

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-970

(P2004-970A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

B O 1 D 69/12

B O 1 D 69/12

4 D O O 6

B O 1 D 67/00

B O 1 D 67/00

4 F 1 O O

B O 1 D 71/02

B O 1 D 71/02 5 O O

4 G 1 4 O

B 3 2 B 15/04

B 3 2 B 15/04 Z

C O 1 B 3/56

C O 1 B 3/56 Z

審査請求 有 請求項の数 49 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-140805 (P2003-140805)

(22) 出願日 平成15年5月19日 (2003.5.19)

(31) 優先権主張番号 10222568.0

(32) 優先日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023560

ヴェー ツェー ヘレーウス ゲゼルシャ  
フト ミット ベシユレンクテル ハフツ  
ング ウント コンパニー コマンディー  
トゲゼルシャフトW. C. Heraeus GmbH &  
Co. KGドイツ連邦共和国 ハナウ ヘレーウスシ  
ユトラーセ 12-14

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74) 代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合メンブランおよびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 ガス混合物からの水素の分離のために、300℃よりも高い使用温度で4000よりも大きい水素対窒素の分離比が達成される有効な複合メンブランを提供する。

【解決手段】 可撓性の金属性支持体の表面上に配置された層系が剛性で非自立の非金属性無機拡散遮断層と水素透過性で非多孔質の金属性メンブラン層とから形成され、拡散遮断層が支持体とメンブラン層との間に配置されかつ単独層から形成され、少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が開放型多孔質でありおよび／または微小亀裂を有しかつ支持体から離反した表面上に20℃の温度で10Ωcm未満の比電気抵抗を有し、支持体が開放型多孔性を15%～60%の範囲内で有し、メンブラン層が支持体から離反した、拡散遮断層の表面上に電気メッキされている。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

可撓性の金属性支持体とこの支持体の少なくとも 1 つの表面上に配置された層系を有する複合メンブランにおいて、この層系が剛性で非自立の非金属性無機拡散遮断層と少なくとも 1 つの水素透過性で非多孔質の金属性メンブラン層とから形成されており、拡散遮断層が支持体と少なくとも 1 つのメンブラン層との間に配置されかつ少なくとも 1 つの単独層から形成されており、少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が開放型多孔質でありおよび／または微小亀裂を有し、かつ支持体から離反した表面上に 20℃の温度で 10Ωcm未満の比電気抵抗を有し、ならびに支持体が開放型多孔性を 15%～60%の範囲内で有し、少なくとも 1 つのメンブラン層が支持体から離反した、拡散遮断層の表面上に電気メッキされていることを特徴とする、複合メンブラン。

## 【請求項 2】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が支持体から離反した表面上で 20℃の温度で 10000μΩcm未満の比電気抵抗を有する、請求項 1 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 3】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が支持体から離反した表面上で 20℃の温度で 1000μΩcm未満の比電気抵抗を有する、請求項 2 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 4】

支持体が特殊鋼から形成されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

## 【請求項 5】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属窒化物から形成されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

## 【請求項 6】

チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の少なくとも 1 つの金属を有する金属窒化物が形成されている、請求項 5 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 7】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が窒化チタン TiN から形成されている、請求項 6 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 8】

金属窒化物がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の少なくとも 1 つの金属とともに付加的にアルミニウムを含有する、請求項 6 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 9】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属酸化物から形成されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

## 【請求項 10】

金属酸化物が化学量論的不足量を有する、請求項 9 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 11】

金属酸化物が化学量論的不足量の酸化チタンである、請求項 10 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 12】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が酸化ルテニウム RuO または RuO<sub>2</sub> または Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から形成されている、請求項 9 または 10 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 13】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が酸化イリジウム IrO または IrO<sub>2</sub> または Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から形成されている、請求項 9 または 10 記載の複合メンブラン。

## 【請求項 14】

10

20

30

40

50

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が酸化ロジウム  $RhO$  または  $Rh_2O_3$  から形成されている、請求項 9 または 10 記載の複合メンブラン。

【請求項 15】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属炭化物から形成されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 16】

チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の少なくとも 1 つの金属を有する金属炭化物が形成されている、請求項 15 記載の複合メンブラン。

【請求項 17】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が炭化タングステン  $WC$  から形成されている、請求項 16 記載の複合メンブラン。

【請求項 18】

金属炭化物が堆積された炭素を含有する、請求項 15 から 17 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 19】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属オキシ窒化物から形成されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 20】

チタン、ジルコニウムおよびハフニウムの群の少なくとも 1 つの金属を有する金属オキシ窒化物が形成されている、請求項 19 記載の複合メンブラン。

【請求項 21】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層がオキシ窒化チタンから形成されている、請求項 20 記載の複合メンブラン。

【請求項 22】

金属オキシ窒化物がチタン、ジルコニウムおよびハフニウムの群の少なくとも 1 つの金属とともに付加的にアルミニウムを含有する、請求項 20 記載の複合メンブラン。

【請求項 23】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属浸炭窒化物から形成されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 24】

バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の少なくとも 1 つの金属を有する金属浸炭窒化物が形成されている、請求項 23 記載の複合メンブラン。

【請求項 25】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が浸炭窒化チタン  $TiCN$  から形成されている、請求項 24 記載の複合メンブラン。

【請求項 26】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が  $NbC_xN_y$  から形成されている、請求項 24 記載の複合メンブラン。

【請求項 27】

原子価  $x$  が 0.3 の値であり、原子価  $y$  が 0.7 の値である、請求項 26 記載の複合メンブラン。

【請求項 28】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属硼化物から形成されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 29】

ニオブ、チタン、ジルコニウム、セリウムおよびバリウムの群の少なくとも 1 つの金属を有する金属硼化物が形成されている、請求項 28 記載の複合メンブラン。

【請求項 30】

10

20

30

40

50

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層がC e B<sub>6</sub>またはT i B<sub>2</sub>またはN b BまたはN b B<sub>2</sub>から形成されている、請求項29記載の複合メンブラン。

【請求項31】

支持体が金属繊維から形成されており、この場合金属繊維間の中間空間は、それぞれ5 μm未満の幅および長さを有するかまたは金属繊維間の自由気孔面積は、5 μm未満の直径を有する円形の面積当量を有する、請求項1から30までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

【請求項32】

支持体が焼結された金属粉末からなるフィルムとして形成されている、請求項1から31までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

10

【請求項33】

中間空間または開いた気孔が少なくとも1つの拡散遮断層に対向した、支持体の面上で部分的に金属粒子または金属粒子とセラミック粒子および／またはガラス粒子との混合物で充填されており、この場合これらのセラミック粒子および／またはガラス粒子は、金属繊維またはフィルムと一緒に焼結されている、請求項31または32記載の複合メンブラン。

【請求項34】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が開いた気孔の多孔度を有し、この場合この気孔の孔径は、20 nm～500 nmである、請求項1から33までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

20

【請求項35】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が微小亀裂を有し、この微小亀裂の幅が5 μm未満である、請求項1から34までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

【請求項36】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層がPVD（物理的蒸着法）によって形成されている、請求項1から35までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

【請求項37】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が陰極スパッタリングによって形成されている、請求項36記載の複合メンブラン。

30

【請求項38】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層がCVD（化学的蒸着法）によって形成されている、請求項1から37までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

【請求項39】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層がゾルーゲル法によって形成されている、請求項1から35までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

【請求項40】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が互いに焼結されている、0.5 μm未満の平均粒径を有する粒子によって形成されている、請求項1から35までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

40

【請求項41】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が0.1～5 μmの範囲内の厚さを有する、請求項1から40までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

【請求項42】

拡散遮断層には支持体から離反した表面上に化学組成が少なくとも部分的にメンブラン層の化学組成に相当する種晶層が被覆されている、請求項1から41までのいずれか1項に記載の複合メンブラン。

【請求項43】

少なくとも1つのメンブラン層がパラジウムまたはパラジウム合金から形成されている、

50

請求項 1 から 4 2 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 4 4】

少なくとも 1 つのメンブラン層が  $0.5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$  の範囲内の厚さを有する、請求項 1 から 4 3 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 4 5】

少なくとも 1 つのメンブラン層が拡散遮断層から離反した表面上で触媒活性材料で被覆されている、請求項 1 から 4 4 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブラン。

【請求項 4 6】

触媒活性材料が白金またはルテニウムまたはロジウムから形成されている、請求項 4 5 記載の複合メンブラン。

【請求項 4 7】

触媒活性材料が白金－パラジウム合金またはルテニウム－パラジウム合金またはロジウム－パラジウム合金またはパラジウム－希土類金属合金から形成されている、請求項 4 5 記載の複合メンブラン。

【請求項 4 8】

請求項 1 から 4 7 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブランの製造法において、少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が PVD、CVD、ゾルーゲル法により形成させるかまたは  $0.5 \mu\text{m}$  未満の平均粒径を有する粉末粒子の焼結によって形成させ、引続き少なくとも 1 つのメンブラン層を支持体から離反した、拡散遮断層の表面上に電気メッキすることを特徴とする、請求項 1 から 4 7 までのいずれか 1 項に記載の複合メンブランの製造法。

【請求項 4 9】

支持体から離反した、拡散遮断層の表面上に、化学組成が少なくとも部分的にメンブラン層に相当する種晶層を被覆する、請求項 4 8 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可撓性の金属性支持体とこの支持体の少なくとも 1 つの表面上に配置された層系を有する複合メンブランに関するものであり、この場合この層系は、剛性で非自立の非金属性無機拡散遮断層と少なくとも 1 つの水素透過性で非多孔質の金属性メンブラン層とから形成されており、拡散遮断層は、支持体と少なくとも 1 つのメンブラン層との間に配置されており、かつ少なくとも 1 つの単独層から形成されている。更に、本発明は、このような複合メンブランの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

この種のメンブランは、例えば欧州特許出願公開第 7 8 3 9 1 9 号公報 A 1 または欧州特許出願公開第 7 1 8 0 3 1 号公報 A 1 の記載から公知である。本明細書には、水素透過性金属または水素透過性セラミックからなる支持体を有する複合メンブランが開示されており、この場合この支持体は、可撓性であってもよいし、剛性であってもよい。この場合、この支持体は、多孔質に形成されていてもよく、その際には、特殊鋼からなる組織を使用することができる。この支持体上には、非焼結材料、例えばフェルト、紙または繊維材料からなる多孔質の可撓性拡散遮断層が存在する。更に、剛性の拡散遮断層上に配置された水素透過性メンブラン層が表面模様付きで形成されている場合には、剛性の拡散遮断層を使用することもできることが開示されている。剛性の拡散遮断層のための材料としては、酸化物、硫化物、窒化物、炭化物および珪化物が開示されている。この剛性の拡散遮断層は、しばしば亀裂を有することが指摘されている。拡散遮断層上に配置された水素透過性メンブラン層は、剛性の拡散遮断層を使用する場合には、表面模様付きであるが、これは、多孔質の可撓性の拡散遮断層を使用する場合には、必ずしも必要なことではない。メンブラン層は、V I I b または V I I I b の群の金属から形成されており、この場合、本明細書中では殊に F e、M n、N i、P d、P t および R u の金属が記載されている。水素

透過性メンブラン層は、多孔質の可撓性の拡散遮断層上に、例えば電気メッキによって形成されていてよい。剛性の拡散遮断層上で必要とされる表面模様付きのメンブラン層は、複合メンブランの形成のために自立の形成された金属薄板として形成される。

【0003】

米国特許第5393325号明細書には、その上に非金属性拡散遮断層が配置されている非多孔質の水素透過性金属担体が記載されている。拡散遮断層のための材料としては、酸化物、硫化物、炭化物、窒化物または珪化物が開示されている。この場合、好ましい材料としては、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化モリブデン、二酸化珪素、酸化タングステン、酸化イットリウムおよび硫化バナジウムが記載されている。拡散遮断層上には、例えばPd、Pt、Fe、Ru、NiまたはMnからなる非多孔質の水素透過性メンブラン層が配置されている。 10

【0004】

WO 99/33546には、表面が微細なニッケル粉末と一緒に焼結された、多孔質の特殊鋼からなる担体構造体が開示されている。こうして前処理された表面は、電気メッキにより銅で被覆され、引続きさらに水素透過性の金属合金、例えばパラジウム合金からなる電気メッキ層が備えられている。

【0005】

欧州特許第0348041号明細書B1には、繊維からなる無機担体を有する複合メンブランが記載されており、この場合この無機担体の繊維中間空間は、5 μmを上廻る直径および直径の10倍未満の長さを有する。無機担体は、多孔質の無機フィルムで被覆されており、この場合この無機フィルムは、非金属性の焼結された粒子からなり、2 μmまでの粒径を有する。この場合、担持材料としては、ガラス材料、鈷物材料または金属繊維材料が開示されている。多孔質の無機フィルムとしては、金属酸化物、例えば二酸化チタン、酸化アルミニウム、に酸化ジルコニウム、ムライトまたはこれらの混合物が提案されている。メンブランの屈曲により亀裂が多孔質の無機フィルム中で発生することが述べられている。 20

【0006】

米国特許第4468235号明細書には、タンタル合金からなる非多孔質の担体を有する水素透過性メンブランが開示されており、この場合このタンタル合金は、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、バナジウム、ニオブまたはタンタルの群の金属または金属合金で被覆されている。この被覆は、電気メッキによるかまたはスパッタリングによって担体上に製造される。 30

【0007】

WO 90/09231には、間隙を有する無機担体を有する水素透過性メンブランが記載されており、この場合この間隙は、非金属性粒子および金属からなる複合層によって橋かけされている。この場合、金属としてはパラジウムが開示されている。特開平4-346824号公報または特開平5-76738号公報には、多孔質の金属担体上のパラジウムからなる水素透過性メンブランが開示されており、この場合メンブランと金属担体との間には、セラミック遮断層または金属酸化物遮断層が配置されている。

【0008】

米国特許第5259870号明細書には、非多孔質の金属からなる担体、金属酸化物からなる拡散遮断層ならびにパラジウムまたはパラジウム合金からなるメンブラン層を有する水素透過性複合メンブランが記載されている。 40

【0009】

ロシア国特許第1058587号明細書には、拡散溶接によってパラジウムまたはパラジウム合金からなる層と結合している金属担体を有する水素透過性メンブランが開示されている。金属担体とパラジウムまたはパラジウム合金からなる層との間には、超微細な金属酸化物粉末が配置されている。

【0010】

更に、水素透過性メンブランは、米国特許第4496373号明細書、米国特許第509 50

- 4927号明細書、米国特許第2958391号明細書、米国特許第3477288号明細書、米国特許第4699637号明細書、米国特許第4388479号明細書、米国特許第3622303号明細書、米国特許第3350846号明細書、米国特許第1174631号明細書、米国特許第2773561号明細書、米国特許第3393098号明細書および欧州特許第0242208号明細書ならびに刊行物”Inorganic Membrane Reactors”(H. P. Hsieh, Catal. Rev. - Sci. Eng., 33(1&2), 1-70, 1991), ”Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane”(P. Collins, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, No. 12, 3006-3013, 1993)または”Hydrogen Diffusion Membranes based on some Palladium-Rare Earth Solid Solution Alloys”(D. T. HughesおよびI. R. Harris, Zeitschrift fuer physik. Chemie, 第117巻, 第185~193頁, 1979)の記載から公知である。
- 【0011】
- 【特許文献1】
- 欧州特許出願公開第783919号公報A1
- 【特許文献2】
- 欧州特許出願公開第718031号公報A1
- 【特許文献3】
- 米国特許第5393325号明細書
- 【特許文献4】
- WO 99/33546
- 【特許文献5】
- 欧州特許第0348041号明細書B1
- 【特許文献6】
- 米国特許第4468235号明細書には、タンタル合金からなる非多孔質の担
- 【特許文献7】
- WO 90/09231
- 【特許文献8】
- 特開平4-346824号公報
- 【特許文献9】
- 特開平5-76738号公報
- 【特許文献10】
- 米国特許第5259870号明細書
- 【特許文献11】
- ロシア国特許第1058587号明細書
- 【特許文献12】
- 米国特許第4496373号明細書
- 【特許文献13】
- 米国特許第5094927号明細書
- 【特許文献14】
- 米国特許第2958391号明細書
- 【特許文献15】
- 米国特許第3477288号明細書
- 【特許文献16】
- 米国特許第4699637号明細書
- 【特許文献17】

米国特許第4388479号明細書

【特許文献18】

米国特許第3622303号明細書

【特許文献19】

米国特許第3350846号明細書

【特許文献20】

米国特許第1174631号明細書

【特許文献21】

米国特許第2773561号明細書

【特許文献22】

米国特許第3393098号明細書

【特許文献23】

欧州特許第0242208号明細書

【非特許文献1】

"Inorganic Membrane Reactors" (H. P. Hsieh, Catal. Rev. - Sci. Eng., 33 (1&2), 1 - 70, 1991)

【非特許文献2】

"Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane" (P. Collins, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, No. 12, 3006 - 3013, 1993)

【非特許文献3】

"Hydrogen Diffusion Membranes based on some Palladium-Rare Earth Solid Solution Alloys" (D. T. HughesおよびI. R. Harris, Zeitschrift fuer physik. Chemie, 第117巻, 第185～193頁, 1979)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

ガス混合物からの水素の分離のために、300℃よりも高い使用温度で4000よりも大きい水素対窒素の分離比が達成される有効な複合メンブランを提供するという問題が課されている。

【0013】

この場合、分離比は、複合メンブランを通過する純粋な窒素と純粋な水素の通過流量を別々に測定することによって測定され、メンブランの選択性が定められる。体積流の比 $H_2/N_2$ は、なにかんづくメンブラン層の密度に対する1つの基準またはメンブラン層中の望ましくない気孔および欠陥箇所の数に対する1つの基準である。500未満の $H_2/N_2$ の値は、複合メンブランの分離比が僅かであり、メンブラン層中の気孔または欠陥箇所の数が大きいことを定める。

【0014】

【課題を解決するための手段】

前記問題は、少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が開放型多孔質でありおよび／または微小亀裂を有しかつ支持体から離反した表面上に20℃の温度で10Ωcm未満の比電気抵抗を有し、ならびに支持体が開放型多孔性を15%～60%の範囲内で有し、少なくとも1つのメンブラン層が支持体から離反した、少なくとも1つの拡散遮断層の表面上に電気メッキされていることによって解決される。この場合、拡散遮断層は、脆く、コンパクトであり、かつ多数の単独層からなることができる、支持体に結合した層と堅固に付着している。支持体から離反した、拡散遮断層の表面上が10Ωcm未満の低い比電気抵抗を有することによって、密閉されたメンブラン層は、前記表面上

10

20

30

40

50



に電気メッキされることができる。それによって、直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が前記の低い比電気抵抗を有する限り、例えば電気絶縁性単独層を含むことができる多層の拡散遮断層を使用することが可能である。また、拡散遮断層が非多孔質または亀裂のない単独層を有する場合には、この拡散遮断層は、水素透過性材料から形成されていなければならない。

#### 【0015】

本発明による複合メンブランは、水素に対して高い透過性を有し、この場合には、4000を上廻る水素対窒素の分離比が達成される。拡散遮断層が既にメンブラン層の形成前に微小亀裂を有しうる剛性の造形物であったとしても、完成複合メンブランを軽く曲げた場合には、この完成複合メンブランは、意外にも使用不可能ではない。更に、本発明による複合メンブランは、例えば室温から400℃への温度変化の際に発生しうるような、熱的に誘発される機械的応力に対して敏感ではない。

10

#### 【0016】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が支持体から離反した表面上で20℃の温度で10000  $\mu\Omega\text{cm}$ 未満、殊に1000  $\mu\Omega\text{cm}$ 未満の比電気抵抗を有することは、特に好ましい。それによって、メンブラン層は、均一に付着される。

#### 【0017】

可撓性の支持体に関連して、特殊鋼は、材料として有効であることが証明された。

#### 【0018】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層は、特に金属窒化物から形成されている。この場合には、殊にチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の少なくとも1つの金属を有する金属窒化物が好ましい。金属窒化物は、僅かな比電気抵抗を有し、電気メッキにより直接にメンブラン層と一緒に被覆することができる。この場合には、窒化チタンは、特に好適であることが判明した。金属窒化物は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の金属とともに付加的にアルミニウムを含有することができる。

20

#### 【0019】

更に、直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属酸化物から形成されていることは、有効であることが証明された。この場合には、殊に特に良好に導電性を有する化学量論的不足量の金属酸化物が好ましい。この場合には、殊に化学量論的不足量の酸化チタンが有効であることが証明された。更に、貴金属酸化物は、酸化ルテニウム  $\text{RuO}$ 、 $\text{RuO}_2$  または  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  または酸化イリジウム  $\text{IrO}$ 、 $\text{IrO}_2$  または  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  が好ましい。また、酸化ロジウム  $\text{RhO}$  または  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  の使用は、有効であることが証明された。これらの貴金属酸化物は、僅かな比電気抵抗を有し、したがってメンブラン層の直接的な電気メッキによる塗布が可能である。

30

#### 【0020】

更に、直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層を金属炭化物から形成させることは、有効であることが証明された。この場合には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の少なくとも1つの金属を有する金属炭化物は、有効であることが証明された。これらの金属炭化物は、僅かな比電気抵抗を有し、電気メッキにより直接にメンブラン層と一緒に被覆することができる。これに関連して、特に好ましいのは、炭化タングステンである。この場合、金属炭化物は、機能的に損なわない堆積された炭素を含有することができる。

40

#### 【0021】

更に、直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属オキシ窒化物から形成されていることは、有効であることが証明された。この場合、好ましいのは、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムの群の少なくとも1つの金属を有する金属オキシ窒化物であり、この場合この金属オキシ窒化物は、直接に電気メッキによりメンブラン層と一緒に被覆することができる。この場合、好ましいのは、チタン、ジルコニウムおよびハフニウム

50

の群の少なくとも1つの金属を有する金属オキシ窒化物であり、この場合この金属オキシ窒化物は、直接に電気メッキによりメンブラン層と一緒に被覆することができる。この場合、特に好ましいのは、オキシ窒化チタンである。更に、金属オキシ窒化物は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムの群の少なくとも1つの金属とともにアルミニウムを含有することができる。

#### 【0022】

更に、直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属浸炭窒化物から形成されていることは、有効であることが証明された。この場合には、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデンおよびタングステンの群の少なくとも1つの金属と一緒に形成されている、電気メッキにより直接にメンブラン層と一緒に被覆可能な金属浸炭窒化物は、特に有効であることが証明された。この場合、特に好ましいのは浸炭窒化チタンである。また、浸炭窒化ニオブ、例えば  $NbC_{0.3}N_{0.7}$  も適している。

#### 【0023】

更に、直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層が金属硼化物から形成されていることは、有効であることが証明された。電気メッキによりメンブラン層と一緒に被覆可能な適した金属硼化物は、例えばニオブ、チタン、ジルコニウム、セリウムおよびバリウムの群の少なくとも1つの金属で形成されている。この場合、特に好ましいのは、六硼化セリウム  $CeB_6$ 、二硼化チタン  $TiB_2$  ならびに硼化ニオブ  $NbB$  または二硼化ニオブ  $NbB_2$  である。

#### 【0024】

可撓性の金属性支持体は、特に金属繊維から形成されており、この場合金属繊維間の中間空間は、それぞれ  $5\mu m$  未満の幅および長さを有するかまたは金属繊維間の自由気孔面積は、 $5\mu m$  未満の直径を有する円形の面積当量を有する。この場合、支持体は、織物、フェルトまたはフリースから形成されていてよい。

#### 【0025】

しかし、支持体は、焼結された金属粉末から製造されたフィルムから形成されていてよい。

#### 【0026】

拡散遮断層の付着を簡易化するために、中間空間または開いた気孔を、拡散遮断層に対向した、支持体の面上で部分的に金属粒子または金属粒子とセラミック粒子との混合物または金属粒子とガラス粒子との混合物または金属粒子と金属繊維もしくはフィルムと一緒に焼結されたセラミック粒子およびガラス粒子との混合物で充填することは、好ましい。それによって、気孔構造体は、表面範囲内でよりいっそう微細になり、表面は、よりいっそう平滑になる。付加的に、こうして前処理された支持体は、表面を全体的に平滑にするために、焼結前または焼結後に圧延工程の処理にかけることができる。

#### 【0027】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層には、 $20nm \sim 500nm$  の孔径を有する気孔によって形成されている開いた気孔の多孔度が好ましい。

#### 【0028】

更に、好ましくは、少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層は、微小亀裂を有し、この場合微小亀裂の幅は、 $5\mu m$  未満である。

#### 【0029】

少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層には、物理的蒸着法 (PVD)、殊に陰極スパッタリングによる製造が好ましい。更に、化学的蒸着法 (CVD) またはゾルーゲル法による形成は、有効であることが証明された。更に、少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層は、互いに焼結されている  $0.5\mu m$  未満の平均粒径を有する粒子によって形成されていてよい。全ての方法は、脆く、コンパクトであり、かつ支持体と堅固に付着するように結合している、剛性で非自立の開放型多孔質の拡散遮断層および／または微小亀裂を有する非金属性の無機拡散遮断層を形成させるのに適している。

## 【0030】

直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層の好ましい厚さは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲内にある。

## 【0031】

更に、拡散遮断層には、支持体から離反した表面上に化学組成が少なくとも部分的にメンブラン層の化学組成に相当する種晶層が被覆されていてもよい。この場合、種晶層は、必ずしも密閉された層である必要はなく、全く無関係に個々の材料から構成されていてもよい。メンブラン層の電気メッキは、かかる1つの種晶層によって促進されることができ、同時に比較可能であり、拡散遮断層に対する電気メッキの付着力は、改善されることができ

10

## 【0032】

少なくとも1つのメンブラン層は、特にパラジウムまたはパラジウム合金から形成されている。この場合には、Pd-Cd 8原子%、Pd-Y 8原子%、Pd-Ce 5.7原子%またはPd-Ag 25原子%のパラジウム合金も特に好適である。しかし、また別の水素透過性の密閉された金属性層もメンブラン層として適している。

## 【0033】

$0.5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ の範囲内の厚さは、少なくとも1つのメンブラン層にとって好ましい。

## 【0034】

少なくとも1つのメンブラン層には、拡散遮断層から離反した少なくとも1つの表面上で触媒活性材料が被覆されていてもよい。この場合、触媒活性材料としては、殊に白金、ルテニウムまたはロジウムが好ましい。しかし、また白金-パラジウム、ルテニウム-パラジウム、ロジウム-パラジウムまたはパラジウム-希土類金属からなる触媒活性合金は、有効であることが証明された。

20

## 【0035】

本方法にとっての問題は、少なくとも直接にメンブラン層に隣接する、拡散遮断層の単独層がPVD、CVD、ゾルーゲル法または $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の粒径を有する粉末粒子の焼結により形成され、引続き少なくとも1つのメンブラン層が支持体から離反した、拡散遮断層の表面上に電気メッキされることによって解決される。適当な開放型多孔質の単独層および／または微小亀裂を有する、メンブラン層に隣接した単独層を陰極スパッタリングまたはスパッタリングによって製造することは、例えばTiN層にとって刊行物 "Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films" (R. Banerjee, R. Chandra, P. Ayyub, Thin Solid Films, 405, (2002), 64 - 72) の記載から公知である。

30

## 【0036】

支持体から離反した、拡散遮断層の表面には、特に化学組成が少なくとも部分的にメンブラン層の化学組成に相当する種晶層が被覆される。それによって、メンブラン層の電気メッキは、促進され、比較され、拡散遮断層に対する電気メッキの付着力は、改善される。

40

## 【0037】

図1および図2は、本発明による複合メンブランも構造ならびにメンブランの性質を測定するための測定装置を例示的に詳説する。

## 【0038】

図1は、複合メンブラン1を示し、この複合メンブランは、可撓性の金属性支持体1aと合成の自立の非金属性無機拡散遮断層1bとパラジウムからなる水素透過性の非多孔質の金属性メンブラン層1cとから構成されている。この場合、拡散遮断層1bは、多数の単独層から形成されていてもよく、この場合には、少なくとも直接にメンブラン層1cに隣接する、拡散遮断層1bの単独層は、開放型多孔質でありおよび／または微小亀裂を有し、支持体1aから離反した表面上に $20\ ^\circ\text{C}$ の温度で $10\ \Omega\text{cm}$ 未満の比電気抵抗を有する

50

。この導電性表面上にメンブラン層 1 c は電気メッキされている。また、拡散遮断層が非多孔質または亀裂のない単独層を有する場合には、この拡散遮断層は、水素透過性材料から形成されていなければならない。

#### 【0039】

図 2 は、測定装置 2 中の支持体 1 a、拡散遮断層 1 b およびメンブラン層 1 c を有する複合メンブラン 1 を示し、この場合複合メンブラン 1 は、測定装置 2 の内部を 2 つの室 2 a、2 b に分割する。メンブラン層 1 c の側に配置されている、測定装置 2 の第 1 の室 2 a は、分離すべきガス 3 のための入口開口 2 c を有する。ガス 3 は、複合メンブラン 1 に流入し、この複合メンブラン 1 中で複合メンブラン 1 に対して透過性である、ガス 3 のガス含分 4 b (透過物) は、複合メンブラン 1 を通じて第 2 の室 2 b 中に侵入する。残留ガス 4 a は、出口開口 2 d を通じて逃出し、一方、透過物 4 b は、開口 2 e を通じて第 2 の室 2 b から取り出される。

10

#### 【0040】

次の例 1 ~ 5 は、本発明による複合メンブランの製造を例示的に詳説する。最後に、第 1 表は、異なる温度で図 2 による測定装置中で測定された、前記複合メンブランの水素透過率を示す。

#### 【0041】

##### 【実施例】

例 1 :

複合メンブラン 1 の製造のために、0.3 mm の厚さの特殊鋼からなる開放型多孔質の支持体 1 a を清浄化し、片側を、大きな気孔を充填しかつ支持体 1 a の表面の非平坦さを補償するために、1  $\mu$ m 未満の粒径を有するニッケル粉末を含有する懸濁液で被覆した。ニッケル粉末を支持体 1 a と堅固に付着するように 600  $^{\circ}$ C で約 1 時間、焼結した。引続き、こうして処理され冷却された支持体 1 a を超音波浴中でなお結合されていないニッケル粒子によって清浄化した。次に、支持体 1 a の処理された表面上に TiN からなる拡散遮断層 1 b を 2  $\mu$ m の厚さで陰極スパッタリングによって施こした。次に、1 つの単独層だけからなる拡散遮断層 1 b を支持体 1 a から離反した導電性表面上で直接にパラジウムからなる厚さ 4  $\mu$ m のメンブラン層 1 c で電気メッキにより被覆した。パラジウムの電気メッキは、アルカリ電解質により行なわれた。引続き、電解質の残分の除去のために、複合メンブラン 1 を約 10 分間に亘って蒸留水中で煮沸した。

20

30

#### 【0042】

複合メンブラン 1 の分離挙動を、図 2 による測定装置 2 中で窒素および水素の通過流量を別々に測定することによって測定した。そのために、複合メンブラン 1 を、メンブラン層 1 c の側で 1 回純粋な水素を用いておよび 1 回純粋な窒素を用いて反応作用させ (圧力比は第 1 表についての明細書の記載を参照)、それぞれ複合メンブラン 1 を通じての透過物 4 b の体積流を測定した。体積流の比  $H_2 / N_2$  は、なかんずくメンブラン層 1 c の密度に対する 1 つの基準またはメンブラン層 1 c 中の望ましくない気孔および欠陥箇所の数に対する 1 つの基準である。500 未満の  $H_2 / N_2$  の値は、例えば複合メンブランの分離比が僅かであり、メンブラン層 1 c 中の気孔または欠陥箇所の数が多いことを定める。

#### 【0043】

比  $H_2 / N_2$  は、この複合メンブランの場合、300  $^{\circ}$ C で 5500 を上廻る値を有し、450  $^{\circ}$ C で 8000 を上廻る値を有し、このことは、最適な分離比であると推論することができる。

40

#### 【0044】

例 2 :

複合メンブラン 1 の製造のために、例 1 の記載と同様に、0.3 mm の厚さの特殊鋼からなる開放型多孔質の支持体 1 a を清浄化し、片側を、大きな気孔を充填しかつ支持体 1 a の表面の非平坦さを補償するために、1  $\mu$ m 未満の粒径を有するニッケル粉末を含有する懸濁液で被覆した。ニッケル粉末を支持体 1 a と堅固に付着するように 600  $^{\circ}$ C で約 1 時間、焼結した。引続き、こうして処理され冷却された支持体 1 a を超音波浴中でなお結合

50

されていないニッケル粒子によって清浄化した。次に、支持体 1 a の処理された表面上に T i N からなる拡散遮断層 1 b を 2  $\mu$  m の厚さで陰極スパッタリングによって施こした。1 つの単独層だけからなる拡散遮断層 1 b を、支持体 1 a から離反した導電性表面上で含浸法によって、密閉された層を形成するのではなく島中に存在するパラジウム種晶で被覆した。次に、種晶形成された、拡散遮断層 1 b の表面を電気メッキにより直接に厚さ 4  $\mu$  m のパラジウムからなるメンブラン層 1 c で被覆した。パラジウムの電気メッキをアルカリ電解質から行なった。引続き、電解質の残分を除去するために、複合メンブランを約 10 分間に亘り蒸留水中で煮沸した。

#### 【0045】

例 3 :

複合メンブラン 1 の製造のために、0.25 mm の厚さの特殊鋼からなる開放型多孔質の支持体 1 a を清浄化した。次に、支持体 1 a の片側を、大きな気孔を充填しかつ支持体 1 a の表面の非平坦さを補償する目的で、2 つの単独層から施こされた拡散遮断層 1 b の形成のために、酸化アルミニウムゾル（例えば、P Q C o r p o r a t i o n の N y a c o l A L 20（登録商標））を施こした。支持体 1 a を乾燥させ、650℃で約 2 時間、温度調節し、その後に耐引掻性の酸化アルミニウム層を拡散遮断層 1 b の第 1 の単独層として生成させた。次に、拡散遮断層 1 b の完成のために、支持体 1 a から離反した、酸化アルミニウムからなる第 1 の単独層の側で T i N からなる第 2 の単独層を 2  $\mu$  m の厚さで陰極スパッタリングによって施こした。次に、支持体 1 a から離反した、拡散遮断層 1 b または第 2 の単独層の導電性の表面を電気メッキにより直接にパラジウムからなる厚さ 5.5  $\mu$  m のメンブラン層 1 c で被覆した。パラジウムの電気メッキは、アルカリ電解質により行なわれた。引続き、電解質の残分の除去のために、複合メンブランを約 10 分間に亘って蒸留水中で煮沸した。

#### 【0046】

複合メンブラン 1 の分離挙動を、窒素および水素の通過流量を別々に測定することによって測定した（例 1 参照）。H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 比は、300℃で 4500 の値を有し、400℃で 7000 を上廻る値を有していた。

#### 【0047】

例 4 :

複合メンブラン 1 の製造のために、0.25 mm の厚さの特殊鋼からなる開放型多孔質の支持体 1 a を超音波浴中で清浄化し、片側でスクリーン印刷により、1  $\mu$  m 以下の粒径を有するニッケル粉末ならびに酸化アルミニウムゾル（例えば、N y a c o l A L 20（登録商標））を含有するペーストで被覆した。このペーストを、ニッケル粉末に微量の 2-プロパノールを添加しかつ約 3 分間、超音波浴中で均質化することにより製造した。この場合には、酸化アルミニウムゾルを混合し、例えば H N O<sub>3</sub> を攪拌混入することによってスクリーン印刷可能なペーストを製造した。支持体 1 a の大きな気孔をペーストで充填し、支持体 1 a の表面の非平坦さを補償した。ペーストの乾燥後、ニッケル-酸化アルミニウム層（金属含分に基づいて支持体に対して計算されており、拡散遮断層に対しては計算されていない）および支持体 1 a を 600℃で約 2 時間、堅固に付着するように焼結させた。次に、支持体 1 a のこうして処理された表面上に、T i N からなる拡散遮断層 1 b を 1.5  $\mu$  m の厚さで陰極スパッタリングによって施こした。拡散遮断層 1 b を支持体 1 a から離反した導電性の表面上で含浸法によって、密閉された層を形成するのではなく島中に存在するパラジウム種晶で被覆した。次に、種晶形成された、拡散遮断層 1 b の表面を電気メッキにより直接に厚さ 6.5  $\mu$  m のパラジウムからなるメンブラン層 1 c で被覆した。パラジウムの電気メッキをアルカリ電解質から行なった。引続き、電解質の残分を除去するために、複合メンブランを約 10 分間に亘り蒸留水中で煮沸した。

#### 【0048】

この複合メンブランの分離挙動を、窒素および水素の通過流量を別々に測定することによって測定した（例 1 参照）。H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 比は、300℃で 6000 の値を有し、400℃で 8000 を上廻る値を有していた。

10

20

30

40

50

## 【0049】

例5：

複合メンブラン1の製造のために、0.3mmの厚さの特殊鋼からなる開放型多孔質の支持体1aを清浄化した。次に、支持体1aの清浄化された表面上に化学量論的不足量のIrO<sub>0.7</sub>からなる拡散遮断層1bを1.5μmの厚さで陰極スパッタリングによって施こした。次に、1つの単独層だけからなる拡散遮断層1bを支持体1aから離反した導電性表面上で直接にAg<sub>2</sub>S質量%を含有するパラジウム-銀合金からなる厚さ6μmのメンブラン層1cで電気メッキにより被覆した。引続き、電解質の残分の除去のために、複合メンブラン1を約10分間に亘って蒸留水中で煮沸した。

## 【0050】

この複合メンブランの分離挙動を、窒素および水素の通過流量を別々に測定することによって測定した（例1参照）。

## 【0051】

比H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>は、この複合メンブランの場合、300℃で6000の値を有し、450℃で8000を上廻る値を有し、このことは、最適な分離比であると推論することができる。

## 【0052】

次の第1表は、異なる温度で50時間の運転時間後の例1、3、4および5からの複合メンブランの水素透過率（標準条件で）を示し、この場合分離すべきガス3のガス圧力は、4バール（絶対）の値を有し、透過物4bのガス圧力は、1バール（絶対）を有していた。

## 【0053】

## 【表1】

第1表

|         | H <sub>2</sub> -透過率 [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h] |     |     |     |
|---------|--------------------------------------------------------|-----|-----|-----|
| 温度 [°C] | 例 1                                                    | 例 3 | 例 4 | 例 5 |
| 300     | 51                                                     | 32  | 24  | 72  |
| 400     | 85                                                     | 54  | 42  | 81  |
| 450     | 98                                                     | -   | -   | -   |

## 【図面の簡単な説明】

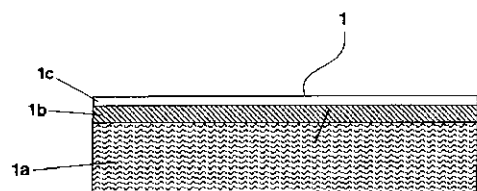
【図1】本発明による複合メンブランを示す断面図。

【図2】本発明による複合メンブランの性質を測定するための測定装置を示す略図。

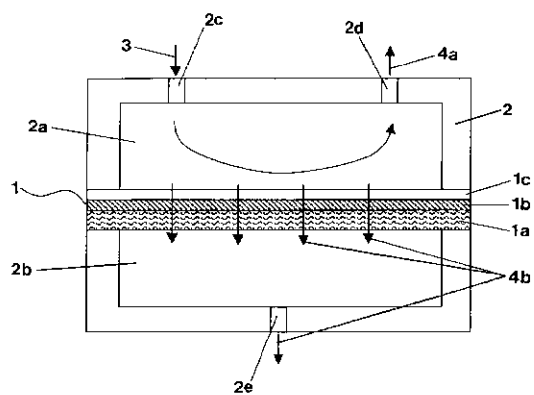
## 【符号の説明】

1 複合メンブラン、 1a 支持体、 1b 拡散遮断層、 1c メンブラン層、  
 2 測定装置、 2a 第1の室、 2b 第2の室、 2c 入口開口、 2d 出口開口、  
 3 分離すべきガス、 4a 残留ガス、 4b ガス含分（透過物）

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ウーヴェ ヤンチュ

ドイツ連邦共和国 フライゲリヒト ダンゲルヴェーク 2 4

(72)発明者 デイヴィッド ルプトン

ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン アム ライン 8

(72)発明者 トーマス ギーゼル

ドイツ連邦共和国 エアレンゼー カステルシュトラーセ 1 4

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA09 MA10 MA30 MA31 MB06 MC02X MC90 NA31

NA39 NA45 NA50 PB66

4F100 AA00B AA12B AA17B AA21B AB01A AB01C AB03A AB24D AD00A AG00A

AR00A BA03 BA04 BA07 BA10A BA10C BA10D DE01A DG01A DJ00B

EH66B EH71C EJ48A GB56 JD01B JD02C JG04B JJ03 JK01B JK17A

JL08D YY00A YY00B

4G140 FA06 FC01 FD06 FE01