



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 35 418 T2 2008.03.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 189 678 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 35 418.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/07458**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 918 200.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/056425**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.03.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 53/22 (2006.01)**

C01B 3/50 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 63/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

274154 22.03.1999 US

(73) Patentinhaber:

IdaTech, LLC., Bend, Oreg., US

(74) Vertreter:

Koepe & Partner, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

EDLUND, David J., Bend, OR 97701, US

(54) Bezeichnung: **WASSERSTOFF-DURCHLÄSSIGE METALLMEMBRAN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Bereich der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein für Wasserstoff durchlässige Membranen und betrifft noch spezieller eine für Wasserstoff durchlässige Membran mit erhöhter Wasserstoff-Durchlässigkeit und betrifft ein Verfahren zu deren Herstellung.

Hintergrund und Zusammenfassung der Erfindung

[0002] Gereinigter Wasserstoff wird bei der Herstellung vieler Produkte verwendet, einschließlich der Herstellung von Metallen, verzehrbaren Fetten und Ölen sowie Halbleitern und mikroelektronischen Bauteilen. Gereinigter Wasserstoff ist auch eine wichtige Brennstoff-Quelle für viele Energie-Umwandlungsvorrichtungen wie beispielsweise Brennstoffzellen-Systeme und speziell Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzellen-Systeme (proton-exchange-membrane-fuel-cell systems; PEMFC systems). Beispielsweise machen Brennstoffzellen Gebrauch von gereinigtem Wasserstoff und einem Oxidationsmittel zur Erzeugung eines elektrischen Potentials. Durch chemische Reaktion produziert ein Prozess, der als Dampf-Reformieren bekannt ist, Wasserstoff und bestimmte Nebenprodukte oder Verunreinigungen. Ein anschließender Reinigungsprozess entfernt die unerwünschten Verunreinigungen und liefert so Wasserstoff, der ausreichend gereinigt für eine Anwendung in einer Brennstoffzelle ist. Beispiele von Brennstoffzellen-Systemen sind offenbart in dem US-Patent Nr. 5,861,137 und in den US-Patenten Nrn. 5,997,594 sowie 6,376,113.

[0003] In einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung bereit ein Verfahren zur Bildung einer für Wasserstoff durchlässigen Metall-Membran, das gekennzeichnet ist durch

- Aufbringen eines Ätz-Mittels auf einen Bereich wenigstens einer der einander gegenüberliegenden Oberflächen einer für Wasserstoff durchlässigen Metall-Membran unter Verringerung der Dicke und unter Erhöhung der Oberflächen-Rauheit der Membran in dem Bereich, verglichen mit der Dicke und Oberflächen-Rauheit der Membran vor dem Aufbringen des Ätzmittels.

[0004] In einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung bereit eine für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran, die umfasst:

- eine für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran, die wenigstens im Wesentlichen gebildet ist aus einem für Wasserstoff durchlässigen Material, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen geätzten Bereich und einen ungeätzten Bereich aufweist, und weiter worin der geätzte Bereich der Membran dünner ist als der ungeätzte Bereich.

[0005] Die Erfindung schließt noch spezieller eine für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran mit erhöhtem Wasserstoff-Fluss ein, verglichen mit herkömmlichen, für Wasserstoff durchlässigen Metall-Membranen, wie beispielsweise solchen aus der Druckschrift US 5,782,960, die eine Wasserstoff-Trenn-Membran offenbart, die eine für Wasserstoff durchlässige Metallfolie aufweist, die auf einen porösen Metall-Träger laminiert ist. Ohne die Erfordernisse Selektivität oder Reinheit aufzugeben, ermöglicht die Membran einen größeren Wasserstoff-Durchsatz. Ein Verfahren zur Herstellung der Membran schließt wenigstens einen Ätz-Schritt ein, in dem eine Volumen-Menge Ätzmittel verwendet wird, um selektiv Material von der Membran-Oberfläche zu entfernen. Verfahren zum Entdecken und Reparieren von Löchern oder anderen Defekten in der Membran werden ebenfalls offenbart.

[0006] Viele andere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden Fachleuten, die in diesem technischen Bereich versiert sind, offenbar bei Bezugnahme auf die detaillierte Beschreibung, die nun nachfolgt, und die beigefügten Figuren, in denen bevorzugte Ausführungsformen, die die Prinzipien der vorliegenden Erfindung inkorporieren, als lediglich veranschaulichende Beispiele offenbart sind.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0007] [Fig. 1](#) ist eine isometrische Ansicht einer ungeätzten, für Wasserstoff durchlässigen Metall-Membran.

[0008] [Fig. 2](#) ist ein Querschnitts-Detail der Membran von [Fig. 1](#) mit einem daran befestigten Rahmen.

[0009] [Fig. 3](#) ist eine isometrische Ansicht der Membran von [Fig. 1](#), nachdem sie gemäß einer Verfahrensweise der vorliegenden Erfindung geätzt wurde.

[0010] [Fig. 4](#) ist ein Querschnitts-Detail der Membran von [Fig. 3](#).

[0011] [Fig. 5](#) ist eine isometrische Ansicht der Membran von [Fig. 1](#), bei der ein absorbierendes Medium über einen Anwendungsbereich einer der Oberflächen der Membran platziert wurde.

[0012] [Fig. 6](#) ist ein Querschnitts-Detail der Membran von [Fig. 5](#).

[0013] [Fig. 7](#) ist das Detail von [Fig. 4](#) mit einem Loch, das allgemein bei „60“ angegeben ist.

[0014] [Fig. 8](#) ist ein Detail von [Fig. 7](#), bei dem das Loch repariert ist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0015] Eine ungeätzte, für Wasserstoff durchlässige Membran ist in [Fig. 1](#) gezeigt und allgemein bei der Bezugsziffer „10“ angegeben. Die Membran 10 schließt ein Paar allgemein einander gegenüberliegende Oberflächen 12 und 14 und eine Kante 16 ein, die die Umfänge der Oberflächen vereinigt. Jede Oberfläche 12 und 14 schließt einen Außenkanten-Bereich 18 ein, der einen zentralen Bereich 20 umgibt. Die Membran 10 ist typischerweise durch Walzen gebildet und – wie gezeigt – weist eine allgemein rechteckige, plattenartige Konfiguration mit einer konstanten Dicke auf. Es sollte verstanden werden, dass die Membran 10 jede beliebige geometrische oder unregelmäßige Form aufweisen kann, beispielsweise durch Schneiden der gebildeten Membran in eine gewünschte Form aufgrund der Präferenzen eines Anwenders oder aufgrund von Erfordernissen bei der Anwendung.

[0016] In [Fig. 2](#) ist die Membran 10 im Querschnitt gezeigt, und es kann gesehen werden, dass die Dicke 22 der Membran, gemessen zwischen den zentralen Bereichen, dieselbe ist wie die Dicke 24, gemessen zwischen den Kanten-Bereichen. In den Figuren sollte verstanden werden, dass die Dicken der Membranen und nachfolgend beschriebene absorbierende Medien und Rahmen aus Gründen der besseren Veranschaulichung überhöht wurden. Typischerweise haben für Wasserstoff durchlässige Membranen eine Dicke, die geringer ist als etwa 50 µm, obwohl der offenbarte Ätz-Prozess auch bei dickeren Membranen angewendet werden kann. Auch in [Fig. 2](#) gezeigt ist ein Abschnitt eines Rahmens 26, der an der Membran befestigt werden kann, wie beispielsweise um einen Abschnitt oder den gesamten Kanten-Bereich 18. Der Rahmen 26 wird aus einem haltbareren Material als die Membran gebildet und liefert eine Träger-Struktur für die Membran. Der Rahmen 26 kann an einer oder beiden Oberflächen der Membran befestigt werden.

[0017] Bei der Verwendung stellt die Membran 10 einen Mechanismus zum Entfernen von Wasserstoff aus Mischungen von Gasen bereit, da sie es selektiv ermöglicht, dass Wasserstoff durch die Membran hindurchtritt. Die Strömungsrate (oder der Fluss) für Wasserstoff durch die Membran 10 wird typischerweise erhöht durch Bereitstellen eines Druck-Differentials zwischen einer gemischten Gas-Mischung auf einer Seite der Membran und auf der Seite der Membran, zu der Wasserstoff wandert, wobei die Seite der Membran mit der Mischung bei einem höheren Druck vorliegt als die andere Seite.

[0018] Die Membran 10 ist gebildet aus einem für Wasserstoff durchlässigen Metall oder einer für Wasserstoff durchlässigen Metall-Legierung, wie beispielsweise aus Palladium oder aus einer Palladium-Legierung. Ein Beispiel einer derartigen Legierung besteht aus 60 Gew.-% Palladium und 40 Gew.-% Kupfer (allgemein bekannt als Pd-40Cu). Da Palladium und Palladium-Legierungen teuer sind, sollte die Dicke der Membran minimal sein, d. h. so dünn wie möglich, ohne eine übermäßig hohe Zahl von Löchern in der Membran einzuführen. Löcher in der Membran sind nicht erwünscht, da Löcher ermöglichen, dass alle gasförmigen Komponenten, einschließlich der Verunreinigungen, durch die Membran hindurchtreten, wodurch sie der Wasserstoff-Selektivität der Membran entgegenwirken.

[0019] Es ist bekannt, für Wasserstoff durchlässige Metall-Membranen durch Walzen zu bilden, wie beispielsweise die Membran 10, so dass sie sehr dünn sind, beispielsweise mit Dicken von weniger als etwa 50 µm und noch weiter verbreitet mit Dicken von etwa 25 µm. Der Fluss durch eine für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran ist umgekehrt proportional der Membran-Dicke. Daher wird erwartet, dass durch Senken der Dicke der Membran der Fluss durch die Membran erhöht wird, und umgekehrt. In der nachfolgenden Tabelle 1 ist der erwartete Fluss von Wasserstoff durch verschiedene Dicken von Pd-40Cu-Membranen gezeigt.

Tabelle 1

Erwarteter Wasserstoff-Fluss durch Pd-40Cu-Membranen bei 400 °C und 100 psig (690 kPa Überdruck) an zugeführtem Wasserstoff, wobei der Permeat-Wasserstoff bei Umgebungsdruck vorliegt

Membran-Dicke (μm)	Erwarteter Wasserstoff-Fluss ($\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$)
25	60
17	88
15	100

[0020] Über die Erhöhung des Flusses hinaus, der durch Senken der Dicke der Membran erhalten wird, erhöhen sich auch die Kosten zum Erhalt der Membran, wenn sich die Dicke der Membran reduziert. Auch wird dann, wenn die Dicke der Membran sinkt, die Membran zerbrechlicher und schwieriger zu handhaben, ohne sie zu beschädigen.

[0021] Durch den Ätz-Prozess oder das Ätz-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, das weiter im Einzelnen nachfolgend diskutiert wird, kann die Dicke eines Abschnitts der Membran wie beispielsweise des zentralen Abschnitts **20** selektiv reduziert werden, wobei man den restlichen Abschnitt der Membran, wie beispielsweise die Kanten-Region **18**, bei seiner ursprünglichen Dicke belässt. Daher wird ein größerer Fluss in dem dünneren, geätzten Bereich erhalten, während man einen dickeren, besser haltbaren Kanten-Bereich belässt, der den zentralen Bereich bindet und dadurch einen Träger für die Membran liefert.

[0022] Beispielsweise ist eine geätzte Membran, die gemäß einem Ätz-Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, in [Fig. 3](#) gezeigt und allgemein mit „**30**“ veranschaulicht. Wie die Membran **10** schließt die Membran **30** ein Paar allgemein einander gegenüberliegender Oberflächen **32** und **34** und eine Kante **36** ein, die die Oberflächen vereinigt. Jede Oberfläche **32** und **34** schließt einen Außenkanten-Bereich **38** ein, der einen zentralen Bereich **40** umgibt. Die Membran **30** wird aus irgendeinem der oben diskutierten, für Wasserstoff durchlässigen Metall-Materialien gebildet und kann jede beliebige der oben diskutierten Konfigurationen und Formen aufweisen. Im Unterschied zur Membran **10** ist jedoch die Dicke der Membran **30**, gemessen zwischen den zentralen Bereichen **40**, geringer als die Dicke **44**, gemessen zwischen den Kanten-Bereichen, wie es schematisch in [Fig. 4](#) veranschaulicht ist. Daher ist der Wasserstoff-Fluss durch den zentralen Bereich größer als derjenige durch den Kanten-Bereich, wie von der obigen Diskussion der umgekehrt proportionalen Beziehung zwischen Membran-Dicke und Wasserstoff-Fluss erwartet wird.

[0023] Jedoch ist ein unerwarteter Vorteil des chemischen Ätzens der Membran, wie es in der vorliegenden Beschreibung offenbart wird, derjenige, dass der Wasserstoff-Fluss durch den geätzten Bereich denjenigen übersteigt, der für durch Walzen gebildete Membranen gleicher Dicke erwartet oder gemessen wurde. Wie nachfolgend in Tabelle 2 gezeigt ist, führt das Verfahren der vorliegenden Erfindung zu einer für Wasserstoff durchlässigen Metall-Membran mit signifikant größerem Fluss als ungeätzte Membranen ähnlicher Dicken.

Tabelle 2

Wasserstoff-Fluss durch geätzte und ungeätzte Pd-40Cu-Membranen bei 400 °C und 100 psig (690 kPa Überdruck) an Druck des zugeführten Wasserstoffs, wobei der Permeat-Wasserstoff bei Umgebungsdruck vorliegt;
Ätzmittel: Königswasser

Ätz-Zeit (min)	Membran-Dicke (μm)	beobachteter Wasserstoff-Fluss ($\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$)	Erwarteter Wasserstoff-Fluss ($\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$)
keine	25	60	60
2,0	17	94	88
2,5	15	122	100

[0024] Wie die obige Tabelle demonstriert, produziert das erfundene Verfahren für Wasserstoff durchlässige Metall-Membranen, die einen erhöhten Wasserstoff-Durchsatz erlauben, verglichen mit ungeätzten Membranen ähnlicher Dicke, durch Erhöhen der Rauheit und der Oberfläche des geätzten Bereichs der Membran. Viel-

leicht noch wichtiger wird dieser Anstieg des Durchsatzes erreicht, ohne die Selektivität für Wasserstoff oder die Reinheit des gewonnenen Wasserstoff-Gases, das durch die Membran hindurch getreten ist, aufzugeben.

[0025] Eine Erhöhung der Oberflächen-Rauheit der Membran ist speziell nützlich, da die Dicke der Membran auf weniger als 25 µm reduziert wird, speziell weniger als 20 µm. Da die Membran-Dicke reduziert wird, werden die Geschwindigkeiten der Oberflächen-Reaktion, die den Transport von gasförmigem molekularem Wasserstoff auf die Oberfläche der Metall-Membran bestimmt, wichtiger für die Gesamt-Permeationsrate von Wasserstoff durch die Membran. In extremen Fällen, in denen die Membran recht dünn ist (weniger als etwa 15 µm), sind die Geschwindigkeiten der Oberflächen-Reaktion signifikant im Bestimmen der Gesamt-Permeationsrate von Wasserstoff durch die Membran. Daher erhöht eine Erhöhung der Oberfläche die Rate der Wasserstoff-Permeation. Diese steht im Gegensatz zu relativ dicken Membranen (größer als 25 µm), in denen die Geschwindigkeiten der Oberflächen-Reaktion weniger wichtig sind und die Gesamt-Permeationsrate von Wasserstoff durch die Membran bestimmt wird durch die Massen-Diffusion von Wasserstoff durch die Membran.

[0026] Damit führt der Ätz-Prozess zu einer Gesamt-Reduktion der Dicke der Membran und zu einer Erhöhung der Oberflächen-Rauheit (und Oberfläche) der Membran. Diese Verbesserungen führen zu einer Erhöhung des Wasserstoff-Flusses und Reduzieren die Menge an Material (z. B. Palladium-Legierung), das benötigt wird, während sie noch die Selektivität der Membran für Wasserstoff aufrechterhalten.

[0027] In dem erfundenen Ätz-Prozess wird ein Ätzmittel zum selektiven Reduzieren der Dicke der Membran verwendet. Wenn das Ätzmittel-Material von der Oberfläche einer Membran entfernt (oder weggeätzt), erhöht das Ätzmittel auch die Oberflächen-Rauheit und die Oberfläche der Membran in dem geätzten Bereich.

[0028] Beispiele geeigneter Ätzmittel sind oxidierende Mittel und Säuren. Beispielsweise sind oxidierende Säuren Salpetersäure. Andere geeignete Beispiele sind Kombinationen von Salpetersäure mit anderen Säuren, wie beispielsweise Aqua Regia (Königswasser; eine Mischung aus 25 Vol.-% konzentrierter Salpetersäure und 75 Vol.-% konzentrierter Chlorwasserstoffsäure). Ein weiteres spezielles Beispiel eines Ätzmittels, das zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut geeignet ist, ist eine Mischung, die 67 Gew.-% konzentrierter Salpetersäure und 33 Gew.-% einer wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol umfasst. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung der wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol ist, 4 Gew.-% Polyvinylalkohol (mittleres Molekulargewicht: 124.000 bis 186.000; Hydrolyse-Grad 87% bis 89%; Firma Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) in entionisiertem Wasser zu lösen. Die offenbarten Beispiele von Ätzmitteln dienen nur veranschaulichenden Zwecken und sollten nicht so verstanden werden, dass sie beschränkende Beispiele sind. Beispielsweise kann die relative Prozentmenge einer Säure erhöht oder erniedrigt werden, um das Ätzmittel jeweils reaktiver oder weniger reaktiv zu machen, je nachdem wie es erwünscht ist.

[0029] In einem ersten Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein ausgewähltes Ätzmittel auf wenigstens eine der Oberflächen der Membran aufgebracht. Sobald dieses einmal aufgebracht ist, entfernt das Ätzmittel Material von der Oberfläche der Membran, erhöht dadurch deren Oberflächen-Rauheit und reduziert die Dicke der Membran in dem geätzten Bereich. Nach einer definierten Zeitdauer wird das Ätzmittel entfernt. Das in der vorliegenden Beschreibung offenbarte Ätz-Verfahren wird typischerweise durchgeführt unter Umgebungs-Bedingungen (Temperatur und Druck), obwohl es sich versteht, dass das Verfahren auch bei erhöhten oder verringerten Temperaturen und Drücken durchgeführt werden könnte.

[0030] Der Ätz-Prozess ist begrenzt entweder durch die Zeit, während der die Membran dem Ätzmittel ausgesetzt ist, oder durch die reaktiven Elemente des Ätzmittels. In dem letztgenannten Szenario sollte verstanden werden, dass die Ätz-Reaktion selbstbeschränkend dahingehend ist, dass die Reaktion einen Gleichgewichts-Zustand erreicht, in dem die Konzentration von gelöster Membran in der Ätz-Lösung relativ konstant bleibt. Ohne Berücksichtigung des beschränkenden Faktors in dem Prozess ist es wichtig, ein Volumen und eine Konzentration an Ätzmittel für eine Zeitdauer anzuwenden, die nicht dazu führt, dass das Ätzmittel wesentliche Löcher in der Membran schafft oder diese vollständig löst. Vorzugsweise werden keine Löcher in der Membran während des Ätz-Prozesses geschaffen.

[0031] Wenn man das Ätzmittel auf eine Oberfläche der Membran **10** aufbringt, um die Membran **30** zu produzieren, ist es wünschenswert, den Bereich der Oberfläche zu steuern, über den sich das Ätzmittel ausdehnt. Es ist auch wünschenswert, eine gleichmäßige Verteilung von Ätzmittel über diesen Aufbringungsbereich aufrechtzuerhalten. Wenn der Aufbringungsbereich des Ätzmittels nicht gesteuert wird, dann kann das Ätzmittel-Material von anderen, nicht erwünschten Bereichen der Membran entfernen, wie beispielsweise vom Kantenbereich, oder kann Materialien schädigen, die mit der Membran verbunden sind, wie beispielsweise einen damit verbundenen Rahmen. Wenn eine gleichmäßige Verteilung von Ätzmittel nicht aufrechterhalten wird,

können Bereiche mit erhöhtem Ätzmittel-Gehalt zu viel Material entfernt aufweisen, was zu Löchern in der Membran führt. In ähnlicher Weise können andere Bereiche nicht genügend Material entfernt aufweisen, was zu weniger als der gewünschten Verringerung der Dicke und Erhöhung des Flusses führt.

[0032] Zur Steuerung der Verteilung von Ätzmittel innerhalb des gewünschten Anwendungsbereichs wird ein absorbierendes Medium auf die Membran **10** gelegt und definiert einen zu ätzenden Anwendungsbereich. Beispielsweise ist in den [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) das absorbierende Medium allgemein mit „**50**“ bezeichnet und deckt einen Anwendungsbereich **52** der Oberfläche **12** ab. Wie gezeigt, ist das Medium **50** größtmäßig so beschaffen, dass es nur einen zentralen Bereich der Oberfläche **12** abdeckt; es sollte jedoch verstanden werden, dass ein Medium **50** selektiv größtmäßig so beschaffen sein kann, dass es Anwendungs-Bereiche jeder beliebigen gewünschten Größe und Form definiert, bis hin zur kompletten Ausdehnung über die Oberfläche **12**. Typischerweise wird jedoch nur ein zentraler Abschnitt jeder Oberfläche behandelt, was einen ungeätzten Umfang größerer Dicke belässt als den zentralen Bereich. Dieser ungeätzte Bereich liefert aufgrund seiner größeren Dicke Festigkeit und Stütze für eine Membran **10**, während er immer noch zur Wasserstoff-Permeabilität der Membran beiträgt.

[0033] Über die Tatsache hinaus, dass das Medium **50** so gewählt wird, dass es das spezielle Ätzmittel absorbiert, ohne nachteilig mit dem Ätzmittel oder der Metall-Membran zu reagieren, ist es bevorzugt, dass es ein im Wesentlichen einheitliches Absorptionsvermögen und eine im Wesentlichen einheitliche Diffusionsfähigkeit über seine Länge aufweist. Wenn das Medium **50** das Ätzmittel einheitlich über seine Länge absorbiert und verteilt, verteilt es das Ätzmittel gleichmäßig über den Anwendungsbereich, wodurch im Wesentlichen dieselbe Menge an Material über den gesamten Anwendungsbereich entfernt wird. Der Vorteil dieser Fallgestaltung ist nicht nur, dass eine gewisse Menge an Ätzmittel in Kontakt mit dem gesamten Anwendungsbereich ist und dadurch von diesem Material entfernt, sondern auch, dass das Ätzmittel gleichmäßig über den Anwendungsbereich verteilt ist. Daher verhindert das Medium **50**, dass zu viel Ätzmittel in einem Bereich lokalisiert ist, was dazu führen würde, dass zu viel Material entfernt wird. In einem Bereich, in dem zu viel Ätzmittel aufgebracht wird, wird der Überschuss an Ätzmittel von dem Bereich weggezogen zu anderen Bereichen des Mediums, wo weniger Ätzmittel aufgebracht wird. In ähnlicher Weise zieht das Medium in einen Bereich, in dem zu wenig Ätzmittel aufgebracht wird, Ätzmittel zu diesem Bereich und erzeugt so eine gleichmäßige Verteilung über das Medium hinweg und dadurch über den Aufbringungs-Bereich.

[0034] Als Ergebnis dessen wird die Reduktion der Dicke der Membran **10** relativ einheitlich über den Aufbringungs-Bereich und – vielleicht noch wichtiger – wird so reproduzierbar ohne Berücksichtigung der genauen Rate und Position, mit bzw. an der das Ätzmittel aufgebracht wird. Daher sollte mit derselben Größe und demselben Typ Medium **50** und demselben Volumen Ätzmittel **54** die resultierende Verringerung der Dicke für Membranen derselben Zusammensetzung reproduzierbar sein. Natürlich versteht es sich, dass Ätzen Material von der Oberfläche der Membran entfernt, was zu einer ungleichmäßigen, rauen Oberfläche mit erhöhtem Wert der Oberfläche gegenüber der ungeätzten Oberfläche führt. Daher ist die exakte Oberflächen-Topografie nicht ersichtlich. Jedoch sollte die mittlere Dicke, gemessen über einen Querschnitt der Membran, reproduzierbar sein. Beispielsweise ist in [Fig. 4](#) die mittlere Dicke zwischen dem zentralen Bereich **40** mit gestrichelten Linien angegeben.

[0035] Da das Medium **50** im Wesentlichen die Grenzen des Anwendungsbereichs **52** definiert, sollte das Medium **50** größtmäßig bestimmt werden, bevor man es auf die Oberfläche platziert, die geätzt werden soll. Nach dem Auflegen des Mediums in der gewünschten Position auf eine der Oberflächen der Membran, wie beispielsweise die Oberfläche **12**, wie sie in [Fig. 5](#) gezeigt ist, wird ein Volumen Ätzmittel aufgebracht. In [Fig. 5](#) ist das aufgebrachte Volumen an Ätzmittel schematisch bei **54** veranschaulicht, wobei Pfeile **56** die Absorption und Verteilung von Ätzmittel **54**, über das Medium **50** veranschaulichen.

[0036] Das aufgebrachte Volumen an Ätzmittel sollte nicht höher sein als das Sättigungsvolumen für das Ätzmittel. Ein absorbierendes Medium kann nur eine Menge bis zu einem definierten Volumen eines speziellen Ätzmittels pro Einheit Medium **50** absorbieren, bevor es den Sättigungspunkt des Mediums erreicht. Daher ist es wichtig, diesen Sättigungspunkt nicht zu überschreiten. Zu viel aufgebrachtes Ätzmittel führt dazu, dass sich nicht absorbiertes Ätzmittel auf dem oder in der Nähe des Medium(s) sammelt, wie beispielsweise auf der Oberfläche des Mediums **50** oder um die Kanten des Mediums herum. Wenn ein Überschuss Ätzmittel mit der Oberfläche in Kontakt kommt, ist es wahrscheinlich, dass dies zu Löchern in der Membran führt, weil mehr als die gewünschte Menge an Material entfernt wird. Wie diskutiert, macht es dann, wenn diese Löcher zahlreich oder groß genug sind, die Membran unbrauchbar für Wasserstoff-Reinigungs-Zwecke, wobei irgendwelche Löcher die Reinheit des Wasserstoffs senken, der durch die Membran hindurch tritt.

[0037] Daher kann mit dem Ziel, zu verhindern, dass zu viel Ätzmittel aufgebracht wird, das Volumen an Ätzmittel das Sättigungsvolumen des Ätzmittels annähern, sollte diesen Wert jedoch nicht übersteigen.

[0038] Ein Beispiel eines geeigneten absorbierenden Mediums ist ein Cellulose-artiges Material wie beispielsweise absorbierende Papierprodukte. Ein spezielles Beispiel eines absorbierenden Mediums, das eine nachgewiesene Wirkung hat, ist ein Medium aus einlagigen Papiertüchern, hergestellt von der Firma Kimberly Clark Company. Wenn eine Fläche von 3 in auf 3 in eines derartigen Papierhandtuchs verwendet wird, können etwa 2,5 ml Ätzmittel aufgebracht werden, ohne dabei das Sättigungsvolumen des Bereichs zu überschreiten. Die Kapillarwirkung des Cellulose-Tuchs absorbiert einerseits das aufgebrachte Ätzmittel und verteilt andererseits auch das Ätzmittel über das Cellulose-Tuch. Andere Papier- und Cellulose-Materialien können genauso gut verwendet werden, so lange sie den Kriterien genügen, wie sie vorstehend definiert wurden. Absorbierende, eine Diffusion zulassende Materialien, die von Cellulose-artigen Materialien verschieden sind, können ebenfalls verwendet werden.

[0039] Nach Aufbringen des Ätzmittels auf ein Medium **50** lässt man das Ätzmittel-Material von dem Anwendungsbereich für eine bestimmte Zeitdauer entfernen. Diese Zeitdauer wird am besten bestimmt durch Experimentieren und schwankt in Abhängigkeit von solchen Faktoren wie der Zusammensetzung, Dicke und gewünschten Dicke der Membran, dem verwendeten absorbierenden Medium, der Zusammensetzung und Konzentration des Ätzmittels und der Temperatur, bei der der Ätz-Prozess durchgeführt wird. Nachdem diese Zeitspanne abgelaufen ist, wird das Medium von der Membran entfernt, und der Anwendungs- bzw. Behandlungsbereich wird mit Wasser gespült, um so irgendwelches zurückgebliebenes Ätzmittel zu entfernen. Nach dem Spülen kann das Verfahren wiederholt werden, um eine andere Oberfläche der Membran zu ätzen.

[0040] Statt eines einzelnen Ätz-Schritts auf jeder Oberfläche der Membran schließt eine Variante des oben beschriebenen Verfahrens mehrere Ätz-Schritte für jede Oberfläche ein, die zu ätzen ist. In einem ersten Schritt wird ein reaktiveres oder kräftigeres Ätzmittel verwendet, um eine wesentliche Teilmenge des zu entfernenden Materials zu entfernen. In dem zweiten Schritt wird ein weniger reaktives Ätzmittel verwendet, um so eine kontrolliertere, gleichmäßigere Ätzung im Bereich des Anwendungsbereichs zu erreichen.

[0041] Als veranschaulichendes Beispiel wurde eine Pd-40Cu-Legierungsfolie zuerst mit konzentrierter Salpetersäure für 20 bis 30 Sekunden unter Verwendung der Verfahrensweise mit dem absorbierenden Medium geätzt, wie es oben beschrieben wurde. Nach Entfernen des Mediums und Spülen und Trocknen der Membran wurde ein zweiter Ätz-Schritt mit einer Mischung aus 20 Vol.-% reinem Ethylenglycol und zum Rest konzentrierter Salpetersäure durchgeführt, und zwar zwischen 1 und 4 Minuten. Anschließend Ätz-Schritte wurden mit der Glycol-Mischung durchgeführt, um damit fortzufahren, schrittweise die Dicke der Membran in dem Anwendungsbereich zu reduzieren. Ergebnisse einer Ätzung von Pd-40Cu-Folie unter Anwendung dieses Verfahrens sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 3

Ergebnisse des Ätzens einer Pd-40Cu-Membran mit konzentrierter Salpetersäure für 30 s und anschließende Ätzungen mit konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit 20 Vol.-% Ethylenglycol

Ätz-Lösung	Ätz-Zeit	Beobachtungen
keine (unbehandelte Pd-40Cu-Folie)	keine Angabe	Messung der Dicke: 0,0013 in (33 μm)
1) konzentrierte Salpetersäure	1) 30 s	Messung der Dicke: 0,0008 bis 0,0009 in (20 μm -22 μm), keine feinen Löcher
2) 20 Vol.-% Ethylenglycol/HNO ₃	2) 1,5 min	
1) konzentrierte Salpetersäure	1) 30 s	Messung der Dicke 0,0005 bis 0,0006 in (13 μm -15 μm), keine feinen Löcher
2) 20 Vol.-% Ethylenglycol/HNO ₃	2) 1,5 min	
3) 20 Vol.-% Ethylenglycol/HNO ₃	3) 1,5 min	
1) konzentrierte Salpetersäure	1) 30 s	Messung der Dicke 0,0005 in (13 μm), keine feinen Löcher in der Membran
2) 20 Vol.-% Ethylenglycol/HNO ₃	2) 3 min	
1) konzentrierte Salpetersäure	1) 1 min	zahlreiche kleine Löcher in der Membran
2) 20 Vol.-% Ethylenglycol/HNO ₃	2) 3 min	

[0042] Über das Beschränken der Ätz-Lösung auf einen gewünschten Anwendungsbereich hinaus ist ein anderer Vorteil der Verwendung eines absorbierenden Mediums zur Steuerung der Platzierung und Verteilung des Ätzmittels, das die Menge an Ätzmittel (oder Ätz-Lösung), die aufgebracht werden kann, ohne das Medium zu übersättigen, beschränkt ist. So kann die Ätz-Reaktion selbst beschränkend sein, abhängig von der Wahl des Ätzmittels und der Zusammensetzung des Ätzmittels. Beispielsweise führte ein Variieren der Ätz-Zeit bei Verwendung einer Mischung aus 33,3 Gew.-% PVA-Lösung/66,7 Gew.-% konzentrierter HNO₃ zu den Ergebnissen, die in der folgenden Tabelle gezeigt sind. Diese Ergebnisse geben an, dass das Volumen an Ätzmittel, das zu einer Zeit aufgebracht wird, die Tiefe des Ätz-Vorgangs beschränken kann, so lange das Ätzmittel nicht so reaktiv ist oder in ausreichender Menge aufgebracht wird, um den Aufbringungs-Bereich vollständig zu lösen.

Tabelle 4

Ergebnisse eines Ätzens einer Pd-40Cu-Membran mit einer Lösung aus einer 33,3 Gew.-%igen PVA-Lösung/66,7 Gew.-% konzentrierter Salpetersäure

Ätz-Zeit	Beobachtungen
0	Messungen der Dicke: 0,0013 in (33 μm)
3 Minuten	Messungen der Dicke: 0,0011 in (28 μm)
4 Minuten	Messungen der Dicke: 0,0011 in (28 μm)
5 Minuten	Messungen der Dicke: 0,0011 in (28 μm)
6 Minuten	Messungen der Dicke: 0,0011 in (28 μm)
3 Minuten, Spülen, 3 Minuten	Messungen der Dicke 0,0008 bis 0,0009 in (20 μm -22 μm)
3 Minuten, Spülen, 3 Minuten, Spülen, 3 Minuten	Messungen der Dicke 0,0006 in (15 μm), zahlreiche feine Löcher

[0043] In einer weiteren Variation des Ätz-Verfahrens kann eine geeignete Maske auf die Membran aufgebracht werden, um die Grenzen des zu ätzenden Bereichs zu definieren. Beispielsweise könnte in [Fig. 5](#) anstelle der Verwendung eines absorbierenden Mediums **50** zum Definieren des Aufbringungsereichs **52** eine nicht-absorbierende Maske um den Kanten-Bereich **38** herum aufgebracht werden. Da diese Maske das Ätzmittel nicht absorbiert, beschränkt sie das Ätzmittel auf einen Aufbringungsereich, der durch die Maske um-

grenzt ist. Im Anschluss an das Ätzen wird die Maske entfernt. Die Maske kann aufgebracht werden als Flüssigkeit, oder sie kann ein Film mit einem Kleber sein, um den Film an die Membran zu binden.

[0044] Wenn die chemischen Ätz-Prozesse nicht in geeigneter Weise gesteuert werden, erscheinen feinste Löcher in der Membran. Beispielsweise ist in [Fig. 7](#) eine Membran **30** mit einem Loch **60** in ihrem zentralen Bereich **40** gezeigt. Typischerweise sind die Löcher sehr klein; jedoch hängt die Größe eines bestimmten Lochs von der Konzentration und Menge an Ätzmittel ab, die auf den Bereich aufgebracht wurde, sowie von der Zeit, während der das Ätzmittel Material von der Membran weg ätzen konnte. Löcher, wie beispielsweise ein Loch **60** reduzieren die Reinheit des Wasserstoff-Gases, das durch die Membran gewonnen wird, sowie die Selektivität der Membran für Wasserstoff. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Löcher in der Membran während des Ätz-Prozesses bilden, erhöht sich in dem Maße, wie die Dicke der Membran reduziert wird. Daher besteht oft ein Bedarf, Löcher zu reparieren, die sich während des Ätz-Prozesses gebildet haben.

[0045] Ein Verfahren zum Nachweisen irgendwelcher derartigen Löcher ist, eine Lichtquelle zu verwenden, um Löcher in der Membran zu identifizieren. Durch Aufscheinenlassen von Licht auf eine Seite der Membran werden Löcher an den Stellen entdeckt, an denen Licht durch die andere Seite der Membran scheint. Die entdeckten Löcher können dann repariert werden durch Punkt-Elektroplattieren, beispielsweise unter Verwendung eines Hunter Micro-Metallizer-Pens, erhältlich von der Firma Hunter Products, Inc., Bridgewater, NJ. In [Fig. 8](#) ist ein Flicker oder Stopfen **62** gezeigt, der ein Loch **60** repariert. Ein anderes geeignetes Verfahren kann zum Reparieren feinsten Löcher verwendet werden, die von einem Ätzen der Membran resultieren.

[0046] Der Reparatur-Schritt des erfundenen Ätz-Verfahrens kann auch durchgeführt werden unter Anwenden eines Photolithographie-Verfahrens. In diesem Fall wird eine lichtempfindliche, elektrisch isolierende Maske auf eine Oberfläche der Membran aufgebracht, und anschließend wird die Membran mit Licht der geeigneten Wellenlänge(n) von der gegenüberliegenden Seite bestrahlt. Irgendwelche winzigen Löcher, die in der Membran vorhanden sein könnten, lassen das Licht durch die Membran passieren, und das Licht wird durch die Licht-empfindliche Maske absorbiert. Als nächstes wird die Maske gewaschen, um bestrahlte Bereiche der Maske zu entfernen und dadurch das blanke Metall der Membran freizulegen. Da nur die bestrahlten Bereiche der Maske entfernt werden, dient die verbleibende Maske als elektrischer Isolator über der Oberfläche der Membran. Danach werden alle Punkte, an denen die Maske entfernt wurde, gleichzeitig elektroplattiert oder stromfrei plattiert.

[0047] Da der Flicker oder Stopfen nur eine winzige Prozentmenge der Oberfläche der Membran ausmacht, kann der Flicker aus einem Material gebildet werden, das nicht für Wasserstoff durchlässig ist, ohne dass der Fluss durch die Membran merklich beeinträchtigt wird. Natürlich ist ein für Wasserstoff durchlässiger und selektiver Flicker bevorzugt. Geeignete Metalle zum Elektroplattieren unter Füllen oder Schließen winziger Löcher in den Palladium-Legierungs-Membranen schließen ein: Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Palladium, Chrom, Rhodium und Platin. Flüchtige Metalle wie beispielsweise Zink, Quecksilber, Blei, Bismuth und Cadmium sollten vermieden werden. Weiter ist es bevorzugt, dass Metall, das durch Plattieren aufgebracht wird, relativ frei ist von Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff, da diese Hetero-Atome große Bereiche der Membran kontaminieren könnten und allgemein bekannt sind dafür, die Permeabilität von Palladium-Legierungen für Wasserstoff zu reduzieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer für Wasserstoff durchlässigen Metall-Membran, gekennzeichnet durch Aufbringen eines Ätzmittels auf einen Bereich wenigstens einer der einander gegenüberliegenden Oberflächen einer für Wasserstoff durchlässigen Metall-Membran unter Verringerung der Dicke und Erhöhung der Oberflächen-Rauheit der Membran in dem Bereich, verglichen mit der Dicke und Oberflächen-Rauheit der Membran vor dem Aufbringen des Ätzmittels.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Verfahren weiter das Platzieren einer Maske auf der Membran unter Definieren des Bereichs einschließt, auf den das Ätzmittel aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Verfahren weiter das haftmäßige Binden der Maske an der Membran vor dem Aufbringen des Ätzmittels einschließt.

4. Verfahren nach einem vorangehenden Anspruch, worin das Verfahren weiter das Platzieren eines absorbierenden Mediums auf dem Bereich vor dem Aufbringen des Ätzmittels einschließt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin das Medium wenigstens im Wesentlichen das Ätzmittel auf einen Aufbringungs-Bereich beschränkt und das Ätzmittel über den Bereich verteilt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, worin das Verfahren weiter das Entfernen des Mediums und des Ätzmittels nach einer vorbestimmten Zeitdauer einschließt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4, 5 oder 6, worin das Volumen an Ätzmittel, das auf das Medium aufgebracht wird, nicht das Sättigungs-Volumen des Mediums übersteigt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, worin das Verfahren das Entfernen des Mediums und des Ätzmittels und ein Wiederholen der Schritte des Platzierens und Aufbringens einschließt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das Verfahren ein Entfernen des Mediums und des Ätzmittels, ein Wiederholen des Schritts des Platzierens unter Platzieren eines zweiten absorbierenden Mediums auf dem Anwendungsbereich und ein Aufbringen eines zweiten Ätzmittels auf das zweite Medium einschließt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, worin das zweite Ätzmittel weniger reaktiv ist, wenn es auf die Membran aufgebracht ist, als das vorhergehend aufgebrachte Ätzmittel.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, worin die Schritte des Platzierens und Aufbringens, durchgeführt auf einer Oberfläche der Membran, mit Bezug auf die andere Oberfläche der Membran wiederholt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin der Bereich kleiner ist als der ausgewählte Bereich der Oberfläche der Membran.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin der Bereich wenigstens im Wesentlichen sich gemeinsam ausdehnend mit einer der Oberflächen der Membran ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, worin nach dem Aufbringungs-Schritt das Verfahren ein Entdecken irgendwelcher Löcher in der Membran einschließt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, worin das Verfahren weiter das Reparieren entdeckter Löcher einschließt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, worin der Schritt des Reparierens ein Reparieren nachgewiesener Löcher durch Elektrolattieren einschließt, gegebenenfalls mit einem für Wasserstoff durchlässigen Material.
17. Verfahren nach Anspruch 15, worin der Schritt des Reparierens ein Reparieren nachgewiesener Löcher durch stromfreies Plattieren einschließt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, worin der Schritt des Reparierens ein Reparieren nachgewiesener Löcher durch Photolithographie einschließt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, worin die für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran eine für Wasserstoff selektive Metall-Membran ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, worin die für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran aus Palladium oder einer Palladium-Legierung gebildet ist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, worin die für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran aus einer Palladium-Legierung gebildet ist.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, worin die Dicke des geätzten Bereichs geringer ist als 20 Mikron.
23. Verfahren nach Anspruch 22, worin die Dicke geringer ist als 15 Mikron.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, worin die Dicke des geätzten Bereichs geringer ist als 80% der Dicke des ungeätzten Bereichs.

25. Verfahren nach Anspruch 24, worin die Dicke des geätzten Bereichs zwischen 40% und 70% der Dicke des ungeätzten Bereichs ist.

26. Für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran, umfassend eine für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran, die wenigstens im Wesentlichen gebildet ist aus einem für Wasserstoff durchlässigen Material und dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen geätzten Bereich und einen ungeätzten Bereich aufweist, und weiter worin der geätzte Bereich der Membran dünner ist als der ungeätzte Bereich.

27. Membran nach Anspruch 26, worin der ungeätzte Bereich wenigstens teilweise den geätzten Bereich umgibt.

28. Membran nach Anspruch 26, worin der ungeätzte Bereich den geätzten Bereich umgibt.

29. Membran nach einem der Ansprüche 26 bis 28, worin die Membran an einen Rahmen gekoppelt ist.

30. Membran nach Anspruch 29, worin wenigstens ein Teil des ungeätzten Bereichs der Membran an den Rahmen gekoppelt ist.

31. Membran nach einem der Ansprüche 26 bis 30, worin die für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran eine für Wasserstoff selektive Metall-Membran ist.

32. Membran nach einem der Ansprüche 26 bis 31, worin die für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran aus Palladium oder einer Palladium-Legierung gebildet ist.

33. Membran nach einem der Ansprüche 26 bis 31, worin die für Wasserstoff durchlässige Metall-Membran aus einer Palladium-Legierung gebildet ist.

34. Membran nach einem der Ansprüche 26 bis 33, worin die Dicke des geätzten Bereichs geringer ist als 20 Mikron.

35. Membran nach Anspruch 34, worin die Dicke geringer ist als 15 Mikron.

36. Membran nach einem der Ansprüche 26 bis 35, worin die Dicke des geätzten Bereichs geringer ist als 80% der Dicke des ungeätzten Bereichs.

37. Membran nach Anspruch 36, worin die Dicke des geätzten Bereichs zwischen 40% und 70% der Dicke des ungeätzten Bereichs ist.

38. Verwendung einer Membran wie in einem der Ansprüche 26 bis 37 beansprucht zum Reinigen von Wasserstoff.

39. Verwendung nach Anspruch 38, worin der Wasserstoff als Brennstoff-Quelle für eine Brennstoff-Zelle verwendet wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

