

# 公告本

295574

申請日期	84.04.11
案 號	84103461
類 別	C01G 53/4 Int. Cl. 6

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

295574

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	由元素鎳製造氫氧化鎳之方法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCING NICKEL HYDROXIDE FROM ELEMENTAL NICKEL
二、發明 人	姓 名	1. 裘拉·巴賈克 2. 維多·亞歷山大·艾特
	國 籍	均加拿大
三、申請人	住、居所	1. 加拿大安大略省米西歐卡市路易斯路671號 2. 加拿大安大略省米西歐卡市查曼尼高地3282號
	姓 名 (名稱)	加拿大商英可有限公司
	國 籍	加拿大
	住、居所 (事務所)	加拿大安大略省多倫多市多倫多-多明尼恩中心皇家信託大樓
	代 表 人 姓 名	理查·勞·古度

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

美 國 ( 地 區 ) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 1995.3.13 案 號 ： 08/402368 ，  有  無 主 張 優 先 權

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 ：

， 寄 存 日 期 ：

， 寄 存 號 碼 ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 本發明範圍

本發明為由鎳粉製造氫氧化鎳之方法。明確的說，本發明為在含氫及鎳離子之水溶液中將鎳粉轉化為氫氧化鎳之方法。

### 本發明背景

於鹼性電池及工業應用中，氫氧化鎳為製造正鎳電極之重要原料。所有已知氫氧化鎳製造法皆以自鎳鹽溶液中鹼性沈澱出氫氧化鎳為基礎。舉例而言，製造氫氧化鎳之典型鎳鹽溶液包括硫酸鎳、氯化鎳或硝酸鎳溶液。但鎳鹽鹼性沈澱之方法操作步驟繁複且排放物對環境有害。

由鎳粉直接轉化為氫氧化鎳之方法首見於澳洲專利說明書第626,648號('648)。於'648號專利說明書中陳述之方法為於水溶液中使用氫及氧氣並加壓，使鎳粉轉化為氫氧化鎳。但'648號專利說明書所述在氫氧化銨溶液中將鎳粉轉化為氫氧化鎳之方法，需在高溫及高氧分壓下才具實際可行之速率。低溫及低氧分壓時鎳轉化極慢。舉例而言，於55°C、氧分壓為二大氣壓時，10莫爾濃度之氫溶液中經4小時僅有約0.1%鎳溶解。

稍後於歐洲專利局專利公報第575,093號('093)，陳述以硝酸為鎳粉氧化劑時，製造氫氧化鎳可於大氧壓下進行。但'093號公報所述方法在某些應用中硝酸鹽雜質會超過客戶要求。吾人認為使用硝酸會將硝酸鹽攜至氫氧化鎳中。

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂

訂

## 五、發明說明(2)

本發明目的之一為提供一種在大氣壓條件下以鎳粉製造氫氧化鎳之方法。

本發明另一目的為提供一種降低硝酸鹽雜質之方法。

本發明又一目的為控制由鎳粉製得氫氧化鎳之結晶度。

### 圖式簡單說明

圖1為70°C、氫離子濃度為8.8時鎳粉在1當量濃度之硫酸銨溶液中電位-時間圖；圖2為50°C、氫離子濃度為9.1時鎳粉在1當量濃度之硫酸銨溶液中電位-時間圖。

### 本發明簡介

本發明提供一種由元素鎳製造氫氧化鎳之方法。首先將元素鎳置於氫水或可溶解鎳之氨/銨鹽溶液中。以標準甘汞電極量測電位使其達負或還原電位。氧氣以可維持水溶液為負電位之速率輸入，以促進元素鎳轉化為氫氧化鎳。氫氧化鎳可輕易的自水溶液中沈澱而出。

### 較佳實施方案說明

吾人發現經控制氧氣添加速率，可於大氣壓下在水溶液中將元素鎳直接轉化為氫氧化鎳。使用表面積為至少0.2米<sup>2</sup>/克之鎳顆粒或粉末較佳。氧氣添加速率為維持水溶液相對於標準甘汞電極(S.C.E.)之氧化還原電位為負或還原電位。當氧化還原電位為負時，鎳粉轉化為氫氧化鎳之反應可於一大氣壓之氧氣分壓下有效進行。

水溶液需含自由氨並需能溶解鎳。(溶液需可溶解鎳反應方得進行。)由於銨/氨反應為可逆，含氨溶液中存在相對於此之銨。視需要溶液中可含陰離子。陰離子由銨鹽

### 五、發明說明(3)

(如硫酸銨、醋酸銨、氯化銨或甲酸銨)產生較佳。溶液中可加入銨鹽以增加鎳溶解度。硫酸銨對增加反應速率尤為有效。早先以醋酸銨測試之結果不差且與添加硫酸銨相當。但最近測試顯示反應可於完全或幾乎不含陰離子之溶液中快速進行。

#### 實施例

實施例1:首先將1.5公升約1.2當量濃度之硫酸銨溶液置於2公升之反應瓶中。反應瓶配有4個擋板、6片式旋轉渦輪式葉輪、氫離子電極及電位電極。反應器由冷凝管通大氣。以30%之氫氧化銨將溶液氫離子濃度調至9後將混合物加熱至70°C。將225.7克INCO 255型鎳粉加至反應器中反應約15分鐘(INCO為Inco家族公司商標)。於此反應結束時以標準甘汞電極量測溶液電位為-750毫伏特(本申請書中所有電位均以標準甘汞電極量測)。於此時將氧氣以50毫升/分鐘之速率通入懸浮液。經反應2小時40分鐘後，反應混合物之電位維持不變。反應繼續進行至總反應時間為20小時後，電位升至-15毫伏特。將1.2公升生成之氫氧化鎳泥漿過濾並以水清洗濾餅。氫氧化鎳之過濾性極佳。剩餘約300毫升氫氧化鎳泥漿保留為下一測試之種原料。

乾濾餅組成重量%為：總鎳62.6、元素鎳2.75、氧0.005，濾液組成(克/升)為：鎳31.2、總氧64.9及硫酸鹽48。

## 五、發明說明(4)

實施例2：以實施例1之濾液及300毫升未濾泥漿為進料溶液，重覆實施例1。於反應器中加入255型鎳粉後，懸浮液電位為約-700毫伏特且在至少4.5小時之反應時間內維持不變。23小時後中止測試，此時電位增加至0毫伏特。

生成氫氧化鎳組成重量%為：元素鎳0.37、總鎳62.0、氮0.058，濾液組成(克/升)為：鎳30.7、總氮59.5及硫酸鹽55.5。

實施例3：以實施例2之濾液及255型鎳粉重覆實施例1。但於氧化還原電位僅為約-120毫伏特時即以50毫升/分鐘之速率通入氧氣。16小時後仍無反應發生，終止測試。

實施例4：將實施例3之濾液置於相同反應瓶中並加熱至55°C，再於反應器中加入225克255型鎳粉，攪拌使電位降至-670毫伏特，於此時以50毫升/分鐘之速率通入氧氣。量測電位並依時間記錄之：

表 1

時間，分鐘	電位，毫伏特(mV)
0	-670 -- 開始加入氧氣
10	-640
20	-596
55	-610
130	-220
180	-160

### 五、發明說明(5)

由於此作業溫度下(55°C)氧氣添加速率過高，根據實施例1及2之鎳轉化為氫氧化鎳反應在進行約100分鐘後停止。

實施例5：根據時間與溫度量測鎳懸浮液電位。於約1當量濃度之硫酸銨溶液中加入濃氨水使氫離子濃度為約9。取750毫升此溶液置於控溫攪拌容器中。當溶液加熱至所需溫度時，加入110克255型鎳且量測電位並依時間記錄之。於二不同溫度測試結果示於下：

表 2

時間，(分鐘)	50°C	70°C
0	0	0
0.5	-20	-200
1	-40	-490
1.5	-150	-540
2	-170	-560
3	-250	-585
4	-350	-610
5	-400	-620
6	-420	-620
8	-470	-620
10	-500	-630

由表中可知，以上鎳粉懸浮液之電位與接觸時間及溫度二者相關性極大。

以其它類型鎳粉(INCO 123型鎳粉及硫活化鎳粉)重覆類似測試。於70°C之測試結果示於附圖1，於50°C之測試

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂

訂

## 五、發明說明(6)

結果示於附圖2。由附圖中可知鎳粉種類對鎳粉懸浮液產生高還原電位亦具極大影響。

實施例6：以類似實施例5之方法但溫度維持於50°C，測試溶液氫離子濃度對二不同鎳粉之懸浮液電位之影響。在加入鎳粉前以30%之氫將進料溶液(1當量濃度之硫酸銨)氫離子濃度調至所需值。測試結果示於下表3：

表 3

時間，(分鐘)	電位[毫伏特；mV]			
	123型 氫離子濃度 =7.0	123型 氫離子濃度 =7.5	255型 氫離子濃度 =8.5	255型 氫離子濃度 =9.0
0	+90	+45		
1	-160	-270	-280	-40
2	-360	-460	-260	-170
3	-495	-530	-250	-250
4	-520	-560	-250	-350
5		-570	-260	-400
6	-560	-590	-260	-420
7		-595		
8		-600	-390	-470
9		-610		
10	-580	-615	-390	-500
12			-500	-525
15	-590	-624	-540	-550
20	-590	-625	-560	-560
25	-593	628	-580	-570
30	-593	-630	-590	-580
40			-605	-600

(請先閱讀背面之注意事項再  
訂  
與本頁)

## 五、發明說明(7)

50			-615	-610
60			-625	-625

由以上實施例可知對123及255型鎳粉而言，電位下降速率(或鎳粉活化速率)隨溶液氫離子濃度而增加。123型鎳粉之活化較255型鎳粉為快(雖然255型鎳粉表面積大於123型鎳粉，二者分別為0.68米<sup>2</sup>/克及0.34-0.44米<sup>2</sup>/克)。

實施例7：於進料溶液中加入硫化硫酸鹽陰離子對鎳粉活化之測試。在1當量濃度之硫酸銨溶液中加入1克/公升硫代硫酸鈉，於氫離子濃度為7及溫度為50°C時以123型鎳粉進行測試。測試結果示於下表4：

表 4

時間[分鐘]	電位[毫伏特；mV]	
	不含硫代硫酸鈉	1克/公升硫代硫酸鈉
0	+90	+45
1	-160	-540
2	-360	-545
3	-495	-553
4	-520	-562
5		-572
6	-560	-580
8		-590
10	-580	-592
15	-590	-592
20	-590	-593

## 五、發明說明(8)

25	-593	-592
30	-593	-590

由表4可知，加入少量硫代硫酸鹽陰離子可大幅增加鎳粉活化速率。

實施例8：於三種酸性不同溶液中量測鎳粉懸浮液電位。取1.7公升蒸餾水置於控溫攪拌容器中。當熱至50°C時，加入約1莫爾濃度之硫酸至所需氫離子濃度。於容器中加入256.9克INCO 123型鎳粉並使用自動滴定器以1莫爾濃度之硫酸維持溶液氫離子濃度於設定值。量測鎳粉懸浮液電位並依時間記錄之。測試結果示於下表5：

表 5

時間，(分鐘)	電位[毫伏特；mV]		
	氫離子濃度=2.0	氫離子濃度=4.0	氫離子濃度=6.0
0	-	-	+120
1	-420	-450	-140
2	-430	-495	-180
3	-	-510	-190
4	-430	-510	-190
5	-430	-510	-200
6	-	-510	-
7	-420	-510	-210
8	-	-510	-
10	-	-510	-450
15	-420	-510	-510
20			-510
25			-550

## 五、發明說明(9)

30			-510
----	--	--	------

由表5可知在氫離子當量濃度為0.000001之酸性溶液中，鎳粉懸浮液之電位可極輕易的快速下降(或稱鎳粉活化)。鎳粉活化速率隨酸濃度而增加，在介於約0.000001及0.0001氫離子/公升時鎳粉活化極快。

實施例9：使用123型鎳粉於53°C、1當量濃度之醋酸銨中、以30%氫將氫離子濃度調至9，量測鎳粉懸浮液電位。測試結果如下：

表 6

時間，[分鐘]	電位 [毫伏特; mV]
0	-91
1	-720
2	-760
3	-780
4	-792
5	-797
6	-800
8	-803
10	-803
15	-801
20	-800
25	-799
30	-797

在醋酸銨中鎳粉活化亦極快。

## 五、發明說明(10)

實施例10：以102克濃縮氨(29%氨)及1400毫升蒸餾水混合為進料溶液。生成溶液之氨濃度為約1.2當量濃度，且在25°C之氫離子濃度為11.4。測試裝置包括配有4個擋板之2公升之樹脂鍋(玻璃之柱形容器)、直徑5公分之6片式旋轉渦輪式葉輪、迴流冷凝管(防止測試中氨-水流失)、氧化還原組合電極、氧氣分佈器及維持既定溫度之加熱包。將進料溶液加熱至60°C，此時測得氫離子濃度為9.9，加入170克123型鎳粉。在約20分鐘內，氧化還原電位由正值降至-710毫伏特。繼加入170克氫氧化鎳晶種，於約2小時後以30毫升/分鐘之速率加入氧氣。氧氣流總通入時間為1430分鐘。1430分鐘後氧化還原電位為0毫伏特，測試中止。將反應生成泥漿過濾，濾餅以水清洗後於70°C烘箱中乾燥。生成濾餅濕重433克，乾重350克。分析固體成份其含元素鎳0.08(重量%)，總鎳63.8(重量%)。幾乎所有鎳粉皆轉化為氫氧化鎳。

實施例11：以類似實施例10之方法進行測試，但進料溶液為約2當量濃度之氨並於80°C作業。測試中視需要加入濃縮氨水，以維持氨濃度並使氫離子濃度維持於11.2。活化後初始電位為-780毫伏特。此時以50毫升/分鐘之速率加入氧氣。1040分鐘後測試中止(此時電位轉為正)。將反應生成泥漿過濾，濾餅以水清洗後於70°C烘箱中乾燥後分析。乾燥後濾餅含63.6%鎳及0.04%氨，此顯示鎳粉完全轉化為氫氧化鎳。

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

長

訂

## 五、發明說明(11)

吾人根據以上實施例可設計連續製造氫氧化鎳之方法，其中包括將鎳粉及迴流氣/硫酸銨(或其它銨鹽)水溶液輸至由一個反應器或數個反應器串聯構成之反應系統中。任何形式之元素鎳皆可使用。基於處理便利、易於採購及相對大表面積，使用鎳粉較佳。以控制速率將氧氣、氣、鎳及視需要加入之鎳鹽輸至在大氣壓下操作之反應設備中，以更連續作業。控制氧氣輸入速率可使反應混合物維持於還原電位，並產生氧化性鎳溶解以沈澱出所需氫氧化鎳產物。氧氣亦可以其它來源或含氧氣體提供。作業中氧氣擴散可控制反應速率。事實上在正常作業條件下鎳由溶解至生成氫氧化鎳幾乎在瞬間發生。由於氧氣擴散可控制反應速率，故加入極純之氧氣較佳。

含鈍化膜(passive film)之元素鎳可於氫離子濃度為從低於0至14間，以數種方法活化。就此專利申請書而言，活化鎳係指在大氣壓下於氧氣存在時可溶解於含氮溶液之鎳而言。第一種鎳活化法為在獨立之攪拌槽中使進料鎳粉與迴流製程溶液接觸而活化，並將生成懸浮液輸至反應器。第二種鎳活化法為以不同之溶液(如稀釋酸)使鎳活化，並將活化後鎳經分離步驟後輸至反應器。第三種鎳活化方法為將鎳直接加至以標準甘汞電極測得氧化還原電位維持在低於約-200毫伏特之反應器中。吾人亦可使用任何適當還原劑(如氫氣)使任何鎳週圍之鈍化氧膜還原，以有效的使鎳活化。以獨立容器進行活化有助於改善氫離子濃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 12 )

度之控制。另一種方法則將第一及第二種活化步驟以批次作業預先進行。

當反應發生後，縱使溫度下降或電位上升反應亦可繼續有效率的進行。較佳將電位維持於低於-100毫伏特(以標準甘汞電極量測)以促進鎳粉轉化為氫氧化鎳。較佳將電位維持於介於約-100毫伏特及-600毫伏特間以有效進行轉化。最佳為將電位維持於介於約-200毫伏特至-500毫伏特間。轉化為氫氧化鎳時，溶液氫離子濃度較佳維持在介於8.5及12間，最佳維持在介於9及12間。鎳粉及迴流溶液進料在進入反應設備前，可視需要預接觸一段適當時間以將懸浮液電位降至所需程度。

測試中顯示作業溫度可介於室溫及沸點間。就本專利申請書而言，室溫係指約20°C。吾人發現較之在較低溫製造之氫氧化鎳粉末，溫度接近沸點時製得之氫氧化鎳粉末其結晶性較高且非晶形結晶較低。作業溫度亦會告知氫氧化鎳使用者。舉例而言，於較高溫時(接近沸點)可製造供一般用途之高結晶氫氧化鎳，而供製造電池用之氫氧化鎳較佳於較低溫(如50°C)製造。"非晶形"氫氧化鎳之製造溫度較佳為介於20°C及70°C間，最佳為介於30°C及60°C間。視需要可於反應器系統中加入適當結晶性改良劑(crystal habit modifier)，以降低結晶度。

氫氧化鎳生成後，最佳將自反應系統流出之反應後氫氧化鎳泥漿以磁分離處理，以除去並迴流任何未反應鎳粉至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

反應器。在最初測試中顯示為確保元素鎳不致污染氫氧化鎳，採磁分離法最為有效。

氫氧化鎳泥漿最佳以固-液分離處理，以生成所需氫氧化鎳產物及氨水或氨/硫酸銨溶液供迴流。氫氧化鎳較佳在過濾後以水清洗。視需要，水洗後濾餅可與鹼性溶液(氫氧化鈉、氫氧化鉀等)接觸，以降低氫氧化鎳結晶時摻入結晶架構中之陰離子雜質濃度。接觸時陰離子產生交換，固相中陰離子雜質(如硫酸鹽、醋酸鹽)被溶液中等量之氫氨基取代。濾餅則可繼以適當乾燥設備乾燥後成為產品。製得氫氧化鎳可再分為粗顆粒及細顆二類，以控制氫氧化鎳至最佳顆粒尺寸。最佳為將細顆粒氫氧化鎳迴流至氫氧化鎳沈澱設備中，做為形成粗氫氧化鎳顆粒之晶種。由上文中可明顯得知吾人可輕易的將本發明法設置為封閉式循環製程，其中氨或氨/銨鹽反應介質再循環且無含反應副產物之液體排放產生。查核循環溶液之氫離子濃，並於需要時將其調至8以上。

為配合法規條款，吾人在本文中列示並說明本發明之實施例。在此專業領域中技術熟練者皆知對本發明之修改皆在申請專利範圍涵蓋事項內，而且有時本發明之某些特性可在與其它特性無關時具其優勢。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

衣

訂

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：由元素鎳製造氫氧化鎳之方法)

本發明提供一種由元素鎳製造氫氧化鎳之方法。首先將元素鎳置於氨水或可溶解鎳之氨/銨鹽溶液中。以標準甘汞電極量測電位使其達負或還原電位。氧氣以可維持水溶液為負電位之速率輸入，以促進元素鎳轉化為氫氧化鎳。氫氧化鎳可輕易的自水溶液中沈澱而出。

## 英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING NICKEL HYDROXIDE FROM ELEMENTAL NICKEL)

The invention provides a method of producing nickel hydroxide from elemental metal. Elemental nickel is first introduced into an aqueous ammonia or ammonia/ammonium salt solution capable of dissolving nickel. The potential, as measured by a standard calomel electrode, is allowed to reach a negative or reducing level. Oxygen is added to the aqueous solution at a rate that maintains the negative potential to facilitate the conversion of elemental nickel to nickel hydroxide. Nickel hydroxide may be readily precipitated from the aqueous solution.

295574

圖 1

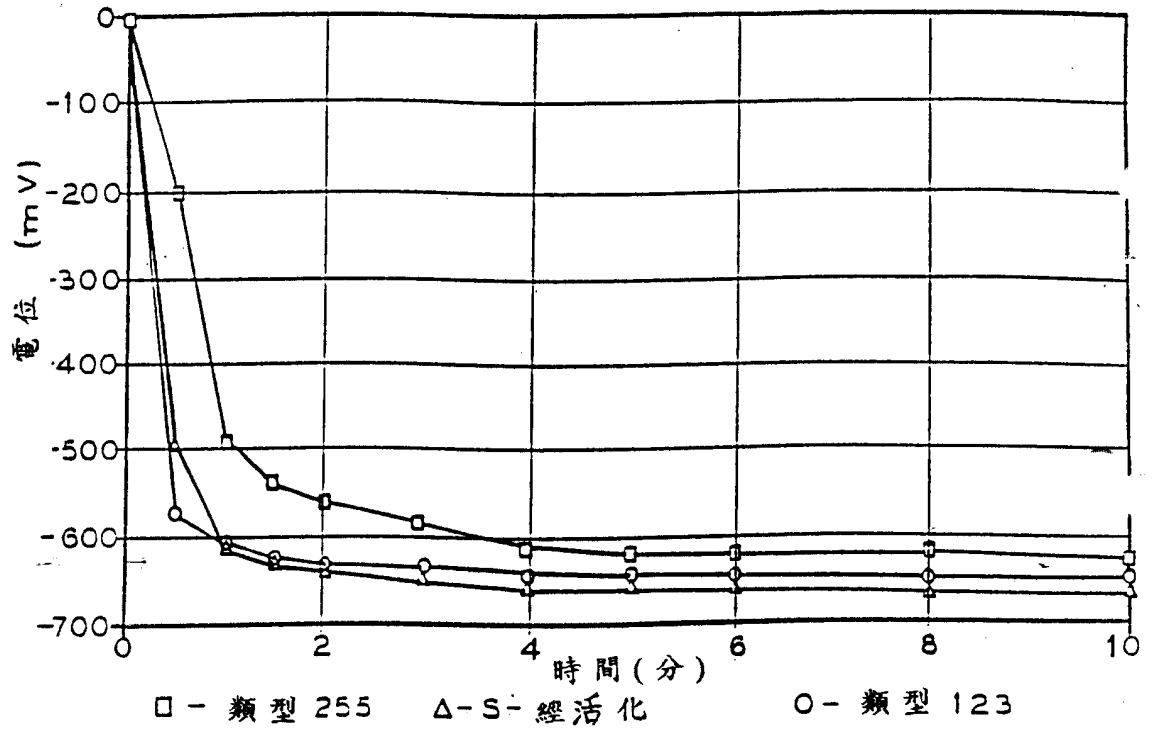
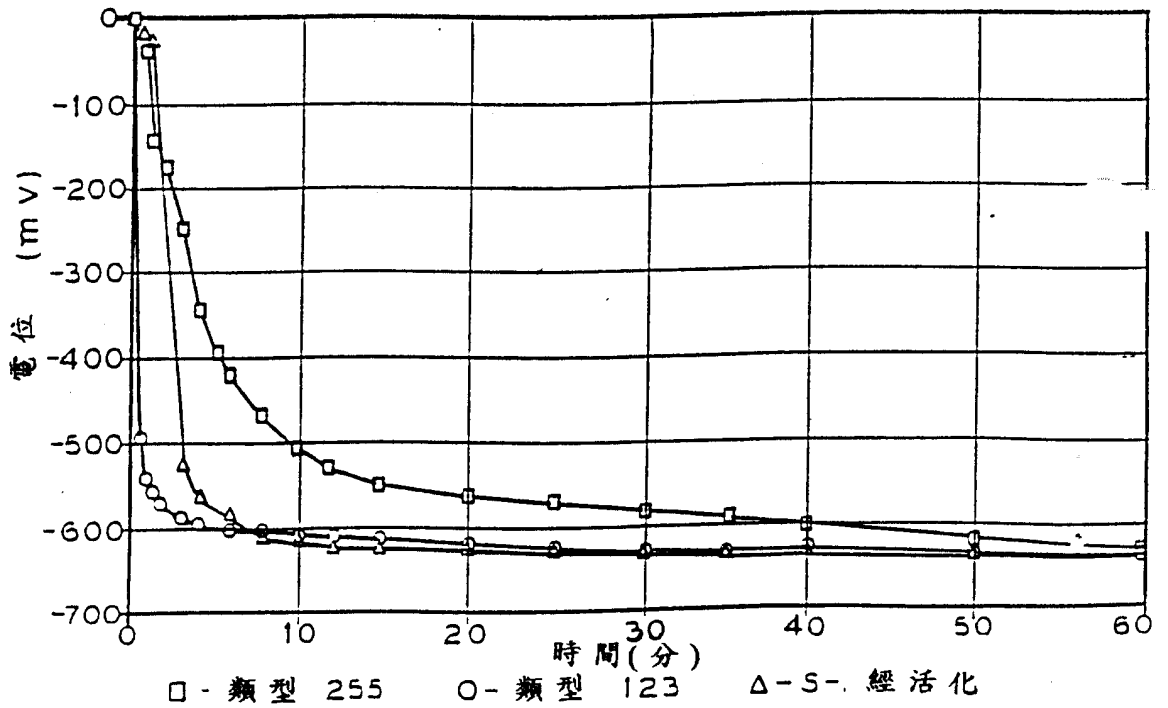


圖 2



## 六、申請專利範圍

1. 一種由元素鎳製造氫氧化鎳之方法，其步驟包括：
  - a) 將元素鎳顆粒加至水溶液中以形成混合物，該水溶液含有氨水溶液，且混合物中之元素鎳顆粒係經活化以溶入該水溶液中；
  - b) 溶解經活化之元素鎳顆粒，以於水溶液中生成溶解的鎳，並獲得由該活化之元素鎳顆粒及水溶液之混合物所形成之負電位，該負電位為介於-100毫伏特及-600毫伏特間；且
  - c) 將氧氣以一經速率添加入水溶液中，使該經活化之元素鎳顆粒及水溶液之混合物之負電位維持在-100毫伏特到-600毫伏特，以使溶解的鎳轉化為氫氧化鎳，其中該水溶液之氫離子濃度為介於8.5及12之間，而溫度係介於20°C及沸點之間；
  - d) 自水溶液中沈澱出氫氧化鎳；以及
  - e) 自水溶液中過濾出氫氧化鎳。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水溶液在溶解的鎳轉化為氫氧化鎳時所具有之氫離子濃度為介於9及12之間。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水溶液在溶解的鎳轉化為氫氧化鎳時之溫度為介於30°C及沸點間。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水溶液在溶解的鎳轉化為氫氧化鎳時之溫度，為介於30°C及60°C間，以生成非晶形氫氧化鎳。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在溶解的鎳轉化

## 六、申請專利範圍

為氫氧化鎳之過程中，由經活化之元素鎳顆粒及水溶液所形成之混合物其負電位為介於-200毫伏特及-500毫伏特間。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該水溶液與氫氧化鎳分離後係再循環使用，以將其它鎳顆粒轉化為氫氧化鎳。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該水溶液完全不含陰離子。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該沈澱出之氫氧化鎳係依顆粒大小分類為粗顆粒部分及細顆粒部分，細顆粒部分之氫氧化鎳係經回收以做為粗顆粒氫氧化鎳之沈澱種(seed precipitation)。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鎳顆粒之活化作用係在添加至水溶液前以獨立容器進行。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氫氧化鎳係在大氣壓下沈澱。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線