



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 33 316 T2 2004.09.30**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 658 277 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 316.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/AU93/00456**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **93 918 802.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 94/006164**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.09.1993**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.03.1994**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.06.1995**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.09.2004**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/88**

**H01M 4/96, H01M 8/20, H01M 8/18,  
B29C 35/02, C25B 11/04, H01B 1/22,  
H01B 1/24**

(30) Unionspriorität:

**PL450492 04.09.1992 AU**

(73) Patentinhaber:

**Pinnacle VRB Limited, Melbourne, Victoria, AU**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**ZHONG, Shihuang, Kensington, AU; KAZACOS,  
Michael, Sylvania Heights, AU; SKYLLAS  
KAZACOS, Maria, Sylvania, AU; HADDADI-ASL,  
Vahid, Hillsdale, AU**

(54) Bezeichnung: **FLEXIBLE, LEITENDE PLASTIKELEKTRODE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

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

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

## Beschreibung

### TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine biegsame, leitende Kunststoffe Elektrode und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Elektroden finden in Redox-Flussbatterien, insbesondere Vanadium-Redox-Flussbatterien, sowie in anderen elektrochemischen Anwendungen wie der elektrolytischen Abscheidung und der elektrolytischen Extraktion Anwendung.

### STAND DER TECHNIK

[0002] Die gewünschten Merkmale für Elektrodenmaterialien, die in Redoxzellen und anderen elektrolytischen Verfahren zu verwenden sind, umfassen einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand, gute mechanische Eigenschaften und eine gute chemische Beständigkeit und gegebenenfalls ein niedriges Gewicht und ein geringes Volumen. Das Elektrodenmaterial sollte während des Betriebs der Zelle von Reaktanten oder Produkten nicht angegriffen werden. Somit besteht ein Bedarf an einem Elektrodenmaterial mit guten mechanischen Eigenschaften, um dem hydraulischen Druck und dem Vorgang zur Montage der Zelle zu widerstehen, ohne zu brechen, und das gegenüber Lösungen undurchlässig ist, so dass ein Eindringen in den metallischen Stromkollektor (in Endelektroden) und ein Angriff darauf und ein Verlust an Strom-Wirkungsgrad (weil Elektrolyten die bipolaren Elektroden überqueren) gering sind.

### AUFGABEN DER ERFINDUNG

[0003] Die Aufgaben der Erfindung bestehen in der Verfügbarmachung einer biegsamen, leitenden Kunststoffe Elektrode und in ihrer Herstellung.

### OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0004] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben überraschend gefunden, dass durch die Kombination eines thermoplastischen Polymers, eines elastomeren Polymers und eines leitfähigen Füllmaterials eine überlegene biegsame, leitende Kunststoffe Elektrode erzeugt wird, die eine gute physikalische Festigkeit, chemische Beständigkeit und elektrische Leitfähigkeit aufweist. Insbesondere haben die Erfinder gefunden, dass durch die Kombination zum Beispiel von Polyethylenharz hoher Dichte (HDPE) mit einem elastomeren Polymer wie zum Beispiel Styrol-Ethen/Buten-Styrol- (SEBS-)Block-Copolymer und einem leitfähigen Füllmaterial wie Rußteilchen oder einer Mischung aus Rußteilchen und Graphitfasern eine kommerziell brauchbare Kunststoffe Elektrode erzeugt wird.

[0005] Nach einer ersten Ausführungsform dieser Erfindung wird eine biegsame, leitende Kunststoffe Elektrode verfügbar gemacht, umfassend:

- (a) ein leitfähiges Füllmaterial,
- (b) ein thermoplastisches Polymer und
- (c) ein elastomeres, teilweise mit (b) vernetztes Polymer,

wobei die Menge von (a) so ist, dass die Elektrode elektrisch leitend ist und der Vernetzungsgrad von (b) mit (c) so ist, dass die Elektrode biegsam ist und eine hohe Zugfestigkeit aufweist.

[0006] Nach einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung wird eine biegsame, leitende Kunststoffe Elektrode verfügbar gemacht, umfassend:

- (a) ein leitfähiges Füllmaterial,
- (b) ein thermoplastisches Polymer und
- (c) ein elastomeres Polymer,

wobei die Menge von (a) so ist, dass die Elektrode elektrisch leitend ist und die Mengen (a) : (b) : (c) so sind, dass die Elektrode biegsam ist und eine hohe Zugfestigkeit aufweist.

[0007] Die leitende Kunststoffe Elektrode der ersten Ausführungsform kann auf wenigstens entweder ein Metallgeflecht, ein Metallgeflecht und einen Graphitfilz oder wenigstens einen Graphitfilz heiß- und pressgeschweißt werden. Somit können in dem Fall, in dem die Elektrode in Form einer Folie vorliegt, zum Beispiel die folgenden Konfigurationen angewandt werden:

- (1) ein Metallgeflecht kann auf wenigstens eine Seite der Folie heiß- und pressgeschweißt werden,
- (2) ein Metallgeflecht kann auf eine Seite der Folie heiß- und pressgeschweißt werden, und ein Graphitfilz

kann auf die andere Seite der Folie heiß- und pressgeschweißt werden,

(3) ein Graphitfilz kann auf wenigstens eine Seite der Folie heiß- und pressgeschweißt werden, und

(4) ein Metallgeflecht, ein Blech oder eine Metallfolie kann zwischen zwei der biegsamen, leitenden Kunststoffelektroden heiß- und pressgeschweißt werden.

[0008] Ruß- und Graphitfilze sind gewöhnlich aus Garnen gewebt, bei denen es sich um Bündel von einzelnen Kohlenstoff-Monofilamenten handelt, die gewöhnlich einen Durchmesser im Bereich von etwa 1 bis 50 µm, gewöhnlich im Bereich von etwa 5 bis 10 µm aufweisen. Die Garne umfassen normalerweise etwa 100 bis 20000 Monofilamente und haben gewöhnlich etwa 3000 bis 6000 Filamente. Der Titer der zur Herstellung der Kohlenstoffilze verwendeten Garne liegt typischerweise im Bereich von etwa 500 bis 5000 mg/m, gewöhnlich im Bereich von etwa 1000 bis 2000 mg/m. Die Angabe des Titers in Denier ist gleich der Anzahl von Gramm, die 9000 m des Garns oder Filaments ergeben. Die Garne werden in herkömmlichen Webmaschinen gewoben, die große Gewebe ergeben, die zu den für die Elektrode gewünschten Abmessungen geschnitten werden können. Bei jeder Elektrode kann eine Mehrzahl von Schichten des Gewebes verwendet werden, so dass die endgültigen Abmessungen der Elektrode weit variieren können.

[0009] Nach einer zweiten Ausführungsform dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer biegsamen, leitenden Kunststoffelettrode verfügbar gemacht, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

(a) das Vermischen eines thermoplastischen Polymers, eines elastomeren Polymers und eines leitfähigen Füllmaterials, wobei das Vermischen bei einer Temperatur (bei Temperaturen) oberhalb der Schmelzpunkt-Temperaturen des thermoplastischen Polymers und des elastomeren Polymers erfolgt,

(b) das Pressformen (oder Extrudieren oder Spritzgießen oder Kalandrieren oder Furnieren) der Mischung von (a) bei einer Temperatur (Temperaturen) oberhalb der Schmelztemperaturen des thermoplastischen Polymers und des elastomeren Polymers, bis die Polymere wenigstens teilweise vernetzt sind, wobei der Vernetzungsgrad des thermoplastischen Polymers mit dem elastomeren Polymer so ist, dass die Elektrode biegsam ist und eine hohe Zugfestigkeit aufweist, und

(c) das Abkühlen der vernetzten, polymerisierten Mischung von (b) unter Bildung der Elektrode,

wobei die Menge des leitfähigen Füllmaterials so ist, dass die Elektrode elektrisch leitend ist.

[0010] Nach einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer biegsamen, leitenden Kunststoffelettrode verfügbar gemacht, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

(a) das Vermischen eines thermoplastischen Polymers, eines elastomeren Polymers und eines leitfähigen Füllmaterials, wobei das Vermischen bei einer Temperatur (Temperaturen) oberhalb der Schmelzpunkttemperaturen des thermoplastischen Polymers und des elastomeren Polymers erfolgt,

(b) das Pressformen (oder Extrudieren oder Spritzgießen oder Kalandrieren oder Furnieren) der Mischung von (a) bei einer Temperatur (Temperaturen) oberhalb der Schmelztemperaturen des thermoplastischen Polymers und des elastomeren Polymers, bis die Mischung zu einer Elektrode führt, die biegsam ist und eine hohe Zugfestigkeit aufweist, und

(c) das Abkühlen der vernetzten, polymerisierten Mischung von (b) unter Bildung der Elektrode,

wobei die Menge des leitfähigen Füllmaterials so ist, dass die Elektrode elektrisch leitend ist.

[0011] Gewöhnlich zwingt der Druck beim Pressformen (oder einem anderen Formverfahren) die Mischung zum Befüllen des Formenhohlraums.

[0012] Typischerweise wird die polymerisierte Mischung aus (b) in Schritt (c) schnell abgekühlt, zum Beispiel typischerweise mit 1–10°C/min, noch typischer mit 2–5°C/min.

[0013] Das Verfahren kann auch Folgendes einschließen:

(b) (i) die Zugabe eines Polymerisationsinitiators zur Mischung von (a), um das thermoplastische Polymer wenigstens teilweise mit dem elastomeren Polymer zu vernetzen.

[0014] Das Verfahren kann auch Folgendes umfassen:

(d) die Zugabe eines Kunststoffadditivs (von Kunststoffadditiven) zur Mischung von (a).

[0015] Das Verfahren der zweiten Ausführungsform kann weiterhin den Schritt des Druck- und Heißschweißens auf wenigstens entweder ein Metallgeflecht oder ein Metallgeflecht und einen Graphitfilz oder wenigstens einen Graphitfilz auf wenigstens eine leitende Kunststoffelettrode einschließen.

[0016] Ebenfalls in den Rahmen der Erfindung eingeschlossen ist eine leitende Kunststoffelettrode, die durch das Verfahren der zweiten Ausführungsform hergestellt wird.

[0017] Gewöhnlich zwingt der Druck beim Pressformen die Mischung zum Befüllen des Formenhohlraums.

[0018] Gewöhnlich beträgt der Pressdruck bei Schritt (c) des erhöhten Drucks 2–2500 kg/cm<sup>2</sup>, noch typischer

2–500 kg/cm<sup>2</sup> und sogar noch typischer 2– 300 kg/cm<sup>2</sup>. Gewöhnlich liegt die Temperatur in Schritt (b) im Bereich von 100–750°C, typischerweise von 170–350°C und noch typischer von 150– 260°C. Gewöhnlich werden der Druck und die erhöhten Temperaturen gleichzeitig für wenigstens 15–30 min, noch üblicher für 25 min–60 min und bis zu 6 h oder länger einwirken gelassen. Alternativ kann ein 10- bis 30-minütiges Vorwärmen (typischerweise 20 min bei 100–750°C, noch typischer 120–400°C), gefolgt von einem Komprimieren, das allmählich auf 30–70 t, noch typischer 40–50 t, erhöht wird, wo es typischerweise für 15– 60 min, noch typischer 30 min auf einer Temperatur bei den obigen Bedingungen gehalten wird. Die Form wird dann in 1,5–4 h, typischerweise in 2 h, auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Herstellung einer Endelektrode wird ein Metallgeflecht (wie Kupfer) oder eine an anderer Stelle in dieser Beschreibung aufgeführte Alternative auf dem Boden der Form positioniert. Die Kohlenstoff-Kunststoff-Folie wird oben positioniert, und die Form wird auf 100–750°C, noch typischer auf 120–400°C, vorgewärmt. Die Temperatur wird für 15–60 min, noch typischer für 30 min, beibehalten, bevor ein allmählich steigender Druck von bis zu 30–70 t, noch typischer 40–50 t, angelegt wird, der typischerweise für 15–90 min, noch typischer für 60 min gehalten wird. Während die heiße Kohlenstoff-Kunststoff-Folie mit dem Metallgeflecht-Träger in der Form gehalten wird, wird ein Fenster mit der gewünschten Fläche, z. B. von 300 × 500 mm<sup>2</sup>, auf die heiße Folie gelegt, und ein Graphitfilz wird im Fenster positioniert. Dann wird ein Druck von 1–6 t, typischerweise 2 t, auf die Form mit dem Fenster einwirken gelassen, und dieser wird für 20–90 min, typischerweise 30 min, beibehalten. Dann wird die Form auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch die Endelektrode aus dem Kohlenstoff-Kunststoff und dem Graphitfilz bestehenden Verbundmaterial erhalten wird.

[0019] Das leitfähige Füllmaterial hat eine hohe Leitfähigkeit und ist in Mengen vorhanden, die für einen Kontakt zwischen den Teilchen der Füllmittelspezies ausreichend sind, so dass die Elektrode elektrisch leitend ist. Das Füllmaterial kann eines oder mehrere der folgenden Materialien umfassen: Ruß, Graphit, Metallpulver, metallisierte Glasfasern, Polypyrrolpulver, von Teer stammende Kohlenstofffasern, Graphitfasern, von Polyacrylnitril stammende Kohlenstofffasern und von Polyacrylnitril stammende Graphitfasern. Typischerweise besteht das Füllmaterial aus Ruß selbst oder als Mischung aus Ruß und Graphitfasern in einem Bereich von 5–70 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung. Das Verhältnis von Ruß zu Graphitfasern liegt typischerweise in einem Bereich von 5 : 95 bis 99 : 1 Gew.-%, noch typischer in einem Bereich von 30 : 70 bis 70 : 30 Gew.-% und beträgt sogar noch typischer 95 : 5 Gew.-%. Gewöhnlich werden zwei verschiedene Rußtypen, zum Beispiel feines Rußpulver (2–35 nm) und grobes Rußpulver (35 nm–10 000 nm) in einem Verhältnis von feinem Ruß : grobem Ruß von 1 : 99 bis 99 : 1, verwendet.

[0020] Insbesondere hat ein Gewichtsverhältnis des gesamten Kohlenstoffgehalts zum Polymer von 2 : 3 in der Elektrode der Erfindung eine gute elektrische Leitfähigkeit, wobei eine hervorragende physikalische Festigkeit und Biegsamkeit beibehalten werden.

[0021] In der Elektrode ist der thermoplastische Kunststoff das Grundpolymer, das die plastischen Eigenschaften des Verbundstoffs beibehält, und es stellt gewöhnlich 10–80 Gew.-%, noch typischer 20–70 Gew.-% der Elektrode dar. Wenn der Gewichtsanteil des Thermoplasts zu gering ist, resultiert ein inakzeptabler Verlust an plastischen Eigenschaften der Elektrode. Wenn der Gewichtsanteil des Thermoplasts zu hoch ist, resultiert eine inakzeptable Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode.

[0022] Lediglich veranschaulichende Beispiele für thermoplastische Polymere umfassen endverkappte Polyacetale wie Poly(oxymethylen) oder Polyformaldehyd, Poly(trichloroacetaldehyd), Poly(n-valeraldehyd), Poly(acetaldehyd), Poly(propionaldehyd) und dergleichen, Acrylpolymer wie Polyacrylamid, Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure), Poly(ethylacrylat), Poly(methylmethacrylat) und dergleichen, Fluorkohlenstoff-Polymere wie Poly(tetrafluorethylen), perfluorierte Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere, Poly(chlortrifluorethylen), Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere, Poly(vinylidenfluorid), Poly(vinylfluorid) und dergleichen, Polyamide wie Poly(6-aminocapronsäure) oder Poly(ε-caprolactam), Poly(hexamethylenadipamid), Poly(hexamethylensebacamid), Poly(11-aminoundecansäure) und dergleichen, Polyamide wie Poly(imino-2,3-phenyleniminoisophthaloyl) oder Poly(m-phenylenisophthalamid) und dergleichen, p-Arylene wie Poly-p-xylylol, Poly(chlor-p-xylylol) und dergleichen, Polyarylether wie Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylen) oder Poly(p-phenylenoxid) und dergleichen, Polyarylsulfone wie Poly(oxy-1,4-phenylensulfonyl-1,4-phenylenoxy-1,4-phenylenisopropyliden-1,4-phenylen), Poly(sulfonyl-1,4-phenylenoxy-1,4-phenylensulfonyl-4,4'-bi-phenylen) und dergleichen, Polycarbonate wie Poly(bisphenol A) oder Poly(carbonyldioxy-1,4-phenylenisopropyliden-1,4-phenylen) und dergleichen, Polyester wie Poly(ethylenterephthalat), Poly(tetramethylenterephthalat), Poly(cyclohexylen-1,4-dimethylenterephthalat) oder Poly(oxymethylen-1,4-cyclohexylenmethylenoxyterephthaloyl) und dergleichen, Polyarylsulfide wie Poly(p-phenylensulfid) oder Poly(thio-1,4-phenylen) und dergleichen, Polyimide wie Poly(pyromellithimido-1,4-phenylen) und dergleichen, C2-C12-Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Poly(1-buten), Poly(2-buten), Poly(1-penten), Poly(2-penten), Poly(3-methyl-1-penten), Poly(4-methyl-1-penten), 1,2-Poly-1,3-butadien, 1,4-Poly-1,3-butadien, Polyisopren, Polychloropren, Polyacrylnitril, Poly(vinylacetat), Poly(vinylidenchlorid), Polystyrol und dergleichen, Copolymere der obigen, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol- (ABS-)Copolymere und dergleichen. Die Molmasse des thermoplastischen Polymers liegt typischerweise im Bereich von 25 000 bis 500 000, noch typischer von 30 000 bis 300 000. Weitere

Beispiele für thermoplastische Polymere sind im "Polymer Handbook", Hrsg. J. Brandrup und E. H. Immergut, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1989, "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, "Compounding Materials for the Polymer Industries", "Handbook of Thermoset Plastics", S. H. Goodman, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1986, J. S. Dick, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1987 und "Handbook of Plastics Materials and Technology", Hrsg. Irvin I. Rubin, John Wiley & Sons, New York, 1990, auf deren Inhalt hier als Querverweis ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0023] Mit einem hier verwendeten Thermoplast ist ein thermoplastisches Polymer gemeint, das eine mäßige bis hohe Kristallinität oder eine Glasatemperatur ( $T_g$ ) oberhalb der Betriebsbedingungen der Elektrode hat. Die  $T_g$  ist diejenige Temperatur, unterhalb von der das Polymer ein glasartiges Verhalten aufweist. Ein oder mehrere der Folgenden sind typische Thermoplaste, die in der Elektrode verwendet werden können: Polyethylen mit niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybutylen oder Polystyrol. Insbesondere Polyethylen hoher Dichte ist ein geeigneter Thermoplast zur Verwendung in der Elektrode der Erfindung.

[0024] Nach einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung wird eine Nur-Vanadium-Redoxbatterie mit einem positiven Kompartiment verfügbar gemacht, das einen Katholyten in elektrischem Kontakt mit einer positiven Elektrode enthält, wobei der Katholyt einen Elektrolyt enthält, der vierwertige Vanadiumionen oder fünfwertige Vanadiumionen enthält, ein negatives Kompartiment, das einen Anolyten in elektrischem Kontakt mit einer negativen Elektrode enthält, wobei der Anolyt einen Elektrolyten enthält, der vierwertige Vanadiumionen, dreiwertige Vanadiumionen oder zweiwertige Vanadiumionen enthält, und einen ionisch leitenden Separator, der zwischen dem positiven und dem negativen Kompartiment angeordnet ist und sich in Kontakt mit dem Katholyten und dem Anolyten befindet, wodurch eine ionische Kommunikation dazwischen erzeugt wird, und wobei der Katholyt ein Salz der Formel  $VO(X)_y$  umfasst, wobei  $y$  2 ist und  $X$  aus F, Br oder Cl ausgewählt ist, oder  $y$  1 ist und  $X$  aus  $SO_4$  oder O,  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$ , VO,  $VSO_4$ ,  $VOSO_4$ ,  $V_2(SO_4)_3$ ,  $(VO_2)_2SO_4$  und  $NH_4VO_3$  ausgewählt ist und die Konzentration des Salzes 0,1 M bis 8,0 M, insbesondere 0,1 M bis 5,0 M beträgt und wobei wenigstens entweder die positive oder die negative Elektrode eine leitende Kunststoffeinktrode der ersten Ausführungsform oder eine leitende Kunststoffeinktrode ist, die durch das Verfahren der zweiten oder dritten Ausführungsform hergestellt ist.

[0025] Die elektrochemischen Reaktionen der Redoxzelle können in jeder elektrochemischen Zelle durchgeführt werden, die ein Anoden-Kompartiment und ein Kathoden-Kompartiment aufweist, durch die die geeigneten Flüssigkeiten transportiert werden können. Eine spezielle Redoxzelle, in der die permeationsselektiven Membranen vorteilhaft eingesetzt werden können, ist eine im U.S.-Patent Nr. 4 786 567, auf dessen Inhalt hier als Querverweis ausdrücklich Bezug genommen wird, beschriebene Nur-Vanadium-Batterie.

[0026] Obwohl die Konstruktion der Elektroden- und Kathoden-Kompartimente der Redoxzelle für die Praxis dieser Erfindung nicht kritisch sind, sind bestimmte Ausführungsformen bevorzugt. Zum Beispiel ist eine elektrochemische Zelle mit parallelen Platten, bei der die Anoden- und Kathoden-Kompartimente sich abwechseln, zur Erhöhung der Spannung und zur Verminderung des Stroms eine bevorzugte Ausführungsform. Gewöhnlich haben die Elektroden eine Höhe im Bereich von etwa 1 cm bis 100 cm, eine Breite im Bereich von etwa 0,1 cm bis 900 cm, noch typischer von etwa 5 cm bis 300 cm, und eine Dicke im Bereich von etwa 0,02 cm bis 3,0 cm, noch typischer von 0,02 cm bis 1,0 cm. Die gewählten speziellen Abmessungen hängen primär von der Kapazität der elektrochemischen Zelle ab.

[0027] Das elastomere Polymer ist die kritische Komponente zur Verbesserung der Biegsamkeit des Verbundstoffs unter Bedingungen einer hohen Pigmentbeladung (d. h. einer Beladung von mehr als 40 Gew.-% leitendem Füllmittel). Beispiele für natürlich vorkommende und synthetische elastomere Polymere sind in "Elastomers and Rubber Compounding Materials" Studies in Polymer Science I, I. Franta (Hrsg.), Elsevier, New York 1989, "Compounding Materials for the Polymer Industries", J. S. Dick, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1987, "Handbook of Elastomers", A. K. Bhowmick und H. L. Stephens (Hrsg.), Marcel Dekker, Inc., New York 1988 (siehe insbesondere Kapitel 9) und "Natural Rubber Science and Technology", A. D. Roberts (Hrsg.), Oxford University Press, 1988, wobei auf alle diese Literaturstellen als Querverweis ausdrücklich Bezug genommen wird, aufgeführt. Besonders brauchbare elastomere Polymere sind thermoplastische Styrol-Block-Copolymere wie Diblock- ("SB"), Triblock- ("SBS" oder "SIS"), gesättigte Triblock- ("SEES"), radiale Triketten-, radiale Tetraketten- und radiale Multiketten-Polymere oder jede Kombination davon. Zum Beispiel kann es sich bei den verwendeten Styrol-Block-Copolymeren um eine Kombination aus Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Butadien-Styrol oder Styrol(Ethylen-Butylen)-Styrol oder eines davon handeln. Typischerweise wird Styrol-Butadien-Styrol ("SBS") oder Styrol(Ethylen-Butylen)-Styrol ("SEBS") oder eine Mischung davon (z. B. im Verhältnis im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1 Gew./Gew.) verwendet.

[0028] In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die Konzentration des elastomeren Polymers, zum Beispiel SB, SBS, SIS, oder die Konzentration des SEBS-Block-Copolymers oder des SBR, NR, XNBR, SBR-NR, PTPR, SBR-Latex, NR-Latex, EPR, n-Butylkautschuk, BMX42, Santopren, Siliconkautschuk, IR, PP, PIP, PP, PU-Kautschuk, CSM, CR, BR, HSN, ACM, der Polybutadien-Kautschuke, des HR, der Polyisoprenkautschuke, des MFQ, PPVQ, der Butadien-Isopren-Kautschuke, des CM, BHR, CHR, NIR, der Butadien-Pi-

perylene-Kautschuke, des EPM, MVQ, AFMU, AU, EU, der Acrylnitril-Butadien-Kautschuke, des XNBR-Latex, SBR-NR-Latex, PTPR-Latex, carboxylierten SBR, carboxylierten NR, carboxylierten SBR-NR, FKM, CFM, ANM, CO, carboxylierten PRPR, ECO, T, der natürlichen Kautschuke, des NBR/PVC, MQ, der Butadien-Propylen-Kautschuke, des MPA, EPDM + EPM, EVA-Kautschuks, NBR oder EPDM 0,1–50 Gew.-% der gesamten Elektrodenzusammensetzung. Die Molmasse des elastomeren Polymers liegt typischerweise im Bereich von 25 000 bis 500 000, noch typischer von 30 000 bis 300 000. Ein höherer Anteil des Styrol-Block-Copolymers gibt der Elektrode ein kautschukartiges Aussehen. Ein niedrigerer Anteil verbessert die Biegsamkeit des Verbundstoffs nicht wesentlich. Typischerweise wird eine Konzentration im Bereich von 10–30 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 15–25 Gew.-% und sogar noch spezieller eine Konzentration von etwa 20 Gew.-% Styrol-Butadien-Styrol verwendet.

[0029] Ein Vernetzungsmittel kann zur Vernetzung des thermoplastischen Polymers mit dem elastomeren Polymer verwendet werden. Das Vernetzungsmittel wird gewöhnlich in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des thermoplastischen Polymers und des elastomeren Polymers ausgewählt. Beispiele umfassen Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylamid, 1,3-Butadien, Methacrylsäure, Vinylchlorid, Acrylnitril, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat und können in Abhängigkeit vom Polyelektrolyten und dem Ionenaustauscherharz ausgewählt werden. Andere Beispiele für mögliche Monomere zur Verwendung als Vernetzungsmittel umfassen: Ester von Acryl- und Methacrylsäure wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, sec-Butyl, Ethylhexyl, Amyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Cyclohexyl, Isobornyl, Benzyl, Phenyl, Alkylphenyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Propoxymethyl, Propoxyethyl, Propoxypropyl, Ethoxyphenyl, Ethoxybenzyl, Ethoxycyclohexyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Ethylen, Propylen, Isobutylen, Diisobutylen, Styrol, Ethylvinylbenzol, Vinylbenzylchlorid, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Dicyclopentadien, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Diacetonacrylamid, neutrale oder Halbsäure-Halbester oder freie Disäuren der ungesättigten Dicarbonsäuren einschließlich Itacon-, Citracon, Aconit-, Fumar-, und Maleinsäure, substituierte Acrylamide wie N-Monoalkyl-, N,N-Dialkyl- und N-Dialkylaminoalkylacrylamide oder Methacrylamide, wobei die Alkylgruppen 1 bis 18 Kohlenstoffatome haben können, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Octyl, Dodecyl, Hexadecyl und Octadecyl, Aminoalkylester von Acryl- oder Methacrylsäure, wie R-Dimethylaminoethyl-,  $\beta$ -Diethylaminoethyl oder 6-Dimethylaminoethylacrylate und -methacrylate, Alkylthioethylmethacrylate und -acrylate, wie Ethylthioethylmethacrylat, funktionelle Monomere wie Vinylbenzol, Sulfonsäure, Vinylester einschließlich Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylaurat, Vinylketone einschließlich Vinylmethylketon, Vinylethylketon, Vinylisopropylketon, Vinyl-n-butylketon, Vinylhexylketon, Vinyloctylketon, Methylisopropenylketon, Vinylaldehyde einschließlich Acrolein, Methacrolein, Crotonaldehyd, Vinylether einschließlich Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether, Vinylisobutylether, Vinylidenverbindungen einschließlich Vinylidenchlorid, Vinylidenbromid oder Vinylidenbromchlorid, Vinylpyridine wie 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin. Beispiele für polyethylenisch ungesättigte Monomere umfassen: Divinylbenzol, Divinylpyridin, Divinylnaphthalin, Diallylphthalat, Ethylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Divinylsulfon, Polyvinyl- oder Polyallylether von Glycol, von Glycerin, von Pentaerythrit, von Diallylmalonat, Diallyloxalat, Diallyladipat, Diallylsebacat, Divinylsebacat, Diallyltartrat, Diallylsilicat, Triallyltricarballat, Diethylenglycol, Monothioderivate von Glycolen und von Resorcin-divinylketon, Divinylsulfid, Allylacrylat, Diallylmalolat, Diallylfumarat, Diallylsuccinat, Diallylcarbonat, Diallylmalonat, Diallyloxalat, Diallyladipat, Diallylsebacat, Divinylsebacat, Diallyltartrat, Diallylsilicat, Triallyltricarballat, Triallylaconitat, Triallylcitrat und Triallylphosphat, N,N'-Methylendiacylamid, N,N'-Methylendimethacrylamid, N,N'-Ethylendiacylamid, Trivinylbenzol, Trivinylnaphthalin, Vinylanthracene einschließlich Styrol, Vinylpyridin, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Phenylacrylat, Vinylxylolen, Ethylvinylbenzol, Divinylpyridin, Divinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Alkyldivinylbenzole mit 1 bis 4 Alkylgruppen von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die am Benzolkern substituiert sind, und Alkyltrivinylbenzole mit 1 bis 3 Allylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die am Benzolkern substituiert sind. Weitere Beispiele umfassen aromatische Disäuren und deren Derivate (die Ester, Anhydride und Säurechloride) einschließlich Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Dimethylphthalat, aliphatische, zweibasige Säuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, aliphatische Diamine wie Piperazin, 2-Methylpiperpazin, cis,cis-Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Metaxylyldiamin, Glycole wie Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,2-Butandiol, Neopentylglycol, Bischlorformiate wie cis- und trans-1,4-Cyclohexylbischlorformiat, 2,2,2,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutylbischlorformiat und Bischlorformiate anderer oben aufgeführter Glycole, Hydroxysäuren wie Salicylsäure, m- und p-Hydroxybenzoesäure und davon stammende Lactone wie die Propiolactone, Valerolactone, Caprolactone, Diisocyanate wie cis- und trans-Cyclopropan-1,2-diisocyanat, cis- und trans-Cyclobutan-1,2-diisocyanat, Phenol und Derivate von Phenol einschließlich Alkylphenolen, polyfunktionelle Vernetzungsmittel wie tri- oder polybasige Säuren wie Trimellithsäure, Tri- oder Polyole wie Glycerin, Tri- oder Polyamine wie Diethylen-triamin und andere Kondensationsmonomere und deren Mischungen, aromatische Diamine wie Benzidin, 4,4'-Methylendiamin, Bis(4-aminophenyl)ether, Bisphenole wie Bisphenol A, Bisphenol C, Bisphenol F, Phenolphthalein, Resorcin, Bisphenolbis(chlorformiat) wie Bisphenol-A-bis(chlorformiat), 4,4'-Dihydroxybenzophenonbis(chlorformiat), Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Thioacetone,

Aceton. Beispiele für weitere Monomere, die als Vernetzungsmittel verwendet werden können, sind in J. Brandrup und E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3. Auflage, John Wiley and Sons, New York, 1989, auf dessen Inhalt hier als Querverweis ausdrücklich Bezug genommen wird, aufgeführt. Für einen gegebenen Satz von Bedingungen kann die Menge des zu verwendenden Vernetzungsmittels (typischerweise 0,01–25 Gew.-%, noch typischer 0,5–10 Gew.-% und sogar noch typischer 0,75–5 Gew.-%) leicht durch Versuche ohne übermäßiges Experimentieren bestimmt werden.

[0030] Zur Erleichterung der Vernetzung wird ein Initiator wie zum Beispiel Dicumylperoxid in Konzentrationen von 0,01–10 Gew.-% des elastomeren Polymers verwendet. Weitere Beispiele für Polymerinitiatoren können in "Plastics Additives", E. W. Flick, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1986, "Compounding Materials for the Polymer Industries", J. S. Dick, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1987, "Chemical Additives for the plastics Industry", Radian Corporation, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1987, "Polymer Handbook", Hrsg. J. Brandrup und E. H. Immergut, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1989, "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, und "Handbook of Plastics Materials and Technology", Hrsg. Irvin I. Rubin, John Wiley & Sons, New York, 1990, auf deren Inhalt hier als Querverweis ausdrücklich Bezug genommen wird, gefunden werden.

[0031] Andere Kunststoffadditive wie Füllmittel, Gleitmittel, Verstärkungsmittel, Kupplungsmittel, Weichmacher, Wärmestabilisatoren und Oxidationsschutzmittel können in den Kohlenstoff-Kunststoff-Elektroden der Erfindung verwendet werden. Beispiele für solche Additive sind in "Plastics Additives", E. W. Flick, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1986, "Polymer Handbook", Hrsg. J. Brandrup und E. H. Immergut, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1989, "Compounding Materials for the Polymer Industries", J. S. Dick, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1987, "Handbook of Plastics Materials and Technology", Hrsg. Irvin I. Rubin, John Wiley & Sons, New York, 1990, und "Chemical Additives for the plastics Industry", Radian Corporation, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1987, auf deren Inhalt hier als Querverweis ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben.

[0032] Gewöhnlich umfasst das biegsame, leitende Kunststoff-Elektrodenmaterial:

|                                                                   |                      |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Thermoplastisches Polymer                                         | 30 Gew.-%–60 Gew.-%, |
| Elastomeres, mit dem thermoplastischen Polymer vernetztes Polymer | 10 Gew.-%–30 Gew.-%, |
| Leitfähiges Füllmaterial                                          | 5–50 Gew.-% und      |

Graphitfilz (auf wenigstens eine Fläche der Elektrode wärme- und pressverschweißt),  
Metallgewebe/folie (auf wenigstens eine Fläche der Elektrode wärme- und pressverschweißt).

[0033] In einer bevorzugten Form umfasst das leitende Kunststoff-Elektrodenmaterial:

|                                                                   |                      |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Thermoplastisches Polymer                                         | 30 Gew.-%–60 Gew.-%, |
| Elastomeres, mit dem thermoplastischen Polymer vernetztes Polymer | 10 Gew.-%–30 Gew.-%, |
| Leitfähiges Füllmaterial                                          | 5–40 Gew.-%,         |
| Vernetzungsmittel                                                 | 1–10 Gew.-% und      |

Graphitfilz (auf wenigstens eine Fläche der Elektrode wärme- und pressverschweißt),  
Metallgewebe/folie (auf wenigstens eine Fläche der Elektrode wärme- und pressverschweißt).

[0034] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das biegsame, leitfähige Kunststoff-Elektrodenmaterial aus:

|                                                             |                                         |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| HDPE                                                        | 30 Gew.-%–60 Gew.-%,                    |
| SEBS-Block-Copolymer, mit HDPE vernetzt                     | 0,1 Gew.-%–30 Gew.-%,                   |
| Ruß (feines Pulver, 13 nm)                                  | 10 Gew.-%,                              |
| Ruß (grobes Pulver > 35 nm, typischerweise 35 nm–10 000 nm) | 10 Gew.-%                               |
| Graphitfaser (Länge 3 mm)                                   | 20 Gew.-%,                              |
| Polymerinitiator (beim Herstellungsverfahren verwendet)     | 0,00–5 Gew.-%,                          |
| typischerweise                                              | 0,1 Gew.-%–2 Gew.-% des SBS-Copolymers. |

[0035] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Elektrode:

|                                                         |                                          |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| HDPE                                                    | 20 Gew.-%,                               |
| mit HDPE vernetztes SEBS-Block-Copolymer                | 20 Gew.-%,                               |
| Graphitfaser                                            | 60 Gew.-%,                               |
| Polymerinitiator (beim Herstellungsverfahren verwendet) | 0,00 Gew.-%–2 Gew.-% des SEBS-Copolymers |

[0036] Gewöhnlich wird das Polyblend aus dem Thermoplast und dem elastomeren Polymer hergestellt, indem die Polymere bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) eines jeden Bestandteils in einem geeigneten Mischer vermischt werden. Insbesondere wird das Polyblend aus dem Thermoplast und dem Styrol-Block-Copolymer hergestellt, indem die Polymere bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) eines jeden Bestandteils in einem geeigneten Mischer vermischt werden. Typischerweise werden das thermoplastische Styrol-Block-Copolymer und Rußteilchen in einem Innenmischer bei 170–225°C für etwa 20 min vermischt. Diese Mischung wird 20 min lang bei 220°C vorgewärmt, dann bei 220°C und 200–250 kg/cm<sup>2</sup> für etwa 30 min unter Bildung einer dünnen, biegsamen, leitenden Kohlenstoff-Kunststoff-Folie pressgeformt. Die durch dieses Verfahren hergestellte dünne Kohlenstoff-Kunststoff-Folie ist durch eine Dehnung von 10% und einen spezifischen elektrischen Widerstand von weniger als 0,3 Ohm-cm gekennzeichnet. Durch das Heißpressen eines Kupfergewebes auf eine Seite und das Heißkleben eines Graphitfilzes auf die andere Seite wird eine Endelektrode für eine Redoxbatterie vervollständigt. Durch das Heißkleben eines Graphitfilzes auf beide Seiten wird eine bipolare Elektrode für eine Redoxbatterie vervollständigt.

[0037] Die Vorteile des Elektroden-Verbundstoffs der Erfindung sind seine relativ niedrigen Herstellungskosten, eine gute elektrische Leitfähigkeit, physikalische Festigkeit, Biegsamkeit, eine niedrige Lösungspereabilität, wenn er in Systemen wie der Vanadium-Redox-Flussbatterie verwendet wird, und eine chemische Langzeitbeständigkeit.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0038] Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden Zeichnungen beschrieben:

[0039] **Fig. 1** ist ein Fließdiagramm, in dem das Herstellungsverfahren für die bipolaren und Endelektroden-Kohlenstoff-Kunststoff-Vorrichtungen zur Verwendung in einer Vanadium-Redoxbatterie veranschaulicht sind.

[0040] **Fig. 2** ist eine graphische Darstellung, in der die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Kunststoff-Elektrodenmaterialien aufgeführt sind;

[0041] **Fig. 3** ist eine graphische Darstellung, in der das Permeationsverhalten der Kohlenstoff-Kunststoff-Folie im Elektrolyten der Vanadiumbatterie dargestellt ist;

[0042] **Fig. 4** ist eine graphische Darstellung, in der die Langzeitbeständigkeit der in der Vanadiumbatterie betriebenen Elektrode dargestellt wird;

[0043] **Fig. 5** ist eine Mikrophotographie einer Kohlenstoff-Kunststoff-Oberfläche, die in einer Lösung aus 850 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 30 g CrO<sub>3</sub> + 60 g H<sub>2</sub>O bei 60°C 20 min lang geätzt wurde, um sie zur anschließenden Aktivierung durch eine elektrochemische Abscheidung oder eine chemische Abscheidung einer elektroaktiven Schicht wie Polypyrrol, Polyanilin oder eines Metalloxids vorzubereiten, und

[0044] **Fig. 6** ist ein Fließdiagramm, das das Herstellungsverfahren für Kohlenstoff-Kunststoff-Elektroden veranschaulicht, die bei der elektrochemischen Abscheidung von Polypyrrol, Polyanilin oder Metalloxiden zu verwenden sind.

#### BESTER MODUS UND ANDERE MODI ZUR DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0045] Unter Bezugnahme auf **Fig. 1** umfasst ein Verfahren **10** zur Herstellung einer leitfähigen Kunststoffelektrode den anfänglichen Schritt **11** des Trockenmischens von Polyethylen hoher Dichte (20 Gew.-%), Styrol-Butadien-Styrol (20 Gew.-%) und Ruß (60 Gew.-%). Diese Mischung wird dann bei einer Flügeldrehzahl von 50 U./min in einem Innenmischer bei 195°C für etwa 20 min vermischt, **12**. Während des Mischens im Innenmischer wirkt keine Luft auf die Mischung ein. Dann wird Graphitfaser langsam zur vermischten Mischung **12** gegeben und für etwa 10 min eingemischt, **13**. Polymerisationsinitiator (0,00–0,15 Gew.-% SBS) wird zur vermischten Mischung **13** gegeben und für einige Minuten eingemischt, **14**. Die resultierende Mischung wird bei 250 kg/cm<sup>2</sup> und 180–220°C für wenigstens 30 min pressgeformt, **15**. Das pressgeformte Material wird schnell abgekühlt, **16**, wodurch eine dünne, glatte, leitfähige und biegsame Kohlenstoff-Kunststoff-Elektrodenfolie erhalten wird.

[0046] Unter Bezugnahme auf **Fig. 1** und insbesondere die Schritte **17**, **18** und **19** wird eine Endelektrode hergestellt, indem ein Metallgeflecht, vorzugsweise ein Kupfer- oder Messinggeflecht, auf den Boden der Formpresse gelegt wird. Die Kohlenstoff-Kunststoff-Folie wird auf das Metallgeflecht gelegt, und die Formpresse

wird auf etwa 220°C erwärmt. Die Temperatur wird für 20 min beibehalten, bevor in Schritt **17** ein Druck von 250 kg/cm<sup>2</sup> für 15 min einwirken gelassen wird. Ein Fenster wird auf die heiße Kohlenstoff-Kunststoff-Folie gelegt, und eine elektrochemisch aktive Schicht, vorzugsweise eine Graphitfilzschicht, wird in Schritt **18** auf dieses Fenster gelegt, und dann wird ein Druck von etwa 60 kg/cm<sup>2</sup> für etwa 10–15 min auf die Formpresse einwirken gelassen. Die Formpresse wird in Schritt **19** dann schnell mit 1–10°C/min abgekühlt, wodurch eine biegsame, leitende Kohlenstoff-Kunststoff- und Graphitfilz-Endelektrode erhalten wird.

[0047] In den Schritten **20** und **21** wird eine bipolare Elektrode hergestellt, indem ein Fenster (Einfassung etwa 0,5–8 cm, typischerweise 5–8 cm um die Elektrodenkanten) auf beiden Seiten der Kohlenstoff-Kunststoff-Elektrode von 16 positioniert wird und dann eine elektrochemisch aktive Schicht, typischerweise eine Graphitfilzschicht (typischerweise 0,5–2,5 cm dick) in jedes der beiden Fenster gelegt und dieses in eine Formpresse gelegt wird. Ein Druck von etwa 60 kg/cm<sup>2</sup> wird 10–15 min lang bei etwa 220°C auf die Formpresse einwirken gelassen. Die Formpresse wird dann schnell abgekühlt, 21, wodurch eine leitende und bipolare Kohlenstoff-Kunststoff-Graphitfilz-Elektrode erhalten wird.

[0048] **Fig. 2** veranschaulicht den Einfluss, den ein Styrol-Block-Copolymer, Styrol-Ethen/Buten-Styrol (SEBS), auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Kohlenstoff-Kunststoff-Materials hat. Die Werte des spezifischen Widerstands der verschiedenen Zusammensetzungen des SEBS-Block-Copolymers wurden nach ASTM D-991 bestimmt. Die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Zusammensetzungen des SEBS-Block-Copolymers wurden nach ASTM D-638 gemessen. Unter Bezugnahme auf **Fig. 2** beträgt der optimale Anteil des Styrol-Ethen/Buten-Styrol- (SEBS-)Block-Copolymers, der eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine gute mechanische Festigkeit ergibt, etwa 20 Gew.-%.

[0049] **Fig. 3** veranschaulicht eine graphische Darstellung von Ergebnissen eines Permeationstests für eine leitende Kohlenstoff-Kunststoff-Folie, die nach dem Verfahren von **Fig. 1** hergestellt wurde. Die Tests wurden an einer 0,3 mm dünnen Folie aus Kohlenstoff-Kunststoff hergestellt. Die Folie wurde als Separator einer runden Zelle verwendet. Bei der Lösung auf der einen Seite des Separators handelte es sich um 2 M VOSO<sub>4</sub> in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die andere Seite enthielt destilliertes Wasser. Auf beiden Seiten des Separators wurden die jeweiligen Lösungen kontinuierlich durch die Zelle gepumpt, und Lösungsproben wurden periodisch auf der Seite mit dem destillierten Wasser entnommen. Die Proben wurden dann mit dem Verfahren des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) getestet, um die Konzentrationen an Vanadium und Schwefel zu bestimmen, die in Relation zur Permeationsgeschwindigkeit der Ionen durch die Folie stehen.

[0050] **Fig. 4** ist eine graphische Darstellung der Langzeitqualität einer Vanadium-Redoxzelle mit zwei Elektroden, die gemäß der Erfindung nach der obigen Beschreibung hergestellt wurden. Der Spannungs-Wirkungsgrad, der in Beziehung zur Aktivität und zum spezifischen Widerstand der Elektrode steht, variierte während des Betriebszeitraums von 940 Lade-/Entlade-Zyklen um weniger als 5%. Die mittlere Dauer für einen Zyklus beträgt etwa 4 h. Daher betrug die gesamte Betriebsdauer etwa 3760 h. Ein Abfall des Wirkungsgrades von 5% in 3760 h bedeutet, dass die Elektrode im Wesentlichen reaktiv und für die Vanadium-Redoxbatterie stabil ist.

[0051] Unter Bezugnahme auf **Fig. 5** ist eine Photographie einer Elektrode dargestellt, die zur elektrochemischen Abscheidung geeignet ist, nachdem sie in einer Lösung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O geätzt wurde. Die Elektrode besteht aus 20% Polyethylen hoher Dichte, 20 Gew.-% SEBS und 60 Gew.-% Graphitfaser und wird nach dem in **Fig. 6** dargestellten Verfahren **50** hergestellt. Unter Bezugnahme auf **Fig. 6** werden HDPE und SEBS trockenvermischt, **51**, und in einem Innenmischer für etwa 20 min bei einer Flügeldrehzahl von 50 U./min bei 195°C gemischt, **52**. Graphitfaser wird in Schritt **53** langsam zur Mischung von **52** gegeben und etwa 10 min lang eingemischt. Die Mischung von Schritt **53** wird 30 min lang bei einer Temperatur von 220°C unter 250 kg/cm<sup>2</sup> formgepresst, **54**. Die Mischung von Schritt **54** wird schnell abgekühlt, **55**, wodurch eine dünne, leitende, glatte und biegsame Kohlenstoff-Kunststoff-Folie aus Kohlenstoff-Kunststoff gebildet wird. In Schritt **56** wird ein Metallgeflecht zwischen zwei Folien aus Kohlenstoff-Kunststoff gelegt und 20 min lang bei 250 kg/cm<sup>2</sup> und 220°C formgepresst. Die Form wird in Schritt **57** abgekühlt und in eine Lösung aus 850–950 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20–40 g/l CrO<sub>3</sub> (oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 50–70 g/l H<sub>2</sub>O bei 60–70°C getaucht, wodurch eine Elektrode für die elektrochemische Abscheidung von Polypyrrol, Polyanilin oder Metalloxide gebildet wird.

[0052] Das folgende Beispiel ist zur Veranschaulichung angegeben und soll die Erfindung nicht auf irgendeine Weise einschränken.

#### BEISPIEL 1

[0053] 20 g Polyethylen hoher Dichte, das unter dem Handelsnamen GM 7665 von der Hostalen Chemical Comp. vertrieben wird, 10 g Styrol-Ethen/Buten-Styrol- (SEBS-)Block-Copolymer, das unter der Bezeichnung Kraton G1652 von der Shell Chemical Australia Pty. Ltd. vertrieben wird, 5 g feiner Ruß, der unter der Bezeichnung FW 200 vertrieben wird, und 5 g grober Ruß, der unter der Bezeichnung XE-2 von der Degussa Australia Pty., Ltd., verkauft wird, 10 g Graphitfaser, die unter der Bezeichnung c-203s von der Kureha Chemical Industry Co., Ltd., vertrieben wird, und 0,1 g Dicumylperoxid wurden in einem Innenmischer 20 min lang bei 195°C ver-

mischt. Die Mischung wurde in eine Pressform gefüllt und unter einem Druck von 250 kg/cm<sup>2</sup> bei 220°C für 30 min zu einer Platte von 21 × 21 cm<sup>2</sup> formgepresst. Die Form wurde schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gebildete Folie hatte im komprimierten Zustand eine Dicke von 0,7 mm, einen spezifischen elektrischen Widerstand von 0,24 Ohm·cm, eine Zugfestigkeit von 21,8 N/mm<sup>2</sup> und eine Dehnung von 10,1%. Die Endelektroden wurden hergestellt, indem ein Messinggeflecht mit gleicher Größe in der Form unter der Kohlenstoff-Kunststoff-folie positioniert wurde, die Form auf 220 °C erwärmt wurde und ein Druck von 250 kg/cm<sup>2</sup> für 10 min einwirken gelassen wurde. Der Deckel der Form wurde dann durch ein rechteckig geformtes Fenster ersetzt, und ein Stück Graphitfilz mit den Abmessungen 12 × 11,5 cm<sup>2</sup> wurde in das Fenster mit denselben Abmessungen gelegt. Ein Druck von 60 kg/cm<sup>2</sup> wurde 10 min lang bei 220°C auf die Form einwirken gelassen. Die Form wurde schnell abgekühlt, wodurch eine Endelektrode für eine Redox-Elektrolysezelle erhalten wurde. Die gebildete Endelektrode hatte einen elektrischen Widerstand von 0,7 Ohm·cm<sup>2</sup>. Zwei dieser Endelektroden wurden in der Vanadiumbatterie für mehr als 3760 h verwendet, wobei der aufgezeichnete Spannungs-Wirkungsgrad etwa 88% betrug.

## ZUSÄTZLICHE BEISPIELE

[0054] Eine leitfähige Graphitfaser als Elektroden-Matrixschicht wurde erfolgreich zur Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Kohlenstoff-Polyethylen-Verbundmaterialien verwendet. Ihre Einarbeitung führte jedoch zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität und einer schwierigen Verarbeitung. Zur Herstellung von extrudierbaren leitfähigen Elektroden ist eine Verminderung des Gehalts an Graphitfasern erforderlich, was andererseits zu einem Material mit einer höheren Widerstandsfähigkeit führen kann. Der Zweck dieser Arbeit bestand darin, Materialien und einen Verbundstoff mit der höchsten Leitfähigkeit, chemischen Beständigkeit, Biegsamkeit und Extrudierbarkeit zu finden.

### 1. Elektrische Leitfähigkeit von Polyethylen hoher Dichte (HDPE)

#### 1.1 Vergleich von HDPE-Typen:

[0055] Zur Erhöhung der Verarbeitbarkeit der Compounds wurden zwei HDPE mit einem höheren Schmelzflussindex verwendet. Ausgehend von Tabelle 1 kann gesagt werden, dass die neuen HDPE-Materialien einen besseren Schmelzflussindex und eine bessere Leitfähigkeit aufweisen.

| Materialien                           | Gew.-% |
|---------------------------------------|--------|
| HDPE                                  | 40%    |
| SEBS*-Kautschuk                       | 20%    |
| Ruß                                   | 20%    |
| Graphitfaser                          | 20%    |
| *Styrol-Ethen-Buten-Styrol-Kautschuk. |        |

Tabelle 1. Vergleich von HDPE-Typen

| HDPE-Typ | MFI (190/2) | MFI (190/5) | Probe 1, spezifischer Volumenwiderstand | Probe 2, spezifischer Volumenwiderstand | Mittlerer spezifischer Widerstand (Ω·cm) | Physikalische Eigenschaft | Ergebnis                                                                |
|----------|-------------|-------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| GM 7655  | 0,2         | 0,6         | 0,240                                   | 0,240                                   | 0,240                                    | Gut                       | Sehr niedriger MFI                                                      |
| GD 7255  | 3,5         | 12          | 0,260                                   | 0,219                                   | 0,239                                    | Biegsam                   | Gut                                                                     |
| GC 7260  | 7,0         | 23          | 0,316                                   | 0,271                                   | 0,293                                    | Biegsam                   | Dies ist das Beste (niedriger spezifischer Widerstand und höchster MFI) |

#### 1.2 Auswirkungen von Kautschuken:

[0056] Zur Untersuchung der Auswirkung des spezifischen elektrischen Widerstands von Kautschuk und auch zur Verminderung des spezifischen Widerstands des Verbundwerkstoffs wurden vier Kautschukarten mit einem verschiedenen spezifischen Widerstand verwendet.

|                |        |
|----------------|--------|
| Materialien    | Gew.-% |
| HDPE (GM 7655) | 40%    |
| Kautschuk      | 20%    |
| Ruß            | 20%    |
| Graphitfaser   | 20%    |

Tabelle 2. Auswirkungen verschiedener Kautschuke auf die Leitfähigkeit des Verbundstoffs

| Kautschuk     | Spezifischer elektrischer Widerstand des Kautschuks | Probe 1, spezifischer Volumenwiderstand | Probe 2, spezifischer Volumenwiderstand | Mittlerer spezifischer Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | Physikalische Eigenschaft                      | Ergebnis                                                                                                   |
|---------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NBR*          | Niedrig                                             | 0,242                                   | 0,384                                   | 0,313                                                          | Starr - zäh                                    | Guter spezifischer Widerstand und gute physikalische Eigenschaften, es sind jedoch mehr Tests erforderlich |
| Santoprene    | Hoch                                                | 3,741                                   | 3,179                                   | 3,460                                                          | Gerissen                                       | (Hoher spezifischer Widerstand und schwache Eigenschaften)                                                 |
| EPDM** (2504) | Hoch                                                | 5,027                                   | 2,955                                   | 3,991                                                          | Halbbiegsam                                    | (Hoher spezifischer Widerstand)                                                                            |
| EPDM (2504)   | Hoch                                                | 0,219                                   | 0,512                                   | 0,366                                                          | Zäh-biegsam mit einer gleichmäßigen Oberfläche | Gutes Material (kann verbessert werden)                                                                    |

\*Acrylnitril-Butadien-Kautschuk

\*\*Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk

[0057] Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sind die besten Kautschuke nach SEBS NBR und EPDM (Vistalon 2504). Obwohl der spezifische Widerstand von NBR niedriger als derjenige von EPDM ist, wies EPDM (Vistalon 2504) nach dem Vermischen mit den anderen Komponenten bessere allgemeine Eigenschaften auf.

### 1.3 Auswirkungen verschiedener Rußqualitäten:

[0058] Als Folge des Vergleichs der HDPE-Qualitäten wurde HDPE (GC 7260) ausgewählt, und dann wurden verschiedene Rußtypen vermischt, um die besten Eigenschaften zu finden. Es wurde beobachtet, dass Vulcan XC72 und 72R die besten Materialien mit guten Eigenschaften waren. Zur Optimierung der Rußtypen und -mengen sind für diesen Teil des Experiments mehr Materialien, Informationen und mehr Arbeit erforderlich.

|                |        |
|----------------|--------|
| Materialien    | Gew.-% |
| HDPE (GC 7260) | 40%    |
| Kautschuk      | 20%    |
| Ruß            | 20%    |
| Graphitfaser   | 20%    |

Tabelle 3. Auswirkungen verschiedener Rußqualitäten

| Rußtyp                                    | Probe 1,<br>spezifischer<br>Volumen-<br>widerstand | Probe 2,<br>spezifischer<br>Volumen-<br>widerstand | Mittlerer<br>spezifischer<br>Widerstand | Physikalische<br>Eigenschaft                                       | Beschreibung                                                                |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Degussa<br>(10%<br>XE,2 + 10 %<br>FW,200) | 0,240                                              | 0,240                                              | 0,240                                   | Gut                                                                | Gut                                                                         |
| ACARBP                                    | 0,278                                              | 0,467                                              | 0,372                                   | Gerissen<br>(brüchig)                                              | Schlechter als das<br>Optimum                                               |
| Vulcan XC72                               | 0,298                                              | 0,267                                              | 0,282                                   | Biegsam mit<br>gleichmäßiger<br>Oberfläche                         | Geeignetes<br>Material mit dem<br>niedrigsten<br>spezifischen<br>Widerstand |
| Vulcan XC 72R                             | 0,408                                              | 0,351                                              | 0,378                                   | Bessere<br>Biegsamkeit<br>und<br>Gleichmäßigkeit<br>der Oberfläche | Weil das Material<br>unzureichend war,<br>betrug der<br>Gew./Gew. 15 %      |

## 2. Elektrische Leitfähigkeit von Polypropylen (PP):

## 2.1 Homopolymer von PP:

[0059] Zur Erleichterung der Verarbeitung wurde Propathene LZM60CR (Homopolymer), das einen hohen Schmelzflussindex (MFI = 40) aufweist, verwendet. Zum Vergleich mit den anderen Ergebnissen wurde statt Vulcan-Ruß der Degussa-Mischruß (XE2 + FW200) und Graphitfaser zugegeben.

| Materialien  | Gew.-% |
|--------------|--------|
| PP           | 40%    |
| Kautschuk    | 20%    |
| Ruß          | 20%    |
| Graphitfaser | 20%    |

Tabelle 4. Auswirkungen verschiedener Kautschuke auf die physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoff-PP-Verbundstoff

| Kautschuk-<br>typ | Probe 1,<br>spezifischer<br>Volumen-<br>widerstand | Probe 2,<br>spezifischer<br>Volumen-<br>widerstand | Mittlerer<br>spezifischer<br>Widerstand<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | Physikalische<br>Eigenschaft | Beschreibung                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NBR               | 0,983                                              | 0,753                                              | 0,859                                                                   | Gerissen<br>(spröde)         | Ungeeignet                                                                                                                                                                                                                             |
| SEBS              | 0,415                                              | 0,512                                              | 0,464                                                                   | Biegsam                      | Eine der besten Proben mit einer<br>halbzähen Eigenschaft, muss aber<br>weiter getestet werden, um den<br>spezifischen Widerstand zu<br>vermindern, und auch der Ersatz<br>von SEBS durch EPDM kann zu<br>besseren Ergebnissen führen. |

## 2.1 Copolymer von PP:

[0060] Zur Untersuchung des Einflusses eines PP-Copolymers wurde Propathene LZM197CR – MFI = 40 – unter denselben Bedingungen verwendet.

|              |        |
|--------------|--------|
| Materialien  | Gew.-% |
| CO-PP        | 40%    |
| Kautschuk    | 20%    |
| Ruß          | 20%    |
| Graphitfaser | 20%    |

Tabelle 5. Auswirkungen verschiedener Kautschuke auf die physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Copolymer-Verbundstoff

| Kautschuktyp | Probe 1, spezifischer Volumenwiderstand | Probe 2, spezifischer Volumenwiderstand | Mittlerer spezifischer Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | Physikalische Eigenschaft                         | Beschreibung                                                                                                                                           |
|--------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NBR          | 0,751                                   | --                                      | 0,751                                                          | Gerissen (spröde)                                 | Ungeeignet                                                                                                                                             |
| SEBS         | 0,218                                   | 0,136                                   | 0,177                                                          | Spröde mit einigen kleinen Rissen auf einer Seite | Obwohl die physikalischen Eigenschaften schwach sind, wurden aufgrund des sehr niedrigen spezifischen Widerstands mehr Proben angefertigt und getestet |

#### 1. Elektrische Leitfähigkeit von Polyvinylchlorid (PVC):

[0061] Gewöhnlich widerstehen Vinyle einer kontinuierlichen, bis zu 130°F reichenden Temperatureinwirkung, biegsame Typen, Filamente und einige starre Körper werden sogar durch höhere Temperaturen bis zu 200°F nicht beeinflusst. Einer der grundlegenden Vorteile ist die Art, in der es Compoundierungsbestandteile akzeptiert. PVC kann mit einer Vielzahl von Weichmachern weichgemacht werden, wodurch weiche, nachgiebige Materialien mit fast jedem gewünschten Grad an Biegsamkeit erhalten werden. PVC-Ausgangsstoffe sind als Har, Latizes, Organosole, Platisole und Compounds erhältlich.

[0062] PVC ist gegenüber anorganischen Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und konzentrierter Schwefelsäure extrem beständig. Die Fettsäuren Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure haben bei Raumtemperatur eine geringe Auswirkung auf PVC. Starres PVC ist gegenüber Oxidationsmitteln wie starker Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäuren, Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit extrem beständig. Die üblichen Lösungsmittel wie Ketone, Ester, Ether, chlorierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe erweichen starres PVC und lösen es in einigen Fällen auf. Alkohole und aliphatische Kohlenwasserstoffe haben auf PVC geringe Auswirkungen. Es ist gegenüber allen üblichen tierischen, mineralischen und pflanzlichen Ölen vollständig beständig. (C. A. Haper, handbook of plastics and elastomers, McGraw-Hill Book Co., 1975).

Tabelle 6. Vergleich der Eigenschaften von HDPE und PVC:

| Eigenschaft                                              | HDPE                                                                                                                                                                                                                                                                      |                               | PVC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                       |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|                                                          | (Starr)                                                                                                                                                                                                                                                                   | (niedriger Weichmachergehalt) | (hoher Weichmachergehalt)                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                       |
|                                                          | Hervorragende elektrische (Isolier-) Eigenschaften, niedrige elektrische Verluste. Zäh und chemisch beständig, aber in variierendem Ausmaß schwaches Kriechverhalten und eine geringe Wärmebeständigkeit. Ihre Wärmebeständigkeit steigt gewöhnlich mit der Dichteklasse. |                               | Gutes, preisgünstiges thermoplastisches Allzweckmaterial, aber schlechte elektrische Eigenschaften (spezifischer Widerstand). Großer Einfluss von Weichmachern. Viele Varietäten einschließlich biegsamer und starrer Typen sind erhältlich. Biegsames PVC wird zur Isolierung und Ummantelung von Kabeln weithin eingesetzt. |                       |
| Übliche, erhältliche Form                                | Blasformen, Extrusionen, Spritzgießen, warmgeformte Teile, Lagerformen: Folie, Faser, Schaumstoffe.                                                                                                                                                                       |                               | Extrusionen, Blasformen, Spritzgießen, Rotationsformen, Filme, Folien, Pressformen, Vakuumformen, Gießen                                                                                                                                                                                                                      |                       |
| Spez. Volumenwiderstand<br>Ohm-cm,<br>ASTM D257          | $6 \times 10^{15}$ - $10^{18}$                                                                                                                                                                                                                                            | $10^{12}$ - $10^{16}$         | $10^{14}$ - $10^{15}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $10^{11}$ - $10^{13}$ |
| Dielektrische Festigkeit<br>Volt/mil<br>ASTM D149        | >800                                                                                                                                                                                                                                                                      | 400 - 500                     | >400                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | >300                  |
| Dielektrizitätskonstante<br>$10^3$ c/s<br>ASTM D150      | 2,25 - 2,35                                                                                                                                                                                                                                                               | 3 - 3,2                       | 4 - 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5 - 6                 |
| Leistungsfaktor<br>$10^3$ c/s<br>ASTM D150<br>S.g        | <0,0005<br><br>0,941                                                                                                                                                                                                                                                      | <0,02<br><br>1,38             | <0,1<br><br>1,36                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <0,1<br><br>1,35      |
| Chemische Beständigkeit<br>(Schwefelsäure, 78 %, 75 °F)  | Hervorragend                                                                                                                                                                                                                                                              | Hervorragend                  | Gut                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Ausreichend           |
| Chemische Beständigkeit<br>(Schwefelsäure, 93 %, 75 °F)  | Hervorragend                                                                                                                                                                                                                                                              | Hervorragend                  | Ausreichend                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Schwach               |
| Zugfestigkeit<br>(psi $\times 10^4$ ),<br>ASTM D638, 651 | 0,31 - 0,55                                                                                                                                                                                                                                                               | 0,75 - 0,85                   | 0,4 - 0,6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 0,2 - 0,4             |

|                                                                                 |                                      |             |                   |                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Young'scher Modul<br>(psi x 10 <sup>5</sup> ),<br>ASTM D747                     | 0,8 - 1,5                            | 3,0 - 4,0   | 5,0 - 7,0         |                                                                                        |
| Reißdehnung, %<br>ASTM D638                                                     | 50 - 800                             | 2 - 40      | 200 - 25-         | 350 - 450                                                                              |
| Biegefestigkeit<br>(psi x 10 <sup>4</sup> )<br>ASTM D790                        | 0,2 - 0,3                            | 1,35        | 1,20              |                                                                                        |
| Druckfestigkeit<br>(psi x 10 <sup>4</sup> )<br>ASTM D697                        | 0,2 - 0,3                            | 0,75 - 0,85 | 1,1 - 1,4         |                                                                                        |
| Härte<br>(Rockwell)<br>ASTM D785                                                | D60-70<br>(Shore)                    | R110        | R1051             | D76-80<br>(Shore)                                                                      |
| Formbeständigkeit<br>in der Wärme (°F)                                          | 144 - 190                            | 165         |                   | 155                                                                                    |
| Schlagfestigkeit<br>ft lb/in,<br>Izod-<br>Kerbschlag-<br>zähigkeit<br>ASTM D256 | 1,5 - 12                             | 1 - 3       | 12 - 17           |                                                                                        |
| Dauer-<br>Wärmefestigkeit (°F)                                                  | 250                                  | 150         |                   | 140                                                                                    |
| Flammbarkeit                                                                    | Sehr langsam brennend                |             | Selbstverlöschend | Sehr langsam brennend                                                                  |
| Wasserabsorption                                                                | <0,01                                | 0,07 - 0,40 |                   | 0,15 - 0,75                                                                            |
| Erweichungspunkt<br>(Vicat) (°C)<br>ASTM D1525                                  | 120 - 130                            | 80 - 90     | 70 - 80           |                                                                                        |
| Lösungsmittel-<br>Beständigkeit<br>ASTM D543                                    | Unbeeinflusst<br>unterhalb von 80 °C |             |                   | Quellen in<br>aromatischen<br>Kohlenwasserstoffen,<br>löslich in Ketonen und<br>Ethern |

[0063] Aufgrund der sehr schwierigen Verarbeitbarkeit von reinem PVC wurde experimentelles 7102 01 (ICI) verwendet.

|              |        |
|--------------|--------|
| Materialien  | Gew.-% |
| PVC          | 40%    |
| Kautschuk    | 20%    |
| Ruß          | 20%    |
| Graphitfaser | 20%    |

Tabelle 7. Auswirkungen von verschiedenen Kautschuken auf die physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoff-PVC-Verbundstoff.

| Kautschuktyp | Probe 1, spezifischer Volumenwiderstand | Probe 2, spezifischer Volumenwiderstand | Mittlerer spezifischer Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | Physikalische Eigenschaft | Beschreibung                                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NBR          | 0,486                                   | 0,626                                   | 0,556                                                          | Scheint zäh zu sein       | Muss weiter getestet werden                                                                                                                                                                                                                                                |
| SEBS         | 0,212                                   | 0,800                                   | 0,508                                                          | Spröde, aber ohne Risse   | Das Polymer scheint sich nicht sehr gut mit der Graphitfaser zu vermischen. Dies kann auf ein ungeeignetes Mischen und anschließend eine ungeeignete Formpresstemperatur oder die Polarität einer der Komponenten zurückzuführen sein. Muss jedoch weiter getestet werden. |

## Bevorzugte Materialien

## 1. Ruß

1. Degussa FW 200
2. Degussa Printex x E
3. Vulcan 72 x C s (Cabot)
4. Vulcan 72 x CR (Cabot)
5. ACARBP (Cabot)
6. Black Pearl 2000 (Cabot)
7. Activated Cole
8. Aktivkohle (Merck)

## 2. Graphitpulver

1. Lonza
2. Thai Gypsum

[0064]

## 3. Weichmacher und Gleitmittel

1. Wax op (Hoechst)
2. Wax Pe520 (Hoechst)
3. GMS Loxiol G12 (IEI)
4. Loxiol G15 (IEI)

## 4. Kautschuk

|     |                          |                 |
|-----|--------------------------|-----------------|
| 1.  | NBR                      | (Vistalon)      |
| 2.  | EPR 404                  | (Vistalon)      |
| 3.  | EPR 504                  | (Vistalon)      |
| 4.  | EPR 805                  | (Vistalon)      |
| 5.  | EPR 808                  | (Vistalon)      |
| 6.  | EPDM 2504                | (Vistalon)      |
| 7.  | EPDM 3708                | (Vistalon)      |
| 8.  | EPDM 7000                | (Vistalon)      |
| 9.  | EPDM Santoprene          |                 |
| 10. | SBS K1162                | (Shell-Keraton) |
| 11. | SEBS K1652               | (Shell-Keraton) |
| 12. | SBS Aldrich              |                 |
| 13. | EPR VM42                 |                 |
| 14. | Isobutylen/CO/PE BM x 42 |                 |
| 15. | Butyl                    |                 |

## 5. Kunststoff

|     |                                          |           |
|-----|------------------------------------------|-----------|
| 1.  | prc (Ausgangsmaterial)                   | (ICI)     |
| 2.  | prc-Trockenblend                         | (ICI)     |
| 3.  | Nylon u                                  | (ICI)     |
| 4.  | Nylon 6                                  | (ICI)     |
| 5.  | Epalex - Polypropylen/Ruß (Poly Pacific) |           |
| 6.  | LDPE 21624                               | (Hoechst) |
| 7.  | LDPE 1711200                             | (Hoechst) |
| 8.  | HDPE 7260                                | (Hoechst) |
| 9.  | HDPE 7655                                | (Hoechst) |
| 10. | HDPE 7260 H                              | (Hoechst) |
| 11. | HDPE 7255                                | (Hoechst) |
| 12. | PPW - Polypropylen - W                   | (Hoechst) |
| 13. | PPT - Polypropylen - T                   | (Hoechst) |
| 14. | PPI2m60CR                                | (Hoechst) |
| 15. | PP-Copolymer (L2m 197 CR)                | (Hoechst) |

[0065]

ICI pp- (Polypropylen-)Einheit

## WEITERES BEISPIEL

## Verfahren zur Herstellung eines Verbundstoffs aus einem leitfähigen Kohlenstoff-Polymer

[0066] 350 g des granulierten Verbundstoffs:

[0067] Eine typische Formulierung aus:

- |                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| 1. HDPE: TPI TYP G-2855                                   | 40 Gew.-% |
| 2. Kohlenstofffaser: Besfight Typ HTA – C6-S              | 20 Gew.-% |
| 3. Graphitpulver: durch das Mahlen einer Graphitelektrode | 20 Gew.-% |
| 4. SEBS: Shell G-1652                                     |           |

wird in einer Form von 0,75 × 420 × 620 mm verteilt, und dann wird die Form bedeckt. Die Form wird auf eine Hydraulik-Heißpresse gelegt, und diese wird ohne Druckeinwirkung für 30 min auf 170°C erwärmt, dann wird der Druck für weitere 30 min langsam auf 45 t erhöht, dann wird das geformte Verbundmaterial (in 2 h) auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wodurch die dünne, glatte und biegsame Kohlenstoff-Polymer-Folie erhalten wird.

[0068] Zur Herstellung einer Endelektrode wird ein Metallgeflecht (wie Kupfer) auf den Boden der Form gelegt. Die Kohlenstoff-Kunststoff-Folie wird oben positioniert und die Form auf 170°C erwärmt. Die Temperatur wird für 30 min aufrecht erhalten, bevor derselbe Druck von 45 t für 60 min einwirken gelassen wird. Ein Fenster von 300 × 500 mm wird auf die heiße Folie gelegt, und ein Graphitfilz wird in das Fenster gelegt, während die heiße Kohlenstoff-Kunststoff-Folie mit dem Metallgeflecht-Träger in der Form verbleibt. Ein Druck von 2 t wird dann auf die Form mit dem Fenster einwirken gelassen, und dieser Druck wird 30 min lang aufrecht erhalten. Dann wird die Form auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch die aus Kohlenstoff-Kunststoff und Graphitfilz bestehende Endelektrode erhalten wird.

[0069] Zur Herstellung einer bipolaren Elektrode sind zwei Fenster erforderlich. Durch das Anbringen der beiden Fenster auf beiden Seiten der vorbereiteten Verbundstoff-Kohlenstoff-Kunststoff-Folie werden zwei Stücke aus elektrochemisch aktiven Schichten (Graphitfilz) in den beiden Fenstern positioniert. Unter Befolgung desselben Verfahrens zum Binden des Filzes für die Endelektrode kann eine bipolare Elektrode erhalten werden.

## Industrielle Anwendbarkeit

[0070] Die Elektroden der Erfindung können weiterverarbeitet werden, wodurch bipolare Elektroden und Endelektroden erzeugt werden. Eine Elektrode der Erfindung kann in Vanadium-Redoxzellen und zur elektrochemischen Abscheidung von Polypyrrol, Polyanilin oder Metalloxiden verwendet werden.

## Patentansprüche

1. Leitende Elektrode, umfassend ein biegsames, leitendes Kunststoffmaterial und eine weitere Elektrodenkomponente, bei der es sich um ein Metallsieb, ein Metallblech, eine Metallfolie oder einen Graphitfilz handelt, wobei das Kunststoffmaterial folgendes umfasst:

- a. ein leitendes Füllmaterial;
- b. ein thermoplastisches Polymer mit einer mäßigen bis hohen Kristallinität oder einer Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) oberhalb der Betriebsbedingungen der Elektrode und
- c. ein elastomeres Polymer;

wobei die Menge von a. so ist, dass das Kunststoffmaterial einen spezifischen Widerstand von nicht mehr als 3991 Ohm·cm aufweist und der Vernetzungsgrad von b. mit c. so ist, dass die Elektrode biegsam ist und eine hohe Zugfestigkeit aufweist, und wobei die weitere Elektrodenkomponente in einer Konfiguration druck- und wärmegeschweißt ist, die:

- (i) sich auf wenigstens einer Fläche des biegsamen, leitenden Kunststoffmaterials befindet,
- (ii) eine Metallfolie zwischen zwei Schichten des leitenden Kunststoffmaterials ist oder
- (iii) ein Metallnetz zwischen zwei Schichten des leitenden Kunststoffmaterials ist.

2. Elektrode nach Anspruch 1, wobei die weitere Elektrodenkomponente in einer Konfiguration druck- und wärmegeschweißt ist, bei der es sich um folgendes handelt:

- (i) ein Metallnetz auf einer Fläche des biegsamen, leitenden Kunststoffmaterials;
- (ii) ein Metallnetz auf einer Fläche des biegsamen, leitenden Kunststoffmaterials und ein Graphitfilz auf der anderen Fläche des leitenden Kunststoffmaterials;
- (iii) ein Graphitfilz auf wenigstens einer Fläche des leitenden Kunststoffmaterials oder

(iv) ein Metallnetz, -blech oder eine Metallfolie zwischen zwei Schichten des leitenden Kunststoffmaterials.

3. Elektrode nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei es sich bei der weiteren Elektrodenkomponente um einen Graphitfilz handelt.

4. Elektrode nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Füllmaterial Ruß, Graphit, Metallpulver, metallisierte Glasfasern, von Teer stammende Kohlenstofffasern, Graphitfasern, von Polyacrylnitril stammende Kohlenstofffasern oder von Polyacrylnitril stammende Graphitfasern umfasst.

5. Elektrode nach Anspruch 4, wobei das Füllmaterial Ruß in einer Menge von 10–70 Gew.-% der gesamten Kunststoffzusammensetzung umfasst.

6. Elektrode nach Anspruch 4, wobei das Füllmaterial eine Mischung aus Ruß und Graphitfasern in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5 in einer Menge von 10–70 Gew.-% der gesamten Kunststoffzusammensetzung umfasst.

7. Elektrode nach Anspruch 6, wobei das Verhältnis von Ruß zu Graphitfasern 50 : 50 Gew.-% beträgt.

8. Elektrode nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei wenigstens zwei verschiedene Rußtypen, nämlich feines Rußpulver (2–35 nm) und grobes Rußpulver (35 nm–10 000 nm) in einem Gewichtsverhältnis von feinem Ruß : grobem Ruß von 1 : 99 bis 99 : 1 eingesetzt werden.

9. Elektrode nach Anspruch 4, wobei die Elektrode ein Massenverhältnis des Ruß- plus Graphitfaser-Gehalts zum gesamten Polymer von 2 : 3 aufweist.

10. Elektrode nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das thermoplastische Polymer 10–80 Gew.-% des Kunststoffmaterials darstellt.

11. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das thermoplastische Polymer Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybutylen oder Polystyrol umfasst.

12. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das elastomere Polymer ein oder mehrere der Polymere Styrol-Isopren-Styrol, NBR, EPDM, EP, SB, EPR, n-Butyl-Kautschuk, Styrol-Butadien-Styrol, Santoprene und Styrol-(Ethen-Buten)-Styrol umfasst.

13. Elektrode nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 12, wobei das elastomere Polymer 1–50 Gew.-% des Kunststoffmaterials darstellt.

14. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Elektrode folgendes umfasst:

|                                                              |                        |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|
| thermoplastisches Polymer                                    | 30 Gew.-%–60 Gew.-%    |
| mit thermoplastischem Polymer vernetztes elastomeres Polymer | 10 Gew.-%–30 Gew.-%    |
| leitfähiges Füllmaterial                                     | 5 Gew.-%–40 Gew.-% und |

Graphitfilz, der auf wenigstens eine Fläche der Elektrode wärme- und druckgeschmolzen ist.

15. Elektroden nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das elastomere Polymer wenigstens teilweise mit dem thermoplastischen Polymer vernetzt ist.

16. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, umfassend die Bildung einer biegsamen, leitenden Kunststoffe Elektrode durch das

a. Vermischen eines thermoplastischen Polymers, eines elastomeren Polymers und eines leitfähigen Füllmaterials, wobei das Vermischen bei einer Temperatur (bei Temperaturen) oberhalb der Schmelzpunkt-Temperaturen des thermoplastischen Polymers und des elastomeren Polymers erfolgt,

b. Druckformen der Mischung von a. bei einer Temperatur (bei Temperaturen) oberhalb der Schmelztemperaturen des thermoplastischen Polymers und des elastomeren Polymers, bis die Polymere wenigstens teilweise vernetzt sind, wobei der Vernetzungsgrad des thermoplastischen Polymers mit dem elastomeren Polymer so ist, dass die Elektrode biegsam ist und eine hohe Zugfestigkeit aufweist, und das

c. Abkühlen der vernetzten polymerisierten Mischung von b. unter Bildung der Elektrode, wobei die Menge des

leitfähigen Füllmaterials so ist, dass die Elektrode einen spezifischen Widerstand von nicht mehr als 3991 Ohm·cm aufweist, und das

d. Druck- und Wärmeschweißen wenigstens eines Elektrodenmaterials, bei dem es sich um ein Metallnetz, Metallblech, eine Metallfolie oder einen Graphitfilz handelt, auf wenigstens eine Fläche der biegsamen, leitenden Kunststoffe Elektrode.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei in Schritt c. die polymerisierte Mischung von b. schnell abgekühlt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder Anspruch 17, weiterhin umfassend

b. (i) die Zugabe eines Polymerisationsinitiators zur Mischung von a. und

b. (ii) gegebenenfalls die Zugabe wenigstens eines chemischen Additivs zur Mischung von a.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei das Füllmaterial eines oder mehrere der Materialien Ruß, Graphit, Metallpulver, metallisierte Glasfasern, von Teer stammende Kohlenstofffasern, Graphitfasern, von Polyacrylnitril stammende Kohlenstofffasern oder von Polyacrylnitril stammende Graphitfasern umfasst.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei das Füllmaterial aus einer Mischung aus Ruß und Graphitfasern in einem Bereich von 10–70 Gew.-% der gesamten Kunststoffzusammensetzung besteht.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei der erhöhte Druck 15–2500 kg/cm<sup>2</sup> beträgt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei die Temperatur während des Schritts mit erhöhtem Druck 150 bis 750°C beträgt.

23. Biegsame, leitende Kunststoffe Elektrode, hergestellt durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22.

24. Leitende Elektrode, umfassend ein biegsames, leitendes Kunststoffmaterial und eine weitere Elektrodenkomponente, bei der es sich um ein Metallnetz, ein Metallblech, eine Metallfolie oder einen Graphitfilz handelt, wobei das Kunststoffmaterial folgendes umfasst:

a. ein leitfähiges Füllmaterial;

b. ein thermoplastisches Polymer, das eine mäßige bis hohe Kristallinität oder eine Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) oberhalb der Betriebsbedingungen der Elektrode aufweist, und

c. ein elastomeres Polymer;

wobei die Menge von a. so ist, dass das Kunststoffmaterial einen spezifischen Widerstand von nicht mehr als 3991 Ohm·cm aufweist und die relativen Mengen von a., b. und c. so sind, dass das leitende Kunststoffmaterial biegsam ist und eine hohe Zugfestigkeit aufweist, und wobei die weitere Elektrodenkomponente in einer Konfiguration druck- und wärmeschweißt ist, die:

(i) sich auf wenigstens einer Fläche des biegsamen, leitenden Kunststoffmaterials befindet,

(ii) eine Metallfolie zwischen zwei Schichten des leitenden Kunststoffmaterials ist oder

(iii) ein Metallnetz zwischen zwei Schichten des leitenden Kunststoffmaterials ist.

25. Elektrode nach Anspruch 24, wobei die weitere Elektrodenkomponente in einer Konfiguration druck- und wärmeschweißt ist, bei der es sich um folgendes handelt:

(i) ein Metallnetz auf einer Fläche des biegsamen, leitenden Kunststoffmaterials;

(ii) ein Metallnetz auf einer Fläche des biegsamen, leitenden Kunststoffmaterials und ein Graphitfilz auf der anderen Fläche des leitenden Kunststoffmaterials;

(iii) ein Graphitfilz auf wenigstens einer Fläche des leitenden Kunststoffmaterials oder

(iv) ein Metallnetz, -blech oder eine Metallfolie zwischen zwei Schichten des leitenden Kunststoffmaterials.

26. Elektrode nach Anspruch 24 oder Anspruch 25, wobei es sich bei der weiteren Elektrodenkomponente um einen Graphitfilz handelt.

27. Elektrode nach Anspruch 24 oder Anspruch 25, wobei das Füllmaterial Ruß, Graphit, Metallpulver, metallisierte Glasfasern, von Teer stammende Kohlenstofffasern, Graphitfasern, von Polyacrylnitril stammende Kohlenstofffasern oder von Polyacrylnitril stammende Graphitfasern umfasst.

28. Elektrode nach Anspruch 27, wobei das Füllmaterial Ruß in einer Menge von 10–70 Gew.-% der ge-

samen Kunststoffzusammensetzung umfasst.

29. Elektrode nach Anspruch 27, wobei das Füllmaterial eine Mischung aus Ruß und Graphitfasern in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5 in einer Menge von 10–70 Gew.-% der gesamten Kunststoffzusammensetzung umfasst.

30. Elektrode nach Anspruch 29, wobei das Verhältnis von Ruß zu Graphitfasern 50 : 50 Gew.-% beträgt.

31. Elektrode nach einem der Ansprüche 27 bis 30, wobei wenigstens zwei verschiedene Rußtypen, nämlich feines Rußpulver (2–35 nm) und grobes Rußpulver (35 nm–10 000 nm) in einem Gewichtsverhältnis von feinem Ruß : grobem Ruß von 1 : 99 bis 99 : 1 eingesetzt werden.

32. Elektrode nach Anspruch 27, wobei die Elektrode ein Massenverhältnis des Ruß- plus Graphitfaser-Gehalts zum gesamten Polymer von 2 : 3 aufweist.

33. Elektrode nach Anspruch 24 oder Anspruch 25, wobei das thermoplastische Polymer 10–80 Gew.-% des Kunststoffmaterials darstellt.

34. Elektrode nach einem der Ansprüche 24 bis 33, wobei das thermoplastische Polymer Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybutylen oder Polystyrol umfasst.

35. Elektrode nach einem der Ansprüche 24 bis 33, wobei das elastomere Polymer ein oder mehrere der Polymere Styrol-Isopren-Styrol, NBR, EPDM, EP, SB, EPR, n-Butyl-Kautschuk, Styrol-Butadien-Styrol, Santoprene und Styrol-(Ethen-Buten)-Styrol umfasst.

36. Elektrode nach einem der Ansprüche 24, 25 oder 35, wobei das elastomere Polymer 1–50 Gew.-% des Kunststoffmaterials darstellt.

37. Ganzvanadium-Redoxbatterie mit einer Plus-Kammer, enthaltend einen in Kontakt mit einer Plus-Elektrode befindlichen Katholyten, wobei der Katholyt einen vierwertige Vanadiumionen oder fünfwertige Vanadiumionen enthaltenden Elektrolyten umfasst, eine Minus-Kammer, enthaltend einen in Kontakt mit einer Minus-Elektrode befindlichen Anolyten, wobei der Anolyt einen vierwertige Vanadiumionen, dreiwertige Vanadiumionen oder zweiwertige Vanadiumionen enthaltenden Elektrolyten umfasst, und einen ionenleitenden Separator, der zwischen der Plus- und der Minus-Kammer angeordnet ist und sich in Kontakt mit dem Katholyten und dem Anolyten befindet, wodurch eine ionische Kommunikation dazwischen erhalten wird, und wobei der Katholyt ein Salz der Formel  $VO(X)_y$  einschließt, wobei, wenn  $y = 2$  ist, X aus der aus F, Br und Cl bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und wenn  $y = 1$  ist, X aus der aus  $SO_4$  oder O,  $V_2O_5$ ,  $V_2O$ ,  $V_2O_4$ , VO,  $VSO_4$ ,  $VOSO_4$ ,  $V_2(SO_4)_3$ ,  $(VO_2)_2SO_4$  und  $NH_4VO_3$  bestehenden Gruppe ausgewählt ist und wobei die Konzentration des Salzes 0,1 M bis 5,0 M beträgt und wobei wenigstens entweder die Plus- oder die Minus-Elektrode eine leitenden Kunststoffelettrode eines der Ansprüche 2, 14 oder 25 ist.

38. Verwendung einer Elektrode nach einem der Ansprüche 2, 14 oder 25 in einer Ganzvanadium-Redoxbatterie, wobei die Ganzvanadium-Batterie eine Plus-Kammer, enthaltend einen in Kontakt mit einer Plus-Elektrode befindlichen Katholyten, wobei der Katholyt einen vierwertige Vanadiumionen oder fünfwertige Vanadiumionen enthaltenden Elektrolyten umfasst, eine Minus-Kammer, enthaltend einen in Kontakt mit einer Minus-Elektrode befindlichen Anolyten, wobei der Anolyt einen vierwertige Vanadiumionen, dreiwertige Vanadiumionen oder zweiwertige Vanadiumionen enthaltenden Elektrolyten umfasst, und einen ionenleitenden Separator, der zwischen der Plus- und der Minus-Kammer angeordnet ist und sich in Kontakt mit dem Katholyten und dem Anolyten befindet, umfasst, wodurch eine ionische Kommunikation dazwischen erhalten wird, und wobei der Katholyt ein Salz der Formel  $VO(X)_y$  einschließt, wobei, wenn  $y = 2$  ist, X aus der aus F, Br und Cl bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und wenn  $y = 1$  ist, X aus der aus  $SO_4$  oder O,  $V_2O_5$ ,  $V_2O$ ,  $V_2O_4$ , VO,  $VSO_4$ ,  $VOSO_4$ ,  $V_2(SO_4)_3$ ,  $(VO_2)_2SO_4$  und  $NH_4VO_3$  bestehenden Gruppe ausgewählt ist und wobei die Konzentration des Salzes 0,1 M bis 5,0 M beträgt.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

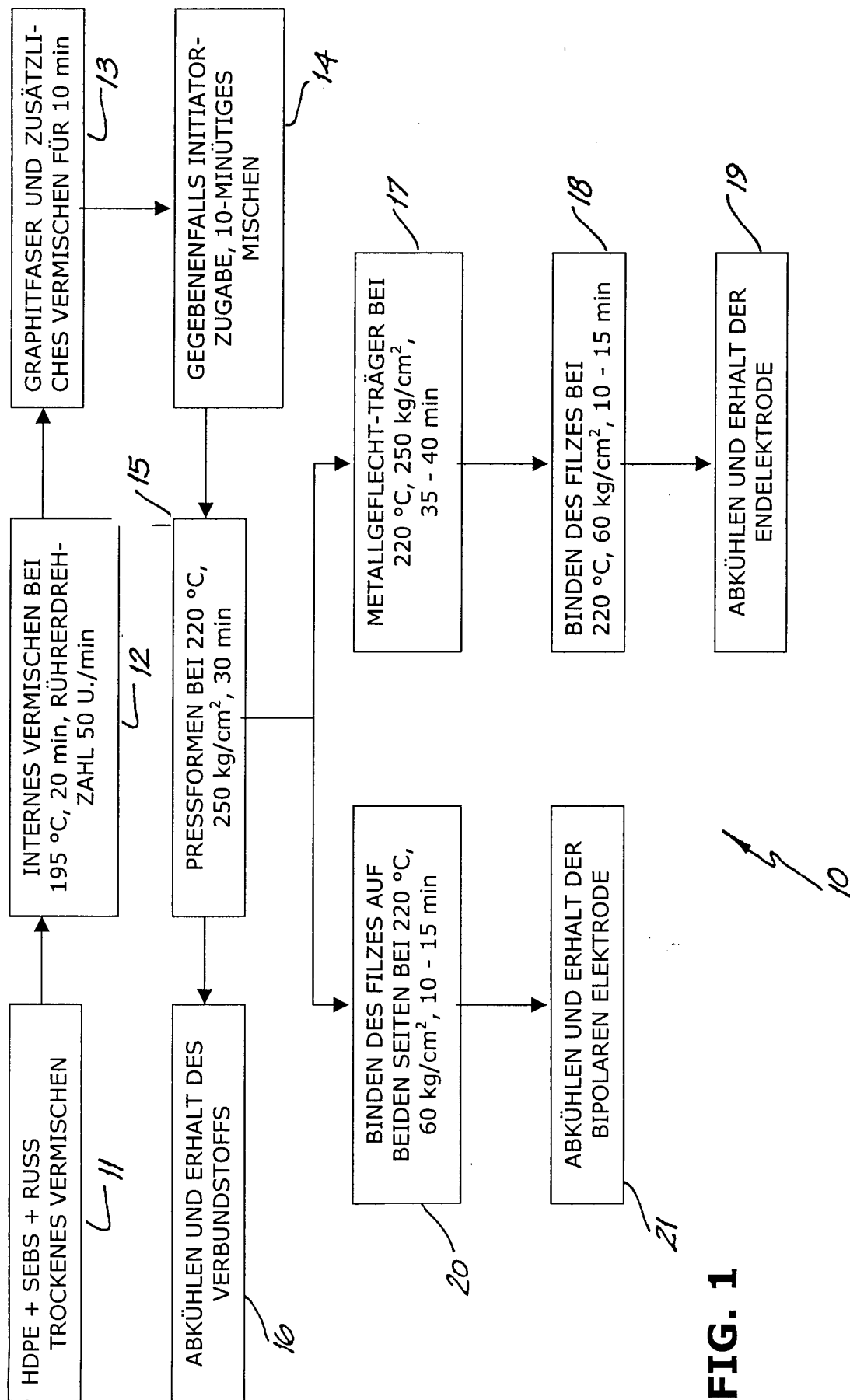


FIG. 1

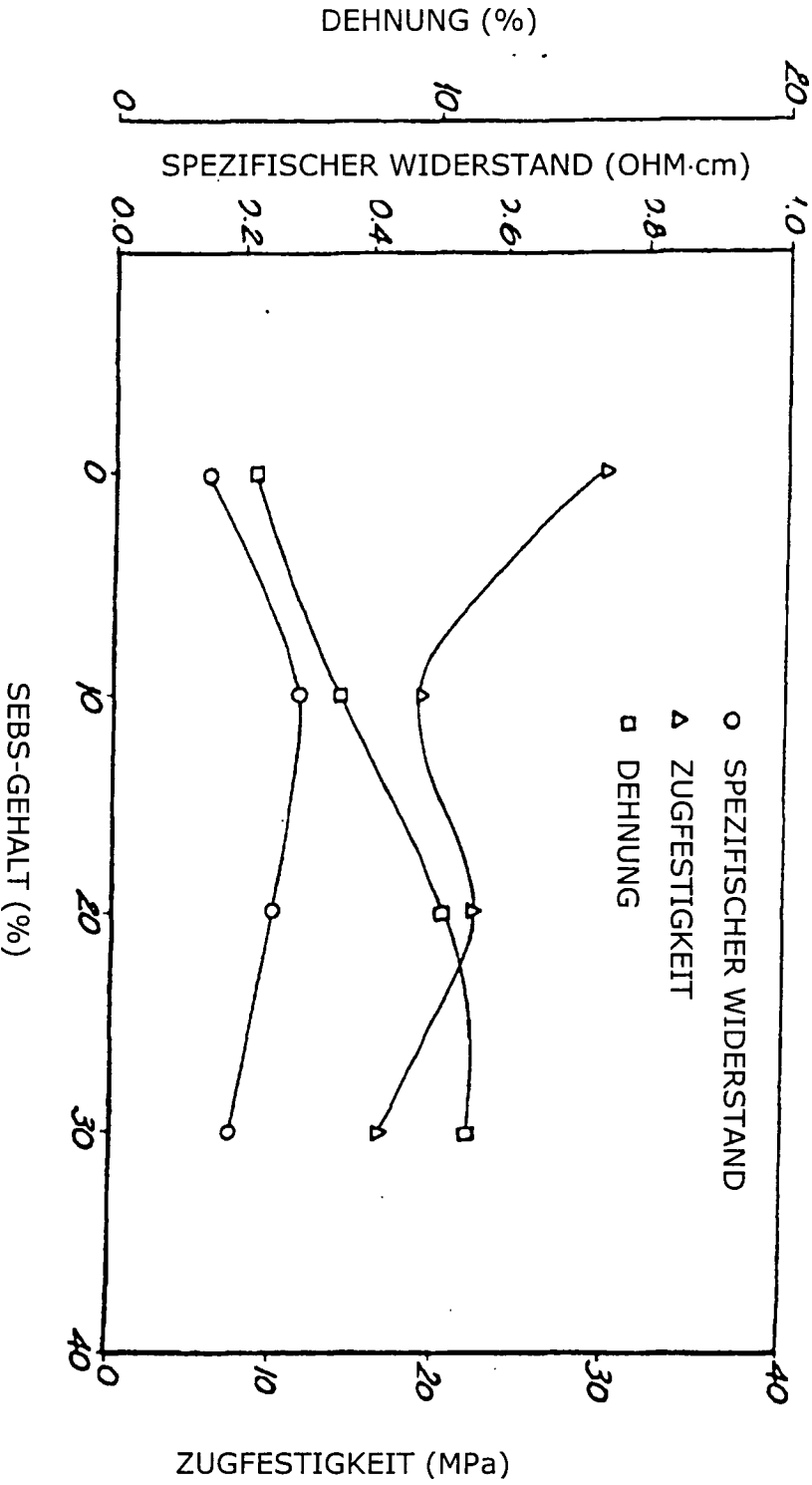


FIG. 2

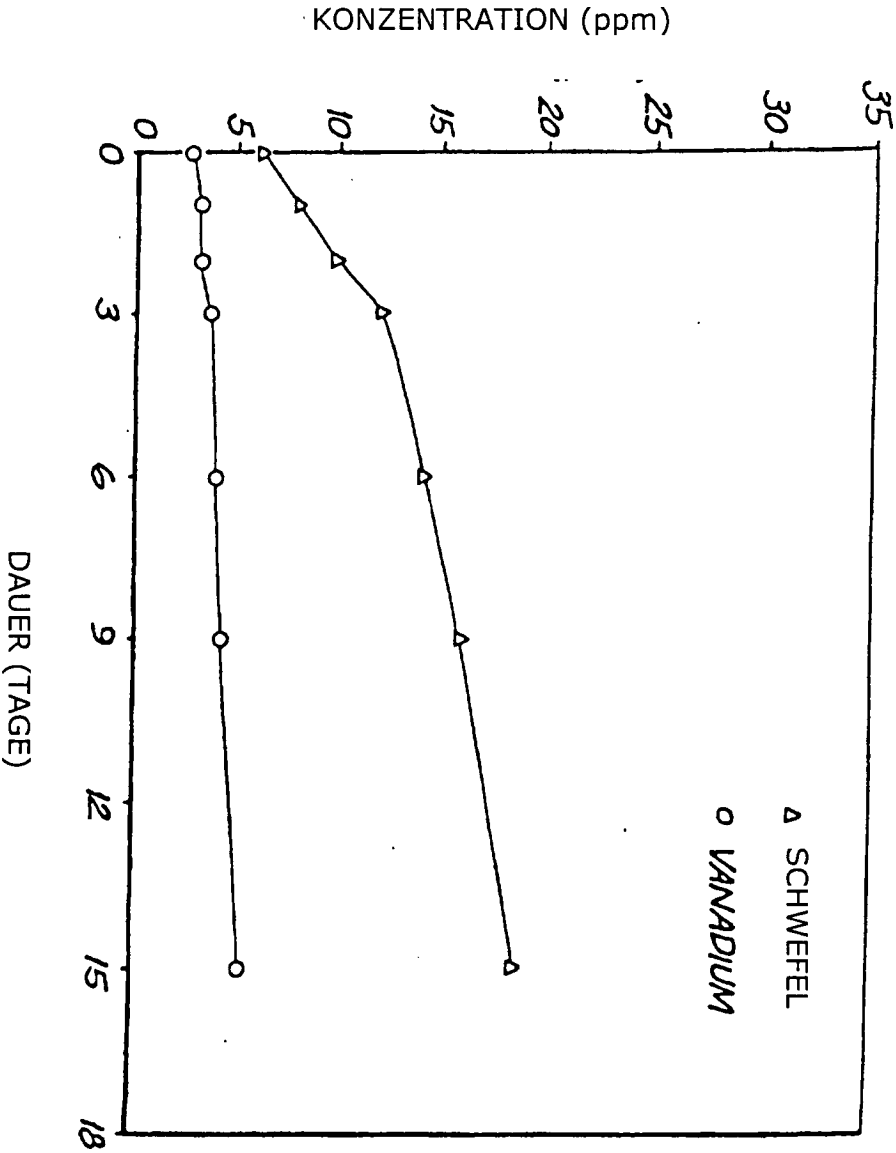
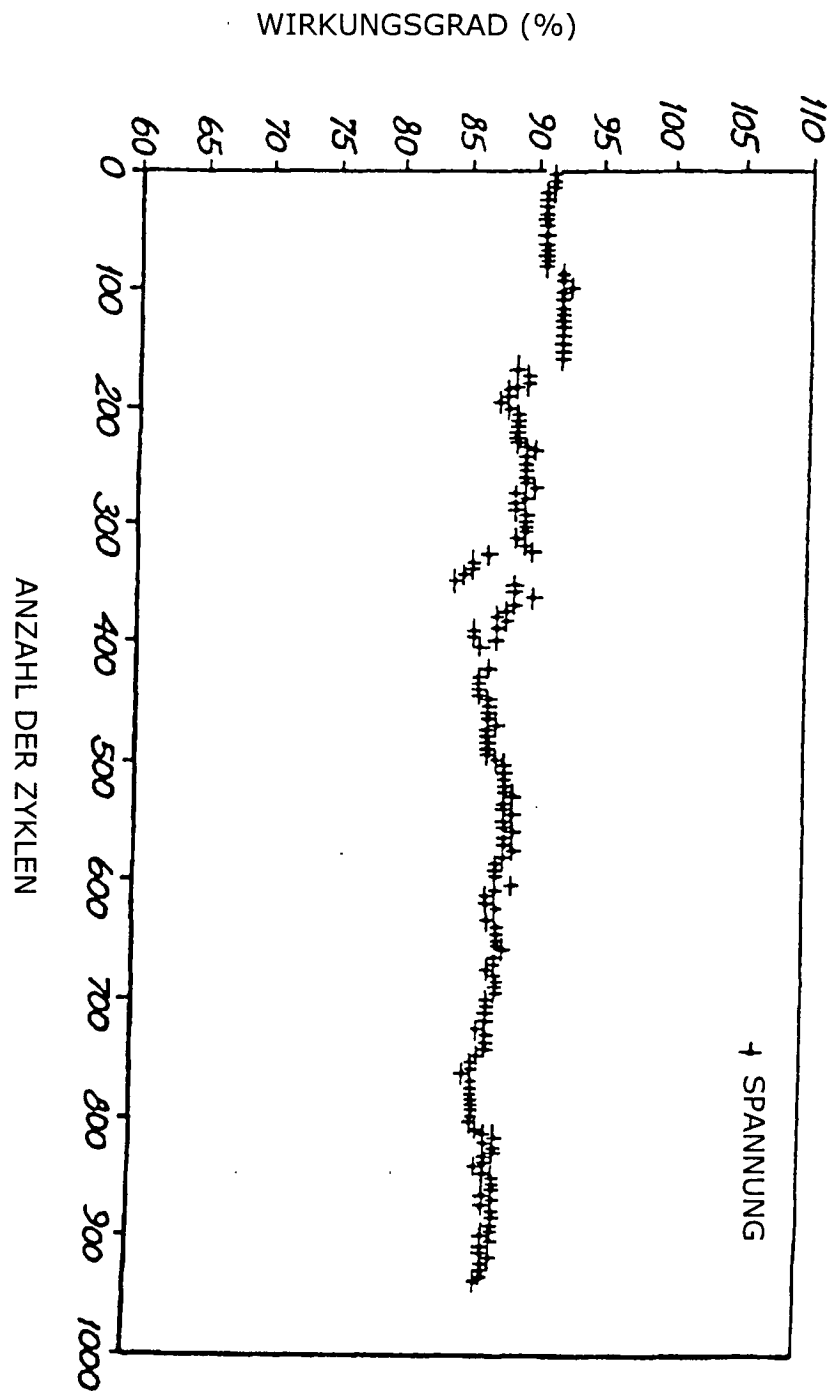


FIG. 3



**FIG. 4**



**FIG. 5**

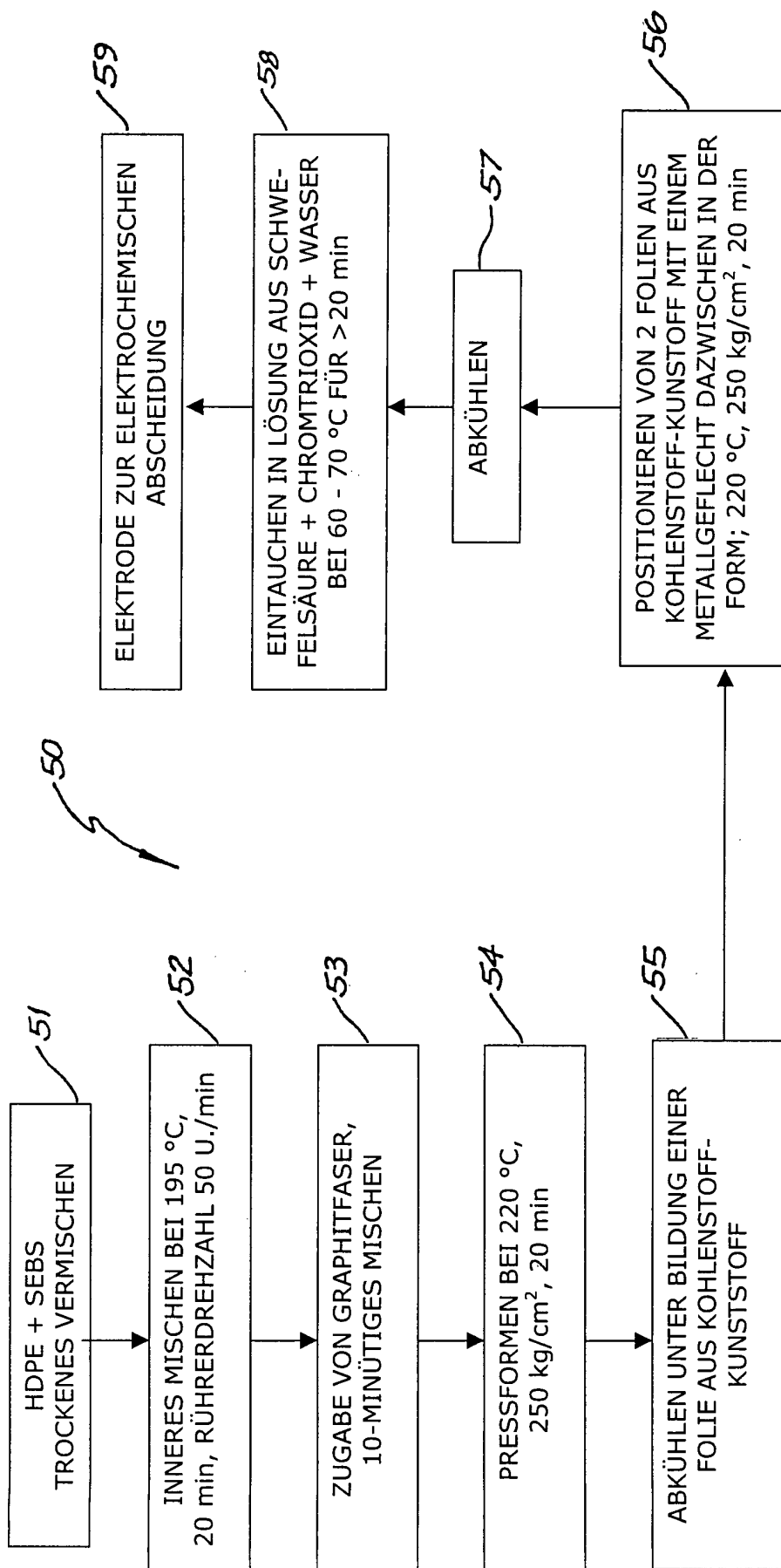


FIG. 6