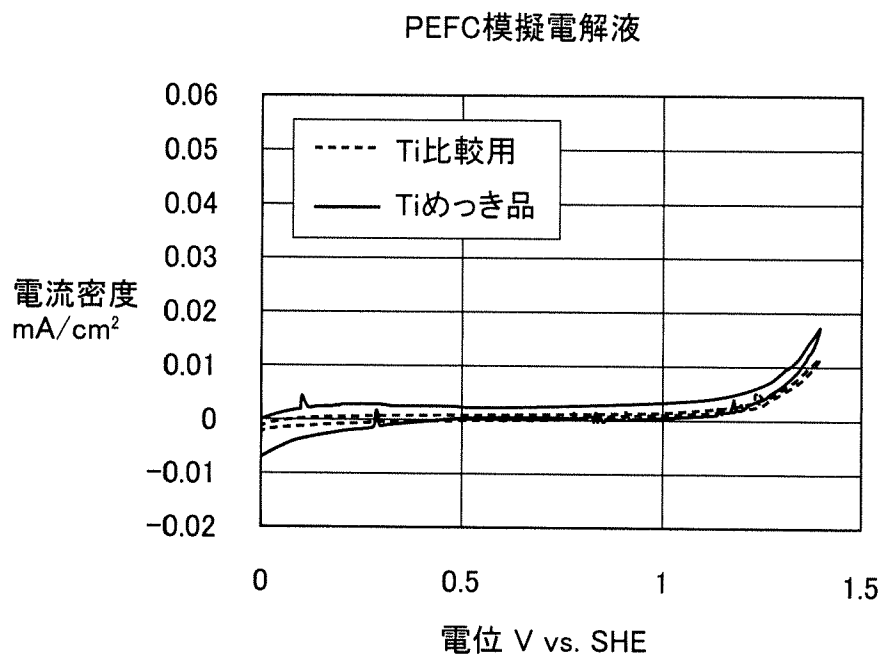
[図6]

FIG.6



[図7]

FIG.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25D5/48(2006.01) i, C23G1/32(2006.01) i, C25D3/66(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C25D5/48, C23G1/32, C25D3/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 51-138511 A (SONY CORP.) 30 November 1976, examples 2-3 & US 4082628 A, examples 1-2 & GB 1542074 A & DE 2623740 A & FR 2312575 A & SE 7606022 A & CA 1107229 A & AU 1424576 A	1-3, 5-8 4
Y A	JP 5-009763 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 19 January 1993, claim 2, paragraphs [0001]-[0009] (Family: none)	1-3, 5-8 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April 2018 (26.04.2018)

Date of mailing of the international search report
15 May 2018 (15.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009738

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	CLAYTON, F. R. et al., "Electrochemical Studies of Titanium in Molten Fluorides", J. Electrochem. Soc. ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1973, vol. 120, no. 9, pp. 1193-1199	1-2, 5-8 <u>3-4</u>
Y A	JP 2000-256898 A (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 19 September 2000, claim 2 & US 6432293 B1, claim 2	6 <u>1-5, 7-8</u>
Y A	JP 2008-192758 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 21 August 2008, paragraphs [0019], [0024] (Family: none)	7 <u>1-6, 8</u>
Y A	JP 9-215743 A (JAPAN ENERGY CORP.) 19 August 1997, claim 1, paragraph [0029] (Family: none)	8 <u>1-7</u>
A	JP 6-173065 A (JAPAN ENERGY CORP.) 21 June 1994, claims, example 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2015-193899 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 05 November 2015, claims, paragraph [0011] (Family: none)	1-8
A	SONG, Jianxun et al., "The Influence of Fluoride Anion on the Equilibrium between Titanium Ions and Electrodeposition of Titanium in Molten Fluoride-Chloride Salt", Materials Transactions, 2014, vol. 55, no. 8, pp. 1299-1303	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/48(2006.01)i, C23G1/32(2006.01)i, C25D3/66(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/48, C23G1/32, C25D3/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 51-138511 A（ソニー株式会社）1976. 11. 30, 実施例 2-3 & US 4082628 A 実施例 1-2 & GB 1542074 A & DE 2623740 A & FR 2312575 A & SE 7606022 A & CA 1107229 A & AU 1424576 A	1-3, 5-8 <u>4</u>
Y A	JP 5-009763 A（三菱マテリアル株式会社）1993. 01. 19, 請求項 2、第 [0001] - [0009] 段落（ファミリーなし）	1-3, 5-8 <u>4</u>

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 04. 2018

国際調査報告の発送日

15. 05. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

國方 康伸

4 E

6 2 1 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y <u>A</u>	F. R. CLAYTON et al., Electrochemical Studies of Titanium in Molten Fluorides, J. Electrochem. Soc. ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1973, Vol. 120 No. 9, p. 1193-1199	1-2, 5-8 <u>3-4</u>
Y <u>A</u>	JP 2000-256898 A (ペルメレック電極株式会社) 2000.09.19, 請求項 2 & US 6432293 B1 請求項 2	6 <u>1-5, 7-8</u>
Y <u>A</u>	JP 2008-192758 A (住友電気工業株式会社) 2008.08.21, 第 [0019] 段落、第 [0024] 段落 (ファミリーなし)	7 <u>1-6, 8</u>
Y <u>A</u>	JP 9-215743 A (株式会社ジャパンエナジー) 1997.08.19, 請求項 1、第 [0029] 段落 (ファミリーなし)	8 <u>1-7</u>
A	JP 6-173065 A (株式会社ジャパンエナジー) 1994.06.21, 特許請求の範囲、実施例 1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2015-193899 A (住友電気工業株式会社) 2015.11.05, 特許請求の範囲、第 [0011] 段落 (ファミリーなし)	1-8
A	SONG Jianxun et al., The Influence of Fluoride Anion on the Equilibrium between Titanium Ions and Electrodeposition of Titanium in Molten Fluoride-Chloride Salt, Materials Transactions, 2014, Vol. 55 No. 8, p. 1299-1303	1-8