



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 21 748 T2 2004.03.11**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 889 863 B1**

(51) Int Cl.7: **C04B 41/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 21 748.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA97/01008**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 951 051.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/029358**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.12.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **09.07.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.01.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.03.2004**

(30) Unionspriorität:

**2194127            30.12.1996    CA**

**2199231            05.03.1997    CA**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:

**Hydro-Québec, Montréal, Québec, CA; Centre  
National de la Recherche Scientifique (CNRS),  
Paris, FR**

(72) Erfinder:

**MICHOT, Christophe, F-38000 Grenoble, FR;  
ARMAND, Michel, Montreal, CA; GAUTHIER,  
Michel, La Prairie, CA; CHOQUETTE, Yves,  
Sainte-Julie, CA**

(74) Vertreter:

**BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen**

(54) Bezeichnung: **OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE KOHLENSTOFFMATERIALIEN**

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 elektrochemische Zelle, die ein durch Polymerpfpfung oberflächenmodifiziertes kohlenstoffhaltiges Material umfasst.

## Stand der Technik

[0002] Kohlenstoffhaltige Materialien spielen auf vielen Gebieten eine wichtige Rolle, wobei folgende Beispiele genannt werden können: Strukturelemente (Verbundmaterialien auf Kohlefaser-Basis usw.), Pigmente (Druckfarbe, Toner, Anstrichfarbe usw.) Elektroden (Doppelschicht-Kapazität, Aluminiumelektrolyse usw.), Ionentauscher (Schwermetallentfernung, Wasserreinigung usw.) Katalysatorträger (Brennstoffzelle usw.), Mineralzusätze (Kautschuk- und Reifenindustrie usw.) usw.

[0003] Diese große Bandbreite von Anwendungsmöglichkeiten ist auf die physikochemischen Besonderheiten von kohlenstoffhaltigen Materialien zurückzuführen: Hitzebeständigkeit, gute elektrische Leitfähigkeit, große spezifische Oberfläche (typischerweise in der Größenordnung  $\text{m}^2/\text{g}$  bis zu Tausenden  $\text{m}^2/\text{g}$ ), Färbbarkeit usw.

[0004] Von allen physikochemischen Parametern, die ein kohlenstoffhaltiges Material charakterisieren, ist einer der wichtigsten sein Oberflächenzustand, der schlussendlich die Grenzfläche zwischen dem kohlenstoffhaltigen Material und der Umgebung bestimmt. So ist bekannt, dass verschiedene funktionelle Gruppen auf der Oberfläche von kohlenstoffhaltigem Material vorhanden sein oder nach dessen Synthese durch verschiedene Verfahren eingeführt werden können: chemische (Oxidation, Sulfonierung usw.), physikochemische (Elektrolyt-, Plasmabehandlung usw.) oder thermische.

[0005] So können auf der Oberfläche der kohlenstoffhaltigen Materialien verschiedene Funktionalitäten eingeführt werden: Radikale, Carbanionen, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Hydroxyle, Amine, Pyridine, Halogene, Anhydride, Lactone, Pyrone, Chinone usw. Die Konzentration dieser verschiedenen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche variiert typischerweise zwischen 0,1 und 10  $\text{mÄqu.}/\text{g}$  Kohlenstoff.

[0006] Somit ist es möglich, die Oberflächeneigenschaften dieser Materialien, beispielsweise ihre Säure-Basen-Eigenschaften oder ihre Hydrophobie/Hydrophilie zielgerecht zu steuern. Zu diesem Thema sei auf I. N. Ermolenko, I. P. Lyublinter & N. V. Gulko: Chemically Modified Carbon Fibers, VCH Publishers Inc., New-York, 1990, verwiesen. So finden Kohlenstoffpulver, die Carboxylfunktionalitäten auf ihrer Oberfläche aufweisen, wichtigen Absatz im Bereich der Pigmente für Hochgeschwindigkeitstintenstrahldrucker (siehe technische Beschreibung Degussa AG: "Pigmentruße/Pigment Blacks").

[0007] Die Möglichkeiten der Funktionalisierung eines kohlenstoffhaltigen Materials sind somit ausreichend vielfältig, um daran zu denken, ausgehend von seiner Oberfläche zahlreiche chemische Reaktionen in Gang zu setzen. Unter allen Möglichkeiten, die Grenzflächeneigenschaften zu modifizieren, ist das Aufpfropfen von Polymeren von besonderem Interesse. Beispielsweise es ermöglicht es das Vorhandensein eines Ppropfpolymeres auf der Oberfläche verschiedener ultrafeiner Teilchen (Kohlenstoff, Titanoxid, Kieselerde, Ferrit usw.) die Dispergierbarkeit der so modifizierten Materialien in adäquaten organischen Lösungsmitteln oder Polymermatrices zu verbessern. So können sehr stabile kolloidale Dispersionen von Kohlenstoff-Whiskers in Tetrahydrofuran erhalten werden, indem auf ihre Oberfläche  $\approx 1 \text{ g}$  Polystyrol pro Gramm Kohlenstoff aufgepropft wird (N. Tsubokawa, T. Yoshihara, Y. Sone, J. Polym. Sci., Teil A, Polym. Chem. Band 30, 561–567, 1992).

[0008] Es sind verschiedene Synthesestrategien eingesetzt worden, um Polymere auf die Oberfläche eines kohlenstoffhaltigen Materials aufzupropfen. Es können zwei große Gruppen unterschieden werden: die Initiation der Polymerisation eines Monomers ausgehend von einer funktionellen Gruppe, die auf der Oberfläche des Kohlenstoffs vorhanden ist, und das Ppropfen eines Präpolymers, das zumindest eine chemische Funktionalität enthält, die mit der Oberfläche des Kohlenstoffs reagieren kann.

[0009] Im ersten Fall haben sich zahlreiche Arbeiten damit beschäftigt, die Polymerisation von Monomeren auf anionischem, kationischem oder radikalischem Weg zu initiieren, meist durch Modifikation einer funktionellen Gruppe, die auf einem kohlenstoffhaltigen Material vorhanden ist, um es gegenüber dem beabsichtigten Polymerisationstyp aktiv zu machen. Zu nennen sind beispielsweise die Möglichkeiten, die sich ausgehend von einer Carboxylatfunktionalität ergeben, die die leicht durch Oxidation eines kohlenstoffhaltigen Materials einzuführen ist: Umwandlung in Alkalimetallsalz (Li, Na, K, Cs, Rb usw.) für die Polymerisation auf anionischem Weg, Umwandlung in Acyliumsalz (Acyliumperchlorat, Acyliumantimonhexafluorid usw.) für die Polymerisation auf kationischem Weg oder die Umwandlung in Peroxyester für die Polymerisation auf radikalischem Weg.

[0010] Im zweiten Fall haben sich andere Arbeiten damit beschäftigt, Präpolymere zu ppropfen, die eine chemische Funktionalität enthalten, die mit einer Gruppe reagieren kann, die auf der Oberfläche des Kohlenstoffs vorhanden ist, meistens, indem die auf dem Kohlenstoff vorhandene Gruppe modifiziert wird, um sie reaktiv zu machen. Als Beispiele können die Möglichkeiten genannt werden, die die Umwandlung von Carboxylfunktio-

nalitäten in Isocyanat, in Epoxid, in Säurechlorid usw. bieten, was es so ermöglicht, beispielsweise ein Polyethylenglykol, einen Polyvinylalkohol, ein Polyethylenimin, ein Silikondiol, ein Silikondiamin zu pfpfen.

[0011] Diese verschiedenen Syntheseverfahren sind nicht vollkommen zufriedenstellend, und die Notwendigkeit, die auf dem Kohlenstoff und/oder dem Polymer, das gepfpft werden soll, fixierte Gruppe chemisch zu modifizieren, macht es kompliziert und kostspielig, diese Synthese im großen Maßstab umzusetzen. Außerdem entsteht durch das durch Polymerisation bewirkte Pfpfen das Problem der Kettenendgruppen, deren spätere Umsetzung für die Funktionstüchtigkeit der Systeme, die diese kohlenstoffhaltigen Materialien enthalten, nachteilig ist. Es macht es auch notwendig, die auf den Kohlenstoff aufgepfpften Ketten von den Polymerketten abzutrennen, die in Lösung gebildet werden.

#### Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Um diese Einschränkungen zu überwinden, haben die Erfinder des vorliegenden Anmeldungsgegenstandes dieses Problem untersucht und schlagen mit der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung kohlenstoffhaltiger Materialien vor, auf die Polymere aufgepfpft sind, das darin besteht, nach einen Dehydratationsmechanismus, der leicht durchzuführen ist, über Ester- oder Amidbindungen Polymersegmente an die Oberfläche kohlenstoffhaltiger Materialien zu binden.

[0013] Die Erfindung beschäftigt sich auch mit der Anwendung dieser Materialien als elektronenleitende Additive, insbesondere bei elektrochemischen Zellen, als korrosionshemmende und/oder elektronenleitende Beschichtung auf verschiedenen Trägern (Kunststoff, Aluminium usw.) und für Druckfarben, insbesondere Offset-Druckfarben.

#### Beschreibung der Erfindung

[0014] Die vorliegende Erfindung schlägt eine elektrochemische Zelle gemäß Anspruch 1 vor.

[0015] Die Neuheit dieses Verfahrens besteht darin, dass die Reaktion so durchgeführt wird, dass der Kohlenstoff, der durch Polymersegmente modifiziert werden soll, in einer Lösung suspendiert ist, die das Polymer enthält, das aufgepfpft werden soll, und dass das Lösungsmittel so gewählt ist, dass die Dehydratationsreaktion zwischen einer Carboxylfunktionalität und einer Amin- und/oder Hydroxylfunktionalität bei adäquater Temperatur durchgeführt werden kann.

[0016] Von den Lösungsmitteln eignen sich Dimethylformamid oder Dimethylacetamid gut für diese Art von Reaktion, sie ermöglichen es, zahlreiche Polymer zu lösen, und es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion innerhalb einiger Stunden bei Temperaturen in der Größenordnung von 100 bis 150°C erfolgt. Eine Alternative bietet der Einsatz von Lösungsmittel, das es ermöglicht, eine azeotrope Destillation durchzuführen, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Chlorbenzol oder Tetrachlorethan. Diese Lösungsmittel ermöglichen es, die Dehydratationsreaktion innerhalb einiger Stunden durchzuführen, maximal bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels, das heißt bei diesen vier Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 61 und 147°C.

[0017] Von den funktionalisierten Kohlenstoffen erhält man Kohlenstoffe, die Aminfunktionalitäten aufweisen, indem Kohlenstofffasern oder -pulver mit stickstoffhaltigen Gasen (Ammoniak, Aminen usw.) behandelt werden, wie beispielsweise von Loskutov & Kuzin (Synthesis and Properties of Ion-Exchange Materials, K. V. Chmutov (Hrsg.), Moskau (1968); Nauka, 95–101), beschrieben, aber Kohlenstoffe, die Hydroxyl- oder Carboxylfunktionalitäten aufweisen, sind leichter zugänglich, sie können leicht durch Oxidation erhalten werden und sind in Pulverform von verschiedenen Lieferanten erhältlich (Cabot, Columbian Carbon, Degussa usw.). FW 200 von der Firma Degussa eignet sich aufgrund der relativ hohen Menge an Carboxylgruppen in der Größenordnung von 0,6 mMol/g auf seiner Oberfläche hervorragend für diesen Einsatz.

[0018] Von den Polymeren, die zumindest eine Amin-, Carboxyl- oder Hydroxylfunktionalität aufweisen, werden jene Polymere bevorzugt, die eine einzelne Funktionalität aufweisen, die mit der Kohlenstoffoberfläche reagieren kann. Bestimmte Familien sind für diese Anwendung besonders interessant, und das gilt insbesondere für die Polyoxoalkylenamine, die von der Firma Huntsman unter der Bezeichnung Jeffamine® mit einem Molekulargewicht zwischen 600 und 2.100 g/Mol im Handel angeboten werden (siehe technische Beschreibung Huntsman: "The Jeffamine® Polyoxoalkylenamines"), Polyoxoalkylenmonoalkohole wie Poly(ethylenglykol)methylether und Poly(propylenglykol)monobutylether. So kann ein hydrophiles Polymer eingesetzt werden, das insbesondere aus Polyoxoalkylenmonoaminen ausgewählt ist.

[0019] Eine spezielle Klasse von Monoaminen oder Monoalkoholen ist ebenfalls von großem praktischem Interesse, und es handelt sich dabei nicht um Polymere, sondern um Monomere, die eine Aminfunktionalität oder eine Alkoholfunktionalität und eine Vinyletherfunktionalität enthalten (wobei durch Ausweitung auch die Alkylvinylether enthalten sind, die ganz oder teilweise eingesetzt werden können, um die Polymere zu ersetzen). Als Monoamin wird insbesondere Vinylether von 3-Amino-1-propanol in Betracht gezogen, und als Monoalkohol im Speziellen Ethylenglykolvinylother, Butandiolvinylother, Cyclohexandimethanolvinylother, Diethylenglykolvinylother und Hexandiolvinylother, die von der Firma BASF im Handel angeboten werden. Die so modifi-

zierten Kohlenstoffe können dann mit mono- oder polyfunktionellen Vinylethern oder Alkylvinylethern und/oder ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Monomeren (Maleimid, Fumarat usw.) gemeinsam vernetzt werden, wodurch es ermöglicht wird, den Kohlenstoff in ein makromolekulares Netz zu integrieren. Die Vernetzung mit Vinylethern oder Alkylvinylether kann durch Aktivierung eines Photopolymerisationsinitiators unter Einwirkung aktinischer Strahlung, darunter  $\beta$ -Strahlung, ausgelöst werden. Als Photoinitiator können beispielsweise Iodonium, Sulfonium, Phosphonium, Organometalle, die es ermöglichen, unter Einwirkung aktinischer Strahlung eine Säure freizusetzen, genannt werden. Beispielsweise können als Initiator substituiertes oder unsubstituiertes Diaryl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenylacryldialkylsulfonium, substituiertes oder unsubstituiertes Arenferrocenium eingesetzt werden. Die Vernetzung kann auch in Gegenwart eines Radikalinitiators durchgeführt werden, der unter der Einwirkung von Wärme Radikale freisetzt, ein Phänomen, das Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung bekannt ist, oder sie kann durchgeführt werden, nachdem die verschiedenen Bestandteile in Gestalt eines dünnen Films gebracht worden sind, der auf einem Träger aus Kunststoff, Keramik oder Metall aufgetragen werden kann. Beispielsweise kann der Träger aus Aluminium, aus Nickel oder aus Kupfer bestehen oder eine Polypropylen-, Polyethylen-, Polyethylenterephthalat- oder Polyimidfolie sein. Da das Aufpfropfen einer Vinyletherfunktionalität interessanter ist als zahlreiche andere polymerisierbare Gruppen, weisen Polymerisationen, bei denen ein Mechanismus vom kationischen Typ zum Einsatz kommt, tatsächlich zahlreiche Vorteile auf. Insbesondere sind sie auch bei niedrigen Temperaturen schnell, der Umsatz an Monomer ist hoch, und die Empfindlichkeit für atmosphärische Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, ist im Vergleich zu radikalischer oder anionischer Polymerisation gering.

[0020] Nach dem allgemeinen bevorzugten Verfahren wird eine azeotrope Destillation einer Suspension in Toluol oder in Benzol eines Kohlenstoffes der Carboxylfunktionalitäten aufweist und eines monofunktionellem Polymers das eine stöchiometrische Amin- oder Hydroxylfunktionalität aufweist, durchgeführt. Nach 24 h am Rückfluss wird der Kohlenstoff mit Aufpfropfung durch Filtration des Reaktionsmediums gewonnen und dann getrocknet. Er kann gegebenenfalls durch Rühren in einem Lösungsmittel wie reinem Ether oder im Gemisch mit einem Lösungsmittel, wie z. B. Ethylacetat, gewaschen werden. Da der Kohlenstoff mit Aufpfropfung in Benzol oder Toluol löslich ist, wird er durch erneute Fällung des Reaktionsmediums in Ether, Filtration und Trocknung gewonnen.

[0021] So wurden Kohlenstoffteilchen erhalten, die mit verschiedenen Polymersegmenten gepfropft waren, und insbesondere FW 200, das mit monoaminiertem Jeffamine<sup>®</sup> gepfropft war (Polyoxyalkylenmonoaminen, die durch Umsetzung eines einwertigen Alkohols mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, gefolgt von der Umwandlung der erhaltenen endständigen Hydroxylgruppe in Amin hergestellt wurden), M-600 ( $\approx 600$  g/Mol), M-715, M-1000, M-2005, M-2070, mit Polyethylenmonoalkohol, mit Poly(propylenglykol)monobutylether, mit Poly(ethylenglykol)methylether, mit 3-Amino-1-propanolvinylether oder mit Hexandiolvinylether.

[0022] Außerdem konnten die Erfinder zeigen, dass diese kohlenstoffhaltigen Materialien als elektronenleitende Additive in elektrochemischen Zellen von Interesse sind. Tatsächlich müssen elektrochemische Systeme in ihren Elektroden einen gleichzeitigen Transport von Elektronen und Ionen gewährleisten, um die Durchführung von für ihre Funktion erforderlichen Redoxreaktionen zu ermöglichen.

[0023] Wenn man sich aus Gründen der Vereinfachung auf elektrochemische Zellen beschränkt, ist es beispielsweise für Zn/MnO<sub>2</sub>-Alkalibatterien oder Lithiumbatterien bekannt, dass die Zugabe eines Elektronenleiters im Inneren der Kathode ein für ihre Funktion grundlegendes Element darstellt. Dieser Elektronenleiter, der mit dem elektroaktiven Material und dem Bindemittel gemischt ist, um eine Verbundelektrode zu bilden, ermöglicht es den Zellen, eine Leistung abzugeben, die mit der Nutzung in Einklang steht, für die diese Systeme bestimmt sind.

[0024] Das kohlenstoffhaltige Material, das am häufigsten für diese Anwendung eingesetzt wird, ist Ruß, wie z. B. Shawinigan-Ruß, dessen dreidimensionale, perlenschnurförmige Anordnung eine erhöhte Elektronenleitfähigkeit des Verbundkörper bei einer Zugabemenge in der Größenordnung von 10 Vol.-% gewährleistet. Die Kohlenstoffe vom Typ Ketjenblack<sup>®</sup> der Firma AKZO ermöglichen es ebenfalls, einem Verbundkörper beträchtliche Elektronenleitfähigkeit zu verleihen, indem sie in diesem dispergiert werden. Im Gegensatz zu Shawinigan-Ruß, der eine geringe spezifische Oberfläche ( $\approx 10$  m<sup>2</sup>/g) aufweist, verfügen diese Kohlenstoffe über eine beträchtliche spezifische Oberfläche von 300 bis 600 m<sup>2</sup>/g. In diesem Fall wird die von Ketjenblack<sup>®</sup> herbeigeführte erhöhte Elektronenleitfähigkeit von der speziellen "kokillenartigen" Morphologie der Kohlenstoffkörner bewirkt. Es wird tatsächlich heute eingeräumt, dass es eine derartige Morphologie ermöglicht, eine erhöhte Elektronenleitung durch Tunnelwirkung zwischen den verschiedenen Körnern zu gewährleisten, ohne dass eine wesentliche Strukturierung der Kohlenstoffkörner notwendig wäre. Als Additiv, das Elektronenleitfähigkeit ermöglicht, seien auch Graphite mit erhöhter spezifischer Oberfläche der Firma Lonza genannt.

[0025] Diese kohlenstoffhaltigen Materialien erfüllen ihre Funktion in elektrochemischen Zellen, wobei es die bei ihrer Herstellung eingesetzten Technologien ermöglichen, Verbundkörper zu schaffen, die deren Funktionen gewährleisten können. Trotzdem weisen diese Materialien immer noch zahlreiche Nachteile auf, was ihren Einsatz betrifft.

[0026] So erfordern alle oben beschriebenen Kohlenstoff-Typen den Einsatz mechanischer Systeme, die eine

relativ hohe Scherkraft aufweisen, um die Kathodenmaterialien mit dem Kohlenstoff zu verpasten, wie bei Zn/MnO<sub>2</sub>-Batterien, oder um das Gemisch aus Verbundinsertionsmaterial, Kohlenstoff und Polymer in Lithiumbatterien mit Polymerelektrolyten zu dispergieren. Außerdem ist bekannt, dass die Zugabe von Kohlenstoff die Viskosität von Polymermatrices, die sie in Mengen von beispielsweise unter 10 Vol.-% für Ketjenblack® K600 enthalten, sehr rasch erhöht. Das führt im Allgemeinen zum Auftreten einer Porosität in der Kathode, die für ihre volumetrische Energiedichte insbesondere in Batterien mit Polymerelektrolyten schädlich ist. Außerdem weist Kohlenstoff eine ausdehnende Wirkung in einer Polymermatrix auf, was das Extrudieren der Matrices, die ihn enthalten, besonders schwierig macht.

[0027] Es konnte gezeigt werden, dass das Ersetzen der üblicherweise bei elektrochemischen Zellen eingesetzten Kohlenstoffe durch Kohlenstoffpulver, auf die eine ausreichende Menge eines adäquaten Polymers aufgepfropft ist, vorteilhaft ist und die oben dargelegten Probleme löst.

[0028] Insbesondere wurde die Leistungsfähigkeit von FW 200 mit aufgepfropftem Jeffamine M-2070 (FW-200/J-2070) bewertet, das hauptsächlich aus Ethylenpolyoxid besteht. Dieses Material liegt in Gestalt eines kompakten Pulvers mit glänzendem Aussehen vor, das leicht in organischen Lösungsmitteln dispergierbar ist, wobei dieses Aussehen für eine Gesamtbedeckung der Oberfläche des Kohlenstoffs durch das Polymer charakteristisch ist. Zum Vergleich dazu weist FW-200 mit aufgepfropftem Jeffamine M-1000 (FW-200/J-1000) ein mattes Aussehen auf.

[0029] Zunächst wurde die Leitfähigkeit einer gepressten Tablette aus FW-200/J-2000 bestimmt. Es wird tatsächlich heute eingeräumt, dass die Modifikation der Oberfläche des Kohlenstoffs seine Leitfähigkeit drastisch verringert. Überraschenderweise beträgt die Leitfähigkeit einer gepressten Tablette aus FW-200/J-2000  $\approx 2,10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , das sind  $50 \text{ S}^{-1} \cdot \text{cm}$ , was mit der Leitfähigkeit vergleichbar ist, die beispielsweise bei zahlreichen Kohlefasern beobachtet werden kann, während dieses Material einen volumetrischen Anteil von nur 29% Kohlenstoff enthält.

[0030] Umgekehrt ist es bei einer volumetrischen Konzentration von 29 Vol.-% und in Hinblick auf die erhöhte spezifische Oberfläche von FW-200 von über  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  überraschend, das homogene Aussehen und das gute mechanische Verhalten der erhaltenen Tablette festzustellen.

[0031] So konnten Verbundkathoden einer Lithiumbatterie mit Polymerelektrolyten geschaffen werden, die ein Insertionsmaterial, ein Polyethylenoxidderivat und FW-200/J-2000 enthalten, die im Gegensatz zu einer ähnlichen Kathode, bei der Shawinigan-Ruß im gleichen Volumsanteil verwendet wird, keine verbleibende Porosität aufweisen. Es konnte auch eine Kathode direkt durch Verdichtung zwischen FW-200/J-2000 und einem Insertionsmaterial geschaffen werden. Diese Kathode wies keine verbleibende Porosität auf. Diese Kathoden haben es ermöglicht, Lithiumbatterien mit ähnlichen Leistungsfähigkeiten wie von jenen herzustellen, bei denen Shawinigan-Ruß eingesetzt wird.

[0032] Diese Materialien sind auch als elektronenleitendes Additiv in den Anoden oder Kathoden von Li-Ion-Batterien nützlich, bei denen anstelle von Lithium Kohlenstoff eingesetzt wird.

[0033] Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Extrudieren einer Polyethylenoxid-Matrix die FW-200/J-2000 und das Lithiumsalz von Bis(trifluormethansulfonyl)imid enthält, viel einfacher war als das der gleichen Matrix, die einen Volumsanteil an Shawinigan-Ruß enthält.

[0034] FW-200/J-2000 ist auch für Batterien mit Zn/MnO<sub>2</sub>-Salzlösung von unleugbarem praktischem Interesse. Tatsächlich ist die Abreicherung von Wasser aus der Kathode bei ihrer Entladung ein Faktor, der die Leistungsfähigkeit dieser Batterien beschränkt. Nun ermöglichen es die hydrophilen Polyethylenoxid-Segmente, während der gesamten Entladung einer ausreichende Hydratation der Kathode beizubehalten. Daraus ergibt sich eine verbesserte Funktionsweise dieser Primärelemente.

[0035] Die Kohlenstoffe, auf die Polyethylenoxidketten aufgepfropft sind, sind auch aufgrund ihrer guten Dispergierbarkeit und der Stabilität der kolloidalen Suspensionen von Interesse, die als Pigment in wässrigem Medium erhalten werden.

[0036] Die Kohlenstoffe mit aufgepfropften Alkylketten sind besonders vorteilhaft als Additive in schwach polaren Polymeren wie Nitrilkautschuken.

[0037] Die Kohlenstoffe, die polymerisierbare Vinyletherfunktionalitäten aufweisen, sind von besonderem Interesse für die Bildung leitender Beschichtungen oder für Offset-Druckfarben. So können Kohlenstoffsuspensionen, die Vinyletherfunktionalitäten aufweisen, in reaktiven Lösungsmitteln hergestellt werden, die Vinyletherfunktionalitäten umfassen und einen Photoinitiator enthalten. Nachdem diese Suspensionen auf einen beliebigen Träger aufgebracht worden sind, werden Kohlenstoffbeschichtungen erhalten, indem die Oberfläche mit einer UV-Lampe bestrahlt wird. Diese Beschichtungen sind besonders nützlich, um einen Schutz gegen die Korrosion von Aluminiumkollektoren zu bewirken, die in Lithiumbatterien mit flüssigen, gelförmigen oder Polymer-Elektrolyten eingesetzt werden; daher werden geringfügig polare Lösungsmittel bevorzugt, die die Diffusion der Ionen beschränken. Andererseits ermöglichen sie es, Druckfarbstoffe mit rascher Fixierung nach einer UV-Bestrahlung für Offset-Verfahren zu schaffen. Sie ermöglichen es auch, leitende Beschichtungen auf Lithiumanoden zu schaffen, die in Lithiumbatterien mit Polymerelektrolyten eingesetzt werden.

[0038] Das eingesetzte Verfahren ist vielseitig, und es ist auch möglich, Kohlenstoffe zu erhalten, auf die ver-

schiedene Polymere oder Funktionalitäten aufgepfropft sind. So kann beispielsweise FW-200 erhalten werden, auf das teilweise Jeffamine M-2000 und teilweise 3-Amino-1-propanolvinylether aufgepfropft ist, wodurch es ermöglicht wird, diesen Kohlenstoff letztendlich mit einem reaktiven Lösungsmittel und einer adäquaten Polymermatrix gemeinsam zu vernetzen.

[0039] Außerdem ist natürlich offensichtlich, dass dieses Verfahrens auch für das Aufpfropfen von Polymeren interessant ist, die in ihren Ketten beliebige Funktionalitäten enthalten, wie z. B. Redoxpaare, delokalisierte Anionen, Metallkationen komplexierende Moleküle oder Moleküle mit optischen Eigenschaften.

[0040] Die nachstehenden Beispiele dienen dazu, die Durchführung der vorliegenden Erfindung und die Anwendungen, die sich daraus ergeben, zu veranschaulichen. Sie haben keinerlei einschränkenden Charakter und Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung werden jederzeit in der Lage sein, sich Varianten vorzustellen, ohne vom Schutzzumfang der Erfindung abzuweichen.

[0041] Die Erfindung wird auch, ohne dass das eine Einschränkung darstellt, durch die beiliegenden Zeichnungen veranschaulicht, in denen:

[0042] **Fig. 1** eine elektrochemische Zelle darstellt, die Kohlenstoff mit Aufpfropfung gemäß vorliegender Erfindung umfasst;

[0043] **Fig. 2** eine Zykluskurve ist, die mit einer Zelle nach **Fig. 1** erhalten wird;

[0044] **Fig. 3** eine elektrochemische Zelle darstellt, die eine andere Art von Kohlenstoff mit Aufpfropfung gemäß vorliegender Erfindung umfasst; und

[0045] **Fig. 4** eine Zykluskurve ist, die mit einer Zelle nach Anspruch 3 erhalten wird.

#### Beispiel 1

[0046] Einer Suspension von 200 g eines oxidierten Kohlenstoffs FW 200 (im Handel erhältlich von der Firma Degussa), der 0,61 mMol/g Carboxylgruppen an der Oberfläche (122 mMol Carboxylgruppen) aufweist, in 600 ml Toluol wurden 136 g (122 mMol) eines Monoaminpolyoxyalkylens, Jeffamine® M-1000 (J-1000, im Handel erhältlich von der Firma Huntsman) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.116 g/Mol zugegeben. Das Molekulargewicht von Jeffamine® wurde durch Titration mit Salzsäure bestimmt. Davor wurden das bzw. der im Jeffamine® vorhandene Wasser und Ammoniak durch Durchperlen von trockenem Argon bei 60°C für 24 h beseitigt, und eine Messung der verbleibenden Wassermenge durch Karl-Fischer-Titration von unter 100 ppm bestätigte die Wirksamkeit dieses Verfahrens. Dann wurde eine azeotrope Destillation der Suspension durchgeführt, indem Rühren mithilfe eines Magnetrührstäbchens aus Teflon® erfolgte. Nach ≈ 30 min gelangte das Lösungsmittel im Dean-Stark-Reaktor zum Rückfluss, und nach ≈ 10 min wurde das Auftreten der ersten Wassertropfen beobachtet. Nach 20 h betrug die gewonnene Wassermenge ≈ 2,1 ml, was mit der erwarteten Menge übereinstimmte (2,2 ml für die Amidierung von 122 mMol – COOH), und es waren keine neuen Wassertropfen mehr zu sehen. Der Rückfluss wurde für 4 h beibehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsmedium auf 200 ml eingengt und in 1 l Ether gegossen. Dann wurde der gepfropfte Kohlenstoff abfiltriert und dieser dann im Vakuum getrocknet.

[0047] Eine Analyse des Materials durch Mehrfachreflexions-Infrarotspektroskopie bestätigte die Gegenwart einer für Amide typischen Absorptionsbande und das Verschwinden der Bande von Carboxylgruppen, die in einem Bezugsspektrum von nicht gepfropftem oxidiertem Kohlenstoff erhalten wurde. Andererseits zeigte eine Mikroanalyse des gepfropften Kohlenstoffs eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Ergebnis (Tabelle 1).

Tabelle 1: Mikroanalyse von FW 200 mit aufgepfropftem Jeffamine® M-1000

Kohlenstoff	% C	% H	% O	% N
mit J-1000 gepfropftes FW 200	78,0	4,17	16,0	0,76
theoretisches Ergebnis <sup>a)</sup>	79,2	3,90	15,3	0,50

<sup>a</sup> Es wird von Jeffamine® M-1000 ausgegangen, das aus 3 Motiven Propylenoxid pro 19 Motiven Ethylenoxid besteht (technische Anmerkung Huntsman: "The Jeffamine Polyoxyalkyleneamines").

[0048] Der gepfropfte Kohlenstoff enthält 40 Gew.-% Polymer, wird leicht in den organischen Lösungsmitteln und Wasser dispergiert, es ist aber ein Absetzen des Kohlenstoffs nach einigen Minuten zu beobachten, wenn damit aufgehört wird, die Dispersion zu rühren.

## Beispiel 2

[0049] Nach einem ähnlichen Verfahren wie dem in Beispiel 1 beschriebenen werden 50 g FW 200 (im Handel erhältlich von der Firma Degussa), das 0,61 mMol/g Carboxylgruppen an der Oberfläche (30,5 mMol Carboxylgruppen) aufweist, mit 67,7 g (30,5 mMol) Jeffamine® M-2070 (J-2070, im Handel erhältlich von der Firma Huntsman) mit einem mittleren Molekulargewicht von 2.219 g umgesetzt, gereinigt und charakterisiert, wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein Material mit glänzendem Aussehen erhalten, was darauf hinweist, dass die Oberfläche mit Jeffamine® M-2070 bedeckt ist.

[0050] Eine Analyse durch Mehrfachreflexions-Infrarotspektroskopie bestätigte das Aufpfropfen von Jeffamine® M-2070 durch Amidbindungen. Es wurde ein Mikroanalysergebnis des gepfropften Kohlenstoffs erhalten, das dem theoretischen Ergebnis entspricht, das für dieses Material erwartet wurde (Tabelle 2).

Tabelle 2: Mikroanalyse von FW 200 mit aufgepfropftem Jeffamine® M-2070

Kohlenstoff	% C	% H	% O	% N
mit J-2070 gepfropftes FW 200	73,1	4,90	21,3	0,78
0			0	
theoretisches Ergebnis <sup>a)</sup>	73,4	5,50	19,5	0,40
0			0	

<sup>a)</sup> Es wird von Jeffamine® M-2070 ausgegangen, das aus 10 Motiven Propylenoxid pro 32 Motiven Ethylenoxid besteht (technische Anmerkung Huntsman: "The Jeffamine Polyoxyalkyleneamines").

[0051] Dieser gepfropfte Kohlenstoff enthält 58 Gew.-% Polymer und wird leicht in organischen Lösungsmitteln und Wasser dispergiert. Die erhaltenen Dispersionen sind im Zeitverlauf stabil. So konnte eine Tinte in wässrigem Medium erhalten werden, die für Füllfedern oder Kugelschreiber geeignet war.

## Beispiel 3

[0052] Einer Suspension von 200 g eines oxidierten Kohlenstoffs, FW 200 von der Firma Degussa, der 0,61 mÄqu./g Carboxylgruppen an der Oberfläche (122 mMol Carboxylgruppen) aufwies, in 300 ml Benzol wurden 13,15 g (130 mMol) eines Monoaminvinylethers, 3-Amino-1-propanolvinylether  $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (im Handel erhältlich von BASF) zugegeben. Dann wurde eine azeotrope Destillation der Suspension durchgeführt, indem Rühren mithilfe eines Magnetrührstäbchens aus Teflon® durchgeführt wurde.

[0053] Nach  $\approx 30$  min gelangte das Lösungsmittel im Dean-Stark-Reaktor zum Rückfluss, und nach  $\approx 10$  min wurde das Auftreten der ersten Wassertropfen beobachtet. Nach 12 h Rückfluss betrug die gewonnene Wassermenge  $\approx 2,1$  ml, was mit der erwarteten Menge übereinstimmte (2,2 ml für die Amidierung von 122 mMol -COOH), und es waren keine neuen Wassertropfen mehr zu sehen. Der Rückfluss wurde für 2 h beibehalten. Nach dem Abkühlen wurde der gepfropfte Kohlenstoff abfiltriert und dieser dann im Vakuum getrocknet.

[0054] Eine Analyse des erhaltenen Materials durch Mehrfachreflexions-Infrarotspektroskopie bestätigte die Gegenwart einer für Amide typischen Absorptionsbande sowie einer für Ether typischen Absorptionsbande und das Verschwinden der Bande von Carboxylgruppen, die in einem Bezugsspektrum von nicht gepfropftem oxidiertem Kohlenstoff erhalten wurde.

[0055] Der gepfropfte Kohlenstoff kann mit mono- oder polyfunktionellen Vinylethern und/oder ungesättigten Monomeren (Maleimid, Fumarat usw.) gemeinsam vernetzt werden, wodurch es ermöglicht wird, den Kohlenstoff in ein makromolekulares Netz zu integrieren.

## Beispiel 4

[0056] Nach einem ähnlichen Verfahren wie dem in Beispiel 1 beschriebenen werden 164 g FW 200 (100 mMol Carboxylgruppen) mit 166,4 g (75 mMol) Jeffamine® M-2070 (J-2070) mit einem mittleren Molekulargewicht von 2.219 g, gereinigt und charakterisiert, wie in Beispiel 1 beschrieben, und 2,53 g (25 mMol) 3-Amino-1-propanolvinylether (im Handel erhältlich von der Firma BASF) umgesetzt.

[0057] Eine Analyse des erhaltenen Materials durch Mehrfachreflexions-Infrarotspektroskopie bestätigte die Gegenwart einer für Amide typischen Absorptionsbande sowie einer für Vinylether typischen Absorptionsbande und das Verschwinden der Bande für Carboxylgruppen, die in einem Bezugsspektrum von nicht gepfropftem oxidiertem Kohlenstoff erhalten wurde.

[0058] Dieses Material ist besonders interessant, es enthält gleichzeitig Polymersegmente mit aufgepfropf-

tem Jeffamine® M-2070 (50 Gew.-%) in ausreichender Menge, um ein einfaches Dispergieren des Kohlenstoffs zu gewährleisten und stabile Suspensionen sowie Vinyletherfunktionalitäten zu erhalten, die es ermöglichen, diesen Kohlenstoff mit mono- oder polyfunktionalen Vinylethern und/oder ungesättigten Monomeren (Maleimid, Fumarat usw.) gemeinsam zu vernetzen.

#### Beispiel 5

[0059] In einen Nalgen-Kolben wurden 7 g (70 Gew.-%) des in Beispiel 2 erhaltenen gefropften Kohlenstoffs und 3 g (30 Gew.-%) Poly(ethylenoxid) mit einem Molekulargewicht  $M_w = 3,10^5$  und dann 50 ml Acetonitril eingefüllt. Es wurden Zirkoniumdioxidrollen zugegeben, und der Kolben wurde um eine Achse rotiert. Nach 24 h wurde eine stabile Kohlenstoffsuspension in der Lösung von Poly(ethylenoxid) in Acetonitril erhalten. Diese Suspension wurde dann in einen Glasring gegossen, der auf einer mit Teflon beschichteten Aluminiumfolie angeordnet war. Während der Zeit, die notwendig war, um das Lösungsmittel abzdampfen (etwa 24 h) wurde keine Sedimentation des gefropften Kohlenstoffs beobachtet. Sobald das Lösungsmittel abgedampft war, wurde der erhaltene Film im Vakuum 48 h lang getrocknet. Dieser Film, der tatsächlich 29 Gew.-% kohlenstoffhaltiges Material enthält (das sind 20 Gew.-%), weist überraschenderweise sehr homogenes Aussehen und keine Porosität auf. Er verfügt über eine Elektronenleitfähigkeit von über  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .

[0060] Dieses Resultat bestätigt, dass die gefropften Kohlenstoffe gemäß vorliegender Erfindung für die Schaffung von Verbundkörpern, insbesondere für die Elektroden von Lithiumbatterien mit Polymerelektrolyten, von Interesse sind.

#### Beispiel 6

[0061] Eine Verbundkathode wurde hergestellt, indem der in Beispiel 2 erhaltene gefropfte Kohlenstoff mit Vanadiumoxid  $V_2O_5$  gemeinsam gemahlen wurde. Dann wurde durch Pressen unter einem Gewicht von 2 Tonnen eine kompakte und nicht poröse Verbundkathode erhalten. Dann wurde mit der Lochzange eine Tablette ausgeschnitten und eine elektrochemische Zelle zusammengebaut, bei der sie als Kathode, ein Polymerelektrolyt auf Polyoxyethylenoxid mit einem Molekulargewicht von  $5,10^6$  g/Mol, der das Lithiumsalz von Bis(trifluormethansulfonyl)imid in einer Konzentration O/Li = 15/1 enthielt, und eine Lithumanode verwendet wurden. Dann wurden Stromkollektoren aus Edelstahl auf jeder Fläche angeordnet, wie in **Fig. 1** zu sehen.

[0062] Die Anordnung wurde in ein Knopf-Batteriegehäuse eingeschlossen, wodurch gleichzeitig die Zelle vor der Atmosphäre geschützt und eine mechanische Spannung auf die Folien ausgeübt werden konnte. Diese Batterie wurde dann unter Argon in eine Hülle eingelegt, die in eine Wärmekammer mit einer Temperatur von 60°C eingebaut war. Dann wurde sie einem Zyklus zwischen 1,8 und 3,3 V mit einer Lade- und Entlade-Behandlung von C/10 (in 10 h geladene oder entladene Nominalleistung) unterzogen. Die unter diesen Bedingungen erhaltene Zyklus-Kurve ist in **Fig. 2** zu sehen.

[0063] Diese Batterie ergab sehr gute Leistungsfähigkeit bei Zyklusbehandlung, so konnte nach 600 Zyklen immer noch eine Entladeleistung von über 70% der Leistung im zehnten Zyklus erzielt werden. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die gefropften Kohlenstoffe gemäß vorliegender Erfindung für Lithiumbatterien mit Polymerelektrolyten von Bedeutung sind.

#### Beispiel 7

[0064] In einen Nalgen-Kolben wurden 7 g (70 Gew.-%) des in Beispiel 4 erhaltenen gefropften Kohlenstoffs, 1 g (10 Gew.-%) Cyclohexandimethanoldivinylether (im Handel erhältlich von der Firma BASF) und 2 g (20 Gew.-%) Octadecylvinylether (im Handel erhältlich von der Firma BASF) sowie 50 mg des Diphenyliodoniumsalzes von Bis(perfluorbutansulfonyl)imid gefüllt. Nachdem 20 ml Acetonitril zugegeben worden waren, wurde alles wie in Beispiel 5 zusammen mit Zirkoniumdioxidrollen zermahlen.

[0065] Nach 24 h wurde die erhaltene Suspension in einer Glovebox unter Argon in einen Glasring gegossen, der auf einer zuvor entkappte Aluminiumfolie mit einer Dicke von 20 µm lag.

[0066] Nach 4 Tagen in der Glovebox wurde die Folie 30 s lang mit UV-Strahlung mit 254 nm mit einer Leistung von 1.900 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt, gefolgt von einem Zeitraum von 10 min, wodurch die Verbreitung der erzeugten Spezies im Medium ermöglicht wurde (Nachhärtung). Schließlich wurde auf der Aluminiumfolie ein Film mit einer Dicke von 11 µm erhalten, der in der Folge als F1 bezeichnet wird. Nach dem gleichen Prinzip wurde eine Ablagerung aus gefropftem Kohlenstoff (40 Gew.-%), wie in Beispiel 3 erhalten, in einer Cyclohexandimethanoldivinylethermatrix (60 Gew.-%) geschaffen. So wurde ein Film mit einer Dicke von 8 µm auf der Aluminiumfolie erhalten, der in der Folge als F2 bezeichnet wird.

[0067] Dann wurde eine erste elektrochemische Zelle hergestellt, indem eine Verbundkathode auf Basis von Vanadiumdioxid (45 Vol.-%), Shawinigan-Ruß (5 Vol.-%) und Polyethylenoxid (50 Gew.-%) verwendet wurde. Ein Film wurde ausgehend von einer Suspension geschaffen, die unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel



5 beschrieben erhalten wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum für 72 h wurde eine Zelle nach dem gleichen Prinzip wie in Beispiel 5 beschrieben zusammengebaut, wobei jedoch der Verbundkörper des vorliegenden Beispiels als Kathode und eine mit einer Kohlenstoff/Polymer-Beschichtung bedeckte Aluminiumfolie (F1) als Stromkollektor verwendet wurde.

[0068] Eine zweite elektrochemische Zelle wurde nach dem gleichen Prinzip geschaffen, wobei jedoch als Stromkollektor eine mit einer Kohlenstoff/Polymer-Beschichtung bedeckte Aluminiumfolie (F2) verwendet wurde. Details sind **Fig. 3** zu entnehmen.

[0069] Nach dem gleichen Prinzip wurde zu Vergleichszwecken auch eine dritte elektrochemische Zelle geschaffen, bei der eine zuvor entkappte unbeschichtete Aluminiumfolie verwendet wurde.

[0070] Diese drei Zellen wurden unter ähnlichen Bedingungen wie den in Beispiel 6 beschriebenen einer Zyklusbehandlung unterzogen. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Zykluscurven sind in **Fig. 4** zu sehen.

[0071] Wie dieses Beispiel hervorragend zeigt, sind die gefropften Kohlenstoffe gemäß vorliegender Erfindung für die Schaffung korrosionshemmender Überzüge insbesondere für Stromkollektoren von Lithiumbatterien mit Polymerelektrolyten geeignet. Der Kohlenstoffüberzug, der keine Polyethylenoxidsegmente enthält, ist für diese Anwendung noch besser geeignet, wobei die polare und nichtsolvatisierende Natur der verwendeten Matrix den Aluminiumkollektor noch besser vor Korrosion schützt.

#### Beispiel 8

[0072] Es wurden drei Zn/MnO<sub>2</sub>-Batterien mit Salzlösungstechnologie hergestellt, indem ein Elektrolyt, der aus einer wässrigen Ammoniumchloridlösung in einer Konzentration von 1 M bestand, und eine Verbundkathode verwendet wurden, die aus 70 Vol.-% Mangandioxid MnO<sub>2</sub> und 30 Vol.-% gefropftem Kohlenstoff, wie in Beispiel 2 erhalten, bestand.

[0073] Die erste Zelle wurde mit einer Entladebehandlung von C/10 entladen, die zweite wurde intermittierend mit einer Behandlung von C/10 für 1 h, gefolgt von einer Pause von 24 h und so weiter entladen. Die dritte Zelle wurde gelagert.

[0074] Es konnte eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit dieser Batterien in Bezug auf Standardbatterien, insbesondere bei der Lagerung, beobachtet werden, wobei die Selbstentladung von 20% auf 5% pro Halbjahr sank und die von der Batterie entnommene Kapazität bei intermittierender Behandlung um mehr als 25% erhöht wurde.

#### Beispiel 9

[0075] Es wurde eine stabile kolloidale Dispersion von gefropftem Kohlenstoff, wie in Beispiel 3 erhalten (3 Gew.-%) in Poly-THF-Divinylether mit Molekulargewicht 290 (96 Gew.-%) erzeugt, der Di(dodecylphenyl)iodoniumbis(perfluorbutansulfonyl)imidazoliumsalz als Photoinitiator enthielt. Diese Dispersion wurde als Lage auf Papier aufgetragen und durch UV-Strahlung mit 254 nm mit einer Leistung von 1.900 mW/cm<sup>2</sup> für einige Sekunden isoliert. Die Beschichtung wurde fast sofort zusammengebacken. Es wurden auch gute Ergebnisse erzielt, indem dieser Farbstoff mit Wasser verdünnt wurde.

[0076] Derartige Farbstoffzusammensetzungen sind besonders für Offset-Druck von Interesse, da beim Verfahren kein organisches Lösungsmittel eingesetzt wird. Außerdem ist die Polymerisationsgeschwindigkeit kompatibel.

#### Beispiel 10

[0077] Es wurde eine Lösung eines Nitrilkautschuks (96 Gew.-%) in Dichlormethan in Gegenwart von Kohlenstoff gebildet, der dem mit Polyethylen mit Molekulargewicht gefropften ähnlich war und nach einem ähnlichen Verfahren erhalten wurde wie dem in Beispiel 1 beschriebenen, wobei monoaminiertes Jeffamine<sup>®</sup> durch Polyethylenmonoalkohol mit Molekulargewicht 800 (im Handel erhältlich von Aldrich) ersetzt wurde. Der gefropfte Kohlenstoff wird leicht in diesem Lösungsmittel dispergiert. Nach dem Vergießen der viskosen Lösung und Trocknen wurde eine homogene Dispersion von Kohlenstoff im Polymer erhalten.

[0078] Dieses Polymer weist eine Leitfähigkeit von 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> und Antistatikeigenschaften auf.

[0079] Es versteht sich, dass Modifikationen möglich sind, ohne vom Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung, wie in den nachfolgenden Ansprüchen definiert, abzuweichen.

### Patentansprüche

1. Elektrochemische Li-Polymer- oder Li-Ionen-Zelle, die aus einer Anode, einer Kathode und einem Elektrolyten besteht, worin die Anode und/oder die Kathode ein oberflächenmodifiziertes kohlenstoffhaltiges Material umfasst, erhalten durch ein Verfahren, das aus Folgendem besteht:

– Suspendieren eines Carboxylgruppen-hältigen kohlenstoffhaltigen Materials in einer Lösung, die zumindest ein Polymer und/oder zumindest ein vernetzbares Monomer zum Aufpfropfen auf das kohlenstoffhaltige Material enthält, wobei die Lösung auch ein Lösungsmittel des Polymers oder Monomers umfasst, dann  
– Behandeln des Reaktionsgemisches unter Bedingungen, die eine Dehydratationsreaktion zwischen einer Carboxylfunktionalität und einer Amin- und/oder Hydroxylfunktionalität begünstigen, so dass zumindest eines des Polymere durch Ester- oder Amidbindungen auf das kohlenstoffhaltige Material aufgepfropft wird;  
– wenn das Reaktionsmedium ein vernetzbares Monomer enthält, Vernetzen des Monomers,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer aus Polyoxyalkylenmonoaminen und Polyoxyalkylenmonoalkoholen ausgewählt ist und dass das Monomer ein Monomer ist, das eine Aminfunktionalität oder eine Alkoholfunktionalität und eine Vinylether- oder Alkylvinyletherfunktionalität umfasst.

2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aus Polyoxyalkylenmonoaminen, die durch Umsetzung eines einwertigen Alkohols mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, gefolgt von der Umwandlung der erhaltenen endständigen Hydroxylgruppe in ein Amin hergestellt sind, Poly(ethylen-glykol)methylether und Poly(ethylenglykol)monobutylether ausgewählt ist.

3. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt des Verfahrens ein Monomer, das eine Aminfunktionalität oder eine Alkoholfunktionalität und eine Vinylether- oder Alkylvinyletherfunktionalität umfasst, ohne Polymer eingesetzt wird.

4. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt des Verfahrens ein Polymer, das eine Aminfunktionalität oder eine Alkoholfunktionalität umfasst, ohne Monomer eingesetzt wird.

5. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt des Verfahrens ein Polymer und ein Monomer mit einer Aminfunktionalität oder einer Alkoholfunktionalität und einer Vinylether- oder Alkylvinyletherfunktionalität eingesetzt werden.

6. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer aus 3-Amino-1-propanolvinylether, Ethylenglykolvinylether, Butandiolvinylether, Cyclohexandimethanolvinylether, Diethylenglykolvinylether und Hexandiolvinylether ausgewählt ist.

7. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der modifizierte Kohlenstoff mit mono- oder polyfunktionellen Vinylethern oder Alkylvinylethern vernetzt ist.

8. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der modifizierte Kohlenstoff mit mono- oder polyfunktionellen Vinylethern oder Alkylvinylethern und ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Monomeren modifiziert ist.

9. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung durchgeführt wird, nachdem die verschiedenen Bestandteile in die Form eines dünnen Films gebracht werden sind.

10. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der dünne Film auf einen Träger aus Kunststoff, Keramik oder Metall aufgetragen ist.

11. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus Aluminium, Nickel, Zink, Lithium oder Kupfer besteht.

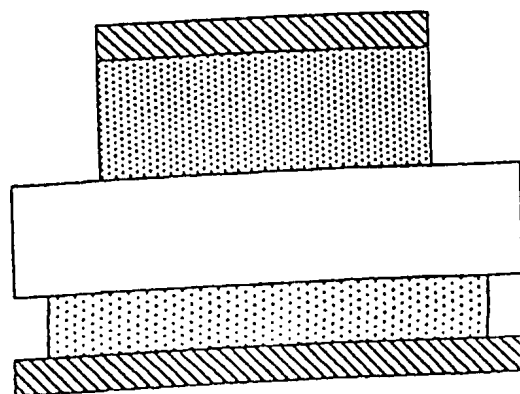
12. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kohlenstoffhaltige Material Ruß ist.

13. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zu ppropfende Polymer in seiner Kette andere Funktionalitäten aufweist, die aus Redoxpaaren, delokalisierten Anionen, Metallkationen komplexierenden Molekülen oder Molekülen mit optischen Eigenschaften ausgewählt sind.

14. Zelle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der auf ein Substrat aufgetragene dünne Film einen Stromkollektor bildet.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Kathode:  $V_2O_5$  + gepropfter Kohlenstoff (e = 89  $\mu\text{m}$ )

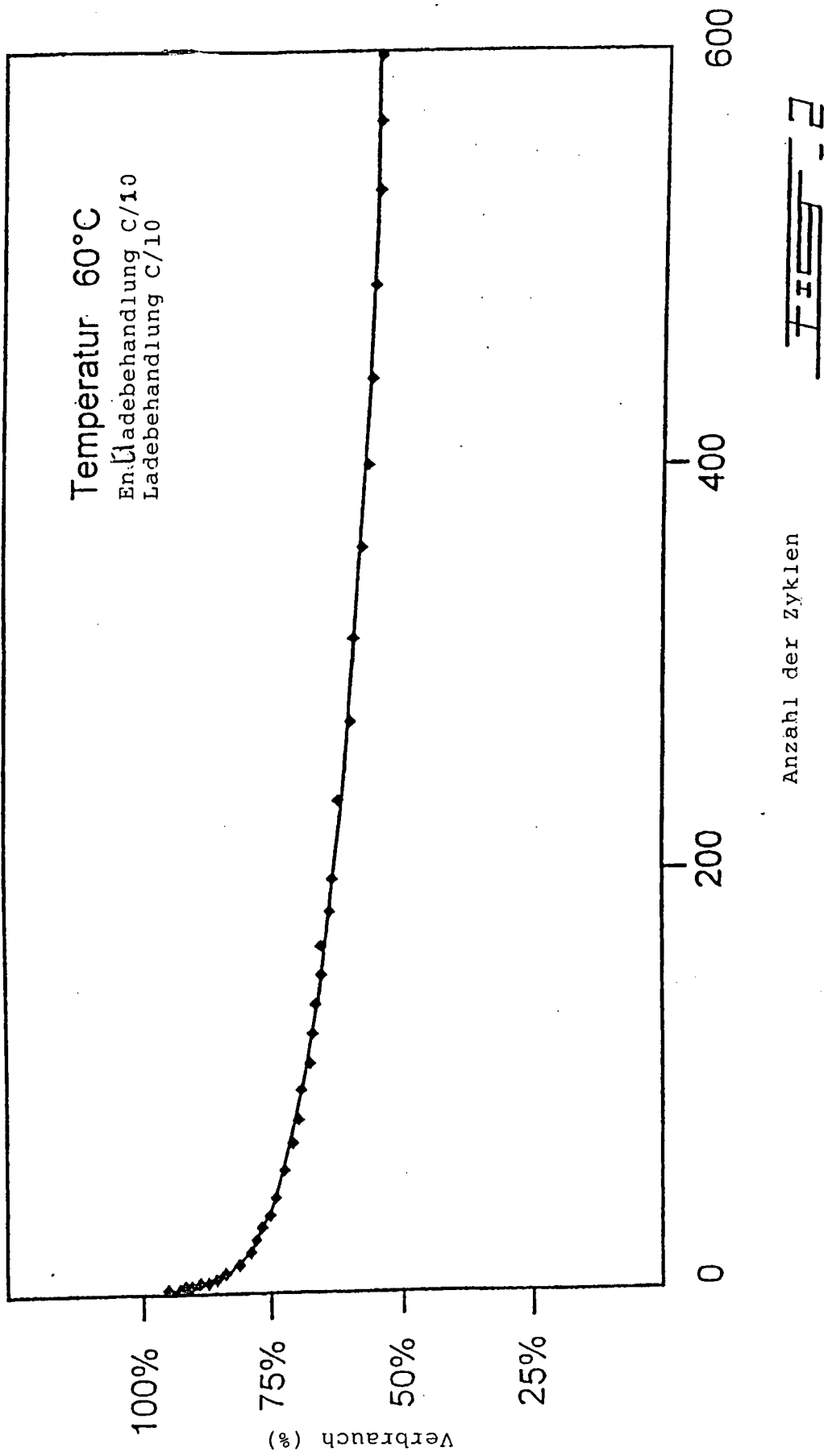
Stromkollektor: Edelstahl (e = 2 mm)

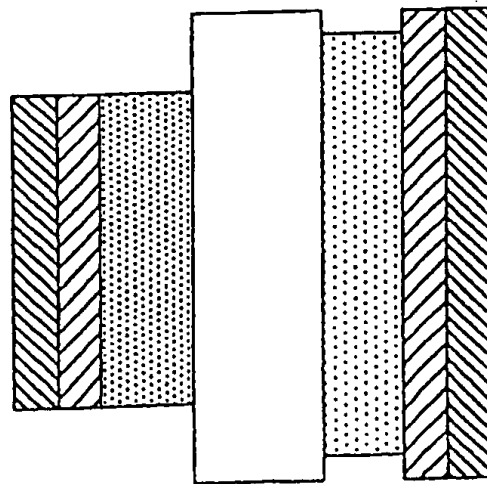
Anode: Lithiummetall (e = 50  $\mu\text{m}$ )

Polymerelektrolyt: POE/LiTFSI 15/1 (e = 50  $\mu\text{m}$ )



FEI





Kohlenstoffablagerung auf Aluminium  
Kathode:  $V_2O_5$ /Kohlenstoff/POE-LiTFSI  
Stromkollektor: Edelstahl  
Anode: Lithiummetall  
Polymerelektrolyt: POE/LiTFSI 15/1

FESE - 3

