

(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5月31日(31.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/097134 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 1/00 (2006.01) C25B 11/02 (2006.01) JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地1 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041844 (72) 発明者: 粟津 知之 (AWAZU, Tomoyuki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1 番1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 真嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1 番1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 西林 良樹 (NISHIBAYASHI, Yoshiki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1 番1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 野平 俊之 (NOHIRA, Toshiyuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 安田 幸司 (YASUDA, Kouji); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 日高 浩司 (HIDAKA, Kouji);
- (22) 国際出願日: 2017年11月21日(21.11.2017)
- (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 2016-227083 2016年11月22日(22.11.2016) JP
特願 2017-050531 2017年3月15日(15.03.2017) 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3 3 号 Osaka (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/

(54) Title: CARBON MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING CARBON MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素材料及び炭素材料の製造方法

図3

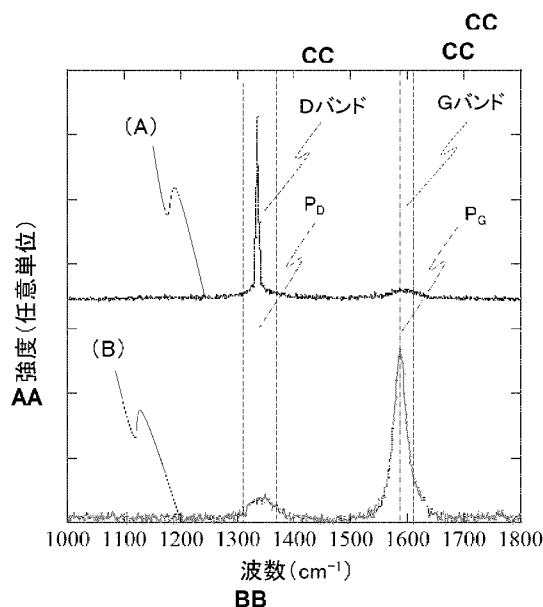


FIG. 3:
AA Intensity (arbitrary units)
BB Wave number
CC Band

(57) Abstract: A carbon material having peaks relating to diamond bonds and/or peaks relating to diamond-like bonds appearing in a range of 1250-1400 cm^{-1} in a spectrum measured by Raman scattering spectroscopy, the full width at half maximum of the largest peak among the peaks appearing in the range of 1250-1400 cm^{-1} or the full width at half maximum of the largest peak and the next-largest peak having a signal of less than 100 cm^{-1} .



〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番
地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人:特許業務法人サンクレスト国際特許事務所(SUNCREST PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区栄町通四丁目 1 番 1 1 号 Hyogo (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))

(57) 要約: ラマン散乱分光法により測定したスペクトルにおいて、 $1250 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる、ダイヤモンドの結合に関連するピークとダイヤモンド状の結合に関連するピークの少なくとも一方を有し、 $1250 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークのうち、最大のピークの半値全幅が、または、最大のピークおよび次に大きいピークの半値全幅のいずれもが、 100 cm^{-1} より小さい信号を有する炭素材料。

明 細 書

発明の名称：炭素材料及び炭素材料の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、炭素材料及び炭素材料の製造方法に関する。

本出願は、2016年11月22日出願の日本出願第2016-227083号、及び、2017年3月15日出願の日本出願第2017-050531号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] ダイヤモンドの製造方法として、例えば、特許文献1には、二酸化炭素雰囲気下に、熔融塩中において、カソード電圧を制御しつつ二酸化炭素の電解還元を行なう方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-89230号公報

発明の概要

[0004] 本開示の1つの側面は、ラマン散乱分光法により測定したスペクトルにおいて、 $1250\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるダイヤモンドの結合に関連するピークとダイヤモンド状の結合に関連するピークの少なくとも一方を有し、

$1250\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークのうち、最大のピークの半値全幅が、または、最大のピークおよび次に大きいピークの半値全幅のいずれもが、 100 cm^{-1} より小さい信号を有する炭素材料に関する。

[0005] 本開示の他の側面は、熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中に、アノードおよび表面が粗面化されたカソードを配置した状態で、前記熔融塩電解液に含まれる前記炭酸イオンおよび前記水酸化物イオンの電解還元を行ない、前記カソード上にダイヤモンドを生成させる工程を

含む炭素材料の製造方法に関する。

[0006] 本開示の他の側面は、熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中に、アノードおよびカソードを配置した状態で、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタンガスを生成する反応が促進される条件下に、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元を行ない、前記カソード上にダイヤモンドを生成させる工程を含む炭素材料の製造方法に関する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、炭素材料の製造方法の原理を示す概略説明図である。

[図2]図2は、炭素材料の製造方法に用いられる電解還元装置の一例を示す概略説明図である。

[図3]図3は、試験例1において、実施例1および比較例1それぞれで作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトルを示すスペクトログラムである。

[図4]図4は、試験例1において、実施例2および比較例2それぞれで作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトルを示すスペクトログラムである。

発明を実施するための形態

[0008] [発明が解決しようとする課題]

二酸化炭素の電解還元を行なった場合、ダイヤモンド構造を形成し得る sp^3 炭素原子よりも sp^2 炭素原子が生じやすい。そのため、特許文献1に記載の方法には、ダイヤモンド構造を形成し難いという欠点がある。なお、「 sp^2 炭素原子」とは、炭素原子同士の結合に際し、 sp^2 混成軌道をとる炭素原子をいう。また、「 sp^3 炭素原子」とは、炭素原子同士の結合に際し、 sp^3 混成軌道をとる炭素原子をいう。

[0009] 本開示は、このような事情に鑑みてなされたものであり、常圧下でダイヤモンドを含む炭素材料を製造することができる、二酸化炭素の電解還元とは異なる新たな炭素材料の製造方法、および、この製造方法で製造された新規

な炭素材料を提供することを目的とする。

[発明の効果]

[0010] 本開示によれば、二酸化炭素の電解還元を行わずに、常圧下に炭素材料を製造することができる。また、新規な炭素材料を提供することができる。

[0011] [発明の実施形態の概要]

最初に、本開示の実施形態の内容を列記して説明する。

(1) 本開示の一実施形態に係る炭素材料は、ラマン散乱分光法により測定したスペクトルにおいて、 $1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる、ダイヤモンドの結合に関連するピークとダイヤモンド状の結合に関連するピークの少なくとも一方を有し、

$1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークのうち、最大のピークの半値全幅が、または、最大のピークおよび次に大きいピークの半値全幅のいずれもが、 100 cm^{-1} より小さい信号を有する。

[0012] 本実施形態に係る炭素材料は、ラマン散乱分光法により測定したスペクトルにおいて、特定のスペクトルを有する新規な炭素材料である。

ここで、「ダイヤモンドの結合」に関連するピークとは、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満に極大値を持つピークである。また、「ダイヤモンド状の結合」に関連するピークとは、 1335 cm^{-1} 以上 1400 cm^{-1} 未満に極大値を持つピークである。

[0013] 本開示の実施形態に係る炭素材料は、ダイヤモンド、DLC (Diamond-like Carbon (ダイヤモンドライクカーボン)) 及びグラッシーカーボン (不定形炭素を含む) の1種又は2種以上を含有するものである。

このような炭素材料は、例えば、工具用の素材、耐磨用の素材として適している。

[0014] (2) 前記炭素材料は、前記スペクトルにおいて、前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークを有し、

前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークの少なくとも一つのピークが

、 1335 cm^{-1} 以上 1370 cm^{-1} 以下の範囲にあることが好ましい。

このような炭素材料は、表面が平坦であり、割れや欠けが少なく、工具用の素材、耐磨用の素材により適している。

[0015] (3) 前記炭素材料は、前記スペクトルにおいて、前記ダイヤモンドの結合に関連するピークを有し、

前記ダイヤモンドの結合に関連するピークは、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にあり、かつ半値全幅が 20 cm^{-1} より小さく、

前記ダイヤモンドの結合に関連するピークの信号を有する部分に六－八面体の結晶体の一部を含まないエリアがあることが好ましい。

このような炭素材料は、表面硬度が高く、割れや欠けが少なく、かつ表面は平坦となるので、工具用の素材、耐磨用の素材として更に適している。

[0016] (4) 前記炭素材料は、基板上に形成された炭素材料であって、

前記ダイヤモンドの結合に関連するピークまたは前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークが、前記基板の主面全体の10%以上のエリアに含まれていることが好ましい。

この場合、前記炭素材料は、当該炭素材料を耐摩耗用の工具等に使用した際に、相手材からの圧迫荷重に耐えて、かつ耐摩耗性を得ることができる状態の炭素材料として、前記基板の主面上に存在していることになるからである。

[0017] (5) 前記炭素材料は、 $1500\sim1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲にグラファイトの結合に関連するピークまたはグラファイト状の結合に関連するピークを有し、

前記ダイヤモンドの結合に関連するピークまたは前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークが、 $1500\sim1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる前記グラファイトの結合に関連するピークまたは前記グラファイト状の結合に関連するピークに比べ、ピーク比において0.15より大きい信号を有することが好ましい。

この場合、工具用の素材、耐磨用の素材として適した十分な高度を確保す

ることができる。

[0018] (6) 前記炭素材料は、アルカリ金属元素を含むことが好ましい。

アルカリ金属が格子間隔の小さい炭素材料中に含まれると、一部で炭素の結合が切れた状態となるので、クラックや割れが誘発し難い材料となるからである。

(7) 前記炭素材料は、ハロゲン元素を含むことも好ましい。

この場合、ハロゲン元素が、一部で結合が切れた炭素が存在する部分に存在し、かつ炭素と結合すると、炭素を安定化し、かつクラックや割れが伸展し難い材料となるからである。

[0019] (8) 本開示の一実施形態に係る炭素材料の製造方法は、熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中に、アノードおよび表面が粗面化されたカソードを配置した状態で、前記熔融塩電解液に含まれる前記炭酸イオンおよび前記水酸化物イオンの電解還元を行ない、前記カソード上に炭素材料を生成させる工程を含む。

[0020] 本実施形態に係る方法では、熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中において、アノードおよびカソードを配置した状態で、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元が行なわれている。そのため、炭酸イオンに由来する sp^2 炭素原子および sp^3 炭素原子ならびに水酸化物イオンに由来する吸着水素原子を生成させることができる。 sp^2 炭素原子は、 sp^3 炭素原子と比べ、吸着水素原子と反応しやすい。したがって、前記 sp^2 炭素原子を、吸着水素原子との反応生成物であるメタンガスとして前記熔融塩電解液から除去することができる。また、炭酸イオン、水酸化物イオンの還元で生成する酸化物イオンは、熔融塩電解液中に残るが、アノードで酸化されて酸素ガスとして前記熔融塩電解液から除去することができる。これにより、カソード上における sp^3 炭素原子の存在率を増やすことができる。また、本実施形態に係る方法では、前記電解還元の際して、表面が粗面化されたカソードが用いられているので、前記カソード上において、前記 sp^3 炭素原子からなる炭素材料を効率よく析出させることができる。したがっ

て、本実施形態に係る方法によれば、二酸化炭素の電解還元を行なわなくとも、常圧下に、水酸化物イオンを用いない場合よりも sp^3 結合が多い炭素材料を製造することができる。

[0021] (9) 前記表面が粗面化されたカソードは、ダイヤモンド砥粒によって表面が粗化されたカソードであることが好ましい。このようなカソードを用いた場合、析出させた炭素材料において sp^3 結合の占める割合がより多くなる。

[0022] (10) 前記溶融塩は、カチオンとして、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種のカチオンと、アニオンとしてハロゲン化物アニオンとを含む溶融塩であることが好ましい。前記溶融塩中において、炭酸イオンおよび水酸化物イオンが安定に存在することができ、炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元を効率よく行なうことができるためである。また、前記溶融塩は、比較的低温で溶解し、溶融後も安定である。

[0023] (11) 前記溶融塩電解液における水酸化物イオン濃度が2mol%以上であることが好ましい。電解還元によって生成する吸着水素原子の量を増加させ、前記溶融塩電解液から sp^2 炭素原子をメタンガスとしてより確実に除去することができるためである。

[0024] (12) 本開示の他の実施形態に係る炭素材料の製造方法は、溶融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む溶融塩電解液中に、アノードおよびカソードを配置した状態で、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタンガスを生成する反応が促進される条件下に、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元を行ない、前記カソード上に炭素材料を生成させる工程を含む。

[0025] 本実施形態に係る方法では、溶融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む溶融塩電解液中において、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタンガスを生成する反応が促進される条件下に、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元が行なわれている。そのため、前記 sp^2 炭素原子を、吸着水素原子との反応生成物であるメタンガスとして前記溶融塩電解液か

らより効率よく除去することができる。これにより、カソード上における sp^3 炭素原子の存在率が高くなるため、カソード上において、より多くの sp^3 結合のある炭素材料を得ることができる。したがって、本実施形態に係る方法によれば、二酸化炭素の電解還元を行なわなくとも、常圧下に、水酸化物イオンを用いない場合よりも sp^3 結合が多い炭素材料を製造することができる。

[0026] (13) 前記溶融塩は、カチオンとして、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種のカチオンと、アニオンとしてハロゲン化物アニオンとを含む溶融塩であることが好ましい。この場合、析出させた炭素材料において sp^3 結合の占める割合がより多くなる。

[0027] (14) 前記溶融塩電解液における水酸化物イオン濃度が2mol%以上であることが好ましい。前記(11)と同様に、電解還元によって生成する吸着水素原子の量を増加させ、前記溶融塩電解液から sp^2 炭素原子をメタンガスとしてより確実に除去することができるためである。

[0028] [発明の実施形態の詳細]

本開示の実施形態の具体例を、適宜図面を参照しつつ以下に説明する。なお、本開示はこれらの例示に限定されるものではなく、添付の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全ての変更が含まれることが意図される。

[0029] 本開示の一実施形態に係る炭素材料の製造方法は、溶融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む溶融塩電解液中に、アノードおよび表面が粗面化されたカソードを配置した状態で、前記溶融塩電解液に含まれる前記炭酸イオンおよび前記水酸化物イオンの電解還元を行ない、前記カソード上に炭素材料を生成させる工程を含む（以下、「実施形態1の方法」ともいう）。

[0030] また、本開示の他の実施形態に係る炭素材料の製造方法は、溶融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む溶融塩電解液中に、アノードおよびカソードを配置した状態で、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタン

ガスを生成する反応が促進される条件下に、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元を行ない、前記カソード上に炭素材料を生成させる工程を含む（以下、「実施形態２の方法」ともいう）。

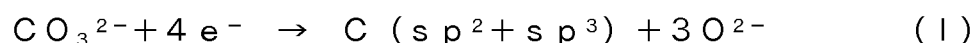
[0031] また、本開示の一実施形態に係る炭素材料は、前記実施形態１の方法、および、前記実施形態２の方法によって製造することができる炭素材料であって、ラマン散乱分光法により測定したスペクトルにおいて、 $1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるダイヤモンドの結合に関連するピークとダイヤモンド状の結合に関連するピークのうちの少なくとも一方を有し、

$1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークのうち、最大のピークの半値全幅が、または、最大のピークおよび次に大きいピークの半値全幅のいずれもが、 100 cm^{-1} より小さい信号を有する炭素材料（以下、「実施形態３の炭素材料」ともいう）である。

[0032] 実施形態１および２の方法の原理を、図１を参照して説明する。図１において、電解還元装置１は、電解槽１１と、熔融塩電解液１２と、アノード１３と、カソード１４と、電源１５とを含む。電解槽１１内には、熔融塩電解液１２が貯留されている。熔融塩電解液１２は、熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む電解液である。アノード１３およびカソード１４は、それぞれ、電解槽１１内において、熔融塩電解液１２中に浸漬するように配置されている。なお、電解還元装置１は、図示しないヒータ、熱電対などをさらに含んでもよい。

[0033] 電解還元装置１において、アノード１３とカソード１４との間に通電すると、熔融塩電解液１２中の炭酸イオン（図中、「 CO_3^{2-} 」）および水酸化物イオン（図中、「 OH^- 」）がカソード１４より電子（図中、「 e^- 」）を受け取る。このとき、カソード１４上では、炭素析出、水素ガス発生およびメタンガス生成が進行する。

[0034] 炭素析出の際の反応は、式（１）：

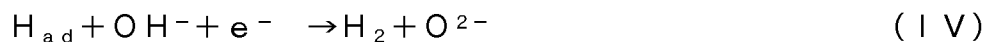


（式中、「 $\text{C}(\text{sp}^2 + \text{sp}^3)$ 」は、 sp^2 炭素原子と sp^3 炭素原子との混

合物を示す)

で表される。式 (I) で表される反応では、炭酸イオンが還元されることにより、 sp^2 炭素原子と、 sp^3 炭素原子と、酸化物イオンとが生成される。このうち、 sp^2 炭素原子は、メタンガス生成の反応に用いられる。一方、 sp^3 炭素原子は、カソード 14 上において、ダイヤモンド構造を形成する。これにより、カソード 14 上にダイヤモンド (図中、「C (sp^3)」) が析出する。

[0035] 水素ガス発生の際の反応は、式 (III) ~ (IV) :



(式中、「 H_{ad} 」は、吸着水素原子を示す)

で表される。式 (III) で表される反応では、水酸化物イオンが還元されることにより、カソード 14 上に吸着水素原子 (図中、「 H_{ad} 」) と、酸化物イオン (図示せず) とが生成される。吸着水素原子は、式 (III') で表される反応、式 (IV) で表される反応およびメタンガス生成の反応に用いられる。式 (III') および式 (IV) で表される反応により、水素ガスが生成される。生成された水素ガスは、熔融塩電解液 12 外に排出される。

[0036] メタンガス生成の反応は、式 (V) :



で表される。式 (V) で表される反応では、式 (I) で表される反応で生成された sp^2 炭素原子と、式 (III) で表される反応で生成された吸着水素原子との反応により、メタンガスが生成される。生成されたメタンガスは、熔融塩電解液 12 外に排出される。これにより、熔融塩電解液 12 から式 (I) で表される反応で生成された sp^2 炭素原子が除去され、カソード付近における sp^3 炭素原子の存在率が高くなる。この sp^3 炭素原子のみがカソード 14 上において、ダイヤモンド構造を形成する。

[0037] このように、実施形態 1 および 2 の方法では、熔融塩中に炭酸イオンと水

酸化物イオンとを共存させ、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元を行なうことにより、以下の（１）および（２）を同時に行なう。

（１）炭酸イオンに由来する sp^2 炭素原子と水酸化物イオンに由来する吸着水素原子とを反応させてメタンガスとして除去すること

（２）ダイヤモンドを含む炭素材料を形成させること

[0038] つぎに、実施形態１および２の方法において、共通する条件などを説明する。実施形態１および２の方法では、電解槽内を不活性ガス雰囲気とした後、カソードおよびアノードを配置し、熔融塩電解液をこの電解槽内に入れ、電解還元を行なうことにより、本開示の実施形態に係る炭素材料を製造することができる。

[0039] 前記不活性ガス雰囲気に用いられる不活性ガスとしては、アルゴンガスなどが挙げられるが、特に限定されない。

[0040] 前記カソードの構成材料としては、例えば、ニッケル、チタン、炭化ケイ素などが挙げられるが、特に限定されない。前記カソードの形状としては、板状などが挙げられるが、特に限定されない。カソードの表面積は、本炭素材料の所望の析出量などに応じて適宜設定することができる。

[0041] 前記アノードとしては、グラッシーカーボン電極、グラファイト電極、ボロンドープダイヤモンド電極、白金電極、イリジウム電極、フェライト系酸素発生電極、酸化スズ系酸素発生電極などが挙げられるが、特に限定されない。前記アノードの形状は、特に限定されない。

[0042] 前記熔融塩電解液は、例えば、熔融塩に、炭酸塩と水酸化物塩とを混合することによって得ることができる。

[0043] 前記熔融塩電解液に用いられる熔融塩は、効率的に sp^2 炭素原子を除去して sp^3 炭素原子のみを残す観点から、 $250 \sim 800^\circ\text{C}$ の融点を有することが好ましい。前記熔融塩としては、例えば、カチオンとして、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれた少なくとも１種のカチオンと、アニオンとしてハロゲン化物アニオンとを含む熔融塩（以下、「熔融塩Ａ」ともいう）； $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Cs}$

Cl 、 $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ 、 $\text{KF}-\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ 、 $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 、 $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ 、 CaCl_2 などが挙げられるが、特に限定されない。これらの溶融塩のなかでは、本開示の実施形態に係る炭素材料をより効率よく析出させる観点から、前記溶融塩Aが好ましい。

[0044] 前記溶融塩Aにおけるカチオンは、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種である。前記カチオンは、(i) 複数種類のアルカリ金属イオン、(ii) 複数種類のアルカリ土類金属、および(iii) 少なくとも1種類のアルカリ金属イオンと少なくとも1種類のアルカリ土類金属イオンとの組み合わせのいずれであってもよい。前記アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどが挙げられる。また、前記アルカリ土類金属イオンとしては、例えば、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオンなどが挙げられる。

[0045] 前記溶融塩Aにおけるアニオンは、ハロゲン化物イオンである。前記アニオンは、1種類のハロゲン化物イオンであってもよく、複数種類のハロゲン化物イオンであってもよい。前記ハロゲン化物イオンとしては、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどが挙げられる。

[0046] 前記溶融塩Aの具体例としては、(a) 複数種類のアルカリ金属ハロゲン化物からなる混合溶融塩（以下、「混合溶融塩a」ともいう）、(b) 複数種類のアルカリ土類金属からなる混合溶融塩（以下、「混合溶融塩b」ともいう）、および(c) 少なくとも1種類のアルカリ金属ハロゲン化物と少なくとも1種類のアルカリ土類金属ハロゲン化物とからなる混合溶融塩（以下、「混合溶融塩c」ともいう）などが挙げられる。前記アルカリ金属ハロゲン化物としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどが挙げられるが、特に限定されない。また、アルカリ土類金属ハロゲン化物としては、例えば、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウムなどが挙

げられるが、特に限定されない。前記混合溶融塩 a としては、例えば、塩化リチウムと塩化カリウムとの混合溶融塩 $\text{LiCl} : \text{KCl} = 20 : 80 \sim 80 : 20$ (mol 比)、好ましくは共晶組成溶融塩 $\text{LiCl} : \text{KCl} = 58.5 : 41.5$ (mol 比) などが挙げられるが、特に限定されない。前記混合溶融塩 b としては、例えば、塩化カルシウムと塩化バリウムとの混合溶融塩 $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 20 : 80 \sim 80 : 20$ (mol 比)、好ましくは共晶組成溶融塩 $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 65 : 35$ (mol 比) などが挙げられるが、特に限定されない。前記混合溶融塩 c としては、例えば、塩化リチウムと塩化カルシウムとの混合溶融塩 $\text{LiCl} : \text{CaCl}_2 = 20 : 80 \sim 80 : 20$ (mol 比)、好ましくは共晶組成溶融塩 $\text{LiCl} : \text{CaCl}_2 = 61 : 39$ (mol 比) などが挙げられるが、特に限定されない。これらの溶融塩 A のなかでは、本開示の実施形態に係る炭素材料をより効率よく析出させる観点から、塩化リチウムと塩化カリウムとの共晶組成溶融塩が好ましい。

[0047] 前記炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩などが挙げられるが、特に限定されない。前記炭酸塩は、入手が容易であることから、好ましくはアルカリ金属炭酸塩およびアルカリ土類金属炭酸塩、より好ましくは炭酸カリウムである。

[0048] 前記水酸化物塩としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物塩；水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物塩などが挙げられるが、特に限定されない。前記水酸化物塩は、入手が容易であることから、好ましくはアルカリ金属水酸化物塩およびアルカリ土類金属水酸化物塩、より好ましくは水酸化カリウムである。

[0049] 前記溶融塩電解液における水酸化物イオン濃度は、電解還元の際に、メタンガス生成の反応を促進して sp^2 炭素原子に由来する析出物の量を減らし、本開示の実施形態に係る炭素材料の収率を向上させる観点から、好ましくは 2 mol % 以上である。

- [0050] 前記熔融塩電解液における炭酸イオン濃度は、電解還元の際に、メタンガス生成の反応を促進して sp^2 炭素原子に由来する析出物の量を減らし、本開示の実施形態に係る炭素材料の収率を向上させる観点から、前記水酸化イオン濃度よりも低いことが好ましい。したがって、前記熔融塩電解液における炭酸イオン濃度は、前記水酸化イオン濃度に応じて、適宜設定することができる。
- [0051] ダイヤモンドの生成の有無は、例えば、ラマン分光法による 1333 cm^{-1} 付近におけるピークの存在、X線回折法または走査電子顕微鏡によるダイヤモンドの結晶の存在などによって確認することができる。通常、ラマンスペクトルにおいて、ダイヤモンドの sp^3 混成軌道に起因する 1333 cm^{-1} 付近に、 $2\sim10\text{ cm}^{-1}$ の半値全幅を有するシャープなピークが見られることが、ダイヤモンドが生成したことの指標となる。
- [0052] つぎに、実施形態1の方法を説明する。実施形態1の方法では、カソードとして表面が粗面化されたカソードが用いられる。前記表面が粗面化されたカソードは、例えば、砥粒によってカソードに用いられる材料の表面を粗面化することなどによって得られる。前記砥粒としては、例えば、ダイヤモンド砥粒、炭化ケイ素砥粒などが挙げられるが、特に限定されない。これらの砥粒のなかでは、本開示の実施形態に係る炭素材料をより効率よく生成させる観点から、ダイヤモンド砥粒が好ましい。前記ダイヤモンド砥粒として、例えば、トーメイダイヤ（株）製、商品名：MD500（中心粒径（ D_{50} ）： $480\sim529\text{ nm}$ ）などを用いることができる。
- [0053] 前記砥粒の粒子径は、カソードにおける本炭素材料の析出を促進するのに十分な粗面を得る観点から、好ましくは 20 nm 以上、より好ましくは 50 nm 以上である。また、砥粒の粒子径は、カソードにおける本炭素材料の析出を促進するのに十分な粗面を得る観点から、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。カソードの表面粗さは、用いられる砥粒の粒子径に応じて適宜設定することができる。
- [0054] 実施形態1の方法において、電解還元を行なう際の熔融塩電解液の温度は

、電解還元の際に、メタンガス生成の反応を促進して sp^2 炭素原子に由来する析出物の量を減らし、本開示の実施形態に係る炭素材料の収率を向上させる観点から、好ましくは 650°C 以上である。なお、電解還元を行なう際の溶融塩電解液の温度の上限値は、用いられる溶融塩の種類に応じて溶融塩電解液の液体成分の揮発を抑制することができる範囲で適宜設定することができる。

[0055] 本炭素材料の生成量を多くする場合、電解還元を行なう際のカソード電位は、好ましくは 1.2 V 以下、より好ましくは 1.1 V 以下、さらに好ましくは 1.0 V 以下である。また、この場合、電解還元を行なう際のカソード電位は、本炭素材料の収率を向上させる観点から、好ましくは 0.5 V 以上である。なお、前記電位は、前記溶融塩電解液のカソードリミットにおいて析出するアルカリ金属の電位を基準として表した電位である。

[0056] 実施形態 1 の方法では、炭酸イオンの還元の際の電流密度よりも水酸化物イオンの還元の際の電流密度が大きくなるように、電解還元を行なってもよい。これにより、メタンガス生成の反応を促進して sp^2 炭素原子に由来する析出物の量を減らすことができる。

[0057] つぎに、実施形態 2 の方法を説明する。実施形態 2 の方法は、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタンガスを生成する反応が促進される条件下に、前記炭酸イオンおよび前記水酸化物イオンの電解還元を行なう点を除き、実施形態 1 の方法と同様の条件などで行なうことができる。実施形態 2 に係る方法では、前記溶融塩電解液中において、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタンガスを生成する反応が促進される条件下に、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元が行なわれている。これにより、前記 sp^2 炭素原子を、吸着水素原子との反応生成物であるメタンガスとして前記溶融塩電解液からより効率よく除去することができる。 sp^2 炭素原子の除去により、カソード上における sp^3 炭素原子の存在率が高くなるため、カソード上において、より多くの本炭素材料を生成させることができる。実施形態 2 の方法では、カソードとして実施形態 1 で用いられるカソードを用

いてもよく、カソードとして表面に粗面化処理が施されていないカソードを用いてもよい。

[0058] sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタンガスを生成する反応が促進される条件としては、例えば、 650°C を超える温度の熔融塩電解液を用いて電解還元を行なうこと；炭酸イオンの還元の際の電流密度よりも水酸化物イオンの還元の際の電流密度が大きくなるように、電解還元を行なうことなどが挙げられるが、特に限定されない。

[0059] 以上のようにして得られる本開示の実施形態に係る炭素材料は、例えば、工業用原料などに有用であり、本炭素材料は工具用の素材、耐磨用の素材などに用いることができる。

前記実施形態1の方法、および、前記実施形態2の方法によって製造することができる実施形態3の炭素材料は、ラマン散乱分光法により測定したスペクトル（以下、ラマンスペクトルともいう）において、 $1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるダイヤモンドの結合に関連するピークとダイヤモンド状の結合に関連するピークのうちの少なくとも一方を有し、

$1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークのうち、最大のピークの半値全幅が、または、最大のピークおよび次に大きいピークの半値全幅のいずれもが、 100 cm^{-1} より小さい信号を有する。

[0060] 前記ラマンスペクトルは、東京インスツルメンツ製の装置（励起光： He-Ne レーザー）を用いて、波数分解能： 1.8 cm^{-1} 、ラマン散乱ピークの波数再現性： 0.5 cm^{-1} 以下で測定したスペクトルである。

このとき、ラマンシフト値（ピーク値）は、高圧合成 IIa 型単結晶ダイヤモンドのラマンスペクトルのピークを 1331 cm^{-1} とした時の値に較正される。

[0061] 実施形態3の炭素材料は、 $1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲（ダイヤモンドの結合および／またはダイヤモンド状の結合に関連する範囲：Dバンド）に少なくとも一つのピークを有し、その範囲での最大ピークの半値全幅が 100 cm^{-1} より小さいことを特徴としている。ピークの位置がこの範囲にあ

る場合、硬質の炭素材料であるために好ましい。半値全幅がこの範囲にある場合、硬質の炭素材料がより硬質になるので好ましい。

また、ピークの位置は、前記炭素材料の硬質性が向上する点から $1320 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることが好ましく、 $1325 \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることがより好ましい。

また、前記半値全幅は、好ましくは 60 cm^{-1} より小さく、より好ましくは 40 cm^{-1} より小さく、さらに好ましくは 30 cm^{-1} より小さく、特に好ましくは 20 cm^{-1} より小さい。半値全幅が小さい方が、より硬く、摩耗の少ない炭素材料となるので、工具用の素材、耐磨用の素材に適している。

[0062] 実施形態3の炭素材料は、特に、最大のピークのピーク位置が 1335 cm^{-1} 以上 1370 cm^{-1} 以下にあることが好ましい。この場合、前記炭素材料は表面が平坦となり、割れや欠けが少なく、そのため、工具用の素材や、耐磨用の素材としてより好ましい素材となる。

また、ピーク位置が 1335 cm^{-1} 以上 1370 cm^{-1} 以下にあるとともに、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にもピークを有し、ピークが複数の位置にあることも同様に好ましい。この場合、前記炭素材料は、複合材のように振る舞うために欠け難く、かつ硬くなる。

[0063] 実施形態3の炭素材料は、特に、ピーク位置が 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満にあり、かつその半値全幅が 20 cm^{-1} より小さい値を持ち、このようなピークが表れる炭素材料のエリア（ 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にある前記ピークを有する空間的な範囲）に六－八面体の結晶体の一部（六－八面体に含まれる四角形や三角形、六角形の平面）を含んでいないことも好ましい。このとき、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にある前記ピークは、最大ピークであることがより好ましい。この場合、炭素材料は、表面硬度が高く、表面は平坦となる。

[0064] 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にあるピークの半値全幅の下限は、 3 cm^{-1} 以上が好ましく、 5 cm^{-1} 以上がより好ましく、 6 cm^{-1} 以上がさらに好ましい。前記ピークの半値全幅は、 3 cm^{-1} 以上であると靱

性が高くなり、 5 cm^{-1} 以上であるとより靱性が高くなり、 6 cm^{-1} 以上であるとさらに靱性が高くなる。

一方、前記ピークの半値全幅の上限は、 20 cm^{-1} より小さいことが好ましく、 12 cm^{-1} より小さいことがより好ましく、 10 cm^{-1} より小さいことがさらに好ましい。前記ピークの半値全幅は、 20 cm^{-1} より小さいと硬度が高くなり、 12 cm^{-1} より小さいとより硬度が高くなり、 10 cm^{-1} より小さいとさらに硬度が高くなる。

[0065] 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にピークを有する炭素材料が、六八面体の結晶体の一部を含んでいない場合（この態様は、六八面体の結晶体の全部を含んでいない態様も包含する）には、前記炭素材料には、割れや欠けが少なくなる。そのため、工具用の素材や、耐磨用の素材として好適である。

従来の 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にピークを有する結晶質のダイヤモンドは、基板上で粒子を成長させると、通常、六八面体の結晶体の一部を含むようになり、この状態のダイヤモンドが基板の一面に覆うこととなる。しかしながら、この状態のダイヤモンドは、必ずしも工具に適しているとは限られず、明確に存在する粒界が割れの原因となることがある。

一方、実施形態3の炭素材料が 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にピークを有し、このようなピークを有する炭素材料のエリアに六八面体の結晶体の一部を含んでいない場合、前記炭素材料は、工具に要求される硬度を維持するとともに、割れや欠けが生じにくい。そのため、工具用の素材として適している。

[0066] 実施形態3の炭素材料において、ピーク位置と半値全幅は、ほぼ 1000 cm^{-1} から 1800 cm^{-1} の直線のバックグラウンドを差し引いて、少なくとも $1250\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークが一つあるという前提で、ローレンツ分布で、最小二乗のカーブフィッティングにより求めたピーク値と半値全幅である。

より好ましくは、加えて $1500 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に、さらにピークがあると想定してカーブフィッティングをした値である。さらに好ましくは、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークが2つあり、 $1500 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に、ピークが2つあると想定してカーブフィッティングした値である。なお、さらに多くのピークを想定しても構わないが、ピーク位置と半値全幅は、ピーク数4以上においては、カーブフィッティングにおける想定ピーク数の違いによっては、大きくは変わらない。

[0067] 実施形態3の炭素材料は、基板上表面に形成された膜状を有するものであってもよい。前記炭素材料は、基板に密着した膜として製造するのにも適している。ここで、前記基板としては、例えば、実施形態1および2の方法で採用したカソードを採用することができる。このような膜状の炭素材料は、工具用の素材、耐磨用の素材、耐摩耗用の工具の素材に適している。

[0068] 前記炭素材料が、基板上に形成された膜である場合、その膜厚は特に限定されないが、 $0.01 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ が好ましい。種々の用途に適用しやすい点からは、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

また、前記基板の形状（表面の形状）は必ずしも平面である必要はなく、曲面であってもよい。基板表面が曲面であっても、曲面である点を差し引いた後の炭素材料からなる膜表面の平坦性も優れている。

[0069] 前記炭素材料が、基板上に形成された膜である場合、上述したラマンスペクトルを充足するエリアの面積が、前記基板の主面の面積の10%以上にあることが好ましい。

この場合、前記炭素材料は、当該炭素材料を耐摩耗用の工具等に使用した際に、相手材からの圧迫荷重に耐えて、かつ耐摩耗性を得ることができる状態の炭素材料として、前記基板の主面上に存在していることになるからである。

前記エリアの面積は、前記基板の主面の面積の20%以上であることがより好ましい。前記20%は炭素材料同士がネットワークを構成し始める比率であり、この場合、更に圧迫荷重に耐えやすく、耐摩耗性により優れた炭素

材料となる。

前記エリアの面積は、前記基板の主面の面積の50%以上であることが更に好ましい。この場合、炭素材料同士のネットワークが完全に構成された状態となり、そのため、圧迫荷重に特に耐えやすく、耐摩耗性に特に優れた炭素材料となる。

前記エリアの面積は、前記基板の主面の面積の80%以上であることが特に好ましい。

本開示の実施形態に係る炭素材料は、基板上に形成された膜とすることにより、当該炭素材料を備えた基板は、例えば、工具や耐摩耗用部材とすることができる。

[0070] 前記炭素材料において、前記ラマンスペクトルは、 $1500\sim1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲にグラファイトの結合に関連するピークまたはグライファイト状の結合に関連するピークを有し、 $1500\sim1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲（グラファイトの結合および／またはグラファイト状の結合に関連する範囲：Gバンド）に現れる最大ピークと対比して、最大ピークの比（Dバンド内の最大ピーク／Gバンド内の最大ピーク）が0.15より大きいことが好ましい。前記最大ピークの比（Dバンド内の最大ピーク／Gバンド内の最大ピーク）は、0.3以上がより好ましく、0.6以上がさらに好ましく、1.5以上が特に好ましい。Dバンドの範囲に現れる最大ピークが大きいほど、前記炭素材料は、硬質で、耐摩耗性が高く、工具として使用するのに適しているからである。

Gバンドの範囲に現れる最大ピークが大きく、前記最大ピークの比（Dバンド内の最大ピーク／Gバンド内の最大ピーク）が0.15以下になると、前記炭素材料は、材料全体が軟らかくなる。

なお、「グラファイトの結合」に関連するピークとは、 1500 cm^{-1} 以上 1650 cm^{-1} 未満に極大値を持つ、半値全幅が 10 cm^{-1} 未満のピークである。また、「グライファイト状の結合」に関連するピークとは、 1500 cm^{-1} 以上 1650 cm^{-1} 未満に極大値を持つ、半値全幅が 10 cm^{-1} 以

上のピークである。

[0071] 前記炭素材料は、アルカリ金属元素やハロゲン元素を含むことが好ましい。特に、ナトリウム、リチウム、又は塩素を含むことが好ましい。アルカリ金属元素やハロゲン元素を含有する場合、前記炭素材料は、亀裂伝搬性が低く抑えられ、割れや欠けが発生し難く、耐久性に優れることになる。

前記アルカリ金属元素の含有量の下限は0.008ppmより大きいことが好ましく、前記アルカリ金属元素の含有量の上限は100ppm未満が好ましい。前記アルカリ金属元素の含有量が100ppm以上では、前記炭素材料における結晶の歪みが大きくなりやすく、点欠陥や空孔などの欠陥が増え、硬度が低下することがある。

前記アルカリ金属元素の含有量の下限は、0.02ppmより大きいことがより好ましく、0.08ppmより大きいことがさらに好ましい。一方、前記アルカリ金属元素の含有量の上限は、20ppm未満がより好ましく、10ppm未満がさらに好ましく、4ppm未満が特に好ましい。

[0072] 前記ハロゲン元素の含有量の下限は0.008ppmより大きいことが好ましく、前記ハロゲン元素の含有量の上限は100ppm未満が好ましい。前記ハロゲン元素の含有量が100ppm以上では、前記炭素材料における結晶の歪みが大きくなりやすく、点欠陥や空孔などの欠陥が増え、硬度が低下することがある。

前記ハロゲン元素の含有量の下限は、0.02ppmより大きいことがより好ましく、0.08ppmより大きいことがさらに好ましい。一方、前記ハロゲン元素の含有量の上限は、20ppm未満がより好ましく、10ppm未満がさらに好ましく、4ppm未満が特に好ましい。

前記アルカリ金属及び前記ハロゲン元素の含有量の上限は、その合計量で100ppm未満であることがより好ましい。

実施例

[0073] 次に、本開示を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本開示は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0074] 実施例 1

(1) 熔融塩電解液 A の調製

塩化リチウム 178 g と塩化カリウム 222 g とをアルミナ製のつぼ〔外径 90 mm × 内径 84 mm × 高さ 120 mm〕に入れて混合し、熔融塩原料を得た。得られた熔融塩原料における塩化リチウムの濃度 (mol%) は、58.5 mol% であった。また、前記熔融塩原料における塩化カリウムの濃度 (mol%) は、41.5 mol% であった。つぎに、前記熔融塩原料を真空条件下に 180℃ で 3 日間乾燥させた。グローブボックス内で、乾燥後の熔融塩原料 400 g に、炭酸カリウム 2 g と、水酸化カリウム 8 g とを添加して混合物 A を得た。得られた混合物 A が入ったつぼをカンタル製円筒容器内に載置した。その後、前記円筒容器内にアルゴンガスを流速：150 mL/min で供給しながら、つぼ内の混合物 A の温度が 650℃ になるように前記混合物 A を加熱することにより、前記混合物 A 中の熔融塩原料を熔融させた。これにより、LiCl-KCl 共晶組成熔融塩を含む熔融塩電解液 A を得た。熔融塩電解液 A における炭酸カリウムの濃度 (mol%) は、0.2 mol% である。また、熔融塩電解液 A における水酸化カリウムの濃度 (mol%) は、2.0 mol% である。

[0075] (2) プレート電極の作製

シャーレ内で少量のダイヤモンドパウダー〔トーメイダイヤ（株）製、商品名：MD500、中心粒径 (D_{50})：480~529 nm〕と、前記ダイヤモンドパウダーと同程度の体積の蒸留水とを混合して砥粒混合物を得た。前記砥粒混合物を、ニッケル製プレート〔8 mm × 5 mm × 0.2 mm〕の表面に手で 1 分間擦り付けた。つぎに、蒸留水で前記プレートの表面を洗浄した後、前記プレートの表面の超音波洗浄を行なった。これにより、前記プレートの表面からダイヤモンドパウダーを除去し、プレート電極を得た。

[0076] (3) 電解還元装置の作製

図 2 に示される電解還元装置 20 を作製した。電解還元装置 20 は、容器 21 と、電解槽 23 と、アルゴンガス流路 25a, 25b と、ヒータ 27 と

、作用極 3 1 a と、カソードとしての作用極 3 1 b と、アノードとしての対極 3 3 と、参照極 3 5 と、熱電対 3 7 と、熔融塩電解液 4 1 を含む。ヒータ 2 7 は、容器 2 1 の外側に設けられている。作用極 3 1 a は、ニッケル製ワイヤー〔直径：1.0 mm〕である。対極 3 3 は、グラッシーカーボン棒〔直径 5 mm〕である。また、参照極 3 5 は、 Ag^+/Ag 電極である。作用極 3 1 a、3 1 b、対極 3 3、参照極 3 5 および熱電対 3 7 それぞれの先端部は、電解槽 2 3 内の熔融塩電解液 4 1 に浸漬されるように容器 2 1 内に配置されている。アルゴンガス流路 2 5 a、2 5 b は、容器 2 1 と接続されている。アルゴンガス流路 2 5 a は、アルゴンガスを容器 2 1 内に供給するための流路である。アルゴンガス流路 2 5 b は、容器 2 1 外にアルゴンガスを排出するための流路である。

[0077] 実施例 1 において、作用極 3 1 b として、実施例 1 (2) で得られたプレート電極を用いた。また、実施例 1 において、熔融塩電解液 4 1 として、実施例 1 (1) で得られた熔融塩電解液 A を用いた。

[0078] 比較例 1

(1) 熔融塩電解液 B の調製

乾燥後の熔融塩原料 400 g に、炭酸カリウム 2 g と、水酸化カリウム 8 g とを添加する代わりに、乾燥後の熔融塩原料 400 g に、炭酸カリウム 2 g を添加したことを除き、実施例 1 (1) と同様の操作を行ない、熔融塩電解液 B を得た。熔融塩電解液 B における炭酸カリウムの濃度 (mol %) は、0.2 mol % である。

[0079] (2) 電解還元装置の作製

実施例 1 (1) で得られた熔融塩電解液 A を用いる代わりに、比較例 1 (1) で得られた熔融塩電解液 B を用いたことを除き、実施例 1 (3) と同様の操作を行ない、電解還元装置を作製した。

[0080] 実施例 2

(1) プレート電極の作製

ニッケル製プレートを用いる代わりにチタン製プレート〔8 mm × 5 mm

× 0.2 mm] を用いたことを除き、実施例 1 (2) と同様の操作を行ない、プレート電極を得た。

[0081] (2) 電解還元装置の作製

実施例 1 (3) で得られたプレート電極を用いる代わりに、実施例 2 (1) で得られたプレート電極を用いたことを除き、実施例 1 (3) と同様の操作を行ない、電解還元装置を作製した。

[0082] 比較例 2

(1) 電解還元装置の作製

実施例 1 (3) で得られたプレート電極を用いる代わりに実施例 2 (1) で得られたプレート電極を用いたこと、および熔融塩電解液 4-1 として、実施例 1 (1) で得られた熔融塩電解液 A を用いる代わりに、比較例 1 (1) で得られた熔融塩電解液 B を用いたことを除き、実施例 1 (3) と同様の操作を行ない、電解還元装置を作製した。

[0083] 試験例 1

以下において、実施例 1～2 および比較例 1～2 それぞれで作製した電解還元装置を用いた。実施例 1 で作製した電解還元装置は、炭酸イオンおよび水酸化物イオンの双方を含む熔融塩電解液 A と、表面が粗面化されたニッケル製プレートからなるカソードを含む。また、実施例 2 で作製した電解還元装置は、炭酸イオンおよび水酸化物イオンの双方を含む熔融塩電解液 A と、表面が粗面化されたチタン製プレートからなるカソードとを含む。一方、比較例 1 で作製した電解還元装置は、炭酸イオンを含み、かつ水酸化物イオンを含まない熔融塩電解液 B および表面が粗面化されたニッケル製プレートからなるカソードを含む。また、比較例 2 で作製した電解還元装置は、炭酸イオンを含み、かつ水酸化物イオンを含まない熔融塩電解液 B および表面が粗面化されたチタン製プレートからなるカソードを含む。

[0084] 65℃で、電解還元装置のカソードとアノードとの間にカソード電位 1.1 V で通電電流量が 50 C/cm² に達するまで通電を行なうことにより、定電位電解を行なった。なお、前記電位は、作用極 31a 上に析出させた金

属リチウムの電位 (Li^+/Li) を基準として表された電位である。

なお、本試験例及び後述する試験例 2 において、同じ電位であれば、電流密度はほぼ同じであり、電気量は時間に比例していた。

[0085] カソード上の析出物のラマンスペクトルを、顕微レーザーラマン分光装置〔(株) 東京インスツルメンツ製、商品名: Nanofinder 30〕を用いて、上述した条件で測定した。

[0086] 試験例 1 において、実施例 1 および比較例 1 それぞれで作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトルを図 3 に示す。図 3 中、(A) は実施例 1 で作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトル、(B) は比較例 1 で作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトルを示す。また、試験例 1 において、実施例 2 および比較例 2 それぞれで作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトルを図 4 に示す。図 4 中、(A) は実施例 2 で作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトル、(B) は比較例 2 で作製した電解還元装置を用いて定電位電解を行なうことによって得られた析出物のラマンスペクトルを示す。図 3 および図 4 中、 P_D は sp^3 混成軌道に起因する $1250 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の D バンドのピーク (ダイヤモンドのピーク含む)、 P_G は sp^2 混成軌道に起因する $1500 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の G バンドのピークを示す。

[0087] 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲のピークは、 sp^3 混成軌道に起因する。また、前記 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲のピークが長距離秩序を有するダイヤモンドの sp^3 混成軌道に起因する場合、当該ピークは、 $2 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ の半値全幅を有するシャープなピークである。一方、 1580 cm^{-1} 付近のピークは、 sp^2 混成軌道に起因する。また、 1360 cm^{-1} 付近のピークは、短距離秩序のダイヤモンド状構造の sp^3 混成軌道に起因する。したがって、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満 (図

中、 P_D 参照)の範囲に $2 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ の半値全幅を有するシャープなピークが見られる場合、析出物がダイヤモンドであることを示す。一方、 $1270 \text{ cm}^{-1} \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (図中、 P_D 参照)の範囲に 10 cm^{-1} を超える半値全幅を有するブロードなピークが見られる場合、半値全幅に応じてその秩序を保つ距離が変わるダイヤモンド状の炭素材料であることを示す。秩序の距離が長いほど、すなわち半値全幅が小さいほど硬質になり、工具素材としては有用である。 1580 cm^{-1} 付近(図中、 P_G 参照)にピークまたはブロードなピークが見られる場合、析出物にダイヤモンドではないものが含まれていることを示す。

[0088] 図3に示された結果から、実施例1で作製した電解還元装置を用いた場合、得られた析出物のラマンスペクトルには、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲に 4 cm^{-1} の半値全幅を有するシャープなピークが見られ、かつ 1580 cm^{-1} 付近にピークがほとんど見られないことがわかる。したがって、実施例1で作製した電解還元装置のカソード上の析出物は、ダイヤモンドであることがわかる。これに対して、比較例1で作製した電解還元装置を用いた場合、得られた析出物のラマンスペクトルには、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲に 60 cm^{-1} の半値全幅を有するブロードなピークが見られ、かつ 1580 cm^{-1} 付近に 20 cm^{-1} の半値全幅を有するピークが見られることがわかる。ここで、その強度比(前者/後者)は0.1程度である。したがって、比較例1で作製した電解還元装置のカソード上の析出物は、半値全幅の小さい($< 5 \text{ cm}^{-1}$)ダイヤモンドの結合を有しておらず、また半値幅の大きい($\geq 5 \text{ cm}^{-1}$)ダイヤモンドの結合もしくはダイヤモンド状の結合を有する炭素材料が sp^2 結合の材料と比べて、ラマン感度が2倍以上低いことから、これらの炭素材料が5%よりも少ないことがわかる。これらの結果から、炭酸イオンおよび水酸化物イオンの双方を含む熔融塩電解液Aを媒体として用いて電気分解を行なうことにより、ニッケル製プレートからなるカソード上にダイヤモンドが析出することがわかる。

[0089] また、図4に示された結果から、実施例2で作製した電解還元装置を用い

た場合、得られた析出物のラマンスペクトルには、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満（図中、 P_D 参照）の範囲に 4 cm^{-1} の半値全幅を有するシャープなピークが見られ、かつ 1580 cm^{-1} 付近（図中、 P_G 参照）には、弱いピークしか見られないことがわかる。したがって、実施例2で作製した電解還元装置のカソード上の析出物は、主成分が半値全幅の小さい（ $<5\text{ cm}^{-1}$ ）ダイヤモンドの結合を有する炭素材料であり、グラファイトの結合またはグラファイト状の結合を含む炭素材料がわずかに含まれている混合物であることがわかる。これに対して、比較例2で作製した電解還元装置を用いた場合、得られた析出物のラマンスペクトルには、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲に 120 cm^{-1} の半値全幅を有するブロードな弱いピークが見られ、かつ 1580 cm^{-1} 付近に 80 cm^{-1} の半値全幅を有するブロードな弱いピークが見られることがわかる。したがって、比較例2で作製した電解還元装置のカソード上の析出物は、半値幅の小さい（ $<5\text{ cm}^{-1}$ ）ダイヤモンドの結合を有する炭素材料ではなく、半値幅の大きい（ $\geq 5\text{ cm}^{-1}$ ）ダイヤモンドの結合もしくはダイヤモンド状の結合を有するDLCに近い炭素材料であることがわかる。

これらの結果から、炭酸イオンおよび水酸化物イオンの双方を含む熔融塩電解液Aを媒体として用いて電気分解を行なうことにより、チタン製プレートからなるカソード上にダイヤモンドが析出することがわかる。

なお、本発明の実施形態のラマンスペクトルにおいて、半値全幅の小さいことは結晶性の秩序が高いことを示し、半値全幅が大きいことは結晶性の秩序が低いことを示す。

[0090] 試験例2

試験例1の手法を採用し、実施例1および2のいずれかの電解還元装置を用いて析出物を得る実験を更に行って別のサンプルを作製し、得られたサンプルを用いて評価を行った。

[0091] (サンプル1～8)

上述した方法でサンプル1～8を得た。得られたサンプル1～8について

ラマンスペクトルを測定した。更に、サンプル 1～8 について、「六－八面体の結晶体の一部を有しているか否か」の観察、「ビッカース硬度」の測定、及び「割れ、欠けの有無」の評価を行った。これらの結果を表 1 に示した。

なお、サンプル 1～4 は実施例 1 の電解還元装置を用いて得られた析出物であり、サンプル 5～8 は実施例 2 の電解還元装置を用いて得られた析出物である。

[0092] 更に、表 1 には、下記の手法で作製した参照サンプル Z のラマンスペクトルを合わせて掲載した。

参照サンプル Z：縦型石英管型（直径 46 mm の石英管使用）のマイクロ波 CVD 装置を用いて、圧力 40 Torr、基板温度 850℃、パワー 300 W、水素ガスに対するメタンガスのモル比が 6% の条件で、シリコン基板上に作製された厚さ 10 μm のダイヤモンドである。

[0093]

[表1]

	D: 1250~1400(cm^{-1})				G: 1500~1650(cm^{-1})				D/G	六-八面体 の結晶体の一部 の有無	ピッカーズ 硬度 (GPa)	割れ、欠け の有無
	最大ピーク の位置 (cm^{-1})	最大ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	次点ピーク の位置 (cm^{-1})	次点ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	最大ピーク の位置 (cm^{-1})	最大ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	次点ピーク の位置 (cm^{-1})	次点ピーク の半値全幅 (cm^{-1})				
サンプル1	1333	19	—	—	1580	22	1620	11	2	有していない	90	無し
サンプル2	1350	29	—	—	1580	25	1620	15	1	有していない	85	無し
サンプル3	1333	11	—	—	1580	30	1620	25	4	有していない	90	無し
サンプル4	1331	4.6	—	—	1579	81	—	—	3.7	有していない	90	無し
サンプル5	1331	4.3	1350	47	1580	28	—	—	2.3	有していない	95	無し
サンプル6	1331	3.9	1349	88	1557	430	—	—	1.5	有していない	90	無し
サンプル7	1352	35	1330	9	1580	28	—	—	0.7	有していない	80	無し
サンプル8	1331	5.1	1349	41	1581	86	—	—	6.9	有していない	90	無し
参照サンプルZ	1355	110	1331	7	1570	90	—	—	2.8	有している	60	無し

[0094] 表1において、1250~1400 (cm^{-1}) の欄の「最大ピークの位置」とは、1250~1400 (cm^{-1}) の範囲に現れるピークの中で、最大のラマン強度を示すピークのラマンシフト値である。同欄の「最大ピークの半値全幅」とは、その最大強度を示すピークの半値全幅である。同欄の「次

点ピークの位置」とは、 $1250 \sim 1400$ (cm^{-1}) の範囲に現れるピークの中で、最大ピークの次に大きいラマン強度を示すピークのラマンシフト値であり、同欄の「次点ピークの半値全幅」とは、最大ピークの次に大きいラマン強度を示す次点ピークの半値全幅である。

また、 $1500 \sim 1650$ (cm^{-1}) の欄の「最大ピークの位置」とは、 $1500 \sim 1650$ (cm^{-1}) の範囲に現れるピークの中で、最大のラマン強度を示すピークのラマンシフト値である。同欄の「最大ピークの半値全幅」とは、その最大強度を示すピークの半値全幅である。また、 $1500 \sim 1650$ (cm^{-1}) の欄の「次点ピークの位置」とは、 $1500 \sim 1650$ (cm^{-1}) の範囲に現れるピークの中で、最大の次に大きいラマン強度を示すピークのラマンシフト値であり、同欄の「次点ピーク半値幅」とは、最大ピークの次に大きいラマン強度を示す次点ピークの半値全幅である。

更に、表1において「D/G」とは、 $1500 \sim 1650$ (cm^{-1}) の範囲に現れるピークの中で、最大のラマン強度を示すピーク強度に対する、 $1250 \sim 1400$ (cm^{-1}) の範囲に現れるピークの中で、最大のラマン強度を示すピークのラマン強度の比率を示す。

[0095] サンプル1～8および参照サンプルZにおける、六八面体の結晶体の一部の有無の観察は、SEMを用いて行った。六八面体の結晶体の一部の有無は、SEM観察によって、三角形や四角形、六角形の平面を観察することができるか否かで判定した。具体的には、以下の手法で判定した。

SEMを用いて、少なくとも $10 \mu\text{m}$ 角が視野に入る倍率（例えば、 $1000 \sim 10000$ 倍）で観察する。基本的に炭素材料の表面が凹凸表面を有することは、表面像のコントラストが $1 \mu\text{m}$ の距離において大きく変化し（明るさの平均値の50%未満、あるいは150%以上になる）、面内で一定とならないことで確認される。一方、炭素材料の表面が平面を有していれば、表面像のコントラストが $1 \mu\text{m}$ 以上に亘って一定（明るさの平均値の50%以上、150%未満におさまる）となり、当該平面の端部に少なくとも2本の稜線（直線）が確認される。このとき、ある平面における2本の稜線の

交わる角度が $60 \pm 5^\circ$ 、 $90 \pm 5^\circ$ 、 $120 \pm 5^\circ$ の範囲のものを、それぞれ三角形の平面、四角形の平面、六角形の平面の一部と判断し、これらが観察された場合に、六八面体の結晶体の一部を有すると判断した。

[0096] 「ビッカース硬度」は、通常の単結晶ダイヤモンドの圧子を用いて、一般的な評価方法によって測定した。前記ビッカース硬度の測定値は、各サンプルの略中央における $1250 \text{ cm}^{-1} \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークが存在する領域内の異なる位置（5箇所）の測定値の平均値である。

[0097] 「割れ、欠けの有無」は、サンプル1～8のそれぞれで得られた析出物を用いて切削工具を試作し、これを用いて標準的な加工試験を行うことによって評価した。

切削工具として、上面（すくい面）がほぼ三角形で、刃先の開き角度が $60 \pm 10^\circ$ 、すくい面と逃げ面との角度が 70° 以上 80° 以下の切削バイトを、所望のサイズ及び形状に切り取った前記析出物の板材を用いて作製した。ここで、前記析出物を $5 \mu\text{m}$ 以上の欠けのない状態にした。前記加工試験における切削条件は、被削材としてアルミニウム材A5052を用い、切削速度 500 m/min 、切込み量 0.1 mm 、送り量 0.01 mm/rev の条件とし、この条件で5時間行った。加工試験後、 $5 \mu\text{m}$ 以上の欠けがあるか否かを基準に欠けの有無を評価した。

また、割れの有無は、切削バイト作製時、及び加工試験時のいずれかで切削バイトに割れ（前記析出物に、当該析出物の長さの $1/3$ 以上のキレツ）が発生したか否かを評価した。

[0098] 表1に示したように、サンプル1～8は、六八面体の結晶体の一部を有していなかった。

また、測定サンプル1～8のビッカース硬度は 80 GPa 以上であった。一方、参照サンプルZのビッカース硬度は 60 GPa とサンプル1～8に比べると低かった。

また、サンプル1～8及び参照サンプルZは、上述した加工試験において割れたり、欠けたりすることがなかった。なお、上述した加工試験の切削条

件は、従来の化学気相法を用いて製造したダイヤモンドでは割れや欠けが発生することのある切削条件であり、サンプル 1～8 の炭素材料は、切削工具等の素材として好適であることが示していた。これは、サンプル 1～8 の炭素材料が、 $1335\text{ cm}^{-1}\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークを有する炭素材料や、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にピークを有し、半値全幅が従来のダイヤモンドの半値全幅より大きいピークを有する炭素材料であるためと推測された。

[0099] (サンプル 11～13)

上述した方法でサンプル 11～13 を得た。得られたサンプル 11～13 について、上述した方法と同様に方法によって「ビッカース硬度」の測定、及び「割れ、欠けの有無」の評価を行った。これらの結果を表 2 に示した。なお、サンプル 11～13 は実施例 1 の電解還元装置を用いて得られた析出物である。

[0100]

[表2]

	D: 1250 ~ 1400 (cm ⁻¹)				G: 1500 ~ 1650 (cm ⁻¹)			D/G	ピッカース 硬度 (GPa)	割れ、欠け の有無
	最大ピーク の位置 (cm ⁻¹)	最大ピーク の半値全幅 (cm ⁻¹)	次点ピーク の位置 (cm ⁻¹)	次点ピーク の半値全幅 (cm ⁻¹)	最大ピーク の位置 (cm ⁻¹)	最大ピーク の半値全幅 (cm ⁻¹)	次点ピーク の位置 (cm ⁻¹)	次点ピーク の半値全幅 (cm ⁻¹)		
サンプル11	1331	4.5	1350	40	1580	25	-	-	80	無し
サンプル12	1352	98	-	-	1558	400	-	-	75	無し
サンプル13	1331	4	-	-	1580	30	-	-	50	無し

[0101] サンプル11～13では、「D/G」の値がサンプル1～8に比べると低いものの、50 GPa以上のピッカース硬度が確保されており、上述した加工試験でも割れや欠けは発生しなかった。

なお、サンプル11～13において、「D/G」の値が低くなっている理由としては、炭素材料の成長を補助する基板上への前処理（粗面化）が不十分であったことや、定電位電解で実験を行っているものの電解時の実際の電圧印加が少なくなってしまったこと、などが考えられた。

また、サンプル 11～13 の結果からは、「D/G」を 0.15 より大きくすることでビッカース硬度を高めることができ、0.3 以上とすることでビッカース硬度を特に高めることができることが明らかとなった。

[0102] (サンプル 21～22)

上述した方法でサンプル 21～22 を得た。得られたサンプル 21～22 について、リチウム、カリウム及び塩素のそれぞれの濃度を測定した。各成分の濃度の測定は、二次イオン質量分析法を用いて行った。また、サンプル 21～22 については、上述した方法と同様に方法によって「ビッカース硬度」の測定、及び「割れ、欠けの有無」の評価を行った。これらの結果を表 3 に示した。なお、サンプル 21～22 は実施例 1 の電解還元装置を用いて得られた析出物である。

更に、前記参照サンプル Z のリチウム、カリウム及び塩素のそれぞれの濃度を上述した方法で測定し、その結果を表 3 に併記した。

[0103]

[表3]

	D: 1250~1400(cm^{-1})				G: 1500~1650(cm^{-1})				D/G		アルカリ金属		ハロゲン元素	ピンカース 硬度 (GPa)	割れ、欠け の有無
	最大ピーク の位置 (cm^{-1})	最大ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	次点ピーク の位置 (cm^{-1})	次点ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	最大ピーク の位置 (cm^{-1})	最大ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	次点ピーク の位置 (cm^{-1})	次点ピーク の半値全幅 (cm^{-1})			リチウム (ppm)	カリウム (ppm)			
サンプル21	1348	28	—	—	1580	24	—	—	1.2	0.8	0.4	2	80	無し	
サンプル22	1331	3.7	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.2	0.9	100	無し	
参照サンプルZ	1355	110	1331	7	1570	90	—	—	2.8	<0.1	<0.1	<0.1	80	無し	

[0104] サンプル21、22の結果から、アルカリ金属元素や、ハロゲン元素を含有する本開示の実施形態に係る炭素材料は、硬度が高くても割れや欠けが発

生しないため、切削工具等の素材として好適であることが明らかとなった。

[0105] (サンプル 3 1 ~ 3 4)

上述した方法でサンプル 3 1 ~ 3 4 を得た。得られたサンプル 3 1 ~ 3 4 について、基板の全面に対する、ダイヤモンドの結合に関連するピークやダイヤモンド状の結合に関連するピークを有する炭素材料が析出したエリアの面積割合 (%) を算出した。面積割合 (%) は、ラマンスペクトルのマッピングデータを取得し、得られたマッピングデータに基づいて算出した。なお、サンプル 3 1 ~ 3 4 は実施例 1 の電解還元装置を用いて得られた析出物である。

また、炭素材料からなる膜が形成されたエリアの面積比率が 5 % である参照サンプル W を別途作製した。

[0106] 参照サンプル W の作製方法は以下の通りである。

基板上に、バインダーを面積比で 5 % 占有する超硬材料 (WC : Co) を作製した後、Co を薄く (5 μ m 程度) 除去し、その表面にダイヤモンドを形成した。このとき、ダイヤモンドの形成は、基板温度を 880℃ とした以外は、参照サンプル Z の作製条件と同じ条件を採用した。その後、WC 上のダイヤモンドを研磨して除去し、Co 上にのみダイヤモンドを残し、参照サンプル W を作製した。

[0107] サンプル 3 1 ~ 3 4 及び参照サンプル W について、上述した方法と同様に方法による「ビッカース硬度」の測定と、後述する方法による「耐摩耗性能」の評価とを行った。結果を表 4 に示した。

上記耐摩耗性能の評価は、各サンプルに同じ荷重で Al_2O_3 材にこすり付けた時の磨耗量を厚さの消耗から算出して行った、具体的には下記の方法で行った。

まず、各サンプルを 300 μ m ϕ の評価サンプルに加工した。

次に、平坦なアルミナ基板上に、0.8 MPa の荷重で 300 μ m ϕ に加工した評価サンプルを押し付け、当該評価サンプルを 5 m/分の速度で円状にスライドさせ、1 時間後の磨耗量を測定した。

また、多結晶ダイヤモンド１００％の素材を用いて全面にダイヤモンド膜を設けた基準サンプルを使用して同様の評価を行い、基準サンプルの摩耗量を測定した。そして基準サンプルの耐摩耗性能を１００％とした際のサンプル３１～３４及び参照サンプルWの耐摩耗性能を算出した。

[0108] [表4]

	D:1250~1400(cm^{-1})				G:1500~1650(cm^{-1})				D/G	エリア (%)	ピッカース 硬度 (GPa)	耐摩耗性能 (ダイヤモンド 100%比) (%)
	最大ピーク の位置 (cm^{-1})	最大ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	次点ピーク の位置 (cm^{-1})	次点ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	最大ピーク の位置 (cm^{-1})	最大ピーク の半値全幅 (cm^{-1})	次点ピーク の位置 (cm^{-1})	次点ピーク の半値全幅 (cm^{-1})				
サンプル31	1333	10	—	—	1582	29	1620	22	1.5	10	95	70
サンプル32	1350	55	—	—	1580	22	—	—	2	20	80	82
サンプル33	1331	4.3	1350	40	1580	35	—	—	0.8	50	90	86
サンプル34	1350	28	1331	6	1580	30	—	—	2.5	80	85	90
参照サンプルW	1355	150	1331	7	1575	100	1620	50	0.2	5	60	30

[0109] サンプル３１～３４及び参照サンプルWの結果から、ダイヤモンドの結合

に関連するピークやダイヤモンド状の結合に関連するピークを有する炭素材料が占めるエリアの割合が大きくなると、耐摩耗性能が向上することが明らかとなった。

[0110] 以上の結果から、熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中において、アノードおよび表面が粗面化されたカソードを配置した状態で、前記炭酸イオンおよび前記水酸化物イオンの電解還元を行なうことにより、前記カソード上に本開示の実施形態に係る炭素材料を生成させることができることがわかる。

また、本開示の実施形態に係る炭素材料は、高硬度で、割れや欠けが発生しにくいことも確認された。

[0111] 実施例 3

(1) 電解還元装置の作製

実施例 1 (3) において、実施例 1 (3) で得られたプレート電極を用いる代わりに、ニッケル製プレート（表面が粗面化されていないプレート）を用いることを除き、実施例 1 (3) と同様の操作を行ない、電解還元装置を得る。

[0112] (2) 定電位電解操作

sp^2 炭素原子と吸着水素原子との反応が促進される条件（電解時の温度が 650°C 以上である条件または炭酸イオンの還元の際の電流密度よりも水酸化物イオンの還元の際の電流密度が大きくなる条件）下に、カソードとアノードとの間にカソード電位 1.1 V で通電電気量が 50 C/cm^2 に達するまで通電を行なうことにより、定電位電解を行なう。なお、前記電位として、作用極 31a 上に析出させた金属リチウムの電位 (Li^+/Li) で校正した電位を用いる。

[0113] カソード上の析出物のラマンスペクトルを、顕微レーザーラマン分光装置〔(株) 東京インスツルメンツ製、商品名: Nanofinder 30〕を用いて、上述した条件で測定した。その結果、析出物のラマンスペクトルには、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にシャープなピークが

見られ、かつ 1580 cm^{-1} 付近にブロードなピークが見られるか、またはピークが見られないことが示される。したがって、析出物がダイヤモンドであることが示される。

- [0114] 以上の結果から、熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中において、アノードおよびカソードを配置した状態で、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子との反応が促進される条件（電解還元を行なう際の熔融塩電解液の温度が 650°C を超える温度である条件または炭酸イオンの還元の際の電流密度よりも水酸化物イオンの還元の際の電流密度が大きくなる条件）下に、前記炭酸イオンおよび前記水酸化物イオンの電解還元を行なうことにより、前記カソード上に本開示の実施形態に係る炭素材料を生成させることができることがわかる。

符号の説明

- [0115] 1 電解還元装置
- 1 1 電解槽
 - 1 2 熔融塩電解液
 - 1 3 アノード
 - 1 4 カソード
 - 1 5 電源
 - 2 0 電解還元装置
 - 2 1 容器
 - 2 3 電解槽
 - 2 5 a, 2 5 b アルゴンガス流路
 - 2 7 ヒータ
 - 3 1 a 作用極
 - 3 1 b 作用極（カソード）
 - 3 3 対極（アノード）
 - 3 5 参照極
 - 3 7 熱電対

4 1 溶融塩電解液

請求の範囲

- [請求項1] ラマン散乱分光法により測定したスペクトルにおいて、 $1250 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる、ダイヤモンドの結合に関連するピークとダイヤモンド状の結合に関連するピークの少なくとも一方を有し、
 $1250 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークのうち、最大のピークの半値全幅が、または、最大のピークおよび次に大きいピークの半値全幅のいずれもが、 100 cm^{-1} より小さい信号を有する炭素材料。
- [請求項2] 前記スペクトルにおいて、前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークを有し、
前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークの少なくとも一つのピークが、 1335 cm^{-1} 以上 1370 cm^{-1} 以下の範囲にある請求項1に記載の炭素材料。
- [請求項3] 前記スペクトルにおいて、前記ダイヤモンドの結合に関連するピークを有し、
前記ダイヤモンドの結合に関連するピークは、 1325 cm^{-1} 以上 1335 cm^{-1} 未満の範囲にあり、かつ半値全幅が 20 cm^{-1} より小さく、
前記ダイヤモンドの結合に関連するピークの信号を有する部分に六ー八面体の結晶体の一部を含まないエリアがある請求項1または請求項2に記載の炭素材料。
- [請求項4] 基板上に形成された炭素材料であって、
前記ダイヤモンドの結合に関連するピークまたは前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークが、前記基板の主面全体の 10% 以上のエリアに含まれている請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の炭素材料。
- [請求項5] $1500 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にグラファイトの結合に関連す

るピークまたはグラファイト状の結合に関連するピークを有し、

前記ダイヤモンドの結合に関連するピークまたは前記ダイヤモンド状の結合に関連するピークが、 $1500 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる前記グラファイトの結合に関連するピークまたは前記グラファイト状の結合に関連するピークに比べ、ピーク比において0.15より大きい信号を有する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の炭素材料。

[請求項6] 前記炭素材料がアルカリ金属元素を含む請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の炭素材料。

[請求項7] 前記炭素材料がハロゲン元素を含む請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の炭素材料。

[請求項8] 熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中に、アノードおよび表面が粗面化されたカソードを配置した状態で、前記熔融塩電解液に含まれる前記炭酸イオンおよび前記水酸化物イオンの電解還元を行ない、前記カソード上に炭素材料を生成させる工程を含む炭素材料の製造方法。

[請求項9] 前記表面が粗面化されたカソードがダイヤモンド砥粒によって表面が粗化されたカソードである請求項8に記載の方法。

[請求項10] 前記熔融塩が、カチオンとして、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種のカチオンと、アニオンとしてハロゲン化物アニオンとを含む熔融塩である請求項8または請求項9に記載の方法。

[請求項11] 前記熔融塩電解液における水酸化物イオン濃度が2 mol %以上である請求項8から請求項10のいずれか1項に記載の方法。

[請求項12] 熔融塩中に炭酸イオンと水酸化物イオンとを含む熔融塩電解液中に、アノードおよびカソードを配置した状態で、 sp^2 炭素原子と吸着水素原子とを反応させてメタンガスを生成する反応が促進される条件下に、前記炭酸イオンおよび水酸化物イオンの電解還元を行ない、前

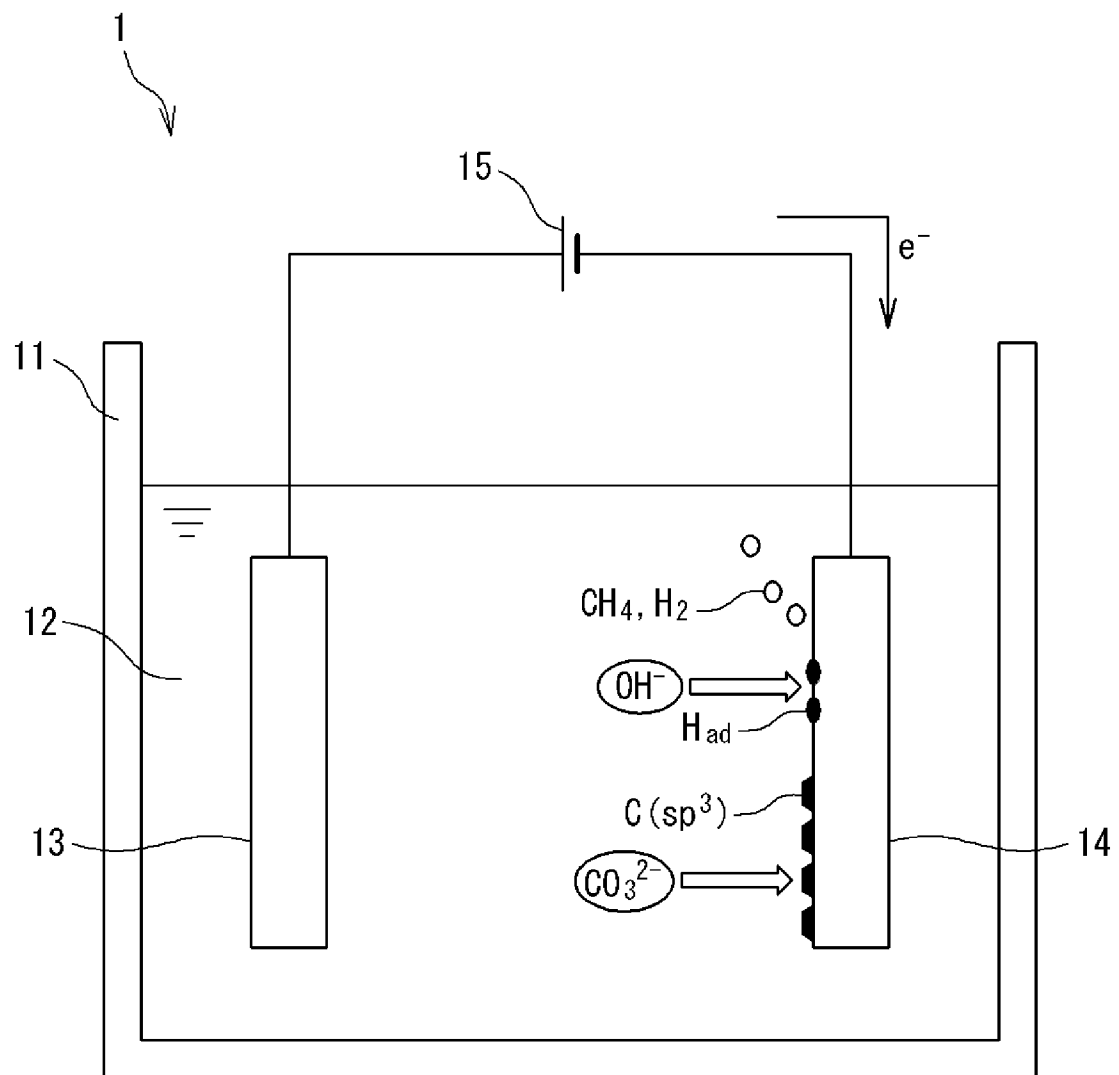
記カソード上に炭素材料を生成させる工程を含む炭素材料の製造方法。
。

[請求項13] 前記溶融塩が、カチオンとして、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種のカチオンと、アニオンとしてハロゲン化物アニオンとを含む溶融塩である請求項12に記載の方法。

[請求項14] 前記溶融塩電解液における水酸化物イオン濃度が2 mol %以上である請求項12または請求項13に記載の方法。

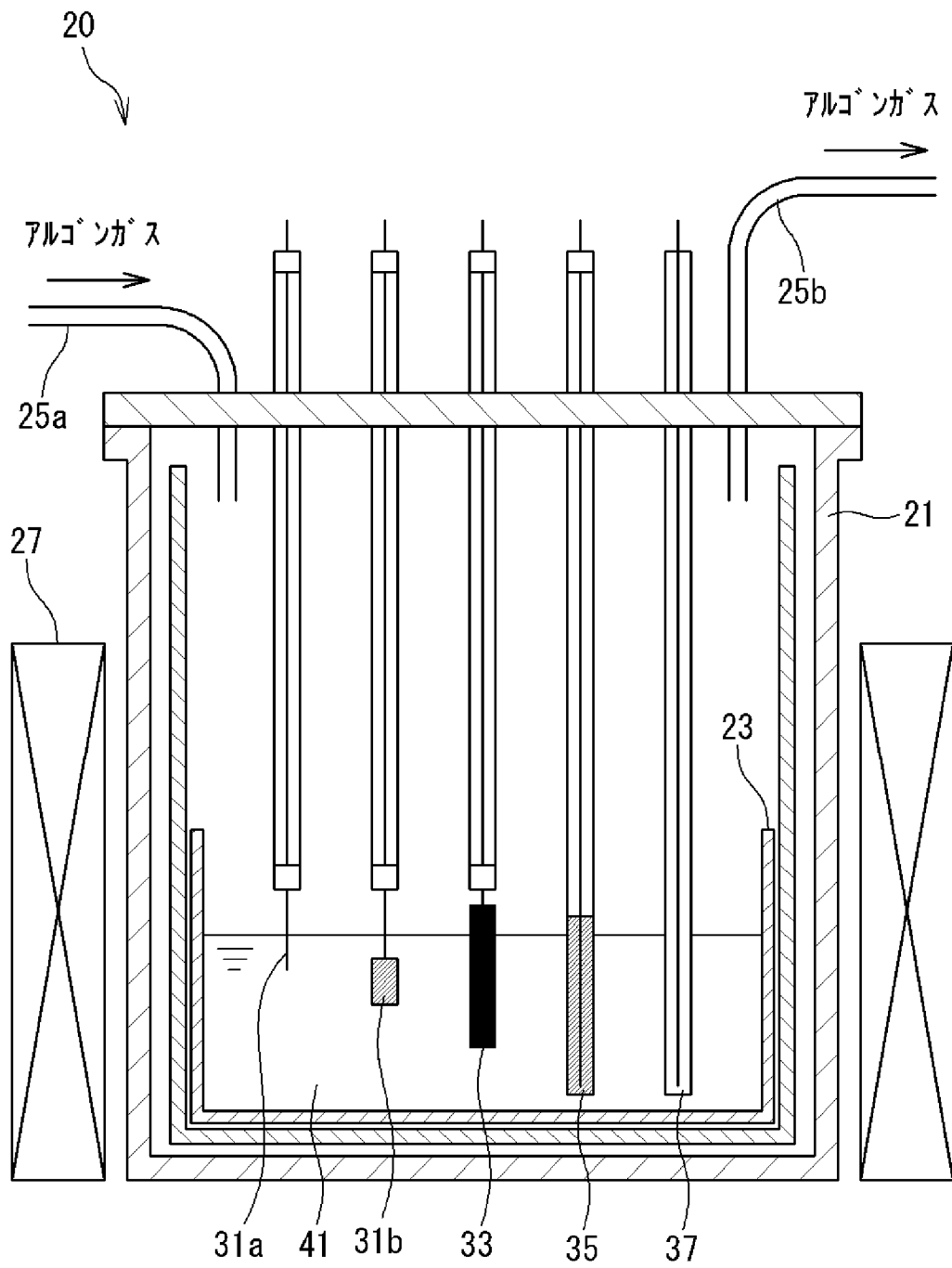
[図1]

図 1



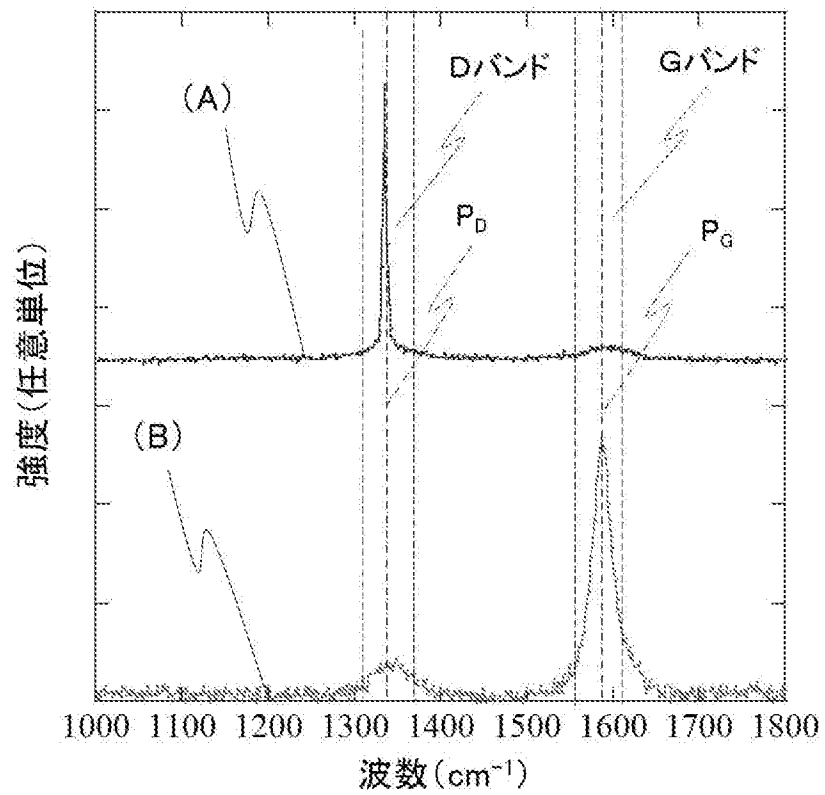
[図2]

図 2



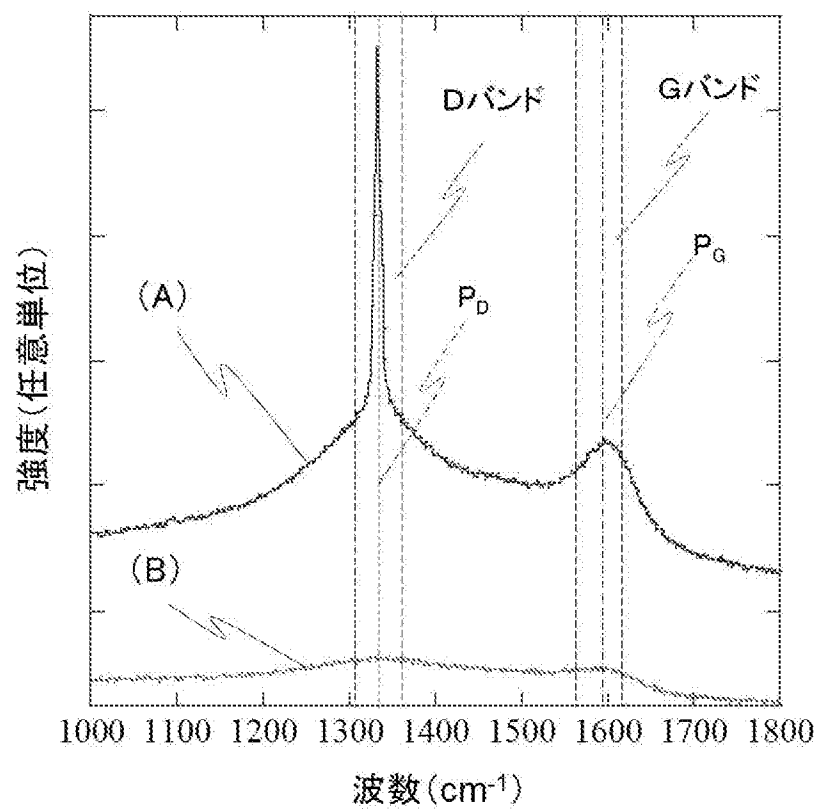
[図3]

図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C25B1/00 (2006.01) i, C25B11/02 (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. C25B1/00, C25B11/02

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 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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.
X A	JP 2016-505490 A (CAMBRIDGE ENTERPRISE LTD.) 25 February 2016, claims, paragraphs [0058]-[0074], fig. 8 & WO 2014/086889 A1, claims, page 20, line 33 to page 24, line 31, fig. 8. & GB 201301299 DO & US 2016/0016805 A1 & CN 104884385 A	1, 5-7 2-4, 8-14
X A	JP 2016-89230 A (THE DOSHISHA) 23 May 2016, claims, paragraphs [0015]-[0026], fig. 1-3 (Family: none)	1, 6, 7 2-5, 8-14



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

Date of mailing of the international search report

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/JP2017/041844

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-224282 A (SAGA UNIVERSITY) 04 December 2014, claims, paragraphs [0017]-[0046], fig. 5 (Family: none)	1-14
A	JP 2007-84890 A (KYOTO UNIVERSITY) 05 April 2007, claims, paragraphs [0009], [0023], [0034]-[0042], fig. 1 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B1/00(2006.01)i, C25B11/02(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. C25B1/00, C25B11/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X A	JP 2016-505490 A (ケンブリッジ エンタープライズ リミテッド) 2016.02.25, [特許請求の範囲], 段落[0058]-[0074], [図 8] & WO 2014/086889 A1, 請求の範囲, 第 20 頁第 33 行-第 24 頁第 31 行, 第 8 図 & GB 201301299 D0 & US 2016/0016805 A1 & CN 104884385 A	1, 5-7 2-4, 8-14
X A	JP 2016-89230 A (学校法人同志社) 2016.05.23, [特許請求の範囲], 段落[0015]-[0026], [図 1]-[図 3] (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5, 8-14

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

12.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

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)

宮本 靖史

4 E

3760

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
A	JP 2014-224282 A (国立大学法人佐賀大学) 2014. 12. 04, [特許請求の範囲], 段落[0017]-[0046], [図 5] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2007-84890 A (国立大学法人京都大学) 2007. 04. 05, [特許請求の範囲], 段落[0009], [0023], [0034]-[0042], [図 1] (ファミリーなし)	1-14