



PATENTSCHRIFT 150 764

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

11)	150 764	(44)	16.09.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 25 B 11/12
21)	WP C 25 B / 220 562	(22)	18.04.80		

71) siehe (72)

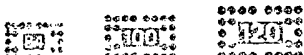
72) Sklyarov, Alexandr T.; Archakov, Viktor P.; Eberil, Valentin I.; Kubasov, Vladimir L.; Borinevich, Inna V.; Marchenkova, Asya I.; Sitanov, Vyacheslav S.; Fisin, Vladimir I.; Mokhov, Nikolai F.; Tsybin, Leonid Y., SU

73) siehe (72)

74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

54) Elektrode für elektrochemische Prozesse und Verfahren zur
Herstellung

57) Aufgabe der Erfindung ist die Vervollkommnung von Elektroden auf Graphitgrundlage zur Erhöhung der Lebensdauer bei den in der Industrie angewandten Stromdichten. Die Elektrode weist eine Graphitgrundlage, in deren Poren Metalle oder Metallverbindungen, welche elektrokatalytische Eigenschaften besitzen und im elektrischen Kontakt mit Graphit stehen, und ein elektrochemisch inertes in dem Elektrolyten unlöslicher organischer Stoff enthalten sind, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der bzw. die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist bzw. sind. Das Verfahren zur Herstellung einer Elektrode besteht darin, daß man in die Poren der Graphitgrundlage zunächst Metalle oder Metallverbindungen einbringt, welche elektrokatalytische Eigenschaften besitzen, und danach einen elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der bzw. die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist bzw. sind.



Elektrode für elektrochemische Prozesse und Verfahren zur
Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf elektrochemische Prozesse, insbesondere betrifft sie eine Elektrode für diese Prozesse.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Gegenwärtig verwendet man bei der elektrochemischen Herstellung von Chlor mit fester und flüssiger Katode sowie bei der Herstellung von Chloraten, Hypochlorit und anderer Produkte Graphitanoden, deren Nachteile geringe Lebensdauer und die Bildung einer größeren Menge von Schlamm während der Elektrolyse sind.

Während des letzten Jahrzehntes finden Elektroden, welche eine metallische Grundlage aufweisen, auf die ein dünner Überzug aus einem elektrokatalytische Eigenschaften aufweisenden Stoff aufgebracht ist, immer breitere Verwendung.

Es sind beispielsweise Elektroden bekannt, welche eine stromzuführende Unterlage aus Titan, Niob, Tantal, Zirkonium und einen auf diese gegen den Elektrolyten und die Elektrolyseprodukte beständigen aufgetragenen Überzug enthalten, welcher aus einem Gemisch eines oder mehrerer Oxide der filmbildenden Metalle Aluminium, Tantal, Titan, Zirkonium, Niob, Wismut und Wolfram mit einem oder mehreren Metallen Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Gold, Silber, Eisen, Nickel, Chrom, Blei, Kupfer, Mangan und Oxiden dieser Metalle, Nitriden, Karbiden, Sul-

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 2 -

fiden sowie deren Gemischen besteht (siehe UdSSR-Urheberschein Nr. 369 923).

Diese Elektroden besitzen bedeutende Vorteile gegenüber den Graphitelektroden. Die Hauptvorteile der oxidmetallischen Elektroden gegenüber den Graphitelektroden sind:

- a) bedeutend längere Lebensdauer der Elektroden;
- b) stabile Abmessungen der Elektroden, die ein Wachstum der Spannung in der Zeit ihrer Verwendung während der Elektrolyse mit fester Katode und die Notwendigkeit der Regelung der Lage der Elektroden zum Konstanthalten der Spannung in Elektrolyseuren mit Quecksilberkatode ausschließen;
- c) Fehlen von Schlamm, der das Diaphragma verschmutzt.

Trotz der genannten Vorteile finden aber oxidmetallische Anoden, vor allem infolge höherer Kosten derselben gegenüber den Graphitelektroden, keine breite Anwendung.

Ein wesentlicher Nachteil der oxidmetallischen Anoden ist die hohe Empfindlichkeit gegen Kurzschlüsse, welche ihre breite Anwendung in Elektrolyseuren mit Quecksilberkathoden beschränken. Es wird deshalb weiter daran gearbeitet, die Betriebskennwerte der Graphitelektroden bedeutend zu verbessern.

Es sind Graphitelektroden bekannt, die mit verschiedenen elektrochemisch inerten organischen Stoffen, beispielsweise mit Polymerisationsprodukten von Ölen (CA-PS Nr. 602 053), Polyesterharz (CS-PS Nr. 95 463), Allylharzen (JA-PS Klasse 13/7/D 131 Nr. 48-15149), Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis (SU-Urheberschein Nr. 167 832) durchtränkt sind.

220562 - 3 -

Praktisch wächst bei der Verwendung von mit elektrochemisch inerten organischen Stoffen durchtränkten Graphitelektroden als Anoden der Chlorelektrolyseure die Beständigkeit der Anode gegenüber den Anoden aus nichtdurchtränktem Graphit nicht mehr als um das Anderthalbfache.

Ein Nachteil dieser Anoden ist die Begrenzung der zulässigen Betriebsstromdichten (beispielsweise nicht über $1,5 \text{ kA/m}^2$ bei der Chlorerzeugung mit fester Katode und nicht über 8 bis 9 kA/m^2 bei der Chlorerzeugung mit Quecksilberkathode). Bei höheren Stromdichten ist eine beschleunigte Zerstörung der Anode infolge der Überschreitung des kritischen Quellpotentials möglich. Die Ursache für die Begrenzung der Betriebsstromdichte ist das höhere Potential der Anode nach ihrer Durchtränkung mit dem inerten organischen Stoff. Für Elektroden, die unter vollständigem Schließen der Poren durchtränkt sind, was im Hinblick auf die Senkung des inneren Verschleißes besonders zweckmäßig ist, liegt die zulässige Stromdichte bedeutend niedriger als die in den gegenwärtigen Elektrolyseuren angewandte Stromdichte.

Es sind auch Elektroden auf der Basis von Graphit bekannt, bei denen die poröse Graphitgrundlage an der Oberfläche oder in den Poren Metalle oder Metallverbindungen enthält, die elektrokatalytische Eigenschaften besitzen. Es ist beispielsweise eine Elektrode bekannt, welche eine stromzuführende Grundlage aus Graphit mit einem Überzug enthält, der aus einem Gemisch eines oder mehrerer Oxide der filmbildenden Metalle Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Niob, Wismut und Wolfram mit einem oder mehreren Metallen Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Gold, Silber, Eisen, Nickel, Chrom, Blei, Kupfer, Mangan, Oxiden dieser Metalle, Nitriden, Karbiden, Sulfiden sowie

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 4 -

deren Gemischen besteht (UdSSR-Urheberschein Nr. 369 923).

Es sind außerdem Elektroden mit Graphitgrundlage bekannt, die mit einer elektrisch leitenden Schicht, die mit Oxiden der Metalle aus Platin mit einem Zusatz von Oxiden von Unedelmetallen, insbesondere von Zinn (DE-Anmeldung Nr. 2 710 802), β -Mangandioxid (DE-Anmeldung Nr. 2 636 447), Kobaltoxiden der allgemeinen Zusammensetzung Co_3O_4 (SU-Urheberschein Nr. 492 301) überzogen sind.

Diese Elektroden sind bedeutend billiger als die Elektroden auf metallischer Basis, und ihr Verschleiß ist in der Anfangsperiode des Betriebes (im allgemeinen innerhalb eines Monats) bedeutend niedriger als der Verschleiß der mit einem elektrochemisch inerten Stoff durchtränkten Graphitanoden. Jedoch verläuft im weiteren infolge der Störung des Kontaktes "elektrokatalytische Verbindung/Graphit" der elektrochemische Prozeß am Graphit praktisch vollständig unbeschränkt, und die Anode unterliegt dem Verschleiß genauso wie auch die unbehandelte Graphitanode. Dieser Nachteil der Graphitanoden, die elektrokatalytische Verbindungen enthalten, ist die Ursache dafür, daß die genannten Anoden keine praktische Anwendung gefunden haben.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Graphitelektrode zu entwickeln, die eine lange Lebensdauer besitzt und bei industriellen Stromdichten betriebsfähig ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Entwicklung einer Elektrode für elektrochemische Prozesse auf

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 5 -

Graphitgrundlage, die eine erhöhte Lebensdauer bei den in der Industrie eingesetzten Stromdichten besitzt.

Die gestellte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Elektrode, die aus einer porösen Graphitgrundlage besteht, in deren Poren Metalle oder Metallverbindungen enthalten sind, welche elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen und im elektrischen Kontakt mit dem Graphit stehen, erfindungsgemäß einen in mindestens einem Teil der Poren der Graphitgrundlage untergebrachten elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff enthält, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der beziehungsweise die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist beziehungsweise sind. Es ist offensichtlich, daß Stoffe, die bei der genannten Temperatur fest sind, diesen Forderungen genügen.

Als elektrochemisch inerten organischen Stoff enthält die Elektrode Stoffe, die aus der Gruppe Karbokettenpolymere, Heterokettenpolymere, Natur- und Kunstharze, Bitumen, Pech, Polymerisationsprodukte von Ölen und Firnissen sowie Gemische der genannten Stoffe ausgewählt sind.

Aus der Gruppe der Karbokettenpolymere kann die Elektrode als inerten organischen Stoff beispielsweise Polystyrol, Polyethylen, Polymethylmethakrylat, Polyvinylchlorid enthalten.

Aus der Gruppe der Heterokettenpolymere kann die Elektrode Polyesterakrylat enthalten.

Aus der Gruppe der Natur- und Kunstharze kann die Elektrode als inerten Stoff Kolophonium, Phenolformaldehyd-, Furan- und Polyesterharze enthalten.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 6 -

Aus der Gruppe der Bitumen kann die Elektrode oxydiertes Erdölbitumen enthalten.

Aus der Gruppe der Peche kann Steinkohlenteerpech verwendet werden.

Aus der Gruppe der Polymerisationsprodukte von Ölen und Firnissen kann die Elektrode ein Kopolymerisationsprodukt von Tall- und Leinöl und ein Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis enthalten.

Die genannten Stoffe erschöpfen nicht alle möglichen konkreten Stoffe, deren Verwendung als inerte Imprägnierstoff möglich ist.

Die Elektrode kann die genannten Stoffe sowohl allein als auch als Gemisch enthalten, zum Beispiel ein Gemisch von Polyethylen und Paraffin oder ein Gemisch von Polystyrol und Polymethylmethakrylat.

Als Metalle oder Metallverbindungen, welche elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen, kann die Elektrode praktisch beliebige Metalle, einfache und gemischte Metalloxide sowie Gemische von Oxiden und Metallen, Gemische verschiedener Oxide miteinander oder Gemische von Oxiden mit anderen Metallverbindungen, die eine Überspannung der Hauptelektrodenreaktion, die niedriger als die Überspannung dieser Reaktion am Graphit oder mindestens dieser gleich ist, besitzen und sich dabei nicht schneller zerstören als der Graphit unter den Bedingungen der Elektrolyse.

Dabei kann die Elektrode als genannte elektrokatalytische Stoffe solche Metalle wie Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium, Gemische, Legierungen und Oxide derselben sowie Oxide von Gold, Silber, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom,

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562 - 7 -

Kupfer, Blei, Mangan einzeln und in Gemischen miteinander sowie mit Oxiden der filmbildenden Metalle, beispielsweise von Titan, Tantal, Zirkonium, Aluminium, Wismut, Wolfram, Niob, mit Verbindungen von Zinn, Vanadin, Molybdän, Silizium, Kohlenstoff, Phosphor, Bor und Schwefel enthalten.

Möglich ist die Verwendung gemischter Oxide von Kobalt und der Metalle der Platingruppe und der Lanthanide, von Gemischen des Rutheniumoxids mit Karbiden von Bor, Silizium, Titan, Hafnium, Vanadin, Tantal, Chrom und Molybdän.

Die hohe Festigkeit der erfindungsgemäßen Elektrode ist dadurch bedingt, daß der elektrochemisch inerte organische Stoff nicht nur die Oberfläche der Innenporen der Elektrode gegen elektrochemische und chemische Zerstörung schützt, sondern auch einen festen und sicheren Kontakt des elektrokatalytischen Stoffes mit Graphit gewährleistet.

Gleichzeitig macht es das Vorliegen eines elektrokatalytischen Stoffes, der eine niedrigere Überspannung der Hauptelektrodenreaktion als Graphit aufweist, und des oben genannten inerten organischen Stoffes in den Poren und an der Oberfläche des Graphits möglich, die Größe der mit dem Elektrolyten im Kontakt stehenden wahren Oberfläche der Elektrode wesentlich zu verringern. Somit kann ohne Überschreitung des kritischen Quellpotentials eine Elektrode angewandt werden, die eine größere Menge an inertem organischem Stoff enthält als in der bekannten Elektrode.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Graphitgrundlage aufweisenden Elektrode, welches das Einbringen mindestens eines Metalls und/oder mindestens einer Metallverbindung, welche elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen, in mindestens einen Teil der Poren der Graphitgrundlage vorsieht. Das Verfahren

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 8 -

wird dadurch gekennzeichnet, daß man erfindungsgemäß nach dem Einbringen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung, die elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen, in die Graphitgrundlage in mindestens einen Teil der Poren dieser Graphitgrundlage einen elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der beziehungsweise die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist beziehungsweise sind, einbringt oder diesen organischen Stoff unmittelbar in den Poren der Graphitgrundlage erzeugt.

Das Einbringen des genannten organischen Stoffes kann nach einer beliebigen bekannten Methode erfolgen, jedoch ist die bevorzugte Methode die Durchtränkung als eine einfache und zugängliche Methode.

Dazu verwendet man Lösungen des organischen Stoffes, mit dem die Graphitgrundlage durchtränkt wird unter anschließender Entfernung des Lösungsmittels, oder aber man durchtränkt die Graphitgrundlage mit einer Schmelze des genannten organischen Stoffes unter anschließender Abkühlung auf den Schmelzpunkt dieses Stoffes.

Der organische Stoff, der den genannten Eigenschaften entspricht, kann unmittelbar in den Poren der Graphitgrundlage durch Durchtränken dieser Grundlage mit einem flüssigen Monomer, beispielsweise mit Styrol, oder mit einem flüssigen Oligomer unter anschließender Polymerisation oder Polykondensation erzeugt werden.

Zum Durchtränken der Graphitgrundlage können Lösungen von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethylmethakrylat,

220562 - 9 -

Polyethylen oder Schmelzen von oxydiertem Erdölbitumen, Steinkohlenteerpech, Kolophonium und anderer geeigneter Stoffe verwendet werden.

Es ist von Vorteil, wenn man die Durchtränkung mit ungesättigtem Polyesterharz, welches Isopropylbenzylhydroperoxid als Polymerisationskatalysator enthält, vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung zur Beschleunigung der Polymerisation. Die Durchtränkung kann auch mit einer Lösung von Tallölfirnis in CCl_4 , welche ein Sikkativ enthält, unter anschließender Trocknung und Wärmebehandlung zur Polymerisation von Tallölfirnis vorgenommen werden oder mit einer Lösung von Tall- und Leinöl in CCl_4 , die ein Sikkativ enthält, unter anschließender Trocknung und Wärmebehandlung zur Kopolymerisation der Öle. Es kann auch zweckmäßig sein, daß man die Durchtränkung mit Oligoesterakrylat, welches Benzoylperoxid als Polymerisationskatalysator enthält, vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung zur Beschleunigung der Polymerisation des Oligoesterakrylates oder daß man die Durchtränkung mit geschmolzenem Resol-Phenolformaldehydharz vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung zur Polykondensation des Harzes unter Bildung von Resit.

Weitere mögliche Ausgestaltungen der Erfindung bestehen in der Durchtränkung mit einer Lösung von Polyethylen in CCl_4 unter anschließender Trocknung der Elektrode, in der Durchtränkung mit einem Gemisch von Mono- und Difurfurylidenazeton, welches 5 % para-Toluolsulfochlorid enthält, unter anschließender Wärmebehandlung zur Polykondensation des Mono- und Difurfurylidenazetons unter Bildung von Furanharz, in der Durchtränkung mit einer Lösung von Polyvinylchlorid in Zylohexanon unter anschließender Trocknung der Elektrode, in der Durchtränkung mit einer Lösung von Polymethylmethakrylat in Zylohexanon unter anschließender Trocknung der Elektrode, in der Durchtränkung mit geschmol-

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 10 -

zenem Steinkohlenteerpech unter anschließender Abkühlung der Elektrode unter den Schmelzpunkt des Pechs oder in der Durchtränkung mit einer Lösung von Polyethylen und Paraffin in CCl_4 unter anschließender Trocknung der Elektrode sowie in der Durchtränkung mit einer Lösung von Polystyrol und Polymethylmethakrylat in Styrol unter anschließender Trocknung der Elektrode.

Als Graphit verwendet man porösen Graphit, aus dem man eine Grundlage (einen Block) mit gewünschten Abmessungen heraus-schneidet. Diese Grundlage vakuumiert man und durchtränkt sie zunächst mit Lösungen der oben genannten Metallverbindungen unter anschließender Trocknung und Wärmebehandlung, dann durchtränkt man sie mit einer Lösung oder einer Schmelze des genannten organischen Stoffes.

Metalle oder Metallverbindungen, die elektrokatalytische Eigenschaften besitzen, können in die Poren der Graphit-grundlage beispielsweise durch ihre Durchtränkung mit Lö-sungen der Metallverbindungen unter anschließender Trock-nung und Wärmebehandlung, durch Abscheiden der Metalle oder ihrer Verbindungen aus der Gasphase, durch Durchträn-ken mit geschmolzenen Metallen oder nach anderen bekann-ten Verfahren eingebracht werden.

In Abhängigkeit von den Elektrolysebedingungen, den Eigen-schaften des elektrokatalytischen Stoffes und der Graphit-qualität kann die Elektrode entweder unter praktisch voll-ständigem Schließen der Poren mit dem inerten Stoff (Durch-tränken aus der Schmelze, Durchtränken mit flüssigem Mono-mer unter anschließender Blockpolymerisation desselben in den Poren der Elektrode) oder unter teilweiser Ausfüllung der Poren (Durchtränken mit Lösungen in flüchtigen Lösungs-mitteln) hergestellt werden.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 11 -

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrode bringt folgende technische Effekte mit sich:

Die Verwendung dieser Elektrode statt der gewöhnlichen Graphitanoden in elektrochemischen Produktionsprozessen macht es möglich, die Lebensdauer der Anoden um ein Mehrfaches zu erhöhen, den Stromverbrauch ohne Umstellung der Elektrolyseure auf metallische Anoden zu senken und die Verwendung teurerer und knapper Metalle als Grundlage, beispielsweise von Titan, zu vermeiden.

Die erfindungsgemäße Elektrode ist praktisch genauso kurzschlußsicher wie auch gewöhnliche Graphitelektroden, was ein großer Vorteil derselben gegenüber den metallischen Elektroden ist, deren aktiver Überzug sich beim Kurzschluß auflöst, wobei die metallische Grundlage zerstört wird. Dadurch wird es möglich, Elektrolyseure ohne Kurzschlußschutzsysteme zu betreiben und die Forderungen an die Reinheit des Elektrolyten und des Quecksilbers gegenüber den Elektrolyseuren zu senken, welche mit einer metallischen Grundlage aufweisenden Anoden ausgerüstet sind. Die genannten Vorteile der Elektrode können nicht erzielt werden, wenn die Reihenfolge des Einbringens des elektrokatalytischen Stoffes und des elektrochemisch inerten organischen Stoffes in die Poren der Graphitgrundlage nicht eingehalten wird.

Die oben genannte Reihenfolge der Operationen ist bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens obligatorisch. Bei umgekehrter Reihenfolge der Operationen, das heißt beim Einbringen zunächst des elektrochemisch inerten organischen Stoffes, wenn der letztere das ganze Volumen der offenen Poren der Graphitgrundlage ausfüllt, ist die Durchführung der zweiten Operation, das Einbringen des elektrokatalytischen Stoffes, unmöglich. Wenn aber die

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 12 -

Graphitgrundlage mit dem organischen Stoff zum Teil durchtränkt ist, ist bei dem anschließenden Einbringen des elektrokatalytischen Stoffes dessen elektrischer Kontakt mit der Graphitgrundlage erschwert, und die Graphitgrundlage ist durch nichts gegen die Einwirkung des Elektrolyten und der Elektrolyseprodukte geschützt. Dabei unterscheidet sich die Geschwindigkeit der Zerstörung der Elektrode von der Geschwindigkeit der Zerstörung einer unbehandelten Graphitgrundlage praktisch nicht, was durch eines der nachstehend angeführten Beispiele bestätigt wird.

Wie aus dem oben Gesagten zu ersehen ist, ist folglich die Reihenfolge der Operationen in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Hinblick auf bekannte Veröffentlichungen nicht offensichtlich.

Ausführungsbeispiel

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden nachstehend Beispiele für die Ausführung der erfindungsgemäßen Elektrode und der bekannten Elektrode angeführt.

Beispiel 1

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode mit Abmessungen 50 x 50 x 100 mm wies eine Porigkeit von 20 % auf. Die Elektrode wurde wie folgt hergestellt: Aus einer Elektrodengraphitplatte schneidet man einen Block (eine Grundlage) mit Abmessungen 50 x 50 x 100 mm heraus. Den Graphitblock vakuumiert man und durchtränkt ihn dann mit wässriger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ mit einer Konzentration von 125 g/l, trocknet ihn danach, indem man die Temperatur allmählich auf 140 °C erhöht, und glüht ihn 10 min bei einer Temperatur von 300 °C. Nach dem Glühen vakuumiert man den Graphitblock und durchtränkt ihn dann mit einer

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 13 -

Lösung von Polystyrol in Styrol der Konzentration 90 g/l unter einem Druck von 10 at Überdruck, trocknet ihn 3 Stunden, indem man die Temperatur allmählich von 80 °C auf 160 °C erhöht, und wiederholt die Durchtränkung mit der Polystyrollösung und die Trocknung noch einmal.

Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthält 0,5 % Co_3O_4 und 1,5 % Polystyrol (das Polystyrol ist bei Temperaturen bis 90 °C ein fester Stoff). Die Elektrode wird als Anode in einem laboratoriumsmäßigen Elektrolyseur bei der Elektrolyse einer Lösung von NaCl der Konzentration 280 bis 300 g/l bei einer Temperatur von 80 bis 85 °C und einem pH-Wert von 2,5 bis 3 geprüft. Die Stärke des durch die Anode fließenden Stromes beträgt 125 A (Stromdichte = 5 kA/m^2). Die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse übersteigt hier und in den nachfolgenden Beispielen die Temperatur des Elektrolyten nicht mehr als um 5 °C.

Die Gewichtsabnahme der Elektrode (Verschleiß) in den ersten 10 Tagen der Prüfung beträgt 15,3 g, in den zweiten 10 Tagen 34,4 g und in den dritten 10 Tagen 38,9 g, was einer relativen Verschleißgeschwindigkeit von 0,0005 g/A.h beziehungsweise 0,00115 g/A.h und 0,001295 g/A.h entspricht.

Zum Vergleich wurden bekannte Graphitelektroden, die Co_3O_4 enthalten oder mit Polystyrol durchtränkt sind, und eine Elektrode aus Graphit, die keiner speziellen Behandlung unterworfen worden war, geprüft.

Eine Graphitelektrode der oben beschriebenen Abmessungen mit gleicher Graphitgrundlage, die in den Poren 0,5 % Co_3O_4 enthält, wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen geprüft. Das Einbringen von Co_3O_4 in die Poren erfolgte analog zu dem oben beschriebenen. Die Gewichtsab-

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 14 -

nahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 18,7 g, in den zweiten 10 Tagen 53,5 g, in den dritten 10 Tagen 74,6 g.

Eine Graphitelektrode der oben beschriebenen Abmessungen mit einer Grundlage aus dem gleichen Graphit, die in den Poren 1,5 % Polystyrol enthält, wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen geprüft. Das Einbringen von Polystyrol erfolgte analog zu dem oben beschriebenen. Der Gehalt an Polystyrol von 1,5 % wurde deshalb gewählt, weil er die maximale Verringerung des Verschleißes für diese Graphitsorte unter den Bedingungen der Prüfungen beim Durchtränken nur mit Polystyrol ergibt. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 31,3 g, in den zweiten 10 Tagen 49,2 g, in den dritten 10 Tagen 54,8 g.

Eine Graphitelektrode der gleichen Abmessungen wie die oben beschriebene Elektrode, die aus gleichem Graphit hergestellt und keiner speziellen Behandlung unterworfen wurde (das heißt identisch mit der Grundlage der oben beschriebenen Elektroden), wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen geprüft. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 55,2 g, in den zweiten 10 Tagen 75,0 g, in den dritten 10 Tagen 82,1 g.

Beispiel 2

Eine erfindungsgemäße Elektrode der gleichen Abmessungen wie in Beispiel 1 wies eine Graphitgrundlage mit einer Porosität von 20 % auf. In den Graphitblock bringt man analog zu Beispiel 1 Co_3O_4 ein und durchtränkt ihn mit Styrol. Das Durchtränken wird analog der Durchtränkung

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 15 -

mit der Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in Beispiel 1 durchgeführt. Nach der Durchtränkung mit Styrol wird der Block zur Polymerisation des Styrols allmählich erhitzt, indem man die Temperatur von 100°C auf 140°C innerhalb von 35 h erhöht. Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthält 0,5 % Co_3O_4 und 9 % Polystyrol (das Polystyrol und Co_3O_4 nehmen praktisch das ganze Volumen der offenen Poren des Graphits ein). Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 17,2 g, in den zweiten 10 Tagen 21,4 g, in den dritten 10 Tagen 21,6 g.

Zum Vergleich wurde eine nach dem bekannten Verfahren erhaltene Elektrode geprüft. Eine Graphitelektrode der oben beschriebenen Abmessungen mit einer Grundlage aus gleichem Graphit, welche in den Poren 9 % Polystyrol enthält, wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft. Das Einbringen von Styrol und dessen Polymerisation wurde wie oben in Beispiel 2 beschrieben durchgeführt. In den ersten 10 Tagen der Prüfung wurde die Elektrode vollständig zerstört.

Beispiel 3

Eine erfindungsgemäße Elektrode der gleichen Abmessungen wie in Beispiel 1 wies eine Graphitgrundlage mit einer Porosität von 20 % auf. In den Graphitblock bringt man analog zu Beispiel 1 Co_3O_4 ein. Dann vakuumiert man den Graphitblock, durchtränkt ihn mit geschmolzenem oxydiertem Erdölbitumen, erhitzt ihn auf eine Temperatur von 220 bis 230°C , unter einem Druck von 10 at Überdruck. Der Schmelzpunkt des oxydierten Erdölbitumens beträgt 135°C . (Hier und im nachfolgenden bestimmte man den Schmelzpunkt nach

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 16 -

Ubbelohde, siehe Enzyklopädie der Polymere, Moskau, Verlag "Sowjetskaja Enziklopedija", 1974, Band I, Seite 934, in Russisch). Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,5 % Co_3O_4 und 9 % oxydiertes Erdölbitumen (das oxydierte Erdölbitumen und Co_3O_4 nahmen praktisch das ganze Volumen der offenen Proben des Graphits ein). Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 19,3 g, in den zweiten 10 Tagen 21,6 g, in den dritten 10 Tagen 21,7 g.

Zum Vergleich wurde eine nach dem bekannten Verfahren erhaltene Elektrode geprüft. Eine Graphitelektrode der oben beschriebenen Abmessungen mit einer Grundlage aus gleichem Graphit, welche in den Poren 9 % oxydiertes Erdölbitumen enthält, wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft. Das Einbringen des oxydierten Erdölbitumens in die Poren erfolgte analog zu Beispiel 3. In den ersten 10 Tagen wurde die Elektrode vollständig zerstört.

Beispiel 4

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der gleichen Abmessungen wie in Beispiel 1 wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. Den Graphitblock durchtränkt man mit einer wässrigen Lösung von RuCl_3 und TiCl_3 der Konzentration 65 g/l, umgerechnet auf RuO_2 , und 79,5 g/l, umgerechnet auf TiO_2 , und trocknet ihn dann. Die Durchtränkung und die Trocknung wurden analog der Durchtränkung der Lösung $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in Beispiel 1 durchgeführt. Nach der Durchtränkung vakuumiert man den Graphitblock und durchtränkt ihn mit 20 at Überdruck mit einem Gemisch der folgenden Zusammensetzung: ungesättigtes

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 17 -

Polyesterharz vom Maleinattyp, modifiziert mit Kolophonium, 50 Gewichtsteile; Styrol 47 Gewichtsteile; Isopropylbenzohydroperoxid 3 Gewichtsteile. Zur Härtung des Harzes erhitzt man den Block allmählich auf eine Temperatur von 100 °C und hält ihm bei dieser Temperatur 5 h lang.

Die auf diese Weise bereitete Elektrode enthält 1,3 % gemischtes Oxid von Ruthenium und Titan und 10 % Polyesterharz (als festen Stoff bei der Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse). Das Harz und das Oxid nehmen praktisch das ganze Volumen der offenen Poren des Graphits ein. Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft.

Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 18,3 g, in den zweiten 10 Tagen 23,2 g, in den dritten 10 Tagen 25,4 g.

Beispiel 5

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der gleichen Abmessungen wie in Beispiel 1 wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf.

Den Graphitblock durchtränkt man mit einer wässrigen Lösung von H_2PtCl_6 der Konzentration 55 g/l, umgerechnet auf das Metall. Die Durchtränkung wird analog zu der Durchtränkung mit der wässrigen Lösung von $Co(NO_3)_2$ in Beispiel 1 durchgeführt. Der durchtränkte Block wird 2 h lang bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet und dann in der Argonatmosphäre 1 h lang bei einer Temperatur von 550 °C geglüht.

Nach dem Einbringen des Platins vakuumiert man den Graphitblock und durchtränkt ihn bei einer Temperatur von 130 °C

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 18 -

mit 10 at Überdruck mit Kolophonium, welches einen Schmelzpunkt von 70 °C aufweist, Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthält 0,5 % Platin und 9 % Kolophonium. Die Elektrode wurde als Anode in einer Katodenschutzanlage in Wasser, welches 35 mg/l Cl^- und 40 mg/l SO_4^{2-} enthält, bei einer anodischen Stromdichte von 250 A/m² und einer Temperatur von 16 bis 21 °C geprüft. Die relative Verschleißgeschwindigkeit der Elektrode betrug 0,048 g/A.h.

Eine Graphitelektrode der oben beschriebenen Abmessungen, die aus gleichem Graphit hergestellt, jedoch keiner speziellen Behandlung unterworfen wurde, wurde unter den vorstehend in dem vorliegenden Beispiel beschriebenen Bedingungen geprüft. Die relative Verschleißfestigkeit der Elektrode betrug 0,128 g/A.h.

Beispiel 6

Eine erfindungsgemäße Elektrode mit den Abmessungen 40 x 40 x 12 mm wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 27 % auf. Die Elektrode wurde wie folgt hergestellt: Aus einer Elektrodengraphitplatte wurde ein Block mit den Abmessungen 40 x 40 x 12 mm herausgeschnitten. Das Einbringen von Co_3O_4 erfolgte analog dem Beispiel 1, die Konzentration der $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung betrug jedoch 500 g/l. Nach der ersten Glühung des Blocks wurden die Operationen der Durchtränkung und Glühung noch einmal wiederholt.

Nach der zweiten Glühung vakuumierte man den Graphitblock und durchtränkte ihn mit einer Lösung von Tallölfirnis in CCl_4 , die 15 Volumenprozent Tallölfirnis und ein Blei-Mangan-Sikkativ in einer Menge von 0,45 % nach dem Pyrolusit und 0,9 % nach der Bleiglätte, bezogen auf das Ge-

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 19 -

wicht des Firnisses, enthält. Dann trocknete man den Block unter Vakuum 3 h bei Zimmertemperatur, 3 h unter allmählicher Steigerung der Temperatur von der Zimmertemperatur auf 90 °C und bis zum konstanten Gewicht bei einer Temperatur von 90 °C ohne Vakuum. Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthält 8 % Co_3O_4 und 3 % Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis (zersetzt sich über 260 °C unter Bildung gasförmiger Produkte). Die Elektrode prüfte man unter den Bedingungen der Herstellung von Natriumchlorat in einem Elektrolyten, welcher 130 g/l NaCl, 450 g/l NaClO_3 und 2 g/l Na_2CrO_4 enthält, bei einem pH-Wert von 6,6 bis 7,6, einer Temperatur von 40 °C und einer Stromstärke von 5,1 A.

Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 0,9 g, in den zweiten 10 Tagen 1,2 g, in den dritten 10 Tagen 1,3 g.

Zum Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen bekannte Elektroden sowie eine Elektrode aus Graphit, die keiner speziellen Behandlung unterworfen wurde, und eine Elektrode, hergestellt aus Graphit nach einem Verfahren, bei dem die genannte Reihenfolge der Operationen nicht eingehalten wurde, geprüft.

Eine Graphitelektrode der oben beschriebenen Abmessungen, die eine Grundlage aus gleichem Graphit aufweist und in den Poren 8 % Co_3O_4 enthält, wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen geprüft. Das Einbringen von Co_3O_4 in die Poren erfolgte analog zu Beispiel 6. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 1,5 g, in den zweiten 10 Tagen 2,7 g, in den dritten 10 Tagen 4,6 g.

Eine Graphitelektrode der gleichen Abmessungen wie die oben beschriebene mit einer Grundlage aus gleichem Graphit,

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 20 -

die in den Poren 3 % Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis enthält, prüfte man unter den oben beschriebenen Bedingungen. Die Durchtränkung mit der Lösung von Tallölfirnis und die Wärmebehandlung erfolgten wie oben beschrieben. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 1,1 g, in den zweiten 10 Tagen 1,9 g, in den dritten 10 Tagen 2,4 g.

Eine Graphitelektrode der gleichen Abmessungen wie die oben beschriebene mit einer Grundlage aus gleichem Graphit, die keiner speziellen Behandlung unterworfen wurde, wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen geprüft. Die Gewichtsabnahme der Elektrode in den ersten 10 Tagen der Prüfung betrug 2,4 g, in den zweiten 10 Tagen 2,8 g, in den dritten 10 Tagen 4,6 g.

In eine Graphitgrundlage der oben beschriebenen Abmessungen, hergestellt aus gleichem Graphit, brachte man wie oben in Beispiel 6 beschrieben das Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis und dann wie oben in Beispiel 6 beschrieben Co_3O_4 ein.

Die hergestellte Elektrode prüfte man unter den oben beschriebenen Bedingungen.

Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 2,2 g, in den zweiten 10 Tagen 2,75 g, in den dritten 10 Tagen 4,6 g.

Beispiel 7

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 6 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 27 % auf. In einen Graphitblock

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 21 -

brachte man Co_3O_4 analog zu Beispiel 6 ein, vakuumierte dann den Graphitblock und durchtränkte ihn mit einem Gemisch der folgenden Zusammensetzung: Tallöl 10,5 Volumenteile, Leinöl 4,5 Volumenteile, CCl_4 85 Volumenteile. Dem Gemisch gab man ein Blei-Mangan-Sikkativ in einer Menge von 0,5 % nach dem Pyrolusit und 1,0 % nach der Bleiglätte, bezogen auf das Gewicht des Tallöls, zu. Danach trocknete man den Block genauso wie nach der Durchtränkung mit der Tallölfirnislösung (Beispiel 6). Die auf diese Weise erhaltene Elektrode enthielt 8 % Co_3O_4 und 3 % Kopolymerisationsprodukt von Tallöl und Leinöl (zersetzt sich über 260°C unter Bildung gasförmiger Produkte). Die Elektrode prüfte man unter den in Beispiel 6 beschriebenen Bedingungen.

Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 0,7 g, in den zweiten 10 Tagen 1,3 g, in den dritten 10 Tagen 1,5 g.

Beispiel 8

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 1 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. Den Graphitblock durchtränkte man mit einer wässrigen Lösung, welche 17,5 g/l RuCl_3 und 30 g/l $\text{Te}(\text{OH})_3$, bereitet durch Ausfällen aus der Lösung von FeCl_3 mit Ammoniak, enthält. Die Durchtränkung erfolgte genauso wie die Durchtränkung mit der Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in Beispiel 1. Danach trocknete man den Graphitblock 1 h lang bei einer Temperatur von 100°C , erhöhte die Temperatur während 1 h gleichmäßig auf 450°C und hielt den Block bei 450°C 1 h.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 22 -

Den auf diese Weise behandelten Block durchtränkte man mit Oligoesterakrylat auf der Basis von Phthalsäureanhydrid, Triethylenglykol und Methakrylsäure, welches 2 % Benzoylperoxid enthält. Die Durchtränkung erfolgte analog der Durchtränkung mit Styrol in Beispiel 2. Zur Bildung des Polyesterakrylates hielt man den Block 3 h bei einer Temperatur von 80 °C und 3 h bei einer Temperatur von 100 °C. Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,3 % eines Gemisches von Oxiden von Ruthenium und Eisen und 10,5 % Polyesterakrylat (ein fester Stoff bei der Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse). Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft. Die Gewichtsabnahme der Elektrode in 10 Tagen der Prüfung betrug 20,2 g.

Beispiel 9

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 1 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. Den Graphitblock durchtränkte man nacheinander zunächst mit einer wässrigen Lösung von $Mn(NO_3)_2$ mit einer Konzentration von 52 g/l unter anschließender Trocknung innerhalb 1 h bei einer Temperatur von 100 °C und Glühung innerhalb von 10 min bei einer Temperatur von 190 °C, und dann durchtränkte man ihn mit einer wässrigen Lösung von $Co(NO_3)_2$ mit einer Konzentration von 65 g/l unter anschließender Trocknung und Glühung. Die Durchtränkung mit den wässrigen Lösungen sowie die Trocknung und Glühung nach der Durchtränkung mit der Lösung von $Co(NO_3)_2$ wurden analog zu Beispiel 1 durchgeführt.

Den auf diese Weise behandelten Block vakuumierte man und brachte ihn in geschmolzenes Resol-Phenol-Formaldehyd-Harz ein, erhitze ihn auf eine Temperatur von 80 °C, erzeugte danach über dem geschmolzenen Harz einen Argondruck von

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 23 -

10 at Überdruck und führte die Durchtränkung bei dem genannten Druck und der genannten Temperatur innerhalb 2 h durch. Dann nahm man den Graphitblock aus dem Harz heraus, entfernte das überschüssige Harz von der Oberfläche und unterwarf den Block einer Wärmebehandlung zur Härtung des Harzes, indem man die Temperatur von 80 °C auf 130 °C mit einer Geschwindigkeit von 3 Grad/h erhöhte.

Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,5 % eines Gemisches von MnO_2 und Co_3O_4 im Verhältnis 1:1 und 7 % Phenol-Formaldehyd-Harz (ein fester Stoff bei der Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse). Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft.

Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 18,5 g, in den zweiten 10 Tagen 20,2 g, in den dritten 10 Tagen 20,6 g.

Beispiel 10

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 1 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. Den Graphitblock durchtränkte man mit einer Lösung von RuCl_3 mit einer Konzentration von 35 g/l unter anschließender Wärmebehandlung. Die Durchtränkung und die Wärmebehandlung erfolgten genauso wie beim Einbringen des Gemisches von Ruthenium und Eisen (Beispiel 8). Dann tauchte man den Graphitblock in eine siedende Lösung von Polyethylen in CCl_4 mit einer Konzentration von 110 g/l ein und kochte ihn mit Rückflußkühler 4 h lang. Danach durchtränkte man den Block mit der genannten Lösung von Polyethylen unter einem Druck von 10 at Überdruck bei einer Temperatur von 75 °C innerhalb 4 h.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 24 -

Danach durchtränkte man den Block mit der genannten Lösung von Polyethylen unter einem Druck von 10 at Überdruck bei einer Temperatur von 75 °C innerhalb 4 h. Nach der Durchtränkung trocknete man den Graphitblock 1 h lang bei einer Temperatur von 70 °C, 1 h lang bei einer Temperatur von 100 °C und 1 h lang bei einer Temperatur von 200 °C. Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,2 % RuO₂ und 1 % Polyethylen (ein fester Stoff bei der Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse). Die Elektrode wurde als Anode in einem laboratoriumsmäßigen Elektrolyseur für die Herstellung von Natriumhypochlorid geprüft. Der Elektrolyt enthielt 90 g/l NaCl und 10 g/l NaClO. Die Elektrolyse wurde bei einer Temperatur von 25 °C und einer Stromdichte von 2 kA/m² durchgeführt. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in 10 Tagen der Prüfung 63 g.

Zum Vergleich wurde unter den gleichen Bedingungen eine Elektrode der gleichen Abmessungen geprüft, die aus gleichem Graphit hergestellt, jedoch keiner speziellen Behandlung unterworfen wurde. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in 10 Tagen der Prüfung 150 g.

Beispiel 11

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 1 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. In den Graphitblock brachte man analog zu Beispiel 10 RuO₂ ein, vakuumierte dann den Block und durchtränkte ihn mit einem Gemisch von Mono- und Difurfurylidenazeton im Verhältnis 3:2, das 5 % para-Toluolsulfochlorid enthält.

Den durchtränkten Block erhitze man 1 h lang von der Zimmertemperatur auf 80 °C, dann erhöhte man die Temperatur von 80 °C auf 150 °C mit einer Geschwindigkeit von

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 25 -

10 Grad/h und hielt den Block 3 h bei einer Temperatur von 150 °C.

Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,2 % RuO₂ und 8,5 % Furanharz (ein fester Stoff bei der Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse). Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 5 beschriebenen Bedingungen geprüft. Die relative Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme der Elektrode betrug 0,056 g/A.h.

Beispiel 12

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 1 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. In den Graphitblock brachte man analog zu Beispiel 5 Platin ein. Danach durchtränkte man den Block mit einer 2 %igen Lösung von Polyvinylchlorid in Zyklohexanon (die Durchtränkung wurde genauso wie die Durchtränkung mit der Polystyrollösung in Beispiel 1 durchgeführt) und trocknete ihn 3 h bei einer Temperatur von 90 °C. Die Operationen der Durchtränkung und der Trocknung wiederholte man, indem man jedes Mal die Dauer der Trocknung um 1 h verlängerte, bis zur Erzielung einer Gewichtszunahme von 2 % (bezogen auf das Gewicht der Grundlage).

Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,5 % Platin und 2 % Polyvinylchlorid (das Polyvinylchlorid zersetzt sich über 90 °C unter Bildung gasförmiger Produkte). Die Elektrode prüfte man unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 26 -

Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen 16,7 g, in den zweiten 10 Tagen 31,3 g, in den dritten 10 Tagen 33,2 g.

Beispiel 13

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 6 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. Den Graphitblock vakuumierte man und durchtränkte ihn mit einer wässrigen Lösung von Na_2SiO_3 mit einer Konzentration von 20 g/l, trocknete ihn 1 h bei einer Temperatur von 100 °C und 1 h bei einer Temperatur von 150 °C, kochte ihn 2 h in konzentrierter Salzsäure, 2 h in Wasser und trocknete ihn 1 h bei einer Temperatur von 150 °C. Dann brachte man in den Graphitblock RuO_2 , analog dem in Beispiel 10 beschriebenen, ein.

Danach vakuumierte man den Graphitblock und durchtränkte ihn mit 20 at Überdruck mit einer Lösung von Polymethylmethakrylat in Zyklohexanon mit einer Konzentration von 20 g/l, trocknete dann den Block 2 h bei einer Temperatur von 150 °C und 1 h bei einer Temperatur von 170 °C. Die Durchtränkung mit der Polymethylmethakrylatlösung und die Trocknung wiederholte man bis zur Erzielung einer Gewichtszunahme von 1,2 %.

Die auf diese Weise erhaltene Elektrode enthielt 0,1 % SiO_2 , 0,2 % RuO_2 und 1,2 % Polymethylmethakrylat. Die Elektrode prüfte man unter den in Beispiel 6 beschriebenen Bedingungen.

Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 1,0 g, in den zweiten 10 Tagen 1,5 g, in den dritten 10 Tagen 1,7 g.

220562

- 27 -

Beispiel 14

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 1 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. Den Graphitblock durchtränkte man mit einer wässrigen Lösung, welche 41,5 g/l $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und 97,2 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ enthielt. Die Durchtränkung wurde analog der Durchtränkung mit der Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in Beispiel 1 durchgeführt. Den durchtränkten Block erhitze man allmählich auf eine Temperatur von 120 °C, hielt ihn 1 h bei 120 °C, erhitze ihn dann allmählich auf eine Temperatur von 450 °C und hielt ihn bei dieser Temperatur 2 h. Dann brachte man in die Grundlage 0,2 % RuO_2 , analog dem in Beispiel 10 beschriebenen, ein. Der auf diese Weise behandelte Graphitblock wurde vakuumiert und dann mit Steinkohlenteerpech (Schmelzpunkt 95 °C), auf eine Temperatur von 220 °C erhitzt und bei 10 at Überdruck durchtränkt.

Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,5 % eines Gemisches von Aluminium- und Kobaltoxid, 0,2 % RuO_2 und 11,5 % Steinkohlenteerpech. Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen geprüft. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in 10 Tagen der Prüfung 22,5 g.

Beispiel 15

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 6 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 27 % auf. In die Graphitgrundlage brachte man 2,4 % gemischtes Oxid von Ruthenium und Titan durch Durchtränken mit wässriger Lösung von RuCl_3 und TiCl_3 ein, unter anschließender Trocknung und Glühung wie im Beispiel 4 beschrieben. Dann brachte man in die Grund-

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 28 -

lage 1 % eines Gemisches von Paraffin (Schmelzpunkt 55 °C) und Polyethylen im Verhältnis 1:1 durch Durchtränken mit einer Lösung von 55 g/l Polyethylen und 55 g/l Paraffin in CCl_4 ein. Die Durchtränkung und Trocknung wurden analog dem Einbringen von Polyethylen in Beispiel 10 durchgeführt.

Die auf diese Weise bereitete Elektrode enthielt 2,4 % gemischtes Oxid von Ruthenium und Titan und 1 % eines Gemisches von Paraffin und Polyethylen (das Gemisch ist ein fester Stoff bei der Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse). Die Elektrode wurde unter den in Beispiel 10 beschriebenen Bedingungen geprüft. Die Gewichtsabnahme der Elektrode betrug in 10 Tagen der Prüfung 54,2 g.

Beispiel 16

Eine erfindungsgemäße Graphitelektrode der in Beispiel 1 beschriebenen Abmessungen wies eine Grundlage aus Graphit mit einer Porosität von 20 % auf. In den Graphitblock brachte man Co_3O_4 analog zu Beispiel 1 ein, durchtränkte dann den Block mit einer Lösung von Polystyrol (80 g/l) und Polymethylmethakrylat (10 g/l) in Styrol, stabilisiert mit Hydrochinon. Die Durchtränkung und die nachfolgende Trocknung wurden genauso wie auch bei der Durchtränkung mit der Lösung von Polystyrol im Styrol in Beispiel 1 durchgeführt. Die Operationen der Durchtränkung und Trocknung wurden zweimal durchgeführt.

Die auf diese Weise hergestellte Elektrode enthielt 0,5 % Co_3O_4 und 1,5 % eines Gemisches von Polystyrol und Polymethylmethakrylat (das Gemisch ist ein fester Stoff bei der Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse). Die Prüfung der Elektrode wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Gewichtsabnahme der Elektrode

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 29 -

betrug in den ersten 10 Tagen der Prüfung 16,6 g, in den zweiten 10 Tagen 34,7 g, in den dritten 10 Tagen 37,3 g.

Zur deutlichen Herausstellung des Wesens der Erfindungen sind die Ergebnisse der Prüfung der Elektroden bei der Elektrolyse von NaCl mit einer Konzentration von 280 bis 300 g/l bei 80 bis 85 °C (Bedingungen der Herstellung von Chlor und kaustischer Soda) sowie unter den Bedingungen der Herstellung von Natriumchlorat in Tabelle 1 beziehungsweise 2 angeführt.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäße Elektrode wesentliche Vorteile gegenüber den bekannten Graphitelektroden besitzt, wobei der Effekt der Senkung der Verschleißgeschwindigkeit der Elektrode erfindungsgemäß kein summarischer Effekt ist. So betrug für die bekannten Elektroden aus dem Beispiel 1 die durchschnittliche Verschleißgeschwindigkeit in der Zeit von 20 bis 30 Tagen nach dem Beginn der Prüfungen (in der Zeit, in der die Verschleißgeschwindigkeit in der Nähe der stationären liegt) 90,9 % beziehungsweise 66,7 % der durchschnittlichen Verschleißgeschwindigkeit der unbehandelten Graphitelektrode in demselben Zeitraum. Bei der Vereinigung des elektrokatalytischen Stoffes und des inerten organischen Stoffes in den Poren der Elektrode konnte man erwarten, daß die Verschleißgeschwindigkeit 60,6 % der Verschleißgeschwindigkeit der unbehandelten Elektrode betragen wird. In der Tat betrug diese nur 47,4 %, das heißt sie war um das 1,3fache niedriger, was ein überraschender, unerwarteter Effekt ist. Ein noch überraschenderer Effekt ist die Verringerung um ein Mehrfaches der stationären Verschleißgeschwindigkeit der Elektrode bei der Vereinigung der bekannten Tränkmittel in solchen Mengen, von denen jedes individuell einen sehr geringen positiven Effekt lie-

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 30 -

fert oder zu einer Beschleunigung des Verschleißes führt. So verringert das Einbringen von 0,5 % Co_3O_4 (Beispiel 1) die stationäre Verschleißgeschwindigkeit um das 1,1fache. Das Einbringen von 9 % Polystyrol (Beispiel 2) oder von 9 % oxydiertem Erdölbitumen (Beispiel 3) führte zu einer Zunahme der Verschleißgeschwindigkeit bis zu einem katastrophalen Betrag. Nichtsdestoweniger war die stationäre Verschleißgeschwindigkeit der Elektrode, welche 0,5 % Co_3O_4 und 9 % Polystyrol (Beispiel 2) oder 0,5 % Co_3O_4 und 9 % oxydiertes Erdölbitumen (Beispiel 3) enthält, 3,5mal niedriger als die der unbehandelten Elektrode.

220562

- 31 -

7. 11. 1980

57 371 / 17

Tabelle 1: Prüfergebnisse der Elektroden mit Graphitgrundlage mit einer Porosität von 20 % unter den Bedingungen der Elektrolyse von NaCl-Lösungen der Konzentration 280 bis 300 g/l bei 80 bis 85 °C

Nr. des Beispiels	Elektrokatalytischer Zusatz	Inerter organischer Stoff	Verschleiß der Anode (g) während der Prüfung in Tagen		
			0 bis 10	10 bis 20	20 bis 30
1	-	-	55,2	75,0	82,1
1	0,5 % Co_3O_4	-	18,7	53,5	74,6
1	-	1,5 % Polystyrol	31,3	49,2	54,8
1	0,5 % Co_3O_4	1,5 % Polystyrol	15,3	34,4	38,9
2	-	9 % Polystyrol	vollständige Zerstörung	-	-
2	0,5 % Co_3O_4	9 % Polystyrol	17,2	21,4	21,6
3	-	9 % oxydiertes Erdölbitumen	vollständige Zerstörung	-	-
3	0,5 % Co_3O_4	9 % oxydiertes Erdölbitumen	19,3	21,6	21,7
4	1,3 % TiO_2 + RuO_2	10 % Polyesterharz	18,3	23,2	25,4
8	0,3 % Fe_3O_4 + RuO_2	10,5 % Polyesterakrylat	20,2	-	-
9	0,5 % MnO_2 + Co_3O_4	7 % Phenolformaldehydharz	18,5	20,2	20,6
10	0,2 % RuO_2	8,5 % Furanharz	17,3	22,8	23,2
12	0,5 % Pt	2 % Polyvinylchlorid	16,7	31,3	33,2
14	0,5 % $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + 0,2 \% \text{RuO}_2)$	11,5 % Steinkohlenteerpech	22,5	-	-
16	0,5 % Co_3O_4	1,5 % Gemisch von Polystyrol mit Polymethylmethakrylat	16,6	34,7	37,3

Tabelle 2: Prüfergebnisse der Elektroden mit Graphitgrundlage mit einer Porosität von 27 % unter den Bedingungen der Herstellung von Natriumchlorat

Nr. des Beispiels	Elektrokatalytischer Zusatz	Inerter organischer Stoff	Verschleiß der Anode (g) während der Prüfung in Tagen		
			0 - 10	10 - 20	20 - 30
6 ⁺	-	-	2,4	2,8	4,6
6 ⁺	8 % Co ₃ O ₄	-	1,5	2,7	4,6
6 ⁺	-	3 % Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis	1,1	1,9	2,4
6	8 % Co ₃ O ₄	3 % Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis	0,9	1,2	1,3
7	8 % Co ₃ O ₄	3 % Kopolymerisationsprodukt von Tall- und Leinöl	0,7	1,3	1,5
13	0,1 % SiO ₂ 0,2 % RuO ₂	1,2 % Polymethylmethakrylat	1,0	1,5	1,7

+ bekannte Elektroden

220562

- 33 -

Erfindungsanspruch

1. Elektrode für elektrochemische Prozesse, welche aus einer porösen Graphitgrundlage besteht, die in mindestens einem Teil ihrer Poren Metalle oder Metallverbindungen enthält, die elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen und im elektrischen Kontakt mit Graphit stehen, gekennzeichnet dadurch, daß sie in mindestens einem Teil der Poren der Graphitgrundlage einen elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff enthält, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der beziehungsweise die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist bzw. sind.
2. Elektrode nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff einen Stoff, gewählt aus der Gruppe Karbokettenpolymere, Heterokettenpolymere, Natur- und Kunstharze, Bitumen, Peche, Polymerisationsprodukte von Ölen und Firnissen, sowie Gemische der genannten Stoffe enthält.
3. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Polystyrol enthält.
4. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Polyethylen enthält.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 34 -

5. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Polymethylmethakrylat enthält.
6. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Polyvinylchlorid enthält.
7. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Polyesterakrylat enthält.
8. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Kolophonium enthält.
9. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Phenolformaldehydharz enthält.
10. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Furanharz enthält.
11. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Polyesterharz enthält.
12. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff oxydiertes Erdölbitumen enthält.

220562

- 35 -

13. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Kopolymerisationsprodukt von Tall- und Leinöl enthält.
14. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Polymerisationsprodukt von Tallölfirnis enthält.
15. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff Steinkohlenteerpech enthält.
16. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff ein Gemisch von Polyethylen und Paraffin enthält.
17. Elektrode nach Punkt 1, 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff ein Gemisch von Polystyrol und Polymethylmethakrylat enthält.
18. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für elektrochemische Prozesse nach den Punkten 1 bis 17, die eine poröse Graphitgrundlage aufweist, das das Einbringen in mindestens einen Teil der Poren der Graphitgrundlage mindestens eines Metalls und/oder mindestens einer Metallverbindung, die elektrolytische Eigenschaften aufweisen, vorsieht, gekennzeichnet dadurch, daß man in mindestens einen Teil der Poren der Graphitgrundlage nach dem Einbringen eines Metalls beziehungsweise einer Metallverbindung, die elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen, in diese einen elektrochemisch inerten in dem

220562

- 36 -

Elektrolyten unlöslichen organischen Stoff einbringt, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der beziehungsweise die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist bzw. sind, oder diesen unmittelbar in den Poren erzeugt.

19. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß man das Einbringen des elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoffes durch deren Durchtränkung mit einer Lösung oder einer Schmelze vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung.
20. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß man zur Erzeugung eines elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoffes, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der beziehungsweise die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist, in den Poren der Graphitgrundlage die Graphitgrundlage mit einem flüssigen Monomer oder einer Lösung eines Monomers in einem organischen Lösungsmittel durchtränkt unter anschließender Polymerisation oder Polykondensation.
21. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß man zur Erzeugung eines elektrochemisch inerten in dem Elektrolyten unlöslichen organischen Stoffes, der einen Schmelzpunkt und/oder eine Temperatur des Überganges in den gasförmigen Zustand aufweist, der beziehungsweise die höher als die Temperatur der Elektrode bei der Elektrolyse ist bzw. sind, in den Poren der Graphitgrundlage die Graphitgrundlage mit einem flüssigen Oligomer oder einer Lösung eines Oligomers in einem organischen Lösungsmittel durchtränkt unter anschließender Polymerisation

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 37 -

oder Polykondensation.

22. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Polystyrol in Styrol vornimmt unter anschließender Trocknung der Elektrode.
23. Verfahren nach den Punkten 18 und 20, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit Styrol vornimmt unter anschließender thermischer Polymerisation desselben.
24. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit geschmolzenem oxydiertem Erdölbitumen vornimmt unter anschließender Abkühlung unter den Schmelzpunkt des Erdölbitumens.
25. Verfahren nach den Punkten 18 und 21, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit ungesättigtem Polyesterharz, welches Isopropylbenzolhydroperoxid als Polymerisationskatalysator enthält, vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung zur Beschleunigung der Polymerisation.
26. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit geschmolzenem Kolophonium vornimmt unter anschließender Abkühlung unter den Schmelzpunkt des Kolophoniums.
27. Verfahren nach den Punkten 18 und 21, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Tallölfirnis in CCl_4 , welche ein Sikkativ enthält, vornimmt unter anschließender Trocknung und Wärmebehandlung zur Polymerisation von Tallölfirnis.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 38 -

28. Verfahren nach den Punkten 18 und 20, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Tall- und Leinöl in CCl_4 , die ein Sikkativ enthält, vornimmt unter anschließender Trocknung und Wärmebehandlung zur Kopolymerisation der Öle.
29. Verfahren nach den Punkten 18 und 21, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit Oligoesterakrylat, welches Benzoylperoxid als Polymerisationskatalysator enthält, vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung zur Beschleunigung der Polymerisation des Oligoesterakrylates.
30. Verfahren nach den Punkten 18 und 21, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit geschmolzenem Resol-Phenolformaldehydharz vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung zur Polykondensation des Harzes unter Bildung von Resit.
31. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Polyethylen in CCl_4 vornimmt unter anschließender Trocknung der Elektrode.
32. Verfahren nach den Punkten 18 und 20, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einem Gemisch von Mono- und Difurfurylidenazeton, welches 5 % para-Toluolsulfochlorid enthält, vornimmt unter anschließender Wärmebehandlung zur Polykondensation des Mono- und Difurfurylidenazetons unter Bildung von Furanharz.
33. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Polyvinylchlorid in Zyklohexanon vornimmt unter anschließender Trocknung der Elektrode.

7. 11. 1980

57 371 / 17

220562

- 39 -

34. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Polymethylmethakrylat in Zyklohexanon vornimmt unter anschließender Trocknung der Elektrode.
35. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit geschmolzenem Steinkohlenteerpech vornimmt unter anschließender Abkühlung der Elektrode unter den Schmelzpunkt des Pechs.
36. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Polyethylen und Paraffin in CCl_4 vornimmt unter anschließender Trocknung der Elektrode.
37. Verfahren nach den Punkten 18 und 19, gekennzeichnet dadurch, daß man die Durchtränkung mit einer Lösung von Polystyrol und Polymethylmethakrylat in Styrol vornimmt unter anschließender Trocknung der Elektrode.