

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 339 728 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**15.10.1997 Patentblatt 1997/42**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C25B 13/04**, B22F 7/00

(21) Anmeldenummer: **89201031.5**

(22) Anmeldetag: **21.04.1989**

### (54) Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen

Process for manufacturing diaphragms

Procédé de fabrication de diaphragmes

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE IT LI**

(30) Priorität: **23.04.1988 DE 3813743**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.11.1989 Patentblatt 1989/44**

(73) Patentinhaber:  
• **METALLGESELLSCHAFT AG**  
**60015 Frankfurt (DE)**  
• **KOLBENSCHMIDT Akfiengesellschaft**  
**D-74150 Neckarsulm (DE)**  
• **Jean Hiedemann GmbH & Co.KG**  
**D-50827 Köln (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Wüllenweber, Heinz**  
**D-6000 Frankfurt am Main (DE)**  
• **Kohl, Peter, Dr.**  
**D-6451 Neuberg (DE)**

- **Jung, Herbert, Dr.**  
**D-6370 Oberursel (DE)**
- **Borchardt, Jürgen**  
**CH-1872 Troistorrents (CH)**
- **Bickle, Wolfgang**  
**D-6831 Reilingen (DE)**
- **Braus, Jürgen, Dr.**  
**D-6909 Walldorf (DE)**
- **Hiedemann, Hans-Joachim**  
**D-5000 Köln 30 (DE)**

(74) Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**  
**c/o LURGI SERVICE GMBH,**  
**MG Patente und Marken, S-LA,**  
**Lurgiallee 5**  
**60316 Frankfurt (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 126 490** **US-A- 3 050 776**

**EP 0 339 728 B1**

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).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen mit einer Dicke von 0,3 bis 3,0 mm, bestehend aus einem als Träger dienenden Drahtnetz, vorzugsweise Nickeldrahtnetz, und einer mit diesem verbundenen porösen keramischen Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 2,8 mm, vorzugsweise für Elektrolysen, wobei auf eine Unterlage eine Schicht eines schwer rieselfähigen, aus spratzigen Teilchen bestehenden Metallpulvers, insbesondere Nickelpulvers, aufgetragen, auf die Pulverschicht das Drahtnetz bei gleichzeitiger Verdichtung derselben um 30 bis 60 % gewalzt oder gepreßt und das Metallpulver in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen von 800 bis 1500°C bei einer Haltezeit von 1 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min, gebrannt wird.

Diaphragmen für Elektrolysen sollen so beschaffen sein, daß sie Temperatur- und korrosionsbeständig sind, keine eigene Elektronenleitfähigkeit sowie genügend mechanische Festigkeit aufweisen und einen sehr niedrigen Widerstand durch möglichst kleine Dicke gegen den Transport der elektrischen Ladungen im Elektrolyten besitzen.

Um das zu erreichen, ist in der EP-B-0 022 252 ein 0,3 bis 0,7 mm dickes Diaphragma aus porös gesintertem Nickel, Eisen oder Kupfer mit einer aus einem Drahtnetz, vorzugsweise Nickeldrahtnetz, gebildeten Gerüststruktur vorgesehen, wobei das Metall mindestens teilweise zu Metalloxid aufoxidiert ist. Man erhält ein solches Diaphragma dadurch, daß eine Schicht des Metallpulvers auf ein Drahtnetz mit einer Maschenweite von 100 bis 500 µm in der Weise aufgetragen wird, daß das mit Bindemitteln oder einfach mit Alkohol angeteigte Metallpulver auf das Drahtnetz aufgestrichen oder aufgesprüht und durch Druck von etwa 200 Kp/cm<sup>2</sup> verdichtet und dabei gleichzeitig mit dem Drahtnetz verbunden wird. Das Metallpulver wird anschließend einer reduzierenden Sinterbehandlung bei einer Temperatur von 700 bis 1000°C für 10 bis 20 min Dauer und danach einer oxidierenden Behandlung bei einer Temperatur von 1000 bis 1200°C bis zu 3 h Dauer unterworfen. Nach diesem Verfahren sollen sich großflächige Diaphragmen herstellen lassen, deren Festigkeit durch eine nicht zu weit getriebene Oxidation, d.h. durch ein metallisches Restgefüge, erhalten wird. Durch die über den Gesamtkörper hinweg von der Oberfläche her vordringende Oxidbildung ist ein ausreichender elektrischer Widerstand gegeben. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die vorstehend beschriebenen Diaphragmen, insbesondere bei größeren Abmessungen, über den Gesamtkörper hinweg keine gleichmäßige Festigkeit, Dichte und Dicke besitzen. Eine konstante Festigkeit bildet aber die Voraussetzung für die Sicherheit der Oberflächen der Diaphragmen gegen Erosion durch Gas- und Flüssigkeitsströme, die in den Zellen einer Wasserelektrolyse auftreten. Konstante Dichte und Dicke der Diaphragmen bilden die Voraussetzung für eine gleich-

mäßige Stromdichte und optimale Gasreinheit; denn bei ungleichmäßiger Stromdichte, d.h. bei örtlichen Stromkonzentrationen, kann dies zu örtlichen Überhitzungen und Korrosionsangriffen und damit zu Lochbildungen in den Diaphragmen führen, so daß beispielsweise bei der alkalischen Wasserelektrolyse Knallgas entstehen kann.

Zur Herstellung dünner Diaphragmen mit konstanter Festigkeit, Dichte und Dicke ist versucht worden, Nickelpulver über ein mit einem geringen Abstand über eine Unterlage gespanntes feinmaschiges Sieb auf die Unterlage aufzustreuen, die aufgestreute Nickelpulverschicht durch Walzen zu verdichten und dabei gleichzeitig ein Nickeldrahtnetz mit der Nickelpulverschicht zu verbinden. Diese Maßnahmen gewährleisten jedoch keine gleichmäßige Verteilung des Nickelpulvers auf der Unterlage, so daß Festigkeit, Dichte und Dicke des hergestellten Diaphragmas ungleichmäßig sind. Hinzu kommt, daß bei der Herstellung von flächenmäßig großen Diaphragmen das feinmaschige Sieb durch die Anwendung von Distanzhaltern auf einem gleichmäßigen Abstand zur Unterlage gehalten werden muß; denn ohne Distanzhalter würde das Sieb durch das darauf aufgetragene Nickelpulver und den Druck des über das Nickelpulver geführten Rakels durchgebogen, so daß der Abstand zwischen dem Sieb und der Unterlage ungleichmäßig würde. Darüber hinaus verursachen Distanzhalter Unterbrechungen der Nickelpulverschicht, so daß die dadurch entstandenen Fehlstellen in erheblichem Maße die Gastrennung und die Gleichmäßigkeit des Stromdurchtritts beeinträchtigen.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Verfahren der eingangs beschriebenen Art so auszugestalten, daß die Herstellung dünner Diaphragmen mit konstanter Dicke, Festigkeit und Dichte auf kontinuierliche Art und Weise sowie in großflächiger Ausführungsform möglich ist.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß erfindungsgemäß das Metallpulver auf die Unterlage gleichmäßig nach Schüttvolumen zugeteilt und aufgetragen und die Pulverschicht unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierenden Verteilerwalze zur Ausbildung einer einheitlichen Schichtdicke hindurchgeführt wird. Diese Maßnahme ist die Voraussetzung für die einheitliche Schichtdicke der mit dem Drahtnetz verbundenen porösen keramischen Schichten und deren Haftfestigkeit auf dem Drahtnetz.

Zweckmäßigerweise wird das Metallpulver in einer Menge von 25 bis 500 mg/cm<sup>2</sup> auf die Unterlage aufgetragen.

Nachdem die Metallpulverschicht unter der Verteilerwalze durchgelaufen ist, beträgt deren Dicke 1,0 bis 7,0 mm, vorzugsweise 3,0 bis 5,0 mm.

Die Lösung dieser Aufgabe kann auch in der Weise erfolgen, daß auf ein auf einer Unterlage aufliegendes Drahtnetz das Metallpulver gleichmäßig nach Schüttvolumen zugeteilt und aufgetragen und die Pulverschicht unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers ro-

tierenden Verteilerwalze zur Ausbildung einer einheitlichen Schichtdicke hindurchgeführt wird.

In diesem Fall ist es für die beidseitige Beschichtung des Drahtnetzes erforderlich, das Drahtnetz mit der daran haftenden Pulverschicht nach oben zu wenden und dann eine Schicht des gleichen Metallpulvers gleichmäßig nach Schüttvolumen zuzuteilen und aufzutragen, unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierenden Verteilerwalze hindurchzuführen und dann durch Walzen zu verdichten.

Damit das Drahtnetz beidseitig eine poröse keramische Schicht aufweist, wird auf das auf die verdichtete Metallpulverschicht gewalzte oder gepreßte Drahtnetz eine Schicht des gleichen Metallpulvers gleichmäßig nach Schüttvolumen zugeteilt und aufgetragen, unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierenden Verteilerwalze zur Ausbildung einer einheitlichen Schichtdicke hindurchgeführt und anschließend durch Walzen verdichtet.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht aus einem das pulverförmige Metall zuteilenden und auftragenden Zellenradspeiser, einer diesem nachgeordneten Verteilerwalze und Verdichtungswalze; mittels letzterer wird das Drahtnetz, das vorzugsweise auf einer Trommel aufgewickelt ist, auf die Metallpulverschicht gedrückt, so daß die Öffnungen des Drahtnetzes mit Metallpulver ausgefüllt sind.

Nach einer vorzugsweisen Ausbildung der Vorrichtung sind Zellenradspeiser, Verteilerwalze und Verdichtungswalze sowie ggf. die mit der Verdichterwalze zusammenwirkende Trommel, auf der das Drahtnetz aufgewickelt ist, zu einer entlang der Unterlage verfahrbaren Einheit zusammengefaßt.

Damit das Drahtnetz auf möglichst zeitsparende Weise auf beiden Seiten beschichtet werden kann, sind der aus Zellenradspeiser, Verteilerwalze und Verdichtungswalze bestehenden Einheit ein weiterer Zellenradspeiser und eine Verteilerwalze zugeordnet. Bei der Vorwärtsbewegung der Einheit wird in die Oberfläche der auf eine einheitliche Schichtdicke gebrachten Sintermetallpulverschicht das Drahtnetz durch die Verdichtungswalze bei gleichzeitiger Verdichtung der Pulverschicht eingedrückt und bei der Rückwärtsbewegung die auf das Drahtnetz aufgetragene, eine einheitliche Schichtdicke besitzende Metallpulverschicht durch die Verdichtungswalze verdichtet, wodurch die spratzig geformten Teilchen des Metallpulvers so fest miteinander verbunden sind, daß der hergestellte Werkstoffverbund problemlos transportierbar ist. Die Metallpulverteilchen sind so stark miteinander verhakt, daß sich daraus kleinformatige Diaphragmen ohne Verwendung eines als Träger wirkenden Drahtnetzes herstellen lassen.

Die Stellung von Zellenradspeiser und Austragsöffnung des Vorratsbehälters ist so gewählt, daß bei stehendem Zellenradspeiser kein Austrag des Metallpulvers erfolgen kann. Dadurch wird eine direkte Abhängigkeit der Austragsmenge des Metallpulvers und damit der auf die Unterlage zugeteilten und aufgetragenen

Schichtdicke von der Drehzahl des Zellenradspeisers erreicht. Darüber hinaus ist die Schichtdicke des Metallpulvers auf der Unterlage durch die Geschwindigkeit, mit der die aus Zellenradspeiser, Verteilerwalze und Verdichtungswalze gebildete Einheit verfahren wird, steuerbar.

Der Werkstoffverbund läßt sich in Platten- oder Bandform fertigen und ist so flexibel, daß dieser problemlos auf eine Trommel aufwickelbar ist.

Die Erfindung ist in den Zeichnungen beispielhaft dargestellt und wird nachfolgend näher erläutert.

Nach Fig. 1 und Fig. 2 wird aus dem trichterförmigen Vorratsbehälter (1) Carbonyl-Nickelpulver (2) in einer Korngröße von 2,2 bis 2,8 µm mittels der Austragsöffnung des Vorratsbehälters (1) verschließenden Zellenradspeisers (3) mit sternförmig angeordneten, koaxial verlaufenden, muldenartigen Zellen chargenweise auf die ortsfeste Unterlage (4) in einer Menge von 50 mg/cm<sup>2</sup> zugeteilt und aufgetragen. Durch die entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierende Verteilerwalze (5) wird die Carbonyl-Nickelpulverschicht (6) auf eine einheitliche Schichtdicke gebracht und durch die Verdichtungswalze (7), mittels der gleichzeitig das auf der Trommel (8) aufgewickelte Nickeldrahtnetz (9) mit einer Drahtstärke von 0,125 mm und einer Maschenweite von 0,2 mm von der Trommel (8) ablaufend auf die Carbonyl-Nickelpulverschicht (6) gewalzt wird, auf eine Schichtdicke von 0,3 mm verdichtet.

Nach dem Abschneiden des Nickeldrahtnetzes (9) wird bei der Rückwärtsbewegung Carbonyl-Nickelpulver (10) aus dem Vorratsbehälter (11) mittels des Zellenradspeisers (12) auf das Nickeldrahtnetz (9) in einer Menge von 50 mg/cm<sup>2</sup> aufgetragen, die Pulverschicht durch die entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierende Verteilerwalze (14) auf eine einheitliche Dicke gebracht und danach durch die Verdichtungswalze (7) auf eine Schichtdicke von 0,45 mm verdichtet.

Der anschließend in oxidierender Atmosphäre bei einer Temperatur von 1000°C und einer Haltezeit von 15 min gebrannte Werkstoffverbund besitzt über die gesamte Fläche eine konstante Dicke und Dichte, wodurch die Voraussetzung für optimale Abriebfestigkeit, eine gleichmäßige Stromverteilung und gute Gasreinheit erfüllt sind. Vor dem Brennen des Werkstoffverbundes kann dieser profiliert werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen mit einer Dicke von 0,3 bis 3,0 mm, bestehend aus einem als Träger dienenden Drahtnetz, vorzugsweise Nickeldrahtnetz, und einer mit diesem verbundenen porösen keramischen Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 2,8 mm, vorzugsweise für Elektrolysen, wobei auf eine Unterlage eine Schicht eines schwer rieselfähigen, aus spratzigen Teilchen bestehenden Metallpulvers, insbesondere Nickelpulvers,

aufgetragen, auf die Pulverschicht das Drahtnetz bei gleichzeitiger Verdichtung derselben um 30 bis 60 % gewalzt oder gepreßt und das Metallpulver in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen von 800 bis 1500°C für die Dauer von 1 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min, gebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver auf die Unterlage gleichmäßig nach Schüttvolumen zugeteilt und aufgetragen und die Pulverschicht unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierenden Verteilerwalze zur Ausbildung einer einheitlichen Schichtdicke hindurchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf das in die Pulverschicht eingewalzte oder eingepreßte Drahtnetz eine Schicht des gleichen Metallpulvers gleichmäßig nach Schüttvolumen zugeteilt und aufgetragen, unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierenden Verteilerwalze zur Ausbildung einer einheitlichen Schichtdicke geführt und schließlich durch Walzen verdichtet wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen mit einer Dicke von 0,3 bis 3,0 mm, bestehend aus einem als Träger dienenden Drahtnetz, vorzugsweise Nickeldrahtnetz, und einer mit diesem verbundenen porösen keramischen Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 2,8 mm, vorzugsweise für Elektrolysen, wobei eine Schicht eines schwer rieselfähigen, aus spratzigen Teilchen bestehenden Metallpulvers, insbesondere Nickelpulvers, mit einem Drahtnetz bei gleichzeitiger Verdichtung der Pulverschicht um 30 bis 60 % durch Walzen oder Pressen verbunden und das Metallpulver in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen von 800 bis 1500°C für die Dauer von 1 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min, gebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß auf das auf einer Unterlage aufliegende Drahtnetz das Metallpulver gleichmäßig nach Schüttvolumen zugeteilt und aufgetragen und die Pulverschicht unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierenden Verteilerwalze zur Ausbildung einer einheitlichen Schichtdicke hindurchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Drahtnetz mit der daran haftenden Pulverschicht nach oben gewendet, eine Schicht des gleichen Metallpulvers gleichmäßig nach Schüttvolumen zugeteilt und aufgetragen, unter einer entgegen der Zuteilrichtung des Pulvers rotierenden Verteilerwalze zur Ausbildung einer einheitlichen Schichtdicke geführt und schließlich durch Walzen verdichtet wird.

## Claims

1. A method of manufacturing diaphragms with a thickness of 0.3 to 3.0 mm, consisting of a wire gauze used as substrate, preferably a nickel wire gauze, and of a porous ceramic layer with a thickness of 0,1 to 2.8 mm connected with the same, preferably for electrolyses, where a layer of a hardly flowable metal powder consisting of irregular particles, in particular nickel powder, is coated on a substrate, the wire gauze is rolled or pressed onto the powder layer by simultaneously compacting the same by 30 to 60 %, and the metal powder is burnt in an oxidizing atmosphere at temperatures of 800 to 1500°C for a period of 1 to 30 min, preferably 5 to 15 min, characterized in that the metal powder is uniformly fed and applied onto the substrate according to bulk volume, and the powder layer is passed below a distribution roller rotating against the feeding direction of the powder so as to obtain a uniform layer thickness.
2. The method as claimed in claim 1, characterized in that onto the wire gauze rolled or pressed into the powder layer a layer of the same metal powder is uniformly fed and applied according to bulk volume, is passed below a distribution roller rotating against the feeding direction of the powder so as to obtain a uniform layer thickness, and is finally compacted by means of rolling.
3. A method of manufacturing diaphragms with a thickness of 0.3 to 3.0 mm, consisting of a wire gauze used as substrate, preferably a nickel wire gauze, and of a porous ceramic layer with a thickness of 0,1 to 2.8 mm connected with the same, preferably for electrolyses, where a layer of a hardly flowable metal powder consisting of irregular particles, in particular nickel powder, is connected with a wire gauze while simultaneously compacting the powder layer by 30 to 60% by means of rolling or pressing, and the metal powder is burnt in an oxidizing atmosphere at temperatures of 800 to 1500°C for the period of 1 to 30 min, preferably 5 to 15 min, characterized in that the metal powder is uniformly fed and applied onto the wire gauze lying on a substrate according to bulk volume, and the powder layer is passed below a distribution roller rotating against the feeding direction of the powder so as to obtain a uniform layer thickness.
4. The method as claimed in claim 3, characterized in that the wire gauze with the powder layer adhering on the same is turned upwards, a layer of the same metal powder is uniformly fed and applied according to bulk volume, is passed below a distribution roller rotating against the feeding direction of the powder so as to obtain a uniform layer thickness,

and is finally compacted by means of rolling.

## Revendications

1. Procédé de fabrication de diaphragmes ayant une épaisseur comprise entre 0,3 et 3,0 mm, constitués d'un réseau de fils métalliques servant de support, de préférence d'un réseau de fils de nickel, et d'une couche en céramique poreuse reliée à celui-ci et ayant une épaisseur comprise entre 0,1 et 2,8 mm, de préférence pour des électrolyses, dans lequel on dépose sur une couche de base une couche de poudre métallique coulant difficilement et constituée de particules irrégulières, notamment de poudre de nickel, on lamine et on comprime sur la couche de poudre le réseau de fils métalliques tout en comprimant celui-ci de 30 à 60 % et l'on brûle la poudre métallique dans une atmosphère oxydante à des températures comprises entre 800 et 1 500°C pendant une durée comprise entre 1 et 30 min, de préférence entre 5 et 15 min, caractérisé en ce que l'on répartit et l'on dépose de manière uniforme en volume apparent la poudre métallique sur la couche de base et l'on fait passer la couche de poudre sous un cylindre répartiteur, qui tourne dans le sens inverse du sens de répartition de la poudre pour former une couche d'épaisseur uniforme.
 

5

10

15

20

25
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on répartit et l'on dépose, d'une manière uniforme en volume apparent sur le réseau de fils métalliques laminé ou comprimé dans la couche de poudre une couche de la même poudre métallique, on la fait passer sous un cylindre répartiteur tournant dans le sens inverse du sens de répartition de la poudre pour former une couche d'épaisseur uniforme et enfin on la comprime par laminage.
 

30

35
3. Procédé de fabrication de diaphragmes d'une épaisseur comprise entre 0,3 et 3,0 mm, constitués d'un réseau de fils métalliques servant de support, de préférence d'un réseau de fils de nickel, et d'une couche en céramique poreuse reliée à celui-ci et ayant une épaisseur comprise entre 0,1 et 2,8 mm, de préférence pour des électrolyses, dans lequel on relie une couche de poudre métallique coulant difficilement et constituée de particules irrégulières, notamment d'une poudre de nickel, à un réseau de fils métalliques par laminage ou compression tout en comprimant la couche de poudre de 30 à 60 % et l'on brûle la poudre métallique dans une atmosphère oxydante à des températures comprises entre 800 et 1 500°C pendant une durée comprise entre 1 et 30 min, de préférence comprise entre 5 et 15 min, caractérisé en ce que l'on répartit et l'on dépose uniformément en volume apparent la poudre métallique sur le réseau de fils métalliques se trou-
 

40

45

50

55
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on tourne le réseau de fils métalliques avec la couche de poudre y adhérant vers le haut, on répartit et on dépose uniformément en volume apparent une couche de la même poudre métallique, on la fait passer sous un cylindre répartiteur tournant dans le sens inverse du sens de répartition de la poudre pour former une couche d'épaisseur uniforme et enfin on la comprime par laminage.
 

5

vant sur une couche de base et l'on fait passer la couche de poudre sous un cylindre répartiteur tournant dans le sens inverse du sens de l'ajout de la poudre pour former une couche d'épaisseur uniforme.

