



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **281 307 A7**

4(51) C 04 B 35/20
 C 04 B 35/64
 C 04 B 37/04
 C 25 B 13/04

PATENTAMT der DDR

(21) AP C 04 B / 251 157 0

(22) 24.05.83

(45) 08.08.90

(71) Bergakademie Freiberg, Akademiestraße 6, Freiberg, 9200, DD

(72) Kaden, Heiner, Doz. Dr. sc. nat., DD; Röhl, Klaus, Dr. rer. nat., DD; Schwabe, Kurt, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. mult., verstorben; Auras, Stefan, Dipl.-Chem., DD; Poch, Treubert, Dr. rer. nat., DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung keramischer Diaphragmen

(57) Die vorliegende Erfindung verfolgt das Ziel, ein billiges Verfahren zur Herstellung von keramischen Diaphragmen zu schaffen, wobei die Aufgabe besteht, diese Diaphragmen unter Verwendung billiger, leicht zugänglicher Rohstoffe herzustellen und dabei die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Diaphragma aneinander anzupassen. Erfindungsgemäß werden als Grundmaterial Magnesiumorthosilikat unter Zusatz von Magnesiumoxid oder von Ton oder Kaolin oder Siliciumdioxid mit oder ohne Bariumcarbonat, unter Zusatz von Polyvinylalkohol mit oder ohne Cellulose und Wasser vermischt. Nach einem Pressen zu Massesträngen erfolgt eine Trocknung und anschließend der Brennvorgang. Nach dem Abkühlen werden die erhaltenen Keramikstränge in Stücke von 3 bis 10 mm Länge geschnitten und in Perforationen der gläsernen Elektroden eingeschmolzen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung keramischer Diaphragmen für elektrochemische Meß- und Bezugselektroden, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Ausgangsmaterial Magnesiumorthosilikat der Körnung $\leq 63 \mu\text{m}$ mit Magnesiumoxid und/oder Ton und/oder Kaolin und/oder Siliciumdioxid und/oder Bariumcarbonat vermischt, unter Zusatz von Polyvinylalkohol und Cellulose mit Wasser vermischt, das Gemisch zu Strängen verpreßt, die Stränge getrocknet, gebrannt und mechanisch zerkleinert und die so erhaltenen Diaphragmen in Perforationen von gläsernen Meß- und Bezugselektroden eingeschmolzen werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Bestandteile in einem Verhältnis von 40–77 Masseteilen Magnesiumorthosilikat, 0–30 Masseteilen Magnesiumoxid, 0–10 Masseteilen Ton und/oder Kaolin, 0–10 Masseteilen Siliciumdioxid, 0–10 Masseteilen Bariumcarbonat, 2–8 Masseteilen Polyvinylalkohol, 0–17 Masseteilen Cellulose und 18–50 Masseteilen Wasser vermischt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Trocknung der gepreßten Stränge bei einer Temperatur von 350 K–385 K vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Diaphragmen bei 1423 K–1673 K gebrannt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung keramischer Diaphragmen für elektrochemische Meß- und Bezugselektroden, z. B. Kalomel- und Silber/Silberchloridelektroden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung einer elektrolytischen Verbindung zwischen der inneren Elektrolytlösung einer Bezugselektrode und einer Außenlösung werden verschiedene Materialien, wie z. B. Werg, Asbestfasern, dünne Kapillarröhrchen aus Glas, Glasröhrchen mit feinen Rissen, gesinterte Pfropfen sowie keramische und Kunststoffpfropfen sowie Schliffdiaphragmen verwendet. Für die Herstellung dieser Materialien kommen unterschiedliche Herstellungsverfahren zur Anwendung. Keramische Körper verschiedener Form werden durch Schlickergießen, bildsames Pressen und Drehen geformt. Für das Pressen keramischer Massen kommen sowohl das normale Strangpressen als auch das Vakuumstrangpressen (s. Taschenbuch Maschinenbau, Bd. 3/II Stoffumformung, Verlag Technik Berlin, 1968) zum Einsatz. Weiterhin besteht die Möglichkeit, silikatische Formlinge mit dem Verfahren des Spindelpressens herzustellen. Diese Herstellungsverfahren haben jedoch den Nachteil, daß sie in der bekannten Form für die Herstellung sehr dünner Keramikstränge nicht geeignet sind.

Es ist auch bekannt, Diaphragmen in situ herzustellen, indem eine Öffnung des Elektrodenschaftes für eine Meß- oder Bezugselektrode mit einem sehr viskosen Schlicker des keramischen Materials gefüllt und durch Erhitzen auf die erforderliche Brenntemperatur verfestigt wird. Diese Fertigungsverfahren erfordert allerdings eine außergewöhnlich hohe Sorgfalt und Geschicklichkeit sowie einen hohen manuellen Aufwand.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein für den technischen Einsatz geeignetes, billiges Verfahren zur Herstellung von keramischen Diaphragmen für elektrochemische Meß- und Bezugselektroden.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, keramische Diaphragmen für elektrochemische Meß- und Bezugselektroden unter Verwendung billiger, leicht zugänglicher Rohstoffe zu erzeugen. Die keramischen Diaphragmen sollen in Perforationen aus Glas bestehender Elektroden eingeschmolzen werden können, wobei die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Diaphragma aneinander angepaßt werden sollen. Die technische Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß das Grundmaterial für das keramische Diaphragma Magnesiumorthosilikat mit ausgewählter Korngrößenfraktion mit einem Zusatz von Magnesiumoxid und/oder von Ton und/oder Kaolin und/oder Siliciumdioxid, mit oder ohne Bariumcarbonat, unter Zusatz von Polyvinylalkohol mit oder ohne Cellulose und Wasser vermischt wird. Zur Herstellung der Diaphragmen wird nach einer längeren Einwirkungszeit das erhaltene Gemisch in einer Presse zu Massesträngen verpreßt und bei Temperaturen von 353 K bis 383 K getrocknet. Anschließend erfolgt bei Temperaturen von 1423 K bis 1673 K das Brennen der Stränge. Nach dem Abkühlen werden die erhaltenen Keramikstränge in Stücke von 3 bis 10 mm Länge geschnitten und in Perforationen der gläsernen Elektroden mit einem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von größer als $50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ eingeschmolzen. Als Ausgangsmaterial kommt Magnesiumorthosilikat der Körnung $\leq 63 \mu\text{m}$ mit 40 bis 77 Masseteilen zum Einsatz. Weiterhin werden zur Mischung 0 bis 30 Masseteile

Magnesiumoxid, 0 bis 10 Masseteile Ton und/oder Kaolin, 0 bis 10 Masseteile Siliciumdioxid, 0 bis 10 Masseteile Bariumcarbonat, 2 bis 8 Masseteile Polyvinylalkohol, 0 bis 17 Masseteile Cellulose und 18 bis 50 Masseteile Wasser zugesetzt. Durch Zusatz von Magnesiumoxid oder Kaolin oder Ton, von Bariumcarbonat und durch Zusatz bestimmter Mengen von Siliciumdioxid zum Ausgangsgemisch können sowohl die thermischen als auch die elektrischen Eigenschaften in gewünschter Weise verändert werden. Die Zugabe von Magnesiumoxid trägt zur Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die von Ton oder Kaolin oder Siliciumdioxid zur Erniedrigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und zur Erhöhung der Festigkeit des Diaphragmas bei. Die Zugabe von Polyvinylalkohol oder Ton oder Kaolin in hohem „mixed layer“- oder hohem Feinstkornanteil bewirkt eine zur Herstellung geeignete Plastifizierung der Mischung. Durch Zusätze von Cellulose oder Polyvinylalkohol oder anderen allgemein bekannten Ausbrennstoffen erhält das keramische Diaphragma beim Brennvorgang eine von der Menge der Zusätze abhängige und damit regelbare Porosität, die den Erfordernissen hinsichtlich eines niedrigen elektrischen Widerstandes bei Tränkung des Diaphragmas mit einer Elektrolytlösung angepaßt wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an 47 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Eine Masse, bestehend aus 47 Masseteilen Magnesiumorthosilikat mit Korngrößen $\leq 63 \mu\text{m}$, 37 Masseteilen Wasser, 4 Masseteilen Polyvinylalkohol (PVA), 6 Masseteilen Magnesiumoxid und 6 Masseteilen Bariumcarbonat, wird innig vermischt und nach 20 Stunden mauken mittels einer Presse mit Preßdüsenöffnungen von 0,5 mm oder 2,0 mm oder dazwischenliegenden Preßdüsenöffnungen zu Strängen verpreßt. Die Preßstränge werden bei 353 K getrocknet und bei 1673 K gebrannt sowie nach dem Abkühlen auf 6 mm Länge mechanisch geteilt. Die so erhaltenen Diaphragmen werden in Elektroden eingeschmolzen.

Beispiele 2 bis 47

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise werden Massen entsprechend den in den Tabellen 1 bis 3 angegebenen Masseteilen, Trocken- und Brenntemperaturen zu Diaphragmen verarbeitet und die so erhaltenen Diaphragmen in Elektroden eingeschmolzen. Das dabei eingesetzte Magnesiumorthosilikat hatte immer eine Korngröße $\leq 63 \mu\text{m}$.

Tabelle 1 -- Ausführungsbeispiele 2-20

Beispiel Nr.	Mg_2SiO_4	MgO	Ton	Kaolin	Masseteile					Trockentemperatur in K (wahlweise)	Brenntemperatur in K (wahlweise)
					SiO_2	BaCO_3	PVA	Cellu- lose	Wasser		
2	72	—	—	—	—	—	3	—	25	373, 385	1 473, 1 573, 1 673
3	77	—	—	—	—	—	5	—	18	373, 385	1 473, 1 573, 1 673
4	50	—	—	—	—	—	5	—	45	373, 385	1 473, 1 573, 1 673
5	66	5	—	—	—	—	4	—	25	373, 385	1 573, 1 673
6	50	20	—	—	—	—	5	—	25	373, 385	1 573, 1 673
7	40	30	—	—	—	—	5	—	25	373, 385	1 573, 1 623, 1 673
8	54	—	0,9	0,9	—	—	5	—	39,2	373, 385	1 523, 1 573, 1 623
9	54	—	2	—	—	—	5	—	39	373, 385	1 523, 1 573, 1 623
10	54	—	—	2	—	—	5	—	39	373, 385	1 523, 1 573, 1 623
11	45	—	10	—	—	—	2	—	43	373, 385	1 423, 1 473
12	45	—	—	10	—	—	2	—	43	373, 385	1 423, 1 473
13	46	—	4,5	—	4	—	4,5	—	41	373, 385	1 423, 1 473, 1 573
14	46	—	2,5	2	4	—	4,5	—	41	350, 385	1 423, 1 473, 1 573
15	46	—	—	4,5	4	—	4,5	—	41	350, 385	1 473, 1 523, 1 573
16	40	—	—	2	10	—	6	—	42	350, 373, 385	1 473, 1 573
17	50	—	—	5	4	—	4	—	37	383	1 573
18	48	—	4,5	—	2	1	4,5	—	40	373, 385	1 423, 1 473, 1 573
19	48	—	—	4,5	2	1	4,5	—	40	373, 385	1 473, 1 573, 1 623
20	48	—	1	3,5	2	1	4,5	—	40	373, 385	1 473, 1 573, 1 623

Tabelle 2 -- Ausführungsbeispiele 21-39

Beispiel Nr.	Mg_2SiO_4	MgO	Ton	Kaolin	Masseteile					Trockentemperatur in K (wahlweise)	Brenntemperatur in K (wahlweise)
					SiO_2	BaCO_3	PVA	Cellu- lose	Wasser		
21	40	—	1	—	2	10	6	—	41	373, 385	1 423, 1 473, 1 573
22	40	—	—	1	2	10	6	—	41	373, 385	1 423, 1 473, 1 573
23	50	—	2	—	—	3,5	4,5	—	40	373, 385	1 423, 1 473, 1 573
24	50	—	0,5	1,5	—	3,5	4,5	—	40	373, 385	1 423, 1 473, 1 523
25	50	—	—	2	—	3,5	4,5	—	40	373, 385	1 423, 1 473, 1 573
26	55	—	—	—	—	5	6,5	—	33,5	373, 385	1 473, 1 573
27	40	8	3	—	—	—	6	—	43	373, 385	1 573, 1 673
28	42	6	—	3	—	—	6	—	43	373, 385	1 573, 1 673

Fortsetzung Tabelle 2

Beispiel Nr.	Mg ₂ SiO ₄	MgO	Ton	Massetteile				PVA	Cellu- lose	Wasser	Trockentemperatur in K (wahlweise)	Brenntemperatur in K (wahlweise)
				Kaolin	SiO ₂	BaCO ₃						
29	40	6	2,5	2,5	—	—	6	—	—	43	373,385	1523,1573,1623
30	40	23	—	2	—	—	5	—	—	30	378,385	1573,1623,1673
31	40	8	1	—	1	—	8	—	—	42	378,385	1573,1623,1673
32	40	9,5	0,5	0,5	3	—	6,5	—	—	40	378,385	1473,1573,1673
33	40	8	—	1,5	1,5	—	8	—	—	41	373,378,385	1523,1573,1673
34	40	8	4	—	2	1,5	4,5	—	—	40	378,385	1423,1473,1523
35	40	8,5	0,5	0,5	3	1	6,5	—	—	40	378,385	1473,1573
36	40	9	—	3	1,5	1,5	5	—	—	40	378,385	1473,1573,1623
37	40	8	1	—	—	2	8	—	—	41	378,385	1573,1623,1673
38	40	6	1,5	1,5	—	2	6	—	—	43	378,385	1473,1573,1623
39	42	6	—	1	—	2	8	—	—	41	378,385	1573,1623,1673

Tabelle 3 – Ausführungsbeispiele 40–47

Beispiel Nr.	Mg ₂ SiO ₄	MgO	Ton	Massetteile				PVA	Cellu- lose	Wasser	Trockentemperatur in K (wahlweise)	Brenntemperatur in K (wahlweise)
				Kaolin	SiO ₂	BaCO ₃						
40	40	—	—	—	—	—	2	8	—	50	378,385	1623,1673
41	40	—	4	—	—	—	4,5	7	—	44,5	350,373	1473,1573,1623
42	40	—	—	4	—	—	4,5	7	—	44,5	350,373	1473,1573,1623
43	40	—	1	—	—	—	6	13	—	40	350,373	1623,1673
44	40	—	—	1	—	—	5	17	—	37	350,373	1623,1673
45	40	6	—	—	—	—	8	4	—	42	350,373	1623,1673
46	40	6	1	—	—	—	6	6	—	41	350,373	1573,1673
47	40	6	—	1	—	—	6	6	—	41	350,373	1573,1673