



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309332**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 25 B 1/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19952035	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.05.23	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1995.05.23	(30) Prioritet	1994.05.24, DE, 4418067
(41) Alm. tilgj.	1995.11.27		
(45) Meddelt dato	2001.01.15		

(71) Patenthaver	Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Leonrodstrasse 54, D-80636 München, DE
(72) Oppfinner	H.C. Starck GmbH & Co KG, Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar, DE Dirk Naumann, Bad Harzburg, DE Armin Olbrich, Seesen, DE Josef Schmoll, Goslar, DE Wilfried Gutknecht, Goslar, DE Bernd Bauer, Fechingen, DE Thomas Menzel, D-70567, DE
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av metallhydroksyder og/eller metalloksydhidroksyder

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Det blir beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av metallhydroksyder og/eller metalloksydhidroksyder av tilsvarende metallioner og hydroksydioner, hvor metallionene blir dannet ved en membranelektrokjemisk fremgangsmåte ved anodisk oppløsning av tilsvarende metall i anoderommet, og hydroksydionene blir dannet ved katodisk reduksjon av vann i et katoderom begrenset av et anionbyttemembran, og hydroksydionene blir overført til anoderommet under den trekkende kraft av et elektrisk felt gjennom anionbyttemembranen, hvor oppløsning av metallet blir gjennomført i nærvær av en kompleksdanner ved en pH >7.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av metallhydroksyder og/eller metalloksydhydroksider fra tilsvarende metallioner og hydroksydioner, hvor metallionene blir dannet ved en membranelektrokjemisk fremgangsmåte ved anodisk oppløsning av tilsvarende metaller i anoderommet og hydroksydionene blir dannet ved katodisk reduksjon av vann i katoderommet avgrenset av en anionebyttemembran, og hydroksydionene under den drivende kraft av et elektrisk felt, blir overført til anoderommet gjennom anionebyttemembranen.

Metallhydroksyder og metalloksydhydroksyder er verdifulle mellomprodukter for fremstilling av organiske og uorganiske salter av disse metallene, for de tilsvarende oksydene eller for det rene metallet selv. Således er det mulig å fremstille f.eks. kobolthydroksyd ved kalsinering av et koboltoksyd med definert sammensetning, f.eks. for anvendelsen i elektronikken for fremstilling av varistorer eller i akkumulatorer, eller ved reduksjon av et koboltmetallpulver med definert partikkelstørrelsesfordeling. Nikkelhydroksyder tjener som pigmenter eller anvendes med forskjellige dopinger og partikkelstrukturer for anvendelse i batterier. Sinkhydroksyder kan tjene som forstoffer for pigmenter og kobberforbindelsene lar seg omdanne til katalytisk aktive materialer.

Ved fremstillingen av hydroksyder for forskjellige anvendelser, står det mål i forgrunnen å fremstille et mest mulig kompakt og godt flytbart materiale for den videre bearbeiding. Koboltmetallpulver, fremstilt av kobolthydroksyd hhv. koboltoksydhydroksyd, gir på grunn av sin partikkelstørrelsesfordeling og partikkelstruktur etter dets sintring sammen med wolframkarbid, f.eks. spesielle hardmetallverktøy.

For de nyutviklede skumanodene, som spesielt blir benyttet i nikkelhydridminneceller, trenger man et nikkelhydroksyd, hvis fysikalske egenskaper er optimerte både med hensyn til anvendelsesformålet og også den anvendte bearbeidelses-

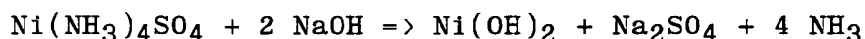
teknikken. Anvendelsen i høy-ytelsesakkumulatorer med nikkelskumelektroder på basis av pastateknologi krever et materiale med høy flyteevne, kompakt partikkelform, smal kornfordeling og konstant kvalitet. Videre skal produktet godt la
5 seg blande med de vanligvis anvendte tilsetningsstoffer, som f.eks. kobolt-metallpulver og koboltoksyd.

Et tilsvarende materiale og grunntrekk av fremstillingsfremgangsmåten er beskrevet i patentskriftet JP Hei 4-80513.
10 Nikkelhydroksydpartikler med en diameter mellom 1 og 100 μm , ble her krystallisert ved at det ved en konstant pH-verdi og ved konstant temperatur kontinuerlig ble ledet inn en nikkelsaltoppløsning og et alkalihydroksyd i fast eller flytende form under intensiv omrøring i en reaksjonsbeholder.
15 Som gunstige forsøksbetingelser nevnes en pH-verdi på 11 og en temperatur på 48°C.

Det er videre blitt kjent at fremstillingen av et tilstrekkelig kompakt nikkelhydroksyd kan skje ved felling i
20 nærvær av ammoniakk eller et ammoniumsalt. Således blir det fremstilt en nikkellaminkompleksoppløsning fra nikkelnitrat og vandig ammoniakkoppløsning ifølge Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 961, fra hvilken det ved koking ved omgivelsestrykk eller redusert trykk eller ved behandling med vanddamp blir
25 fremstilt et nikkelhydroksyd, og som i forhold til nikkelhydroksyder som blir felt i fravær av ammoniakk, har en vesentlig lavere spesifikk overflate (13 til 20 m^2/g). Fremstillingen av kompakte nikkelhydroksyder i nærvær av ammoniakk eller et ammoniumsalt, fremgår også av patent-
30 søknadene JP-A 53-6119 og JP-A 61-18107. I den først nevnte patentsøknaden blir fellingen av nikkelhydroksyd ved tilsetning av en alkalilut til en tilsvarende oppløsning med en pH-verdi på minst 3,0, beskrevet. Elektrokjemiske undersøkelser av materialet fremstilt på denne måten viste,
35 sammenlignet med kommersielt tilgjengelige nikkelhydroksyder, en spesielt høy ladningskapasitet.

Denne type produkter oppfyller imidlertid ikke de ovenfor angitte kravene hva angår partikkelform, kornfordeling og flyteevene.

- 5 Vesentlige trekk ved fremgangsmåten for fremstilling av et kompakt nikkeldydroksyd og dets anvendelse i alkaliske batterier, blir beskrevet i EP-A 353.837. En nikkeld(II)-tetraminsaltoppløsning blir fremstilt ved oppløsning av nikkeldnitrat eller nikkeldsulfat i fortynnet ammoniakkoppløs-
10 ning, og blir nedbrutt ved kontrollert tilsetning av natronlut tilsvarende den følgende reaksjonsformel:



- 15 Reaksjonen foregår ved temperaturer mellom 40 og 50°C i pH-området mellom 11 og 13. Derved reduseres porevolumet med synkende pH-verdi. Det blir uttrykkelig fastslått at et porefritt produkt kun kan bli fremstilt med tilstrekkelig lave reaksjonshastigheter. Dessuten har nikkeldhydroksydet fremstilt ifølge denne fremgangsmåten, en høy krystallinitet,
20 en lavere spesifikk overflate, et lavt porevolum og således en høy fysikalsk tetthet. Også ulempene ved dette produktet, som kan tilbakeføres til den høye tettheten, blir beskrevet. Den lave spesifikke overflaten resulterer i en lav lednings-
25 evne for protoner, og til en høyere strømtetthet, som fremmer dannelse av det ønskede γ -NiOOH, som fører til svelling av elektroden. Riktignok har nikkeldhydroksydet krystallisert ved lave pH-verdier en høy tetthet, men har større tendens med hensyn til dannelse av γ -NiOOH. Ved valget av en midlere pH-
30 verdi, kan man finne et kompromiss mellom den krevede store tettheten og den i en viss grad nødvendige porøsiteten. Etter denne fremgangsmåten blir det fremstilt et nikkeldhydroksyd, som inneholder 3 til 10% sink og 1 til 3% magnesium i fast oppløsning. Disse dopingene virker mot
35 dannelse av γ -NiOOH.

Fra JP Hei 4-68249 fremgår en kontinuerlig fremgangsmåte for krystallisering av et nikkeldihydroksyd med sfærisk partikkelform. Her blir en nikkelsaltoppløsning (0,5 til 3,5 mol/l), fortynnet alkalilut (1,25 til 10 mol/l) og en ammoniakk-
5 og/eller ammoniumsaltoppløsning kontinuerlig under intensiv omrøring pumpet ved hjelp av en doseringspumpe til en sylindrisk oppvarmet beholder, utstyrt med et overløpsrør, hvor ammoniakken kan også bli ledet inn i gassform. Ammoniakk-konsentrasjonen blir angitt med 10 til 28 vekt-% og
10 ammoniumsaltkonsentrasjonen med 3 til 7,5 mol/l. For å kompleksdanne nikkelet, blir det tilsatt mellom 0,1 og 1,5 mol ammoniakk pr. mol nikkelsaltoppløsning. Etter omkring 10 til 30 timer, oppnår systemet en stasjonær tilstand, hvorved det kan bli uttatt et produkt med konstant kvalitet.
15 Oppholdstiden i beholderen er mellom 0,5 og 5 timer.

Et vesentlig trekk ved denne fremgangsmåten er gjennomføringen av reaksjonen ved en definert pH-verdi, som blir holdt konstant i området mellom 9 og 12 ved pH-styrt tilførsel av
20 alkalilut innen $\pm 0,1$ pH-trinn, og ved konstant temperatur i området mellom 20 og 80°C, hvor temperaturavvikene ikke skal utgjøre mer enn ± 2 K. Under disse betingelsene blir det fremstilt kompakte, sfæriske partikler med en partikkelstørrelse mellom 2 og 50 μm . Partikkelstørrelsen lar seg spesielt
25 innstille ved variasjon av NH_3 -tilførselen, oppholdstiden og omrøringshastigheten. Med avtakende omrøringshastighet hhv. tiltakende NH_3 -tilførsel, øker partikkelstørrelsen. Med tiltakende oppholdstid i beholderen, blir produktet grovere, og partikkelstørrelsesfordelingen snevrere. Krystallisatet
30 blir deretter filtrert, vasket med vann og tørket. Produktet fremstilt ifølge denne fremgangsmåten, har de ovenfor nevnte egenskapene, hvor det ikke er nødvendig å male det.

I EP A 462.889 blir det beskrevet en fremgangsmåte for
35 fremstilling av nikkeldihydroksyd. Her ligger temperaturområdet ved krystalliseringen over 80°C. Det anvendes nitrat- eller sulfatoppløsninger dopet med kobolt, kadmium og/eller sink.

Koboltinnholdet ligger mellom 1 og 8 vekt-%, og innholdet av kadmium og/eller sink utgjør mellom 3 og 10 vekt-%. Kompleksdannelse skjer ved hjelp av et ammoniumsalt, hvor molforholdet NH_3/Ni ligger mellom 0,3 og 0,6. Ved denne fremgangsmåten blir det holdt en pH-verdi på $9,2 \pm 0,1$. Videre blir det benyttet en trevingers rører, hvis diameter er halvparten så stor som beholderdiameteren, og hvis omdreiningstall ligger mellom 300 og 1000 min^{-1} .

Som i den ovenfor beskrevne fremgangsmåten, blir produktet filtert, vasket og tørket.

Ulempene ved disse fremgangsmåtene er på den ene side den uunngåelige dannelsen av store mengder nøytralsalter, som foreligger ved, i det minste, den dobbelte støkiometriske mengden av nikkelhydroksyd og som blir avgitt i avvannet. På den andre side inneholder dette avvannet, ved siden av mindre mengder komplekst oppløst nikkel, også store mengder ammoniakk, som må bli tatt hånd om.

Ved den kjemiske fellingskrystalliseringsfremgangsmåten for fremstilling av sfærisk nikkelhydroksyd, dannes nødvendigvis 2 mol natriumklorid pr. mol nikkelhydroksyd. Med hensyn til strengere miljøretningslinjer og grenseverdier for avvann på den ene siden, og økonomiske aspekter betinget på grunn av det høye forbruket av lut og resulterende deponeringskostnader for de dannede saltene, må dette bli utført i lukkede produksjonskretsløp.

I en fremgangsmåte av denne typen, blir eksempelvis nikkel oppløst anodisk ved hjelp av elektrolyse i en metallsalt-oppløsning og ved hjelp av de katodisk dannede hydroksydionene utfelt som nikkelhydroksyd. Etter sedimentering og forskjellige etterfølgende vasketrinn for rensing av det felte produktet fra enda tilstedeværende hhv. ved fellingen av innelukkede salter, oppnår man det rene produktet.

Fremgangsmåter for fremstilling av metallhydroksyder er allerede beskrevet i følgende patentskrifter. I JP-A 63/247.385 blir det beskrevet elektrolytisk fremstilling av metallhydroksyder under anvendelse av en perfluorert anionebyttemembran fra Toyo Soda og ved anvendelse av inerte elektroder. Som elektrolytt blir det her anvendt på anodesiden metallsaltet av metallhydroksydet som skal fremstilles. I katodekretsløpet blir det anvendt en alkalisk oppløsning. I EP-A 0.559.590 blir det beskrevet en sammenlignbar anordning hvor metallsaltet kontinuerlig blir tilsatt ved anodisk oppløsning av elektroden. Kravene til prosessen, spesielt til den anvendte membranen, elektrolyttoppløsningen og forsøksbetingelsene, er kun utilstrekkelig presisert.

Ifølge oppfinnelsen er det således tilveiebrakt en fremgangsmåte for fremstilling av metallhydroksyder og/eller metalloksydhydroksyder, fra tilsvarende metallioner og hydroksydioner, hvor metallionene blir dannet i en membranelektrokjemisk fremgangsmåte ved anodisk oppløsning av tilsvarende metaller i anoderommet og hydroksydionene ved katodisk reduksjon av vann i et katoderom begrenset av en anionebyttemembran, og hydroksydionene blir overført til anoderommet under den drivende kraft av et elektrisk felt gjennom anionebyttemembranen. Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at oppløsningen av metallet i nærvær av en kompleksdanner blir gjennomført ved pH >7, og ved at det dannede metallhydroksyd og/eller metalloksydhydroksyd blir skilt fra anolytten og kompleksdanneren blir tilbakeført til anoderommet. Foretrukne trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremgår fra medfølgende krav 2 - 8 og fra nedenfor anførte nærmere beskrivelse.

Som kompleksdanner ifølge oppfinnelsen, blir det fortrinnsvis tilsatt ammoniakk og/eller organiske mono- og/eller diaminer med en kjedelengde på 1 til 6 C-atomer. Metaller er spesielt ett eller flere fra gruppen Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr, Ti, Al, Cd og Ni. Spesielt foretrukket er Co

og/eller Ni. I det følgende blir oppfinnelsens fremgangsmåte videre beskrevet for tilfellet av fremstilling av nikkeldhydroksyd, uten at oppfinnelsen dermed begrenses.

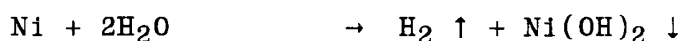
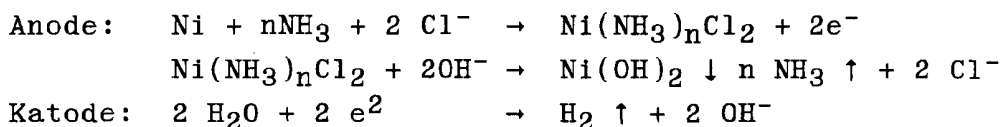
5 Den prinsipielt angitte konfigurasjonen for en membran-elektrolysecelle som er egnet for gjennomføringen av oppfinnelsens fremgangsmåte, blir beskrevet nedenfor. Katode- og anoderommet i elektrolysecellen er adskilt av en anionebyttemembran, slik at det dannes to adskilte kretsløp.
10 Kretsløpet på katodesiden blir betegnet som katolytt, mens kretsløpet på anodesiden blir betegnet som anolytt. Som katolytt kan det fortrinnsvis bli anvendt alkaliske oppløsninger som f.eks. natronlut eller kalilut. Med hensyn til økonomien ved fremgangsmåten, er det her en fordel når
15 oppløsningen selv har en høy ledningsevne og kationen fra den anvendte lut også blir anvendt på anodesiden. Katoden selv kan bestå av herdet stål, platinert titan, nikkel eller en nikkellegering.

20 Sammensetningen av anolytten gir seg fra eduktene for fremstilling av nikkeldhydroksyd, dvs. ammoniakk, natriumklorid og små mengder nikkelsulfat. Natriumkloridet tjener i første rekke for forhøyning av ledningsevnen til oppløsningen, og ved små tilsetninger av sulfat blir den anodiske oppløsningen av nikkelelektroden forbedret. Spesielt gode resulta-
25 ter blir oppnådd når det i anolytten foreligger klorid og/eller sulfationer. Anoden selv består av rent nikkel, fortrinnsvis av en elektrokjemisk fremstilt anode.

30 Ved fremstillingen av andre metallhydroksyder og/eller andre metalloksydhydroksyder, består anoden av de tilsvarende metallene. I bunn og grunn blir det benyttet en offeranode.

Under aktive transportbetingelser går nikkel i oppløsning som
35 Ni^{2+} -ion under avgivelse av elektroner på grunn av det ytre pålagte potensialet. Nærværet av ammoniakk forhindrer her spontanutfelling av $\text{Ni}(\text{OH})_2$ under alkaliske betingelser, og

fører over forskjellige mellomtrinn til et toverdig nikkel-aminkompleks.



Reaksjonen ved katoden gir under elektronopptak hydrogen, som unnviker i gassform og hydroksydioner som tilsvarende deres ladning blir transportert over anionebyttemembranen til anodekretsløpet. I anolytten finner det da sted dannelsen og utfelling av nikkelhydroksydet ved overskridelse av oppløselighetsgrensen. Fellingen følger her en dynamisk likevekt hvor en ligandutbytting (ammoniakk mot hydroksyd) finner sted.

Dannelsen av det sfæriske produktet blir herved vesentlig bestemt av krystalliseringsbetingelsene, dvs. konsentrasjonen av enkeltkomponentene og temperaturforløpet i anodekretsløpet. Det utfelte produktet blir så kontinuerlig skilt ut fra anolyttkretsløpet. Utskillingen kan bli gjennomført i en fremgangsmåteteknisk enkel utført sedimentasjonsbeholder, på grunn av den store tetthetsforskjellen mellom det dannede produkt og oppløsningsmidlet. For separasjon av et produkt av enhetlig kornstørrelse, skjer utskillelsen over et filterringstrinn (mikrofiltrering). Den vesentlige fordel ved denne fremgangsmåtevarianten er at ytterligere, enkelt fremgangsmåtettrinn for gjenvinning av forskjellige edukter bortfaller ettersom de blir holdt i anolyttkretsløpet.

For omsetning av den beskrevne elektrokjemiske membranfremgangsmåten, må det sikres at de følgende kravene til den benyttede anionebyttemembranen er oppfylt:

Den må være alkalisk stabil, spesielt kjemisk stabil i de tilgrensende oppløsningene (mot NH_3 opptil metningskonsentrasjonen), oksydasjonsstabil ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$; Cl^- , ClO_3^-), temperaturstabil til 80°C , den må ha en høy permeabilitetselektivitet, en lav membranmotstand ved høy mekanisk fasthet og en formbestandighet og tilstrekkelig langtidsstabilitet.

Teknisk relevante ionebyttemembraner har vanligvis en mikroheterogen- og/eller en interpolymermorfologi. Derved skal det bli oppnådd at de mekaniske og elektrokjemiske egenskapene kan bli innstilt uavhengig av hverandre. Tilsvarende skjer oppbyggingen av en membran av en matrikspolymer, en vev eller en binder, såvel som av en polyelektrolytt hhv. en ionomer. Derved blir, avhengig av heterogenitetsgraden til ionebyttemembranen, skilt mellom homogene membraner, interpolymermembraner, mikroheterogene pored- eller blokk-kopolymermembraner og heterogene membraner.

Det polymere nettverk kan her være forskjellig oppbygd for å gi tilstrekkelig gode elektriske og mekaniske egenskaper for de fleste anvendelsesformål. Som ladningsnøytral matrikspolymer blir det vanligvis anvendt polyvinylklorid og polyakrylat. Som ytterligere matrikspolymer kan polyetylen, polypropylen og polysulfon bli anvendt, hvor disse kun har en kjemisk langtidsstabilitet under alkaliske betingelser.

Foretrukket blir det således ved oppfinnelsens fremgangsmåte som anionebyttemembran benyttet en slik på basis av polyetylen, polypropylen, polyeterketon, polysulfon, polyfenyloksyd. og/eller -sulfid.

De ioneledende polyelektrolytter i en anionebyttemembran består av et nettverk med en positiv overskuddsladning og bevegelig negativt ladede motioner. Fastionskjelettet kan være oppbygget av svakt basiske amino- og iminogrupper som også av sterkt basiske immonium- og kvaternære ammoniumgrupper:



Spesielt foretrukket har anionebyttemembranen benyttet i
 5 oppfinnelsens fremgangsmåte, ionebyttegrupper av alkylert
 polyvinylimidazol, polyvinylpyridin og/eller alkylert 1,4-
 diazabicyklo[2.2.2]oktan.

Spesielt foretrukkede membraner er de beskrevet i DE-A
 10 42.11.266.

Typen og konsentrasjonen av fastioner bestemmer hovedsakelig
 permeabilitetselektiviteten og den elektriske motstanden til
 membranen, men kan også påvirke de mekaniske egenskapene,
 15 spesielt svellingen av membranen på grunn av konsentrasjonen
 av fastioner. Den sterkt basiske kvaternære ammoniumgruppen
 er dissosiert ved alle pH-verdier, mens de primære ammonium-
 gruppene kun er svakt dissosiert. Av denne grunn blir for det
 meste kvaternære ammoniumgrupper innebygget i kommersielle
 20 anionebyttemembraner, bortsett fra når det skal bli fremstilt
 en membran med bestemte egenskaper.

Systemer på basis av klormetylert polystyrol, styrol/divinyl-
 benzol-kopolymerer og styrol/butadien-kopolymerer under
 25 etterfølgende kvaternisering med trimetylamin, finner
 vanligvis anvendelse.

Den kjemiske langtidsstabiliteten til anionebyttemembranen
 kan bare blir påvirket av de følgende faktorer:

- 30
- Ødeleggelse av polymermatrisken (utilstrekkelig
 stabilitet av matriks- eller interpolymere i
 alkalisk oppløsning)
 - 35 - morfologisk forandring av systemet fastionskjelett/-
 polymermatriks

- kjemisk nedbryting av fastionene under alkaliske eller oksydative betingelser.

For utvalg av en anionebyttemembran for anvendelse ved fremstilling av sfærisk nikkelfhydroksyd ved hjelp av membranelektrolyse av ammoniakkalkalisk oppløsning, må såvel de elektrokjemiske, de mekaniske og de kjemiske egenskapene på samme måte være optimert. Dette betyr at normalverdier med hensyn til membran- hhv. materialutvalg og de fysiokjemiske egenskapene gitt av produsenten, må tilveiebringes og evalueres. Disse forutsetningene lar seg for oppfinnelsens anvendte membraner, sammenfatte som følger:

Hva angår de elektrokjemiske egenskapene, burde følgende verdier gjelde:

elektrisk motstand	$<10\Omega\text{-cm}^2$,
permeabilitetselektiviten	$>92\%$,
svellingen	$<25\%$ og
ionebyttekapasiteten	$>1,2\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Angående mekaniske egenskaper, skal veven bestå av temperatur-, alkali- og oksydasjonsstabile polymerer (polypropylen, polyetyl, polyeterketon) og som fastladning ha kjemisk kvaternært ammoniumsalt (vinylimidazol, 4,4'-diazabicyklo[2.2.2]-oktan).

Egnede membraner er beskrevet i DE-A 44.21.1266. Spesielt foretrukket blir oppfinnelsens fremgangsmåte gjennomført kontinuerlig, hvor det dannede metallhydroksyd og/eller metalloksydhydroksyd blir skilt ut fra anolytten og kompleksdanneren blir tilbakeført til anoderommet.

Nedenfor blir oppfinnelsen beskrevet ved hjelp av eksempler, uten at dette skal bli sett på som begrensninger.

Eksempel 1 Fremstilling av kobolthydroksyder**Prinsipiell oppbygging av elektrolysecellen**

- 5 Elektrolysecellen er sammensatt av to nikkelkatoder, to avstandsholdere av polyetylen, to membraner og kobolt-offeranoden og fire rammer med forskjellig tykkelse. Cellene er oppbygget slik at nikkelkatodene representerer utsiden av cellen med en flate på $120 \times 200 \text{ mm}^2$ effektiv elektrodeflate.
- 10 Den elektriske kontakten skjer med de ovenstående elektrodeflater. På katodene ligger en PE-ramme med 5 mm tykkelse, på hvilken membranen ligger. Med en ytterligere ramme på 10 mm blir avstanden til koboltanoden holdt, som står over rammen og er utstyrt med elektriske ledninger. Koboltanoden består
- 15 av rent kobolt med en tykkelse på 20 mm. Hele oppbyggingen blir væsketett sammenpresset ved et oppheng. Mellom katodene og membranen er det innlagt et PE-gitter som forhindrer en berøring mellom katoden og membranen. Rammene som skiller anoden og membranen, er utstyrt med utboringer, gjennom
- 20 hvilke anolytten blir ledet inn- og igjen ut. Katodene er også utstyrt med tilførsler, slik at det i det totale katoderom blir ivaretatt en homogen gjennomstrømming med katolytten.
- 25 Katolytt og anolytt inneholder hver 100 g/l NaCl, katolytten dessuten 40 g/l NaOH.

Katolytten blir pumpet rundt med en hastighet på 100 l/t, noe som tilsvarer en oppholdstid av elektrolytten på 9 sek. i

30 katoderommet. Anolytten blir pumpet under elektrolysen med en hastighet fra 650 l/t i kretsløpet, noe som tilsvarer en midlere oppholdstid fra 2,7 sek. i anoderommet. Temperaturen av anolytten er 50°C. Ammoniakk-konsentrasjonen i anolytten blir innstilt til 2 mol/l, og tap ved avdamping blir utlignet

35 med tilsetning av ammoniakk i anolyttkretsløpet.

Den stasjonære faststoffkonsentrasjonen av dannede kobolt-hydroksyder er 80 g/l ved en mildere oppholdstid på 4 timer.

Elektrolysebetingelsene blir valgt slik at det går en strøm på 12 A tilsvarende 500 A/m^2 , hvorved det blir dannet 21 g kobolthydroksyd i form av Co(OH)_2 hver time, som kan bli tatt ut av kretsløpet i 0,26 l suspensjon og blir separert ved filtrering. Etter vasking med vann blir det utvunnet rent kobolthydroksyd. Det dannede hydrogenet gasses ut fra katolytt-forrådsbeholderen.

pH-anolytt: 10,5 - 11,5

Membran: Neosepta® AMH, fremstiller Tokuyama Soda

Sammensetning av sluttproduktet

Kobolthydroksyd, blanding av Co(OH)_2 med CoOOH i forholdet 80/20 etter analyse

Bulktetthet: $1,6 \text{ g/cm}^3$

Koboltinnhold: 63,5%

Farve: Mørkebrun

Eksempel 2 Fremstilling av nikkelfydroksyd

I en elektrolysecelle, som på sammenlignbar måte er oppbygget som stabel av elektroder og membraner med elektroderommene derimellom, blir nikkelfhydroksyd oppløst elektrokjemisk i nærvær av ammoniakk og det dannede aminkomplekset blir omdannet til nikkelfhydroksyd.

Elektrolyttsammensetning:

Anolytt: $16,5 \text{ mmol/l NiSO}_4$

220 ml NH_3 (25%)/l

2 mol/l NaCl
Katolytt: 1 mol/l NaOH
Anode: høy ren nikkel
Katode: platinert titan
5 Temperatur: elektrolyse 40°C
nedbryting av komplekset 70°C
Strømtetthet: 1000 A/m²
Avstand elektrode/membran: 2 mm
Overstrøms hastighet: >10 cm/s
10 pH-anolytt: 10,5 - 11,5
Membran: Neosepta® AMH, fremstiller Tokuyama Soda

Nedbrytingen av aminkomplekset dannet i elektrolysen skjer ved temperaturøkning av elektrolytten i en reaktor til
15 nikkelhydroksyd.

a) Fremstilling av et kompakt, kuleformet nikkelhydroksyd

20 Aminkomplekset blir nedbrutt i en rørreaktor hvor nedbrytingsproduktet blir agglomert til kompakte, sfæriske partikler. Det agglomererte materialet blir kontinuerlig skilt ut over et overløp som suspensjon fra anolyttkretsløpet.

25 Nikkelhydroksyd fra overløpet:

Bulktetthet: 1,35 g/cm³

Midlere partikkelstørrelse: 10 µm

30 b) Ved anvendelse av substrater som fibere av nikkel eller en kuleformig ionebytteharpiks med en midlere partikkelstørrelse på 200 µm, dannet det seg i nedbrytingsreaktoren et homogent sjikt av nikkelhydroksyd på substratet.
35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av metallhydroksyder og/eller
metalloksydhydroksyder fra tilsvarende metallioner og
hydroksydioner, hvor metallionene blir dannet ved en mem-
branelektrokjemisk fremgangsmåte ved anodisk oppløsning av
tilsvarende metaller i anoderommet, og hydroksydionene blir
10 dannet ved katodisk reduksjon av vann i et katoderom
begrenset av en anionebyttemembran, og hydroksydionene blir
overført til anoderommet under den drivende kraft av et
elektrisk felt gjennom anionebyttemembranen, k a r a k t e
- r i s e r t v e d at oppløsning av metallene blir gjen-
nomført i nærvær av en kompleksdanner ved en pH >7, og at det
15 dannede metallhydroksyd og/eller metalloksydhydroksyd blir
skilt fra anolytten og kompleksdanneren blir tilbakeført til
anoderommet.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det som kompleksdanner blir anvendt ammoniakk
og/eller organiske mono- og/eller diaminer med en kjedelengde
på fra 1 til 6 C-atomer.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 eller 2, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det som metall blir benyttet ett
eller flere fra gruppen Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr,
Ti, Al, Cd og U.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t
v e d at som metall anvendes Co og/eller Ni.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge krav ett eller flere av kravene 1 til 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katolytt blir
anvendt en vandig alkalilut.

6.

5 Fremgangsmåte ifølge krav ett eller flere av kravene 1 til 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det til anolytten
tilsettes klorid- og/eller sulfationer.

7.

10 Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som anionebytte-
membran blir benyttet en slik på basis av polyetylen,
polypropylen, polyeterketon, polysulfon, polyfenyloksyd-
og/eller -sulfid.

15

8.

Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 til 7, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at anionebyttemembranen har
utbyttegrupper av alkylert polyvinylimidazol, polyvinylpyri-
20 din og/eller alkylert 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan.

25

30

35