

(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
2025年2月20日(20.02.2025)



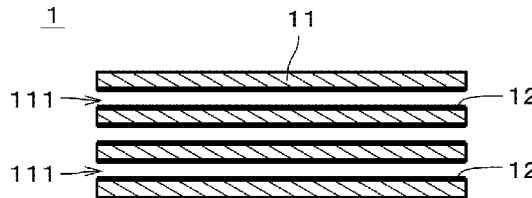
(10) 国際公開番号

WO 2025/037457 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/06 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016040
- (22) 国際出願日: 2024年4月24日(24.04.2024)
- (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 2023-132688 2023年8月16日(16.08.2023) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 宮原 誠 (MIYAHARA, Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 野田 憲一(NODA, Kenichi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 赤平 朋代(AKAHIRA, Tomoyo); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 風岡 大輝(KAZAOKA, Daiki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 松阪 正弘, 外(MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目16番23号 パレロワイヤル順慶町204 松阪国際特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE COMPOSITE AND METHOD FOR PRODUCING SEPARATION MEMBRANE COMPOSITE

(54) 発明の名称: 分離膜複合体および分離膜複体の製造方法



(57) Abstract: A separation membrane composite (1) comprises: a porous support (11); and a separation membrane (12) which is a membrane of a metal organic structure provided on the support (11), has an average pore diameter of 0.40 nm-0.90 nm inclusive, and has an amine supported on a surface and in pores in the vicinity of the surface. When the separation membrane (12) is prepared, the amine is supported in the membrane by bringing a solution containing the amine into contact with the surface of the membrane of the metal organic structure.

(57) 要約: 分離膜複合体(1)は、多孔質の支持体(11)と、支持体(11)上に設けられた金属有機構造体の膜であり、平均細孔径が0.40nm以上0.90nm以下であり、表面および当該表面近傍の細孔内にアミンが担持されている分離膜(12)とを備える。分離膜(12)の作製時には、金属有機構造体の膜の表面にアミンを含む溶液を接触させることにより、当該膜にアミンが担持される。

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)）

明 細 書

発明の名称： 分離膜複合体および分離膜複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分離膜複合体および分離膜複合体の製造方法に関する。

[関連出願の参照]

本願は、2023年8月16日に出願された日本国特許出願JP2023-132688からの優先権の利益を主張し、当該出願の全ての開示は、本願に組み込まれる。

背景技術

[0002] 近年、世界的にカーボンニュートラルへの取り組みが行われており、工場等から排出される産業排ガスに含まれる二酸化炭素（ CO_2 ）を分離して回収する技術のニーズが高まっている。二酸化炭素分離技術の1つとして、従来より、メソポーラスシリカ膜の利用が提案されている。例えば、特開2007-44677号公報（文献1）では、流動パラフィンを含浸させた多孔質支持体上に前駆体溶液が塗布され、ゲル薄膜が形成される。続いて、流動パラフィン、および、ゲル薄膜中の界面活性剤を焼成により除去することにより、メソポーラスシリカ膜が得られる。その後、塩基性官能基を有するシランカップリング剤を用いての還流処理によりメソポーラスシリカ膜に塩基性官能基が導入される。

[0003] また、国際公開2022/209002号（文献2）においても、多孔質の支持体に、細孔の平均細孔径が小さいゼオライトの中間膜が設けられ、さらに、中間膜上にメソポーラスシリカ膜である分離膜が設けられる。分離膜の表層の細孔内にはアミノ基等の官能基が導入される。

[0004] 一方、金属有機構造体（Metal-Organic Framework、以下、「MOF」とも呼ぶ。）は、高表面積を有する多孔性材料であり、ゼオライト膜やメソポーラスシリカ膜と同様に多孔質支持体上に製膜することでガスや液体の分離への応用が期待されている。NanyiWang、他4名、"Amine-modified Mg-MOF-74/

CP0-27-Mg membrane with enhanced H_2/CO_2 separation”, Chemical Engineering Science, 124(2015)27-36 (文献3) では、MOFを特定のガスの分離に用いる技術が提案されている。文献3では、支持体上にMOF膜としてMg-MOF-74膜を形成し、エチレンジアミンをトルエン中に溶解させた溶液中で当該MOF膜を110℃で還流処理することにより、MOF膜にエチレンジアミンを担持させた分離膜が得られる。

[0005] ところで、文献1では、メソポーラスシリカ膜と、塩基性官能基を有するシランカップリング剤とを還流処理により化学反応させる。また、文献3においても、MOF膜に還流処理によりエチレンジアミンが導入される。そのため、文献1や文献3の分離膜では膜全体に多量のアミンが入り込み、目的ガスの透過性能が低下する。

[0006] さらに、文献1ではアミノプロピルトリエトキシシランを溶解したトルエンをアルゴンガス雰囲気下で150℃に加熱することで還流処理を行う必要があるため、大型の膜に対して処理が困難である。文献2の分離膜は、中間膜の存在により CO_2 の分離性能に優れるが、構造が複雑であり、製造コストの低減が容易ではない。また、メソポーラスシリカ膜の平均細孔径は1nm以上であり、アミンはメソポーラスシリカ膜に化学的に結合する。文献3の分離膜は、MOFの平均細孔径が1nm以上であり、 CO_2 よりも窒素(N_2)が透過するため CO_2 と N_2 の分離には適さない。また、支持体内にもアミンが存在して透過抵抗が大きいと考えられる。

発明の概要

[0007] 本発明は、流体透過性の低下を抑制しつつ、特定のガスの高い分離性能を有する分離膜複合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

[0008] 本発明の態様1は、分離膜複合体であって、多孔質の支持体と、前記支持体上に設けられた金属有機構造体の膜であり、平均細孔径が0.40nm以上0.90nm以下であり、表面および前記表面近傍の細孔内にアミンが担持されている分離膜とを備える。

[0009] 本発明の態様1によれば、流体透過性の低下を抑制しつつ、特定のガスの

高い分離性能を有する分離膜複合体を提供することができる。

- [0010] 本発明の態様2は、態様1の分離膜複合体であって、前記金属有機構造体の構成要素である金属イオンが、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{3+} および Zr^{4+} からなる群から選択された少なくとも1つである。
- [0011] 本発明の態様3は、態様1（態様1または2であってもよい。）の分離膜複合体であって、前記金属有機構造体の構成要素である有機配位子が、2つのカルボキシ基を有する有機分子のイオンである二座配位子である。
- [0012] 本発明の態様4は、態様1（態様1ないし3のいずれか1つであってもよい。）の分離膜複合体であって、前記アミンが、1種類以上の直鎖状アミンを含む。
- [0013] 本発明の態様5は、態様1（態様1ないし4のいずれか1つであってもよい。）の分離膜複合体であって、前記平均細孔径が0.40nm以上0.70nm以下である。
- [0014] 本発明の態様6は、態様1（態様1ないし5のいずれか1つであってもよい。）の分離膜複合体であって、 CO_2 の透過速度と、前記 CO_2 から分離される対象ガスの透過速度との比が5以上である。
- [0015] 本発明の態様7は、態様1（態様1ないし6のいずれか1つであってもよい。）の分離膜複合体であって、前記分離膜の平均膜厚が、0.5 μm 以上2 μm 以下である。
- [0016] 本発明の態様8は、態様1ないし態様7のいずれか1つの分離膜複合体であって、前記アミンの単位体積当たりの存在量が、前記分離膜の表面から前記支持体に向かって漸次減少する。
- [0017] 本発明の態様9は、分離膜複合体の製造方法であって、a)多孔質の支持体上に金属有機構造体の種結晶を付着させる工程と、b)金属有機構造体の原料溶液を準備する工程と、c)前記支持体を前記原料溶液に浸漬してソルボサーマル合成にて、平均細孔径が0.40nm以上0.90nm以下である前記金属有機構造体の膜を前記支持体上に形成する工程と、d)前記金属

有機構造体の前記膜の表面にアミンを含む溶液を接触させる工程とを備える。

[0018] 本発明の態様 9 によれば、流体透過性の低下を抑制しつつ、特定のガスの高い分離性能を有する分離膜複合体の製造方法を提供することができる。

[0019] 本発明の態様 10 は、態様 9 の分離膜複合体の製造方法であって、前記 c) 工程と前記 d) 工程との間に、e) 前記金属有機構造体の前記膜を乾燥させる工程と、f) 前記金属有機構造体の前記膜を高湿度環境に保持する工程とをさらに備える。

[0020] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]分離膜複合体の断面図である。

[図2]分離膜複合体の一部を拡大して示す断面図である。

[図3]分離膜複合体の製造の流れを示す図である。

[図4]アミン担持処理の様子を示す図である。

[図5]分離装置を示す図である。

[図6]分離装置による混合物質の分離の流れを示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 図 1 は、分離膜複合体 1 の断面図である。図 2 は、分離膜複合体 1 の一部を拡大して示す断面図である。分離膜複合体 1 は、多孔質の支持体 11 と、支持体 11 上に設けられた分離膜 12 とを備える。後述するように、分離膜 12 は、アミンが担持されている金属有機構造体 (MOF) の膜 (以下、「MOF 膜」ともいう。) であり、分離膜複合体 1 は MOF 膜複合体である。MOF 膜とは、少なくとも、支持体 11 の表面に MOF が膜状に形成されたものであって、有機膜中に MOF 粒子を分散させただけのものは含まない。図 1 では、分離膜 12 を太線にて強調して描いている。図 2 では、分離膜 12 に平行斜線を付す。また、図 2 では、分離膜 12 の厚さを実際よりも厚く描いている。

[0023] 支持体 11 はガスおよび液体を透過可能な多孔質部材である。図 1 に示す例では、支持体 11 は、一体成形された一繋がりの柱状の本体に、長手方向（すなわち、図 1 中の左右方向）にそれぞれ延びる複数の貫通孔 111 が設けられたいわゆるモノリス型支持体である。図 1 に示す例では、支持体 11 は略円柱状である。各貫通孔 111（すなわち、セル）の長手方向に垂直な断面は、例えば略円形である。図 1 では、貫通孔 111 の径を実際よりも大きく、貫通孔 111 の数を実際よりも少なく描いている。分離膜 12 は、貫通孔 111 の内周面上に形成され、貫通孔 111 の内周面を略全面に亘って被覆する。

[0024] 支持体 11 の長さ（すなわち、図 1 中の左右方向の長さ）は、例えば 10 cm～200 cm である（「～」はその前の値以上かつ後ろの値以下を意味する。）。支持体 11 の外径は、例えば 0.5 cm～30 cm である。隣接する貫通孔 111 の中心軸間の距離は、例えば 0.3 mm～10 mm である。支持体 11 の表面粗さ（Ra）は、例えば 0.1 μm～5.0 μm であり、好ましくは 0.2 μm～2.0 μm である。なお、支持体 11 の形状は、例えば、ハニカム状、平板状、管状、円筒状、円柱状または多角柱状等であってもよい。支持体 11 の形状が管状または円筒状である場合、支持体 11 の厚さは、例えば 0.1 mm～10 mm である。

[0025] 支持体 11 はセラミックにより形成される。支持体 11 の材料として選択されるセラミック焼結体としては、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が挙げられる。本実施の形態では、支持体 11 は、アルミナ、シリカおよびムライトのうち、少なくとも 1 種類を含む。支持体 11 は、無機結合材を含んでもよい。無機結合材としては、チタニア、ムライト、易焼結性アルミナ、シリカ、ガラスフリット、粘土鉱物、易焼結性コーゼライトのうち少なくとも 1 つを用いることができる。

[0026] 支持体 11 の平均細孔径は、例えば 0.01 μm～70 μm であり、好ましくは 0.05 μm～25 μm である。分離膜 12 が形成される表面近傍に

おける支持体 1 1 の平均細孔径は $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ である。平均細孔径は、例えば、水銀ポロシメーター、パームポロメーターまたはナノパームポロメーターにより測定することができる。支持体 1 1 の表面および内部を含めた全体における細孔径の分布については、D 5 は例えば $0.01\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であり、D 50 は例えば $0.05\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ であり、D 95 は例えば $0.1\ \mu\text{m} \sim 2000\ \mu\text{m}$ である。分離膜 1 2 が形成される表面近傍における支持体 1 1 の気孔率は、例えば $20\% \sim 60\%$ である。気孔率は、支持体 1 1 の断面の SEM（走査型電子顕微鏡）の画像において、空間が存在する面積の割合として求めることができる。

[0027] 支持体 1 1 は、例えば、平均細孔径が異なる複数の層が厚さ方向に積層された多層構造を有する。分離膜 1 2 が形成される表面を含む表面層における平均細孔径および焼結粒径は、表面層以外の層における平均細孔径および焼結粒径よりも小さい。支持体 1 1 の表面層の平均細孔径は、例えば $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ である。支持体 1 1 が多層構造を有する場合、各層の材料は上記のものを用いることができる。多層構造を形成する複数の層の材料は、同じであってもよく、異なってもよい。なお、支持体 1 1 が多層構造を有する場合、支持体 1 1 の平均細孔径とは、分離膜 1 2 が形成される表面を含む表面層の平均細孔径を指す。

[0028] 分離膜 1 2 は、微細孔（マイクロ孔）を有する多孔膜である。分離膜 1 2 は、複数種類の物質が混合した混合物質から、分子篩作用等を利用して特定の物質を分離可能である。分離膜 1 2 では、当該特定の物質に比べて他の物質が透過しにくい。換言すれば、分離膜 1 2 における当該他の物質の透過速度は、上記特定の物質の透過速度に比べて小さい。

[0029] 分離膜 1 2 の平均膜厚は、 $2\ \mu\text{m}$ 以下である。これにより、高い透過速度を実現することができる。分離膜 1 2 の平均膜厚の下限は、特に限定されないが、分離性能を向上するという観点では、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ であり、

より好ましくは $0.7\ \mu\text{m}$ である。分離膜12の平均膜厚の測定では、分離膜12の表面に垂直な断面が、例えば断面研磨により露出される。当該断面において、ランダムに決定された複数の視野（例えば、7個の視野）が、SEMにより観察される。SEMの倍率は、例えば5000倍である。各視野における分離膜12の平均膜厚（視野平均膜厚）が、適宜選択された5箇所の膜厚の平均値として求められ、視野平均膜厚の値が最大と最小である視野を除いた残りの視野の視野平均膜厚の算術平均が分離膜12の平均膜厚として取得される。分離膜12の表面粗さ（ R_a ）は、例えば $2\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0030] 分離膜12を構成するMOF膜の平均細孔径は、 $0.40\ \text{nm}$ 以上 $0.90\ \text{nm}$ 以下である。「MOFの平均細孔径」は、MOFの骨格構造から理論的に導かれる細孔の開口の長径と短径との平均値である。また、TEM（透過電子顕微鏡）による観察により細孔の開口の長径と短径とが取得され、平均細孔径が求められてもよい。なお、細孔の開口の長径および短径は、正確には、金属イオンと有機配位子によって形成される規則性の高い格子構造の格子間の間隔を指す。MOFは、構造タイプに応じてチャンネル（細孔）とケージ（内部空間）からなる特有の細孔構造を持っており、ここでの細孔径とはチャンネルの細孔径を指し、チャンネルの断面における最大直径を長径、長径と概垂直な方向における断面の直径を短径とし、短径と長径の算術平均を平均細孔径とする。当該平均細孔径は、分離膜12が形成される表面近傍における支持体11の平均細孔径よりも小さい。

[0031] 分離膜12を構成するMOFの平均粒子径、すなわち、結晶粒の平均径は、例えば $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ である。平均粒子径は、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。MOFの平均粒子径が小さい分離膜12では、MOFの結晶間に過度に大きい隙間が形成されることで生じる粒界欠陥が低減されて、分離性能を向上することが可能である。本実施の形態におけるMOFの平均粒子径は、SEMを用いた膜表面の観察によって測定される複数のMOF粒子（例えば、30個の粒子）のそれぞれの最

大直径の算術平均である。測定対象である複数の粒子は、SEMによる画像上においてランダムに選出されてよい。

[0032] 分離膜12と支持体11との界面では、MOFの結晶が支持体11の細孔内に入り込んだ複合層13が形成される。図2では、支持体11の一部に重ねて平行斜線を描くことにより、複合層13を示している。複合層13は、支持体11の一部である。複合層13の厚さは、例えば、2 μ m以下である。これにより、複合層13の存在に起因する透過速度の低下を抑制することが可能となる。複合層13は、存在しなくてもよく、複合層13の厚さの下限値は0である。

[0033] 複合層13の厚さの測定では、SEMを用いた断面観察において、支持体11と分離膜12との界面に沿う方向の一の測定位置近傍にて、当該界面に垂直な方向（以下、「深さ方向」と呼ぶ。）における複合層13の境界位置が特定される。詳細には、複合層13における分離膜12側の境界位置は、分離膜12と支持体11との間の界面である。複合層13における分離膜12とは反対側の境界位置は、支持体11の細孔内に存在するMOFのうち、深さ方向において分離膜12から最も離れたMOFの縁である。複合層13における分離膜12側の境界位置と、分離膜12とは反対側の境界位置との間の深さ方向の距離が、当該測定位置における複合層13の厚さとして取得される。そして、異なる複数の測定位置（例えば、10個の測定位置）における複合層13の厚さの平均が、分離膜複合体1における複合層13の厚さとして決定される。

[0034] 複合層13が存在しない場合はもちろん、複合層13が存在する場合も、分離膜複合体1において支持体11と分離膜12の間には別途形成した中間層が存在しないことから、支持体11と分離膜12とは直接的に接する。すなわち、支持体11と分離膜12の間には、MOF膜を形成する工程とは別の工程で形成された中間層は存在しない。

[0035] 分離膜12を構成するMOFは、金属イオンと、当該金属イオンに配位している有機配位子（以下、単に「配位子」という。）とからなる。MOFの

構成要素である金属イオンとしては、実用上、好ましくは、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{3+} および Zr^{4+} からなる群から選択された少なくとも1つである。さらに好ましくは、金属イオンは、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ti^{3+} および Zr^{4+} からなる群から選択された少なくとも1つである。好ましくは、MOFに含まれる金属イオンの種類の数は1つであるが、複数でもよい。

[0036] MOFの構成要素である配位子は、好ましくは、2つのカルボキシ基を有する有機分子のイオンである二座配位子である。これにより、特定のガスを他の特定のガスよりも透過させやすい細孔を容易に形成することができる。2つのカルボキシ基以外の構造は、特に限定されないが、好適な例の1つとして、配位子は複素環を備える。また、配位子はカルボキシ基の代わりに、金属イオンに配位可能なピリジン基やピロール基等の配位子を有していてもよい。

[0037] 分離膜12は、アミンが担持されているMOFにより構成される。すなわち、分離膜12は、アミンが担持されているMOF膜である。「アミンが担持されている」とは、MOFの骨格にアミンの分子が接しつつ存在することを意味し、分離膜12の透過対象のガスがMOF内を透過する際にMOFの骨格から容易に遊離しない程度の力でMOFにアミンが付着していることを意味する。このような状態は、「MOF膜にアミンが導入されている」あるいは「MOF膜がアミンで修飾されている」と表現されてもよい。アミンは少なくとも、MOF膜の表面および当該表面近傍の細孔内に担持される。

[0038] 好ましくは、アミンの存在量は、MOF膜の表面（支持体11とは反対側の表面）から支持体11に向かって漸次減少する。「漸次減少する」とは、全体的に見た場合の様子を表現したものであり、微視的に見た場合の微小な増減は除かれる。後述するように、アミンは、好ましくは、直鎖状アミンである。MOFに担持される直鎖状アミンは、1種類には限定されず、1種類以上の直鎖状アミンであってよい。好ましくは、支持体11にはアミンは存在せず（意図せずに僅かに存在する場合を含む。）、より好ましくは、MO

F膜内の支持体11近傍においてもアミンは存在しない（意図せずに僅かに存在する場合を含む。）。

[0039] 次に、図3を参照しつつ、分離膜複合体1の製造の流れについて説明する。分離膜複合体1が製造される際には、まず、分離膜12の骨格であるMOF膜の製造に利用される種結晶が準備される（ステップS11）。種結晶は、例えば、水または／および有機溶媒を用いたソルボサーマル合成（溶媒が水の場合は水熱合成とも言う。）にてMOFの粉末として生成される。MOFの粉末は、任意のまたは公知の製造方法により生成されてよい。当該MOFの粉末はそのまま種結晶として用いられてもよく、当該粉末を粉砕等によって加工することでより好ましい種結晶が取得されてもよい。

[0040] 種結晶の平均粒子径（D50）は、好ましくは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下である。これにより、MOF膜において、MOFの平均粒子径が過度に大きくなることによる粒界欠陥の発生を抑制することが可能となる。種結晶の平均粒子径の下限は特に限定されないが、例えば、当該平均粒子径を $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることにより、種結晶の結晶性の低下を抑制することができる。種結晶の平均粒子径（D50）は、例えばレーザー散乱法により測定することができる。

[0041] 続いて、種結晶を溶媒（水または／および有機溶媒）中に分散させ、 $0.01\text{w}\%\sim 1\text{w}\%$ の分散液を作成する。分散液に多孔質の支持体11を浸漬し、種結晶を支持体11に付着させる（ディップコーティング法）（ステップS12）。あるいは、種結晶を溶媒中に分散させた分散液を、支持体11上の分離膜12を形成させたい部分に接触させることにより、種結晶を支持体11に付着させる。その後、乾燥により溶媒を除去することにより、種結晶付着支持体が作製される。種結晶は、他の手法により支持体11に付着されてもよい。

[0042] 次に、MOF膜の形成に用いられる原料溶液（合成ゾルまたは合成溶液とも呼ばれる。）が調製されて準備される（ステップS13）。原料溶液の調製は、ステップS12の前、または、ステップS12に並行して行われても

よい。原料溶液の調製では、溶媒（水または／および有機溶媒）、配位子、金属イオン源およびその他の原料が混合される。具体的には、溶媒に配位子を添加し、超音波処理または恒温槽での加熱により配位子を溶解させる。その後金属イオンを添加して原料溶液とする。

[0043] 原料溶液が準備されると、種結晶が付着された支持体 11 が、原料溶液中に浸漬される。その後、原料溶液を加熱することにより、水熱合成を含むソルボサーマル合成（以下、「ソルボサーマル合成」と総称する。）が開始される。ソルボサーマル合成では、種結晶を核として、平均細孔径が 0.40 nm 以上 0.90 nm 以下である MOF が成長し、支持体 11 上に分離膜 12 の基本構造である緻密な MOF 膜が形成される（ステップ S14）。ソルボサーマル合成時の合成温度（原料溶液の加熱温度）は、例えば、40～200℃であり、好ましくは 70～150℃である。ソルボサーマル合成時間は、例えば、1～100時間であり、好ましくは 1～50時間である。

[0044] ソルボサーマル合成が終了すると、支持体 11 および MOF 膜が純水で洗浄され、その後、エタノール等で洗浄される。好ましくは、水およびエタノール等での洗浄が複数回繰り返される。洗浄後の支持体 11 および MOF 膜は、例えば 100℃にて乾燥される（ステップ S15）。「乾燥される」とは、MOF 膜の細孔内から水やエタノール等の洗浄に用いた物質の分子を除去することである。

[0045] 次に、MOF 膜を高湿度環境にて保持する加湿処理が行われる（ステップ S16）。MOF 膜を「高湿度環境にて保持する」とは、高湿度の環境（雰囲気）内に MOF 膜を位置させることを意味する。「高湿度」とは、実験等を行う比較的乾燥した環境に対して湿度が高いことを意味し、自然環境における高湿度を意味しない。高湿度環境では、MOF 膜の周囲のガスは、流動しても流動しなくてもよい。加湿処理は、実質的に MOF 膜に水蒸気を接触させる処理である。加湿処理は必須ではないが、加湿処理により、次のアミン担持処理において、MOF 膜におけるアミンの担持量が MOF 膜の表面から支持体 11 に向かって漸次減少する状態となり、MOF 膜にアミンが過剰

に担持されることが防止されることが考えられる。これにより、ガスの高い分離性能とガスの高い透過速度とを両立することが実現される。

[0046] 加湿処理では、MOF膜が、温度10℃以上80℃以下、好ましくは、室温に近い20℃以上50℃以下、湿度30%以上（好ましくは40%以上）100%以下の環境中に0.5時間以上、好ましくは、1時間以上、さらに好ましくは3時間以上（好ましくは10時間以下）保持される。

[0047] 次に、MOF膜の表面にアミンを含む溶液を接触させることにより、MOF膜にアミンが担持される（ステップS17）。すなわち、MOF膜の表面およびMOF膜の細孔内にアミンが存在する状態となる。詳細には、MOF膜の支持体11とは反対側の表面のみにアミンを含む溶液を接触させることにより、MOF膜の表面および当該表面近傍のMOF膜内部にアミンが担持される。有機溶媒にアミンを溶解させた溶液のアミンの濃度は、0.001mol/L以上1mol/L以下である。さらに好ましくは、アミンの濃度は、0.05mol/L以上0.5mol/L以下である。アミンを含む溶液をMOF膜の表面に「接触させる」とは、当該表面上に溶液が存在していることを指す。当該表面上にアミンを含む溶液が一定時間以上存在することが好ましく、「接触させる」とは、局所的に見た場合、当該表面がアミンを含む溶液で濡れた状態にすることをいう。

[0048] アミン担持処理は、10℃以上60℃以下の温和な環境で行われる。好ましくは、アミン担持処理は、20℃以上40℃以下で行われる。さらに好ましくは、アミン担持処理は室温で行われる。これにより、ゼオライト膜やメソポーラスシリカ膜に有機溶媒を使用してアミンを高温で担持させる危険な従来技術に比べて、安全に処理を行うことができる。アミン担持処理の時間は、好ましくは1時間以上72時間以下であり、さらに好ましくは、5時間以上30時間以下である。

[0049] 具体的には、図4に示すように、貫通孔111が重力方向に平行となるように支持体11が配置され、支持体11の上下の端面にシリコーンのチューブ51、52が接続される。チューブ52は有底である。チューブ51、5

2内がアミンを含む溶液53で満たされることにより、支持体11の貫通孔111の内面が溶液に接触する。その結果、MOF膜12aの一方側の表面（支持体11とは反対側の面）のみが溶液に接触し、MOF膜12aの当該一方側の面の表面およびその近傍の内部にアミンが導入される。なお、チューブ51, 52は、支持体11の外周面全体を覆う1つのチューブであってもよい。

[0050] その後、MOF膜12aの乾燥が行われ、MOF膜12aが最終的な分離膜12となる。分離膜12では、その表面および当該表面近傍の内部にアミンが存在する。より好ましくは、MOF膜内のアミンの密度は、表面から支持体11側に向かって漸次減少する。好ましくは、支持体11にはアミンは存在せず（意図せずに僅かに存在する場合を含む。）、より好ましくは、MOF膜内の支持体11近傍においてもアミンは存在しない（意図せずに僅かに存在する場合を含む。）。以上の処理により、分離膜複合体1が得られる。

[0051] アミン担持処理におけるアミン、すなわち、溶液中のアミン源は、好ましくは、直鎖状アミンである。「直鎖状」とは、炭化水素やその誘導体をつくっている炭素原子が、環状構造や枝分かれ構造をなさずに、一本の鎖状に結合している状態を意味する。直鎖状アミンは、好ましくは、1以上6以下のアミノ基を有し、直鎖状に繋がる窒素原子および炭素原子の数は、好ましくは、2以上30以下である。直鎖状アミンを用いることにより、MOF膜12aの細孔内にアミンが入りやすくなると考えられる。また、直鎖状アミンを用いることにより、MOFの細孔の閉塞も抑制され、高いガス透過性能が得られると考えられる。

[0052] 分離膜12におけるアミンの存在は、例えば、TOF-SIMS-depth（「TOF-SIMS」は、「Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry」の略）により確認可能である。N元素（窒素元素）を測定することでアミンの担持量、すなわち、アミンの単位体積当たりの存在量を測定することができる。TOF-SIMS-depthでは、N元素の濃度が、分離膜12の表面から深さ方向に測定される

。測定の結果、分離膜 1 2 では、表面から支持体 1 1 に向かって N 元素の濃度が漸次小さくなることが確認されている。すなわち、アミンの単位体積当たりの存在量が、分離膜 1 2 の表面から支持体 1 1 に向かって漸次減少する。なお、分離膜 1 2 の表面極近傍における N 元素の濃度は、汚染の影響があるため、無視されてよい。

[0053] 分離膜複合体 1 では、アミンは M O F 膜に化学的に結合していないため、アミンが劣化した場合は、溶剤でアミンを M O F 膜から除去して再度新しいアミンを担持させることが可能である。

[0054] 次に、図 5 および図 6 を参照しつつ、分離膜複合体 1 を利用した混合物質の分離について説明する。図 5 は、分離装置 2 を示す図である。図 6 は、分離装置 2 による混合物質の分離の流れを示す図である。

[0055] 分離装置 2 では、複数種類の流体（すなわち、ガスまたは液体）を含む混合物質を分離膜複合体 1 に供給し、混合物質中の透過性が高い物質を、分離膜複合体 1 を透過させることにより混合物質から分離させる。分離装置 2 における分離は、例えば、透過性が高い物質を混合物質から抽出する目的で行われてもよく、透過性が低い物質を濃縮する目的で行われてもよい。

[0056] 当該混合物質（すなわち、混合流体）は、複数種類のガスを含む混合ガスであってもよく、複数種類の液体を含む混合液であってもよく、ガスおよび液体の双方を含む気液二相流体であってもよい。

[0057] 混合物質は、例えば、水素（ H_2 ）、ヘリウム（ He ）、窒素（ N_2 ）、酸素（ O_2 ）、水（ H_2O ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、窒素酸化物、アンモニア（ NH_3 ）、硫黄酸化物、硫化水素（ H_2S ）、フッ化硫黄、水銀（ Hg ）、アルシン（ AsH_3 ）、シアン化水素（ HCN ）、硫化カルボニル（ COS ）、 $C1 \sim C8$ の炭化水素、有機酸、アルコール、メルカプタン類、エステル、エーテル、ケトンおよびアルデヒドのうち、1 種類以上の物質を含む。

[0058] 窒素酸化物とは、窒素と酸素の化合物である。上述の窒素酸化物は、例えば、一酸化窒素（ NO ）、二酸化窒素（ NO_2 ）、亜酸化窒素（一酸化二窒素

ともいう。) (N_2O)、三酸化二窒素 (N_2O_3)、四酸化二窒素 (N_2O_4)、五酸化二窒素 (N_2O_5) 等の NO_x (ノックス) と呼ばれるガスである。

[0059] 硫黄酸化物とは、硫黄と酸素の化合物である。上述の硫黄酸化物は、例えば、二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3) 等の SO_x (ソックス) と呼ばれるガスである。

[0060] フッ化硫黄とは、フッ素と硫黄の化合物である。上述のフッ化硫黄は、例えば、二フッ化二硫黄 ($\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$, $\text{S}=\text{SF}_2$)、二フッ化硫黄 (SF_2)、四フッ化硫黄 (SF_4)、六フッ化硫黄 (SF_6) または十フッ化二硫黄 (S_2F_{10}) 等である。

[0061] $\text{C}1\sim\text{C}8$ の炭化水素とは、炭素が 1 個以上かつ 8 個以下の炭化水素である。 $\text{C}3\sim\text{C}8$ の炭化水素は、直鎖化合物、側鎖化合物および環式化合物のうちいずれであってもよい。また、 $\text{C}2\sim\text{C}8$ の炭化水素は、飽和炭化水素 (すなわち、2 重結合および 3 重結合が分子中に存在しないもの)、不飽和炭化水素 (すなわち、2 重結合および／または 3 重結合が分子中に存在するもの) のどちらであってもよい。 $\text{C}1\sim\text{C}4$ の炭化水素は、例えば、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、エチレン (C_2H_4)、プロパン (C_3H_8)、プロピレン (C_3H_6)、ノルマルブタン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$)、イソブタン ($\text{CH}(\text{CH}_3)_3$)、1-ブテン ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$)、2-ブテン ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$) またはイソブテン ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) である。

[0062] 上述の有機酸は、カルボン酸またはスルホン酸等である。カルボン酸は、例えば、ギ酸 (CH_2O_2)、酢酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、シュウ酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、アクリル酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) または安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 等である。スルホン酸は、例えばエタンスルホン酸 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$) 等である。当該有機酸は、鎖式化合物であってもよく、環式化合物であってもよい。

[0063] 上述のアルコールは、例えば、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、イソプロパノール (2-プロパノール) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)、エチレングリコール ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$) またはブタノー

ル (C_4H_9OH) 等である。

[0064] メルカプタン類とは、水素化された硫黄 (SH) を末端に持つ有機化合物であり、チオール、または、チオアルコールとも呼ばれる物質である。上述のメルカプタン類は、例えば、メチルメルカプタン (CH_3SH)、エチルメルカプタン (C_2H_5SH) または 1-プロパンチオール (C_3H_7SH) 等である。

[0065] 上述のエステルは、例えば、ギ酸エステルまたは酢酸エステル等である。

[0066] 上述のエーテルは、例えば、ジメチルエーテル ($(CH_3)_2O$)、メチルエチルエーテル ($C_2H_5OCH_3$) またはジエチルエーテル ($(C_2H_5)_2O$) 等である。

[0067] 上述のケトンは、例えば、アセトン ($(CH_3)_2CO$)、メチルエチルケトン ($C_2H_5COCH_3$) またはジエチルケトン ($(C_2H_5)_2CO$) 等である。

[0068] 上述のアルデヒドは、例えば、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、プロピオンアルデヒド (C_2H_5CHO) またはブタナール (ブチルアルデヒド) (C_3H_7CHO) 等である。

[0069] 以下の説明では、分離装置 2 により分離される混合物質は、複数種類のガスを含む混合ガスであるものとして説明する。

[0070] 分離装置 2 は、分離膜複合体 1 と、封止部 21 と、ハウジング 22 と、2 つのシール部材 23 と、供給部 26 と、第 1 回収部 27 と、第 2 回収部 28 とを備える。分離膜複合体 1、封止部 21 およびシール部材 23 は、ハウジング 22 内に収容される。供給部 26、第 1 回収部 27 および第 2 回収部 28 は、ハウジング 22 の外部に配置されてハウジング 22 に接続される。

[0071] 封止部 21 は、支持体 11 の長手方向 (すなわち、図 5 中の左右方向) の両端部に取り付けられ、支持体 11 の長手方向両端面、および、当該両端面近傍の外周面を被覆して封止する部材である。封止部 21 は、支持体 11 の当該両端面からのガスの流入および流出を防止する。封止部 21 は、例えば、ガラスまたは樹脂により形成された板状部材である。封止部 21 の材料お

よび形状は、適宜変更されてよい。なお、封止部 2 1 には、支持体 1 1 の複数の貫通孔 1 1 1 と重なる複数の開口が設けられているため、支持体 1 1 の各貫通孔 1 1 1 の長手方向両端は、封止部 2 1 により被覆されていない。したがって、当該両端から貫通孔 1 1 1 へのガス等の流入および流出が可能である。

[0072] ハウジング 2 2 の形状は限定されないが、例えば、略円筒状の筒状部材である。ハウジング 2 2 は、例えばステンレス鋼または炭素鋼により形成される。ハウジング 2 2 の長手方向は、分離膜複合体 1 の長手方向に略平行である。ハウジング 2 2 の長手方向の一方の端部（すなわち、図 5 中の左側の端部）には供給ポート 2 2 1 が設けられ、他方の端部には第 1 排出ポート 2 2 2 が設けられる。ハウジング 2 2 の側面には、第 2 排出ポート 2 2 3 が設けられる。供給ポート 2 2 1 には、供給部 2 6 が接続される。第 1 排出ポート 2 2 2 には、第 1 回収部 2 7 が接続される。第 2 排出ポート 2 2 3 には、第 2 回収部 2 8 が接続される。ハウジング 2 2 の内部空間は、ハウジング 2 2 の周囲の空間から隔離された密閉空間である。

[0073] 2 つのシール部材 2 3 は、分離膜複合体 1 の長手方向両端部近傍において、分離膜複合体 1 の外周面とハウジング 2 2 の内周面との間に、全周に亘って配置される。各シール部材 2 3 は、ガスが透過不能な材料により形成された略円環状の部材である。シール部材 2 3 は、例えば、可撓性を有する樹脂により形成されたリングである。シール部材 2 3 は、分離膜複合体 1 の外周面およびハウジング 2 2 の内周面に全周に亘って密着する。図 5 に示す例では、シール部材 2 3 は、封止部 2 1 の外周面に密着し、封止部 2 1 を介して分離膜複合体 1 の外周面に間接的に密着する。シール部材 2 3 と分離膜複合体 1 の外周面との間、および、シール部材 2 3 とハウジング 2 2 の内周面との間は、シールされており、ガスの通過はほとんど、または、全く不能である。

[0074] 供給部 2 6 は、混合ガスを、供給ポート 2 2 1 を介してハウジング 2 2 の内部空間に供給する。供給部 2 6 は、例えば、ハウジング 2 2 に向けて混合

ガスを圧送するブロワーまたはポンプである。当該ブロワーまたはポンプは、ハウジング 22 に供給する混合ガスの圧力を調節する圧力調節部を備える。第 1 回収部 27 および第 2 回収部 28 は、例えば、ハウジング 22 から導出されたガスを貯留する貯留容器、または、当該ガスを移送するブロワーもしくはポンプである。

[0075] 混合ガスの分離が行われる際には、上述の分離装置 2 が用意されることにより、分離膜複合体 1 が準備される（ステップ S 21）。続いて、供給部 26 により、分離膜 12 に対する透過性が異なる複数種類のガスを含む混合ガスが、ハウジング 22 の内部空間に供給される。例えば、混合ガスの主成分は、 CO_2 および N_2 である。混合ガスには、 CO_2 および N_2 以外のガスが含まれていてもよい。供給部 26 からハウジング 22 の内部空間に供給される混合ガスの圧力（すなわち、導入圧）は、例えば、 $0.1 \text{ MPa} \sim 20.0 \text{ MPa}$ である。混合ガスの分離が行われる温度は、例えば、 $10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ である。

[0076] 供給部 26 からハウジング 22 に供給された混合ガスは、矢印 251 にて示すように、分離膜複合体 1 の図中の左端から、支持体 11 の各貫通孔 111 内に導入される。混合ガス中の透過性が高いガス（例えば、 CO_2 であり、以下、「高透過性物質」と呼ぶ。）は、各貫通孔 111 の内周面上に設けられた分離膜 12、および、支持体 11 を透過して支持体 11 の外周面から導出される。これにより、高透過性物質が、混合ガス中の透過性が低いガス（例えば、 N_2 であり、以下、「低透過性物質」と呼ぶ。）から分離される（ステップ S 22）。支持体 11 の外周面から導出されたガス（以下、「透過物質」と呼ぶ。）は、矢印 253 にて示すように、第 2 排出ポート 223 を介して第 2 回収部 28 により回収される。第 2 排出ポート 223 を介して第 2 回収部 28 により回収されるガスの圧力（すなわち、透過圧）は、例えば、約 1 気圧（ 0.101 MPa ）である。

[0077] また、混合ガスのうち、分離膜 12 および支持体 11 を透過したガスを除くガス（以下、「不透過物質」と呼ぶ。）は、支持体 11 の各貫通孔 111

を図中の左側から右側へと通過し、矢印 2 5 2 にて示すように、第 1 排出ポート 2 2 2 を介して第 1 回収部 2 7 により回収される。第 1 排出ポート 2 2 2 を介して第 1 回収部 2 7 により回収されるガスの圧力は、例えば、導入圧と略同じ圧力である。不透過物質には、上述の低透過性物質以外に、分離膜 1 2 を透過しなかった高透過性物質が含まれていてもよい。

[0078] 分離膜複合体 1 をガスの分離に利用するためには、高透過性物質の透過速度は、低透過性物質の透過速度の 5 倍以上であることが好ましい。透過速度（パーミアンス）とは、単位膜面積および単位圧力差あたりのガスの透過速度である。アミンが担持された分離膜 1 2 を有する分離膜複合体 1 の場合、少なくとも CO_2 の分離に適しており、高透過性物質である CO_2 の透過速度と、分離される対象ガス（すなわち、低透過性物質であり、例えば N_2 ）の透過速度との比は 5 以上であることが好ましい。特に、後述の実施例で明らかのように、対象ガスが N_2 である場合、 CO_2 の透過速度と N_2 の透過速度との比は、好ましくは 10 以上、さらに好ましくは 30 以上である。

[0079] 次に、分離膜複合体の実施例および比較例について説明する。表 1 は実施例および比較例の製造条件および測定結果を示す。

[0080]

[表1]

	MOFの種類	MOF膜 (μm)	MOFの平均 細孔径(nm)	アミン	加湿条件		アミン担持条件		CO ₂ /N ₂ 透過速度比
					温度	湿度	濃度	時間	
実施例1	Al Fumarate	1.8	0.59	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	55
実施例2	Al Fumarate	1.8	0.59	テトラエチレンベンタミン	50℃	20%	0.1mol/L	24h	50
実施例3	Al Fumarate	1.8	0.59	テトラエチレンベンタミン	30℃	90%	0.1mol/L	24h	55
実施例4	Al Fumarate	1.8	0.59	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	2h	40
実施例5	Al Fumarate	1.8	0.59	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	72h	60
実施例6	Al Fumarate	1.8	0.59	エチレンジアミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	40
実施例7	Al Fumarate	1.8	0.59	2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	25℃	50%	0.1mol/L	24h	60
実施例8	Al Fumarate	1.8	0.59	ジエチレントリアミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	40
実施例9	Al Fumarate	1.0	0.59	テトラエチレンベンタミン	30℃	80%	0.1mol/L	24h	55
実施例10	Al Fumarate	1.8	0.59	テトラエチレンベンタミン	-	-	0.1mol/L	24h	15
実施例11	KMF-1	1.2	0.60	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	25
実施例12	KMF-1	1.2	0.60	2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	25℃	50%	0.1mol/L	24h	30
実施例13	MIL-125-NH ₂ (Ti)	2.0	0.60	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	10
実施例14	UiO-66-NH ₂ (Zr)	2.0	0.60	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	16
実施例15	CAU-10-H	1.0	0.40	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	30
実施例16	Al Fumarate	1.8	0.59	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L 24h (全体浸漬)		10
比較例1	Al Fumarate	1.8	0.60	-	-	-	-		3
比較例2	Mg-MOF-74	5.0	1.10	テトラエチレンベンタミン	25℃	50%	0.1mol/L	24h	0.5

[0081] まず、実施例および比較例で用いられた4種類の種結晶の生成について説

明する。各実施例および比較例では、4種類の種結晶のいずれか1つが用いられた。

[0082] <Al Fumarateの種結晶の作製>

「Al Fumarate」と呼ばれるMOFは、Qiwei Liua、他5名、"Fast synthesis of Al fumarate metal-organic framework as a novel tetraethylenepe ntamine support for efficient CO₂ capture", Colloids and Surfaces A、579 (2019) 123645、にて知られている。まず、50 mLの脱イオン水に配位子である0.28 gのフマル酸と0.34 gのギ酸ナトリウムを添加して混合溶液を作製した。混合溶液を50℃で3時間攪拌した後、室温まで冷却し、金属イオン源として0.83 gの硫酸アルミニウム18水和物を添加した。次に、この溶液を120℃で12時間ソルボサーマル合成した。沈殿物を遠心分離機で分離し、脱イオン水およびエタノールで3回洗浄した。以上により、MOFの粉末をAl Fumarateの種結晶として得た。

[0083] <KMF-1の種結晶の作製>

「KMF-1」と呼ばれるMOFは、Kyung Ho Cho、他11名、"Rational design of a robust aluminum metal-organic framework for multi-purpose water-sorption-driven heat allocations", NATURE COMMUNICATIONS、(2020)11:5112、(<https://doi.org/10.1038/s41467-020-18968-7>)にて知られている。まず、50 mLの脱イオン水に配位子である1.551 gの1H-ピロロール-2,5-ジカルボン酸と1.36 gのギ酸ナトリウムを添加して混合溶液を作製した。混合溶液を50℃で3時間攪拌した後、室温まで冷却し、金属イオン源である3.333 gの硫酸アルミニウム18水和物を添加した。次に、この溶液を120℃で12時間ソルボサーマル合成した。沈殿物を遠心分離機で分離し、脱イオン水およびエタノールで3回洗浄した。以上により、MOFの粉末をKMF-1の種結晶として得た。

[0084] <MIL-125-NH₂(Ti)の種結晶の作製>

「MIL-125-NH₂(Ti)」のMOFは、Liang Zhang、他9名、"NH₂-MIL-53(Al) Metal-Organic Framework as the Smart Platform for Simultaneous High-P

performance Detection and Removal of Hg^{2+} ”, Inorganic Chemistry 2019 58 (19), 12573-12581 (<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01242>) にて知られている。まず、金属イオン源である 2.0 mL のチタンテトライソプロポキシドと配位子である 1.36 g の 2-アミノテレフタル酸を 9 mL のジメチルホルムアミド (DMF) と 1 mL の乾燥メタノールの混合溶媒に添加して混合溶液を作製した。混合溶液を室温で 1 時間攪拌した。次に、この溶液を 150℃ で 72 時間ソルボサーマル合成した。沈殿物を遠心分離機で分離し、脱イオン水およびエタノールで 3 回洗浄した。以上により、MOF の粉末を MIL-125-NH₂(Ti) の種結晶として得た。

[0085] <「UiO-66-NH₂(Zr) の種結晶の作製」>

「UiO-66-NH₂(Zr)」の MOF も、上記文献 (Liang Zhang、他 9 名) に開示されている。まず、金属イオン源である 0.233 g の塩化ジルコニウムと配位子である 0.166 g の 2-アミノテレフタル酸を 3 mL の酢酸と 30 mL の DMF の混合溶媒に添加して混合溶液を作製した。混合溶液を室温で 30 分間超音波処理した。次に、この溶液を 120℃ で 24 時間ソルボサーマル合成した。沈殿物を遠心分離機で分離し、脱イオン水およびエタノールで 3 回洗浄した。以上により、MOF の粉末を UiO-66-NH₂(Zr) の種結晶として得た。

[0086] <「CAU-10-H の種結晶の作製」>

「CAU-10-H」の MOF は、V.B. Lopez-Cervantes、他 5 名、”CO₂ adsorption under humid conditions: Self-regulated water content in CAU-10”, Polyhedron 155 (2018) 163-169 にて知られている。まず、金属イオン源である 1.666 g の硫酸アルミニウム 18 水和物と配位子である 0.415 g のトリメシン酸 36 mL の DMF と 144 mL の水の混合溶媒に添加して混合溶液を作製した。混合溶液を室温で 30 分間超音波処理した。次に、この溶液を 135℃ で 24 時間ソルボサーマル合成した。沈殿物を遠心分離機で分離し、脱イオン水およびエタノールで 3 回洗浄した。以上により、MOF の粉末を CAU-10-H の種結晶として得た。

[0087] <実施例 1>

(種結晶の担持)

Al Fumarateの種結晶 1 g を分散媒であるエタノール 10 mL に分散させ、ボールミルで 24 時間粉碎し、平均粒径 (D50) 250 nm の種結晶の分散液を得た。その後、分散液の濃度が 0.01 % になるようにエタノールを添加した。その分散液に多孔質アルミナ支持体を浸して支持体に分散液を付着させ、乾燥機で溶剤を揮発させることで種結晶を支持体表面に担持させた。支持体は、平均細孔径が約 100 nm のものを使用した。

[0088] (MOF 膜の生成)

まず、150 mL の脱イオン水に配位子である 0.39 g のフマル酸と 0.45 g のギ酸ナトリウムを添加し混合溶液を作製した。混合溶液を 40℃ に加熱し、1 時間攪拌して混合溶液が透明になったことを確認した後、室温まで冷却し、金属イオン源である 1.10 g の硫酸アルミニウム 18 水和物を添加し、原料溶液を調製した。次に、原料溶液と種結晶を担持した支持体をテフロン (登録商標) 製の容器に入れ、100℃ で 20 時間ソルボサーマル合成を行って支持体上に MOF 膜が形成された MOF 膜複合体を得た。この MOF 膜複合体を脱イオン水およびエタノールで 3 回洗浄した。その後、大気中で 12 時間以上 MOF 膜複合体を乾燥させた後、100℃ で 12 時間乾燥させた。

[0089] (加湿処理)

恒温恒湿乾燥機に MOF 膜複合体を配置し、温度 25℃、相対湿度 50 % で 72 時間加湿処理を実施した。

[0090] (アミン担持処理)

30 mL のエタノールにアミン源としてテトラエチレンペンタミン (TEPA) を添加し、10 分間攪拌して 0.1 mol/L のアミン含有エタノール溶液を作製した。シリコンチューブを MOF 複合体に接続し (図 4 参照)、MOF の膜面のみにアミン含有エタノール溶液を 24 時間接触させた。その後、エタノールのみで膜面を 3 回洗浄し、100℃ で 12 時間乾燥し、

MOF膜にアミンを担持させた。これにより、分離膜複合体を得た。

[0091] (膜厚の測定結果)

SEM (走査電子顕微鏡) によりMOF膜の縦断面をランダムに7視野観察し、既に説明したように、各視野画像におけるMOF膜の平均膜厚 (視野平均膜厚) を求め、視野平均膜厚の値が最大と最小である視野を除いた5視野の視野平均膜厚の算術平均をMOF膜の平均膜厚とした。以下の実施例および比較例においても同様である。

[0092] 実施例1におけるMOF膜の平均膜厚を上記手法により測定した結果、平均膜厚は1.8 μm であった。

[0093] (CO_2/N_2 透過速度比の測定結果)

アミンは CO_2 を吸着する性質を有し、アミンを担持する分離膜は CO_2 の分離に適しているため、 CO_2/N_2 透過速度比 (N_2 に対する CO_2 の透過速度の比) を測定した。 CO_2 および N_2 の透過速度は、測定対象となるガスを100℃、圧力0.3 MPaで分離膜の表面に導入して測定した。 CO_2 の透過速度と N_2 の透過速度とから CO_2/N_2 透過速度比を得た。以下の実施例および比較例においても同様である。

[0094] 実施例1における CO_2/N_2 透過速度比を上記の手法により測定した結果、透過速度比は55であった。

[0095] <実施例2>

実施例2での処理条件は、加湿処理条件を温度50℃、相対湿度20%で0.5時間処理した点以外は実施例1と同様とした。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。 CO_2/N_2 透過速度比は50であった。

[0096] <実施例3>

実施例3での処理条件は、加湿処理条件を温度30℃、相対湿度90%で24時間処理した点以外は実施例1と同様である。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。 CO_2/N_2 透過速度比は55であった。

[0097] <実施例4>

実施例4での処理条件は、アミン担持処理において、アミン含有エタノー

ル溶液にMOF膜複合体を2時間接触させた点以外は実施例1と同様である。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。 CO_2/N_2 透過速度比は40であった。

[0098] <実施例5>

実施例5での処理条件は、アミン担持処理において、アミン含有エタノール溶液にMOF膜複合体を72時間接触させた点以外は実施例1と同様である。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。 CO_2/N_2 透過速度比は60であった。

[0099] <実施例6>

実施例6での処理条件は、アミン担持処理において、アミン源としてエチレンジアミンを用いた点以外は実施例1と同様である。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。 CO_2/N_2 透過速度比は40であった。

[0100] <実施例7>

実施例7での処理条件は、アミン担持処理において、アミン源として2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールを用いた点以外は実施例1と同様である。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。 CO_2/N_2 透過速度比は60であった。

[0101] <実施例8>

実施例8での処理条件は、アミン担持処理において、アミン源としてジエチレントリアミンを用いた点以外は実施例1と同様である。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。 CO_2/N_2 透過速度比は40であった。

[0102] <実施例9>

実施例9での処理条件は、MOF膜のソルボサーマル合成条件を100℃で10時間とし、加湿処理条件を温度30℃、相対湿度80%で12時間処理した点以外は実施例1と同様である。MOF膜の平均膜厚は1.0 μm であった。 CO_2/N_2 透過速度比は55であった。

[0103] <実施例 10>

実施例 1 と同様に MOF 膜を作製し、実施例 1 と同様にアミン担持処理を行った。加湿処理は実施しなかった。そのため、MOF 膜の平均膜厚は実施例 1 と同様である。CO₂/N₂透過速度比は 1.5 であった。

[0104] <実施例 11>

(種結晶の担持)

種結晶として KMF-1 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして種結晶を担持した支持体を得た。

[0105] (MOF 膜の生成)

KMF-1 の原料溶液は種結晶作製と同様のフローで作製した。次に、原料溶液と種結晶を担持した支持体をテフロン（登録商標）容器に入れ、100℃で 20 時間ソルボサーマル合成を行った。得られた MOF 膜複合体を脱イオン水およびエタノールで 3 回洗浄した。その後、大気中で 12 時間以上 MOF 膜複合体を放置し乾燥させた後、100℃で 12 時間乾燥させた。

[0106] (加湿処理)

加湿処理は実施例 1 と同様とした。

[0107] (アミン担持処理)

アミン担持処理は実施例 1 と同様とした。

[0108] (膜厚の測定結果)

実施例 1 と同様にして求めた MOF 膜の平均膜厚は 1.2 μm であった。

[0109] (CO₂/N₂透過速度比の測定結果)

実施例 1 と同様にして求めた CO₂/N₂透過速度比は 2.5 であった。

[0110] <実施例 12>

実施例 12 でのアミン担持処理は、アミン源として 2-（2-アミノエチルアミノ）エタノールを用いた点以外は実施例 11 と同様である。そのため、MOF 膜の平均膜厚は実施例 11 と同様である。CO₂/N₂透過速度比は 3.0 であった。

[0111] <実施例 13>

(種結晶の担持)

種結晶としてMIL-125-NH₂(Ti)を、分散媒として水を用いた以外は、実施例1と同様にして種結晶を担持した支持体を得た。

[0112] (MOF膜の生成)

MIL-125-NH₂(Ti)の原料溶液は種結晶作製と同様のフローで作製した。次に、原料溶液と種結晶を担持した支持体をテフロン（登録商標）の容器に入れ、150℃で10時間ソルボサーマル合成を行った。得られたMOF膜複合体を脱イオン水およびエタノールで3回洗浄した。その後、大気中で12時間以上、MOF膜複合体を放置し乾燥させた後、100℃で12時間乾燥させた。

[0113] (加湿処理)

加湿処理は実施例1と同様とした。

[0114] (アミン担持処理)

アミン担持処理は実施例1と同様とした。

[0115] (膜厚の測定結果)

実施例1と同様にして求めたMOF膜の平均膜厚は2.0 μmであった。

[0116] (CO₂/N₂透過速度比の測定結果)

実施例1と同様にして求めたCO₂/N₂透過速度比は10であった。

[0117] <実施例14>

(種結晶の担持)

種結晶としてUiO-66-NH₂(Zr)を、分散媒として水を用いた以外は、実施例1と同様にして種結晶を担持した支持体を得た。

[0118] (MOF膜の生成)

UiO-66-NH₂(Zr)の原料溶液は種結晶作製と同様のフローで作製した。次に原料溶液と種結晶を担持した支持体をテフロン（登録商標）の容器に入れ、120℃で20時間ソルボサーマル合成を行った。得られたMOF膜複合体を脱イオン水およびエタノールで3回洗浄した。その後、大気中で12時間以上、MOF膜複合体を放置し乾燥させた後、100℃で12時間乾燥させた。

。

[0119] (加湿処理)

加湿処理は実施例 1 と同様とした。

[0120] (アミン担持処理)

アミン担持処理は実施例 1 と同様とした。

[0121] (膜厚の測定結果)

実施例 1 と同様にして求めた M O F 膜の平均膜厚は 2. 0 μ m であった。

[0122] (C O₂ / N₂ 透過速度比の測定結果)

実施例 1 と同様にして求めた C O₂ / N₂ 透過速度比は 1 6 であった。

[0123] <実施例 1 5>

(種結晶の担持)

種結晶として CAU-10-H を、分散媒として水を用いた以外は、実施例 1 と同様にして種結晶を担持した支持体を得た。

[0124] (M O F 膜の生成)

CAU-10-H の原料溶液は種結晶作製と同様のフローで作製した。次に原料溶液と種結晶を担持した支持体をテフロン（登録商標）の容器に入れ、1 3 5℃で 2 0 時間ソルボサーマル合成を行った。得られた M O F 膜複合体を脱イオン水およびエタノールで 3 回洗浄した。その後、大気中で 1 2 時間以上、M O F 膜複合体を放置し乾燥させた後、1 0 0℃で 1 2 時間乾燥させた。

[0125] (加湿処理)

加湿処理は実施例 1 と同様とした。

[0126] (アミン担持処理)

アミン担持処理は実施例 1 と同様とした。

[0127] (膜厚の測定結果)

実施例 1 と同様にして求めた M O F 膜の平均膜厚は 1. 0 μ m であった。

[0128] (C O₂ / N₂ 透過速度比の測定結果)

実施例 1 と同様にして求めた C O₂ / N₂ 透過速度比は 3 0 であった。

[0129] <実施例 1 6>

アミンの担持方法以外は実施例1と同様とした。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。

[0130] (アミン担持処理)

200 mLのエタノールにアミン源としてテトラエチレンペンタミン (TEPA) を添加し、10分間攪拌して0.1 mol/Lのアミン含有エタノール溶液を作製した。MOF膜が製膜された分離膜全体をアミン含有エタノール溶液に浸漬し24時間浸漬した。その後、エタノールのみで分離膜全体を3回洗浄し、100℃で12時間乾燥し、MOF膜にアミンを担持させた。これにより、分離膜複合体を得た。

[0131] (CO₂/N₂透過速度比の測定結果)

実施例1と同様にして求めたCO₂/N₂透過速度比は10であった。

[0132] <比較例1>

実施例1と同様にMOF膜を作製し、加湿処理およびアミン担持処理はいずれも実施しなかった。そのため、MOF膜の平均膜厚は実施例1と同様である。CO₂/N₂透過速度比は3であった。

[0133] <比較例2>

上記文献3 (Nany Wang、他4名) を参考にしてMg-MOF-74の種結晶を得た。具体的には、硝酸マグネシウム六水和物 (0.2375 g、0.925 mmol) と2,5-ジヒドロキシテレフタル酸 (0.1011 g、0.509 mmol) を、DMF、水、エタノールを15:1:1の体積比で混合した混合溶媒に添加して混合溶液を作製した、次に、この溶液を120℃で24時間ソルボサーマル合成した。沈殿物を遠心分離機で分離し、脱イオン水およびエタノールで3回洗浄した。以上により、MOFの粉末をMg-MOF-74の種結晶として得た。

[0134] (種結晶の担持)

種結晶としてMg-MOF-74の種結晶を、分散媒として水を用いた以外は、実施例1と同様にして種結晶を担持した支持体を得た。

[0135] (MOF膜の生成)

Mg-MOF-7の原料溶液は種結晶作製と同様のフローで作製した。次に原料溶液と種結晶を担持した支持体をテフロン（登録商標）の容器に入れ、120℃で20時間ソルボサーマル合成を行った。得られたMOF膜複合体を脱イオン水およびエタノールで3回洗浄した。その後、大気中で12時間以上、MOF膜複合体を放置し乾燥させた後、100℃で12時間乾燥させた。

[0136] （加湿処理）

加湿処理は実施例1と同様とした。

[0137] （アミン担持処理）

アミン担持処理は実施例1と同様とした。

[0138] （膜厚の測定結果）

実施例1と同様にして求めたMOF膜の平均膜厚は5.0 μmであった。

[0139] （CO₂/N₂透過速度比の測定結果）

実施例1と同様にして求めたCO₂/N₂透過速度比は0.5であった。

[0140] 上記実施例において、Al Fumarateの平均細孔径は0.59 nmである。KM F-1の平均細孔径は0.60 nmである。MIL-125-NH₂(Ti)の平均細孔径は0.60 nmである。UiO-66-NH₂(Zr)の平均細孔径は0.60 nmである。CAU-10-Hの平均細孔径は0.40 nmである。一方、比較例のMg-MOF-74の平均細孔径は1.10 nmである。上記実施例から、平均細孔径が0.60 nm近傍、すなわち、0.40 nm以上0.70 nm以下のMOF膜にアミンを担持させることにより、高いCO₂/N₂透過速度比を得ることができるといえる。分離膜複合体1の分離対象となるガスの種類は、CO₂には限定されず、他のガスの分離にも利用することができる。上記実施例から、平均細孔径が0.60 nmと1.10 nmとの平均値近傍の0.90 nm以下であれば、特定の流体の分離に適したアミン担持MOF膜が得られるといえる。なお、MOF膜の平均細孔径は実用上0.40 nm以上である。

[0141] 加えて、MOF膜の表面（すなわち、分離膜12の表面）および当該表面近傍の細孔内にアミンが担持されていることにより、流体透過性の低下を抑制しつつ、特定のガスの高い分離性能を有する分離膜12が実現される。特

に、この効果は、アミンの単位体積当たりの存在量が、分離膜 12 の表面から支持体 11 に向かって漸次減少することにより、効果的に実現され则认为られる。

[0142] 上記実施例から、分離膜複合体 1 により 10 以上の CO_2/N_2 透過速度比が実現されることが分かる。さらに、実施例によっては CO_2/N_2 透過速度比は 30 以上となる。

[0143] 上記分離膜複合体 1 および分離膜複合体 1 の製造方法では様々な変形が可能である。

[0144] 上記分離膜複合体 1 の製造において、種結晶の MOF の種類と、MOF 膜の MOF の種類とは同一でなくてもよい。また、原料溶液は、2 種類以上の配位子を含んでもよい。分離膜複合体 1 は、上記製造方法以外の方法により製造されてもよい。

[0145] 分離装置 2 では、上記説明にて例示した物質以外の物質が、混合物質から分離されてもよい。

[0146] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0147] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

産業上の利用可能性

[0148] 本発明の分離膜複合体は、様々な物質の分離に様々な分野で利用可能である。

符号の説明

[0149] 1 分離膜複合体
11 支持体
12 分離膜
12a MOF 膜
ステップ S11～S17

請求の範囲

- [請求項1] 分離膜複合体であって、
多孔質の支持体と、
前記支持体上に設けられた金属有機構造体の膜であり、平均細孔径が0.40nm以上0.90nm以下であり、表面および前記表面近傍の細孔内にアミンが担持されている分離膜と、
を備える分離膜複合体。
- [請求項2] 請求項1に記載の分離膜複合体であって、
前記金属有機構造体の構成要素である金属イオンが、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{3+} および Zr^{4+} からなる群から選択された少なくとも1つである分離膜複合体。
- [請求項3] 請求項1に記載の分離膜複合体であって、
前記金属有機構造体の構成要素である有機配位子が、2つのカルボキシ基を有する有機分子のイオンである二座配位子である分離膜複合体。
- [請求項4] 請求項1に記載の分離膜複合体であって、
前記アミンが、1種類以上の直鎖状アミンを含む分離膜複合体。
- [請求項5] 請求項1に記載の分離膜複合体であって、
前記平均細孔径が0.40nm以上0.70nm以下である分離膜複合体。
- [請求項6] 請求項1に記載の分離膜複合体であって、
 CO_2 の透過速度と、前記 CO_2 から分離される対象ガスの透過速度との比が5以上である分離膜複合体。
- [請求項7] 請求項1に記載の分離膜複合体であって、
前記分離膜の平均膜厚が、0.5 μm 以上2 μm 以下である分離膜複合体。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1つに記載の分離膜複合体であって、

前記アミンの単位体積当たりの存在量が、前記分離膜の表面から前記支持体に向かって漸次減少する分離膜複合体。

[請求項9]

分離膜複合体の製造方法であって、

- a) 多孔質の支持体上に金属有機構造体の種結晶を付着させる工程と、
 - b) 金属有機構造体の原料溶液を準備する工程と、
 - c) 前記支持体を前記原料溶液に浸漬してソルボサーマル合成にて、平均細孔径が0.40nm以上0.90nm以下である前記金属有機構造体の膜を前記支持体上に形成する工程と、
 - d) 前記金属有機構造体の前記膜の表面にアミンを含む溶液を接触させる工程と、
- を備える分離膜複合体の製造方法。

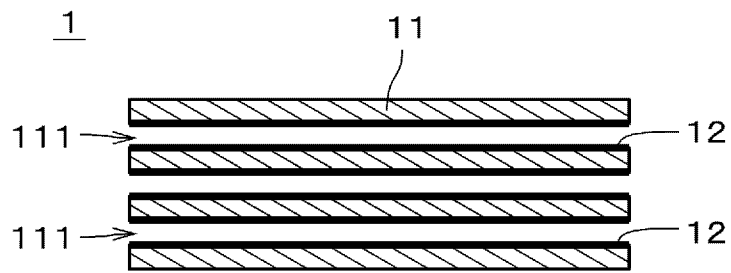
[請求項10]

請求項9に記載の分離膜複合体の製造方法であって、

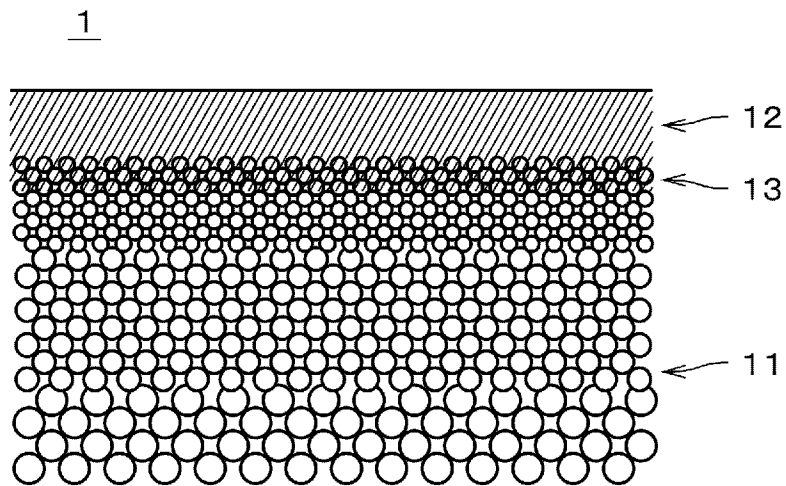
前記c)工程と前記d)工程との間に、

- e) 前記金属有機構造体の前記膜を乾燥させる工程と、
 - f) 前記金属有機構造体の前記膜を高湿度環境に保持する工程と、
- をさらに備える分離膜複合体の製造方法。

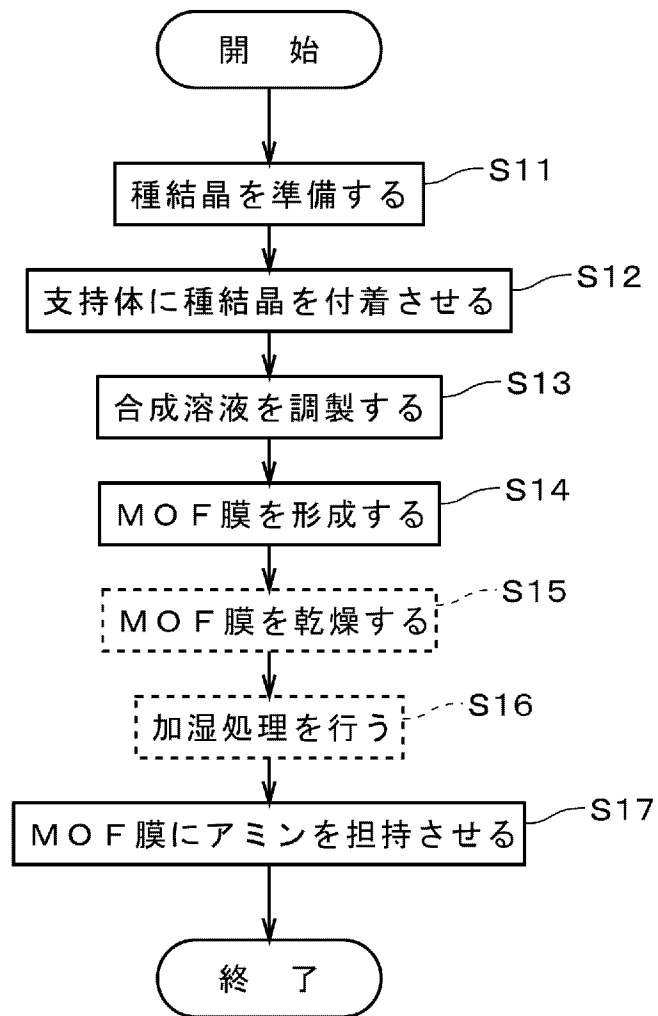
[図1]



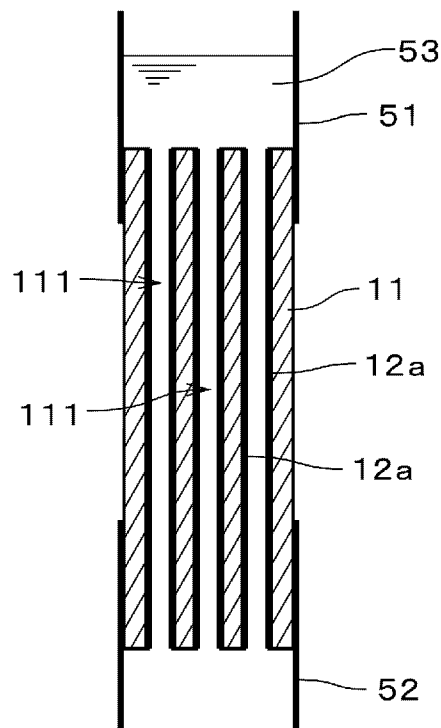
[図2]



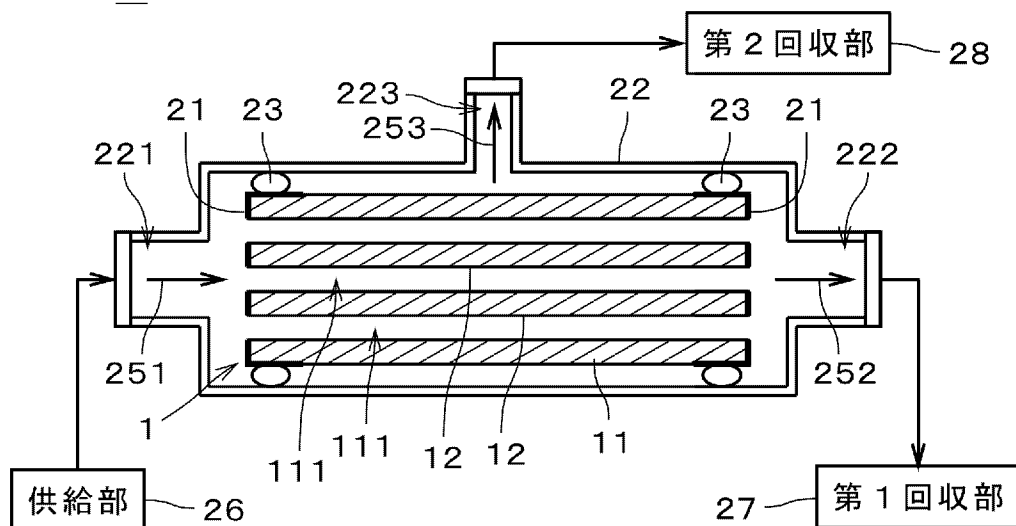
[図3]



[図4]



2



```
graph TD; A([開始]) --> B[分離膜複合体を準備する S21]; B --> C[高透過性物質を分離する S22]; C --> D([終了]);
```

The flowchart illustrates the process of separating a high permeability substance. It begins with an oval labeled '開始' (Start). An arrow points down to a rectangular process box labeled '分離膜複合体を準備する' (Prepare separation membrane complex) with the reference numeral 'S21' to its right. Another arrow points down to a second rectangular process box labeled '高透過性物質を分離する' (Separate high permeability substance) with the reference numeral 'S22' to its right. A final arrow points down to an oval labeled '終了' (End).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01D 71/06**(2006.01)i; **B01D 69/00**(2006.01)i; **B01D 69/10**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i

FI: B01D71/06; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12

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)

B01D71/06; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2021/261271 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30) claims, paragraphs [0017]-[0070], [0097]-[0104], examples, fig. 1A	1-4, 6, 8-9
Y		1-9
A		10
Y	WO 2022/209002 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, paragraphs [0033]-[0040], examples, fig. 1, 2	1-9
A		10
Y	WO 2022/029888 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 10 February 2022 (2022-02-10) claims, paragraphs [0055]-[0062]	1-9
A		10
A	JP 2018-145032 A (KYOTO UNIVERSITY) 20 September 2018 (2018-09-20) paragraph [0018]	1-10

☒ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

28 June 2024

Date of mailing of the international search report

09 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016040

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103464001 A (UNIV DALIAN TECH) 25 December 2013 (2013-12-25) claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/016040

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/261271	A1	30 December 2021	US 2023/0068539 A1 claims, paragraphs [0036]- [0124], [0152]-[0159], examples, fig. 1A	
WO	2022/209002	A1	06 October 2022	US 2023/0415102 A1 claims, paragraphs [0038]- [0045], examples, fig. 1, 2 CN 116997407 A	
WO	2022/029888	A1	10 February 2022	(Family: none)	
JP	2018-145032	A	20 September 2018	(Family: none)	
CN	103464001	A	25 December 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01D 71/06(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i

FI: B01D71/06; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12

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））

B01D71/06; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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 2021/261271 A1（株式会社村田製作所） 30.12.2021（2021 - 12 - 30） 請求の範囲、[0017]-[0070]、[0097]-[0104]、実施例、図1A	1-4, 6, 8-9
Y		1-9
A		10
Y	WO 2022/209002 A1（日本碍子株式会社） 06.10.2022（2022 - 10 - 06） 請求の範囲、[0033]-[0040]、実施例、図1, 2	1-9
A		10
Y	WO 2022/029888 A1（積水化学工業株式会社） 10.02.2022（2022 - 02 - 10） 請求の範囲、[0055]-[0062]	1-9
A		10
A	JP 2018-145032 A（国立大学法人京都大学） 20.09.2018（2018 - 09 - 20） [0018]	1-10
A	CN 103464001 A（UNIV DALIAN TECH） 25.12.2013（2013 - 12 - 25） 請求の範囲	1-10

☐ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

28.06.2024

国際調査報告の発送日

09.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

山崎 直也 4D 3234

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/016040

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/261271	A1	30.12.2021	US 2023/0068539 A1 請求の範囲、[0036]- [0124]、[0152]-[0159]、実 施例、図1A	
WO	2022/209002	A1	06.10.2022	US 2023/0415102 A1 請求の範囲、[0038]- [0045]、実施例、図1,2 CN 116997407 A	
WO	2022/029888	A1	10.02.2022	(ファミリーなし)	
JP	2018-145032	A	20.09.2018	(ファミリーなし)	
CN	103464001	A	25.12.2013	(ファミリーなし)	