[19]中华人民共和国专利局　　[11]公开号 CN 1059941A

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91108795.8　　[51] Int.Cl[5]
C25B 3/00

[43] 公开日 1992年4月1日

[22]申请日 91.9.9
[30]优先权
[32]90.9.10 [33]DE [31]P4028708.4
[71]申请人 霍尔斯公司
地址 联邦德国马尔
[72]发明人 沃夫冈·迪特利西 赫伯特·希尔
艾尔科·金泽尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 杨国旭

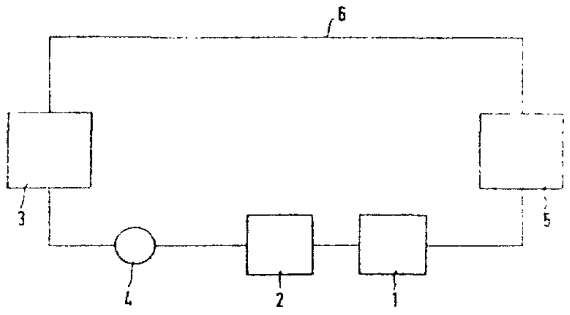
C07D317/36 C25D 17/10

说明书页数: 10 附图页数: 4

[54]发明名称 制备高纯度聚丙烯碳酸酯同时制造钝化电极的方法

[57]摘要

本发明系有关制备高纯度丙烯碳酸酯同时制造钝化电极的方法，其中预先纯化或未预先纯化之丙烯碳酸酯，系在电解槽中，虽置于二裸电极之电场间。



权　利　要　求　书

1．一种制备高纯度丙烯碳酸酯同时制造纯化电极的方法，其中预纯化或未预纯化的丙烯碳酸酯，系曝置于槽中，其和裸电极间有一电场。

2．如权利要求1所述的方法，其特征在于该丙烯碳酸酯系经由该槽循环。

3．如权利要求1或2所述的方法，其特征在于至少一电极保持运动中。

4．如权利要求1至3中任一项所述的方法，其特征在于其系以直流电场进行。

5．如权利要求1至4中任一项所述的方法，其特征在于其系在室温和常压下进行。

6．如权利要求1至5中任一项所述的方法，其特征在于其系在惰性气氛下进行。

7．如权利要求6所述的方法，其特征在于其系在氮气氛下进行。

8．如权利要求1至7中任一项所述的方法，其特征在于其系使用黄铜或钛电极。

9．如权利要求1至8中任一项所述的方法，其特征在于电场强度在实施期间有所变化。

10．如权利要求1至9中任一项所述的方法，其特征在于纯化过程中存在的电流之电流密度达其上限。

11．如权利要求10所述的方法，其特征在于电流密度小于30$\mu A/Cm^2$。

12. 如权利要求1至11中任一项所述的方法，其特征在于其系使用贝壳型或蕈状电极。

13. 如权利要求1至12中任一项所述的方法，其特征在于其系在至少1 KV／Cm之电场强度下实施。

14. 如权利要求1至13中任一项所述的方法，其特征在于其系使用电极间距为0. 5 mm至6 Cm的电极。

15. 如权利要求1至14中任一项所述的方法，其特征在于其系使用电极表面积为1至5000 Cm^2 的电极。

16. 如权利要求1至12中任一项所述的方法，其特征在于其系以静电装置之一部件，作为该槽，该方法可在该静电装置操作期间实施或不实施。

17. 如权利要求16所述的方法，其特征在于其系使用脉冲发生器作为该静电装置。

18. 如权利要求16所述的方法，其特征在于其系使用电容作为该静电装置。

19. 如权利要求17或18所述的方法，其特征在于其系在至少50 KV／Cm的电场下实施。

20. 如权利要求16、17或19所述的方法，其特征在于其系使用具有最小电极间距0. 5至2 mm的电极。

21. 如权利要求16、17、19或20所述的方法，其特征在于其系在改变极性下实施。

22. 如权利要求17、19、20或21所述的方法，其特征在于该脉冲发生器系在1000至7500 rpm 之转动速率下操作。

23．如权利要求1至22所述的方法，其特征在于该丙烯碳酸酯系藉和高锰酸钾反应，而后真空蒸馏，予以纯化。

说　　明　　书

制备高纯度聚丙烯碳酸酯同时制造钝化电极的方法

本发明系有关制备高纯度聚丙烯碳酸酯同时制造钝化电极的方法。

丙烯碳酸酯（4－甲基－1，3－二氧五圜－2－酮）是一种无色的质子惰性溶剂，具有相当高的介电常数。其被广泛采用，作为各种合成聚合体的溶剂或作为反应介质。丙烯碳酸酯主要用途系作为高能量电池中电解质的非水性溶剂。

作为电介质，丙烯碳酸酯通常适用于静电装置。使用电介质期间，在小量注入或渗漏电流下维持高电场时，可在静电装置中获得高能量或高功率密度。市售丙烯碳酸酯之电导率通常为10^{-6}至10^{-7}S/Cm，显然太高，因此无法降低渗漏电流到预期值。也就是说：它不能以未提纯的状态或初步纯化的状态使用。

在市售丙烯碳酸酯中所发现的主要杂质为环氧丙烷、二氧化碳、1，2－和1，3－丙二醇（伸丙基二醇）、丙烯醇、乙烯基碳酸酯、钠离子、溴化四甲铵反应后的产物、水及其他未鉴定出来的物质。用以测定该等杂质的方法例如GC、IC或MS，都很麻烦。

已知很多种纯化丙烯碳酸酯的方法。例如在“纯化学和应用化学（*Pure and Applied Chem.*）27”（1971）第275－280页，和J. F. *Coetzel*编辑*Pergamon Press*出版（1982）的“*Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*”一书第19－24页中，T. *Fujinaga*和K. *Izutsu*述及减压分馏

后，接着进行减压蒸发程序，则低沸点有机成分的含量可以降至低于0．4 PPm，而水含量降至低于1．5 PPm。但二醇浓度没有改变。在该等方法中，可使丙烯碳酸酯的电导率降至约10^{-7}至10^{-8} S／Cm。

在分馏前，可藉分子筛、活化过的氧化铝或干燥过的氧化钙，进行干燥步骤，见Y. Mary, Revue de Chim. Minerale 13 (1978)，第185页，及L. M. Mukherjee, CRC Critical Rec. in Anal Chem. 77 (1971)，第345页。

另外可藉高锰酸钾进行化学提纯步骤。在该一步骤中，MnO_2沉淀下来，而过量的$KMnO_4$可在120℃下，经由加热予以破坏。接着，可进行真空蒸馏。

亦可用透析膜以纯化丙烯碳酸酯（见Influence de la Pureté du carbonate de Propylène sur sa résistivité électrique. A. Denat, B. Gosse and J. P. Gosse, Journal de chimie Physique, 1975, 72, No 3，第343－346页）。

但电透析膜具有下列缺点：电路故障时，电透析膜会被破坏，以致于无法由静电装置中排除，也就是说它们会粘在一起。在许多情况下，它们显示出不均匀的品质，这在静电装置操作期间，会造成问题。以薄膜覆盖于不平坦的电极表面上，需要在构造上作很大的努力。电透析膜通常不能用于高电压。它们通常用在伏特级而已。丙烯碳酸酯的纯化或去离子化，并不是经常能令人满意，因为该薄膜在干燥后或转置于有机溶剂后，系储存于水溶液中，使得丙烯碳酸酯中的水含量增

加。

已知可以用电极，使液体在小电场强度下接受电场。例如 A. *Nikuradse*（*Rhenania – Ossag Mineralölwerke* AG 编辑，改写自 *Isolieröle*；*Hamburg*，*Julis Springer*，*Berlin*，1937）述及在绝缘油中的电传导。F. *Wallers* 在1971年的“*Injectionsstrom und Laufzeitmessung in flussigem Benzol*”论文中述及：在苯液体中，对金属电极施以直流电压后，在小电场强度下电流的时间趋势。其他事物中，苯并不适合作为静电装置中的电介质，因为它具有很低的介电常数。

本发明的目的在于提供一种纯化丙烯酸酯的可靠方法，其可制得具有适当电导率的丙烯碳酸酯，因此，其可作为静电装置中的电介质。

本目的通过本发明所详述之方法即将预先纯化或未预先纯化的丙烯碳酸酯置于电解槽中，暴置于二个裸电极之电场间而得以实现。

足以令人惊异的是：本发明使得丙烯碳酸酯的电导率大幅下降，同时钝化电极。依本发明所制得的两个电极，和藉本发明的帮助所制得具有10^{-10}至10^{-14} S／Cm电导率的丙烯碳酸酯，均适用于静电装置。

由于丙烯碳酸酯的电导率降低，因此渗漏电流也明显降低。钝化过的电极在静电装置中的使用期间内，其优点可以看得出来：耐力强度增加，注入容量降低，这造成较小的渗漏电流。整体而言，静电装置可在满载功率下立即使用。

想像本发明方法实施，例如丙烯碳酸酯中的杂质离子解离。本方法中，离子释出或沉积在电极上，亦即伴随着产生解离电流。在停滞的液体中，电流和丙烯碳酸酯中原来存在的离子性杂质有必然的关系。

解离速度通常随着电场的增高而增加，但可能和个别使用的物质的反应而不同。电流曲线可用储存式示波器或机械式记录器予以记录。

在本方法中，电极同时被钝化，丙烯碳酸酯的纯化越有效率，则电极的钝化效果越好。

本发明中“裸”电极意指市售且未使用过的电极，其在使用前被抛光、纯化且干燥。它们通常以抛光用磨石予以抛光，在水和丙酮中进行超声波浴予以纯化，并真空干燥；其表面粗糙度小于３０μm。

本发明中，电极“钝化”意指电极表面的改变，其可为化学性质及／或物理性质的改变。该钝化的机制，截至目前仍不很清楚。但推测是因为：本发明方法中，在电极表面形成了一层涂覆层，及／或表层被移除。存在钝化的决定性标准为钝化过的电极用于静电装置时，注入电流明显的下降。

图１为本发明方法在钝化槽中进行循环式纯化的方块图；

图２显示以本发明方法制备丙烯碳酸酯，且使用本发明方法所制得之钝化电极时，纯化槽中（注入）电流和电场的关系图，并和使用以电透析膜纯化的丙烯碳酸酯和未钝化过的电极比较。

图３和图４说明施加２０ＫＶ／Cm的电场强度时，丙烯碳酸酯的电导率下降的时间关系图，图４中电场强度随着时间而改变。

在第一个实施例中，本发明方法可在一个简单的纯化槽中进行，由此，可得合于储存目的的纯化丙烯碳酸酯。

在第二实施例中，所制得的丙烯碳酸酯，最好转置于静电装置的部件中，继续进行本发明方法（即纯化步骤），或直接在静电装置中进行本发明方法。

本发明的两个实施例将进一步说明如下。

使用纯化槽时，最好使丙烯碳酸酯经由槽子循环。通常是在室温和常压下进行。最好是在惰性气氛下，尤其是氮气氛下进行。

实际上进行本发明方法时，最好先测定丙烯碳酸酯中离子化合物的解离速度对电场强度的依附性。如图1所示，在试验槽1中含丙烯碳酸酯的停滞液体上，形成一电场，使其伴随着产生解离电流。使解离电流接近零所需的时间，是在纯化槽2中纯化丙烯碳酸酯所需要的最低纯化时间。使纯化过的丙烯碳酸酯，从供应容器3，经由泵4，进入纯化槽2，在其中依本发明方法加以处理，并再进入接收容器5中。

也可以直接通入静电装置中，以取代接收容器5。容器3和5接在相同的导管6，以便重复地经由纯化槽2通过，或在纯化过程中，经由纯化槽进行丙烯碳酸酯的循环。由于流动的丙烯碳酸酯和固定电极间的相对速度，可以防止在电极上有令人讨厌的沉析。这种状况也可以在至少一支电极保持运动时达成。丙烯碳酸酯的纯化品质，可以藉试验槽1作恒定的检校，该试验槽1系接在纯化槽1之后。容器上方的气氛，含高纯度的惰性气体，诸如氮或钝气。

本方法最好以直流电场进行。

市售的金属电极、涂覆金属的塑胶电极或陶瓷电极，均可作为本发明的电极。金属电极的实例为黄铜或白金电极。

电场可当场控制到其强度。最好是偶而将施加的电压进行非周期性的改变，例如电场的极性逆转。通常电场强度至少为1KV／Cm，以10至100KV／Cm为较佳；以15至20KV／Cm的电场强度为更佳。

纯化期间存在的电流，可限定其电流密度，其值以小于30μA

／Cm^2为较佳。

纯化槽中所用电极以蕈形为较佳，亦即该等电极具有圆形端缘。电极表面之表面积为1至5000Cm^2，以10至100Cm^2为较佳。电极间距以0．5mm至6Cm为较佳，以1mm至1Cm为较佳，以4至6mm为最佳。

电介质之通过料量通常为0．4至1．5ℓ／min。

本发明方法若依第二实施例在静电装置中实施，诸如脉冲发生器接上定子和转子电极或一电容－其系选择性地在纯化槽中进行纯化步骤之后，于上述纯化槽的相同条件下完成。但在该情况下，下列的改变是适当的：

本发明方法最好在0至10℃的温度和400至600 Kpa 的压力下，于脉冲发生器中实施。最好使用具壳形的钛电极或黄铜电极，其电极表面积为19至250Cm^2。转子之较佳速率为1000 至7500$r.p.m.$。电极间之最小距离为0．5至2mm，以1mm为较佳。电场强度至少为50KV／Cm，以100至330KV／Cm为较佳，以200至310KV／Cm为更佳。

在较高的电场强度下（通常在脉冲发生器中为之），丙烯碳酸酯之纯化速度比在较低电场强度（例如在纯化槽中）更快。例如1升的丙烯碳酸酯在脉冲发生器中，于150KV／Cm下纯化10至15分钟，但在纯化槽中，于20KV／Cm下，需要纯化12小时，才能分别使丙烯碳酸酯之电导率为5×10^{-11} S／Cm。

图2说明：使用电导率为1×10^{-11}至2×10^{-11}S／Cm之丙烯碳酸酯时，由于电极具有极佳的纯化程度，槽中的电流明显的降低。此处所施电压为20KV，而电极间距为1mm。

曲线1至3显示：在特定电场强度及使用裸电极下所得到的电流，其中裸电极之丙烯碳酸酯系藉电透析膜预纯化，其电导率为9×10^{-11} S／Cm（曲线1）、6×10^{-11} S／Cm（曲线2）和5×10^{-12} S／Cm（曲线3）。互相对照的是：区域4显示电导率1×10^{-11}至2×10^{-11} S／Cm之丙烯碳酸酯藉钝化电极之助，所测得之电流。

图3和图4说明本发明方法中之电导率值如何的下降。如图3所示：预纯化之丙烯碳酸酯，最初的电导率约为6×10^{-9} S／Cm，经由本发明方法，在使用电极间距0．5Cm的黄铜裸电极，2升丙烯碳酸酯被循环，并施以10KV的电压10小时后，其电导率可降至约2.8×10^{-11} S／Cm。关掉电压后90小时，电导率值约为10^{-10} S／Cm。亦即电导率可降低约100倍。

图4说明另一实施例，其中丙烯碳酸酯系在不同电压（10.15，20，10KV）下，藉裸黄铜之助予以纯化。其电导率可由约5×10^{-10}降至约3×10^{-11}S／Cm。

所使用之丙烯碳酸酯，可用习知方法予以预纯化，例如和高锰酸钾反应，而后真空蒸馏。

本发明方法也可以用于介电常数大于20的其他极性电介质。特别是环状碳酸酯类，诸如丁烯碳酸酯类、氯代乙烯碳酸酯或其混合物，酸酰胺，诸如N－甲基－2－四氢吡咯酮、N－甲基甲酰胺、N－甲基丙酰胺、或N，N－二甲基甲酰胺，醇类，诸如甲醇、乙醇、丙醇或1，2－丙二醇、乙腈和二甲基亚砜，均为适当的电介质。

下列实例用以说明本发明。

实例1：

以4升电导率约为2×10^{-7}S／Cm的市售丙烯碳酸酯，和过

量的高锰酸钾（15 g／1 丙烯碳酸酯），一起搅拌3小时。接着用折叠式过滤器予以过滤，使2升仍为紫色的溶液，在氮气氛下，以充满氧化铝（中性，活性1，500 g／2 l 丙烯碳酸酯）且直径为5公分的管柱予以纯化。可得电导率约为1×10^{-8} S／Cm之丙烯碳酸酯。

接着，使丙烯碳酸酯在100 Pa的压力下进行真空蒸馏。第一次运转时，最初约500 ml的馏分予以排除，下一馏分约2升的丙烯碳酸酯，其比电导率约为5×10^{-10} S／Cm，可藉高电压进一步纯化。使丙烯碳酸酯在氮气氛下，用泵使其通过纯化槽循环24小时，该纯化槽包括裸电极，且施以高电压。电场强度为20 KV／Cm，电极间距为0．5Cm，电极表面积为15 Cm^2。所制得之丙烯碳酸酯，其电导率约为10^{-11} S／Cm。

实例2：

将电极表面极为15 Cm^2的黄铜电极抛光，在含水和丙酮的超声波浴中纯化，并真空干燥。将电极装置在纯化槽后，电极间距设定为5 mm，并将该槽整合于线路中，该线路含一泵和一丙烯碳酸酯供应烧瓶。

类似实例1，在室温常压和氮气氛下，以0．75 l／min的速率，经由纯化槽，将预纯化之丙烯碳酸酯泵入。对纯化槽施以高电压。在100 μA的最大电流时，电压增至10 KV的最终电压。电场强度为20 KV／Cm。经由纯化槽，将丙烯碳酸酯泵入12小时，由此，电极被钝化。所制得之丙烯碳酸酯，其电导率为2×10^{-11} S／Cm。

实例3：

使4升电导率约为2×10^{-7} S／Cm的市售丙烯碳酸酯，和过量的高锰酸钾（15g／1丙烯碳酸酯），一起搅拌8小时。接着用折叠式过滤器予以过滤，使2升仍为紫色的溶液，在氮气氛下，以充满氧化铝（中性，活性1，300g／2 1丙烯碳酸酯），且直径为5Cm之管柱予以纯化。可得电导率为4×10^{-7} S／Cm的丙烯碳酸酯。

接着，使丙烯碳酸酯在100Pa之压力下进行真空蒸馏。第一次运转时，最初约500ml的馏分予以排除，次一馏分约2升的丙烯碳酸酯，其比电导率为5×10^{-10} S／Cm，可在纯化槽中循环予以纯化，其系藉二裸黄铜电极，在电场强度20KV／Cm下纯化4天。而后将1．5升丙烯碳酸酯连同后纯化过的氮气，置入含表面19Cm^2黄铜电极的脉冲发生器。

经由脉冲发生器，将丙烯碳酸酯泵入冷却过的循环系统，其压力为550K Pa，通过料量为1 l／min，速率为2000rpm。试验开始时，温度为5℃，而最后温度为30℃。即存在电场强度为100KV／Cm维持3分钟，150KV／Cm维持3分钟，200KV／Cm维持3分钟，而220KV／Cm维持5分钟。

在脉冲发生器中纯化前，丙烯碳酸酯的电导率为6×10^{-11} S／Cm。而在上述电场强度下纯化14分钟后，其电导率为2．5×10^{-12} S／Cm。

最初电导率相同的另一组丙烯碳酸酯，在脉冲发生器中，于2000r．p．m．和180KV／Cm电场强度下，进行电气纯化2分钟后，

可得相同品质，电导率为2．5×10^{-12} S／Cm的丙烯碳酸酯。

实例4：

以2升电导率约为2×10^{-7} S／Cm的市售丙烯碳酸酯，和过量的高锰酸钾（15g／l）一起搅拌8小时。接着以折叠式过滤器过滤。使仍然是紫色的溶液，在氮气氛中，以充以氧化铝（中性，Woelm，活性超过1，300g／2l 丙烯碳酸酯）而直径为3公分的管柱予以纯化。可得电导率为2×10^{-8} S／Cm丙烯碳酸酯。

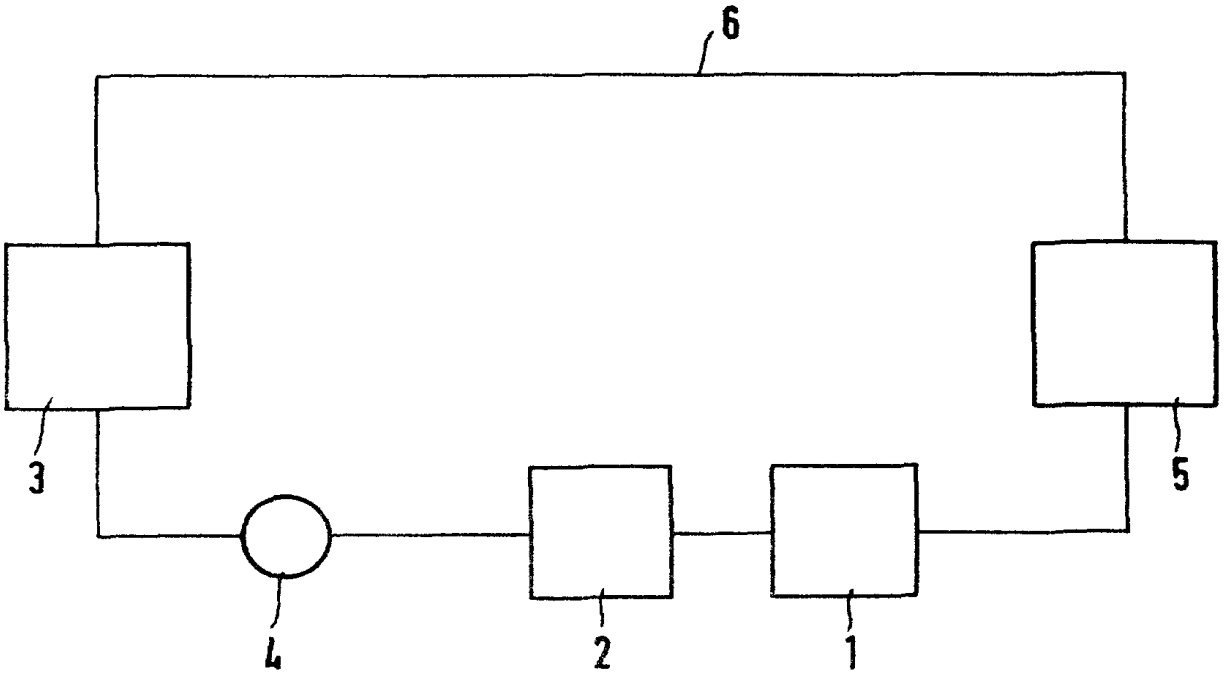
接着，使丙烯碳酸酯接受快速真空蒸馏。第一次运转时，最初约500ml 馏分予以排除，而将其次的500ml 馏分充入氮气氛下的脉冲发生器中，并予以纯化。

试验开始时，丙烯碳酸酯的温度为0℃，而结束时，温度为35℃。压力为500Kpa，脉冲发生器的速率为1，800r．p．m．。实际电场强度为110KV／Cm 4分钟，160KV／Cm 3分钟，230KV／Cm 3分钟，275KV／Cm 3分钟，及310KV／Cm 5分钟。使用钛作为转子材料，而黄铜作为定子材料。电极表面积为19Cm^2。

在脉冲发生器中进行电气纯化前，丙烯碳酸酯的导电率为1.5×10^{-10} S／Cm，而在预定的电场强度下电气纯化17分钟后，其导电率为4×10^{-12} S／Cm。

最初导电率相同的另一批同品质丙烯碳酸酯，在脉冲发生器中，于2500r．p．m．和250KV／Cm进行电气纯化2．5分钟后，其电导率为3．5×10^{-12}S／Cm。

图.1



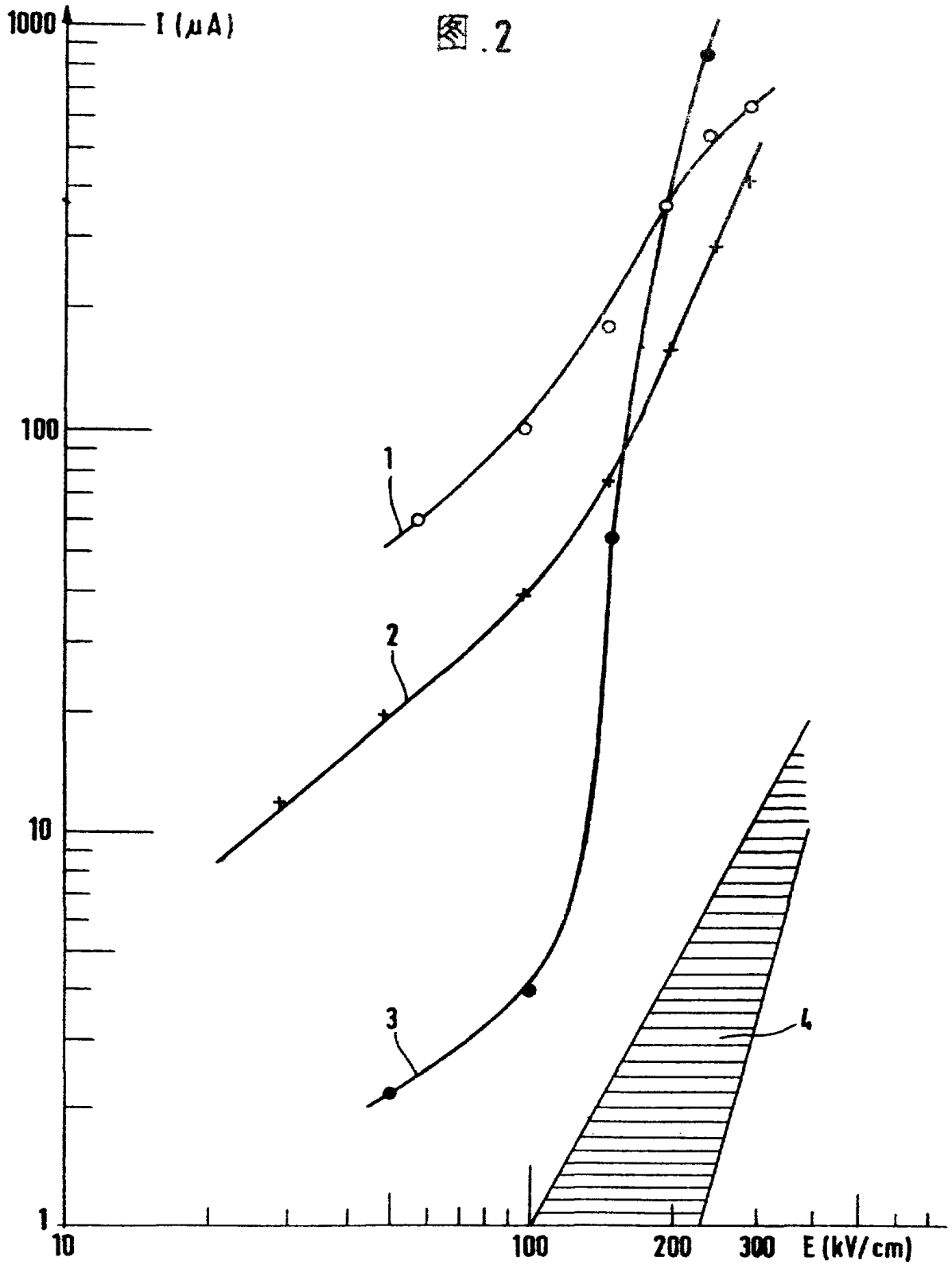


图 .2

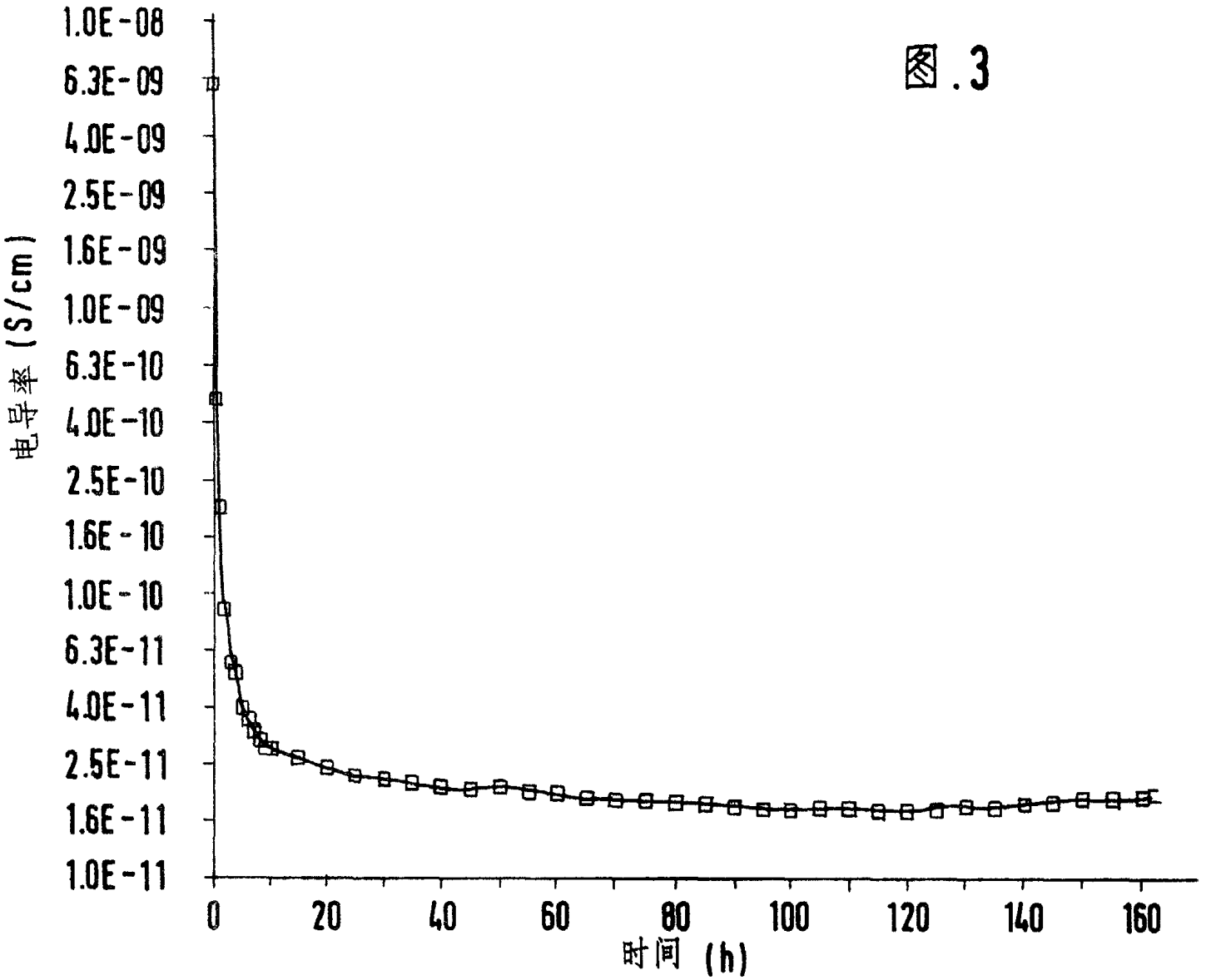
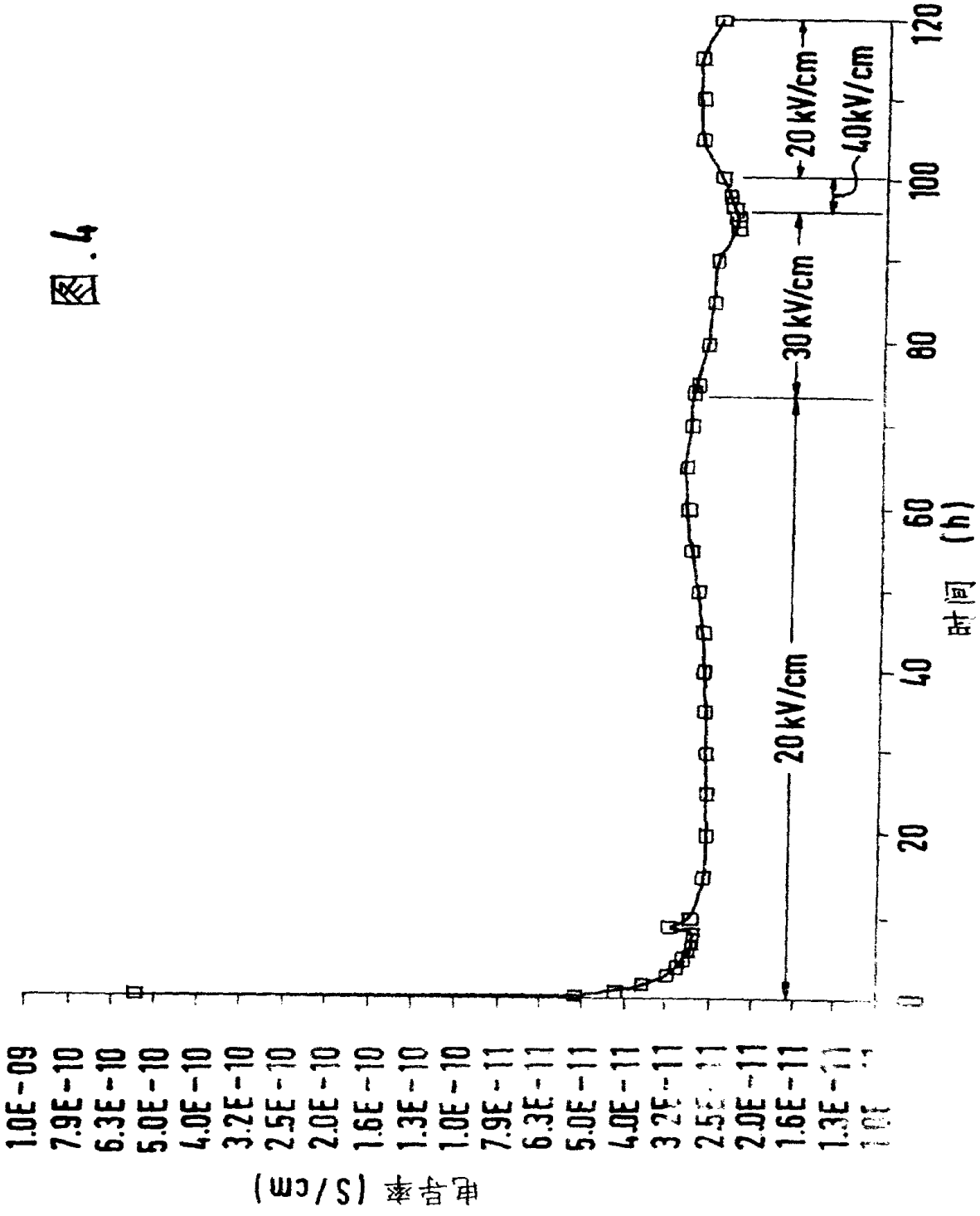

1.0E-08
6.3E-09
4.0E-09
2.5E-09
1.6E-09
1.0E-09
6.3E-10
4.0E-10
2.5E-10
1.6E-10
1.0E-10
6.3E-11
4.0E-11
2.5E-11
1.6E-11
1.0E-11
电导率 (S/cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
时间 (h)

图.3

図.4


1.0E-09
7.9E-10
6.3E-10
5.0E-10
4.0E-10
3.2E-10
2.5E-10
2.0E-10
1.6E-10
1.3E-10
1.0E-10
7.9E-11
6.3E-11
5.0E-11
4.0E-11
3.2E-11
2.5E-11
2.0E-11
1.6E-11
1.3E-11
電導率 (S/cm)
0
20
40
60
80
100
120
時間 (h)
20 kV/cm
30 kV/cm
40kV/cm
20 kV/cm