

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年12月8日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号  
**WO 2016/194659 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C22B 23/06* (2006.01) *C22B 23/00* (2006.01)  
*C01G 51/08* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)  
*C22B 3/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065046
- (22) 国際出願日: 2016年5月20日(20.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-110667 2015年5月29日(29.05.2015) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5-1-1-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大原 秀樹(OHARA Hideki); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町1-7-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内 Ehime (JP). 浅野 聡(ASANO Satoshi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町1-7-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内 Ehime (JP). 高野 雅俊(TAKANO Masatoshi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町1-7-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内 Ehime (JP). 丹

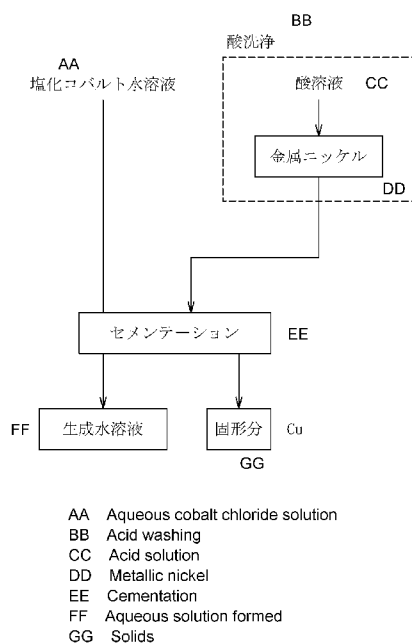
敏郎(TAN Toshiro); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町1-7-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内 Ehime (JP).

- (74) 代理人: 中井博, 外 (NAKAI Hiroshi et al.); 〒7690104 香川県高松市国分寺町新名4-4-0-2 1 松岡ビル3階 中井国際特許事務所 Kagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS COBALT CHLORIDE SOLUTION PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 塩化コバルト水溶液の精製方法



(57) Abstract: [Problem] To provide an aqueous cobalt chloride solution purification method capable of efficiently removing impurities from a cobalt salt solution. [Solution] A method for bringing metallic nickel into contact with an aqueous cobalt chloride-containing solution to remove impurities by a cementation reaction, wherein the metallic nickel is washed with an acidic solution of pH 2.5 or less prior to bringing the metallic nickel into contact with the aqueous cobalt chloride-containing solution. Since the metallic nickel is washed with an acidic solution of pH 2.5 or less, the passive film on the surface of the metallic nickel is removed. Since the passive film has been removed, when the metallic nickel is brought into contact with the aqueous cobalt chloride-containing solution, impurities that are more electropositive than metallic nickel can be precipitated by a cementation reaction. Moreover, since the metallic nickel need only be washed with acid and brought into contact with the aqueous cobalt chloride-containing solution, it is possible to remove impurities from the aqueous cobalt chloride-containing solution easily.

(57) 要約: 【課題】効率よくコバルト塩溶液から不純物を除去できる塩化コバルト水溶液の精製方法を提供する。【解決手段】塩化コバルトを含有する水溶液に金属ニッケルを接触させて不純物をセメンテーション反応によって除去する方法であって、塩化コバルトを含有する水溶液に金属ニッケルを接触させる前に、金属ニッケルをpH2.5以下の酸性液によって洗浄する。金属ニッケルをpH2.5以下の酸性液によって洗浄しているため、金属ニッケル表面の不動態膜が除去される。金属ニッケルは不動態膜が除去されているため、塩化コバルトを含有する水溶液と接触すれば、セメンテーション反応によって金属ニッケルよりも貴な不純物を析出させることができる。しかも、金属ニッケルを酸で洗浄して塩

化コバルトを含有する水溶液を接触させるだけであるから、簡便に塩化コバルトを含有する水溶液から不純物を除去することができる。



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 塩化コバルト水溶液の精製方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、塩化コバルト水溶液の精製方法に関する。

### 背景技術

[0002] コバルトは、希少金属であり合金の材料として使用される貴重な金属である。また、合金以外の用途として、コバルトは電池の電極材料としても使用されている。例えば、近年開発が進んでいる車載用の非水系電解質二次電池であるリチウムイオン電池の正極材にも、コバルトは使用されている。

[0003] かかる非水系電解質二次電池であるリチウムイオン電池の正極材を製造する際には、一般的に、所定の比率で混合された金属塩の水溶液を中和して作成されたプリカーサと称される金属水酸化物を形成する。このプリカーサとリチウム化合物を混合して焼成すれば、正極材が製造される。そして、コバルトを含む正極材を製造する際には、上述した金属塩の水溶液を製造する際に、コバルトを含む塩（例えば、硫酸コバルトや塩化コバルトなどのコバルト塩）が使用される。

[0004] 上述したコバルト塩は、ニッケル鉱石等を製錬する工程の副産物として得ることができる。具体的には、不純物の精製に湿式処理を採用しており、その際に生成されるコバルト塩溶液からコバルト塩が生成される。しかし、ニッケル鉱石等には、ニッケルやコバルト以外にも、マンガンや鉄、銅、クロムなど多種多様な不純物が含まれている。コバルト塩溶液にも不純物が含まれていれば、コバルト塩に不純物が混入する可能性がある。そして、不純物を含有するコバルト塩を正極材の製造に使用すれば、不純物が正極材に混入する可能性がある。

[0005] 正極材中における不純物の存在は、正極材の性能、つまり、電池特性に大きく影響する。とくに、上述したようなりチウムイオン電池は、高容量かつ高電圧であるため、微量の不純物の存在が電池特性に大きく影響するので、

コバルト塩などの原料の不純物のスペックが極めて厳しく管理されている。その中でも、銅は電池の性能に大きく影響を及ぼす重要な不純物であるので、コバルト塩などの原料に含まれる銅の量を厳密に管理することが求められる。

[0006] コバルト塩に含まれる銅などの不純物を減少させる方法として、溶媒抽出法や電解法などの方法が知られている。つまり、コバルト塩溶液から溶媒抽出法や電解法によって銅を除去すれば、コバルト塩溶液中の銅濃度、つまり、コバルト塩に含まれる銅の量を減少させることができる。しかしながらこれらの方法は、分離できる銅の下限濃度をそれほど低くできない。また、これらの方法は、ミキサセトラなどの溶媒抽出装置、電解槽や電源といった大規模な装置が必要となることから、設備投資が増加し処理コストが高くなる、などの問題がある。

[0007] 溶媒抽出法や電解法に比べて簡便な方法としては、沈殿法がある。沈殿法は中和剤や硫化剤などを添加して沈殿物を生じさせて不純物を分離するもので、銅などの重金属の排水処理等に広く用いられている。

[0008] 硫化剤を用いて銅を硫化物として沈殿除去する硫化法は、銅の硫化物の溶解度が非常に小さく（水溶解度：18℃、 $3.4 \times 10^{-4}$  g/L）、溶液中の銅の濃度を非常に低減できるという利点がある。しかし、硫化剤として有害な硫化水素ガスを用いるため、作業者の安全確保や環境対策が必要となる。硫化水素を制御するために様々な工夫がされているが（例えば特許文献1）、装置構成が複雑となるため、付帯設備に対するコストが高くなるといった問題がある。

[0009] また、水酸化ナトリウムのようなアルカリを添加して、重金属の水酸化物沈殿を生成して除去する中和沈殿法を採用することも考えられる。銅を中和沈殿法で除去する場合、溶解度の観点から、溶液のpHを通常pH8から12の範囲に調整する（例えば非特許文献1）。しかし、コバルトも同じpH領域で沈殿するので、中和沈殿法をコバルト塩溶液に使用した場合、銅とともにコバルトも一緒に沈殿してしまい、コバルトをロスしてしまう。コバル

トのロス低減の上では、上記範囲よりも低いpH領域で銅を除去することが考えられる。水酸化銅は、pH8よりも低いpHでも沈殿させることは可能であるものの溶解度が増加する。このため、コバルト塩溶液中の銅の濃度をそれほど低くすることはできない。具体的には、コバルトロスを防ぐためにはコバルトの溶解度を100 g-Co/L以上にする必要があり、コバルトの溶解度積が $2.2 \times 10^{-16}$ であるのでpH6以下でなければならない。一方で銅の溶解度積は $2.2 \times 10^{-20}$ であり、pH6では銅の溶解度は14 mg-Cu/Lとなるので、銅の分離性が悪くなる。

[0010] その他にも、セメンテーション法（置換法）により銅を除去することが考えられる。セメンテーション法は、除去したい金属イオンを電氣的に卑な金属によって還元し除去する方法である。このため、銅よりも卑な金属を使用すれば、銅を溶液から除去することができる。例えば、コバルトは銅より卑な金属であるため、コバルト金属を使用すれば、塩化コバルト溶液中の銅を沈澱除去することができる。

[0011] セメンテーション法では、使用した卑な金属はイオン化して溶液中に溶解するので、溶解しても問題がない金属を使用しなければならないが、上述したコバルト金属は正極材の材料となるので、コバルト塩溶液中に残留しても電極性能には影響を与えない。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0012] 特許文献1：国際公開第2003/20647号

[0013] 非特許文献1：吉村二三隆著、「これでわかる水処理技術」、技術評論社、2011年

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0014] しかし、コバルト金属は、通常、コバルト板として流通しており、反応性の良い粉末やブリケット状では入手することが困難である。つまり、コバル

ト金属を使用してコバルト塩溶液からセメンテーションによって銅を分離する場合には、反応性の低いコバルト板を用いるしかないので、銅を除去する効率が悪くなる。

[0015] 反応性を向上させる上では、コバルト塩溶液の液温を高くする方法が考えられる。つまり、コバルト塩溶液を加温した状態でコバルト板によってセメンテーションを行えば、コバルト板と銅の反応性を高くできる可能性がある。しかし、コバルト塩溶液を加温するには、そのためのエネルギーや加温のための設備が必要でありコストアップにつながる。

[0016] しかも、セメンテーション反応が発熱反応であるので、反応に伴ってコバルト塩溶液の液温は上昇する。コバルト塩溶液を加温した状態で操業した場合、反応による発熱によって液温が過度に上昇する可能性がある。すると、セメンテーション反応がさらに加速されて、反応の際に発生する水素ガスへの対策が必要になるし、析出する銅が微粉となりやすくなる。微粉となった銅は、析出してもコバルト塩溶液に再溶解しやすくなり、コバルト塩溶液中の銅濃度を十分に低下できなくなる可能性がある。とくに、塩化コバルト溶液では、銅の微粉が再溶解する傾向は顕著であり、また、微粉の状態で析出した銅は酸化されやすく回収後に発熱し易いなどの課題がある。

[0017] したがって、現状では、コバルト塩溶液から銅を除去する場合、設備投資を増加させることなく安定して銅濃度を低下させるために、操業効率は低下するものの、反応性の低いコバルト板を用いたセメンテーション反応による銅の除去が行われている。

[0018] 本発明は上記事情に鑑み、効率よくコバルト塩溶液から不純物を除去できる塩化コバルト水溶液の精製方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0019] 第1発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、塩化コバルトを含有する水溶液に金属ニッケルを接触させてセメンテーション反応によって不純物を除去する方法であって、前記塩化コバルトを含有する水溶液に前記金属ニッケルを接触させる前に、該金属ニッケルをpH2.5以下の酸性液によって洗

浄することを特徴とする。

第2発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、第1発明において、前記金属ニッケルに常温の前記塩化コバルトを含有する水溶液を接触させることを特徴とする。

第3発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、第1または第2発明において、前記不純物が銅であることを特徴とする

第4発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、第1、第2または第3発明において、前記不純物を除去した塩化コバルトを含有する水溶液が、非水系電解質二次電池におけるニッケルとコバルトを組成に含む正極材の原料として使用される溶液であることを特徴とする。

第5発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、第4発明において、前記塩化コバルトを含有する水溶液が、ニッケル製錬工程の工程液であることを特徴とする。

## 発明の効果

[0020] 第1発明によれば、金属ニッケルをpH2.5以下の酸性液によって洗浄しているので、金属ニッケル表面の不動態膜が除去される。金属ニッケルは不動態膜が除去されているので、塩化コバルトを含有する水溶液と接触すれば、セメンテーション反応によって金属ニッケルよりも貴な不純物を析出させることができる。しかも、金属ニッケルを酸で洗浄して塩化コバルトを含有する水溶液を接触させるだけであるから、簡便に塩化コバルトを含有する水溶液から不純物を除去することができる。

第2発明によれば、塩化コバルトの水溶液を常温のままで接触させるので、塩化コバルトの水溶液を加温する必要が無い。したがって、加温のための設備が不要となるので、設備投資を増加させる必要がない。また、セメンテーション反応が生じても塩化コバルトの水溶液の液温が過度に上昇することが無いので、安定した操業を行うことができる。

第3発明によれば、銅が低濃度まで除去されるので、塩化コバルトの水溶液から製造されるコバルト塩に含まれる銅濃度を低下させることができる。

したがって、精製された塩化コバルトの水溶液は、非水系電解質二次電池の材料のように、銅の存在が悪影響を与える物質を製造する原料に適したコバルト塩の製造に使用することができる。

第4発明によれば、塩化コバルトの水溶液中の不純物濃度を大幅に低下できる一方、塩化コバルトの水溶液をニッケルを含んだ水溶液とすることができる。したがって、精製された塩化コバルトの水溶液は、非水系電解質二次電池におけるニッケルとコバルトを組成に含む正極材の原料として使用することができる。

第5発明によれば、銅などの不純物を処理すれば、精製された塩化コバルトの水溶液を、そのまま、非水系電解質二次電池におけるニッケルとコバルトを組成に含む正極材の原料として使用することができる。したがって、ニッケル製錬工程の工程液からコバルト塩を製造する必要性がなくなるので、非水系電解質二次電池の正極材の製造が効率化できるという利点も得られる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法の概略フロー図である。

[図2]実施例の結果を示したグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0022] 本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、塩化コバルトを含有する水溶液に含まれる不純物を除去する方法であり、設備投資を増加させることなく安定して不純物濃度を低下させることができるようにしたことに特徴を有している。

[0023] 本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法によって不純物を除去される水溶液（対象水溶液）は、塩化コバルトを含有する水溶液（以下、単に塩化コバルト水溶液という）であればよい。例えば、ニッケル鉱石等を製錬する工程において湿式処理によって不純物を精製した際に生成される水溶液（ニッケル製錬の中間工程液）や、使用済み電池等の二次原料、ニッケル製錬工程の排水処理から発生するスラッジ等からコバルトを回収するために湿式処理した際に発生する水溶液等を、対象水溶液とすることができる。

- [0024] 本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法によって生成された水溶液（生成水溶液）の用途もとくに限定されない。例えば、電気コバルトやコバルト塩を製造する原料として使用することができるし、非水系電解質二次電池においてコバルトを組成に含む正極材の原料として使用することもできる。後述するように、生成水溶液はニッケルを含んだ水溶液となるので、非水系電解質二次電池におけるニッケルとコバルトを組成に含む正極材の原料として使用することができる。例えば、生成水溶液は、三元系（NCM）やニッケル系（NCA）のリチウムイオン電池の正極材の原料として使用することができる。
- [0025] とくに、対象水溶液としてニッケル製錬の中間工程液を採用し、生成水溶液を非水系電解質二次電池におけるコバルト（またはニッケルとコバルト）を組成に含む正極材の原料として使用すれば、非水系電解質二次電池の正極材の製造が効率化できるという利点も得られる。
- [0026] つまり、非水系電解質二次電池の正極材は、所定の比率で混合された金属塩の水溶液を中和して作成されたプリカーサと称される金属水酸化物の前駆体を焼成して製造される。この際、金属塩の水溶液は、固形物（ニッケル塩やコバルト塩等）を溶解して、水溶液を調整している。一方、固形物は、ニッケル塩やコバルト塩等を含むニッケル製錬の中間工程液から製造されている。すると、ニッケル塩やコバルト塩等が水溶液になっている状態から、一旦固形物とした後、再度、溶解してニッケル塩やコバルト塩の水溶液（原料水溶液）を調整している。原料水溶液はニッケル製錬の中間工程液に対して不純物が少なくなっていると考えられるが、固形物の生成と固形物を溶解するという余分な手間とコストがかかっていると考えることができる。
- [0027] しかし、ニッケル製錬の中間工程液を対象水溶液として、本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法によって不純物を除去した生成水溶液を形成すれば、この生成水溶液をそのまま正極材の原料として使用できる。すると、固形物の生成と固形物の溶解という工程を省くことができるから、非水系電解質二次電池の正極材の製造が効率化できる。
- [0028] さらに、本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法では、ニッケルやコバル

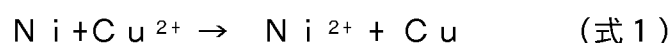
トよりも貴な金属であれば不純物として除去することができる。例えば、銅や銀等を不純物として水溶液から除去することが可能である。とくに、塩化コバルト水溶液から銅を除去するために本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法を採用すれば、銅を低濃度（例えば0.5～1.0mg/L程度）まで除去することが可能である。すると、塩化コバルト水溶液から製造されるコバルト塩の銅濃度を低下させることができるので、非水系電解質二次電池の材料のように、銅の存在が悪影響を与える物質を製造する原料に適したコバルト塩を製造することができる。また、上述したように、生成水溶液をそのまま正極材の原料として使用する場合には、電池の性能に大きく影響を及ぼす重要な不純物である銅が低濃度まで除去されているので、製造される正極材の品質が向上する。

[0029] 以下では、塩化コバルト水溶液から、不純物として銅を除去する場合を代表として説明する。もちろん、同様の方法で、他の不純物も除去できる。

[0030] （本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法）

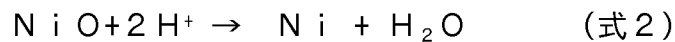
本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、塩化コバルトを含有する水溶液（塩化コバルト水溶液）に含まれる不純物をセメンテーション反応によって除去する方法である。

[0031] 図1に本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法の概略フロー図を示している。図1に示すように、本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法では、対象水溶液となる銅を含む塩化コバルト水溶液に対して、金属ニッケルを接触させて、セメンテーション反応によって銅を除去する。このセメンテーション反応の化学式を式1に示す。式1から分かるように、セメンテーション反応によって、金属ニッケルが溶解してニッケルイオンとなり、銅イオンが金属銅として析出する。



[0032] 一方、金属ニッケルは、通常、その表面に酸化物である不動態膜を有して

おり、この不動態膜の存在により、金属ニッケルの溶解が阻害される。このため、本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法では、塩化コバルト水溶液を金属ニッケルに接触させる前に、酸による洗浄処理を行う。具体的には、 $\text{pH} 2.5$ 以下の酸性液により洗浄処理を行う。かかる酸による洗浄処理を行えば、式2に示す反応によって、金属ニッケル表面の不動態膜が除去されて、金属ニッケル表面にニッケル原子が露出する。



[0033] 上記のように、不動態膜を除去してニッケル原子が露出すれば、この金属ニッケルに塩化コバルト水溶液を接触させることで、上述したセメンテーション反応を容易に生じさせることができる。つまり、塩化コバルト水溶液にニッケルが溶解する代わりに、銅を析出させることができるので、塩化コバルト水溶液中の銅濃度（銅イオン濃度）を低下させることができる。

[0034] （塩化コバルト水溶液の温度について）

そして、本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法の場合、不動態膜の除去とセメンテーション反応を別々な工程で行っている。このため、不動態膜の除去とセメンテーション反応を同時に生じさせる場合に比べて、セメンテーション反応の際の塩化コバルト水溶液の温度を低くできる。

[0035] 不動態膜の除去とセメンテーション反応を同時に生じさせる場合には、水溶液と不動態膜の反応を生じさせるために、水溶液の温度を $60^\circ\text{C}$ 以上に保たなければならない。

[0036] しかし、本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法の場合、金属ニッケルと塩化コバルト水溶液を接触させる前（セメンテーション反応を生じさせる前）に不動態膜が除去されている。このため、塩化コバルト水溶液は、セメンテーション反応が生じる温度程度に維持することが可能となった。つまり、塩化コバルト水溶液を常温（ $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 程度）としたままで、セメンテーション反応によって銅を析出除去することが可能となった。すると、塩化コ

バルトの水溶液を加温する必要が無いので、加温のための設備が不要となり、設備投資を増加させる必要がなくなるという利点が得られる。しかも、塩化コバルトの水溶液が常温であるので、セメンテーション反応により塩化コバルトの水溶液の液温が上昇しても、液温が過度に高い温度（耐熱設備が必要となる60度以上）とはならないので、安定した操業を行うことができる。

[0037] もちろん、セメンテーション反応を促進するために、塩化コバルトの水溶液を加温してもよいが、その場合には、塩化コバルト水溶液の液温を30～40度程度に加温することが望ましい。かかる温度であれば、セメンテーション反応が生じて、塩化コバルトの水溶液の液温が過度に高い温度（耐熱設備が必要となる60度以上）となることは防ぐことができる。

[0038] （金属ニッケルについて）

塩化コバルト水溶液と接触させる金属ニッケルは、どのような形状のものを使用してもよい。例えば、板状や粉末、ブリケットの粉砕物等の金属ニッケルを使用することができる。とくに、セメンテーション反応の効率を高くする上では、比表面積が大きい粉末やブリケットの粉砕物が好ましい。

[0039] （塩化コバルト水溶液と金属ニッケルの接触について）

塩化コバルト水溶液と金属ニッケルとを接触させる方法はとくに限定されず、両者が接触している界面でセメンテーション反応が生じる程度に、両者が接触するようになっていればよい。例えば、塩化コバルト水溶液中に金属ニッケルを浸漬させてもよいし、金属ニッケル中（粉末やブリケットの粉砕物の場合）に塩化コバルト水溶液を通してよい。また、金属ニッケルの表面（板状の場合）に沿って塩化コバルト水溶液を流してもよい。なお、セメンテーション反応を効率よく生じさせる上では、塩化コバルト水溶液に金属ニッケルを浸漬させることが望ましい。

[0040] （酸性液について）

酸性液は、金属ニッケルの不動態膜を除去できるものであれば、とくに限定されない。例えば、塩酸や硫酸、硝酸等の酸性液を使用することができる。

。なお、酸性液とともに金属ニッケルを塩化コバルト水溶液に供給してセメンテーション反応を生じさせる場合であれば、酸性液は塩酸が好ましい。

[0041] また、酸性液のpHもとくに限定されず、金属ニッケルの不動態膜を除去できるpHであればよい。例えば、酸性液が塩酸や硫酸の場合であれば、pH 2.5以下とすれば金属ニッケルの不動態膜を除去できる。

なお、pHが低くなりすぎると、不動態膜下の金属ニッケルまで溶解してしまうので、セメンテーションに寄与する金属ニッケルが減少し効率が悪くなる。また、単位時間あたりに発生する水素の量が多くなるので、安全装置が別途必要となり、設備コストが増加してしまう。したがって、酸性液のpHは、1.5以上2.5以下となるよう調整するのが好ましく、1.7以上2.3以下となるのがより好ましい。

[0042] (塩化コバルト水溶液のpH)

塩化コバルト水溶液のpHは、セメンテーション反応が生じる程度であればよく、とくに限定されない。例えば、pHが低くなりすぎると、セメンテーション反応に関係なく金属ニッケルが溶解してしまう。すると、セメンテーションに寄与する金属ニッケルが減少し効率が悪くなる。また、単位時間あたりに発生する水素の量が多くなるので、安全装置が別途必要となり、設備コストが増加してしまう。

したがって、塩化コバルト水溶液のpHは、1.5以上2.5以下となるよう調整するのが好ましく、1.7以上2.3以下となるのがより好ましい。

## 実施例

[0043] 本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法による不純物の除去効果を確認した。

実験では、金属ニッケルを塩化コバルト水溶液に浸漬して、塩化コバルト水溶液中の銅濃度がどのように変化するかを確認した。

[0044] 実験では、塩化コバルト水溶液は、pHが0.3、銅濃度45mg/L、コバルト濃度67g/Lの塩化コバルト水溶液400mLに、濃度2mol/Lの水酸化ナ

トリウム水溶液を添加してpHを2.0に調整したものを使用した。

金属ニッケルとして、ニッケルブリケットの粉砕物40gを使用した。

[0045] (実施例1)

ニッケルブリケットの粉砕物40gを3mol/Lの塩酸40mlに5分浸漬させて、酸による洗浄処理（酸洗処理）を行った。

このニッケルブリケットの粉砕物を、常温（20℃）の塩化コバルト水溶液に添加して、8時間攪拌混合した。

[0046] (比較例1)

酸洗処理を行っていないニッケルブリケットの粉砕物40gを、常温（20℃）の塩化コバルト水溶液に添加して、7時間攪拌混合した。

[0047] (比較例2)

酸洗処理を行っていないニッケルブリケットの粉砕物40gを、ウォーターバスにて80℃に昇温した塩化コバルト水溶液に添加して、3時間攪拌混合した。

[0048] 上記実施例1～比較例2の各実験における攪拌混合中において、1時間毎に上澄み液をサンプリングし、ICP発光分析法（測定装置セイコーインスツル株式会社製：型番SPS3000）を用いて塩化コバルト水溶液中の銅濃度を確認した。

[0049] 結果を図2に示す。

図2に示すように、ニッケルブリケットの粉砕物に酸洗処理を実施せず、常温（20℃）で反応させた比較例1では、銅濃度が3mg/L程度に減少するまでに3～4時間が必要であった。

一方、ニッケルブリケットの粉砕物に酸洗処理を実施せず、80℃でセメンテーション反応させた比較例2では、1時間で銅濃度を3mg/L程度に低下することができた。

[0050] 実施例1では、常温（20℃）で反応させたにもかかわらず、比較例2と同等の時間（1時間）で銅濃度を3mg/L程度に低下することができた。つまり、実施例1では、塩化コバルト水溶液を加温した場合と同様の反応速度が

得られており、加温しなくても十分な銅除去効果が得られることが確認された。

[0051] 以上の結果より、セメンテーション工程の前工程として酸洗工程を導入することで、反応温度を低減させても、塩化コバルト水溶液から銅を除去する時間（反応時間）を短くできることが確認された。

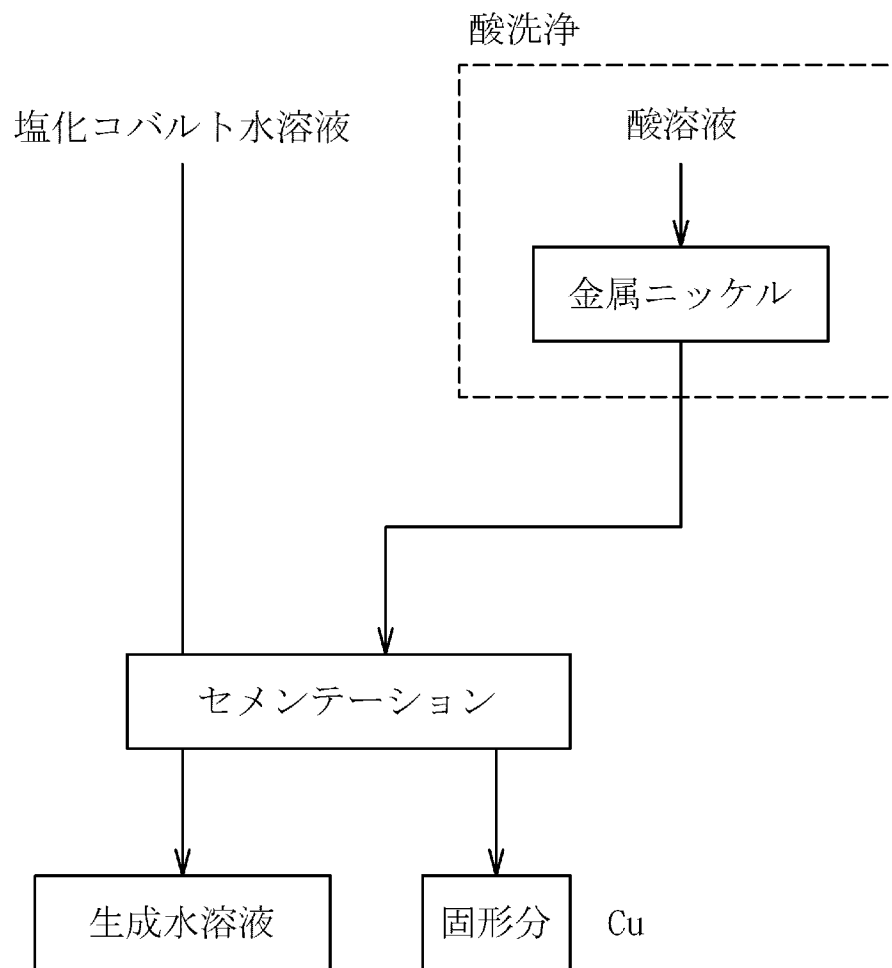
#### **産業上の利用可能性**

[0052] 本発明の塩化コバルト水溶液の精製方法は、非水系電解質二次電池の原料として使用される塩化コバルト水溶液から不純物を除去する方法に適している。

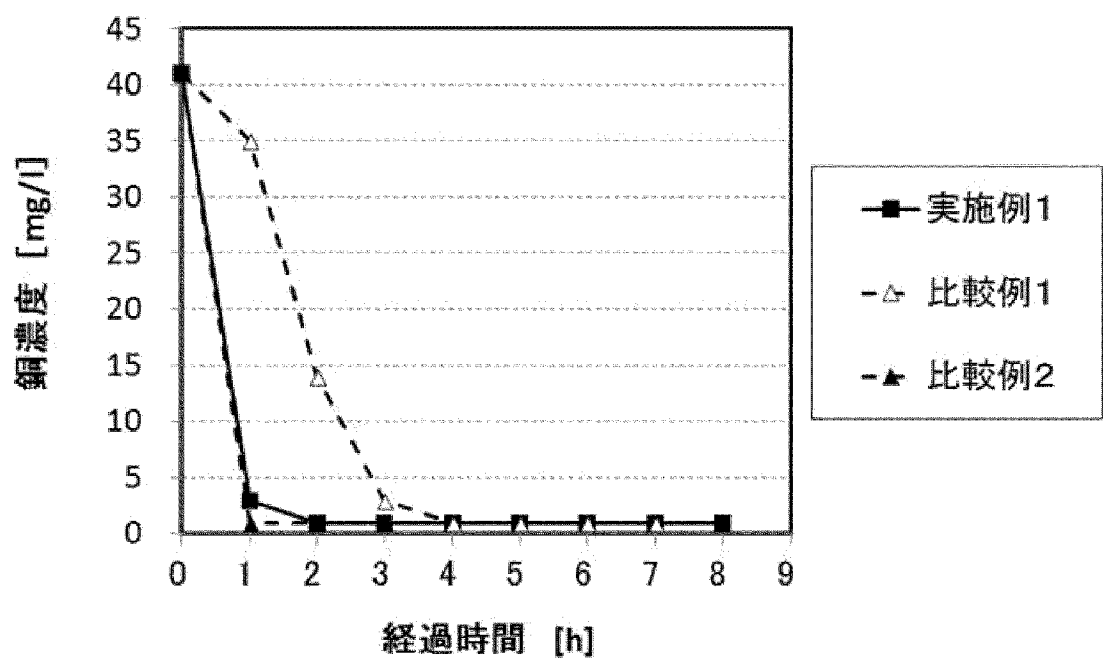
### 請求の範囲

- [請求項1] 塩化コバルトを含有する水溶液に金属ニッケルを接触させてセメンテーション反応によって不純物を除去する方法であって、  
前記塩化コバルトを含有する水溶液に前記金属ニッケルを接触させる前に、該金属ニッケルをpH 2.5以下の酸性液によって洗浄することを特徴とする塩化コバルト水溶液の精製方法。
- [請求項2] 前記金属ニッケルに常温の前記塩化コバルトを含有する水溶液を接触させる  
ことを特徴とする請求項1記載の塩化コバルト水溶液の精製方法。
- [請求項3] 前記不純物が銅である  
ことを特徴とする請求項1または2記載の塩化コバルト水溶液の精製方法。
- [請求項4] 前記不純物を除去した塩化コバルトを含有する水溶液を、  
非水系電解質二次電池におけるニッケルとコバルトを組成に含む正極材の原料として使用する  
ことを特徴とする請求項1、2または3記載の塩化コバルト水溶液の精製方法。
- [請求項5] 前記塩化コバルトを含有する水溶液が、ニッケル製錬工程の工程液である  
ことを特徴とする請求項4記載の塩化コバルト水溶液の精製方法。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065046

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B23/06(2006.01)i, C01G51/08(2006.01)i, C22B3/46(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B23/06, C01G51/08, C22B3/46, C22B23/00, H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 11-80986 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.),<br>26 March 1999 (26.03.1999),<br>paragraphs [0001] to [0002], [0006] to [0007],<br>[0015] to [0025]; fig. 1 to 2<br>(Family: none) | 1-5                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 June 2016 (29.06.16)

Date of mailing of the international search report  
12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065046

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y             | JP 57-43628 B2 (The International Nickel Co., Inc.),<br>16 September 1982 (16.09.1982),<br>claims; column 2, lines 13 to 16; column 4,<br>lines 20 to 29; column 4, line 41 to column 5,<br>line 2<br>& US 3902896 A<br>claim 1; column 1, lines 19 to 22; column 3,<br>lines 27 to 41; column 3, line 58 to column 4,<br>line 3<br>& GB 1437778 A | 1-5                   |
| Y<br><u>A</u> | JP 2000-67862 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.),<br>03 March 2000 (03.03.2000),<br>claims<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                      | 4-5<br><u>1-3</u>     |
| A             | JP 2013-194269 A (Mitsubishi Materials Corp.),<br>30 September 2013 (30.09.2013),<br>paragraphs [0015], [0025] to [0028]; fig. 1<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                 | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B23/06(2006.01)i, C01G51/08(2006.01)i, C22B3/46(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B23/06, C01G51/08, C22B3/46, C22B23/00, H01M4/525

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 6 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 6 年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                            | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 11-80986 A（住友金属鉱山株式会社）<br>1999.03.26, 段落[0001]-[0002], [0006]-[0007], [0015]-[0025],<br>図1-2<br>(ファミリーなし) | 1-5            |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

國方 康伸

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

5 7 9 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                          |                   |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                        | 関連する<br>請求項の番号    |
| Y                     | JP 57-43628 B2 (ザ・インターナショナル・ニッケル・カムパニー)<br>1982.09.16, 特許請求の範囲, 第2欄第13行―第16行, 第4欄第<br>20行―第29行, 第4欄第41行―第5欄第2行<br>& US 3902896 A, 請求項1, 第1欄第19行―第22行, 第3欄第27<br>行―第41行, 第3欄第58行―第4欄第3行<br>& GB 1437778 A | 1-5               |
| Y<br>A<br>—           | JP 2000-67862 A (住友金属鉱山株式会社)<br>2000.03.03, 特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                         | 4-5<br><u>1-3</u> |
| A                     | JP 2013-194269 A (三菱マテリアル株式会社)<br>2013.09.30, 段落[0015], [0025]―[0028], 図1<br>(ファミリーなし)                                                                                                                   | 1-5               |