

(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/111792 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C04B 41/85* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053762
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 17 日(17.02.2012)
- (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 2011-032157 2011 年 2 月 17 日(17.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社(KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 積 洋二 (SEKI, Yoji) [JP/JP]; 〒8994312 鹿児島県霧島市国分山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内 Kagoshima (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

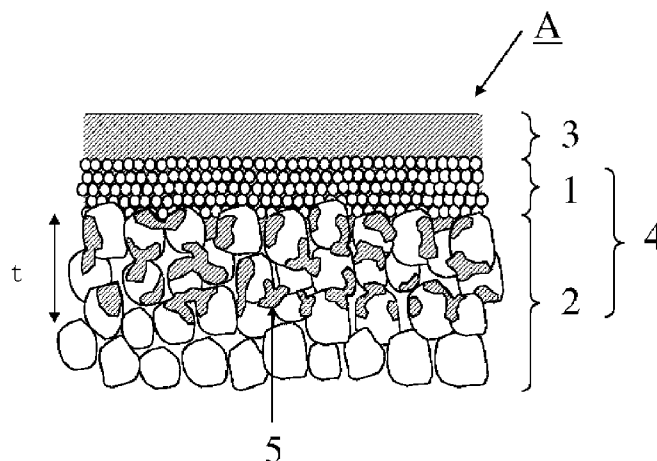
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: CARBON FILM-COATED COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 炭素膜付き複合体およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a carbon film-coated composite with a high transmission speed, and outstanding water resistance and chemical resistance when separating a specified component from different types of mixed fluids, and to provide a method for producing same. [Solution] A carbon film-coated composite, comprising: a ceramic porous base substance obtained by laminating a plurality of ceramic porous layers made from ceramic particles having differing average particle diameters, and a carbon film containing glass-like carbon provided on a first ceramic porous layer, the ceramic porous layer being positioned on the outermost layer of the ceramic porous base material on the side having the smaller average particle size of ceramic particles. Carbon is present in the interior of pores in the first ceramic porous layer and the second ceramic porous layer adjoining said first ceramic porous layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/111792 A1



【課題】 各種の混合流体から特定成分を分離するに際して、耐水性、耐薬品性に優れ、透過速度が大きい炭素膜付き複合体およびその製造方法を提供する。 【解決手段】 異なる平均粒径を有するセラミック粒子からなる複数のセラミック多孔質層が積層されているセラミック多孔質基体と、前記セラミック多孔質基体の最外層に位置するセラミック多孔質層のうち、前記セラミック粒子の平均粒径が小さい側の第一のセラミック多孔質層上に設けられたガラス状炭素を含む炭素膜とを有し、前記第一のセラミック多孔質層および該第一のセラミック多孔質層に隣接する第二のセラミック多孔質層の気孔の内部に炭素が存在する。

明 細 書

発明の名称：炭素膜付き複合体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素膜付き複合体およびその製造方法に関し、特に、含水アルコールの脱水濃縮、天然ガス分離、石油プラントにおける異性体分離等の技術において有用な炭素膜付き複合体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、各種ガスを含有する混合気体中から特定ガスを分離するフィルタや、含水アルコールから水分を除去するフィルタ、触媒を担持したメンブレンリアクター等が用いられているが、安全かつ簡便なことからその適用範囲が広がり、今やこれらの分離濃縮技術は各種燃焼機関をはじめ、食品工業や医療用機器、化学プラントや石油精製プラントの蒸留の一部代替、更には溶剤の回収処理、廃棄物処理等の分野でも注目されている。

[0003] 例えば、水素ガスを分離するフィルタとしては、石油精製プラントにおいて発生するオフガスや、アンモニア合成プラントにおいて発生するパージガスからの水素ガスの回収などに、また二酸化炭素を分離するフィルタとしては、燃費の向上およびパイプラインの腐食防止を目的に天然ガスに含まれる二酸化炭素の除去への応用が研究されている。さらに、酸素を分離するフィルタとしては、医療機器、スポーツ機器、各種燃焼機関用として応用されている。

[0004] 従来、この種の分離膜としては、有機樹脂等の高分子膜や、ゼオライト、ガラスあるいはシリカ膜等の無機多孔質膜からなるものが使用されてきた。しかしながら、高分子膜は一般に分離係数は大きいですが、ガスの透過速度が小さく、またフィルタの耐熱性および耐食性が悪いために酸性やアルカリ性のガスを含む混合ガスや高温のガスに対しては使用することが困難であるといった欠点があった。一方無機多孔質膜は、高分子膜に比べフィルタの耐熱性

および耐食性が向上しガス分離特性は大きくなったものの、実際のプラントに適用するには耐水性、耐薬品性が十分でなく、その適用には多大の制約を伴うといった問題があった。

[0005] 近年、耐水性、耐薬品性が大幅に改善され、かつガス透過特性の優れた膜として炭素からなる分離膜が特に注目されるようになり種々検討されている。特に多孔質基体の表面に炭素膜を被覆した炭素膜付き複合体は、炭素膜自体の強度の制約をほとんど受けず、分離特性の改善手段の幅が広がるため、種々の炭素膜付き複合体やその形成手段が提案されている。

[0006] 例えば、特許文献1には、多孔質体と炭素膜との界面に分離膜の下層として、多孔質体の緻密層に炭素膜材料が浸透した厚さ1mm以下の複合層を形成することで、フラックスを向上できることが開示され、このような分離膜多孔質体複合体の製法として、炭素膜前駆体溶液を多孔質体の表面に接触させる際、多孔質体の細孔内を加圧し、前駆体溶液が多孔質体の表面から細孔内へ浸透し難くすることで、炭素膜および複合層を薄く均一な厚さで形成することが可能となることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表2010-509035号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 多孔質体の表面に炭素膜を被覆した炭素膜付き複合体においては、通常炭素膜と多孔質体の界面に、多孔質体より細孔径の小さな中間層を設けることで、炭素膜の前駆体溶液が多孔質体に進入するのを防ぎ、炭素膜にピンホール等の欠陥が発生するのを抑えている。特許文献1ではさらに多孔質体の細孔内を加圧することで、多孔質体への炭素膜前駆体溶液の進入を抑制している。しかしながら、細孔径の小さな中間層のみに炭素成分が浸透し、多孔質体内部に炭素成分が存在しない場合は、多孔質体の細孔内部における分離気

体の拡散は、炭素膜前後の圧力差に依存するため、透過速度のさらなる向上が見込めないという問題があった。

[0009] 本発明は上記の課題に鑑みなされたもので、各種の混合流体から特定成分を分離するに際して、透過速度および分離係数が大きい炭素膜付き複合体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

[0010] 本発明の炭素膜付き複合体は、異なる平均粒径を有するセラミック粒子からなる複数のセラミック多孔質層が積層されているセラミック多孔質基体と、前記セラミック多孔質基体の最外層に位置するセラミック多孔質層のうち、前記セラミック粒子の平均粒径が小さい側の第一のセラミック多孔質層上に設けられたガラス状炭素を含む炭素膜とを有し、前記第一のセラミック多孔質層および第一のセラミック多孔質層に隣接する第二のセラミック多孔質層の気孔の内部に炭素が存在することを特徴とする。

[0011] 本発明の炭素膜付き複合体の製造方法は、異なる平均粒径を有するセラミック粒子からなる複数のセラミック多孔質層が積層されているセラミック多孔質基体を準備する工程と、前記セラミック多孔質基体の最外層に位置するセラミック多孔質層のうち、少なくとも前記セラミック粒子の平均粒径が小さい側の第一のセラミック多孔質層をガラス状炭素前駆体溶液の中に浸漬し、乾燥させる工程と、前記第一のセラミック多孔質層の表面に、さらに前記ガラス状炭素前駆体溶液を塗布し、乾燥した後、非酸化性雰囲気または真空下で熱処理する工程と、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明の炭素膜付き複合体では、炭素が、ガラス状炭素を含む炭素膜が設けられた最外層に位置する第一のセラミック多孔質層および第一のセラミック多孔質層に隣接する第二のセラミック多孔質層の気孔の内部に存在することにより、炭素膜を優先的に透過してきた分離成分を、炭素膜が設けられた第一のセラミック多孔質層から第二のセラミック多孔質層側へ速やかに移動させ、さらに系外に効率的に排出することができ、結果として分離成分の透

過速度および分離係数を大きくできる。

[0013] 本発明の炭素膜付き複合体の製造方法では、セラミック多孔質基体の最外層に位置するセラミック多孔質層のうち、少なくともセラミック粒子の平均粒径が小さい側の第一のセラミック多孔質層をガラス状炭素前駆体溶液の中に浸漬して、第一のセラミック多孔質層と、第一のセラミック多孔質層に隣接する第二のセラミック多孔質層とにガラス状炭素前駆体を浸透させ、乾燥固化させた後、第一のセラミック多孔質層の表面に、さらにガラス状炭素前駆体を塗布することで、炭素を第一のセラミック多孔質層および第二のセラミック多孔質層の気孔の内部に形成するとともに、第一のセラミック多孔質層の表面に、ガラス状炭素を含む薄く均一な炭素膜が形成された、炭素膜付き複合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本実施形態における炭素膜付き複合体の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本実施形態の炭素膜付き複合体Aは、図1に示すように、異なる平均粒径を有するセラミック粒子からなる複数のセラミック多孔質層1、2が積層されているセラミック多孔質基体4と、セラミック多孔質基体4の最外層に位置するセラミック多孔質層1、2のうち、セラミック粒子の平均粒径が小さい側の第一のセラミック多孔質層1（以下、単に多孔質層1と呼ぶこともある）上に設けられたガラス状炭素を含む炭素膜3とを有している。なお図1では、第一のセラミック多孔質層1よりもセラミック粒子の平均粒径が大きい第二のセラミック多孔質層2（以下、単に多孔質層2と呼ぶこともある）は、単層のセラミック多孔質層としているが、2層以上のセラミック多孔質層からなる多層構造としてもよい。

[0016] 多孔質層2の材料としてはアルミナ、ムライト、コーージェライト、ジルコニア、マグネシア、炭化珪素、窒化珪素などのセラミックスを好適に用いることができる。多孔質層1の材料としてこのようなセラミックスを用いることで、セラミック粒子の平均粒径が小さい側の多孔質層1および炭素膜3と

の熱膨張差、耐熱性、機械的強度、耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐薬品性、耐蝕性を向上できる。

[0017] 多孔質層2を構成するセラミック粒子の平均粒径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更には $1 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。多孔質層2の平均粒径をこのような範囲とすることにより、多孔質層2の機械的強度を高く維持することができると同時に、多孔質層2の表面に、多孔質層2よりもセラミック粒子の平均粒径が小さい多孔質層1を容易に形成することができる。多孔質層2を構成するセラミック粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による多孔質層2の断面写真から、例えばインターセプト法により求めることができる。

[0018] 多孔質層2の平均細孔径は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、更には $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、多孔質層2の気孔率は、 $30 \sim 60\%$ 、更には $30 \sim 50\%$ であることが好ましい。多孔質層2の平均細孔径および気孔率をこのような範囲とすることで、分離成分の透過速度を大きくすると同時に多孔質層2の機械的強度を高く維持することができる。多孔質層2の平均細孔径および気孔率は、水銀圧入法で求めることができる。なお、炭素膜が形成された炭素膜付き複合体Aについては、炭素成分を酸化することにより除去可能な条件、例えば空気中で 800°C 、 30 分程度の条件で炭素膜付き複合体Aを熱処理するなどして、炭素膜付き複合体Aの表面および細孔内部から炭素成分を除去した後、多孔質層2部分を切り出し、平均細孔径を測定すればよい。

[0019] 第二のセラミック多孔質層2よりもセラミック粒子の平均粒径が小さい第一のセラミック多孔質層1の材料としては、アルミナ、ムライト、コーゼライト、ジルコニア、マグネシア、炭化珪素、窒化珪素などのセラミックスを好適に用いることができる。

[0020] 多孔質層1を構成するセラミック粒子の平均粒径は、多孔質層2を構成するセラミック粒子の平均粒径よりも小さいものであり、 $1.0 \mu\text{m}$ よりも小さいことが好ましく、更には $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。多

孔質層 1 の平均粒径を、多孔質層 2 を構成するセラミック粒子の平均粒径よりも小さく、かつ $1.0 \mu\text{m}$ よりも小さくすることにより、多孔質層 1 の上面に形成する炭素膜 3 の厚みを薄くすることができ、透過速度の大きな炭素膜付き複合体 A とすることができる。なお、多孔質層 1 をディッピングやスピンコート等の方法により形成する場合、原料粉末の粒子の凝集を抑制するという観点から、多孔質層 1 を構成するセラミック粒子の平均粒径は $0.02 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。

[0021] 多孔質層 1 の平均細孔径は、多孔質層 2 の平均細孔径よりも小さいものであり、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、さらには $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、多孔質層 1 の気孔率は $30 \sim 60\%$ 、更には $30 \sim 50\%$ であることが好ましい。多孔質層 1 の平均細孔径および気孔率をこのような範囲とすることで、ガラス状炭素前駆体を多孔質層 1 の内部およびそれに隣接する多孔質層 2 の内部にまで浸透させるとともに、多孔質層 1 の上面に薄く均一な炭素膜 3 を形成することができ、透過速度の大きな炭素膜付き複合体 A とすることができる。多孔質層 1 の平均細孔径および気孔率は、水銀圧入法で求めることができる。なお、炭素膜が形成された炭素膜付き複合体 A については、多孔質層 2 の平均細孔径を測定する場合と同様に炭素成分を除去した後、多孔質層 1 部分を切り出し、平均細孔径を測定すればよい。

[0022] 多孔質層 1 の厚さは、それに隣接する多孔質層 2 の表面に存在する凹凸を多孔質層 1 で覆うことができる厚さであればよい。多孔質層 1 上にピンホール等の表面欠陥が残留するのを防ぎ、かつ透過速度を大きくするという点から、多孔質層 1 の厚さは、それに隣接する多孔質層 2 の表面を構成するセラミック粒子の平均粒径の $1 \sim 50$ 倍の範囲であることが好ましく、更には $2 \sim 20$ 倍の範囲であることがより好ましい。

[0023] 多孔質層 2 の表面上に多孔質層 1 を形成するには、例えば、アルミナ、ムライト、コージェライト、ジルコニア、マグネシア、炭化珪素、窒化珪素等の、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ よりも小さい、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下セラミック粒子からなる原料粉末を適宜秤量し、例えば親水性の分散剤を用い

て水に分散させ、例えばディップコート法（浸漬塗布法）等の塗布手段を用いて多孔質層 2 の表面に塗布し、乾燥した後、熱処理するなどの方法を用いることができる。

[0024] 多孔質層 1 の上面に形成される炭素膜 3 はガラス状炭素を含むもので、ガラス状炭素とは、光学顕微鏡レベルで観察したとき、粒界等の内部構造をもたず均一な外観からなる炭素と定義され、炭素粒子とは全く異なる。なお、本明細書にいうガラス状炭素とは、内部に微細な細孔が多数存在する分子ふるい作用を有するものであり、気体または液体からなる流体の成分のうち、分子直径がガラス状炭素の細孔よりも小さい成分は、炭素膜 3 を構成するガラス状炭素の細孔を透過することになる。

[0025] なお、分離成分の分離係数 α は、炭素膜 3 のラマンスペクトル（レーザー波長：514.3 nm）から計算される R 値（D バンドのピーク強度 / G バンドのピーク強度）を、分離成分の種類に応じて制御することにより高めることもできる。その理由は明らかではないが、一般的に、炭素材料に関して、R 値の増加はグラファイト構造の乱れや結晶子サイズの減少を意味しており、非晶質構造を有する炭素膜 3 の微細構造は、グラフェンシートが何枚か積層した層状アモルファスであり、その層状アモルファスの大きさが結晶子サイズに対応すると考えられる。ここで、分離成分が透過する炭素膜 3 中の細孔は、結晶子と結晶子の間の空隙に対応すると考えられる。従って、結晶子のサイズをある範囲に制御することにより、結晶子間の空隙の大きさを制御する、すなわち炭素膜 3 の細孔径を、分離成分を選択的に透過させることが可能な大きさに制御することで分離係数 α が向上すると考えられる。

[0026] 例えば、エタノールから水を分離する炭素膜 3 については、R 値が 0.840 ~ 0.920 の範囲、特に 0.870 ~ 0.915 の範囲にあることが好ましい。炭素膜 3 の R 値を 0.840 ~ 0.920 の範囲とすることで、水の分離係数 α を高くすることができる。

[0027] 炭素膜 3 の厚さは、ピンホール等の欠陥発生を抑制し、透過速度を大きくするという点から、0.01 ~ 5 μm の範囲であることが好ましく、特に

0. 1～3 μm の範囲であることが好ましい。

[0028] 本実施形態の炭素膜付き複合体Aにおいては、炭素膜3と接する多孔質層1および多孔質層1に隣接する多孔質層2の気孔の内部に、炭素5が存在している。炭素膜3をガス分離または浸透気化分離により優先的に透過してきた分離成分は、炭素5に対する親和性が高いため、炭素膜3と接する多孔質層1および多孔質層1に隣接する多孔質層2の気孔の内部に炭素5が存在することにより、分離成分が炭素5を介して気孔の内部を移動することが可能となり、多孔質層1からそれに隣接する多孔質層2側へ速やかに移動し、さらに多孔質層2から効率的に系外に排出される。その結果、本実施形態の炭素膜付き複合体Aでは、透過速度および分離係数を大きくすることができる。特に、炭素5が多孔質層1および多孔質層2の気孔の内面を覆うように存在する場合は、分離成分が気孔の内面である炭素5の表面を表面拡散により速やかに移動することが可能となり、さらに透過速度が向上する。なお、炭素5は、多孔質層1および多孔質層1に隣接する多孔質層2の気孔の内面全てを覆っていなくても構わない。炭素膜3と接する多孔質層1およびそれに隣接する多孔質層2の気孔の内面に炭素5が存在するか否かは、多孔質層1およびそれに隣接する多孔質層2の断面に、例えばPtを蒸着し、エネルギー分散型X線分析(EDS)により炭素由来のピークが存在するか否かを分析することで確認できる。

[0029] また、本実施形態の炭素膜付き複合体Aでは、炭素膜3に接する多孔質層1の気孔の内部に存在する炭素5と、炭素膜3とがつながっていることが望ましい。またさらに、多孔質層1の気孔の内部に存在する炭素5と、多孔質層1に隣接する多孔質層2の気孔の内部に存在する炭素5とがつながっていることが望ましい。多孔質層1の気孔の内部に存在する炭素5と、炭素膜3とがつながっていることにより、炭素膜3を優先的に透過してきた分離成分を、多孔質層1の方へ効率的に移動させることができ、またさらに、多孔質層1および多孔質層2の気孔の内部に存在する炭素5がつながっていることにより、分離成分をさらに多孔質層1に隣接する多孔質層2の方へ効率的に

移動させることができ、結果として透過速度および分離係数を大きくできる。なお、多孔質層 1 の気孔の内部に炭素 5 が充填されていることにより、より薄く均一な炭素膜 3 を形成することが可能となる。なお、熱処理時に生じる応力により炭素膜 3 に発生するクラックや炭素膜 3 の剥離を抑制するため、多孔質層 1 の気孔の内部に充填されている炭素 5 は、炭素膜 3 と同様にガラス状炭素を含んでいることが好ましい。

[0030] 本実施形態の炭素膜付き複合体 A の製法について説明する。まず、例えば平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ のセラミック粒子からなり、平均細孔径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、気孔率が $30 \sim 60\%$ の多孔質体 2 を準備し、この多孔質体 2 の一方の主面上に、例えば、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以下のセラミック粒子からなる多孔質層 1 を形成する（基体作製工程）。多孔質層 1 は、アルミナ、ムライト、コーージェライト、ジルコニア、マグネシア、炭化珪素、窒化珪素などの平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ よりも小さいセラミック粒子からなる原料粉末を適宜秤量し、例えば親水性の分散剤を用いて水に分散させ、例えばディップコート法（浸漬塗布法）などの塗布手段を用いて多孔質体 1 の一方の主面上に塗布し、乾燥した後、熱処理する。このとき、形成された多孔質層 1 を構成するセラミック粒子はネックにより部分的に結合していれば良く、その粒径は原料粉末の粒径にほぼ等しい。

[0031] 得られたセラミック多孔質基体 4 の少なくとも多孔質層 1 側に、溶媒に溶かした芳香族ポリイミド、ポリピロロン、ポリフルフリルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、リグニン誘導体、木タール、竹タール等をガラス状炭素前駆体溶液としてディップコートし、乾燥する（塗布工程 1）。その後、さらにセラミック多孔質基体 4 の多孔質層 1 の表面にガラス状炭素前駆体溶液をディップコートし、乾燥して（塗布工程 2）、非酸化性雰囲気中または真空中で、 $550 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することにより、多孔質層 1 上面に炭素膜 3 が形成され、多孔質層 1 および多孔質層 1 に隣接する多孔質体 2 の気孔の内部に炭素 5 が形成された本実施形態の炭素膜付き複合体 A を得ることができる。このようにして形成された炭素膜 3 および炭

素5は、細孔壁に官能基を有していると考えられ、この官能基と親和性のある各種の特定成分を混合流体から分離する際に優れた分離性能を発揮すると考えられる。なお、塗布工程2において使用するガラス状炭素前駆体溶液中のガラス状炭素前駆体の濃度は、塗布工程1にて使用したガラス状炭素前駆体溶液と同等またはそれ以上であることが望ましい。これにより、多孔質層1上面に薄く均一な炭素膜3を形成することができる。なお、多孔質層1に隣接する多孔質層2の気孔の内部に炭素5が存在する領域の厚さや、気孔の内部における炭素5の形成状態は、塗布工程1で使用するガラス状炭素前駆体の種類や溶液中の濃度、浸漬時間により調整できる。また、ガラス状炭素前駆体の種類や溶液中の濃度、熱処理条件により、炭素膜3を構成するガラス状炭素の細孔径を調整することで、分子直径の異なる種々の気体や液体を分離することが可能である。

[0032] 本実施形態の炭素膜付き複合体Aでは、高い耐水性、耐薬品性を有し、また透過速度および分離係数も大きいため、低濃度のアルコールの脱水・濃縮、酢酸の脱水・濃縮、石油精製プラントやアンモニア合成プラントでの水素ガス回収、天然ガスからの二酸化炭素除去、酸素富化など過酷な条件下において優れた分離性能を発揮できる。

実施例

[0033] まず、炭素膜と接する多孔質層の原料であるアルミナ粉末（平均粒径0.02～0.9 μ m）を水とポリビニルアルコール（PVA）に分散させ、アルミナスラリーを作製した。多孔質体として、表1に記載したような平均粒径、平均細孔径、気孔率を有するアルミナ製の単層の多孔質管（外径12mm、内径9mm、長さ100mm、京セラ製）を用いた。これらの多孔質管の端部の開口部を密閉した後に、先に作製したアルミナスラリーに浸漬して一定速度で引き上げ、多孔質管の外表面に多孔質管よりもセラミック粒子の平均粒径が小さい第一のセラミック多孔質層となる被膜を形成し、乾燥した。その後、多孔質管全体を1100℃で熱処理し、外表面に多孔質管よりもセラミック粒子の平均粒径が小さい第一のセラミック多孔質層が形成されたア

ルミナ多孔質基体を作製した。このアルミナ多孔質基体の走査型電子顕微鏡（SEM）による断面写真から、多孔質管の外表面に形成された第一のセラミック多孔質層（以下、単に多孔質層ともいう）の厚さと多孔質層を構成するセラミック粒子の平均粒径を求め、表1に記載した。なお、セラミック粒子の平均粒径はインターセプト法で算出した。

[0034] 次に、塗布工程1に用いるガラス状炭素前駆体溶液（以下、単に前駆体溶液という場合もある）として、フェノール樹脂粉末をテトラヒドロフラン（THF）に溶解させて濃度20%のフェノール樹脂溶液を作製した。そして、表1に示すような条件でアルミナ多孔質基体を前駆体溶液に浸漬し、100mm/分の速度で引上げて、ガラス状炭素前駆体溶液を多孔質層およびそれに隣接する多孔質管に浸透させ、130℃で10分間乾燥させた。ここで、端部を密閉しなかった試料とは、基体作製工程において密閉した多孔質管の端部を、前駆体溶液中に浸漬する前に開口したものである。

[0035] 塗布工程2に用いるガラス状炭素前駆体溶液として、塗布工程1の場合と同様にして濃度35%のフェノール樹脂溶液を作製した。この前駆体溶液に、塗布工程1を経たアルミナ多孔質基体を浸漬して1分間保持した後、100mm/分の速度で引上げて、多孔質層上面にフェノール樹脂の被膜を形成し、130℃で10分間乾燥させた。その後、多孔質基体全体を窒素雰囲気中850℃で10分間熱処理し、炭素膜付き複合体を作製した。なお、塗布工程2では、塗布工程1において多孔質管の端部を開口した試料も、再度端部を密閉した状態で浸漬処理を施している。

[0036] 作製した種々の炭素膜付き複合体について以下のような評価を行い、その結果を表2に記載した。

[0037] 多孔質層上に形成された炭素膜は、光学顕微鏡による観察において、いずれの試料についても粒界等の内部構造は確認できず、ガラス状炭素からなるものであった。

[0038] 炭素膜の厚さは、作製した炭素膜付き複合体の断面にPtを蒸着して、エネルギー分散型X線分析（EDS）機能付きの走査型電子顕微鏡（SEM）

を用いて分析し、測定した。同時に、エネルギー分散型X線分析（EDS）を用いて多孔質層およびそれに隣接する多孔質管の内部において炭素由来のピークが存在することを確認し、多孔質層と多孔質管の界面部分から、多孔質管側に炭素由来のピークが検出されなくなった部分までの距離を、多孔質管の気孔内部に炭素が存在する領域の厚さ t とした。なお、いずれの試料も、多孔質層の気孔の内部には炭素が充填されており、その炭素は内部構造をもたず均一な外観を有するガラス状炭素であった。

[0039] 作製した炭素膜付き複合体の分離特性の評価として、水／エタノール混合溶液の浸透気化分離測定を、供給側（炭素膜付き複合体の炭素膜側）を大気圧とし、透過側（炭素膜付き複合体の多孔質体側）を真空として、炭素膜付き複合体の炭素膜の外側にある水／エタノール混合溶液を、供給側と透過側との圧力差を駆動力にして多孔質体側へと透過させ、そのときの分離係数 α と透過速度 Q を比較した。供給液は、水／エタノール（EtOH）比を 10／90（質量％）とし、温度を 75℃とした。供給側と透過側のエタノールと水の含有量（質量％）はガスクロマトグラフ GC-2014（島津製作所）を用いて測定した。分離係数 α と透過速度 Q は以下の式を用いて計算した。

[0040] [数1]

$$\text{分離係数 } \alpha = (P_{H_2O} / P_{EtOH}) / (F_{H_2O} / F_{EtOH}) \quad \text{式1}$$

P_{H_2O} : 炭素膜付き複合体透過後の水の含有量（質量％）

P_{EtOH} : 炭素膜付き複合体透過後のエタノールの含有量（質量％）

F_{H_2O} : 供給側の水の含有量（質量％）

F_{EtOH} : 供給側のエタノールの含有量（質量％）

[0041] [数2]

$$\text{透過速度 } Q = P / (S \cdot T) \quad \text{式2}$$

P : 炭素膜付き複合体を透過した水／エタノール混合溶液の透過量（kg）

S : 炭素膜付き複合体における炭素膜の面積（m²）

T : 浸透気化測定を行った時間（h）

[0042]

[表1]

試料 No.	多孔質管				多孔質層		塗布工程 1		
	平均 粒径	平均 細孔径	気孔率	厚さ	平均 粒径	厚さ	前駆体 濃度	浸漬 時間	端部 密閉
	μm	μm	%	μm	μm	μm	%	sec	有/無
1	3.0	1.1	42	1500	0.2	150	20	10	有
2	3.0	1.1	42	1500	0.2	30	20	15	有
3	3.0	1.1	42	1500	0.2	10	20	20	有
4	3.0	1.1	42	1500	0.2	6	20	30	無
5	3.0	1.1	42	1500	0.1	30	20	15	有
6	3.0	1.1	42	1500	0.02	30	20	15	有
7	3.0	1.1	42	1500	0.5	30	20	20	有
8	3.0	1.1	42	1500	0.9	30	20	30	無
9	1.0	0.15	38	1500	0.2	30	20	30	無
10	5.0	2.5	46	1500	0.2	30	20	30	無
*11	3.0	1.1	42	1500	0.2	30	—	—	—

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0043] [表2]

試料 No.	炭素膜	多孔質管	分離性能	
	厚さ	炭素存在領域 の厚さ	透過速度 Q	分離係数 α
	μm	μm	$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	—
1	1.2	120	0.85	920
2	1.5	250	0.92	1030
3	1.8	600	1.02	890
4	1.8	1500	1.13	980
5	2.2	200	1.21	1100
6	2.5	90	0.88	820
7	1.1	800	1.05	990
8	0.8	1500	0.86	910
9	1.6	1500	0.84	890
10	0.8	1500	1.25	970
*11	1.5	0	0.62	420

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0044] 試料No. 1～10では、炭素が多孔質層に隣接する多孔質管の気孔の内面から検出され、水／エタノール混合溶液の浸透気化分離測定の結果、透過

速度 Q が $0.8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 以上、分離係数 α が 800 以上と、優れた分離特性を示すものであった。

[0045] 一方、試料 No. 11 では、塗布工程 1 を省いたために多孔質層に隣接する多孔質管内部から炭素が検出されず、分離特性に劣るものであった。

符号の説明

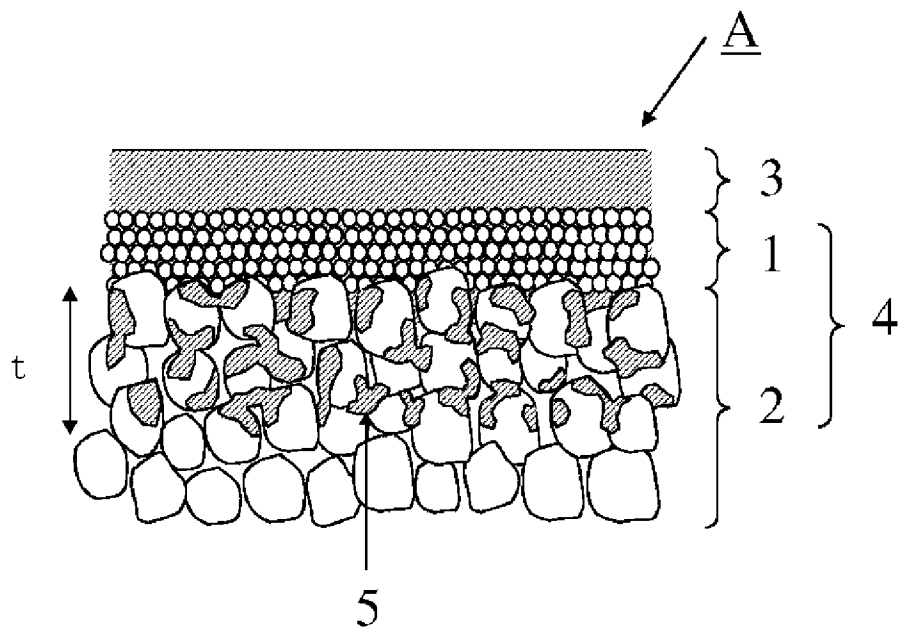
- [0046] A . . . 炭素膜付き複合体
- 1 . . . 第一のセラミック多孔質層
- 2 . . . 第二のセラミック多孔質層
- 3 . . . 炭素膜
- 4 . . . セラミック多孔質基体
- 5 . . . 炭素

請求の範囲

- [請求項1] 異なる平均粒径を有するセラミック粒子からなる複数のセラミック多孔質層が積層されているセラミック多孔質基体と、
前記セラミック多孔質基体の最外層に位置するセラミック多孔質層のうち、前記セラミック粒子の平均粒径が小さい側の第一のセラミック多孔質層上に設けられたガラス状炭素を含む炭素膜とを有し、
前記第一のセラミック多孔質層および該第一のセラミック多孔質層に隣接する第二のセラミック多孔質層の気孔の内部に炭素が存在することを特徴とする炭素膜付き複合体。
- [請求項2] 前記第一のセラミック多孔質層の気孔の内部に存在する前記炭素と、
前記炭素膜とがつながっていることを特徴とする請求項1に記載の炭素膜付き複合体。
- [請求項3] 前記第一のセラミック多孔質層の気孔の内部に存在する前記炭素と、
前記第二のセラミック多孔質層の気孔の内部に存在する前記炭素とがつながっていることを特徴とする請求項1または2に記載の炭素膜付き複合体。
- [請求項4] 前記第一の多孔質層の気孔の内部に、前記炭素が充填されていることを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の炭素膜付き複合体。
- [請求項5] 異なる平均粒径を有するセラミック粒子からなる複数のセラミック多孔質層が積層されているセラミック多孔質基体を準備する工程と、
前記セラミック多孔質基体の最外層に位置するセラミック多孔質層のうち、少なくとも前記セラミック粒子の平均粒径が小さい側の第一のセラミック多孔質層をガラス状炭素前駆体溶液の中に浸漬し、乾燥させる工程と、
前記第一のセラミック多孔質層の表面に、さらに前記ガラス状炭素前駆体溶液を塗布し、乾燥した後、非酸化性雰囲気または真空中で熱処理する工程と、を有することを特徴とする炭素膜付き複合体の製造方

法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C04B41/85(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)

B01D71/02, B01D69/10, B01D69/12, C04B41/85

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	WO 2008/010452 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims 1 to 12; paragraphs [0020] to [0038] & US 2008/0105613 A1 & EP 2045001 A1	1-4 5
Y	WO 2011/004660 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraphs [0036] to [0040], [0045] to [0047], [0067], [0068] (Family: none)	5
A	WO 2005/087355 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims 1 to 24; examples & US 2006/0288677 A1 & EP 1723999 A1	1-5

☐ 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
15 May, 2012 (15.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/02 (2006.01)i, B01D69/10 (2006.01)i, B01D69/12 (2006.01)i, C04B41/85 (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 (I P C))

Int.Cl. B01D71/02, B01D69/10, B01D69/12, C04B41/85

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2008/010452 A1 (日本碍子株式会社) 2008.01.24, 請求の範囲 1 - 12, [0020] - [0038] & US 2008/0105613 A1 & EP 2045001	1 - 4
Y	A1	5
Y	WO 2011/004660 A1 (日本碍子株式会社) 2011.01.13, [0036] - [0040], [0045] - [0047], [0067], [0068] (ファミリーなし)	5

☒ 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

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

大島 忠宏

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

3 9 6 6

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	WO 2005/087355 A1 (日本碍子株式会社) 2005.09.22, 請求の範囲 1 － 2 4, 実施例 & US 2006/0288677 A1 & EP 1723999 A1	1 － 5