

(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 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/121275 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/02 (2006.01) *C01B 3/56* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *C22C 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055766
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 7 日(07.03.2012)
- (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 2011-048582 2011 年 3 月 7 日(07.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京瓦斯株式会社(TOKYO GAS Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1058527 東京都港区海岸一丁目 5 番 2 0 号 Tokyo (JP). 国立大学法人名古屋大学(National University Corporation Nagoya University) [JP/JP]; 〒4648603 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 Aichi (JP). 独立行政法人国立高等専門学校機構(Institute of National Colleges of Technology, Japan) [JP/JP]; 〒1930834 東京都八王子市東浅川町 7 0 1 - 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南部 智憲(NANBU, Tomonori) [JP/JP]; 〒5100294 三重県鈴鹿市白子町 6 7 4 2 - 1 鈴鹿工業高等専門学校内 Mie (JP). 松本 佳久(MATSUMOTO, Yoshihisa)

[JP/JP]; 〒8700152 大分県大分市大字牧 1 6 6 6 番地 大分工業高等専門学校内 Oita (JP). 湯川宏(YUKAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4648603 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 名古屋大学内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 重野剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 0 号日伸ビル 9 階 Tokyo (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),

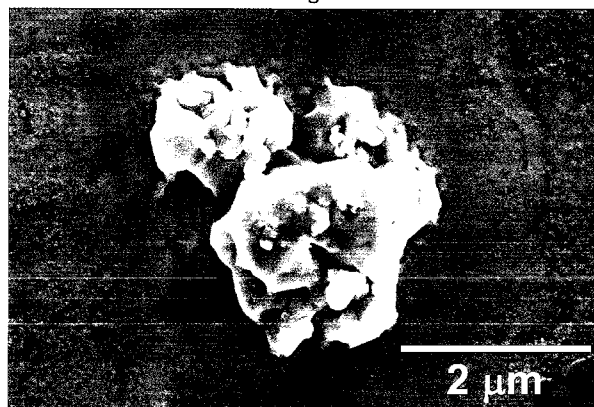
[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN SEPARATION MEMBRANE AND HYDROGEN-SEPARATION DEVICE

(54) 発明の名称: 水素分離膜及び水素分離装置

[図1]

Fig.1



Pd - 1mol% V

(57) Abstract: Provided are a hydrogen separation membrane having exceptional resistance to extrinsic airborne particles, and a hydrogen-separation device having this hydrogen separation membrane. A hydrogen separation membrane provided with a surface catalyst layer comprising a Pd alloy or having a surface comprising a Pd alloy, wherein the hydrogen separation membrane is characterized in that the Pd alloy contains 0.01 to 10 mol% of at least one metal from group 5A and/or group 6A. A hydrogen-separation device having this hydrogen separation membrane is also provided. The metal is preferably at least one of V, Nb, Ta, Cr, Mo, or W. The present invention prevents the occurrence of Kirkendall voids regardless of the adherence of extrinsic airborne particles.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/121275 A1



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))

外因飛来微粒子に対する耐久性に優れた水素分離膜と、この水素分離膜を備えた水素分離装置が提供される。Pd合金よりなるか、又は表面にPd合金よりなる表面触媒層を備えた水素分離膜において、該Pd合金が、5A族及び／又は6A族の少なくとも1種の金属を0.01～10モル%含有するPd合金であることを特徴とする水素分離膜。この水素分離膜を有する水素分離装置。前記金属は、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWの少なくとも1種であることが好ましい。外因飛来微粒子が付着してもカーケンダルボイドが発生しない。

明 細 書

発明の名称：水素分離膜及び水素分離装置

技術分野

[0001] 本発明は、水素分離膜に係り、特に外因飛来微粒子に対する耐久性に優れた水素分離膜に関する。また、本発明は、この水素分離膜を備えた水素分離装置に関する。

背景技術

[0002] 水素含有ガスから水素を選択的に透過させて分離する水素分離膜としてPd系合金膜がある。このPd系合金の水素分離膜では、Pd自体が貴金属であるためコスト高である。

[0003] Pd系合金膜に代わるものとして、Nb、Vや、その合金よりなる膜が知られている。Nb、Vなどの5A族金属は、Pd系水素透過合金と比べて、高い水素透過能を有していると共に、安価である。このNb、V又はその合金は、その高い水素固容量のために水素脆化が起こり易いので、高い水素透過速度と耐水素脆性の両立が可能な水素分離膜について種々の研究がなされている。例えば、特許文献1（特開2006-722）には、Nb、Ta及びVの少なくとも1種とCu40～60at%とからなる水素分離膜が記載されている。また、特許文献2（特開2008-55295）には、Vに対しCr、Fe、Ni又はCoを添加し、また必要に応じさらにAl、Sc、Ti、Y、Zr、Nb、Mo、Ta、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb又はLuを添加したV合金よりなる水素分離膜が記載されている。

[0004] なお、VやV合金などの非Pd合金それ自体には、水素分子の乖離、結合反応に対する触媒活性が無いため、非Pd合金膜の場合、その両面（プロセス側、透過側の両面）にPd又はPd合金よりなる表面触媒層（被覆金属層）を形成する。

[0005] Pd系合金水素分離膜や、表面にPd系合金の薄膜触媒層を有する水素分

離膜にあっては、外部からFe、Cr、Niを含む微粒子が飛来し付着して起こる膜の劣化が、水素分離膜の耐久性における大きな課題であることは公知である。

[0006] 水素分離膜の耐久性を低下させる外因飛来微粒子を防ぐための従来技術として、金属焼結体を用いた外装多孔体（特許文献3）、ステンレスやチタンなどの金属製多孔体（特許文献4）、緻密なプロトン薄膜導電体（特許文献5）、多孔質層内部に水素分離膜を形成する方法（特許文献6）、シリカやゼオライトからなるセラミックス多孔質膜を形成する方法（特許文献7、8）が知られている。

[0007] 水素分離膜の保護の為に金属の多孔体を用いた場合（特許文献3、4）、多孔体表面に生じる酸化皮膜から微粒子が飛来することにより、水素分離膜が劣化する可能性がある。

[0008] レーザーアブレーション法を用いる方法（特許文献5）は、保護膜形成プロセスのコストが増加するので、大量生産には不向きである。特許文献6のように多孔質層内部に水素分離膜を形成する手法は効果的ではあるが、全面積を水素分離膜として使用することはできず、水素透過量を増大させるためには通常の半分程度の膜厚、最大でも5 μm 以下、有効的には3 μm 以下の薄膜化が必要であり、結果として内部にピンホールが発生する可能性が高くなる。

[0009] 特許文献7のゼオライト系のガス分離膜は、使用温度が室温の場合は高い選択的ガス分離性能を示すものの、温度が高くなるにつれて選択的ガス分離性能が低下するという欠点を有しており、特許文献7のように水素センサーの保護膜としては機能するものの、水素分離膜が使用される500～600℃においては使用できない。特許文献8のシリカ系保護膜は、数回のディップコーティング後、450℃で1時間という低い焼結温度で多孔質薄膜を形成可能であり、大量生産にも向いておりプロセスとして優れている。しかしながら、水素分離膜表面を多孔質膜で覆うことにより水素透過量が抑制される可能性がある。

[0010] 特許文献9には、1次側に酸素を微量に混入させることにより、付着した酸化物の還元を防止し、付着微粒子からの成分の拡散による膜の劣化を防止する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、効果的に還元を防止するためには10kPa程度の空気の混入が必要である。このように多量に空気を混入させた場合、水素透過量は1桁弱低下する。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2006-722
特許文献2：特開2008-55295
特許文献3：特開2007-90295
特許文献4：特開2010-240551
特許文献5：特開2006-289345
特許文献6：特開2006-95521
特許文献7：特開2004-271525
特許文献8：特開平11-57433
特許文献9：特開2010-221168

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、Pd系合金水素分離膜又は表面にPd系合金の薄膜触媒層を有する水素分離膜であって、外因飛来微粒子付着部分における分離膜成分の付着物側への急速な拡散を抑制し、付着部分の劣化及び剥離によるピンホールが発生を防止することができる水素分離膜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

- [0013] 本発明の水素分離膜は、Pd合金よりなるか、又は表面にPd合金よりなる表面触媒層を備えており、該Pd合金が、5A族及び／又は6A族の少なくとも1種の金属を0.01～10モル%含有する。
- [0014] 前記金属は、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWの少なくとも1種である

ことが好ましい。

[0015] 前記Pd合金は、PdとCr、Nb又はWとの合金であることが好ましい。

[0016] 本発明の水素分離装置は、本発明の水素分離膜を有する。

発明の効果

[0017] 本発明では、Pd合金よりなる水素分離膜又は表面にPd合金の薄膜触媒層を有する水素分離膜において、Pd合金として5A族金属及び／又は6A族金属を微量（0.01～10モル％）添加したものをを用いることにより、反応管などからのFeなどの外因飛来微粒子の付着による膜の劣化を防止する。これらの成分の添加により、外因飛来微粒子付着部分における分離膜成分の付着物側への急速な拡散が抑制され、付着部分の劣化や剥離によるピンホールの発生が防止される。

[0018] 即ち、従来のPd系合金水素分離膜にFeやその酸化物などを含んだ外因飛来微粒子が付着した場合、膜合金側から粒子側に主にPdが急速に拡散し、組成の一方的な拡散によるカーケンダルボイドが該微粒子の周りに発生することにより、該微粒子付近の膜が該微粒子もろとも剥離し、場合によってはピンホールが発生する。これに対し、本発明の通り、水素分離膜又は薄膜触媒層を構成するPd合金に5A族金属（Nb、V、Ta）や6A族金属（W、Cr、Mo）を微量含有させることにより、この膜合金側から粒子側への急速な拡散が抑制される。これにより、外因飛来微粒子が付着した部分の劣化や、外因飛来微粒子が付着した部分でのピンホール発生が防止される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図2]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図3]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図4]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図5]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図6]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図7]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図8]実施例の結果を示すSEM写真である。

[図9]比較例の結果を示すSEM写真である。

[図10]比較例の結果を示すSEM写真である。

[図11]水素分離膜の水素透過係数を示すグラフである。

[図12]水素透過試験用モジュールの断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明で用いる水素分離膜は、Pd合金膜であってもよく、また、Sc、Y、Gd、Tbなどの希土類を含むPd合金もしくは非Pd合金を膜の母体とし、膜の表面に純PdもしくはPd合金よりなる表面触媒層を設けたものであってもよい。水素分離膜又は薄膜表面触媒層としては、Pdと5A族及び6A族の少なくとも1種を0.01～10モル%（好ましくは1～5モル%）とを含むものであってもよく、Pd合金（例えばPdとAg、Au、Cu、Ni、Pt、Rh、Ruなどの少なくとも1種との合金）に5A族及び6A族の少なくとも1種を0.01～10モル%（好ましくは1～5モル%）含有させたものであってもよい。5A族の金属としては、V、Nb、Taが好適であり、6A族の金属としては、Cr、Mo、Wが好適である。

[0021] 非Pd合金としては、Nb合金、V合金、Ta合金などのいずれでもよい。例えば、特許文献1、2のいずれのものでもよい。また、W30モル%以下、特に0.1～30モル%とりわけ0.1～15モル%、Mo30モル%以下、特に0.1～30モル%とりわけ0.1～15モル%、残部Vよりなるものであってもよい。

[0022] 上記合金膜は、上記組成の合金を溶製して得て、これを好ましくは厚さ1～500 μ m特に好ましくは10～50 μ mに圧延して製造することができる。なお、薄膜化には圧延以外の手段を採用してもよい。また、本発明の水素分離膜は、スパッタリング、CVD、めっきなどの成膜方法によって通気性の支持材料の表面に厚さ1～500 μ m、特に1～20 μ m程度に形成されたものであってもよい。

[0023] 本発明者の研究によれば、従来のPd系合金水素分離膜にFeやその酸化物などを含んだ外因飛来微粒子が付着した場合、膜合金側から粒子側に主にPdが急速に拡散し、組成の一方的な拡散によるカーケンダルボイドが粒子の周りに発生することにより、粒子付近の膜が粒子もろとも剥離し、場合によってはピンホールが発生する。これに対し、Pd系合金が5A族金属又は6A族金属を微量（0.01～10モル%）含有するものである場合、この膜合金側から粒子側への急速な拡散が抑制されることが認められた。

[0024] 図1～10にPd-1モル%V合金、Pd-1モル%Nb合金、Pd-1モル%Ta合金、Pd-1モル%Cr合金、Pd-1モル%Mo合金、Pd-1モル%W合金、Pd-0.1モル%W合金、Pd-0.01モル%W合金、純Pd、Pd-25モル%Ag合金上にFe₂O₃の粒子を置き、熱処理を温度773K、110kPaの水素ガス雰囲気中で24時間実施した後のそれぞれの表面の電子顕微鏡写真を示す。なお、Fe₂O₃粒子は水素によって還元されてFe粒子となる。図9、10に示すとおり、純Pd及びPd-25モル%Agの場合、熱処理後にFe粒子の周辺には膜成分のFe粒子側への急速拡散によるカーケンダルボイドが観察される。しかし図1～8に示すとおり、PdにV、Nb、Ta、Cr、Mo、Wを1モル%添加した合金膜、及びWを0.1又は0.01モル%添加した合金膜上では、膜成分のFe粒子側への急速拡散は観察されず、カーケンダルボイドも発生していない。図示はしないが、PdにAg20モル%及びW1モル%添加した合金膜上においても、膜成分のFe粒子側への急速拡散は観察されず、カーケンダルボイドも発生しない。

[0025] 本発明は、前記特許文献3～8と異なり、「外因飛来微粒子の付着を防ぐ」ものではなく、「外因飛来微粒子が付着しても膜にピンホールを生じさせない」ようにしたものである。特許文献3～8の場合、多孔質膜などをすり抜けて外因飛来微粒子が水素分離膜に付着してしまった場合には膜にピンホールが生じてしまう可能性があり、ピンホール発生を完全に防止することはできない。これに対し、本発明では、水素分離膜又は表面被覆層を構成する

Pd合金として微量の5A族及び／又は6A族金属を添加したものをを用いるという、低コストでシンプルな手法によって、水素分離膜の耐久性を飛躍的に向上させることが可能になる。

[0026] 本発明の水素分離膜を備えた水素製造装置としては、水素分離膜がハウジング、ケーシング又はベッセル等と称される容器内に設置され、水素分離膜で隔てられた1次室と2次室とを有し、必要に応じさらに加熱手段を有するものであれば、特にその構成は限定されない。膜の形態としても、平膜型、円筒型などのいずれの形態であってもよい。水素分離膜は、多孔質の支持体や表面に溝を設けた支持板の上に重ね合わされてもよく、多孔質体の表面に成膜されたものであってもよい。多孔質体としては、金属材、セラミック材などのいずれでもよい。

[0027] 水素製造装置の1次室に供給される原料ガス（水素含有ガス）としては、水素を含むものであればよく、炭化水素の水蒸気改質ガス、燃料電池の燃料オフガス、水素を含むバイオガス、バイオマスガス化炉からの発生ガスなどが例示されるが、これに限定されない。

[0028] 装置の運転温度（具体的には1次側のガス温度）は、膜の組成にもよるが、通常は300～600℃特に400～550℃程度とされる。

実施例

[0029] 以下、実施例及び比較例について説明する。

[0030] 〔実施例1〕

Pd99モル%、V1モル%なる組成の合金溶湯からインゴットを得て、これを圧延して厚さ500 μ m、直径12mmのPd-1モル%Cr水素分離膜を製造した。

[0031] 次に、この水素分離膜の外因飛来微粒子付着に対する耐久性の試験を行った。即ち、粒径約1 μ mのFe₂O₃粒子を水素分離膜表面に付着させてサンプルとした。このサンプルを熱処理炉中にて、真空雰囲気中で500℃にまで加熱した後、H₂ガス110kPa雰囲気とし、500℃に24時間保持した。500℃、110kPaの水素環境下では、Fe₂O₃粒子は水素によって

還元され、純鉄粒子となる。その後、炉内を真空雰囲気とし、室温まで冷却し、炉から取り出し、SEMで表面を観察した。その結果を図1に示す。

[0032] [実施例2～9、比較例1, 2]

膜組成を

Pd-1モル%Nb(実施例2)

Pd-1モル%Ta(実施例3)

Pd-1モル%Cr(実施例4)

Pd-1モル%Mo(実施例5)

Pd-1モル%W(実施例6)

Pd-0.1モル%W(実施例7)

Pd-0.01モル%W(実施例8)

Pd-20モル%Ag-1モル%W(実施例9)

純Pd(比較例1)

Pd-25モル%Ag(比較例2)

としたこと以外は実施例1と同様にして水素分離膜を製造し、実施例1と同様にして、実施例2, 3、比較例1, 2について外因飛来微粒子に対する耐久性試験を行った。図2～8にこの耐久性試験後の実施例2～8の各サンプル表面のSEM撮像を示す。

[0033] [考察]

実施例1～8の水素分離膜は、図1～8に示される通り、外因飛来微粒子に対する耐久性にも優れる。図示はされていないが、実施例9の水素分離膜も、膜成分のFe粒子側への急速拡散は観察されず、カーケンドルボイドは発生せず、外因飛来微粒子に対する耐久性に優れていた。これに対し、比較例1, 2では、図9, 10の通り、鉄微粒子の周囲にカーケンドルボイドが発生しており、外因飛来微粒子に対する耐久性に劣る。

[0034] [水素透過速度の測定]

実施例4のPd-1モル%Crの水素分離膜を図12に示す試験用モジュール1にセットして水素透過速度を測定した。

- [0035] この水素透過試験用モジュール1は、ガス導入管2の後端面とガス取出管6の前端面との間にガスケット3, 5を介して水素分離膜4を配置したものである。導入管2にはナット7が外嵌しており、取出管6の先端のフランジ部6aにはキャップナット8が係合している。
- [0036] 該キャップナット8を導入管2側に延出させ、その内周面の雌ねじに対しナット7の外周面の雄ねじを螺合させる。ナット7の先端が導入管2の後端のフランジ部2aに当接することにより、キャップナット8を介して取出管6が導入管2側に引き付けられ、導入管2の後端面と取出管6の前端面との間でガスケット3, 5を介して水素分離膜4が挟圧される。
- [0037] ガスケット3, 5は、同一大きさの円環状であり、その内孔の面積が水素分離膜4の膜透過面積Aとなる。キャップナット8には、ガスのリークテスト用の小孔8aが設けられている。
- [0038] ガスケットの内孔は5.6mmであるが、VCRで締め付けられた場合のガスケットと膜試料との接触部の直径は7.1mmであり、有効膜透過面積Aは39.6mm² (3.96×10⁻⁵m²) である。
- [0039] この水素透過試験用モジュール1を電気炉内に設置し、導入管2に原料ガスを供給し、取出管6から水素ガスを取り出す。
- [0040] 導入管2のガス圧P1を0.26MPaとし、取出管6内のガス圧P2を0.06MPaとした。原料ガスとしては、純度99.99999%以上の高純度水素を用いた。水素分離膜4を透過した水素ガスは回収容器（図示略）に回収した。電気炉の温度を300℃、400℃又は500℃として運転を行った。水素透過速度を測定し、その水素透過速度から計算した水素透過係数を図11に示す。図11の通り、1モル%のCrの添加により、300℃から500℃の温度範囲において、 6.4×10^{-9} から 1.5×10^{-8} mol·m⁻¹s⁻¹Pa^{-1/2}の水素透過係数を示しており、この水素分離膜は純Pd膜と同程度の高い水素分離性能を有している。図11には、さらに、比較例1の純Pd水素分離膜、実施例9のPd-20モル%Ag-1モル%W水素分離膜及び参考のためのPd-25モル%Ag水素分離膜の水素透過係

数を示した。

[0041] 実施例 1 ～ 3、5 ～ 9、比較例 1 について、実施例 4 の水素分離膜と同様に水素透過速度を測定し、測定された水素透過速度から水素透過係数を計算した。その結果、実施例 1 ～ 3、5 ～ 9 の水素分離膜の水素透過係数は実施例 1 と同等の高い値であることが認められた。

[0042] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

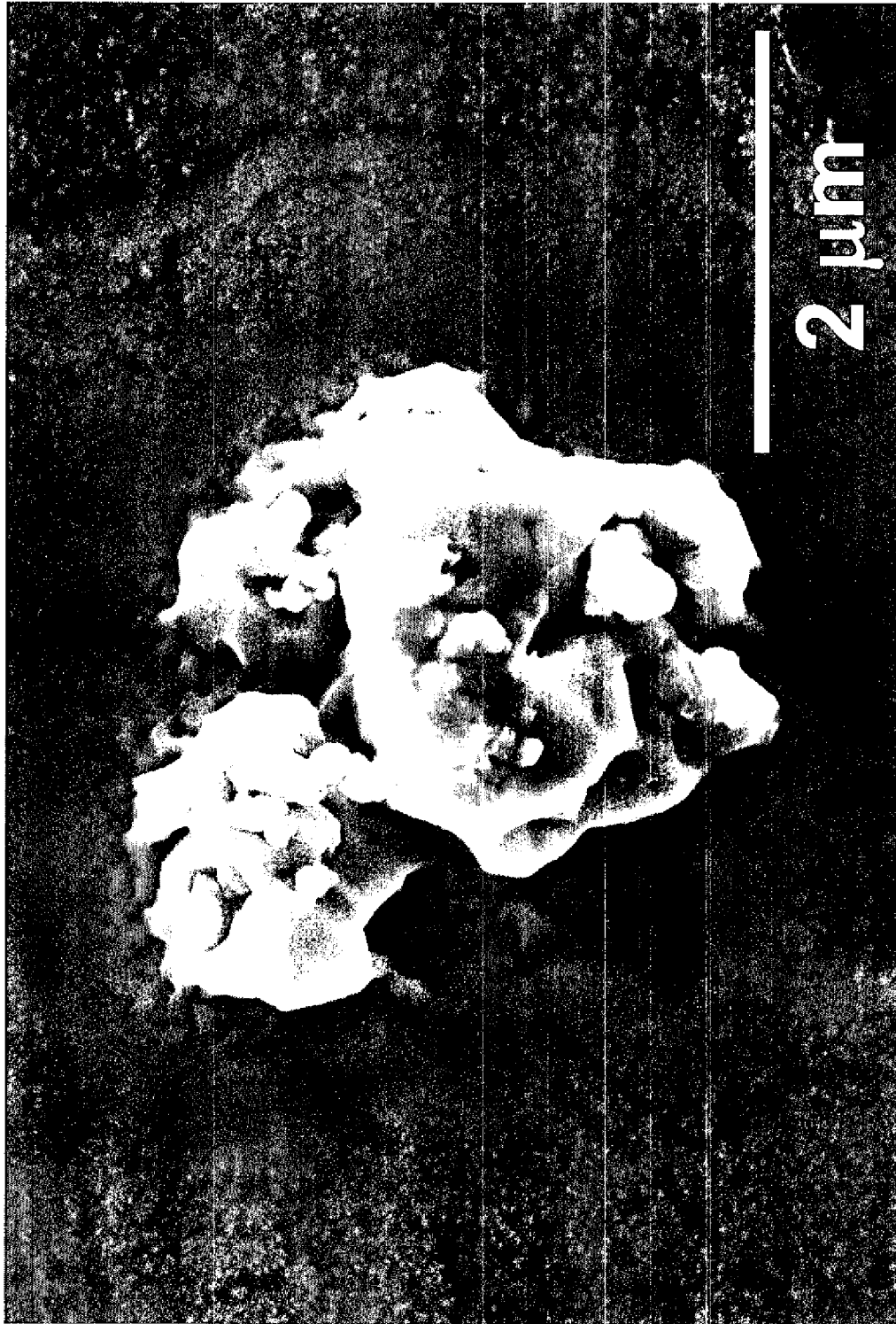
なお、本出願は、2011年3月7日付で出願された日本特許出願（特願2011-048582）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] Pd合金よりなるか、又は表面にPd合金よりなる表面触媒層を備えた水素分離膜において、
- 該Pd合金が、5A族及び／又は6A族の少なくとも1種の金属を0.01～10モル％含有するPd合金であることを特徴とする水素分離膜。
- [請求項2] 請求項1において、前記金属は、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWの少なくとも1種であることを特徴とする水素分離膜。
- [請求項3] 請求項1において、Pd合金は、PdとCr、Nb又はWとの合金であることを特徴とする水素分離膜。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項の水素分離膜を有することを特徴とする水素分離装置。

[図1]

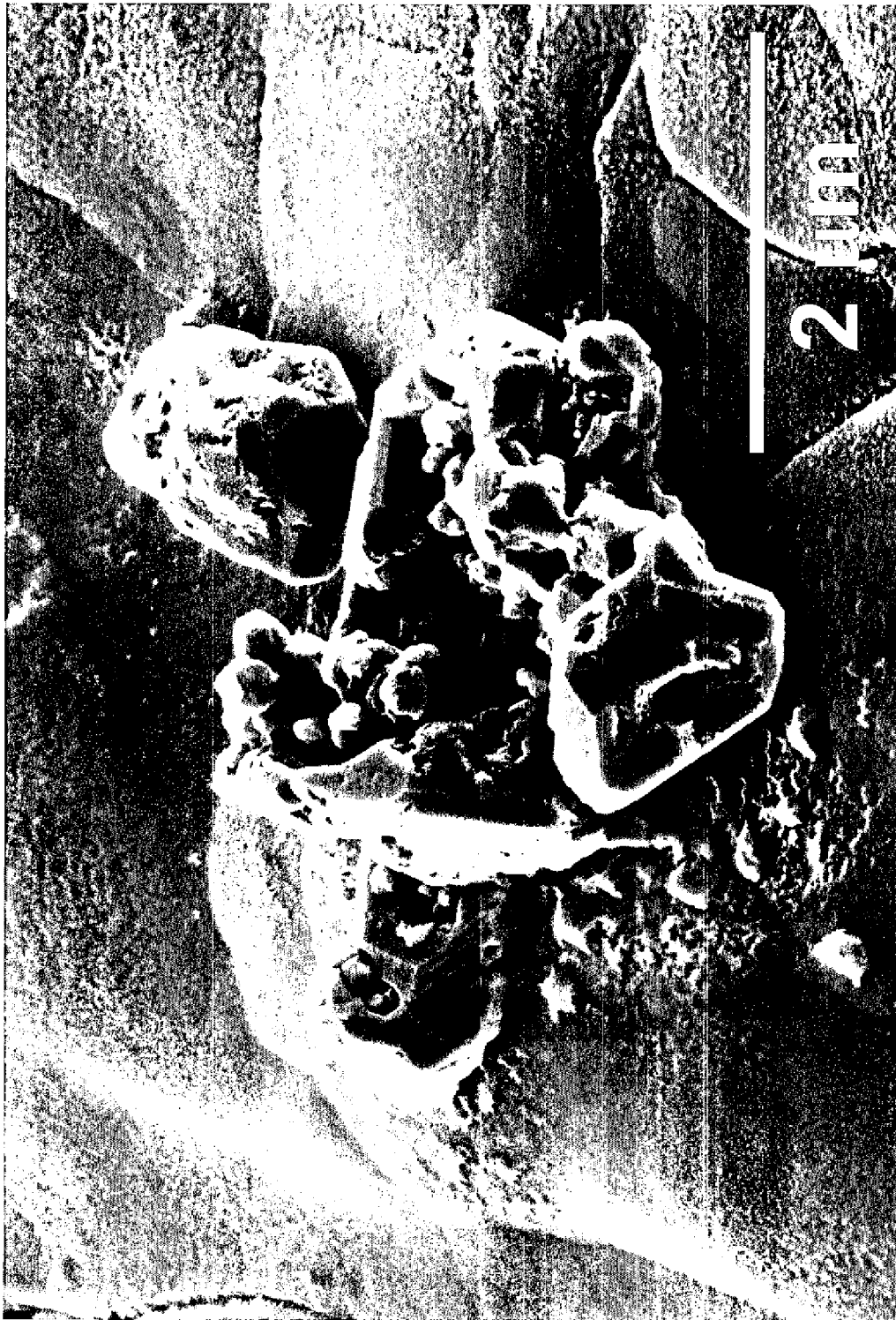
Fig.1



Pd - 1mol% V

[図2]

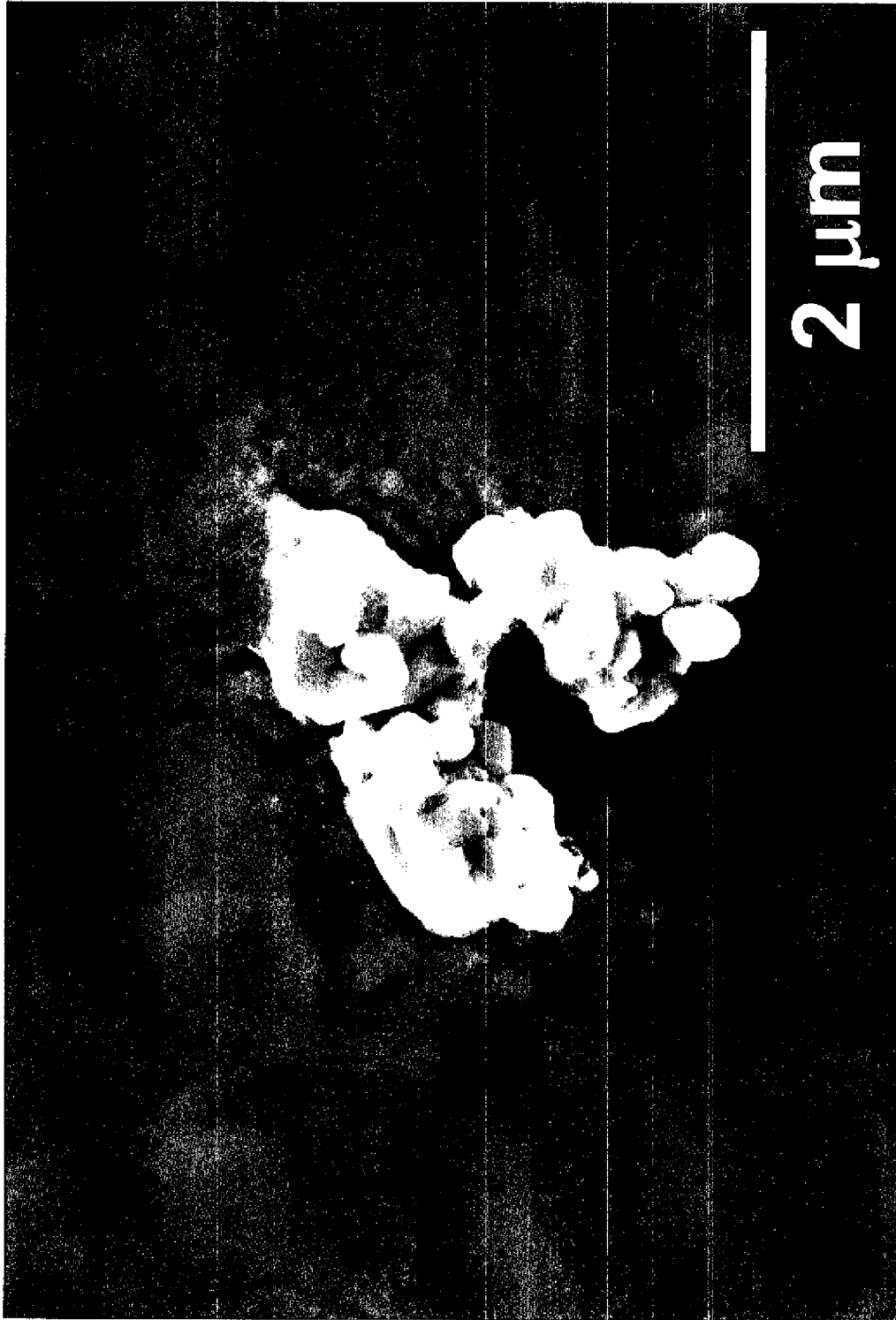
Fig.2



Pd – 1mol% Nb

[図3]

Fig.3



Pd - 1mol% Ta

[図4]

Fig.4



Pd – 1mol% Cr

[図5]

Fig.5



Pd - 1mol% Mo

[図6]

Fig.6



Pd - 1mol% W

[図7]

Fig.7



Pd – 0.1mol% W

[図8]

Fig.8



Pd – 0.01mol% W

[図9]

Fig.9



Pure Pd

[図10]

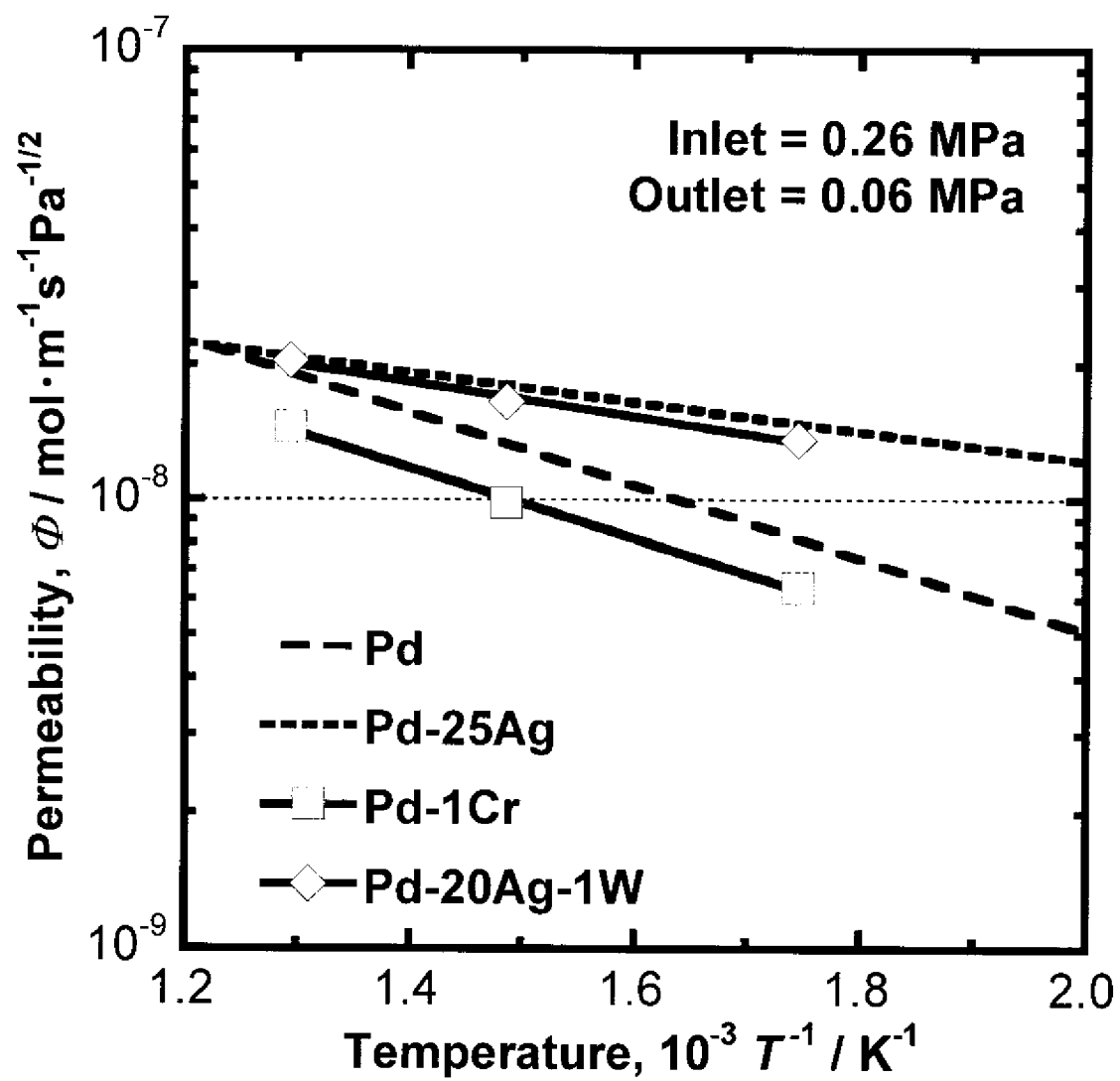
Fig.10



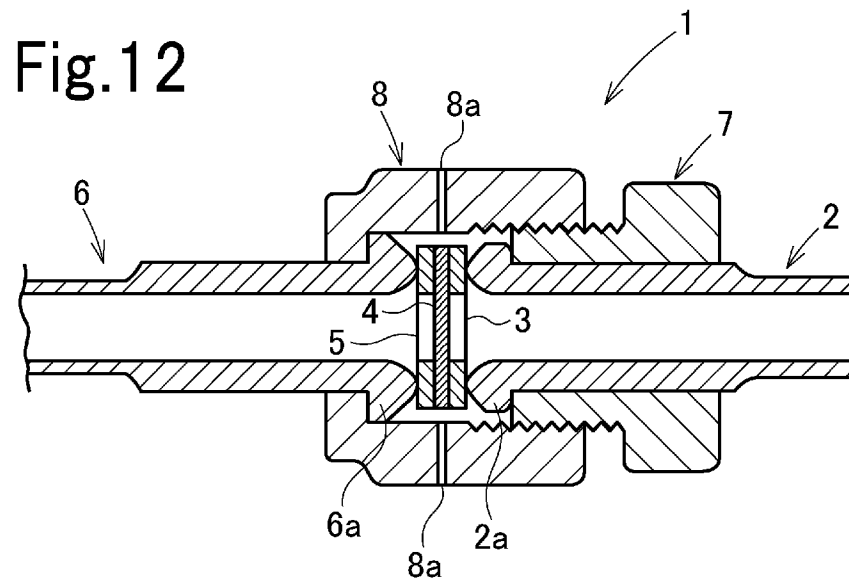
Pd – 25mol% Ag

[図11]

Fig. 11



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/02(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, C01B3/56(2006.01)i, C22C5/04(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, B01D53/22, C01B3/56, C22C5/04

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)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 53-75115 A (Donetsky Politekhnikhesky Institut), 04 July 1978 (04.07.1978), claims; page 1, lower left column, 9th line from the bottom to 4th line from the bottom; examples 2, 3 & US 4063937 A & DE 2657975 A1 & FR 2376216 A1 & GB 1498560 A	1-4
X	Yuya MIZUTANI et al., "Dai 3 Genso o Tenka shita Pd-Cu Gokin no Suiso Toka", Abstracts of the Japan Institute of Metals, The Japan Institute of Metals, 23 September 2008 (23.09. 2008), page 444	1,2,4

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2012 (10.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-285355 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 November 1993 (02.11.1993), claim 1; paragraphs [0010], [0011]; experimental example 1, sample no.1; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4
X	JP 2007-44593 A (Toyota Motor Corp.), 22 February 2007 (22.02.2007), paragraphs [0065] to [0067]; fig. 1 (Family: none)	1-4

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, B01D53/22 (2006.01) i, C01B3/56 (2006.01) i, C22C5/04 (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, B01D53/22, C01B3/56, C22C5/04

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)

JSTPlus (JDreamII)

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	JP 53-75115 A (ドネツキイ・ポリテフニチエスキイ・インスチチュト) 1978.07.04, 特許請求の範囲、第1頁左下欄下から第9行～下から第4行、例2、3 & US 4063937 A & DE 2657975 A1 & FR 2376216 A1 & GB 1498560 A	1-4
X	水谷祐也他, 第3元素を添加した Pd-Cu 合金の水素透過, 日本金属学会講演概要, 社団法人 日本金属学会, 2008.09.23, 第444頁	1, 2, 4

☒ 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 0 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 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)

吉岡 沙織

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

3 6 4 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
X	JP 5-285355 A (三菱重工業株式会社) 1993. 11. 02, 請求項 1、 段落【0010】、【0011】、実験例 1 のサンプル No. 1、図 1 (ファミリーなし)	1, 2, 4
X	JP 2007-44593 A (トヨタ自動車株式会社) 2007. 02. 22, 段落【0065】～【0067】、図 1 (ファミリーなし)	1-4