

(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
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196601 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/02 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *H01M 8/04* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064973
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 5 日(05.06.2014)
- (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 2013-119179 2013 年 6 月 5 日(05.06.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古田 智史(FURUTA Satoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日

鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 吉宗美紀(YOSHIMUNE Miki); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 原谷 賢治(HARAYA Kenji); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

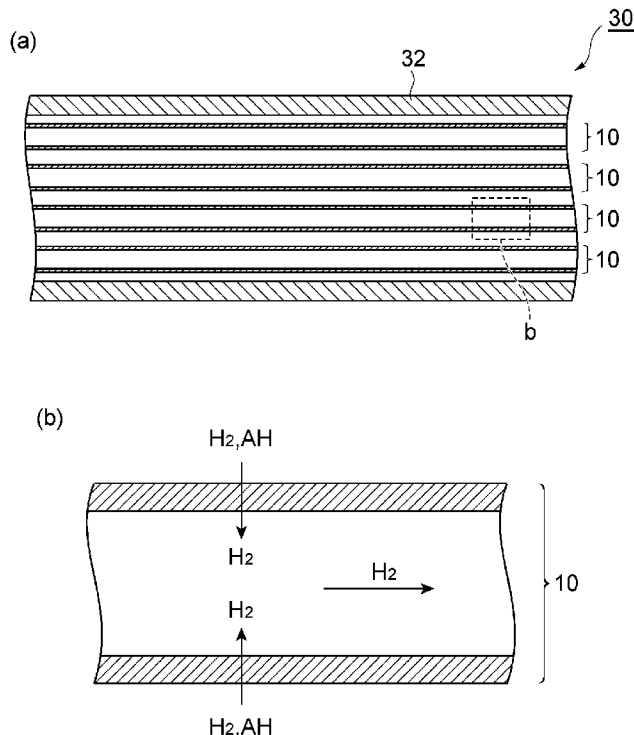
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 炭素膜及び炭素膜の製造方法



(57) Abstract: Provided is a carbon film having an excellent hydrogen separation performance and having a hydrogen separation performance that does not readily decrease over time. An embodiment of a carbon film according to the present invention is a carbon film (10) for allowing the permeation of hydrogen gas containing an aromatic compound or hydrogen gas containing nitrogen and refining the hydrogen gas, wherein when the molar permeation ratio of hydrogen, the aromatic compound, and nitrogen that have permeated the carbon film is n_{H_2} , n_{AH} , and n_{N_2} , respectively, at a temperature equal to or less than the boiling point of the aromatic compound, the separation coefficient n_{H_2}/n_{AH} is 100000 or above at a temperature equal to or less than the boiling point of the aromatic compound, and the separation coefficient n_{H_2}/n_{N_2} is 200 or above at a temperature equal to or less than the boiling point of the aromatic compound.

(57) 要約: 水素の分離能に優れ、且つ水素の分離能が経時的に低下し難い炭素膜を提供する。本発明に係る炭素膜の一態様は、芳香族化合物を含む水素ガス、又は窒素を含む水素ガスを透過させて、水素ガスを精製する炭素膜 10 であって、芳香族化合物の沸点以下の温度において炭素膜を透過した水素、芳香族化合物及び窒素のモル透過率がそれぞれ n_{H_2} 、 n_{AH} 及び n_{N_2} であるとき、芳香族化合物の沸点以下の温度における分離係数 n_{H_2}/n_{AH} が 100000 以上であり、芳香族化合物の沸点以下の温度における分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} が 200 以上である。



(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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：炭素膜及び炭素膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素膜及び炭素膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素膜は、種々の無機膜の中でも優れた気体分離能を示し、有機膜では達成困難な耐熱性・耐薬品性が要求される環境でも使用できることから、炭素膜の実用化が期待されている。特に、中空糸状の炭素膜は、耐圧性に優れ、かつ単位容積あたりに占める膜面積が大きい。したがって、中空糸状の炭素膜によれば、平膜やスパイラル膜に比べてコンパクトな水素分離モジュールの製作が可能である。

[0003] これまでに、柔軟性があり、曲げ強度に優れた炭素膜として、セルロース系炭素膜が知られている（下記特許文献1参照）。また、芳香族ポリイミドからなる非対称性中空糸膜を部分的に炭化して得られる炭素膜が報告されている（下記特許文献2参照）。さらに、破損しにくい柔軟性に優れ、かつ分離能に優れた、ポリフェニレンオキシド誘導体からなる中空糸炭素膜も知られている（下記特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第2914972号公報

特許文献2：特許第2673846号公報

特許文献3：特開2009-34614号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 燃料電池用の燃料として用いられる水素ガスの製造では、有機ハイドライドの脱水素化によって水素ガスと芳香族化合物とを生成させる。この水素ガスを燃料電池用の燃料として用いるためには、さらなる水素ガスの精製によ

り、水素ガスから芳香族化合物を除去する必要がある。なぜなら、燃料電池用の燃料として用いる水素ガスには、極めて高い純度（例えば 99.99～99.9999 mol%）が要求されるからである。本発明者らは、水素ガスの精製に炭素膜を用いる研究を行った。しかしながら、本発明者らの研究の結果、従来の炭素膜の水素の分離能は十分ではなく、経時的に低下し易いため、燃料電池に利用可能な高純度の水素ガスを従来の炭素膜を用いて精製することは困難であることが判明した。

[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、水素の分離能に優れ、且つ水素の分離能が経時的に低下し難い炭素膜及び当該炭素膜の製造方法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

[0007] 本発明に係る炭素膜の一態様は、芳香族化合物を含む水素ガス、又は窒素を含む水素ガスを透過させて、水素ガスを精製する炭素膜であって、芳香族化合物の沸点以下の温度において炭素膜を透過する水素のモル透過率が n_{H_2} であり、芳香族化合物の沸点以下の温度において炭素膜を透過する芳香族化合物のモル透過率が n_{AH} であり、芳香族化合物の沸点以下の温度において炭素膜を透過する窒素のモル透過率が n_{N_2} であるとき、芳香族化合物の沸点以下の温度（評価温度）における分離係数 n_{H_2}/n_{AH} が 100000 以上であり、芳香族化合物の沸点以下の温度（評価温度）における分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} が 200 以上である。

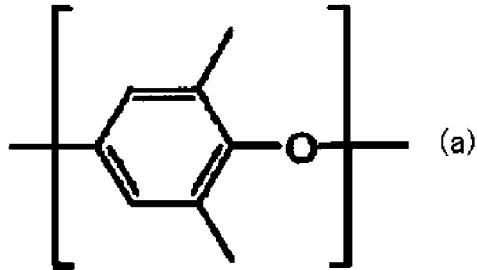
[0008] 炭素膜は中空糸状（管状）であってよい。

[0009] 芳香族化合物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン、ナフタレン、メチルナフタレン及びエチルナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも一種であればよい。

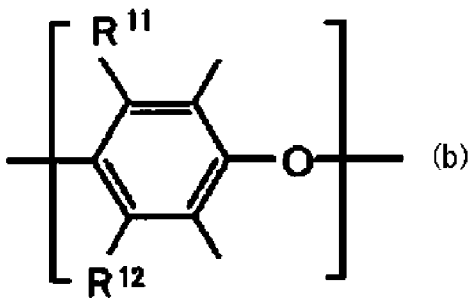
[0010] 本発明に係る炭素膜の製造方法の一態様は、下記一般式（a）及び（b）で表される構成単位からなるポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンオキシド）誘導体を溶媒に溶かして、製膜原液を調製する工程と、製膜原液から高分子膜を得る工程と、高分子膜の不融化处理を行う工程と、不融化処

理後の高分子膜の炭化処理を620～750℃で行う工程と、を備える。

[化1]



[化2]



[上記一般式中、R¹¹及びR¹²は、各々独立して、水素、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、又は $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ を示す。ただし、R¹¹が水素であるとき、R¹²は水素以外のものであり、R¹²が水素であるとき、R¹¹は水素以外のものである。]

[0011] 本発明に係る炭素膜の一態様は、上記炭素膜の製造方法によって製造されるものであってよい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、水素の分離能に優れ、且つ水素の分離能が経時的に低下し難い炭素膜及び当該炭素膜の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る中空糸状の炭素膜の模式的な断面図である。

[図2]図2 aは、本発明の一実施形態に係る中空糸状の炭素膜を備える水素分離モジュールを模式的断面図であり、図2 bは、図2 aの部分bの拡大図である。

[図3]図3 aは、本発明の一実施形態に係る中空糸状の炭素膜の製造に用いる

成形装置を示す模式的端面図であり、図 3 b は、図 3 a の | | - | | 線断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施形態に限られるものではない。

[0015] (炭素膜)

本実施形態に係る炭素膜は、燃料電池用の燃料として用いられる水素ガスの精製に用いる分離膜である。燃料電池用の水素ガスの製造では、有機ハイドライドの脱水素化によって、水素ガスと芳香族化合物とを生成させる。水素ガスと芳香族化合物とは、常温 (15℃) において、気相 (水素ガス) と液相 (芳香族化合物) とに分離される。しかし、気相 (水素ガス) 中には微量の芳香族化合物の蒸気が存在する。気相における芳香族化合物の分圧の上限値は、芳香族化合物の飽和蒸気圧程度である。燃料電池用の水素ガスには高い純度が求められる。したがって、以下に説明するように、水素ガス中に残存する芳香族化合物を、本実施形態に係る炭素膜によって除去する。

[0016] 有機ハイドライドとしては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリン、1-メチルデカリン、2-メチルデカリン及び2-エチルデカリンからなる群より選ばれる一種又は複数種を用いればよい。

[0017] 図 1 は、本実施形態に係る中空糸状の炭素膜 10 の長手方向に垂直な断面図である。炭素膜 10 が中空糸状であることにより、炭素膜 10 の単位容積当たりの表面積が、平坦な炭素膜に比べて増加するため、炭素膜 10 の水素の分離能が向上する。また、中空糸状の炭素膜 10 は耐圧性に優れるので、圧力差による気相の分離に適している。さらに、中空糸状の炭素膜 10 は加工しやすく、その単位容積当たりの表面積が大きい。したがって、中空糸状の炭素膜 10 を用いることにより、小型で分離能に優れた水素分離モジュールを製造することが可能となる。

[0018] 図 2 a 及び図 2 b に、本実施形態に係る炭素膜 10 を具備する水素分離モ

ジュール 30 を示す。水素分離モジュール 30 は、外筒（チャンバー 32）と、チャンバー 32 内に配置された複数の中空糸状の炭素膜 10 と、を備える。複数の炭素膜 10 は束ねられている。チャンバー 32 の内部と各炭素膜 10 の内側とは、各炭素膜 10 によって略完全に隔てられている。上記の脱水素化反応によって得られた水素ガスは、チャンバー 32 の内部に導入される。各炭素膜 10 の内側は、各炭素膜 10 の一方の端部から、真空ポンプによって脱気され、減圧される。炭素膜 10 には、炭素膜 10 を厚さ方向に貫通する無数の細孔が形成されている。その細孔径は、複数の原子からなる分子のうち水素分子のみを透過させる程度に小さい。そして、炭素膜 10 は水素分子の分子径（0.289 nm）近傍で極大値（急峻なピーク）を示す狭小な細孔径の分布を有する。したがって、チャンバー 32 の内部と炭素膜 10 の内側との気圧差で駆動されて、チャンバー 32 内の水素分子は炭素膜 10 の外側から内側へ移動する。一方、チャンバー 32 内の水素ガス中の芳香族化合物（AH）は各炭素膜 10 を透過することができない。各炭素膜 10 の内側に移動した水素ガスは、コンプレッサーで圧縮された後、燃料電池用の燃料として用いられる。水素ガスから分離された芳香族化合物は、回収され、水素化されることにより、有機ハイドライドとして再利用されてもよい。なお、チャンバー 32 の内部の気圧を数気圧に調整し、各炭素膜 10 の内側の気圧を大気圧に調整した場合であっても、チャンバー 32 の内部と炭素膜 10 の内側との気圧差が生じるため、チャンバー 32 内の水素分子は炭素膜 10 の外側から内側へ移動する。

[0019] 芳香族化合物は、常温（約 15℃）において、液体又は固体であればよく、単環式の芳香族化合物又は二環式の芳香族化合物であればよい。芳香族化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン、ナフタレン、メチルナフタレン及びエチルナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも一種を用いればよい。これら芳香族化合物は、有機ハイドライドの脱水素化物である。

[0020] 上記のように、炭素膜 10 は気相（芳香族化合物を含む水素ガス）の分離

に用いられる。本実施形態において、気相の温度が芳香族化合物の沸点以下であるとき、炭素膜 10 を透過する水素のモル透過率は n_{H_2} である。気相（芳香族化合物を含む水素ガス）の温度が芳香族化合物の沸点以下であるとき、炭素膜 10 を透過する芳香族化合物のモル透過率は n_{AH} である。気相（水素と窒素の混合ガス）の温度が芳香族化合物の沸点以下であるとき、炭素膜 10 を透過する窒素のモル透過率は n_{N_2} である。なお、芳香族化合物がトルエンである場合、トルエンの沸点は約 110°C であるので、「芳香族化合物の沸点以下の温度（評価温度）」とは、 110°C 以下の温度又は 100°C 以下の温度（例えば 90°C ）である。

[0021] 本実施形態では、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} が 100000 以上であり、分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} が 200 以上である。分離係数 n_{H_2}/n_{AH} 及び n_{H_2}/n_{N_2} がそれぞれ上記下限値以上であることにより、炭素膜 10 は優れた水素の分離能を示し、燃料電池に適した高純度（例えば $99.99 \sim 99.9999 \text{ mol}\%$ ）の水素ガスを精製することが可能となる。

[0022] 本実施形態に係る炭素膜 10 は水素の分離能に優れるので、本実施形態によれば、従来の分離膜を用いた水素の精製方法とは異なり、多段階の水素の分離工程を実施しなくとも、一段階の気相分離工程によって高純度の水素ガスを得ることが可能である。

[0023] ゼオライト膜又はシリカ膜等の従来の無機膜では、その製造の過程で欠陥を低減することが容易ではないため、細孔径及びその分布を制御して高純度の水素ガスを得ることが困難であった。また、ゼオライト膜又はシリカ膜等の従来の無機膜を用いて芳香族化合物の沸点以下で水素の分離を行った場合、無機膜の表面（細孔表面）に芳香族化合物が吸着して無機膜の細孔を塞ぎ、無機膜の分離能が低下する。したがって、従来は、芳香族化合物を無機膜から脱着させるために、芳香族化合物の沸点より高い温度で水素の分離を行わなければならなかった。さらに、従来の無機膜の分離能は、酸性又は塩基性の化合物によって低下し易かった。従来の高分子膜（有機膜）は、芳香族化合物を含むガスによって劣化し易いため、従来の高分子膜の水素の分離能

を経時的に維持することは困難であった。従来の炭素膜では、その細孔径の分布が広いため、トルエンが大きな細孔内に不可逆的に吸着したり、大きな細孔を透過したりして、水素の分離能が経時的に低下することがあった。一方、本実施形態に係る炭素膜10は、高い分離係数 n_{H_2}/n_{AH} 及び n_{H_2}/n_{N_2} を有する。これは炭素膜10が水素分子の分子径近傍で極大値を示す狭小な細孔径の分布を有することを意味する。したがって、本実施形態では、芳香族化合物の沸点以下であっても、芳香族化合物が炭素膜10の細孔内に吸着し難い。したがって、本実施形態に係る炭素膜10の水素の分離能は、従来のゼオライト膜、シリカ膜、高分子膜及び炭素膜に比べて、芳香族化合物の沸点以下においても経時的に低下し難く、高い水準に維持される。

[0024] 分離係数は、理論的に、分離される気相の温度が高いほど小さくなり、気相の温度が低いほど高くなる。したがって、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} は、理論的に、芳香族化合物の沸点以下（水素の沸点である -252.6°C 以上）の範囲において、必ず100000以上であり、温度の低下に伴って増加する。また、分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} も、理論的に、芳香族化合物の沸点以下（水素の沸点である -252.6°C 以上）の範囲において、必ず200以上であり、温度の低下に伴って増加する。例えば、 90°C における分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} が300程度である炭素膜の場合、 30°C における分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} は約1000である。 90°C における分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} が500である炭素膜の場合、 30°C における分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} は約1300である。

[0025] 炭素膜10は、2つ以上の原子から構成される分子のうち、水素分子のみを選択的に透過させ、芳香族化合物の分子を実質的に透過させない。したがって、 n_{AH} は限りなくゼロに近く、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} の理論的な上限値は無限大である。ただし、現時点における n_{AH} の検出限界値（定量可能な芳香族化合物のモル数の下限値）は $10\text{ mol} \cdot \text{ppb}$ 程度であり、この n_{AH} の検出限界値に基づく分離係数 n_{H_2}/n_{AH} は約 1×10^9 程度である。したがって、 n_{H_2}/n_{AH} は $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9$ であってもよい。ただし、実際に炭素膜10を透過する芳香族化合物のモル数は検出限界値よりも小さいので、

実際の分離係数 n_{H_2}/n_{AH} は 1×10^9 よりも大きい。また、芳香族化合物の検出精度の向上に伴い、 n_{AH} の下限値は小さくなるので、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} の上限値は大きくなる。これらの理由から、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} の上限値を規定することは困難である。

[0026] 分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} は、217 以上であってもよく、311 以上であってもよく、323 以上であってもよく、500 以上であってもよい。また、分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} は、591 以下であってもよく、570 以下であってもよい。なお、炭素膜 10 の細孔径を水素分子の分子径程度に制御した場合、2 つ以上の原子から構成される分子のうち、水素分子のみが炭素膜 10 を透過し、窒素分子は実質的に炭素膜 10 を透過しない。この場合、 n_{N_2} は限りなくゼロに近づき、分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} の理論的な上限値は無限大に発散する。そのため、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} の上限値は特に限定されない。なお、炭素膜 10 における芳香族化合物の透過量が検出限界値を下回るほど著しく少なく、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} が無限大に発散する場合には、分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} は炭素膜の水素の分離能を示す代替的指標としての意味も有する。

[0027] 炭素膜 10 には、上記の通り、炭素膜 10 を厚さ方向に貫通する無数の細孔が形成されている。そして、炭素膜 10 の分離係数 n_{H_2}/n_{AH} が 100000 以上であることは、水素分子を透過させる程度に大きく且つ芳香族化合物の分子径よりも小さい細孔の孔径とその孔数（又はモル透過率 n_{H_2} ）との積の累積値が、芳香族化合物の分子径よりも大きい細孔の孔径とその孔数（又はモル透過率 n_{AH} ）との積の累積値の約 100000 倍以上であることを意味する。また、炭素膜 10 の分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} が 200 以上であることは、水素分子を透過させる程度に大きく且つ窒素分子の分子径よりも小さい細孔の孔径とその孔数（又はモル透過率 n_{H_2} ）との積の累積値が、窒素分子の分子径よりも大きい細孔の孔径とその孔数（又はモル透過率 n_{N_2} ）との積の累積値の約 200 倍以上であることを意味する。このように、分離係数 n_{H_2}/n_{AH} 及び n_{H_2}/n_{N_2} は、炭素膜 10 における細孔径の分布を反映している。そして、 n_{H_2}/n_{AH} が 100000 以上であり、且つ n_{H_2}/n_{N_2} が 20

0以上であることは、炭素膜10において、水素分子のみを選択的に透過させる程度に小さい細孔の数が著しく多いことを表している。つまり、炭素膜10の細孔径の分布は狭小であり、水素分子の分子径(0.289nm)近傍で極大値(急峻なピーク)を示す。換言すれば、 n_{H_2}/n_{AH} が100000以上であり、且つ n_{H_2}/n_{N_2} が200以上であることは、炭素膜10が、気相中の分子をその分子径に応じて篩い分け、水素分子のみを選択的に透過させる機能を有することを意味する。

[0028] 炭素膜10の細孔径の範囲は、水素分子を透過させる程度に大きく、且つ芳香族化合物の分子径よりも小さければよい。したがって、炭素膜10の細孔径の範囲は、例えば0.3~0.5nmであればよい。下記のような分子径の異なる複数の分子を用いて、炭素膜10における各分子のモル透過率(炭素膜10を透過した分子のモル数)を測定したとき、モル透過率(モル数)が検出限界値以上である分子の分子径の上下限值が、炭素膜10の細孔径の上下限值にほぼ対応する。なお、本発明者らは、このような測定により、炭素膜10の細孔径が上記数値範囲内にあることを確認した。炭素膜10の細孔径の平均値は、0.2~0.4nm、又は0.25~0.35nmであってよい。なお、細孔径の平均値とは、例えば、各分子のモル透過率の測定値に基づく各分子の分子径の加重平均である。

He (単原子分子径: 0.26nm)

H₂ (分子径: 0.289nm)

CO₂ (分子径: 0.33nm)

O₂ (分子径: 0.346nm)

N₂ (分子径: 0.364nm)

CH₄ (分子径: 0.38nm)

トルエン (分子径: 0.585nm)

[0029] 一般に、気体分離膜の細孔の孔径分布、細孔容積率及び比表面積等は、二酸化炭素(又は窒素)等のガスを用いた吸着法によって測定される。しかし、本実施形態に係る炭素膜10は、実質的に水素分子のみを透過させ、水素

分子よりも大きい原子及び分子を透過させない。したがって、分子径が 0.33 nm である二酸化炭素分子（又は分子径が 0.364 nm である窒素分子）は炭素膜10の細孔に侵入することが困難である。したがって、従来の気体分離膜の場合とは異なり、本実施形態に係る炭素膜10の孔径分布、細孔容積率及び比表面積を、従来の吸着法によって特定することは困難である。また、二酸化炭素を用いた吸着法で評価される細孔は、必ずしも水素の透過に寄与する細孔（貫通孔）を反映するわけではない。したがって、本実施形態の炭素膜10において水素の透過に寄与する細孔に係る特徴を、上記の分離係数 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{AH}}$ 及び $n_{\text{H}_2}/n_{\text{N}_2}$ 以外の物性値を用いて特定することは困難である。なお、 n_{H_2} 及び n_{AH} の各値は、水素の純ガス及び芳香族化合物の純ガスをそれぞれ単独で用いて測定してもよく、水素及び芳香族化合物の混合ガスを用いて測定してもよい。また n_{H_2} 及び n_{N_2} の各値は、水素の純ガス及び窒素の純ガスをそれぞれ単独で用いて測定してもよく、水素及び窒素の混合ガスを用いて測定してもよい。水素及び窒素の混合ガスの組成は特に限定されないが、例えば、混合ガスにおける水素の含有率は $90\text{ mol}\%$ 以上であればよい。

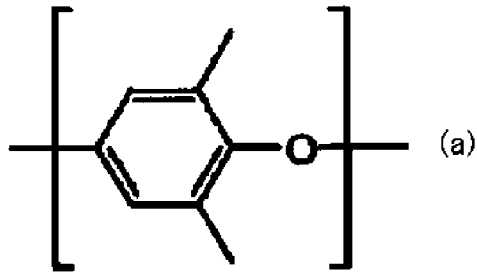
[0030] 炭素膜10の厚みは、 $0.1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であってよい。これにより炭素膜10の十分な機械的強度と優れた水素の分離能とが両立し易くなる。なお、炭素膜10の厚みとは分離活性層の厚みであり、分離活性層とは炭素膜10において水素の分離に寄与する部分を意味する。

[0031] （炭素膜の製造方法）

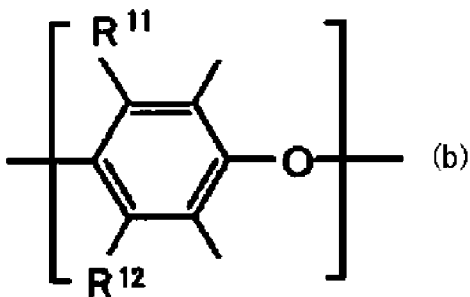
中空糸状の炭素膜10の原料は、下記一般式（a）及び（b）で表される構成単位からなるポリ（2，6－ジメチルー1，4－フェニレンオキシド）誘導体（以下、場合により、「スルホン化PPO」という。）である。

[0032]

[化3]



[0033] [化4]



[式中、 R^{11} 及び R^{12} は、各々独立して、水素、 $-SO_3H$ 、又は $-SO_3NH_4$ を示す。ただし、 R^{11} が水素であるとき、 R^{12} は水素以外のものであり、 R^{12} が水素であるとき、 R^{11} は水素以外のものである。]

[0034] 上記スルホン化PPOにおける(b)で表される構成単位の含有量Aは、構成単位(a)及び(b)の合計量に対して、15～60モル%であってよい。

[0035] 上記スルホン化PPOの分子量は、炭化膜を作製できる大きさであれば制限されないが、スルホン化PPOの重量平均分子量は、5000～1000000であってよい。

[0036] 図3a及び図3bは、中空糸状の炭素膜10の成形装置20を示す。成形装置20は、紡糸ノズル外管24と、紡糸ノズル外管24の内側に配置された紡糸ノズル内管22と、を備える。紡糸ノズル内管22の一方の端部には、芯液の導入口26が形成されている。製膜原液は、製膜原液の導入口28から供給され、紡糸ノズル内管22と紡糸ノズル外管24と隙間から押し出される。この隙間の調整により、得られる炭素膜10の厚さが制御される。

- [0037] 上記スルホン化PPOを任意の溶媒に溶かし、製膜原液を調製する。製膜原液を安定させる物質等を製膜原液に添加してもよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの溶媒の混合液を用いてよい。
- [0038] 芯液を紡糸ノズル内管22から押し出すと同時に、製膜原液を紡糸ノズル内管22と紡糸ノズル外管24と隙間から押し出すことにより、中空糸状の成形体を作製する。そして、成形体を凝固浴で凝固させる。この際に、紡糸ノズル外管24の径と、成形体の巻き取り速度との比等を適宜調節することにより、中空糸状の成形体の外径を制御することができる。
- [0039] 芯液及び凝固浴は、上記の工程において製膜原液の溶媒と混合する。芯液及び凝固浴は、上記スルホン化PPOに対して非溶解性の溶媒であってよい。このような溶媒としては、水又はアンモニウム塩水溶液であってよい。アンモニウム塩としては、硝酸アンモニウム、塩酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。芯液及び凝固浴の温度は $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、又は $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ であってよい。
- [0040] 中空糸状の成形体を乾燥して、炭素膜10の前駆体である中空糸状の高分子膜を得る。この高分子膜を炭化する前に、炭化に要する温度よりも低い温度で高分子膜を加熱する。この加熱を不融化处理という。不融化とは、高分子膜内における架橋反応を意味する。不融化处理は、空気雰囲気中で行ってよい。不融化处理における雰囲気中の昇温速度は、 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であってよい。不融化处理における雰囲気中の温度（加熱温度）は、 $260\sim 300^{\circ}\text{C}$ であってよい。この加熱温度を保持する時間（加熱時間）は、 $30\sim 180$ 分であってよい。
- [0041] 不融化处理後の高分子膜に対して炭化处理（焼成）を行う。炭化处理により、中空糸状の炭素膜10が得られる。炭化处理では、高分子膜を減圧された容器内に収容し、容器内で高分子膜を加熱して炭化する。容器の圧力は約 10Pa 以下であってよい。容器内を減圧する代わりに、ヘリウム、アルゴ

ン、窒素等の不活性ガスで容器内の雰囲気置換してもよい。この場合、不活性ガス中で高分子膜を加熱して炭化する。

[0042] 炭化処理を行う容器内の雰囲気置換の昇温速度は、 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ であってよい。炭化処理を行う容器内の雰囲気置換の温度（焼成温度）は、 $620 \sim 750^\circ\text{C}$ である。この焼成温度を保持する時間（焼成時間）は、 $30 \sim 180$ 分であってよい。なお、焼成温度が低い場合、得られる炭素膜の細孔径の分布が広く、炭素膜に大きな細孔が残っている。そのため、トルエン等の芳香族化合物が大きな細孔内に吸着したり、細孔を透過したりして、炭素膜の分離能が経時的に低下する。

[0043] 炭化処理の諸条件の調整により、炭素膜10における炭素の含有率を制御することができる。炭素膜10における炭素の含有率は、 85 原子%以上 100 原子%以下であればよい。炭素膜10中に炭化していない部分（高分子膜と同様の組成を有する部分、又は水素又はヘテロ原子等が残存した部分）があってもよい。炭化していない部分により、炭素膜10に柔軟性が付与され、炭素膜10が折れ難くなる。ただし、炭化していない部分は炭素に比べて柔らかいので、トルエン等の大きな分子構造を有する芳香族化合物が、炭化していない部分において炭素膜10の細孔を押し広げて、炭素膜10を透過し易くなる。したがって、炭化していない部分が多過ぎる場合（炭素膜10における炭素の含有率が低過ぎる場合）、炭素膜10の分離能が経時的に低下して、分離係数 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{AH}}$ 及び $n_{\text{H}_2}/n_{\text{N}_2}$ が小さくなる。

[0044] 高分子膜の炭化の程度（炭化に伴う膜の収縮の程度）によって、炭素膜10の細孔径は変化する。したがって、炭化処理の諸条件の調整により、炭素膜10の細孔径及び細孔径の分布を制御し、優れた水素の分離能を実現することができる。

[0045] 炭化処理の後処理として、得られた炭素膜10を $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で 30 分～ 4 時間加熱してもよい。この後処理により、炭素膜10の水素の分離能を維持したまま、炭素膜10に柔軟性を付与することができる。

実施例

[0046] 以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0047] (実施例 1)

＜スルホン化 P P O の合成＞

ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド) 25.0 g をクロロホルム 600 ml に溶解させ、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド) の溶液 1 を調製した。また、クロロ硫酸 15.5 ml をクロロホルム 80 ml に溶かして、溶液 2 を調製した。溶液 2 を滴下した溶液 1 を、30 分室温で反応させて、スルホン化 P P O を得た。得られたスルホン化 P P O における上記構成単位 (b) の含有量 A は、30 モル%であった。

[0048] <高分子膜の作製>

スルホン化 P P O 7.0 g を、メタノール 9.0 g とジメチルアセトアミド 9.0 g との混合溶液に溶解させて、スルホン化 P P O の含有率が 28 質量%である製膜原液を調製した。また、芯液として、硝酸アンモニウムの含有率が 20 質量%である水溶液を調製した。

[0049] 図 3 a 及び図 3 b に示す成形装置 20 を用いた以下の方法により、炭素膜の前駆体である高分子膜を得た。紡糸ノズル外管 24 の内径は 0.5 mm であり、紡糸ノズル内管 22 の外径は 0.35 mm であった。芯液を紡糸ノズル内管 22 から押し出すと同時に、上記の製膜原液を紡糸ノズル内管 22 と紡糸ノズル外管 24 と隙間から凝固浴 (水) 内へ押し出すことにより、中空糸状の成形体を作製した。成形体を室温以下で風乾することにより、高分子膜を得た。

[0050] <不融化処理>

以下の手順で、高分子膜の不融化処理を行った。まず、高分子膜を、空気が満たされたマッフル炉内に設置した。次に、マッフル炉内の空気雰囲気のを 8℃/分の昇温速度で 290℃まで上昇させ、空気雰囲気のを 1 時間 290℃に保持した後、炉内を放冷した。

[0051] <炭化処理>

不融化処理に続き、以下の手順で高分子膜の炭化処理を行った。まず、不融化処理後の高分子膜を真空電気炉内に設置した。真空電気炉内の減圧により、真空電気炉の気圧を 1.3×10^{-2} Pa 以下に調整し、真空電気炉内の雰囲気温度を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 620°C まで上昇させ、真空電気炉内の雰囲気温度を 1 時間 620°C に保持した後、炉内を放冷した。

[0052] 以上の工程を経て、中空糸状の炭素膜 10a を得た。

[0053] (実施例 2)

炭化処理において真空電気炉内の温度を 1 時間 700°C に保持した以外は、実施例 1 と同様に、中空糸状の炭素膜 10b を得た。

[0054] (比較例 1)

炭化処理において真空電気炉内の温度を 1 時間 600°C に保持した以外は、実施例 1 と同様に、中空糸状の炭素膜 10c を得た。

[0055] [実施例 1 の炭素膜 10a の気体分離能]

<試験 1a>

実施例 1 の炭素膜 10a を用いて、図 2a 及び図 2b に示す水素分離モジュール 30 を作製した。この水素分離モジュールを中空糸用気体透過率測定装置に装着した。試験ガス 1 (濃度が既知の H_2 及び N_2 の混合ガス) を、一定の圧力及び温度で、水素分離モジュール 30 のチャンバー 32 (外筒) 内に供給し続けた。炭素膜 10a の内側に透過してきたガス (透過ガス) の流量 (ガス透過流量) を上記測定装置で測定した。この時、チャンバー 32 内に供給する混合ガスの流量を、ガス透過流量に比して約 100 倍に調整した。ガス透過流量の測定と同時に、透過ガス中の H_2 及び N_2 それぞれの濃度 (モル分率) を上記測定装置のガスクロマトグラフィーで測定した。ガス透過流量と透過ガスにおける H_2 のモル分率との積から、 H_2 の透過流量を算出した。ガス透過流量と透過ガスにおける N_2 のモル分率との積から、 N_2 の透過流量を算出した。なお、試験 1a では、試験ガス 1 の温度を 30°C に調整した。試験 1a では、試験開始当初の時点において、 H_2 の透過流量及び N_2 の

透過流量を測定した。

[0056] <試験 1 b>

試験 1 b では、試験ガス 1 の温度を 9 0 °C に調整した。また試験 1 b では、試験開始当初と、試験開始から 8 0 0 時間後の 2 つの時点において、H₂ の透過流量及び N₂ の透過流量を測定した。これらの事項以外は、試験 1 a と同様の方法で、試験 1 b を実施した。

[0057] <試験 2>

水素ガスを、1 5 °C に保持したトルエン浴に通過させ、トルエンの濃度が 0. 3 5 ~ 0. 5 8 m o l % に調整された試験ガス 2 (トルエン及び H₂ の混合ガス) を調製した。試験ガス 1 の代わりに試験ガス 2 を用いたこと以外は上記試験 1 b と同様の方法で、炭素膜 1 0 a の内側に透過してきたガス (透過ガス) の流量 (ガス透過量) を測定した。ガス透過流量の測定と同時に、透過ガス中の H₂ 及びトルエンそれぞれの濃度 (モル分率) を上記測定装置のガスクロマトグラフィーで測定した。ガス透過流量と透過ガスにおける H₂ のモル分率との積から、H₂ の透過流量を求めた。ガス透過流量と透過ガスにおけるトルエンのモル分率との積から、トルエンの透過流量を求めた。

[0058] 試験 2 では、試験ガス 2 の温度を 9 0 °C に調整した。試験 2 では、試験開始当初と、試験開始から 8 0 0 時間後の 2 つの時点において、H₂ の透過流量及びトルエンの透過流量を測定した。試験開始から 8 0 0 時間後の時点におけるトルエンの透過流量は検出限界値よりも小さかった。

[0059] なお、トルエンの沸点は 1 1 1 °C であり、上記試験 1 a 及び 1 b における試験ガス 1 の温度、及び試験 2 における試験ガス 2 の温度はいずれも、トルエンの沸点以下であった。

[0060] <分離係数の算出>

上記試験 1 a、1 b 及び 2 において測定された H₂ の透過流量の各値に基づいて、上記試験 1 a、1 b 及び 2 の各測定時点における H₂ の炭素膜 1 0 a に対する透過率 Q_{H_2} を求めた。着目ガス成分の透過率 Q は、下記式 1 で定義される。

$$Q = \{ \text{着目ガス成分の透過流量 (cm}^3 \cdot \text{STP)} \} \div \{ \text{面積 (cm}^2) \times \text{時間 (秒)} \times \text{分圧差 (cmHg)} \} \quad (1)$$

式(1)において、着目ガス成分とは、 H_2 、 N_2 、又はトルエン（芳香族化合物）のうちいずれか一つのガスを意味する。面積とは、水素分離モジュール30が備える炭素膜10aの面積の合計である。時間とは、ガスを炭素膜10aに透過させた時間である。分圧差とは、チャンバー32の内部における着目ガス成分の分圧と炭素膜10aの内側における着目ガス成分の分圧との差である。

[0061] 上記と同様の方法で、上記試験1a及び1bの各測定時点において測定された N_2 の透過流量の各値に基づいて、各測定時点での炭素膜10aにおける N_2 の透過率 Q_{N_2} を求めた。

[0062] 上記と同様の方法で、上記試験2の各測定時点において測定されたトルエンの透過流量の各値に基づいて、各測定時点での炭素膜10aにおけるトルエンの透過率 Q_{AH} を求めた。

[0063] 上記試験1a及び1bの各測定時点における炭素膜10aの分離係数 $Q_{\text{H}_2} / Q_{\text{N}_2}$ を求めた。 Q_{H_2} 及び Q_{N_2} は、圧力及び温度が同じである条件下で測定された H_2 の透過流量及び N_2 の透過流量に基づくものである。したがって、分離係数 $Q_{\text{H}_2} / Q_{\text{N}_2}$ は、モル透過率の比で表される分離係数 $n_{\text{H}_2} / n_{\text{N}_2}$ に等しい。以下では、分離係数 $Q_{\text{H}_2} / Q_{\text{N}_2}$ を $n_{\text{H}_2} / n_{\text{N}_2}$ と記す。上記試験1a及び1bの各測定時点における炭素膜10aの分離係数 $n_{\text{H}_2} / n_{\text{N}_2}$ を下記表1に記す。

[0064] 上記試験2の各測定時点における炭素膜10aの分離係数 $Q_{\text{H}_2} / Q_{\text{AH}}$ を求めた。 Q_{H_2} 及び Q_{AH} は、圧力及び温度が同じである条件下で測定された H_2 の透過流量及びトルエンの透過流量に基づくものである。したがって、分離係数 $Q_{\text{H}_2} / Q_{\text{AH}}$ は、モル比で表される $n_{\text{H}_2} / n_{\text{AH}}$ に等しい。以下では、分離係数 $Q_{\text{H}_2} / Q_{\text{AH}}$ を $n_{\text{H}_2} / n_{\text{AH}}$ と記す。上記試験2の各測定時点における炭素膜10aの分離係数 $n_{\text{H}_2} / n_{\text{AH}}$ を下記表1に記す。

[0065] [実施例2の炭素膜10bの気体分離能]

炭素膜 10a の代わりに、炭素膜 10b を用いて、図 2a 及び図 2b に示す水素分離モジュール 30 を作製した。実施例 1 と同様の方法で、炭素膜 10b を用いた試験 1a、1b、及び 2 を実施した。なお、炭素膜 10b を用いた試験 2 の開始から 800 時間後の時点におけるトルエンの透過流量は検出限界値よりも小さかった。実施例 1 と同様の方法で、上記試験 1a 及び 1b の各測定時点における炭素膜 10b の分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} を求めた。実施例 1 と同様の方法で、上記試験 2 の各測定時点における炭素膜 10b の分離係数 n_{H_2}/n_{AH} を求めた。上記試験 1a 及び 1b の各測定時点における炭素膜 10b の分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} を下記表 1 に記す。上記試験 2 の各測定時点における炭素膜 10b の分離係数 n_{H_2}/n_{AH} を下記表 1 に記す。

[0066] [比較例 1 の炭素膜 10c の気体分離能]

炭素膜 10a の代わりに、炭素膜 10c を用いて、図 2a 及び図 2b に示す水素分離モジュール 30 を作製した。実施例 1 と同様の方法で、炭素膜 10c を用いた試験 1a、1b 及び 2 を実施した。実施例 1 と同様の方法で、上記試験 1a 及び 1b の各測定時点における炭素膜 10c の分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} を求めた。実施例 1 と同様の方法で、上記試験 2 の各測定時点における炭素膜 10c の分離係数 n_{H_2}/n_{AH} を求めた。上記試験 1a 及び 1b の各測定時点における炭素膜 10c の分離係数 n_{H_2}/n_{N_2} を下記表 1 に記す。上記試験 2 の各測定時点における炭素膜 10c の分離係数 n_{H_2}/n_{AH} を下記表 1 に記す。

[0067]

[表1]

表 1		試験開始当初			800時間後	
		試験 1 a	試験 1 b	試験 2	試験 1 b	試験 2
分離係数		n_{H_2}/n_{N_2}	n_{H_2}/n_{N_2}	n_{H_2}/n_{AH}	n_{H_2}/n_{N_2}	n_{H_2}/n_{AH}
試験ガスの温度		試験ガス 1 30°C	試験ガス 1 90°C	試験ガス 2 90°C	試験ガス 1 90°C	試験ガス 2 90°C
実施例 1	炭素膜 10a	970	332	1.0×10^9	217	$n_{H_2}/n_{AH} > 1.0 \times 10^9$ (*)
実施例 2	炭素膜 10b	1305	591	1.0×10^9	311	$n_{H_2}/n_{AH} > 1.0 \times 10^9$ (*)
比較例 1	炭素膜 10c	173	160	1.0×10^7	70	10300

[0068] 表 1 中の（＊）は、トルエンの検出下限値に基づいて算出した n_{H_2} / n_{AH} の下限値を意味する。

[0069] [気体分離能の評価]

実施例 1 の炭素膜 10 a 及び実施例 2 の炭素膜 10 b は比較例 1 の炭素膜 10 c に比べて水素の分離能に優れていることが分かった。各実施例の炭素膜では、試験 2 の開始から 800 時間の時点においても、高い分離係数 n_{H_2} / n_{AH} が維持されていることが分かった。一方、比較例 1 の炭素膜 10 c では、試験 2 の開始から 800 時間が経過すると、分離係数 n_{H_2} / n_{AH} が著しく減少したことが分かった。以上の結果から、各実施例の炭素膜では、高い水素の分離能が実現し、且つ分離能が経時的に低下し難いことがわかった。

[0070] (実施例 3)

不融化处理及び炭化处理の諸条件の調整により、炭素膜の細孔径の上限値をトルエンの分子径（0.585 nm）に近接するように制御したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 の炭素膜 10 d を作製した。炭素膜 10 a の代わりに、炭素膜 10 d を用いて、図 2 a 及び図 2 b に示す水素分離モジュール 30 を作製した。この水素分離モジュール 30 と実施例 1 と同様に中空糸用気体透過率測定装置を用いて、炭素膜 10 d における下記のガスの透過流量を測定した。測定時の各ガスの温度は 90℃ に調整した。各ガスの透過流量に基づいて炭素膜 10 d における各ガスの透過率 Q を算出した。

He（単原子分子径：0.26 nm）

H₂（分子径：0.289 nm）

CO₂（分子径：0.33 nm）

O₂（分子径：0.346 nm）

N₂（分子径：0.364 nm）

CH₄（分子径：0.38 nm）

[0071] 各ガスの分子径 D と、炭素膜 10 d における各ガスの透過率 Q とは、下記式 2 で近似される線形的な関係にあることが確認された。なお、a 及び b は

測定に用いる炭素膜に依存する値である。

$$Q = aD + b \quad (2)$$

式2中、 a は負の実数であり、 b は正の実数である。

- [0072] 式2とトルエンの分子径(0.585 nm)とに基づいて算出された炭素膜10dの分離係数 n_{H_2}/n_{AH} は約100000であることが確認された。また、炭素膜10dにおける H_2 の透過率 Q_{H_2} と炭素膜10dにおける N_2 の透過率 Q_{N_2} との比 Q_{H_2}/Q_{N_2} は200以上であることが確認された。

産業上の利用可能性

- [0073] 本発明に係る炭素膜は、燃料電池用の燃料として用いられる水素ガスの精製に適している。

符号の説明

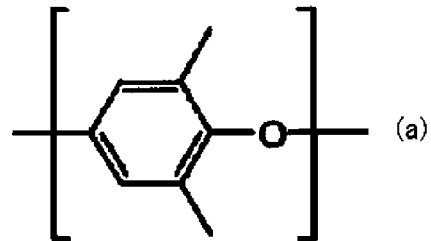
- [0074] 10…中空糸状の炭素膜、20…中空糸状の炭素膜の成形装置、22…紡糸ノズル内管、24…紡糸ノズル外管、26…芯液の導入口、28…製膜原液の導入口、30…水素分離モジュール、32…チャンバー(外筒)。

請求の範囲

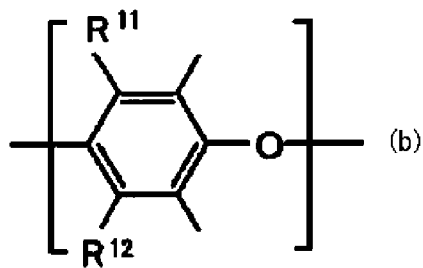
- [請求項1] 芳香族化合物を含む水素ガス、又は窒素を含む水素ガスを透過させて、前記水素ガスを精製する炭素膜であって、
前記芳香族化合物の沸点以下の温度において前記炭素膜を透過する水素のモル透過率が n_{H_2} であり、
前記芳香族化合物の沸点以下の前記温度において前記炭素膜を透過する前記芳香族化合物のモル透過率が n_{AH} であり、
前記芳香族化合物の沸点以下の前記温度において前記炭素膜を透過する前記窒素のモル透過率が n_{N_2} であるとき、
前記芳香族化合物の沸点以下の前記温度における分離係数 n_{H_2} / n_{AH} が 100000 以上であり、
前記芳香族化合物の沸点以下の前記温度における分離係数 n_{H_2} / n_{N_2} が 200 以上である、
炭素膜。
- [請求項2] 中空糸状である、
請求項1に記載の炭素膜。
- [請求項3] 前記芳香族化合物が、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン、ナフタレン、メチルナフタレン及びエチルナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、
請求項1又は2に記載の炭素膜。
- [請求項4] 下記一般式（a）及び（b）で表される構成単位からなるポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンオキシド）誘導体を溶媒に溶かして、製膜原液を調製する工程と、
前記製膜原液から高分子膜を得る工程と、
前記高分子膜の不融化処理を行う工程と、
前記不融化処理後の前記高分子膜の炭化処理を 620～750℃で行う工程と、
を備える、

炭素膜の製造方法。

[化1]



[化2]

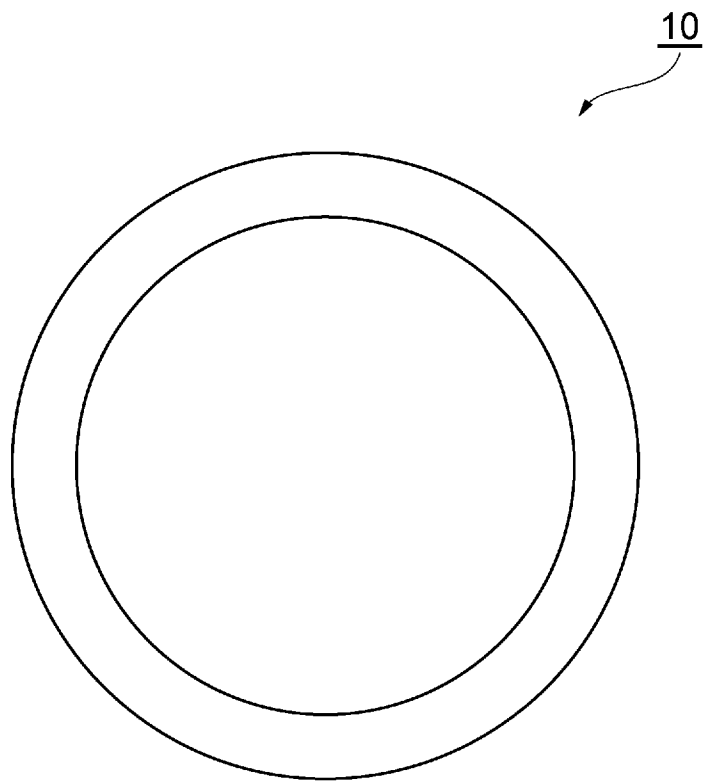


[上記一般式中、 R^{11} 及び R^{12} は、各々独立して、水素、 $-SO_3H$ 、又は $-SO_3NH_4$ を示す。ただし、 R^{11} が水素であるとき、 R^{12} は水素以外のものであり、 R^{12} が水素であるとき、 R^{11} は水素以外のものである。]

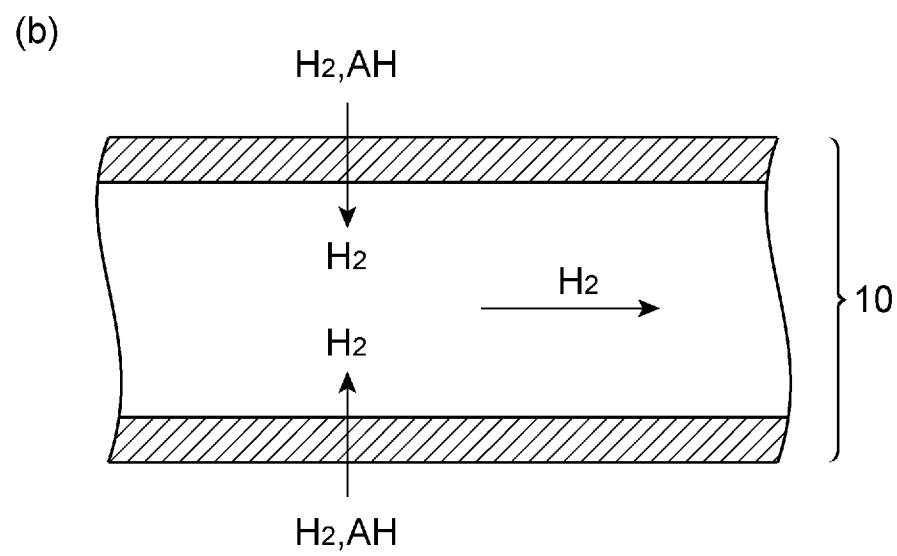
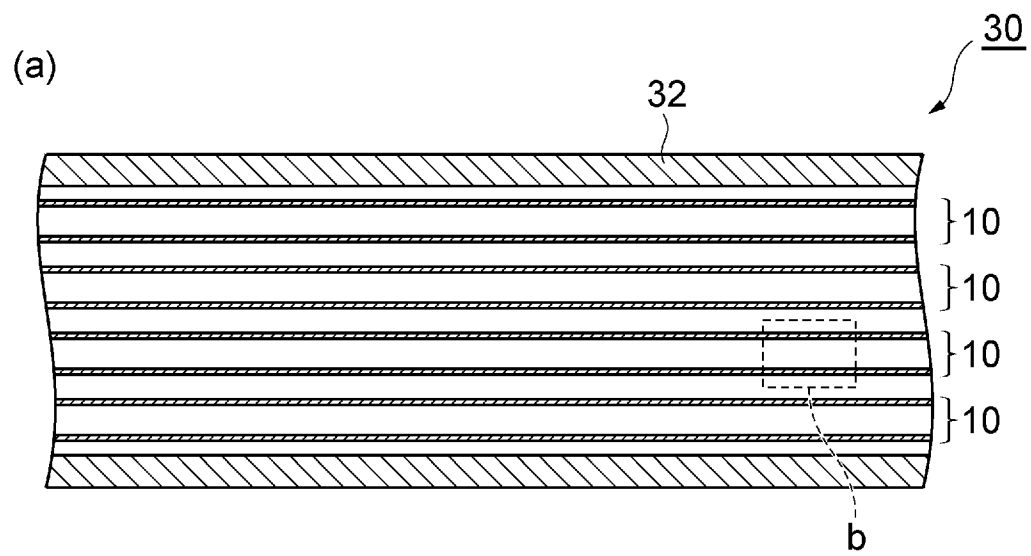
[請求項5]

請求項4に記載の炭素膜の製造方法によって製造される、炭素膜。

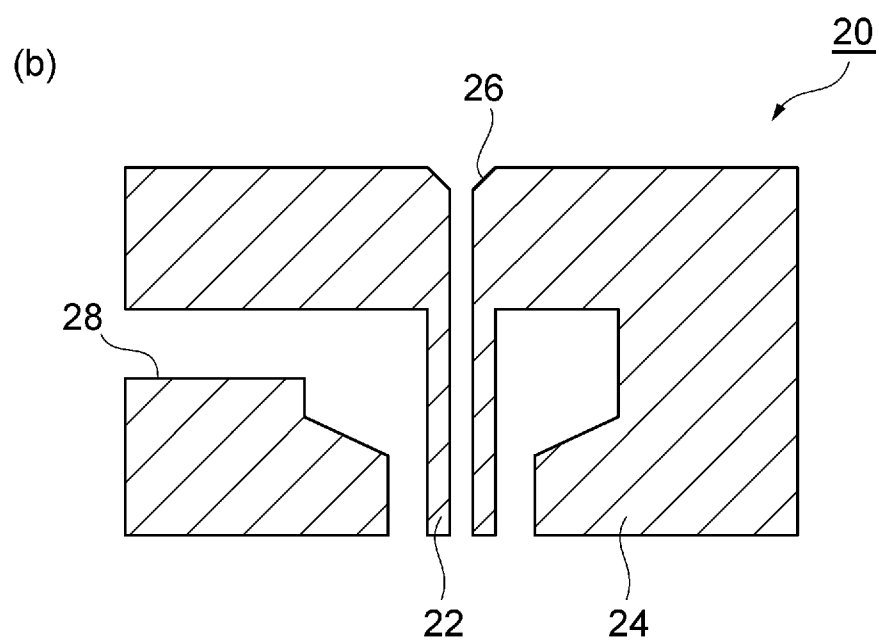
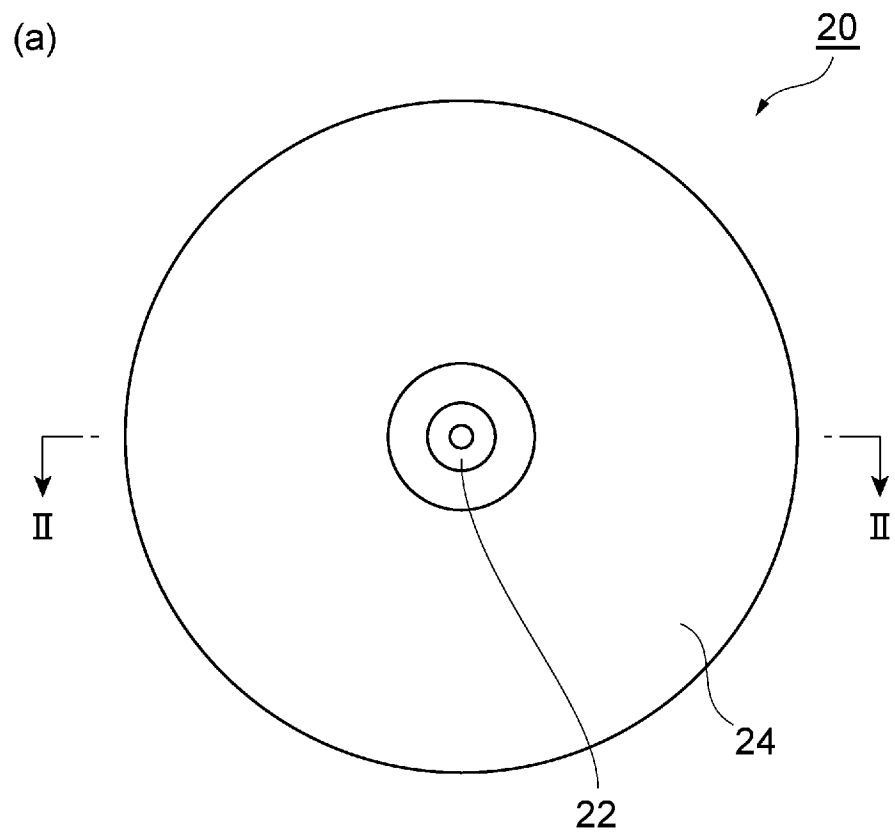
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/02(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, C01B3/56(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/06(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, B01D69/02, B01D69/08, C01B3/56, C01B31/02, H01M8/04, H01M8/06

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2009-34614 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 February 2009 (19.02.2009), entire text; all drawings & US 2010/0212503 A1 & WO 2009/017185 A1 & CN 101754796 A	1-5
X	JP 2006-231095 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 07 September 2006 (07.09.2006), entire text (Family: none)	1-5
X	JP 2013-94741 A (Toyobo Co., Ltd.), 20 May 2013 (20.05.2013), entire text; all drawings (Family: none)	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
13 August, 2014 (13.08.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064973

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 2013-71073 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 April 2013 (22.04.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
X	JP 2012-81375 A (NOK Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text; all drawings (Family: none)	4, 5
X	WO 2012/105335 A1 (NOK Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text; all drawings & US 2013/0313739 A1 & EP 2671629 A1 & WO 2012/105335 A1 & CN 103370123 A	4, 5

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, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, C01B3/56(2006.01)i,
C01B31/02(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/06(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, B01D69/02, B01D69/08, C01B3/56, C01B31/02, H01M8/04, H01M8/06

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2009-34614 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2009.02.19, 全文、全図 & US 2010/0212503 A1 & WO 2009/017185 A1 & CN 101754796 A	1 - 5
X	JP 2006-231095 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2006.09.07, 全文（ファミリーなし）	1 - 5
X	JP 2013-94741 A（東洋紡株式会社）2013.05.20, 全文、全図（ファ ミリーなし）	1 - 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 3 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

富永 正史

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

4 D

8 6 1 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 2013-71073 A (東洋紡株式会社) 2013. 04. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
X	JP 2012-81375 A (NOK株式会社) 2012. 04. 26, 全文、全図 (ファミリーなし)	4, 5
X	WO 2012/105335 A1 (NOK株式会社) 2012. 08. 09, 全文、全図 & US 2013/0313739 A1 & EP 2671629 A1 & WO 2012/105335 A1 & CN 103370123 A	4, 5