



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 200 23 858 U1** 2007.04.05

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: **200 23 858.2**
(22) Anmeldetag: **01.06.2000**
(67) aus Patentanmeldung: **PCT/IT00/00225**
(47) Eintragungstag: **01.03.2007**
(43) Bekanntmachung im Patentblatt: **05.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01J 7/18** (2006.01)
C23C 18/42 (2006.01)
C23C 16/06 (2006.01)
C25D 3/50 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI 991241	02.06.1999	IT
MI 000475	09.03.2000	IT

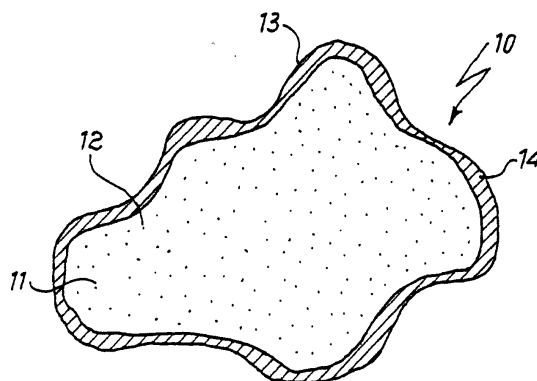
(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
SAES Getters S.p.A., Lainate, Mailand/Milano, IT

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
COHAUSZ & FLORACK, 40211 Düsseldorf

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Unabhängig von Aktivierungsbehandlungen zur Wasserstoffsorption befähigte Verbundmaterialien**

(57) Hauptanspruch: Verbundmaterialien (10; 20), geeignet zur Sorption von Wasserstoff unabhängig von Aktivierungsbehandlungen, gebildet aus nicht flüchtigem Getter-Materialpulvern (12; 22), deren Oberfläche zu zumindest 10 % von einer Abscheidung (13; 23) bedeckt ist, die aus einem oder mehreren Vertretern der Gruppe metallisches Palladium, Palladiumoxid, bis zu 30 % Silberatome enthaltende Palladiumsilberlegierungen und Verbindungen aus Palladium und einem oder mehreren Metallen des Getter-Materials gebildet ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verbundmaterialien, die ausschließlich Wasserstoff unabhängig von Aktivierungsbehandlungen sorbieren können und Verbundmaterialien, die Wasserstoff unabhängig von Aktivierungsbehandlungen und andere Gase als Wasserstoff als Ergebnis dieser Behandlungen sorbieren können

[0002] In technologisch fortgeschrittenen Vorrichtungen wird die Gassorption im Allgemeinen durch nicht verdampfbare Getter-Materialien (auch als NEG-Materialien bezeichnet) durchgeführt, die Metalle wie Zirkonium bzw. Titan oder Legierungen, die auf diesen Metallen mit einem oder mehreren anderen Elementen basieren, die aus Übergangsmetallen und Aluminium ausgewählt sind, umfassen. Diese Materialien werden auf den Gebieten der Vakuumtechnik und der Gasreinigung im breiten Umfang verwendet. Dabei umfassen die hauptsächlichen Verwendungen dieser Metalle die Aufrechterhaltung eines Vakuums zur Wärmeisolation, beispielsweise in evakuierten Zwischenräumen von Thermosflaschen (Thermos), Dewar-Gefäßen, Rohrleitungen für den Erdöltransport in arktischen Regionen oder unterseeischen Rohrleitungen, die Offshore-Erdölplattformen mit dem Festland verbinden, wobei eine spezielle Verwendung die Verrohrung von Erdölförderlöchern ist, wobei es erforderlich ist, dass die Rohrleitung, durch welche das Öl nach oben gefördert wird, wärmeisoliert ist, um eine übermäßige Abkühlung des Fluids zu verhindern, durch welche die Erstarrung der schweren Komponenten mit einer daraus resultierenden Erhöhung der Gesamtviskosität, solange, bis die Rohrleitung möglicherweise verstopft ist, verursacht werden würde. Weitere sehr wichtige Verwendungen von NEG-Materialien finden sich bei der Entfernung von Gasen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Kohlenoxiden und mitunter Stickstoff aus Edelgasen, die in der Halbleiterindustrie oder als Füllung von Lampen verwendet werden.

[0003] NEG-Materialien sind Gegenstand zahlreicher Patente. So sind im Patent US 3 203 901 Zr-Al-Legierungen und insbesondere die Legierung, deren prozentuale Gewichtszusammensetzung Zr 84 %-Al 16 % ist und welche von der Anmelderin unter der Bezeichnung St 101[®] hergestellt und vertrieben wird, im Patent US 4 071 335 Zr-Ni-Legierungen und insbesondere die Legierung, deren prozentuale Gewichtszusammensetzung Zr 75,7 %-Ni 24,3 % ist und welche von der Anmelderin unter der Bezeichnung St 199[™] hergestellt und vertrieben wird, im Patent US 4 306 887 Zr-Fe-Legierungen und insbesondere die Legierung, deren prozentuale Gewichtszusammensetzung Zr 76,6 %-Fe 23,4 % ist und welche von der Anmelderin unter der Bezeichnung St 198[™] hergestellt und vertrieben wird, im Patent US 4 312 669 Zr-V-Fe-Legierungen und insbesondere die Legie-

rung, deren prozentuale Gewichtszusammensetzung Zr 70 %-V 24,6 %-Fe 5,4 % ist und welche von der Anmelderin unter der Bezeichnung St 707[®] hergestellt und vertrieben wird, im Patent US 4 668 424 die Legierungen mit der Zusammensetzung Zr-Ni-A-M, wobei A ein oder mehrere Elemente der seltenen Erdmetalle und M ein oder mehrere Elemente bedeutet, die aus Kobalt, Kupfer, Eisen, Aluminium, Zinn, Titan und Silicium ausgewählt sind, in der Patentanmeldung EP-A-869 195 Legierungen mit der Zusammensetzung Zr-Co-A, wobei A ein Element bedeutet, das aus Yttrium, Lanthan, Seltenerdmetallen oder Gemischen davon ausgewählt ist, insbesondere eine Legierung, deren prozentuale Gewichtszusammensetzung Zr 80,8 %-Co 14,2 %-A 5 % ist und welche von der Anmelderin unter der Bezeichnung St 787[™] hergestellt und vertrieben wird, und schließlich im Patent US 4 457 891 Ti-Ni- und Ti-V-Mn-Legierungen beschrieben.

[0004] Die Sorption der weiter oben genannten Gase durch die NEG-Materialien erfolgt in zwei Schritten. Dabei besteht der erste Schritt in der an der Oberfläche stattfindenden Chemisorption der gasförmigen Spezies, die im Allgemeinen mit einer Dissoziation der Spezies in die sie bildenden Atome einhergeht. Wasserstoffatome wandern in das Material, selbst bei niedrigen Temperaturen, und bilden zunächst feste Lösungen, wobei sich mit zunehmender Wasserstoffkonzentration Hydride wie ZrH₂ bilden. Deshalb ist das Vermögen zur Wasserstoffsorption selbst bei niedrigen Temperaturen hoch. Im Gegensatz dazu hat die Sorption von Elementen wie Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff ein anderes Verhalten; bei relativ niedrigen Temperaturen (im Allgemeinen unter etwa 300 bis 500 °C je nach Art des Materials) findet nur eine oberflächliche Chemisorption mit Bildung von Schichten statt, die Verbindungen vom Oxid-, Carbid- oder Nitrid-Typ umfassen. Bei Temperaturen, die höher als die genannten sind, diffundieren Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff in das Material, wodurch sich eine Oberfläche zurückbildet, die sauber und zur Gassorption in der Lage ist. Dieser Effekt der Oberflächenreinigung kann erhalten werden, indem das NEG-Material entweder konstant auf einer ausreichend hohen Temperatur gehalten oder auf einer niedrigen Temperatur gehalten und periodisch auf die zuvor genannte Temperatur durch eine so genannte Aktivierungsbehandlung erwärmt wird, die in regelmäßigen Abständen oder nach Feststellen des Nachlassens der Sorptionseigenschaften durchgeführt wird. Es gibt jedoch viele Verwendungen von NEG-Materialien, bei welchen die Betriebstemperatur die Raumtemperatur (oder sogar darunter) ist und auch eine Aktivierungsbehandlung praktisch unmöglich ist; dazu gehören die evakuierten Zwischenräume von Thermosbehältern, Rohrleitungen für Erdölförderung bzw. -transport oder Leuchtstofflampen. Eine weitere wichtige Verwendung dieser Art findet sich in Batterien, sowohl bei wiederauf-

ladbaren, beispielsweise in Ni-MH-Batterien, als auch nicht wiederaufladbaren wie herkömmlichen Alkalibatterien, die unter bestimmten Betriebsbedingungen Wasserstoff mit einem Aufquellen des Gehäuses und der Gefahr einer Explosion entwickeln können.

[0005] Unter diesen Bedingungen wird durch die Sorption relativ kleiner Mengen an Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff eine Passivierungsschicht auf der Oberfläche des NEG-Materials erzeugt, welche eine weitere Gassorption verhindert, und dadurch das Vermögen des Materials auf einen Bruchteil des theoretischen verringert. Weiterhin blockiert die Passivierungsschicht die Wasserstoffsorption, die, wie bereits erläutert, selbst bei Raumtemperatur in größerem Maße stattfinden würde.

[0006] Das Vorhandensein von Wasserstoff ist in vielen Vorrichtungen, in welchen NEG-Materialien verwendet werden, besonders schädlich. Bei einer Verwendung zur Wärmeisolierung, dies deshalb, da Wasserstoff von den Gasen der beste Wärmeleiter ist und deshalb sein Vorhandensein in evakuierten Zwischenräumen, selbst in einer kleinen Menge, deren Wärmeisolationseigenschaften beträchtlich verschlechtert. In Leuchten werden durch das Vorhandensein dieses Gases im gasförmigen Füllgemisch die Entladungsbedingungen verändert, wodurch der korrekte Betrieb der Leuchte verhindert und im Allgemeinen deren Lebensdauer verkürzt wird. Noch schädlicher ist das Vorhandensein von Wasserstoff in Erdölförderleitungen. Bei dieser Verwendung werden saure Lösungen, die beispielsweise Salzsäure, Salpetersäure, Flußsäure oder Gemische davon enthalten, durch das Innenrohr geleitet, um eine Zersetzung des Gesteins zu begünstigen, aus welchem das Erdöl gefördert wird. Die Säure kann jedoch die Rohrleitungen unter Bildung von Mikroperforationen und der gleichzeitigen Erzeugung großer Wasserstoffmengen korrodieren, und der so entwickelte Wasserstoff kann leicht durch die Mikroperforationen hindurch bis in den Zwischenraum mit schwerwiegenden Folgen für die Wärmeisolation gelangen.

[0007] Die Verbesserung der Wasserstoffentfernungsmerkmale von Getter-Materialien ist Gegenstand der internationalen Patentanmeldung, die unter der Nummer WO 98/37958 veröffentlicht ist, und des Patents SU-A-1 141 920, in welchen die Beschichtung dieser Materialien mit Palladium beschrieben wird. Gemäß jenen Dokumenten wird die Beschichtung durch Kathodenabscheidung (auf dem Fachgebiet als "Sputtern" bekannt) durchgeführt, wodurch auf der Oberfläche des NEG-Materials eine ununterbrochene wasserstoffdurchlässige Edelmetallschicht erhalten wird. Unter diesen Bedingungen befindet sich das Getter-Material mit der Kammer, die evakuiert gehalten werden soll, oder mit dem Gas, das gereinigt werden soll, nur durch diese Schicht hindurch

in Berührung. Die in jenen Dokumenten beschriebenen Getter-Systeme können jedoch nur in einer ebenen Gestaltung erhalten werden, die nicht für alle möglichen Verwendungen der Getter-Materialien geeignet ist, weiterhin ist das Gassorptionsvermögen (d.h. die maximale Gasmenge, die sorbiert werden kann) dieser Systeme aufgrund der geringen Menge des nicht verdampfbaren Getter-Materials in den ebenen Abscheidungen verringert und schließlich sind diese Systeme entsprechend dem Stand der Technik vollkommen selektiv gegenüber der Wasserstoffsorption und können andere gasförmige Spezies nicht entfernen.

[0008] Im Patent EP-B-291 123 ist die Verwendung von Getter-Materialien mit der Zusammensetzung Zr-Pd-O, worin Palladium mit einer molaren Konzentration von zwischen 0,4 und 15 % enthalten ist und das Molverhältnis zwischen Sauerstoff und Zirkonium im Bereich von 0,02 bis 1 liegt, in Lampen beschrieben.

[0009] Deshalb liegt der Erfindung als Aufgabe zugrunde, Verbundmaterialien, die Wasserstoff unabhängig von einer Aktivierungsbehandlung sorbieren können.

[0010] Die erste dieser Aufgaben wird gelöst durch ein Verbundmaterial, das aus einem Pulver aus nicht flüchtigem Getter-Material gebildet ist, dessen Oberfläche zu zumindest 10 % von einer Abscheidung bedeckt ist, die aus einem oder mehreren Vertretern der Gruppe aus metallischem Palladium, Palladiumoxid, bis zu 30 % Silberatome enthaltenden Palladiumsilberlegierungen und Verbindungen des Palladiums mit dem Getter-Metall oder einem bzw. mehreren Metallen der Getter-Legierung gebildet ist.

[0011] In einer speziellen Ausführungsform betrifft die Erfindung Verbundmaterialien, die Wasserstoff unabhängig von Aktivierungsbehandlungen sowie andere Gase als Wasserstoff als Ergebnis dieser Behandlungen sorbieren können und aus nicht verdampfbaren Getter-Materialien gebildet sind, deren Oberfläche mit einem Beschichtungsgrad von zwischen etwa 10 und 90 % teilweise mit einer Abscheidung beschichtet ist, die aus einem oder mehreren Vertretern aus metallischem Palladium, Palladiumoxid, bis zu 30 Atom-% Silber enthaltenden Palladiumsilberlegierungen und Verbindungen des Palladiums mit dem Getter-Metall oder einem bzw. mehreren Metallen der Getter-Legierung besteht.

[0012] Die Erfindung wird anschließend unter Bezugnahme auf die im Anhang befindlichen Zeichnungen näher erläutert, wobei

[0013] [Fig. 1](#) einen Querschnitt durch ein Pulverkorn aus einem erfindungsgemäßen Verbundmaterial mit vollständiger Palladiumbeschichtung,

[0014] [Fig. 2](#) ein Pulverkorn aus einem erfindungsgemäßen Verbundmaterial mit teilweiser Palladiumbeschichtung,

[0015] [Fig. 3](#) die Beschichtung eines Pulvers aus NEG-Material mit Palladium entsprechend einem möglichen Verfahren und

[0016] [Fig. 4](#) ein Pulver aus dem erfindungsgemäßen Material, das entsprechend dem in [Fig. 3](#) dargestellten Verfahren erhalten worden ist, zeigt.

[0017] Für die erfindungsgemäßen Zwecke wird die Beschichtung vorzugsweise mit metallischem Palladium oder einer bis zu 30 Atom-% Silber enthaltenden Palladiumsilberlegierung durchgeführt. Diese Abscheidungen werden wenigstens teilweise von dem möglicherweise vorhandenen Sauerstoff oxidiert; außerdem kann als Folge der Wärmebehandlungen, denen das erfindungsgemäße Material unterworfen werden kann, eine Abscheidung aus metallischem Palladium oder einer Palladiumsilberlegierung mit einem bzw. mehreren Metallen des darunter befindlichen Getter-Materials (dann, wenn das Getter-Material ein Metall bzw. eine Legierung ist) unter Bildung von Legierungen oder intermetallischen Verbindungen wechselwirken, die ihrerseits wenigstens teilweise oxidiert werden können. Im Folgenden der Beschreibung werden, sofern nichts anderes festgestellt wird, alle diese Spezies als Palladium oder dessen Verbindungen bezeichnet.

[0018] Die NEG-Materialien, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind alle bekannt und umfassen im Allgemeinen Metalle wie Zr, Ti, Nb, Ta, V und Legierungen dieser Metalle oder von diesen mit einem bzw. mehreren anderen Elementen, die aus Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Y, La und den Seltenerdmetallen ausgewählt sind. So ist es beispielsweise möglich, die binären Legierungen Ti-V, Zr-V, Zr-Al, Zr-Fe und Zr-Ni, die ternären Legierungen Ti-V-Mn, Zr-Mn-Fe und Zr-V-Fe, die Mehrkomponentenlegierungen Zr-Ni-A-M oder Zr-Co-A, worin A ein Element bedeutet, das aus Yttrium, Lanthan, den Seltenerdmetallen oder Gemischen davon ausgewählt ist, und M ein Element bedeutet, das aus Kobalt, Kupfer, Eisen, Aluminium, Zinn, Titan, Silicium oder Gemischen davon ausgewählt ist, und schließlich Mischungen aus den zuvor genannten Metallen und Legierungen zu verwenden.

[0019] Wie weiter oben festgestellt, beträgt der Beschichtungsgrad erfindungsgemäß mehr als 10 % der Oberfläche des NEG-Materials. Wenn bei der für das Verbundmaterial vorgesehenen Verwendung Wasserstoff das einzige Gas ist, dessen Sorption gewährleistet werden muss, so beträgt der Beschichtungsgrad vorzugsweise 100 %; wenn andererseits die Möglichkeit besteht, dass die Entfernung anderer Gase als Wasserstoff gewährleistet werden muss, so

beträgt der Beschichtungsgrad vorteilhafterweise zwischen 10 und 90 %. Bei einem Beschichtungsgrad von unter 10 % wird, wenn die exponierte Oberfläche des NEG-Materials passiviert ist, die Wasserstoffsorptionsgeschwindigkeit übermäßig verringert. Andererseits wird bei einem Beschichtungsgrad von über 90 % das Vermögen zur Sorption von anderen Gasen als Wasserstoff übermäßig verringert, wenn nach einer Aktivierungsbehandlung die Oberfläche des NEG-Materials sauber ist. Vorzugsweise liegt bei dieser zweiten Möglichkeit der Beschichtungsgrad zwischen etwa 25 % und 75 % der Materialoberfläche.

[0020] Die Dicke der Abscheidung beträgt weniger als etwa 5 mm, wobei eine höhere Dicke den Einsatz einer größeren Menge an Palladium (sehr teures Element) bedeutet, die Wasserstoffsorption verlangsamt und gegenüber einer kleineren Dicke keine speziellen Vorteile bietet.

[0021] Das erfindungsgemäße Verbundmaterial wird in Form eines Pulvers verwendet, wobei jedes Teilchen ein Korn aus einem NEG-Material mit einer teilweisen Beschichtung aus Palladium oder Verbindungen davon ist. Die Teilchengröße des Pulvers beträgt vorzugsweise weniger als etwa 500 µm und besonders bevorzugt zwischen etwa 20 und 125 µm.

[0022] Diese Pulver können gepresst und gesintert werden, um ausschließlich aus dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial bestehende Tabletten zu bilden, in einen oben offenen Behälter, beispielsweise mittels Druck durch einen geeigneten Stempel, eingefüllt oder auf einen im Allgemeinen ebenen Träger durch ein Verfahren wie Kaltwalzen oder Siebdruck aufgebracht werden. Die Bildung von Tabletten, die Verwendung von Behältern und das Kaltwalzen sind auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie bekannt, während die Einzelheiten des auf die Getter-Materialien angewendeten Siebdruckverfahrens in dem Patent US 5 882 727 der Anmelderin beschrieben sind.

[0023] Werden Abscheidungen aus metallischem Palladium, Palladiumoxid oder Verbindungen des Palladiums mit Metallen des Getter-Materials gebildet, können die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien durch die Anwendung verschiedener Verfahren erhalten werden.

[0024] Um einen Beschichtungsgrad von bis zu 100 % zu erhalten, kann die Flüssigphasenimprägnierung angewendet werden. Entsprechend diesem Verfahren wird das Pulver aus dem NEG-Material im Allgemeinen unter kontinuierlichem Rühren in eine Lösung getaucht, die eine Palladiumverbindung enthält und auf einer Temperatur von zwischen etwa 25 und 50 °C gehalten wird. Das Lösungsmittel kann Wasser, ein Alkohol oder ein Wasser-Alkohol-Gemisch sein. Als Palladiumverbindung kann beispielsweise

das Nitrat $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, Acetat $\text{Pd}(\text{OOC-CH}_3)_2$ oder ein Salz des Tetraminpalladiumkomplexes $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ verwendet werden. Die Lösung wird anschließend durch Verdampfung des Lösungsmittels getrocknet und das erhaltene trockene Pulver zwischen 5 und 45 Minuten lang bei 500 °C unter Vakuum behandelt. Durch diese Behandlung wird das Palladiumsalz, das auf der Oberfläche der Körner aus dem NEG-Metall oder der NEG-Legierung vorhanden ist, in Palladiumoxid (bei Nitrat oder Acetat) oder in metallisches Palladium bei einem Salz des Tetraminkomplexes umgewandelt. Wird das Oxid erhalten, kann es in situ teilweise zu metallischem Palladium für das Vorhandensein eines NEG-Materials, das eine starke Affinität zu Sauerstoff hat, umgewandelt werden. Ein Korn **10** aus dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial, das aus einem Teilchen **11** aus NEG-Material **12** gebildet ist, das vollständig mit einer Abscheidung **13** aus Palladium **14** oder Verbindungen davon beschichtet ist, ist im Querschnitt in [Fig. 1](#) gezeigt. In [Fig. 2](#) ist ein Korn **20** aus dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial mit einer teilweisen Palladiumbeschichtung gezeigt, wobei das Korn aus einem Teilchen **21** aus einem Pulver **22** aus NEG-Material gebildet ist, auf welchem eine Abscheidung **23** aus Palladium **24** oder dessen Verbindungen vorhanden ist.

[0025] Eine teilweise oder vollständige Beschichtung kann auch durch chemische Gasphasenabscheidung erhalten werden, die besser unter der englischen Bezeichnung "Chemical Vapour Deposition" oder dem Akronym CVD bekannt ist. Das Verfahren besteht darin, möglichst bei hoher Temperatur und/oder niedrigem Druck, einen flüchtigen oder sich verflüchtigen lassenden Vorläufer des aufzubringenden Elements zu verdampfen. Die Verdampfung wird in einer Kammer durchgeführt, in welcher das Substrat (in diesem Fall das Pulver aus dem NEG-Material) vorhanden ist, auf welchem der Vorläuferdampf kondensiert werden soll. Nach dem Aufbringen des Vorläufers wird er durch eine Wärmebehandlung zersetzt, wodurch auch hier wieder eine Beschichtung aus metallischem Palladium, Palladiumoxid oder einer Verbindung des Palladiums mit den Metallen des NEG-Ausgangsmaterials entsteht. Für das CVD-Verfahren werden im Allgemeinen metallorganische Palladiumverbindungen eingesetzt.

[0026] Wird ein Beschichtungsgrad von unter 100 % gewünscht, so kann außer den zuvor beschriebenen Verfahren das Bedampfen oder Sputtern angewendet werden. Entsprechend diesen Verfahren wird das NEG-Material in einer unter Vakuum gehaltenen Kammer in Form eines dünnen Pulverbettes auf einem Probehalter angeordnet; als Palladiumquelle ist es möglich, einen Metalldraht, der im Falle des Bedampfens mittels Stromdurchfluss erhitzt wird, oder ein so genanntes "Target" im Falle des Sputterns zu verwenden. Das Palladium, das verdampft wird oder aus der Kathodenabscheidung (Sputtern) kommt,

wird nur in dem Bereich der Körner aus NEG-Material, der dem Draht ausgesetzt ist, aufgebracht. Die Anwendung dieser Verfahren ist in [Fig. 3](#) gezeigt, worin mit **30** die Körner aus NEG-Material auf einem Probehalter **31**, mit **32** die Palladiumquelle (unabhängig davon, ob als Draht beim Bedampfen oder als Target beim Sputtern), mit **33** die Palladiumatome, die von der Quelle **32** emittiert werden, und mit **34** die auf dem Pulver aus NEG-Material aufgebrachte Palladiumschicht nummeriert sind. In [Fig. 4](#) ist das lose Pulver aus dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial gezeigt, wie es gemäß dieser Verfahren erhalten wird (in den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) entsprechen gleiche Bezugswerte auch gleichen Elementen). Wenn gewünscht wird den Beschichtungsgrad zu erhöhen, ist es auch möglich, das Pulver, beispielsweise, indem der Probehalter in Schwingungen versetzt wird, unter Rühren zu halten, sodass sich seine Ausrichtung darauf während des Aufbringens des Palladiums verändert.

[0027] Bei einer Beschichtung mit einer Palladiumsilberlegierung, die durch Sputtern erhalten wird, ist die Verwendung eines Targets aus derselben Legierung als Quelle bevorzugt.

[0028] Wird eine Imprägnierung aus der Flüssigphase oder CVD durchgeführt, wird die teilweise Beschichtung des NEG-Pulvers durch eine begrenzte Menge des Vorläufers erhalten, wobei diese Menge theoretisch, aber vorzugsweise durch Vorversuche ermittelt werden kann. Wird stattdessen das Bedampfen oder Sputtern angewendet, wird eine teilweise Beschichtung durch geometrische Faktoren erhalten.

[0029] Unabhängig von dem für die Beschichtung angewendeten Verfahren kann das Pulver aus NEG-Material vor dem Aufbringen des Palladiums (oder des Palladiumvorläufers) mit Wasserstoff beladen werden. Der vom Getter sorbierte Wasserstoff wird dann während der auf die Palladiumabscheidung folgenden Wärmebehandlung wieder freigesetzt, die eine solche sein kann, die bereits für das Verfahren vorgesehen ist, wie bei der Imprägnierung oder der Abscheidung durch CVD, oder eine zusätzliche beim Bedampfen oder Sputtern ist. Durch diese Rückemission des Wasserstoffs wird die Oberfläche des NEG-Materials mit einer anschließenden Verbesserung der Sorptionseigenschaften des Materials für andere Gase als Wasserstoff gereinigt. Über die Einzelheiten dieser Hydrierung oder Dehydrierung von NEG-Materialien wird auf die Patente US 4 839 085 und EP-B-716 772 Bezug genommen.

[0030] Die Erfindung wird anschließend anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Diese Beispiele veranschaulichen einige Ausführungsformen, die den Fachmann darüber unterrichten sollen, wie die Erfindung zu verwirklichen ist, und die beste Art und

Weise der Durchführung der Erfindung.

Beispiel 1

[0031] Dieser Versuch exemplifiziert die Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundmaterials.

[0032] 10 Gramm der Legierung St 707® mit einer Teilchengröße von zwischen 20 und 128 µm wurden in eine wässrige Pd(NO₃)₂-Lösung, die 0,43 g des Salzes enthielt, mit einem Verhältnis von Palladium zu Legierung St 707® von 2 Gew.-% getaucht. Das Wasser wurde durch Erwärmung unter vorsichtigem Pumpen und Rühren unter Verwendung eines Rotationsverdampfers (Rotavapor) verdampft. Der trockene Rückstand wurde einer Wärmebehandlung bei 500 °C unter Vakuum unterzogen. Das so hergestellte Material repräsentiert die Probe 1.

Beispiel 2

[0033] Dieser Versuch exemplifiziert die Funktionsweise eines erfindungsgemäßen Verbundmaterials.

[0034] 1 Gramm von Probe 1 wurde durch eine 30minütige Behandlung bei 500 °C aktiviert und 5 Minuten lang CO mit einem Druck von $1,3 \times 10^{-3}$ mbar und anschließend Wasserstoff mit einem Druck von $2,7 \times 10^{-3}$ mbar ausgesetzt. Die Sorptionsgeschwindigkeit betrug etwa 60 ml Wasserstoff pro Sekunde.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0035] Der Versuch von Beispiel 2 wurde erneut mit 1 Gramm der Legierung St 707® durchgeführt, die aber nicht mit Palladium beschichtet worden war. Die Sorptionsgeschwindigkeit betrug etwa 20 ml Wasserstoff pro Sekunde.

[0036] Dem Vergleich der Versuche 2 und 3 ist zu entnehmen, dass das erfindungsgemäße Material, das von einem bekannten NEG-Material, das teilweise mit Palladium beschichtet worden war, gebildet wurde, eine Wasserstoffsorptionsgeschwindigkeit hatte, die etwa dreimal höher als diejenige des bekannten NEG-Materials ohne diese Beschichtung war.

[0037] Deshalb erlaubt die Erfindung das Erhalten von Verbundmaterialien, die für die Wasserstoffsorption besonders nützlich sind. Ferner ermöglicht es die Erfindung, anders als es in einigen Dokumenten des Stands der Technik beschrieben ist, Materialien zu erhalten, die auch andere Gase als Wasserstoff sorbieren können, wobei aber die Sorption des letzteren Gases nicht von der Sorption der anderen Gase beeinflusst wird. Schließlich erweitert die Erfindung die Möglichkeit, Palladiumabscheidungen selbst auf Oberflächen zu bilden, die nicht eben oder nicht im Wesentlichen eben sind, wodurch es möglich wird,

Vorrichtungen für die Sorption von Wasserstoff zu erhalten, deren Geometrien verschieden sind und welche für eine beliebige spezielle Verwendung geeignet sind, sodass ein Wasserstoffsorptionsvermögen erhalten wird, das im Vergleich mit bekannten ähnlichen Vorrichtungen größer ist.

Schutzansprüche

1. Verbundmaterialien (**10**; **20**), geeignet zur Sorption von Wasserstoff unabhängig von Aktivierungsbehandlungen, gebildet aus nicht flüchtigem Getter-Materialpulvern (**12**; **22**), deren Oberfläche zu zumindest 10 % von einer Abscheidung (**13**; **23**) bedeckt ist, die aus einem oder mehreren Vertretern der Gruppe metallisches Palladium, Palladiumoxid, bis zu 30 % Silberatome enthaltende Palladiumsilberlegierungen und Verbindungen aus Palladium und einem oder mehreren Metallen des Getter-Materials gebildet ist.

2. Verbundmaterialien nach Anspruch 1, die aufgrund Aktivierungsbehandlungen ferner dazu geeignet sind, andere Gase als Wasserstoff zu sorbieren mit einem Beschichtungsgrad zwischen etwa 10 und 90 %, wobei das Verbundmaterial gebildet ist aus nicht flüchtigem Gett-Materialpulvern, deren Oberfläche teilweise beschichtet ist mit einer Abscheidung, gebildet aus einem oder mehreren Vertretern aus metallischem Palladium, Palladiumoxid, bis zu 30 Atom-% Silber enthaltenden Palladiumsilberlegierungen und Verbindungen des Palladiums mit einem oder mehreren Metallen des Gettermaterials.

3. Verbundmaterialien nach den Ansprüchen 1 oder 2, worin das nicht flüchtige Getter-Material ausgewählt ist aus:

- Zr, Ti, Nb, Ta, V-Metallen;
- Legierungen aus Zr und/oder Ti und einem oder mehreren anderen Elementen, ausgewählt aus, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Cu, Sn, Si, Y, La und seltenen Erden;
- Gemischen dieser Metalle und Legierungen.

4. Verbundmaterialien nach Anspruch 3, worin das nicht flüchtige Getter-Material ausgewählt ist aus Ti-V; Zr-V; Zr-Al; Zr-Fe; Zr-Ni; Ti-V-Mn; Zr-Mn-Fe; Zr-V-Fe; Zr-Ni-A-M oder Zr-Co-A-Legierungen, wobei A ein Element bezeichnet, das aus Yttrium, Lanthan, seltenen Erden oder Gemischen hiervon ausgewählt ist und M ein Element bezeichnet das aus Kobalt, Kupfer, Eisen, Aluminium, Zinn, Titan, Silicium oder Gemischen hiervon ausgewählt ist.

5. Verbundmaterialien nach Anspruch 2, worin der Beschichtungsgrad zwischen etwa 25 % und 75 % der Oberfläche des nicht flüchtigen Getter-Materials liegt.

6. Verbundmaterialien nach den Ansprüchen 1

oder 2, worin die Dicke der Abscheidung weniger als etwa 5 µm beträgt.

7. Verbundmaterialien nach den Ansprüchen 1 oder 2, worin die Pulverpartikel eine Größe von kleiner etwa 500 µm haben.

8. Verbundmaterialien nach Anspruch 7, worin die Partikelgröße des Pulvers zwischen etwa 20 bis 125 µm liegt.

9. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich durch Abscheidung aus Palladium, Palladiumoxid oder Gemischen, wobei nicht flüchtige pulverförmige Getter-Materialien in eine Lösung aus Palladiumsalz oder -komplex getaucht werden, das Lösungsmittel entfernt und das Salz oder der Komplex, die auf dem Pulver abgeschieden sind, thermisch zersetzt werden.

10. Verbundmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2, erhältlich durch Abscheiden von Palladium, Palladiumoxid oder deren Gemischen aus dem pulverförmigen, nicht flüchtigen Getter-Material durch chemische Gasphasenabscheidung einer Palladiumverbindung, die anschließend durch thermische Behandlung zersetzt wird.

11. Verbundmaterial nach Anspruch 2, erhältlich durch Abscheiden von Palladium auf dem pulverförmigen, nicht flüchtigen Getter-Material durch Verdampfen des Metalls.

12. Verbundmaterialien nach Anspruch 2, erhältlich durch Palladiumabscheidung auf dem pulverförmigen nicht flüchtigen Getter-Material durch kathodische Abscheidung.

13. Verbundmaterialien nach Anspruch 2, erhältlich durch das Abscheiden von Palladium-Silberlegierung auf dem pulverförmigen, nicht flüchtigen Getter-Material durch kathodische Abscheidung.

14. Gettermaterial nach einem der Ansprüche 9 bis 13, worin das pulverförmige nicht flüchtige Getter-Material vor der Stufe der Bildung der Abscheidungen hydriert und nach dieser Stufe durch thermische Zersetzung dehydriert wird.

15. Vorrichtungen, enthaltend Verbundmaterialien (**10**; **20**), geeignet zur Sorption von Wasserstoff unabhängig von Aktivierungsbehandlungen, gebildet aus nicht flüchtigem Getter-Material-pulvern (**12**; **22**), deren Oberfläche zu zumindest 10 % von einer Abscheidung (**13**; **23**) bedeckt ist, die aus einem oder mehreren Vertretern der Gruppe metallisches Palladium, Palladiumoxid, bis zu 30 % Silberatome enthaltende Palladiumsilberlegierungen und Verbindungen aus Palladium und einem oder mehreren Metallen des Getter-Materials gebildet ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, in Form eines Behälters zur thermischen Isolierung mit evakuiertem Zwischenraum.

17. Vorrichtung nach Anspruch 15, in Form eines thermisch isolierten Rohrs mit evakuiertem Zwischenraum.

18. Vorrichtung nach Anspruch 15 in Form einer wiederaufladbaren oder nicht wiederaufladbaren Batterie.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

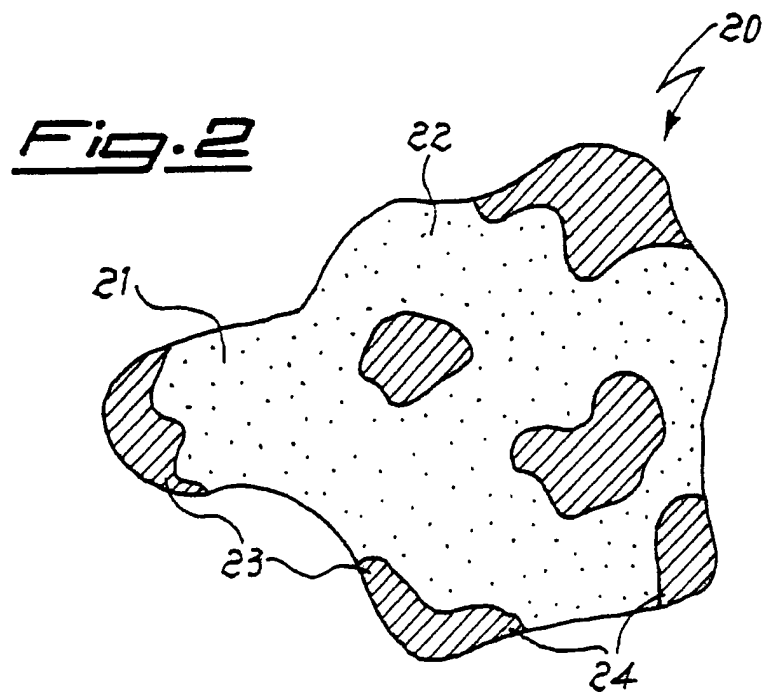
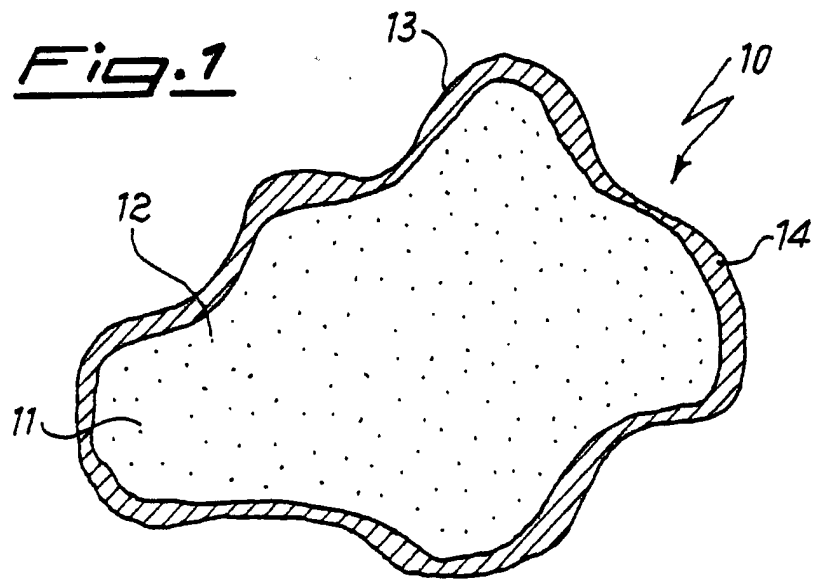


Fig. 3

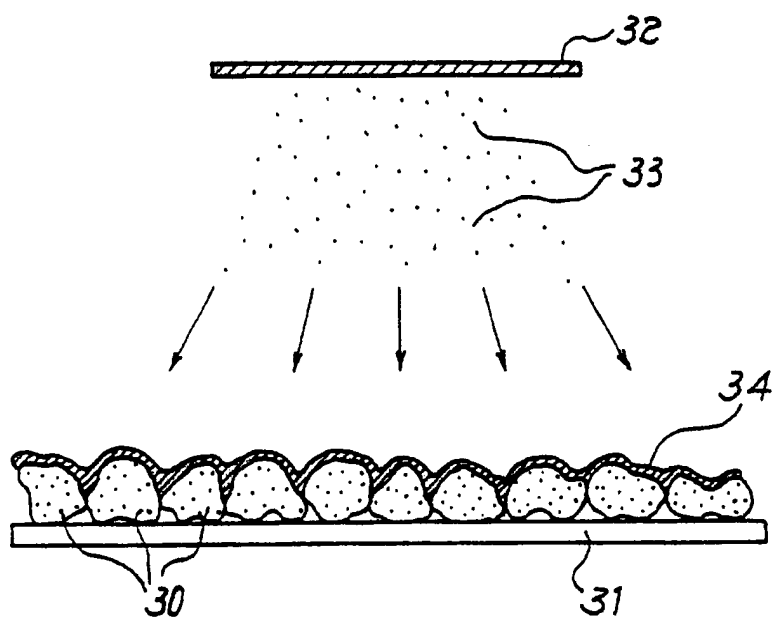


Fig. 4

