

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5837593号
(P5837593)

(45) 発行日 平成27年12月24日 (2015. 12. 24)

(24) 登録日 平成27年11月13日 (2015. 11. 13)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/02 (2006. 01)
C O 1 G 41/00 (2006. 01)
C O 1 G 43/00 (2006. 01)
C O 1 G 47/00 (2006. 01)
H O 1 M 8/02 (2006. 01)

B O 1 D 71/02 5 0 0
 C O 1 G 41/00 A
 C O 1 G 43/00 A
 C O 1 G 47/00
 H O 1 M 8/02 K

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-520035 (P2013-520035)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月28日 (2011. 6. 28)
 (65) 公表番号 特表2013-543425 (P2013-543425A)
 (43) 公表日 平成25年12月5日 (2013. 12. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/060832
 (87) 国際公開番号 W02012/010386
 (87) 国際公開日 平成24年1月26日 (2012. 1. 26)
 審査請求日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)
 (31) 優先権主張番号 102010027645. 6
 (32) 優先日 平成22年7月19日 (2010. 7. 19)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 513008605
 フォルシュウングスゼントルム ユーリッ
 ヒ ゲーエムペーハー
 ドイツ国 ユーリッヒ 5 2 4 2 5
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (74) 代理人 100109128
 弁理士 岡野 功
 (74) 代理人 100112977
 弁理士 田中 有子
 (74) 代理人 100100608
 弁理士 森島 なるみ
 (74) 代理人 100142099
 弁理士 中山 真一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CO₂ 耐性混合伝導性酸化物、および水素分離のためのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

欠陥蛍石構造で存在し、水を含まない状態で、以下の組成：

 $(L n_{1-x} A_x)_6 (W_{1-y} B_y)_z O_{12}$

[式中、

Ln = 群 (La、Pr、Nd、Sm) からの元素、

A = (La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Er、Yb、Ca、Mg、Sr、
Ba、Th、In、Pb) からの少なくとも1つの元素、

B = 群 (Mo、Re、U、Cr、Nb) からの少なくとも1つの元素、

 $0 \leq x \leq 0.7$ および $0 \leq y \leq 0.5$ 、しかし、ここで x または $y > 0$ 、 $1.00 \leq z \leq 1.25$ および $0 \leq \text{ } \leq 0.3$]

を有するプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 2】

 $0 \leq x \leq 0.5$ である、請求項 1 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 3】

組成 $L n_6 (W_{1-y} B_y)_z O_{12}$ を有する、請求項 1 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 4】

組成 $\text{Ln}_6\text{WB}_{0.1}\text{O}_{12}$ - または $\text{Ln}_6\text{W}_{0.6}\text{B}_{0.5}\text{O}_{12}$ - を有する、請求項 3 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 5】

組成 $\text{Ln}_6(\text{W}_{1-y}\text{B}_y)_{1.1}\text{O}_{12}$ - を有する、請求項 3 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 6】

$\text{Ln} = \text{La}$ または Nd である、請求項 3 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 7】

$\text{B} = \text{群}(\text{Mo}, \text{Re}, \text{U}, \text{Cr}, \text{Nb})$ からの少なくとも 1 つの元素である、請求項 3 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 8】

組成：

$\text{Nd}_6\text{WMo}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{Nd}_6\text{WRe}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{Nd}_6\text{WU}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{U}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{Nd}_6\text{WCr}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{Nd}_6\text{WNb}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_6\text{WMo}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_6\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_6\text{WRe}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_6\text{W}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_6\text{WU}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_6\text{W}_{0.6}\text{U}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_6\text{WCr}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_6\text{W}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_6\text{WNb}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、
 または $\text{La}_6\text{W}_{0.6}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ -

を有する、請求項 3 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 9】

組成 $\text{La}_5\text{A}(\text{W}_{1-y}\text{B}_y)_{1.1}\text{O}_{12}$ - を有する、請求項 1 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 10】

組成：

$\text{La}_5\text{NdWMo}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{NdW}_{0.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{NdWRe}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{NdW}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{NdWU}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{NdW}_{0.6}\text{U}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{NdWCr}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{NdW}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{NdWNb}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{NdW}_{0.6}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{CeWMo}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{CeW}_{0.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{CeWRe}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{CeW}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{CeWU}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{CeW}_{0.6}\text{U}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{CeWCr}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{CeW}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{CeWNb}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{CeW}_{0.6}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{GdWMo}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{GdW}_{0.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{GdWRe}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{GdW}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{GdWU}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{GdW}_{0.6}\text{U}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{GdWCr}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、 $\text{La}_5\text{GdW}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{12}$ - 、
 $\text{La}_5\text{GdWNb}_{0.1}\text{O}_{12}$ - 、または $\text{La}_5\text{GdW}_{0.6}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ - を有する、請求項 9 に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料を含む、水素を混合気体から分離するための気密性水素透過膜。

10

20

30

40

50

【請求項 12】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のプロトン - 電子混合伝導性材料を含む、高温燃料電池用の電解質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温であっても水素分離用膜または燃料電池電極としての使用に特に適した CO_2 耐性混合伝導性酸化物に関する。

【背景技術】

10

【0002】

プロトンと電子の両方の伝導率を有する緻密質酸化物セラミックは、プロトン - 電子混合伝導体 (MPEC) と呼ばれる。

【0003】

MPEC 材料は、多くの材料技術領域から公知であり、例えば緻密質セラミック材料の製造において使用される。例えば、このタイプの膜は、選択的ガス分離システム、特に水素分離システムにおいて、電解質のタイプにかかわらずプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池 (PC-SOFC) の固体電解質として、プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の電極構成要素として、または石油化学においても使用することができる。

【0004】

20

このような MPEC 膜の両側に、分圧差が加えられた場合、プロトンおよび電子の同一方向への輸送が同時に行われる。固形物のこの輸送原理は、このような膜を様々な工程において実際に適用する際にいくつかの利点をもたらす。

【0005】

例えば、水素供給の制御による部分水素化のための膜反応器における適用のほかに、新規で革新的な適用分野が、燃焼前 CO_2 分離の概念が実施される燃焼前方式の発電プラントの領域で切り開かれている。この技術によって、例えば、燃料電池または自動車で直接使用することができる高純度水素を効果的に生成することができる。同時に、環境技術の領域で最も重大な難題の 1 つとみなされる、これらの概念での CO_2 分離が可能になる。

【0006】

30

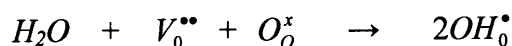
燃焼前方式の概念は、いくつかのプロセス段階、特に化石燃料 (メタン、天然ガスまたは石炭) を部分酸化して、合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) を形成する段階、合成ガス中の CO の割合が最小限に抑えられ、一方では H_2 の割合が増大する水性ガスシフト反応 (WGS) の段階、および MPEC 膜による CO_2 / H_2 分離の段階を含む。

【0007】

このような緻密質セラミック膜の片方が、水蒸気を含む雰囲気に曝露されている場合、水の解離吸着と、その後続く Kroeger - Vink 反応によってプロトンが生成する：

【数 1】

40



したがって、この反応により水和される酸素空孔の存在は、酸化物結晶格子でのプロトンの供給において重要な役割を果たす。

【0008】

この場合、膜上での水の解離吸着は、a) 水分子がヒドロキシル基 (OH^-) とプロトン (H^+) に分かれる部分工程、b) ヒドロキシル基 (OH^-) が、二重正電荷を有する酸素イオン空孔 ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) に吸着する部分工程、および c) 格子の酸化物イオンをプロトン化する部分工程を含む。このプロセスにおいて、自由電子が発生しないので、プロトン伝導体として主に機能する膜は湿潤条件下で操作することが有利である。この特性によ

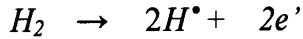
50

って、このような膜は、例えば P C - S O F C の緻密質電解質として適用するのに魅力的なものになる。

【 0 0 0 9 】

このような緻密質セラミック膜の片面が、水素に富む雰囲気曝露されている場合、水素酸化反応により、プロトンの生成に加えて、自由電子も生成する。

【 数 2 】



次いで、これらのプロトンは酸化物格子に組み込まれ、格子の酸化物イオンがプロトン化される。

【 0 0 1 0 】

構造中のプロトンは、その位置が適切な格子間位置にではなく、「ゲスト」の酸化物イオンの電子雲中に存在しているにもかかわらず、格子間空孔 (H_i^{\bullet}) と呼ばれることもある。

【 0 0 1 1 】

プロトン - 電子混合伝導性材料において、プロトンと電子は共に電荷担体であり、したがって材料の全伝導率に寄与する。この場合の全伝導率 σ_{tot} は、プロトン伝導率 σ_{H^+} と電子伝導率 σ_{e^-} の寄与から構成される。

【 数 3 】

$$\sigma_{tot} = \sigma_{H^+} + \sigma_{e^-}$$

イオン伝導率と同様に、材料の全伝導率を直接測定することができる。したがって、電子伝導率は、イオン伝導率を全伝導率から差し引くことによって計算することができる。

【 0 0 1 2 】

材料の部分伝導率を記述するために、いわゆる輸率 t を導入する。この輸率は、電荷担体ごとに決定することができる。

プロトンおよび電子の輸率は、

【 数 4 】

$$t_{H^+} = \frac{\sigma_{H^+}}{\sigma_{tot}} \quad \text{および} \quad t_{e^-} = \frac{\sigma_{e^-}}{\sigma_{tot}}$$

と定義される。

この場合、プロトンの伝導率は、その電荷 z 、濃度 c 、移動度 μ 、および拡散係数 D に比例する。

【 数 5 】

$$\sigma_{H^+} = z F c_{H^+} \mu_{H^+} = \frac{z^2 F c_{H^+} D_{H^+}}{kT}$$

電気的中性の要件を満たすために、電子または電子空孔が、さらに結晶格子中で創出されなければならない。電子およびプロトンは同じ方向に移動する。

【 0 0 1 3 】

緻密質セラミック膜を通る水素の透過は、「相反する」伝導率に比例し、この場合、イオン伝導率 σ_i に代わって、プロトン伝導率 σ_{H^+} が用いられる。したがって、膜を通るプロトンの束密度は、以下の通り表すことができる。

10

20

30

40

【数 6】

$$j_{H^+} = \frac{-RT}{2F^2L} \int_1^{\Pi} \sigma_{H^+} t_e d \ln p_{H_2}$$

M P E C 膜全体にわたって分圧勾配があるため、水素酸化反応によって生成したプロトンは、プロトンと同じ方向に膜を移動する。この工程で、これらは、膜の水素分圧が低い方の片面で水素 H_2 に化合する。

【 0 0 1 4 】

上記の 2 つの場合に、プロトンは、主に、静止した「ゲスト」酸化物イオン間の跳躍によって、膜の構造内で移動する（グロットウス機構）。2 番目の場合は、M P E C 膜の操作モードに重要である。

10

【 0 0 1 5 】

現在検討されている M P E C 材料の大部分は、ペロブスカイト構造 (ABO_3) を有するが、蛍石 (AO_2)、ブラウンミラライト ($A_2B_2O_5$) またはパイロクロア ($A_2B_2O_7$) も、現在検討されている。ペロブスカイトの場合は、 $A'A''BO_3$ の形の組成、ならびに $A_2B'B''O_6$ および $A_3B'B''O_9$ の形の組成が生ずる。

【 0 0 1 6 】

酸素輸送を改善するこのような複合ペロブスカイトの化学組成の例としては、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 、 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$ 、 $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ 、または $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ が挙げられる。酸素フラックスが高いが、安定性の低い M P E C 材料の例として、 $La_{1-x}(Ca, Sr, Ba)_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ および $Ba(Sr)Co_{1-x}Fe_xO_{3-d}$ が文献に記載されている。一方、安定性が高いが、酸素フラックスの低い M P E C 材料として、 $Sr(Ba)Ti(Zr)_{1-x-y}Co_yFe_xO_{3-d}$ および $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ が記載されている。

20

【 0 0 1 7 】

さらに、最も詳しく検討されたペロブスカイト構造を有する高温での使用に適した M P E C 材料として、 $SrCeO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $SrZrO_3$ を挙げなければならない。セラートおよびジルコナートが、M P E C 材料として現在のところ先行技術であり、酸化物系で最も高いプロトン伝導率を示す。

30

【 0 0 1 8 】

プロトン - 電子混合伝導体の非常に詳しく調査されたクラスには、例えば $CaZrO_3$ 、 $SrCeO_3$ 、 $BaCeO_3$ などの部分置換されたペロブスカイトが含まれ、3 価のカチオンによるセリウムまたはジルコニウムの置換によって、酸素空孔および他の電荷欠陥が生じ、したがって酸素、水素、および水蒸気を含む混合気体における混合伝導率がもたらされる。例えば、米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 5 7 6 7 (A 1) 号から、例えば $BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_{3-a}$ または $SrZr_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_3$ または $SrCe_{0.9-x}Ru_xO_3$ (式中、それぞれ $x = 0.05 \sim 0.8$) を含む水素分離用ペロブスカイト系膜が公知である。

【 0 0 1 9 】

40

近年、混合伝導性セラミックは、酸素分離用膜としての適合性に関して、すでに集中的に検討されてきた。したがって、プロトン - 電子混合伝導体からなる緻密質セラミック材料も、水素を廃ガスから分離するのに単純で有効な手段として適しているはずであると推定することは明らかであった。

【 0 0 2 0 】

したがって、ペロブスカイト構造を有する材料以外に、多数の他の材料クラスが H_2 分離用ガス分離膜としての適合性に関して検討された。そのなかには蛍石、パイロクロア、ブラウンミラライト、またはさらにはフェルグソナイト構造の材料がある。

【 0 0 2 1 】

水素分離用膜として適しているためには、膜材料が、したがって水素に対して高い透過

50

度および選択性を実現するために十分なプロトン - 電子伝導率を有することが必要である。さらに、しかし、このような材料は、固体 / 気体の界面における水素の酸化および形成に対して高い触媒活性度も有する必要がある。例えば、緻密質 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ セラミックは、水素透過率が高い。

【 0 0 2 2 】

高温水素分離用膜によって、発電プラントにおいて燃焼前方式の戦略を実施することが可能になり、したがって CO_2 および水素を、シフト反応に従って分離することができ、こうして湿潤 CO_2 の廃ガス流が生成し、容易に液化および貯蔵することができる。さらに、水素膜は、水性ガスシフト反応器、例えば IGCC (= 統合ガス化複合サイクル) 発電プラント、および炭化水素改質用反応器において高温で使用する事ができる。

10

【 0 0 2 3 】

概して、高温水素分離用膜は、2つのタイプの膜(一方は、例えばパラジウム合金もしくは Nb/Ta/V などの水素透過性金属、または他方は、水素雰囲気中で高温において安定なプロトン - 電子混合伝導性酸化物)に基づいている。典型的な操作条件としては、温度 $400 \sim 900$ 、圧力 $2 \sim 50$ バール、ならびに非常に高い水および CO_2 の濃度および低い H_2S 濃度(典型的には、 $5 \sim 200 \text{ ppm}$)を有することができる環境が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

しかし、従来公知の水素透過性金属を用いた水素分離用膜には、いくつかの欠点がある。例えば、操作は、通常 450 未満の温度に限定される。金属性膜は、特に Pd が使用される場合安価ではない。金属の、主に H_2S に対する耐薬品性は低い。 H_2S は、不都合なことに熱力学的に安定な硫化物化合物をもたらすものである。 Nb 、 V または Ta などの他の金属は、酸素と接触する場合、 300 までの中程度の温度で早くも酸化されてしまう。

20

【 0 0 2 5 】

今まで公知であったプロトン - 電子混合伝導性酸化物(セラートおよびジルコナート)からなる水素分離用膜の場合、水素分離の操作の際に見出される還元条件下で化学的および機械的安定性が特に低いことは、不利であるとわかった。さらに、高い粒界抵抗性および高い製造温度も、これらのペロブスカイトの実際の適用を制限するものとなる。

【 0 0 2 6 】

材料開発の目的は、より低い原子価のカチオンによるペロブスカイト構造 ABO_3 の位置 A および / または B における置換によって、高酸素イオンおよび電子の伝導のための欠陥中心を得ることであった。

30

【 0 0 2 7 】

CO_2 を含む雰囲気中でも安定なままである様々なプロトン伝導性酸化物のうち、 $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ (式中、 $\text{Ln} = \text{La}$ 、 Nd 、 Gd 、および Er) に関する研究が、 Shimura [1]、さらに後には Haugsrud [2] によって実施された。非ドープ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ について、湿潤水素のプロトン伝導率を測定すると、 850 にて最大 $3 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ および 900 にて $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。同様に研究されていたカルシウムドープ材料の場合は、 $\text{Gd}_6\text{W}_1\text{O}_{12}$ および $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$ を含む系における結果は、低温の場合、イオン伝導率が増大したが、約 900 で還元条件の場合は増大しなかった。高温で酸素または水素の分圧が高い場合、すべての材料について、電子伝導率が支配的になる。研究から、 Ca_{Ln} - アクセプタが酸素空孔および / またはプロトンで電荷補償されている欠陥の状況が支配的であるという傾向が示唆された。湿潤水素の場合、 900 未満では、制限因子は電子伝導率と思われる。一方、 900 を超える場合、電子伝導率が明らかに支配的であるが、その代わりイオン伝導率は限られた効果を有する。

40

【 0 0 2 8 】

基本材料の $\text{La}_{5.8}\text{WO}_{11.7}$ に代わるものとして、位置 A においてドープされ、 La^{3+} より小さいイオン半径を有する2つの材料、すなわち ($\text{La}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}$)

50

$6)_{5.8} \text{WO}_{11.9}$ および $(\text{La}_{0.9} \text{Nd}_{0.1})_{5.8} \text{WO}_{11.7}$ が、Shimura [1] によって研究された。

【0029】

ランタンのCaによる部分置換によって、相分離が起こったが、ZrまたはNdドープ試料は単相に存在した。800 を超えると、ドープ材料は、基本材料の $\text{La}_{5.8} \text{WO}_{11.7}$ より低い電気伝導率を示した。

【0030】

さらに、Yoshimuraら[3]は、擬二元系 $\text{CeO}_2 - \text{La}_6 \text{WO}_{12}$ の電気伝導率を研究した。約90mol%の CeO_2 で、最大伝導率が500 にて $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ および600 にて $4.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であると決定された。伝導率の最低値は、10mol%の CeO_2 の組成物で見出された。

【発明の概要】

【0031】

本発明の目的は、先行技術の上記欠点の少なくとも一部を克服する高温水素分離用膜の材料を提供することである。さらに、本発明の目的は、このような材料を調製する方法を提供することである。

【0032】

本発明の目的は、主請求項による材料および独立請求項による調製方法によって実現される。材料および調製方法の有利な実施形態は、それらをそれぞれ示す請求項から明らかである。

【0033】

酸素イオンと電子の両方の伝導を示す緻密質酸化物セラミックは、混合伝導性物質（プロトン-電子混合伝導体 = MPEC）と呼ばれる。本質的に、MPEC材料は、イオン伝導性、特に酸素イオン伝導性またはプロトン伝導性と電子伝導性との両方を示し、これらの伝導性は、典型的には同程度の大きさであり、または最大でおよそ1桁異なる。

【0034】

本発明の文脈において、改善された混合伝導率、改善された化学安定性、および改善された焼結特性をもつ酸化物材料が見出され、これは、特に、より高い温度での水素分離用膜の材料として使用することができる。

【0035】

本発明による材料は、位置Aおよび/またはBにおけるカチオンの所定の置換によって有利な特性を達成することができる欠陥蛍石構造の組成 $\text{Ln}_6 \text{WO}_{12}$ を有する材料（式中、 $\text{Ln} = \text{La}$ から Lu まで）に基づいたものである。

【0036】

本発明による材料において、位置Aのランタニド金属は、同様のイオン半径および+2 ~ +4の酸化状態を有する少なくとも1つの他の金属で部分置換される。同じ周期の金属（ La から Lu まで）は別として、Ca、Mg、Sr、Ba、Th、InまたはPbも、置換元素として特に適している。

【0037】

さらにまたはあるいは、位置Bにおけるタングステン金属カチオンは、同様のイオン半径および+4 ~ +6の酸化状態を有する少なくとも1つの他の金属元素で部分置換される。

【0038】

本発明によれば、混合伝導材料は、以下の組成を（水を含まない状態で）有する。



式中、

$\text{Ln} =$ 群（ La 、 Pr 、 Nd 、 Sm ）からの元素、

$\text{A} =$ 群（ La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Er 、 Yb 、 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Th 、 In 、 Pb ）からの少なくとも1つの元素、

$\text{B} =$ 群（ Mo 、 Re 、 U 、 Cr 、 Mn 、 Nb ）からの少なくとも1つの元素、

10

20

30

40

50

0 x 0.5 および 0 y 0.5、
 しかし、ここで x または $y > 0$ 、
 1.00 z 1.25 および 0 z 0.3。

【0039】

材料中の金属カチオンの選択された組成、すなわち位置 A および / または B における置換に応じて、酸素に対して 0.3 までの化学量論的偏差が生じ得る。1 つを超えるカチオンによる置換が、位置 A または B において行われた場合、添え字の x および y はそれぞれ、それぞれの置換元素の合計に当てはまる。

【0040】

本発明による材料はすべて、蛍石構造に基づいた単相構造を有する。このプロセスにおいて、本発明による材料は、様々な方式で調製することができる。

- a) 有機溶媒を含む水溶液中での金属カチオンの錯体形成 - ゼリー化、および材料に応じて温度 1100 ~ 1600 の空気中での最終的焼成 / 焼戻し；
- b) 金属カチオンを錯体形成反応物質と含む水溶液の凍結、真空での乾燥、および材料に応じて温度 1100 ~ 1600 の空気中での最終的焼成 / 焼戻し；
- c) 様々な金属の固体前駆体（酸化物、炭酸塩、酢酸塩など）の混合と、続いて材料に応じて温度 1100 ~ 1600 での熱処理；
- d) 様々な金属カチオンを含む安定化液体溶液のスプレー乾燥またはエレクトロスプレーイオン化と、続いて材料に応じて温度 1100 ~ 1600 での熱処理；
- e) 様々な金属カチオンが溶解した形で存在する液体溶液の沈殿、乾燥、および材料に応じて温度 1100 ~ 1600 の空気中での最終的焼成 / 焼戻し。

【0041】

請求項 1 によれば、0 x 0.7 は、本発明による材料の場合可能であり、0 x 0.5 の範囲が、有利であることがわかった。

本発明による MPEC 材料の特別な実施形態として、例えば一般式 $(Ln_{1-x}A_x)_6W_zO_{12}$ を有するもの（式中、 $x > 0$ および $y = 0$ ）を挙げることができる。これらは、置換が位置 A でしか行われていない実施形態である。

【0042】

置換が位置 A で行われているプロトン - 電子混合伝導性材料の特別な実施形態は、組成 $Ln_5AW_zO_{12}$ を有するものであり、 x は、 $x = 1/6$ となるように選択される。

【0043】

組成 $(Ln_{1-x}A_x)_6W_{1-y}O_{12}$ を有するプロトン - 電子混合伝導性材料の別の特別な実施形態において、 z は、 $z = 1.1$ となるように選択される。

【0044】

この場合、材料の特に有利な実施形態は、 Ln として、ランタンまたはネオジムを有する。

【0045】

さらに、一般式 $Ln_6(W_{1-y}B_y)_zO_{12}$ を有する材料は、特に好適であることがわかった。これらは、置換が位置 B でしか行われていない、すなわち x が $x = 0$ および $y > 0$ となるように選択される実施形態である。

【0046】

さらに、一般式 $Ln_5A(W_{1-y}B_y)_zO_{12}$ を有する本発明による材料は、有利であることがわかった。これらは、位置 A において $x = 1/6$ の割合でドーピングされている実施形態であり、置換が位置 B において行われている。

【0047】

また、この場合は、特に Ln として、ランタンおよびまたはネオジムを有し、さらに位

10

20

30

40

50

置 A の置換としてやはりランタンを有するこれらの材料が好適であることがわかった。他の有利な組成は、試験結果を引用しながら、肯定的な特性がさらに詳細に記載されている明細書の特別な部分から明らかである。

【 0 0 4 8 】

研究された大半の場合に、10%過剰のタングステンまたは位置 B のカチオンが材料試料の調製で使用されたが、本発明による材料はそれらに限定されるものではない。調製時の過剰分は、材料の単相特性を確実にするものでしかない。

【 0 0 4 9 】

本発明による材料のプロトン伝導率の改善は、 $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ に比べて、特に位置 A およびまたは位置 B における上記の置換によって達成される構造、イオン配列または酸素空孔の数もしくは配列の改変によって達成される。通常の実験条件下で、概してこれらの改変は、水和状態の酸化物材料中のプロトンの濃度および安定性ならびに移動度に影響を及ぼす。例えば、IGCC プロセスのシミュレーションにおいて用いられるようなものなど通常の実験条件は、以下の通りであると理解されるものとする：温度 400 ~ 1000、圧力 1 ~ 50 バール、含水率 0.3 ~ 50%、ならびに 5 ~ 50% の H_2 、5 ~ 50% の CO_2 、および 5 ~ 200 ppm の H_2S を含む雰囲気。

【 0 0 5 0 】

電子伝導率の改善は、1 つには構造の改変によって達成されるが、特に様々な酸化状態のカチオンが、置換によって組み込まれることにより達成される。これらのカチオンは、原理的には所与の構造によく適合し、酸化状態を、制御された条件下で部分変更することができるが、金属に至るまでの完全還元まですることはできない。置換されたカチオンの酸化状態のこの改変にもかかわらず、酸化物材料内の大規模の構造改変、すなわち大規模の対称性もしくは構造改変または大きな化学的膨張には至らない。この場合、化学的膨張は、様々な金属カチオンの酸化状態の変化によって、結晶格子を膨張させるイオン半径の増大が起こり得るという効果であると理解される。この効果は、通常温度変化または周囲の雰囲気の変化によって引き起こされる。酸化状態の変化を引き起こすカチオンの酸化または還元は、この場合可逆的に進行しなければならない。酸化状態の変化は、有利なことには、バンドギャップ、すなわち材料の価電子帯と伝導帯との間のエネルギー間隔の低減をもたらす、したがって電子伝導率の増大をもたらす。

【 0 0 5 1 】

本発明による上記の材料はその特性のために、より高い温度で特に発電プラントにおいて水素を分離するための結晶性および気密性の水素透過膜として使用されるときに、または SOFC 燃料電池の電解質として使用されるときにも特別な利点を有する。しかし、例えば $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ などの特に有利な組成は、約 800 の中温で早くもそれらの利点を示す。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 2 】

【図 1】図 1 は、水性ガスシフト反応器中での水素分離工程を概略的に説明する。

【図 2 a】図 2 a は構造を検討した結果を示す。

【図 2 b】図 2 b は構造を検討した結果を示す。

【図 2 c】図 2 c は構造を検討した結果を示す。

【図 2 d】図 2 d は構造を検討した結果を示す。

【図 2 e】図 2 e は構造を検討した結果を示す。

【図 2 f】図 2 f は構造を検討した結果を示す。

【図 2 g】図 2 g は構造を検討した結果を示す。

【図 2 h】図 2 h は構造を検討した結果を示す。

【図 2 i】図 2 i は構造を検討した結果を示す。

【図 3 a】図 3 a は構造を検討した結果を示す。

【図 3 b】図 3 b は構造を検討した結果を示す。

【図 3 c】図 3 c は構造を検討した結果を示す。

【図 3 d】図 3 d は構造を検討した結果を示す。

【図 4 a】図 4 a は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 b】図 4 b は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 c】図 4 c は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 d】図 4 d は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 e】図 4 e は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 f】図 4 f は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 g】図 4 g は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 h】図 4 h は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 4 i】図 4 i は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

10

【図 5 a】図 5 a は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 5 b】図 5 b は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 5 c】図 5 c は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 5 d】図 5 d は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 5 e】図 5 e は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 5 f】図 5 f は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【図 5 g】図 5 g は A 群および B 群の様々な材料について、伝導率試験の結果である。

【実施例】

【0053】

いくつかの実験データ（表）および図を引用しながら、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

20

【0054】

図 1 は、水性ガスシフト反応器中での水素分離工程を概略的に説明する。水性ガスシフト反応では、合成ガス中の CO 割合が最小限に抑えられると同時に H₂ 割合が増大する。

【化 1】



水蒸気を加えると、CO は若干発熱的に反応して、CO₂ および H₂ が生成する。水素は、選択膜、特に MPEP 膜によって混合気体から連続的に分離され、したがって反応が右側に移行する。

30

【0055】

本発明による結晶化プロトン - 電子混合伝導性膜では、分子状水素が、膜の水素リッチな面に解離吸着し、電子を供与しながら、MPEC 膜の酸化物材料にプロトンとして入る。水素分圧がより低い反応面では、プロトンが再化合して分子状水素を形成し、気相に放出される。

[A. ゴル - ゲル技法による MPEC 材料の調製]

【0056】

ここで適用される調製方法は、安定なタングステン含有およびランタン含有イオンを溶液中で得るクエン酸錯体形成の改変法に基づいている。酸化ランタン（例えば、Nd₂O₃、純度 99.9%）を化学量論量で、熱濃硝酸（65 体積%）に溶解し、こうして製造された硝酸塩は、クエン酸とモル比 1:2（カチオン電荷対クエン酸）で錯体を形成する。タングステン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウムまたは硝酸ウラニルを使用して、位置 B のイオンの別溶液を調製し（純度 > 99.5%）、これもまた、クエン酸（Fluka、99.5%）と同じモル比で錯体を形成させる。両方の場合とも、金属錯体形成プロセスは、120℃で 1 時間熱処理することによって増強される。次いで、水酸化アンモニウム（32 重量%）の添加を制御することによって、両溶液を中和し、室温（20~25℃）で混合する。次いで、こうして製造された溶液を、攪拌しながら徐々に 150℃まで加熱することによってだんだんと濃縮し、次いで発泡させ、すなわち重合させ、次いで生成した発泡体を乾燥する。こうして生成した生成物を、炭素汚染物を抜き出

40

50

し、混合酸化物の結晶化を促進するために、引き続いて空气中で焼成する。結晶化材料を 1 1 5 0 または 1 3 5 0 まで加熱する。

【 0 0 5 7 】

相安定性を確実に実現するために、調製は、1 0 % 過剰のタングステンを用いて実施され、それに対応して、以下においてパラメータ z で考慮されることに留意されたい。位置 A のカチオンと位置 B のカチオンの比は、常に 6 : 1 . 1 となるように選択された。

【 0 0 5 8 】

例えば、以下の材料を、このように調製した。

A 群：位置 A において置換（一般式： $L n_5 A W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ ）、式中 $x = 1/6$ 、 $y = 0$ 、 $z = 1.1$ 、および $L n = L a$ または $N d$ 、および $A = (L a、N d、C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、Y b)$ 。

10

特に、

$N d_6 W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、 $N d_5 L a W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、 $N d_5 C e W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、
 $N d_5 P r W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、 $N d_5 S m W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、 $N d_5 E u W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、
 $N d_5 G d W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、 $N d_5 T b W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、 $N d_5 Y b W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_5 E u W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、 $L a_5 C e W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 、および $L a_5 T b W_{1-x-y} O_{1.2-z}$ 。

20

B 群：位置 B において置換（一般式： $L n_6 (W_{1-y} B_y)_{1-x} O_{1.2-z}$ ）、式中、 $x = 0$ 、 $y = 0.455$ または 0.091 、 $z = 1.1$ 、および $L n = L a$ または $N d$ 、および $B = (M o、R e、U、C r、N b)$ 。

特に、

$N d_6 W_{1-x} M o_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $N d_6 W_{0.6} M o_{0.5} O_{1.2-z}$ 、 $N d_6 W R e_{0.1} O_{1.2-z}$ 、
 $N d_6 W_{0.6} R e_{0.5} O_{1.2-z}$ 、 $N d_6 W U_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $N d_6 W_{0.6} U_{0.5} O_{1.2-z}$ 、
 $N d_6 W C r_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $N d_6 W_{0.6} C r_{0.5} O_{1.2-z}$ 、 $N d_6 W N b_{0.1} O_{1.2-z}$ 、
 $N d_6 W_{0.6} N b_{0.5} O_{1.2-z}$ 、ならびに
 $L a_6 W M o_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_6 W_{0.6} M o_{0.5} O_{1.2-z}$ 、 $L a_6 W R e_{0.1} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_6 W_{0.6} R e_{0.5} O_{1.2-z}$ 、 $L a_6 W U_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_6 W_{0.6} U_{0.5} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_6 W C r_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_6 W_{0.6} C r_{0.5} O_{1.2-z}$ 、 $L a_6 W N b_{0.1} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_6 W_{0.6} N b_{0.5} O_{1.2-z}$ 。

30

【 0 0 5 9 】

第 3 群として、置換が位置 A と位置 B の両方で行われた本発明による材料（一般式： $L n_5 A (W_{1-y} B_y)_{1-x} O_{1.2-z}$ ）を調製した。式中、 $x = 1/6$ 、 $y = 0.455$ または 0.091 、 $z = 1.1$ であり、 $L n = L a$ および $B = (M o、R e、U、C r、N b)$ である。

40

特に、

$L a_5 N d W M o_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_5 N d W_{0.6} M o_{0.5} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_5 N d W R e_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_5 N d W_{0.6} R e_{0.5} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_5 N d W U_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_5 N d W_{0.6} U_{0.5} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_5 N d W C r_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_5 N d W_{0.6} C r_{0.5} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_5 N d W N b_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_5 N d W_{0.6} N b_{0.5} O_{1.2-z}$ 、
 $L a_5 C e W M o_{0.1} O_{1.2-z}$ 、 $L a_5 C e W_{0.6} M o_{0.5} O_{1.2-z}$ 、

50

$\text{La}_{0.5}\text{CeWRe}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{CeW}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{CeWU}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{CeW}_{0.6}\text{U}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{CeWCr}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{CeW}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{CeWNb}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{CeW}_{0.6}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{GdWMo}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{GdW}_{0.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{GdWRe}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{GdW}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{GdWU}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{GdW}_{0.6}\text{U}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{GdWCr}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{GdW}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 、
 $\text{La}_{0.5}\text{GdWNb}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、および $\text{La}_{0.5}\text{GdW}_{0.6}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{1.2}$ 。

【0060】

10

さらに、900 で10分間焼成し、100MPaで単軸圧縮された $\text{Ln}_{0.6}\text{W}_{1.1}\text{O}_1$ 材料(式中、 $\text{Ln} = \text{La}$ または Nd)の棒状試料を、比較する目的で調製した。基本状態の大きさは、 $40 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$ であった。棒状試料を、空气中で4時間、1150または1350で焼結した。

[B. 構造の検討]

【0061】

材料の構造は、XRD測定を利用して検討することができる。PANalytical社のX線回折装置システムを使用して、測定を実施した。単色のCu放射線を発生させるために、銅X線管を用いて、高速検出器X'Celeratorと組み合わせたX'Pert Pro Systemを操作する。XRDパターンを $20^\circ \sim 90^\circ$ の2 θ の範囲で記録し、ソフトウェアX'Pert High-score Plus(PANalytical)を使用して分析した。

20

【0062】

材料を様々な温度に加熱する場合、結果を比較することによって、温度による構造の変化を可視化することができる。図2a~2iおよび図3a~3dは構造を検討した結果を示す。

【0063】

上記のA群およびB群の検討された材料は、蛍石構造を示す(図2および3)。これは、プロトン伝導性相の形成およびドーピング元素(A2およびB2)の酸化物格子への組込みの指標である。

30

【0064】

[1]からの化合物 $\text{La}_{6-x}\text{Zr}_x\text{WO}_{12}$ を除いて、位置Aの2つ以上の元素および/または位置Bの2つ以上の元素の包括的化合物 A_6BO_{12} への同時組込みは、今まで文献に報告されていなかった。

[C. 伝導率の検討]

【0065】

焼結された長方形試料について、電気伝導率を、四点法によって標準的な方式で決定した。銀ペーストおよび銀線を接触剤として使用した。測定は、アルゴンおよび水素下、いずれの場合にも20、ならびに水で飽和などの様々な大気条件で行った。プログラム可能な電源(Keithley 2601)によって、定電流を提供した一方、マルチメータ(Keithley 3706)によって、試料全体にわたって電圧降下が検出された。熱的作用を排除し、非オーム応答を避けるために、電流と共に電圧を前方および後方の両方向で測定した。

40

【0066】

上記のA群およびB群の様々な材料について、伝導率試験の結果は、図4a~4iおよび5a~5gから明らかである。これらは、 $\text{Nd}_{0.6}\text{W}_{1.1}\text{O}_{1.2}$ からなる非ドーブ試料に比べて、湿潤アルゴンおよび水素雰囲気中で本発明による材料の全伝導率の改善を示す。

【0067】

例示の目的で、湿潤および乾燥雰囲気中で800における被検試料の電気伝導率を、

50

さらに下記にも表の形で示す。これらの試料も、1350 で焼結した。

【表 1】

位置A置換材料（一般式： $\text{Nd}_5\text{AW}_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$ ）に関するイオン-電子混合伝導率測定（図4から）

A =	アルゴン-800℃ (湿潤)	活性化エネルギー	H_2 -800℃ (湿潤)	活性化エネルギー
	$\times 10^{-4} [\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$	$E_{\text{act}} [\text{kJ/mol}]$	$\times 10^{-4} [\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$	$E_{\text{act}} [\text{kJ/mol}]$
Nd	2.90	57.9	2.00	115.8
Ce	1.45	116.4	167	75.6
Eu	0.20	77.2	3.22	111.9
Gd	1.22	65.6	1.18	99.2
La	7.03	47.3	3.06	86.5
Pr	4.89	66.4	4.11	81.6
Sm	1.40	62.8	1.73	111.7
Yb	1.82	62.7	2.14	107.0

10

20

【表 2】

位置B置換材料（一般式： $\text{Nd}_6(\text{W}_{1-y}\text{B}_y)_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$ ）に関するイオン-電子混合伝導率測定（図5から）

	アルゴン-800℃ (湿潤)	H_2 -800℃ (湿潤)
	$\times 10^{-4} [\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$	$\times 10^{-4} [\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$
$\text{Nd}_6(\text{W}_{0.9}\text{Re}_{0.1})_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$	2.8	6.6
$\text{Nd}_6(\text{W}_{0.5}\text{Re}_{0.5})_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$	24	93
$\text{Nd}_6(\text{W}_{0.5}\text{U}_{0.5})_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$	0.61	4.7
$\text{Nd}_6(\text{W}_{0.9}\text{U}_{0.1})_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$	9.8	7.2
$\text{Nd}_6(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$	2.8	220
$\text{Nd}_6(\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})_{1.1}\text{O}_{12-\delta}$	3.3	3.4

30

40

[D . 透過性試]

【 0 0 6 8 】

直径15mmの試料薄片を用いて、透過性に関する測定を行った。この場合、試料はそれぞれ、1550 で焼結した厚さ900μmの気密性材料薄片からなるものであった。薄片の両面を、スクリーン印刷により、厚さ20μmのPtインク（Mateck、Germany）からなる層でコーティングし、表面での水素交換を改善することを目的とする。金製O-リングを使用して、密封を行った。室温（ $T = 25$ ）において水で飽和させたモル比1：1または1：5の H_2 -He混合気体（ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025$ 気圧）から

50

水素を分離した。混合気体の全連続ガスフラックスは、120 mL / 分であり、フラッシングガスのアルゴンのそれは、180 mL / 分であった。

【0069】

膜の透過物側のフラッシングガス中の水素含有量を、ガスクロマトグラフ (Molsieve 5A、Poraplot-Q ガラスキャピラリー、および CP-Sil モジュールを備えた Varian CP-4900 micro GC) によって分析した。したがって、理想気体の法則の仮定に基づいて、フラッシングガスのガスフラックスと共に、水素フラックスを決定することができる。

【0070】

透過性の結果から、 $\text{Nd}_6\text{W}_{1.1}\text{O}_{12}$ に比べて、本発明による置換された材料 $\text{Nd}_5\text{EuW}_{1.1}\text{O}_{12}$ の透過性は高いことが明らかになった。

【0071】

位置 A 置換材料 ($\text{Nd}_5\text{LaW}_{1.1}\text{O}_{12}$) および位置 B 置換材料 ($\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$) からなる試験膜での湿潤 H_2 の透過性試験と、 $\text{Nd}_6\text{W}_{1.1}\text{O}_{12}$ を含む試験膜での透過性試験との比較を以下の表に示す (20% H_2 混合物の場合、図 6 a から、50% H_2 混合物の場合、図 6 b から)。

【表 3】

	$\text{J H}_2 [\text{ml min}^{-1} \text{cm}^{-2}]$					
温度 [°C]	$\text{Nd}_6\text{W}_{1.1}\text{O}_{12}$ (比較)		$\text{Nd}_5\text{LaW}_{1.1}\text{O}_{12}$		$\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$	
	20 % H_2	50 % H_2	20 % H_2	50 % H_2	20 % H_2	50 % H_2
1000	0.0240	0.0292	0.0375	0.0468	0.0608	0.0802
950	0.0153	0.0191	0.0200	0.0243	0.0499	0.0642
900	0.0105	0.0119	0.0105	0.0134	0.0350	0.0459
850	0.004	0.007	0.00683	0.00704	0.02686	0.03325
800	0.003	0.005	0.00442	0.00467	0.01392	0.01752

【0072】

位置 B 置換材料 $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ は、現在のところ最高の水素透過性値を示し (表 3 を参照のこと)、したがって燃焼前方式の発電プラントにおいてプロトン - 電子混合伝導性膜として使用するのに特に有利で好適である。その良好な水素透過性に加えて、混合伝導率が高く、攻撃的な雰囲気に対する耐薬品性が良好であり、かつ耐久性が良好であることを特徴とする。これらの特性は、約 800 の中温で早くもこの材料中に見出されるということを特に強調しなければならない。例えば、 $\text{Nd}_6\text{W}_{0.6}\text{Re}_{0.5}\text{O}_{12}$ (位置 B 置換) からなる膜を通る水素フラックスは、800 であっても、 $\text{Nd}_6\text{W}_{1.1}\text{O}_{12}$ (やはり、位置 B 置換) からなる膜のすでに 3 ~ 4 倍である。

【0073】

本出願に引用された文献

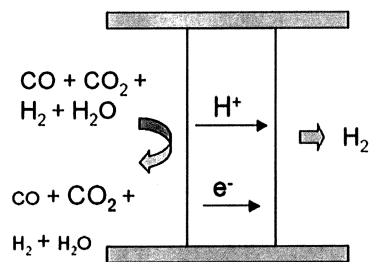
[1] Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H., Solid State Ionics 2001, 143 (1), 117 - 123.

[2] Haugsrud R., Solid State Ionics 2007, 178, pages 555 - 560.

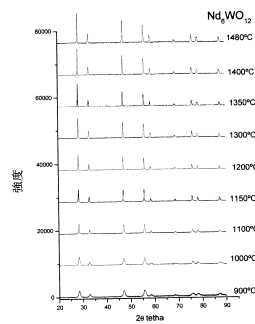
[3] Yoshimura M., Baumard, J. F., Materia

Is Research Bulletin, Volume 10, Issue 9
 , September 1975, pages 983 - 988.

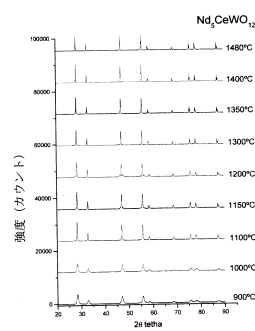
【図 1】



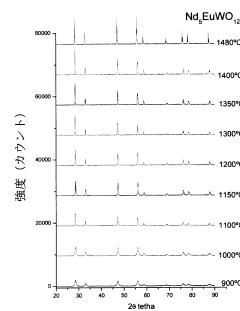
【図 2 a】



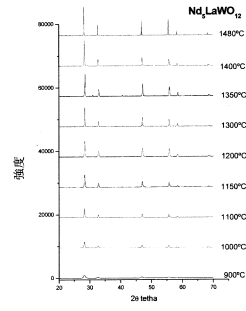
【図 2 b】



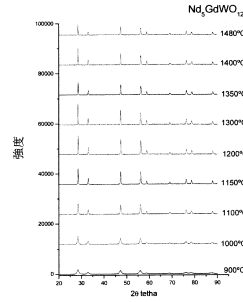
【図 2 c】



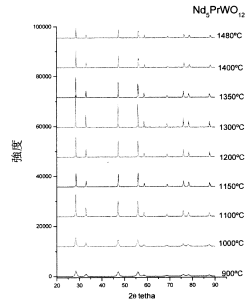
【図 2 d】



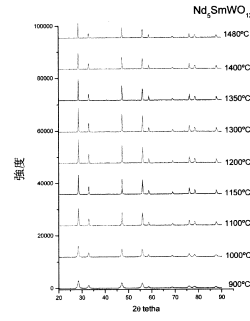
【図 2 f】



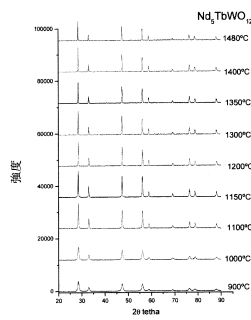
【図 2 e】



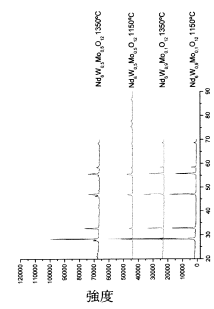
【図 2 g】



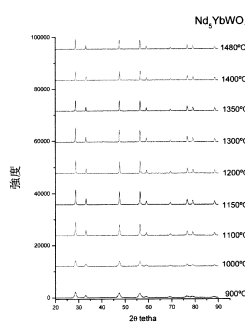
【図 2 h】



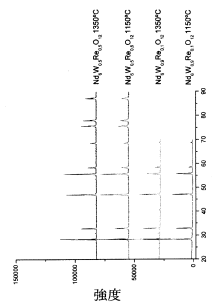
【図 3 a】



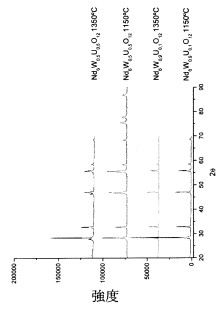
【図 2 i】



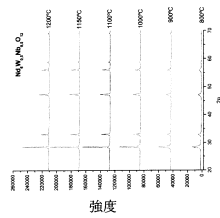
【図 3 b】



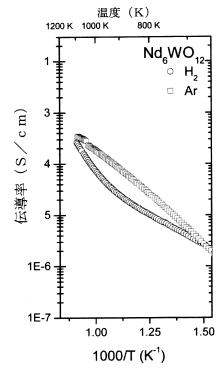
【図 3 c】



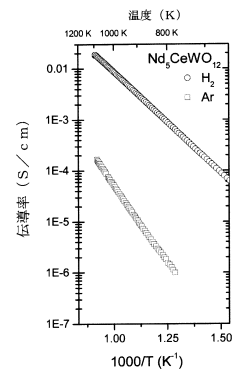
【図 3 d】



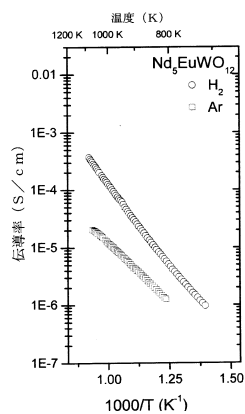
【図 4 a】



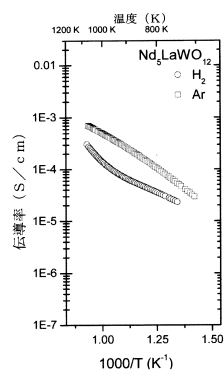
【図 4 b】



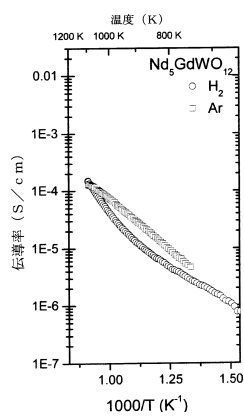
【図 4 c】



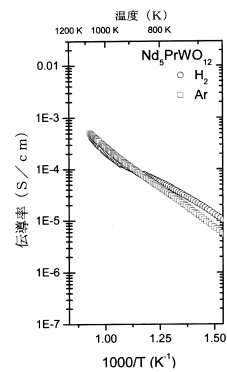
【図 4 e】



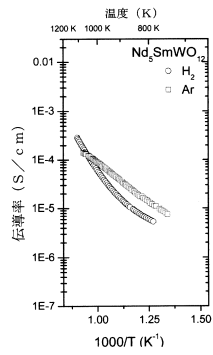
【図 4 d】



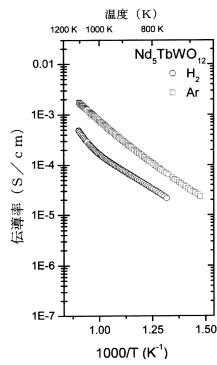
【図 4 f】



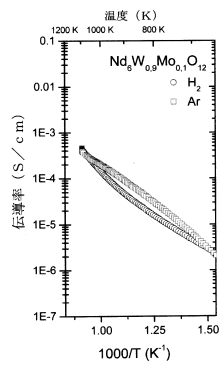
【図 4 g】



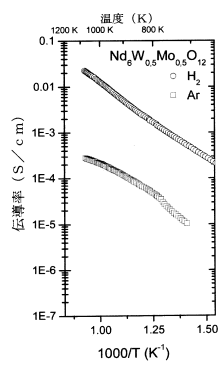
【図 4 h】



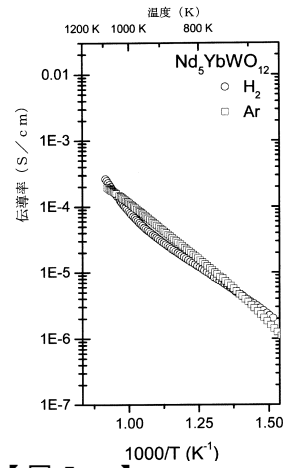
【図 5 b】



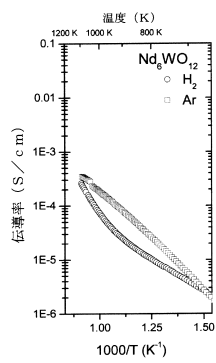
【図 5 c】



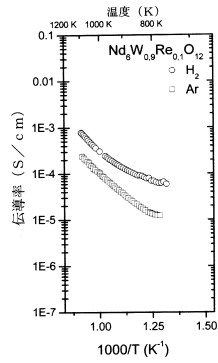
【図 4 i】



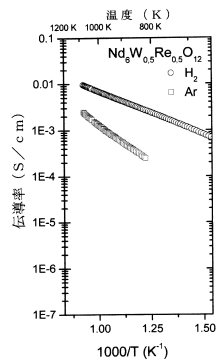
【図 5 a】



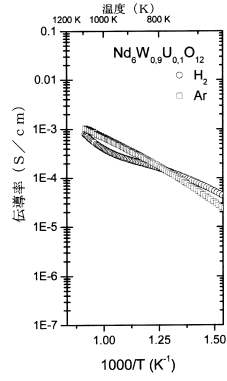
【図 5 d】



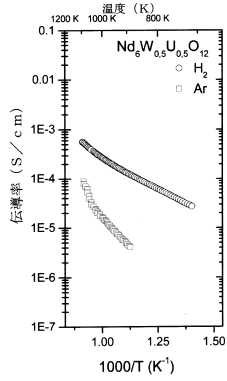
【図 5 e】



【図 5 f】



【図 5 g】



【図 6 a】

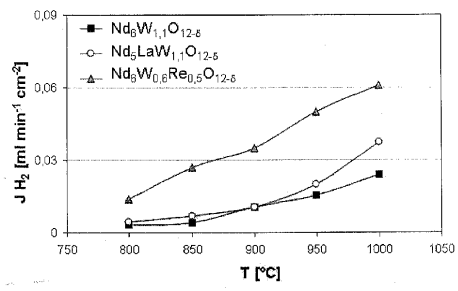


Figure 6a

【図 6 b】

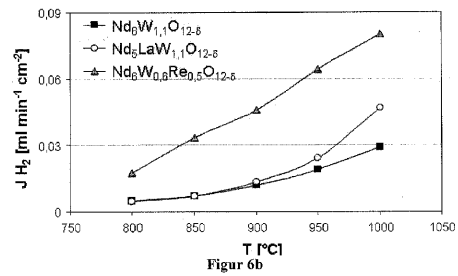


Figure 6b

フロントページの続き

- (74)代理人 100152803
弁理士 今井 哲也
- (74)代理人 100154184
弁理士 生富 成一
- (74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
- (72)発明者 ウィルヘルム アルベルト ムランベール
オランダ国 エーエ ヴィジレン 6294 セント マティヌシュトラセ 23
- (72)発明者 マリヤ イバノーバ
ドイツ国 ユーリッヒ 52428 エービービー 144 ヴィーゼンシュトラセ 6ジー
- (72)発明者 ハンス ペーター ブッククレマー
ドイツ国 ハインスベルク 52525 イム ミューレンカンブ 31
- (72)発明者 デートレフ シュテーター
ドイツ国 ニーダーツィアー 52382 タウベンフォルスト 9
- (72)発明者 ホセ マニユエル セラ アルファロ
スペイン国 バレンシア 46021 シーノルーベン ダリア エヌユーエム 16 ピーティ
ーエー 17
- (72)発明者 ソニア エスコラスティコ
スペイン国 バレンシア ジレット 46149 シーノ9 デ オクテウブレ 6エー

審査官 富永 正史

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第01048613 (EP, A1)
国際公開第2004/074175 (WO, A1)
国際公開第2006/016628 (WO, A1)
特開2008-239353 (JP, A)
特開2007-234244 (JP, A)
特開2007-141623 (JP, A)
R. HAUGSRUD ET AL, Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of La₆WO₁₂, JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, 2008年, Vol.69, pages 1758-1765
M. YOSHIMURA ET AL, Electrical conductivity of solid solutions in the system CeO₂-La₆-WO₁₂, MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 1975年, Vol.10, pages 983-988
T. SHIMURA ET AL, Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures, SOLID STATE IONICS, 2001年, Vol.143, pages 117-123
R. HAUGSRUD, Defects and transport properties in Ln₆WO₁₂ (Ln=La, Nd, Gd, Er), SOLID STATE IONICS, 2007年, Vol.178, pages 555-560

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00 - 71/82
B01D 53/22
C01G 41/00
C01G 43/00
C01G 47/00
H01M 8/02