

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成29年7月6日(2017.7.6)

【公開番号】特開2016-222976(P2016-222976A)

【公開日】平成28年12月28日(2016.12.28)

【年通号数】公開・登録公報2016-070

【出願番号】特願2015-110666(P2015-110666)

【国際特許分類】

C 22 B 23/00 (2006.01)

C 02 F 1/70 (2006.01)

H 01 M 4/525 (2010.01)

C 01 G 51/08 (2006.01)

【F I】

C 22 B 23/00 102

C 02 F 1/70 A

H 01 M 4/525

C 01 G 51/08

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月18日(2017.5.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【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置換反応によって不純物を除去する方法であつて、

前記塩化コバルトを含有する水溶液のpHを1.5以上2.5以下に調整することを特徴とする塩化コバルト水溶液の浄液方法。

【請求項2】

前記塩化コバルトを含有する水溶液の温度を、50よりも高く80以下に維持す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浄液方法。

【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浄液方法。

【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浄液方法。

【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り、  
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液体の状態で前記正極材の原料として使用する

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浄液方法。

【請求項6】

前記塩化コバルトを含有する水溶液の温度を、60以上80以下に維持する

ことを特徴とする請求項 2、3、4 または 5 記載の塩化コバルト水溶液の浄液方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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 pH 8 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。コバルトのロスを低減する上では、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 pH 8 よりも低い pH でも沈殿させることは可能であるものの、pH 8 よりも低い pH では水酸化銅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  $100 \text{ g-Co/L}$  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 pH 6 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、pH 6 では銅の溶解度は  $1.4 \text{ mg-Cu/L}$  となるので、銅の分離性が悪くなる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

第 1 発明の塩化コバルト水溶液の浄液方法は、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置換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の pH を 1.5 以上 2.5 以下に調整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浄液方法は、第 1 発明において、前記塩化コバルトを含有する水溶液の温度を、50 よりも高く 80 以下に維持することを特徴とする

第 3 発明の塩化コバルト水溶液の浄液方法は、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浄液方法は、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浄液方法は、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り、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液体の状態で前記正極材の原料として使用することを特徴とする。

第6発明の塩化コバルト水溶液の浄液方法は、第2、第3、第4または第5発明において、前記塩化コバルトを含有する水溶液の温度を、60以上80以下に維持することを特徴とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

第1発明によれば、塩化コバルトを含有する水溶液のpHを1.5以上2.5以下に調整しているので、金属ニッケル表面の不動態膜を効果的に除去することができる。不動態膜が除去されれば、金属ニッケルが塩化コバルトを含有する水溶液と接触するので、置換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、金属ニッケルを塩化コバルトを含有する水溶液に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、不動態膜を除去する速度が速くなるので、迅速に置換反応を開始させることができる。したがって、不純物の除去を効果的に行うことができる。

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にはニッケルが含まれる状態となる。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、液体のまま、ニッケルとコバルトを組成に含む非水系電解質二次電池の正極材を製造する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。

第6発明によれば、不動態膜を除去する速度が速くなるので、迅速に置換反応を開始させることができる。したがって、不純物の除去を効果的に行うことができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

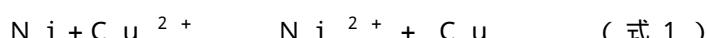
【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

図1に本発明の塩化コバルト水溶液の浄液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浄液方法では、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、置換反応によって銅を除去する。この置換反応の化学式を式1に示す。式1から分かるように、置換反応によって、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。



【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 9】

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浄液方法では、塩化コバルト水溶液のpHを、不動態膜を効果的に除去できる値に調整している。具体的には、塩化コバルト水溶液のpHを、1.5以上2.5以下に調整している。塩化コバルト水溶液のpHを上記のごときpHに調整すれば、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。

