

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

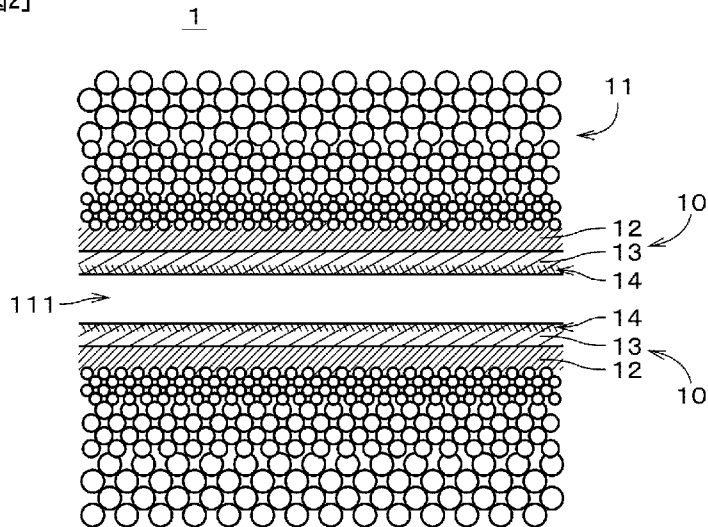
WO 2022/209002 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/06* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *C01B 37/00* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) *C01B 37/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/043642
- (22) 国際出願日: 2021年11月29日(29.11.2021)
- (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 2021-060419 2021年3月31日(31.03.2021) 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).
- (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11番9号 長堀八千代ビル6階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

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

(54) 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

[図2]



(57) **Abstract:** This separation membrane composite body (1) is provided with: a porous supporting body (11); an intermediate membrane (12) which is a polycrystalline membrane that is provided on a surface of the supporting body (11), while having pores that are derived from the skeleton structure and have a smaller average pore diameter than the pores in the vicinity of the surface of the supporting body (11); and a separation membrane (13) which is an inorganic membrane that is provided on the intermediate membrane (12), while having a regular pore structure. With respect to the separation membrane (13), a functional group is introduced into pores in a surface layer (14) that is away from the intermediate membrane (12). With respect to this separation membrane composite body (1), the separation membrane (13) is appropriately formed on the porous supporting body (11); and the permeation rate of a specific substance is able to be increased in the separation membrane (13) into which the functional group has been introduced.

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 分離膜複合体 (1) は、多孔質の支持体 (11) と、支持体 (11) の表面に設けられる多結晶の膜であり、骨格構造に由来する細孔を有し、当該細孔の平均細孔径が支持体 (11) の表面近傍における細孔よりも小さい中間膜 (12) と、中間膜 (12) 上に設けられ、規則的な細孔構造を有する無機膜である分離膜 (13) とを備える。分離膜 (13) において中間膜 (12) から離れた表層 (14) の細孔内に、官能基が導入されている。分離膜複合体 (1) では、多孔質の支持体 (11) 上に分離膜 (13) を適切に形成するとともに、官能基を導入した分離膜 (13) において所定の物質の透過速度を高くすることができる。

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、2021年3月31日に提出された日本国特許出願JP2021-60419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、メソポーラスシリカ等のメソポーラス材料を用いて二酸化炭素 (CO_2) 等を分離することが提案されている。メソポーラス材料の原料となる前駆体溶液では、一般的にエタノールやIPA等の有機溶剤を使用するため、流動性が高い。したがって、メソポーラス材料を多孔質支持体上に製膜する場合、前駆体溶液が多孔質支持体内に染み込んでしまい、膜形成が非常に困難である。

[0003] そこで、特許第4212581号公報（文献1）では、メソポーラスシリカ薄膜作製の前処理として、多孔質支持体の細孔内に流動パラフィンを含浸させる手法が提案されている。流動パラフィンを含浸させた多孔質支持体上には、スピンコート法により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、メソポーラスシリカ膜に塩基性官能基が導入される。

[0004] ところで、チューブ型やモノリス型等の多孔質支持体にメソポーラスシリカ膜を形成する場合、形状の問題からスピンコート法を利用することはできない。また、このような多孔質支持体に対して流動パラフィンを含浸させる手法を採用する場合、多孔質支持体の全体に流動パラフィンを含浸させるこ

とは容易ではなく、メソポーラスシリカ膜の厚さに大きなばらつき（ムラ）が生じてしまう。その結果、メソポーラスシリカ膜の被覆不良等の欠陥が発生する。この問題は、メソポーラスシリカ膜以外の分離膜を形成する場合にも生じ得る。

[0005] また、文献1のメソポーラスシリカ膜では、塩基性官能基の導入により CO_2 の分離性能は高くなるが、およそ全体の細孔内に塩基性官能基が導入されると考えられ、 CO_2 の透過速度が低下してしまう。この問題は、 CO_2 以外の物質を吸着する官能基を導入する場合も同様である。

発明の概要

[0006] 本発明は、分離膜複合体に向けられており、多孔質の支持体上に分離膜を適切に形成するとともに、官能基を導入した分離膜において所定の物質の透過速度を高くすることを目的としている。

[0007] 本発明の好ましい一の形態に係る分離膜複合体は、多孔質の支持体と、前記支持体の表面に設けられる多結晶の膜であり、骨格構造に由来する細孔を有し、前記細孔の平均細孔径が前記支持体の前記表面近傍における細孔よりも小さい中間膜と、前記中間膜上に設けられ、規則的な細孔構造を有する無機膜である分離膜とを備える。前記分離膜において前記中間膜から離れた表層の細孔内に、官能基が導入されている。

[0008] 本発明によれば、多孔質の支持体上に分離膜を適切に形成するとともに、官能基を導入した分離膜において所定の物質の透過速度を高くすることができる。

[0009] 好ましくは、前記中間膜の平均細孔径が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ nm}$ であり、前記分離膜の平均細孔径が、 $0.5 \sim 10.0 \text{ nm}$ であり、前記中間膜の平均細孔径が、前記分離膜の平均細孔径よりも小さい。

[0010] 好ましくは、前記中間膜が、ゼオライトまたは金属有機構造体からなる膜である。

[0011] 好ましくは、前記分離膜が、メソポーラス材料、ゼオライトまたは金属有機構造体からなる膜である。

- [0012] 好ましくは、前記分離膜の表面にX線を照射して得られるX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 1 \sim 4^\circ$ の範囲内にピークが現れる。
- [0013] 好ましくは、前記中間膜の厚さが $5\mu\text{m}$ 以下であり、前記分離膜の厚さが $1\mu\text{m}$ 以下である。
- [0014] 好ましくは、前記官能基がアミノ基である。
- [0015] 本発明は、分離膜複合体の製造方法にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係る分離膜複合体の製造方法は、a)多孔質の支持体を準備する工程と、b)多結晶の膜であり、骨格構造に由来する細孔を有し、前記細孔の平均細孔径が前記支持体の表面近傍における細孔よりも小さい中間膜を、前記支持体の前記表面に形成する工程と、c)規則的な細孔構造を有する無機膜である分離膜を、前記中間膜上に形成する工程と、d)前記分離膜に所定の溶液を供給することにより、前記分離膜において前記中間膜から離れた表層の細孔内に、官能基を導入する工程とを備える。前記中間膜が、前記c)工程において前記分離膜の形成に利用される前駆体溶液、および、前記d)工程において利用される前記所定の溶液に対して不透過性を有する。
- [0016] 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

- [0017] [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]分離装置を示す図である。
- [図5]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

- [0018] 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上に設けられた積層膜10とを備える。図1では、積層膜10を太線にて描いている。積層膜10は、中間膜12と、分離膜13とを備える

。中間膜 12 は、支持体 11 上に設けられ、分離膜 13 は、中間膜 12 上に設けられる。図 2 では、中間膜 12 および分離膜 13 に平行斜線を付す。また、図 2 では、中間膜 12 および分離膜 13 の厚さを実際よりも厚く描いている。

[0019] 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。積層膜 10 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。

[0020] 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。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。

[0021] 支持体 11 の材料は、表面に積層膜 10 を形成する工程において化学的安定性を有するのであれば、様々な物質（例えば、セラミックまたは金属）が採用可能である。本実施の形態では、支持体 11 はセラミック焼結体により形成される。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。

[0022] 支持体 11 は、無機結合材を含んでいてもよい。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、易焼結性コーージェライトのうち少なくとも 1 つを用いることができる。

[0023] 支持体 11 の平均細孔径は、例えば $0.01\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ である。積層膜 10 が形成される表面近傍における支持体 11 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、パームポロシメータまたはナノパームポロシメータにより測定することができる。支持体 11 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、D5 は例えば $0.01\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であり、D50 は例えば $0.05\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ であり、D95 は例えば $0.1\ \mu\text{m} \sim 2000\ \mu\text{m}$ である。積層膜 10 が形成される表面近傍における支持体 11 の気孔率は、例えば 20%～60% である。

[0024] 支持体 11 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。積層膜 10 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 11 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 11 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。

[0025] 既述のように、積層膜 10 は、支持体 11 の表面に設けられる中間膜 12 と、中間膜 12 上に設けられる分離膜 13 とを備える。中間膜 12 は、多結晶の膜であり、結晶の骨格構造に由来する細孔（マイクロ孔）を有する多孔膜である。中間膜 12 は、例えば、ゼオライトまたは金属有機構造体（Metal-Organic Framework：MOF）からなる膜である。ゼオライトまたは MOF からなる膜とは、少なくとも、支持体 11 の表面にゼオライトまたは MOF が膜状に形成されたものであって、有機膜中にゼオライトまたは MOF の粒

子を分散させただけのものは含まない。中間膜 12 は、ゼオライトおよび M O F 以外の物質により形成されてもよい。

[0026] 中間膜 12 の厚さは、例えば $0.05\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。中間膜 12 の厚さは、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下である。中間膜 12 の厚さは、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である。中間膜 12 の厚さは、例えば、中間膜 12 に垂直な断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) や電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて撮像することにより、測定可能である (後述の分離膜 13 の厚さにおいて同様)。

[0027] 中間膜 12 の平均細孔径は、好ましくは $1.0\ \text{nm}$ 以下であり、より好ましくは $0.8\ \text{nm}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.6\ \text{nm}$ 以下である。中間膜 12 の平均細孔径は、好ましくは $0.1\ \text{nm}$ 以上であり、より好ましくは $0.2\ \text{nm}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.3\ \text{nm}$ 以上である。中間膜 12 の平均細孔径は、中間膜 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。後述の分離膜複合体 1 の製造において、分離膜 13 形成用の前駆体溶液が中間膜 12 を透過しない場合には、中間膜 12 の平均細孔径は、 $1.0\ \text{nm}$ より大きくてもよい。

[0028] 好ましい中間膜 12 は、ゼオライトからなる膜である。当該ゼオライトの最大員環数が n である場合、 n 員環細孔の短径と長径の算術平均を平均細孔径とする。 n 員環細孔とは、酸素原子が T 原子と結合して環状構造をなす部分の酸素原子の数が n 個である細孔である。ゼオライトが、 n が等しい複数種類の n 員環細孔を有する場合には、全種類の n 員環細孔の短径と長径の算術平均をゼオライトの平均細孔径とする。このように、ゼオライト膜の平均細孔径は当該ゼオライトの骨格構造によって一義的に決定され、国際ゼオライト学会の “Database of Zeolite Structures” [online]、インターネット<URL: <http://www.iza-structure.org/databases/>>に開示されている値から求めることができる。

- [0029] 中間膜12を構成するゼオライトの種類は特に限定されないが、例えば、A E I型、A E N型、A F N型、A F V型、A F X型、B E A型、C H A型、D D R型、E R I型、E T L型、F A U型（X型、Y型）、G I S型、L E V型、L T A型、M E L型、M E R型、M F I型、M O R型、P A U型、R H O型、S A T型、S O D型、S Z R型等のゼオライトであってよい。中間膜12は、例えば、D D R型のゼオライトである。換言すれば、中間膜12は、国際ゼオライト学会が定める構造コードが「D D R」であるゼオライトにより構成されたゼオライト膜である。この場合、中間膜12を構成するゼオライトの固有細孔径は、 $0.36\text{ nm} \times 0.44\text{ nm}$ であり、平均細孔径は、 0.40 nm である。
- [0030] 中間膜12がゼオライト膜である場合、中間膜12は、例えば、ケイ素（S i）を含む。中間膜12は、例えば、S i、アルミニウム（A l）およびリン（P）のうちいずれか2つ以上を含んでいてもよい。この場合、中間膜12を構成するゼオライトとしては、ゼオライトを構成する酸素四面体（ T O_4 ）の中心に位置する原子（T原子）がS iのみ、もしくは、S iとA lとからなるゼオライト、T原子がA lとPとからなるA l P O型のゼオライト、T原子がS iとA lとPとからなるS A P O型のゼオライト、T原子がマグネシウム（M g）とS iとA lとPとからなるM A P S O型のゼオライト、T原子が亜鉛（Z n）とS iとA lとPとからなるZ n A P S O型のゼオライト等を用いることができる。T原子の一部は、他の元素に置換されていてもよい。
- [0031] 中間膜12がS i原子およびA l原子を含む場合、中間膜12におけるS i / A l比は、例えば1以上かつ10万以下である。当該S i / A l比は、好ましくは5以上、より好ましくは20以上、さらに好ましくは100以上であり、高ければ高いほど好ましい。後述する原料溶液中のS i源とA l源との配合割合等を調整することにより、中間膜12におけるS i / A l比を調整することができる。中間膜12は、アルカリ金属を含んでいてもよい。当該アルカリ金属は、例えば、ナトリウム（N a）またはカリウム（K）で

ある。

[0032] 中間膜 1 2 が M O F からなる膜である場合も同様に、中間膜 1 2 の平均細孔径は、結晶の骨格構造から算出可能である。中間膜 1 2 を構成する M O F の種類、および、M O F を構成する元素も特に限定されない。

[0033] 分離膜 1 3 は、規則的な細孔構造を有する無機膜である。規則的な細孔構造とは、典型的には、およそ均一な細孔径を有するものを示し、好ましくは、細孔径が 0.5 ~ 10 nm の狭い範囲に含まれる細孔径分布を示すもの（例えば、90%以上の細孔が当該範囲に含まれるもの）をいう。分離膜 1 3 は、例えば、メソポーラス材料、ゼオライトまたは M O F からなる膜である。メソポーラス材料、ゼオライトまたは M O F からなる膜は、少なくとも、中間膜 1 2 上にメソポーラス材料、ゼオライトまたは M O F が膜状に形成されたものであって、有機膜中にメソポーラス材料、ゼオライトまたは M O F の粒子を分散させただけのものは含まない。分離膜 1 3 は、メソポーラス材料、ゼオライトおよび M O F 以外の物質により形成されてもよい。分離膜 1 3 は、複数種類の物質を含む混合物質から、分子篩作用を利用して特定の物質を分離する膜として利用可能である。分離膜 1 3 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 3 の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。

[0034] 分離膜 1 3 の厚さは、例えば中間膜 1 2 の厚さよりも小さい。分離膜 1 3 の厚さは、中間膜 1 2 の厚さ以上であってもよい。分離膜 1 3 の厚さは、好ましくは 1 μ m 以下であり、より好ましくは 0.5 μ m 以下であり、さらに好ましくは 0.3 μ m 以下である。分離膜 1 3 を薄くすると上記特定の物質の透過速度が増大する。分離膜 1 3 の厚さは、好ましくは 0.1 μ m 以上であり、より好ましくは 0.2 μ m 以上である。分離膜 1 3 を厚くすると分離性能が向上する。分離膜 1 3 の表面粗さ (R_a) は、例えば 1 μ m 以下であり、好ましくは 0.5 μ m 以下であり、より好ましくは 0.3 μ m 以下である。

[0035] 分離膜 1 3 の平均細孔径は、好ましくは 10.0 nm 以下であり、より好

ましくは8.0 nm以下であり、さらに好ましくは5.0 nm以下である。分離膜13の平均細孔径は、好ましくは0.5 nm以上であり、より好ましくは1.0 nm以上であり、さらに好ましくは2.0 nm以上である。分離膜13の平均細孔径は、例えば中間膜12の平均細孔径よりも大きい。分離膜13の平均細孔径は、中間膜12の平均細孔径以下であってもよい。

[0036] 好ましい分離膜13は、メソポーラスシリカ等の酸化物またはメソポーラスカーボンからなるアモルファス膜である。メソポーラスシリカまたはメソポーラスカーボンは界面活性剤のミセルを鋳型にして形成されるため、平均細孔径は、使用する界面活性剤の種類によって決定される。平均細孔径は、細孔の短径と長径の算術平均である。分離膜13がメソポーラスシリカまたはメソポーラスカーボンからなる膜である場合、細孔の平均細孔径は、例えば0.5 nm～10.0 nmである。分離膜13の平均細孔径は、透過電子顕微鏡（TEM）により測定可能である。

[0037] 分離膜13が、メソポーラスシリカまたはメソポーラスカーボンである場合、分離膜13の表面にX線を照射して得られるX線回折（XRD）パターンにおいて、回折角 $2\theta = 1 \sim 4^\circ$ の範囲内に、分離膜13の規則的な細孔構造に由来するピークが現れる。換言すると、当該X線回折パターンにおいて $2\theta = 1 \sim 4^\circ$ の範囲内にピークが現れることにより、分離膜13が好ましいサイズの規則的な細孔構造を有するといえる。なお、X線回折パターンの取得では、例えば、X線回折装置の線源としてCuK α 線が用いられる。

[0038] 分離膜13は、X線回折パターンにおいて $2\theta = 1 \sim 4^\circ$ の範囲内にピークが現れないものであってもよい。例えば、分離膜13が、ゼオライトまたはMOFからなる膜である場合、典型的には、X線回折パターンにおいて上記ピークは現れない。ゼオライト膜またはMOF膜である分離膜13は、多結晶の膜であり、結晶の骨格構造に由来する細孔を有する。このような分離膜13も、およそ均一な細孔径を有し、規則的な細孔構造を有する膜であるといえる。

[0039] 分離膜13において中間膜12から離れた表層14では、所定の物質（例

例えば、 CO_2) を吸着する官能基により細孔の表面が修飾されている。すなわち、分離膜 13 の表面を含む表層 14 は、細孔内に官能基が導入された官能基導入層 14 となっている。官能基導入層 14 は、無機膜である分離膜 13 に、有機物の官能基が複合された有機無機ハイブリッド層と捉えることも可能である。官能基導入層 14 に導入される官能基は、例えばアミノ基である。図 2 では、分離膜 13 内の官能基導入層 14 に、分離膜 13 の平行斜線と交差する平行斜線を付す。

[0040] 分離膜 13 において、官能基導入層 14 は、分離膜 13 の表面側のみに設けられ、中間膜 12 側には設けられない。換言すると、分離膜 13 では、官能基導入層 14 (官能基) が、表面側に偏った状態で存在している。このような官能基導入層 14 が形成される理由は明確ではないが、後述の分離膜複合体 1 の製造において利用される官能基導入用の溶液が、中間膜 12 の細孔を透過不能であることが一因であると考えられる。分離膜において、仮に、全体の細孔内に官能基が導入される場合、当該官能基に吸着する物質は当該官能基との吸着および脱離を繰り返して分離膜を透過するため、当該物質の透過抵抗が大きくなり、透過速度が低くなる。これに対し、分離膜複合体 1 では、官能基導入層 14 が分離膜 13 の表面側のみに設けられるため、当該物質の透過抵抗が小さくなり、透過速度が高くなる。

[0041] 官能基導入層 14 の存在は、例えば、D-SIMS (Dynamic-SIMS) により確認可能である。C および H は水分等を検出してしまうが、例えばアミノ基含有のシランカップリング剤であれば、N 元素を測定することで担持量を測定することができる。

[0042] D-SIMS では、官能基導入層 14 における官能基に含まれ、分離膜 13 (当該官能基を除く。) および中間膜 12 に含まれない元素 (以下、「特定元素」という。) の濃度が、分離膜 13 の表面から深さ方向に測定される。そして、分離膜 13 の表面から中間膜 12 に向かって特定元素の濃度が漸次小さくなり (傾斜し)、中間膜 12 との界面に到達する前に特定元素の濃度がほぼ一定となる場合には、官能基導入層 14 が分離膜 13 の表面側のみ

に設けられ、分離膜 1 3 の中間膜 1 2 側には設けられていないといえる。なお、分離膜 1 3 の表面極近傍における特定元素の濃度は、汚染の影響があるため、無視されてよい。分離膜 1 3 の表面から特定元素の濃度がほぼ一定となる位置までの距離を官能基導入層 1 4 の厚さとする、官能基導入層 1 4 の厚さは、分離膜 1 3 の厚さの 0.7 倍以下であることが好ましく、0.5 倍以下であることがより好ましい。例えば、官能基導入層 1 4 の厚さは、分離膜 1 3 の厚さの 0.1 倍以上である。

[0043] 次に、図 3 を参照しつつ、分離膜複合体 1 の製造の流れの一例について説明する。以下、中間膜 1 2 としてゼオライト膜を形成し、分離膜 1 3 としてメソポーラスシリカ膜を形成する例について述べるが、中間膜 1 2 および分離膜 1 3 として他の種類の膜を形成する場合には、当該膜を形成する周知の方法を用いて、図 3 と同様の処理が行われる。

[0044] 分離膜複合体 1 の製造では、まず、多孔質の支持体 1 1 が準備される（ステップ S 1 1）。また、ゼオライト膜の製造に利用される種結晶が準備される。中間膜 1 2 として、DDR 型のゼオライト膜を形成する一例では、水熱合成にて DDR 型のゼオライトの粉末が生成され、種結晶は、当該ゼオライトの粉末から取得される。当該ゼオライト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により種結晶が取得されてもよい。

[0045] 続いて、種結晶を分散させた分散液に支持体 1 1 を浸漬し、種結晶を支持体 1 1 に付着させる。あるいは、種結晶を分散させた分散液を、支持体 1 1 上の中間膜 1 2 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 1 1 に付着させる。これにより、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 1 1 に付着されてもよい。

[0046] 種結晶が付着された支持体 1 1 は、原料溶液に浸漬される。原料溶液は、例えば、Si 源および構造規定剤（Structure-Directing Agent、以下「SDA」とも呼ぶ。）等を、溶媒に溶解・分散させることにより作製される。Si 源は、例えば、コロイダルシリカ、ケイ酸ナトリウム、ヒュームドシリカ

、アルコキシド等である。原料溶液に含まれるSDAは、例えば有機物である。SDAは、例えば、1-アダマンタンアミンである。溶媒は、例えば、水である。そして、水熱合成により当該種結晶を核としてDDR型のゼオライトを成長させることにより、支持体11上にDDR型のゼオライト膜が中間膜12として形成される。水熱合成時の温度は、例えば80～200℃である。水熱合成時間は、例えば3～100時間である。

[0047] 水熱合成が終了すると、支持体11および中間膜12が純水で洗浄される。洗浄後の支持体11および中間膜12は、例えば80℃にて乾燥される。支持体11および中間膜12を乾燥した後に、酸化性ガス雰囲気下で加熱処理することによって、中間膜12中のSDAが燃焼除去される。これにより、中間膜12内の微細孔が貫通する。好ましくは、SDAはおよそ完全に除去される。SDAの除去における加熱温度は、例えば300～700℃である。加熱時間は、例えば5～200時間である。酸化性ガス雰囲気は、酸素を含む雰囲気であり、例えば大気中である。

[0048] 以上の処理により、貫通した細孔を有する中間膜12が得られる（ステップS12）。ゼオライト膜である中間膜12は、多結晶の膜であり、骨格構造に由来する細孔を有する。中間膜12の細孔の平均細孔径は、支持体11の表面近傍における細孔よりも小さい。なお、ゼオライト膜の形成では、種結晶を支持体11上に付着させる処理が省略されてもよく、この場合、支持体11上にゼオライト膜が直接形成される。

[0049] 続いて、分離膜13形成用の前駆体溶液が準備される。前駆体溶液は、例えば、シリカ源、界面活性剤、酸触媒等を、溶媒に溶解させることにより作製される。シリカ源は、例えば、テトラエチルトリエトキシシラン（Tetraethyl orthosilicate：TEOS）、オルトケイ酸テトラメチル（Tetramethyl orthosilicate：TMOS）等である。界面活性剤としては、例えば、セチルメチルアンモニウムブロマイド（Cetyl trimethyl ammonium bromide：CTAB）、セチルトリメチルアンモニウムクロリドといった臭化物や塩化物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。酸触媒は、p

H調整剤であり、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等である。pH調整剤としてアルカリが用いられてもよい。溶媒は、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等の有機溶剤である。前駆体溶液中の各組成の配合割合は、形成するメソポーラスシリカ膜の種類等に応じて適宜設定される。

[0050] 前駆体溶液は、支持体11の中間膜12上に供給される。このとき、中間膜12が、前駆体溶液に対して不透過性を有するため、前駆体溶液は、中間膜12の細孔を透過せず、中間膜12の表面に付着する。すなわち、中間膜12の表面に前駆体溶液の膜が形成される。中間膜12上の余分な前駆体溶液は、例えば、エアブロー等により除去されることが好ましい。エアブロー等により、前駆体溶液中の溶媒等もおおよそ除去される。その後、支持体11を酸化性ガス雰囲気下で加熱処理することによって、中間膜12上の膜中の界面活性剤が燃焼除去される。これにより、中間膜12上にメソポーラスシリカ膜が分離膜13として形成される（ステップS13）。分離膜13は、規則的な細孔構造を有する。界面活性剤の除去における加熱温度は、例えば300～600℃である。加熱時間は、例えば1～100時間である。酸化性ガス雰囲気は、酸素を含む雰囲気であり、例えば大気中である。

[0051] ここで、仮に、中間膜12が形成されていない支持体11に分離膜を形成する、すなわち、支持体11に前駆体溶液を直接供給する場合、当該前駆体溶液が、支持体11の細孔に染み込んでしまう（細孔を透過する）。その結果、分離膜を形成すべき支持体11の面において、メソポーラスシリカ膜（分離膜）が部分的に形成されない被覆不良が発生する。これに対し、図3の分離膜複合体1の製造では、中間膜12により、支持体11の細孔内への前駆体溶液の染み込みが防止または抑制されることにより、前駆体溶液の染み込みによる被覆不良が発生することなく、均一な分離膜13が形成可能となる。

[0052] 分離膜13が形成されると、官能基導入用の溶液が準備される。官能基導入用の溶液は、所定の官能基の導入に用いられるものであり、例えば、シランカップリング剤を溶剤に溶解させたものである。官能基導入用の溶液は、

ハイブリッド化溶液とも呼ばれる。当該官能基は、所定の物質（例えば、 CO_2 ）を吸着するものであり、例えば、アミノ基を有する塩基性官能基である。シランカップリング剤は、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APS）、N1-（3-トリメトキシシリルプロピル）ジエチレントリアミン等である。シランカップリング剤以外の塩基性官能基を持つ物質として、アミンが挙げられる。例えば、エチレンジアミン、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール、N-エチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イソブチルアミン、N-（2-アミノエチル）ピペラジン等、あるいは、ポリエチレンジアミンである。溶剤は、例えば、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、THF（テトラヒドロフラン）等の有機溶剤である。

[0053] 官能基導入用の溶液は、分離膜13に供給される。本処理例では、分離膜13が形成された支持体11を、常温の官能基導入用の溶液に浸漬することにより、当該溶液が分離膜13に供給される。浸漬時間は、例えば1～200時間である。このとき、官能基導入用の溶液は、分離膜13の細孔を透過可能であるが、中間膜12の細孔を透過不能である。すなわち、分離膜13は、官能基導入用の溶液に対して透過性を有し、中間膜12は、官能基導入用の溶液に対して不透過性を有する。したがって、官能基導入用の溶液は、分離膜13の表面側からのみ分離膜13の細孔内に染み込み、中間膜12側（支持体11側）からは分離膜13の細孔内に染み込まない。浸漬時間の経過後、支持体11が官能基導入用の溶液から取り出される。これにより、分離膜13において中間膜12から離れた表層14の細孔内に、官能基が導入される（ステップS14）。すなわち、分離膜13における表層14の有機無機ハイブリッド化が行われる。以上の処理により、分離膜複合体1の製造が完了する。

[0054] 以上に説明したように、分離膜複合体1では、多孔質の支持体11の表面に中間膜12が設けられ、規則的な細孔構造を有する分離膜13が中間膜12上に設けられる。中間膜12は、多結晶の膜であり、骨格構造に由来する

細孔を有する。また、当該細孔の平均細孔径が、支持体 1 1 の表面近傍における細孔よりも小さい。したがって、分離膜形成用の前駆体溶液が支持体 1 1 の細孔内に染み込むことが、中間膜 1 2 により防止または抑制される。その結果、被覆不良等の欠陥の発生を抑制しつつ、支持体 1 1 上に分離膜 1 3 を適切に（例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さの分離膜 1 3 を均一に）形成することが可能となる。また、無機膜である分離膜 1 3 において、中間膜 1 2 から離れた表層 1 4 の細孔内に、所定の物質（例えば、 CO_2 ）を吸着する官能基が導入されている。分離膜 1 3 では、官能基が導入される範囲が表面側に制限されるため、高い分離性能を実現しつつ当該物質の透過速度を高くすることができる。

[0055] 当該官能基がアミノ基である場合には、高い分離性能を実現しつつ二酸化炭素の透過速度を高くすることができる。当該官能基はアミノ基以外であってもよい。

[0056] 好ましい分離膜複合体 1 では、中間膜 1 2 の平均細孔径が、 $0.1\text{ nm}\sim 1.0\text{ nm}$ である。これにより、中間膜 1 2 において、前駆体溶液の染み込みや、官能基導入用の溶液の透過をより確実に防止または抑制することができる。また、分離膜 1 3 の平均細孔径が、 0.5 nm 以上であることにより、細孔内を多くの官能基で修飾しつつ、高い透過速度を実現することができる。さらに、分離膜 1 3 の平均細孔径が、 10.0 nm 以下であることにより、細孔内を官能基で修飾しつつ、高い分離性能を実現することができる。

[0057] 好ましくは、中間膜 1 2 の厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、分離膜 1 3 の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。これにより、所定の物質の透過速度をより確実に高くすることができる。

[0058] 好ましくは、中間膜 1 2 が、ゼオライトまたは金属有機構造体からなる膜である。これにより、多結晶の膜であり、骨格構造に由来する細孔を有する中間膜 1 2 を容易に実現することができる。また、中間膜 1 2 において、前駆体溶液の染み込みや、官能基導入用の溶液の透過をより確実に防止または抑制することができる。

[0059] 好ましくは、分離膜 13 が、メソポーラス材料、ゼオライトまたは金属有機構造体からなる膜である。これにより、規則的な細孔構造を有する分離膜 13 を容易に実現することができる。また、分離膜 13 の表面に X 線を照射して得られる X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 1 \sim 4^\circ$ の範囲内にピークが現れることが好ましい。この場合、規則的な細孔構造を有する好ましい分離膜 13 が実現されているといえる。

[0060] 分離膜複合体 1 の製造方法は、多孔質の支持体 11 を準備する工程（ステップ S 11）と、支持体 11 の表面に中間膜 12 を形成する工程（ステップ S 12）と、中間膜 12 上に分離膜 13 を形成する工程（ステップ S 13）と、分離膜 13 において中間膜 12 から離れた表層 14 の細孔内に官能基を導入する工程（ステップ S 14）とを備える。中間膜 12 が、ステップ S 13 において分離膜 13 の形成に利用される前駆体溶液、および、ステップ S 14 において利用される官能基導入用の溶液に対して不透過性を有する。これにより、多孔質の支持体 11 上に分離膜 13 を適切に形成することができる。また、分離膜 13 において官能基を表面側のみに導入して、所定の物質の透過速度を高くすることができる。

[0061] 次に、分離膜複合体の実施例について説明する。表 1 では、実施例 1 ないし 10、並びに、比較例 1 における中間膜の種類および厚さ、分離膜の種類および厚さ、塩基性官能基の種類、並びに、 CO_2 透過速度の測定結果を示している。

[0062]

[表1]

	中間膜	中間膜厚さ [μm]	分離膜	分離膜厚さ [μm]	塩基性官能基	CO ₂ 透過速度 [mol/s・m ² ・Pa]
実施例1	ゼオライト (DDR)	1	メソポーラス シリカ	0.3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	1.1E-07
実施例2	ゼオライト (DDR)	1	メソポーラス シリカ	0.3	N1- (3-トリメトキシシリルプロピル) ジエチレントリアミン	5.1E-08
実施例3	ゼオライト (DDR)	1	メソポーラス シリカ	0.3	エチレンジアミン	2.1E-07
実施例4	ゼオライト (DDR)	1	メソポーラス シリカ	0.3	2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	1.5E-07
実施例5	ゼオライト (MFI)	5	メソポーラス シリカ	0.3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	4.0E-08
実施例6	ゼオライト (MFI)	5	メソポーラス シリカ	0.3	2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	1.0E-07
実施例7	ゼオライト (BEA)	1	メソポーラス シリカ	0.3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	9.0E-08
実施例8	ゼオライト (FAU)	3	メソポーラス シリカ	0.3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	3.5E-06
実施例9	ゼオライト (DDR)	1	メソポーラス シリカ	0.3	ジエチレントリアミン	1.6E-07
実施例10	MOF (UiO-66)	10	メソポーラス シリカ	0.3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	8.0E-09
比較例1	—	—	メソポーラス シリカ	10 ¹⁰ (支持体内 に染込)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	4.0E-09

[0063] <実施例 1>

(中間膜 (DDR 型ゼオライト膜) の作製)

モノリス型のアルミナ多孔質支持体を準備し、貫通孔の内周面に DDR 型ゼオライトの種結晶を付着させた。次に、コロイダルシリカと 1-アダマンタンアミンとエチレンジアミンと水を混合することによって原料溶液を調製した。シリカ、1-アダマンタンアミン、エチレンジアミン、水の比率は、モル比にて $1 : 1 : 0.25 : 100$ とした。ステンレス製耐圧容器のフッ素樹脂製内筒 (内容積 300 ml) 内に、DDR 型ゼオライト種結晶を付着させたアルミナ多孔質支持体を配置した後、上記原料溶液を入れて加熱処理 (水熱合成: 130°C 、24 時間) を行うことによって、貫通孔の内周面にハイシリカ DDR 型ゼオライト膜を形成した。次に、アルミナ支持体を洗浄して 80°C で 12 時間以上乾燥させた。その後、アルミナ支持体を電気炉で 450°C まで昇温して 50 時間保持することによって、有機物 (SDA) を燃焼除去し、中間膜である DDR 型ゼオライト膜を得た。

[0064] (分離膜 (メソポーラスシリカ膜) の作製)

シリカ源としてテトラエチルトリエトキシシラン (以下、「TEOS」という。)、界面活性剤としてセチルメチルアンモニウムブロマイド (以下、「CTAB」という。)、酸触媒として塩酸、溶媒としてエタノール (EtOH) を準備した。TEOS とエタノールを混合し、塩酸により $\text{pH} = 1.25$ に調整した水を加えて加水分解を行った。その後、CTAB を加えて超音波洗浄機で分散させた。さらに追加でエタノールを加えて、モル比が $1\text{ SiO}_2 : 0.1\text{ CTAB} : 5\text{ H}_2\text{O} : 11.8\text{ EtOH}$ の前駆体溶液とした。

[0065] ゼオライト膜を形成したモノリス型多孔質支持体において、貫通孔の内周面に前駆体溶液を流し込み、その後、エアブローで余分な前駆体溶液を吹き飛ばした。多孔質支持体を電気炉内で 450°C まで昇温して 50 時間保持することによって、CTAB を燃焼除去し、分離膜であるメソポーラスシリカ膜がゼオライト膜上に形成された分離膜複合体を得た。

[0066] (分離膜の有機無機ハイブリッド化)

シランカップリング剤である 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APS) とトルエンを混合し、官能基導入用の溶液とした。上記分離膜複合体を当該溶液に浸漬し、室温で 24 時間保持した。

[0067] <実施例 2>

シランカップリング剤を N1- (3-トリメトキシシリルプロピル) ジエチレントリアミンに変えた以外は実施例 1 と同じとした。

[0068] <実施例 3>

塩基性官能基をエチレンジアミンに変えた以外は実施例 1 と同じとした。

[0069] <実施例 4>

塩基性官能基を 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールに変えた以外は実施例 1 と同じとした。

[0070] <実施例 5>

中間膜を MF1 型ゼオライト膜に変えた以外は実施例 1 と同じとした。

[0071] (中間膜 (MF1 型ゼオライト膜) の作製)

モノリス型のアルミナ多孔質支持体を準備し、貫通孔の内周面に MF1 型ゼオライトの種結晶を付着させた。次に、シリカとテトラプロピルアンモニウムブロミドと水を混合することによって原料溶液を調製した。シリカ、テトラプロピルアンモニウムブロミド、水の比率は、モル比にて 1 : 0.25 : 100 とした。ステンレス製耐圧容器のフッ素樹脂製内筒 (内容積 300 ml) 内に、MF1 型ゼオライト種結晶を付着させたアルミナ多孔質支持体を配置した後、上記原料溶液を入れて加熱処理 (水熱合成 : 160℃、24 時間) を行うことによって、貫通孔の内周面にハイシリカ MF1 型ゼオライト膜を形成した。次に、アルミナ支持体を洗浄して 80℃ で 12 時間以上乾燥させた。その後、アルミナ支持体を電気炉で 450℃ まで昇温して 50 時間保持することによって、有機物 (SDA) を燃焼除去し、中間膜である MF1 型ゼオライト膜を得た。

[0072] <実施例 6>

塩基性官能基を 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールに変えた以外

は実施例 5 と同じとした。

[0073] <実施例 7>

中間膜を B E A 型ゼオライト膜に変えた以外は実施例 1 と同じとした。

[0074] (中間膜 (B E A 型ゼオライト膜) の作製)

モノリス型のアルミナ多孔質支持体を準備し、貫通孔の内周面に B E A 型ゼオライトの種結晶を付着させた。次に、シリカと水酸化テトラエチルアンモニウムとフッ酸と水を混合することによって原料溶液を調製した。シリカ、水酸化テトラエチルアンモニウム、フッ酸、水の比率は、モル比にて 1 : 0.5 : 0.5 : 20 とした。ステンレス製耐圧容器のフッ素樹脂製内筒 (内容積 300 ml) 内に、B E A 型ゼオライト種結晶を付着させたアルミナ多孔質支持体を配置した後、上記原料溶液を入れて加熱処理 (水熱合成 : 130℃、96 時間) を行うことによって、貫通孔の内周面にハイシリカ B E A 型ゼオライト膜を形成した。次に、アルミナ支持体を洗浄して 80℃ で 12 時間以上乾燥させた。その後、アルミナ支持体を電気炉で 450℃ まで昇温して 50 時間保持することによって、有機物 (S D A) を燃焼除去し、中間膜である B E A 型ゼオライト膜を得た。

[0075] <実施例 8>

中間膜を F A U 型ゼオライト膜に変更し、メソポーラスシリカ膜作製時の C T A B の燃焼除去条件を 300℃ × 100 h に変更した以外は実施例 1 と同じとした。

[0076] (中間膜 (F A U 型ゼオライト膜) の作製)

モノリス型のアルミナ多孔質支持体を準備し、貫通孔の内周面に F A U 型ゼオライトの種結晶を付着させた。次に、シリカと水酸化ナトリウムと水酸化アルミニウムと水を混合することによって原料溶液を調製した。水酸化アルミニウム、シリカ、水酸化ナトリウム、水の比率は、モル比にて 1 : 10 : 40 : 200 とした。ステンレス製耐圧容器のフッ素樹脂製内筒 (内容積 300 ml) 内に、F A U 型ゼオライト種結晶を付着させたアルミナ多孔質支持体を配置した後、上記原料溶液を入れて加熱処理 (水熱合成 : 80℃、

10時間)を行うことによって、貫通孔の内周面にハイシリカFAU型ゼオライト膜を形成した。その後、アルミナ支持体を洗浄して80℃で12時間以上乾燥させた。

[0077] <実施例9>

中間膜(DDR型ゼオライト膜)の作製は実施例1と同様とし、塩基性官能基をジエチレントリアミンに、溶媒を水にそれぞれ変更した。また、有機無機ハイブリッド化の温度を80℃とした。

[0078] <実施例10>

中間膜をMOF(UiO-66)膜に変更し、メソポーラスシリカ膜作製時のCTABの燃焼除去条件を300℃×100hに変更した以外は実施例1と同じとした。

[0079] (中間膜(MOF(UiO-66)膜)の作製)

ZrCl₄、1,4-ベンゼンジカルボン酸、水、酢酸をDMF(ジメチルホルムアミド)に添加した。ZrCl₄、1,4-ベンゼンジカルボン酸、水、酢酸、DMFの比率は、モル比にて1:1:1:100:200とし、120℃で24時間静置した。冷却後、DMFで洗浄し目的物を得た。

[0080] 得られたUiO-66に水を添加して0.05wt%水溶液に調整した後、ボールミルで1日粉碎した。モノリス型のアルミナ多孔質支持体を準備し、貫通孔の内周面にUiO-66の種結晶を付着させた。ZrCl₄、1,4-ベンゼンジカルボン酸、水、酢酸をDMFに添加し、ZrCl₄、1,4-ベンゼンジカルボン酸、水、酢酸、DMFをモル比1:1:1:100:600にて含む溶液に、当該支持体を130℃で6時間浸漬させた。浸漬後は、DMFと水で順次洗浄した。

[0081] <比較例1>

中間膜であるゼオライト膜を形成しないこと以外は、実施例1と同様とした。

[0082] 次に、実施例1ないし10、並びに、比較例1の分離膜複合体に対して各種測定および評価を行った。

[0083] (中間膜および分離膜の厚さ測定)

ゼオライト膜（中間膜）およびメソポーラスシリカ膜（分離膜）の厚さの測定は、これらの膜に垂直な断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮像することにより行った。実施例1ないし10の分離膜複合体では、厚さが $0.3\mu\text{m}$ の均一なメソポーラスシリカ膜が形成された。一方、比較例1の分離膜複合体では、前駆体溶液が、支持体の細孔に染み込み、支持体表面に膜が形成されず、メソポーラスシリカ膜の被覆不良が発生した。

[0084] (X線回折評価)

X線回折（XRD）評価では、リガク社製のX線回折装置（装置名：Mini Flex 600）を用いた。X線回折測定は、管電圧40kV、管電流15mA、走査速度 $0.5^\circ/\text{min}$ 、走査ステップ 0.02° で行った。また、発散スリット 1.25° 、散乱スリット 1.25° 、受光スリット 0.3mm 、入射ソーラースリット 5.0° 、受光ソーラースリット 5.0° とした。モノクロメーターは使用せず、CuK β 線フィルターとして 0.015mm 厚ニッケル箔を使用した。任意の貫通孔の中心軸を含む面にて分離膜複合体を切断後、メソポーラスシリカ膜の表面にX線を照射した。

[0085] 実施例1ないし10の分離膜複合体から得られたX線回折パターンでは、 $2\theta = 3^\circ$ 付近にメソポーラスシリカ膜由来のピークが確認でき、 5° 以降はゼオライト膜またはMOF膜由来のピークが確認できた。比較例1の分離膜複合体から得られたX線回折パターンでは、 $1\sim 4^\circ$ の範囲に細孔由来の回折ピークは確認できなかった。

[0086] (D-SIMS評価)

実施例1ないし10の分離膜複合体において、メソポーラスシリカ膜の表面に対してD-SIMSにより測定を行ったところ、シランカップリング剤に含まれる窒素（N）元素の濃度が、メソポーラスシリカ膜の表面からゼオライト膜に向かって漸次小さくなり（傾斜し）、ゼオライト膜との界面に到達する前にほぼ一定となった。実施例1ないし10の分離膜複合体では、ゼオライト膜またはMOF膜上にメソポーラスシリカ膜を形成しているため、

ハイブリッド化の際に、メソポーラスシリカ膜の細孔への、官能基導入用の溶液の過度な染み込みが抑制されたことで、窒素元素の濃度がメソポーラスシリカ膜の表層のみにおいて高くなったと推定される。比較例 1 の分離膜複合体では、支持体全体に不均一に窒素元素が検出され、官能基導入用の溶液が支持体全体に染み込んだものと考えられる。

[0087] (膜性能評価)

二酸化炭素 (CO_2) ガスを 100°C 、圧力 0.3 MPa でメソポーラスシリカ膜の表面に導入し、 CO_2 透過速度を測定した。実施例 1 ないし 10 の分離膜複合体では、比較例 1 の分離膜複合体に比べて、十分に高い CO_2 透過速度が得られた。

[0088] 次に、図 4 および図 5 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 4 は、分離装置 2 を示す図である。図 5 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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)、水蒸気 (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)、 $\text{C}1\sim\text{C}8$ 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。

- [0092] 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。
- [0093] 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。
- [0094] 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。
- [0095] $\text{C}1 \sim \text{C}8$ 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。
- [0096] 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。
- [0097] 上述のアルコールは、例えば、メタノール (CH_3OH)、エタノール (C

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）、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（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ）等である。

[0098] メルカプタン類とは、水素化された硫黄（S H）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（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ）または1-プロパンチオール（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ ）等である。

[0099] 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。

[0100] 上述のエーテルは、例えば、ジメチルエーテル（ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ）、メチルエチルエーテル（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ ）またはジエチルエーテル（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ）等である。

[0101] 上述のケトンは、例えば、アセトン（ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ）、メチルエチルケトン（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ ）またはジエチルケトン（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ ）等である。

[0102] 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（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ）またはブタナール（ブチルアルデヒド）（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ）等である。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 封止部21は、支持体11の長手方向（すなわち、図4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 2 1 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 2 1 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は可能である。

[0106] 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 4 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。

[0107] 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 O 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 4 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。

- [0108] 供給部26は、混合ガスを、供給ポート221を介してハウジング22の内部空間に供給する。供給部26は、例えば、ハウジング22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。
- [0109] 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S31）。続いて、供給部26により、積層膜10に対する透過性（実際には、分離膜13に導入された官能基に対する吸着性）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 CH_4 である。混合ガスには、 CO_2 および CH_4 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。
- [0110] 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積層膜10、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、 CH_4 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S32）。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。

- [0111] また、混合ガスのうち、積層膜 10 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 252 にて示すように、第 1 排出ポート 222 を介して第 1 回収部 27 により回収される。第 1 排出ポート 222 を介して第 1 回収部 27 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、積層膜 10 を透過しなかった高透過性物質が含まれていてもよい。
- [0112] 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。
- [0113] 分離膜複合体 1 において、中間膜 12 の平均細孔径が、1.0 nm より大きくてもよい。分離膜 13 の平均細孔径が、0.5 nm 未満であってもよく、10.0 nm より大きくてもよい。中間膜 12 の厚さが 5 μ m より大きくてもよく、分離膜 13 の厚さが 1 μ m より大きくてもよい。
- [0114] 貫通孔を有する支持体 11 では、積層膜 10 が内周面または外周面のいずれに設けられてもよく、内周面および外周面の両方に設けられてもよい。
- [0115] 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。
- [0116] 分離装置 2 および分離方法では、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。
- [0117] 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。
- [0118] 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

- [0119] 本発明の分離膜複合体は、例えば、二酸化炭素の分離膜として利用可能であり、さらには、二酸化炭素以外の様々な物質の分離膜や様々な物質の吸着膜等として、様々な分野で利用可能である。

符号の説明

- [0120] 1 分離膜複合体
- 1 1 支持体
- 1 2 中間膜
- 1 3 分離膜
- 1 4 官能基導入層
- S 1 1 ~ S 1 4, S 3 1, S 3 2 ステップ

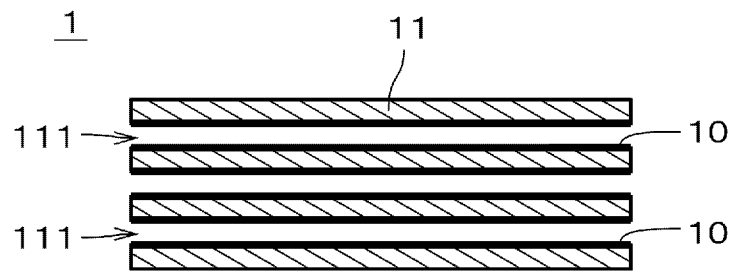
請求の範囲

- [請求項1] 分離膜複合体であって、
多孔質の支持体と、
前記支持体の表面に設けられる多結晶の膜であり、骨格構造に由来する細孔を有し、前記細孔の平均細孔径が前記支持体の前記表面近傍における細孔よりも小さい中間膜と、
前記中間膜上に設けられ、規則的な細孔構造を有する無機膜である分離膜と、
を備え、
前記分離膜において前記中間膜から離れた表層の細孔内に、官能基が導入されている。
- [請求項2] 請求項1に記載の分離膜複合体であって、
前記中間膜の平均細孔径が、0.1～1.0nmであり、
前記分離膜の平均細孔径が、0.5～10.0nmであり、
前記中間膜の平均細孔径が、前記分離膜の平均細孔径よりも小さい。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の分離膜複合体であって、
前記中間膜が、ゼオライトまたは金属有機構造体からなる膜である。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1つに記載の分離膜複合体であって、
前記分離膜が、メソポーラス材料、ゼオライトまたは金属有機構造体からなる膜である。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1つに記載の分離膜複合体であって、
前記分離膜の表面にX線を照射して得られるX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 1 \sim 4^\circ$ の範囲内にピークが現れる。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1つに記載の分離膜複合体であって、
前記中間膜の厚さが5 μm 以下であり、前記分離膜の厚さが1 μm 以下である。

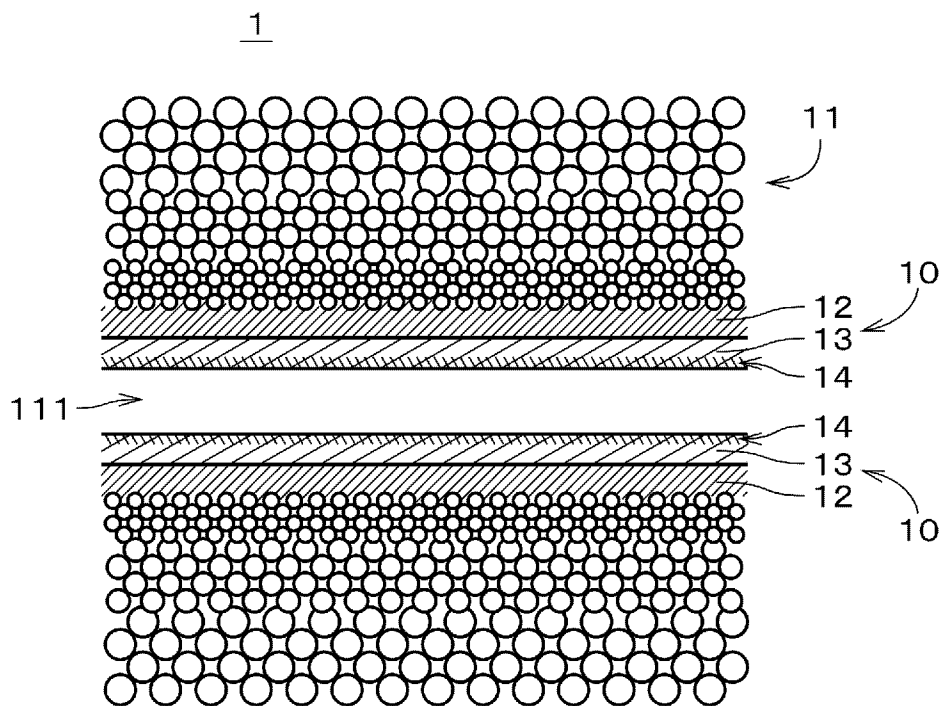
[請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1つに記載の分離膜複合体であって、
前記官能基がアミノ基である。

[請求項8] 分離膜複合体の製造方法であって、
a) 多孔質の支持体を準備する工程と、
b) 多結晶の膜であり、骨格構造に由来する細孔を有し、前記細孔の平均細孔径が前記支持体の表面近傍における細孔よりも小さい中間膜を、前記支持体の前記表面に形成する工程と、
c) 規則的な細孔構造を有する無機膜である分離膜を、前記中間膜上に形成する工程と、
d) 前記分離膜に所定の溶液を供給することにより、前記分離膜において前記中間膜から離れた表層の細孔内に、官能基を導入する工程と、
を備え、
前記中間膜が、前記c) 工程において前記分離膜の形成に利用される前駆体溶液、および、前記d) 工程において利用される前記所定の溶液に対して不透過性を有する。

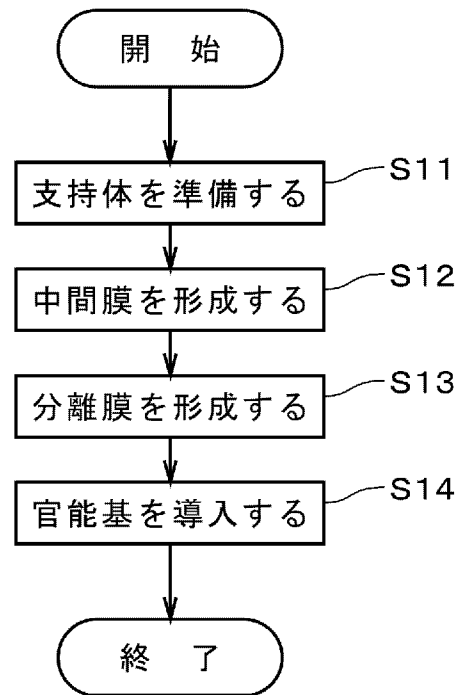
[図1]



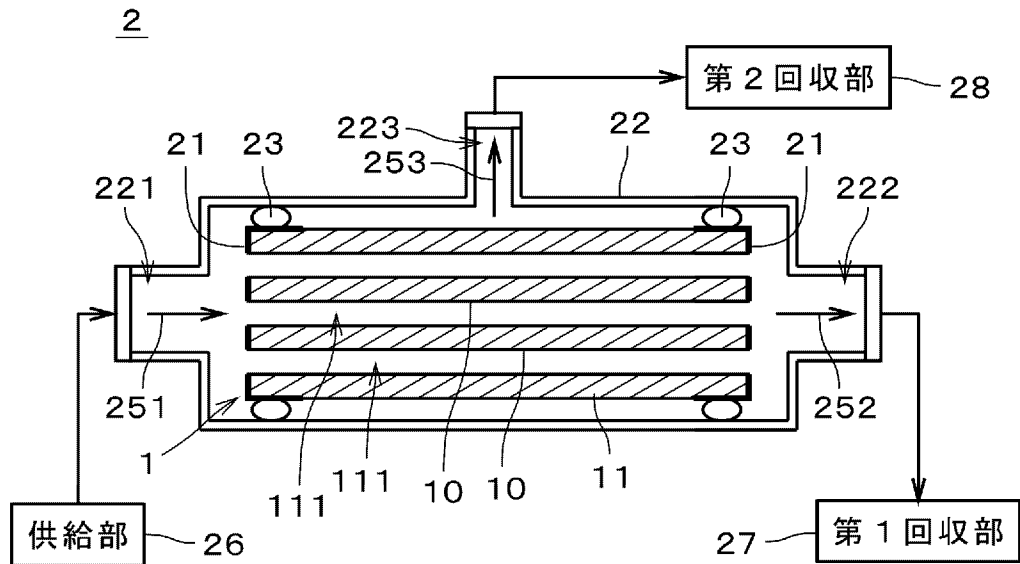
[図2]



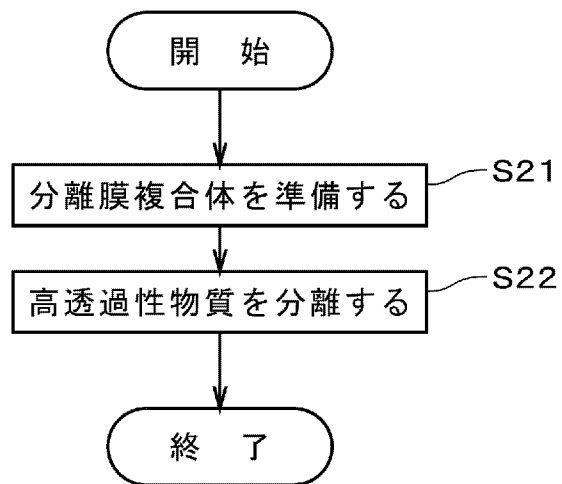
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 69/12(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/06(2006.01)i; C01B 37/00(2006.01)i; C01B 37/02(2006.01)i FI: B01D69/12; B01D67/00; B01D71/02 500; B01D71/06; C01B37/00; C01B37/02 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) B01D53/22, 61/00-71/82, C01B33/20-39/54 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/121887 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 04 August 2016 (2016-08-04) paragraphs [0013]-[0040], [0085]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/084679 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 02 June 2016 (2016-06-02) paragraphs [0011]-[0037], [0078]-[0079], [0137], [0139]</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-174066 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 05 October 2015 (2015-10-05) paragraphs [0035]-[0039], [0062]</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-239939 A (HITACHI ZOSSEN CORP.) 10 December 2012 (2012-12-10) claim 1, paragraphs [0027], [0041], [0047]</td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-540588 A (GEORGIA TECH RESEARCH CORP.) 07 November 2013 (2013-11-07) claim 25, paragraphs [0025], [0064]</td> <td>7-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2016/121887 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 04 August 2016 (2016-08-04) paragraphs [0013]-[0040], [0085]	1-8	X	WO 2016/084679 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 02 June 2016 (2016-06-02) paragraphs [0011]-[0037], [0078]-[0079], [0137], [0139]	1-6	Y		7-8	X	JP 2015-174066 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 05 October 2015 (2015-10-05) paragraphs [0035]-[0039], [0062]	1-6	Y		7-8	Y	JP 2012-239939 A (HITACHI ZOSSEN CORP.) 10 December 2012 (2012-12-10) claim 1, paragraphs [0027], [0041], [0047]	7-8	Y	JP 2013-540588 A (GEORGIA TECH RESEARCH CORP.) 07 November 2013 (2013-11-07) claim 25, paragraphs [0025], [0064]	7-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	WO 2016/121887 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 04 August 2016 (2016-08-04) paragraphs [0013]-[0040], [0085]	1-8																								
X	WO 2016/084679 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 02 June 2016 (2016-06-02) paragraphs [0011]-[0037], [0078]-[0079], [0137], [0139]	1-6																								
Y		7-8																								
X	JP 2015-174066 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 05 October 2015 (2015-10-05) paragraphs [0035]-[0039], [0062]	1-6																								
Y		7-8																								
Y	JP 2012-239939 A (HITACHI ZOSSEN CORP.) 10 December 2012 (2012-12-10) claim 1, paragraphs [0027], [0041], [0047]	7-8																								
Y	JP 2013-540588 A (GEORGIA TECH RESEARCH CORP.) 07 November 2013 (2013-11-07) claim 25, paragraphs [0025], [0064]	7-8																								
☒ 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 05 January 2022		Date of mailing of the international search report 25 January 2022																								
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/JP2021/043642

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-45691 A (RESEARCH INST. OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) 22 February 2007 (2007-02-22) paragraphs [0029], [0037], [0040]	7-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/043642

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/121887	A1	04 August 2016	US 2017/0296980 A1 paragraphs [0016]-[0042], [0088] JP 2020-28881 A	
WO	2016/084679	A1	02 June 2016	US 2017/0225129 A1 paragraphs [0014]-[0040], [0083]-[0084], [0148]-[0149] CN 107148312 A JP 2020-73273 A	
JP	2015-174066	A	05 October 2015	(Family: none)	
JP	2012-239939	A	10 December 2012	(Family: none)	
JP	2013-540588	A	07 November 2013	US 2012/0108418 A1 claim 25, paragraphs [0031], [0080] WO 2012/060917 A1 CN 103201016 A KR 10-2014-0005878 A	
JP	2007-45691	A	22 February 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 69/12(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/06(2006.01)i; C01B 37/00(2006.01)i; C01B 37/02(2006.01)i FI: B01D69/12; B01D67/00; B01D71/02 500; B01D71/06; C01B37/00; C01B37/02		
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）） B01D53/22, 61/00-71/82, C01B33/20-39/54 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2016/121887 A1（日本碍子株式会社）04.08.2016（2016-08-04） [0013] - [0040]、[0085]	1-8
X	WO 2016/084679 A1（日本碍子株式会社）02.06.2016（2016-06-02） [0011] - [0037]、[0078] - [0079]、[0137]、 [0139]	1-6
Y		7-8
X	JP 2015-174066 A（東洋ゴム工業株式会社）05.10.2015（2015-10-05） [0035] - [0039]、[0062]	1-6
Y		7-8
Y	JP 2012-239939 A（日立造船株式会社）10.12.2012（2012-12-10） 請求項1、[0027]、[0041]、[0047]	7-8
Y	JP 2013-540588 A（ジョージア・テック・リサーチ・コーポレーション）07.11.2013 （2013-11-07） 請求項25、[0025]、[0064]	7-8
☒ 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、一般的な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 05.01.2022		国際調査報告の発送日 25.01.2022
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） 片山 真紀 4D 4505 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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
Y	JP 2007-45691 A (財団法人地球環境産業技術研究機構) 22.02.2007 (2007 - 02 - 22) [0 0 2 9] 、 [0 0 3 7] 、 [0 0 4 0]	7-8

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/JP2021/043642

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2016/121887	A1	04.08.2016	US 2017/0296980 A1 [0016] - [0042]、[0088] JP 2020-28881 A	
WO	2016/084679	A1	02.06.2016	US 2017/0225129 A1 [0014] - [0040]、[0083] - [0084]、[0148] - [0149] CN 107148312 A JP 2020-73273 A	
JP	2015-174066	A	05.10.2015	(ファミリーなし)	
JP	2012-239939	A	10.12.2012	(ファミリーなし)	
JP	2013-540588	A	07.11.2013	US 2012/0108418 A1 請求項25、[0031]、[0080] WO 2012/060917 A1 CN 103201016 A KR 10-2014-0005878 A	
JP	2007-45691	A	22.02.2007	(ファミリーなし)	