

(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
2013 年 5 月 30 日(30.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/077168 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 23/00 (2006.01) *C22B 3/26* (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/078444
- (22) 国際出願日: 2012 年 11 月 2 日(02.11.2012)
- (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 2011-256472 2011 年 11 月 24 日(24.11.2011) JP
特願 2012-181882 2012 年 8 月 20 日(20.08.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1 Fukuoka (JP). 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 5-11-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 雅宏(GOTO, Masahiro); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 10 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 久保田 富生子(KUBOTA, Fukiko); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 10 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 馬場 雄三(BABA, Yuzo); 〒

8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 10 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 高野 雅俊(TAKANO, Masatoshi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 17-5 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 17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 尾崎 佳智(OZAKI, Yoshitomo); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).

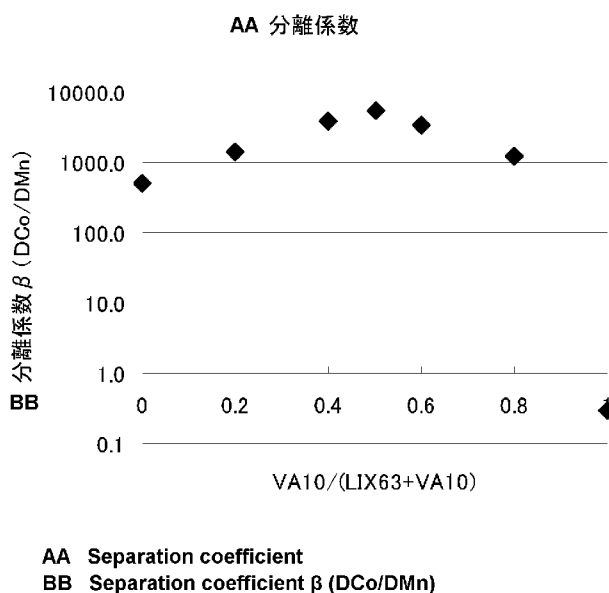
(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

[続葉有]

(54) Title: COBALT EXTRACTANT AND COBALT EXTRACTION METHOD

(54) 発明の名称: コバルト抽出剤及びコバルト抽出方法



(57) Abstract: Provided are a cobalt extractant capable of selectively extracting cobalt from an acidic solution containing a high concentration of manganese, and a cobalt extraction method in which the cobalt extractant is used. This cobalt extractant contains a carboxylic acid-based extractant and an oxime-based extractant, and the molar ratio between the two extractants is from 40:60 to 60:40. The carboxylic acid-based extractant is preferably selected from a versatic acid-based, naphthenic acid-based, oleic acid-based, or lauric acid-based substance or a combination thereof. The oxime-based extractant is preferably ketoxime-based. This cobalt extractant is preferably used for an acidic solution containing manganese and cobalt. The pH of the acidic solution is further preferably adjusted in advance to a range of 3.5 to 4.5 before the solution is subjected to solvent extraction using this cobalt extractant.

(57) 要約: マンガンを高濃度を含む酸性溶液からコバルトを選択的に抽出できるコバルト抽出剤及びこのコバルト抽出剤を用いたコバルト抽出方法を提供する。本発明のコバルト抽出剤はカルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とを含有し、これらのモル比は40:60~60:40である。カルボン酸系抽出剤はパーサチック酸系、ナフテン酸系、オレシム系であることが好ましく、オキシム系抽出剤はケトキシム系であることが好ましく、マンガン及びコバルトを含有する酸性溶液に対して用いることが好適であり、この酸性溶液に対し、予めpHを3.5以上4.5以下の範囲に調整してから本発明のコバルト抽出剤による溶媒抽出に付することがより好適である。

イン酸系、ラウリン酸系又はこれらの組合せから選択されるオキシム系であることが好ましく、本発明のコバルト抽出剤は、マンガン及びコバルトを含有する酸性溶液に対して用いることが好適であり、この酸性溶液に対し、予めpHを3.5以上4.5以下の範囲に調整してから本発明のコバルト抽出剤による溶媒抽出に付することがより好適である。



(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, 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, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：コバルト抽出剤及びコバルト抽出方法

技術分野

[0001] 本発明は、コバルト抽出剤及びコバルト抽出方法に関する。

背景技術

[0002] コバルトは、二次電池の正極材のほか、航空機のジェットエンジン等に使
用されるスーパーアロイ（高強度耐熱合金）等、産業で様々な用途として用
いられている。近年、省エネルギーが強く推進されており、自動車業界にお
いては、従来のガソリン車から、コバルトを使用した二次電池を搭載したハ
イブリッド車や電気自動車への移行が急速に進んでいる。

[0003] 上記の工業製品は、耐用年数が過ぎると、使用済み製品として大量に廃棄
物になることが予想される。しかし、コバルトは希少資源であり、そのほと
んどを輸入に頼っていることから、コバルトを使用済み製品からリサイクル
せずに廃棄物にすることは資源節約や資源セキュリティの観点から好まし
くない。最近ではこのような使用済み製品からコバルトを効果的に回収する
方法を確立することが強く望まれている。

[0004] ところで、上記の二次電池として、ニッケル水素電池やリチウムイオン電
池等が挙げられ、これらの正極剤には、希少金属であるコバルトの他にマン
ガンが使用されている。そして、リチウムイオン電池の正極材においては、
高価なコバルトに替わって安価なマンガンの比率を高くする傾向にある。最
近では使用済み電池から有価金属の回収が試みられており、回収法の一つと
して使用済み電池を炉に投入して溶解させ、メタルとスラグに分離してメタ
ルを回収する乾式法がある。しかし、この方法ではマンガンはスラグに移行
するため、コバルトのみしか回収できない。

[0005] その他、使用済み電池を酸に溶解して沈澱法、溶媒抽出法、電解採取等の
分離方法を用いて金属を回収する湿式法も知られている。例えば、沈澱法で
は、コバルトとマンガンを含む溶液のpHを調整し、硫化剤を添加してコバ

ルトの硫化澱物を得る方法や酸化剤を添加することでマンガンの酸化物澱物を得る方法が知られている（特許文献1参照）。しかし、この方法では、共沈が発生する等の課題があり、コバルトとマンガンとを完全に分離することは難しい。

[0006] また、電解採取法によってコバルトをメタルとして回収しようとした場合、高濃度のマンガンが存在する系では陽極表面にマンガン酸化物が析出し、陽極の劣化が促進されることが知られている。また、特有の着色した微細なマンガン酸化物が電解液中に浮遊し、電解採取で使用する濾布の目詰まりや、マンガン酸化物によるコバルトメタルの汚染を生じる等、安定した操業が難しい。

[0007] また、溶媒抽出法を用いてコバルトを回収しようとした場合、酸性抽出剤が広く用いられている。しかし、前述したように、最近ではリチウムイオン電池の正極剤に多くのマンガンが使用されていることから、電池の溶解液は高濃度のマンガンが存在し、このような系からコバルトを選択的かつ効果的に抽出する効果的な抽出剤は無い状況である。

[0008] ところで、2種類以上の抽出剤を混合して用いる場合、1種類の抽出剤を単独で用いる場合とは抽出挙動が変わることがある。このことを協同効果と呼んでいる。協同効果として、2種類以上の抽出剤を混合して用いることで、1種類の抽出剤を単独で用いる場合に比べて高収率で無電解ニッケル廃液からニッケルを回収できることが提案されている（特許文献2参照）。特許文献2に記載の発明によると、1種類の抽出剤を単独で用いる場合はニッケルをほとんど抽出できないにもかかわらず、2種類以上の抽出剤を混合して用いることで、pH調整を行うことなく、1回のバッチ抽出で98～99%のニッケルを回収できる。

[0009] また、カルボン酸系の抽出剤と、オキシム系の抽出剤とを混合し、コバルト、マンガン、カルシウム及びマグネシウムの混合溶液からコバルト及びマンガンを抽出することが提案されている（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開 2 0 0 0－2 3 4 1 3 0 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 1－5 2 2 5 0 号公報

特許文献3：米国特許出願公開第 2 0 0 8－0 0 3 8 1 6 8 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、従来の溶媒抽出法では、コバルト、マンガン、カルシウム及びマグネシウムの混合溶液からコバルト及びマンガンを抽出できるとどまり、コバルト及びマンガンの混合物からマンガンだけを選択的に抽出することは難しい。使用済み電池のリサイクルの他、現在コバルトを生産するために行われているコバルト製錬では原料がニッケル酸化鉱等のニッケル鉱石であるが、ニッケル酸化鉱にはコバルトに比してマンガンの比率が高く、その存在比率はコバルトの 5～10 倍程度である。そのため、コバルトを製錬するにあたり、コバルトとマンガンとの混合物からコバルトを選択的に抽出することは大きな課題となっている。

[0012] 本発明は、マンガンを高濃度に含む酸性溶液からコバルトを選択的に抽出できるコバルト抽出剤及びこのコバルト抽出剤を用いたコバルト抽出方法を提供することを目的とする。

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とを所定の割合で混合した混合物を用いることで上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0014] 具体的には、本発明では、以下のようなものを提供する。

[0015] (1) 本発明は、カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とのモル比が 40：60～60：40 であるコバルト抽出剤である。

[0016] (2) また、本発明は、前記カルボン酸系抽出剤は、バーサチック酸系、ナフテン酸系、オレイン酸系、ラウリン酸系又はこれらの組合せから選択さ

れる、(1)に記載のコバルト抽出剤である。

[0017] (3) また、本発明は、前記オキシム系抽出剤はケトキシム系抽出剤である、(1)又は(2)に記載のコバルト抽出剤である。

[0018] (4) また、本発明は、マンガン及びコバルトを含有する酸性溶液を、(1)から(3)のいずれかに記載のコバルト抽出剤による溶媒抽出に付し、前記酸性溶液から前記コバルトを抽出するコバルト抽出方法である。

[0019] (5) また、本発明は、前記酸性溶液のpHを3.5以上4.5以下の範囲に調整した後に前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、(4)に記載のコバルト抽出方法である。

発明の効果

[0020] 本発明によって、高濃度のマンガンを含む溶液からコバルトを選択的かつ工業的に分離するのに適した抽出剤及び操業方法を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とのモル比が異なる種々のコバルト抽出剤を用いて、コバルト及びマンガンを含む酸性溶液からコバルトを抽出したときのモル比と分離係数との関係を示す。

[図2]コバルト及びマンガンを含み、オキシム系抽出剤がバーサチック酸であるコバルト抽出剤をpHが異なる種々の酸性溶液に加えたときのpHとコバルト抽出率との関係を示す。

[図3]コバルト及びマンガンを含み、オキシム系抽出剤がナフテン酸であるコバルト抽出剤をpHが異なる種々の酸性溶液に加えたときのpHとコバルト抽出率との関係を示す。

[図4]コバルト及びマンガンを含み、オキシム系抽出剤がオレイン酸であるコバルト抽出剤をpHが異なる種々の酸性溶液に加えたときのpHとコバルト抽出率との関係を示す。

[図5]コバルト及びマンガンを含み、オキシム系抽出剤がラウリン酸であるコバルト抽出剤をpHが異なる種々の酸性溶液に加えたときのpHとコバルト抽出率との関係を示す。

[図6]コバルト及びマンガンを含み、pHが異なる種々の酸性溶液にコバルト抽出剤を加えたときのpHと分離係数との関係を示す。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0023] <コバルト抽出剤>

本発明におけるコバルト抽出剤は、カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤との混合物である。カルボン酸系抽出剤のカルボキシル基に結合する有機基はどのような構造のものでも良いが、工業的に広く用いられており、入手しやすいものが好ましい。この条件を満たす抽出剤として、バーサチック酸系、ナフテン酸系、オレイン酸系、ラウリン酸系又はこれらの組合せから選択されるものが挙げられる。本実施形態において、「バーサチック酸系」の記載は、バーサチック酸そのものと、バーサチック酸のほか、副成分として他の成分を含むものとの両方を含むことを示す。また、「ナフテン酸系」、「オレイン酸系」、「ラウリン酸系」の記載も同様である。このような抽出剤の市販品としてV A - 1 0（商品名、モメンティブ・スペシャルティケミカルズ社製）等が知られている。

[0024] オキシム系抽出剤は、ケトキシム、アルドキシム等、どのようなオキシム系抽出剤であっても良いが、上記のカルボン酸系抽出剤と同様に工業的に広く用いられており、入手しやすいものが好ましい。この条件を満たす抽出剤としては、ケトキシムである5，8－ジエチル－7－ヒドロキシ－6－ドデカンオキシム（商品名：L I X 6 3，コグニス社製）が市販品として知られている。

[0025] カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とのモル比は、20：80～80：20であればよいが、工業生産としての実用性が高まる点で40：60～60：40であることが好ましい。また、高濃度のマンガンを含む溶液からコバルトだけをより選択的に抽出できる点で、50：50であることがより

好ましい。

[0026] また、通常、抽出剤は粘度が高く、そのまま溶媒抽出に使用した場合、水相との相分離性が悪くなるなど作業面への悪影響がある。粘度を下げるため、抽出剤を希釈剤で希釈することが一般的に行われる。希釈剤は、抽出剤と、有価金属であるコバルトの錯体とを溶解できるものであればどのようなものであってもよく、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。希釈剤は、単独でも複数混合しても良く、1-オクタノールのようなアルコール類を混合しても良い。

[0027] <コバルト抽出方法>

上記のコバルト抽出剤を用いてコバルトを抽出するには、コバルトイオンを含む酸性水溶液を調整し、この酸性水溶液と上記コバルト抽出剤とを混合して攪拌する。その後、混合溶液の水相と有機相とを分液漏斗で分離することで、有機相にコバルトイオンを選択的に抽出することができる。

[0028] 酸性水溶液に含まれるコバルト及びマンガンの比率は、コバルト1重量部に対してマンガン50重量部未満であれば、どのような比率であってもよい。マンガンの量がコバルト1重量部に対して50質量部を超えると、コバルトだけでなく、マンガンも抽出されてしまう可能性があるため、好ましくない。

[0029] コバルトとマンガンを含む酸性水溶液から、コバルトを効率的に回収するためには、コバルトとマンガンを含む酸性水溶液のpHを3.5以上4.5以下に調整した後に、上記コバルト抽出剤を加えることが好ましい。pHが3.5未満であると、コバルトを十分に抽出できない可能性があるため、好ましくない。pHが4.5を超えると、コバルトだけでなく、マンガンも抽出されてしまう可能性があるため、好ましくない。

[0030] 攪拌は、コバルト抽出剤と酸性水溶液とを混合したときに有機相と水相とが分離しない程度に十分な回転数で行えばよい。酸性水溶液からコバルトを高収率で抽出できるようにするため、攪拌時間は、20分以上であることが

好ましい。その際、水溶液中のpHが低下するため、適宜、アルカリ水溶液を添加して所定のpHに維持する。

実施例

[0031] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

[0032] [表1]

カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤との混合比

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
VA-10 (mol/l)	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	0	1.0
LIX63 (mol/l)	0.8	0.4	0.5	0.4	0.2	1.0	0

[0033] <実施例1～5、比較例1、2>

カルボン酸系抽出剤として上記VA-10を使用し、オキシム系抽出剤として上記LIX63を使用した。これら2つの抽出剤をモル濃度が表1に示す値になるように希釈剤（商品名：テクリーンN20、JX日鉱日石エネルギー社製）で希釈した溶液を実施例1～5及び比較例1、2のコバルト抽出剤とした。

[0034] <分離性能の評価>

マンガンを5.0g/lと、コバルトを0.1g/lとを含み、pHを4.0に調整した硫酸水溶液20mlと、実施例又は比較例のコバルト抽出剤20mlとを混合し、回転数650rpmで20分間攪拌した。このとき、硫酸水溶液中のpHを4.0に維持するため、0.2mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を適宜添加した。その後、混合溶液の水相と有機相とを分液漏斗で分離し、抽出残液（水相）に対して、誘導プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）を用いた元素分析を行うことによって、マンガンに対するコバルトの分離係数（コバルト／マンガン）を求めた。結果を表2及び図1に示す。分離係数が5000以上である場合を“◎”とし、3000以上5000未満である場合を“○”とし、1000以上3000未満である場合を“△”とし、1000未満である場合を“×”とした。

[0035] [表2]

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
分離係数 β (D_{Co}/D_{Mn})	1407	3799	5430	3425	1208	504	0.29
	$\triangle$	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\triangle$	$\times$	$\times$

[0036] カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とを混合した混合溶媒を用いた場合（実施例 1 ～ 5）、カルボン酸系抽出剤だけ（比較例 2）、オキシム系抽出剤だけ（比較例 1）である場合に比べ、著しく高い分離係数が得られた。すなわち、協同効果（共同効果ともいう）によって、極めて高濃度（コバルトの 50 倍）の濃度のマンガンを含むコバルト／マンガンの混合溶液からコバルトだけを高純度で回収できることが確認された。

[0037] とりわけ、カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とのモル比が 60 : 40 ～ 40 : 60 である場合、分離係数が 3000 を超え、良好な分離性を有することが確認された（実施例 1 ～ 3）。また、カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とのモル比が 50 : 50 である場合（実施例 3）、他の割合で混合する場合に比べ、より高い協同効果を得られることが確認された。

[0038] [表3]

		コバルト抽出剤			
		A (実施例 3)	B	C	D
カルボン酸系 抽出剤	VA-10 (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5
	LIX63 (mol/l)	0.5			
オキシム系 抽出剤	ナフテン酸 (mol/l)		0.5		
	オレイン酸 (mol/l)			0.5	
	ラウリン酸 (mol/l)				0.5

[0039] <コバルト抽出剤 A ～ D の調製>

カルボン酸系抽出剤として上記 VA-10 を使用し、オキシム系抽出剤として上記 LIX63 のほか、ナフテン酸、オレイン酸及びラウリン酸（いずれも和光純薬工業株式会社製）を使用した。これら 2 つの抽出剤をモル濃度が表 3 に示す値になるように上記希釈剤（テクリーン N20）で希釈し、コバルト抽出剤 A ～ D とした。

[0040] [表4]

	実施例			比較例			
	11	12	13	11	12	13	14
混合 pH	3.5	4.0	4.5	2.0	2.5	3.0	5.0

[0041] <実施例 11～13、比較例 11～14>

pHの比較は、上記A～Dのコバルト抽出剤を用いて行った。硫酸水溶液中のpHを表4に示す値に調整したことで、攪拌中の硫酸水溶液中のpHを表4に示す値に維持したこと以外は、実施例3と同じ方法でコバルト抽出剤／酸性溶液の混合溶液の水相と有機相とを分液漏斗で分離した。そして、抽出残液（水相）に対して、誘導プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）を用いた元素分析を行うことによって、コバルト及びマンガンの水相から有機相への抽出率と、マンガンに対するコバルトの分離係数（コバルト／マンガン）とを求めた。結果を表5に示す。また、pHと抽出率との関係を、オキシム系抽出剤の種類毎に図2～図5に示し、pHと分離係数との関係を図6に示す。

[0042] [表5]

			実施例			比較例			
			11	12	13	11	12	13	14
A (ハニースチック酸)	抽出率 (%)	Co	92	100	100	7.4	15	44	100
		Mn	1	5.6	22	0.96	4.7	3.6	45
	分離係数 β (D_{Co}/D_{Mn})		1133	5430	2631	8.3	3.5	21.2	711
B (ナフテン酸)	抽出率 (%)	Co	79	98	100	7.9	8.7	28	100
		Mn	10.4	6.9	12.9	5.8	7.1	16.0	41.8
	分離係数 β (D_{Co}/D_{Mn})		32	690	4730	1.4	1.2	2	906.9
C (オレイン酸)	抽出率 (%)	Co	94	99	100	6.5	16.4	52	100
		Mn	4.1	10.3	37.1	4.8	9.1	5.0	62.6
	分離係数 β (D_{Co}/D_{Mn})		341	966.8	1231	1.4	2	20	345.7
D (ラウリン酸)	抽出率 (%)	Co	90	99	100	3.9	14.1	45	100
		Mn	15.7	8.8	26.5	13.8	8.6	6.4	51.8
	分離係数 β (D_{Co}/D_{Mn})		46	1134	1943	0.3	1.7	12	793.4

[0043] 酸性溶液のpHを3.5以上4.5以下の範囲に調整した後に溶媒抽出に付すと、極めて高濃度（コバルトの50倍）の濃度のマンガンを含むコバル

ト／マンガンの混合溶液からコバルトだけを高収率かつ高純度で回収できることが確認された（実施例 11～13）。カルボン酸系抽出剤の種類は、バーサチック酸系、ナフテン酸系、オレイン酸系、ラウリン酸系のいずれであっても良好な結果を示した。

[0044] 一方、酸性溶液の pH が 3.0 以下であると、コバルトの抽出率が 50% 以下であり、コバルト／マンガンの混合溶液からコバルトを高収率で回収できない可能性があることが確認された（比較例 11～13）。また、酸性溶液の pH を 3.0 以下であると、分離係数も低いことが確認された。

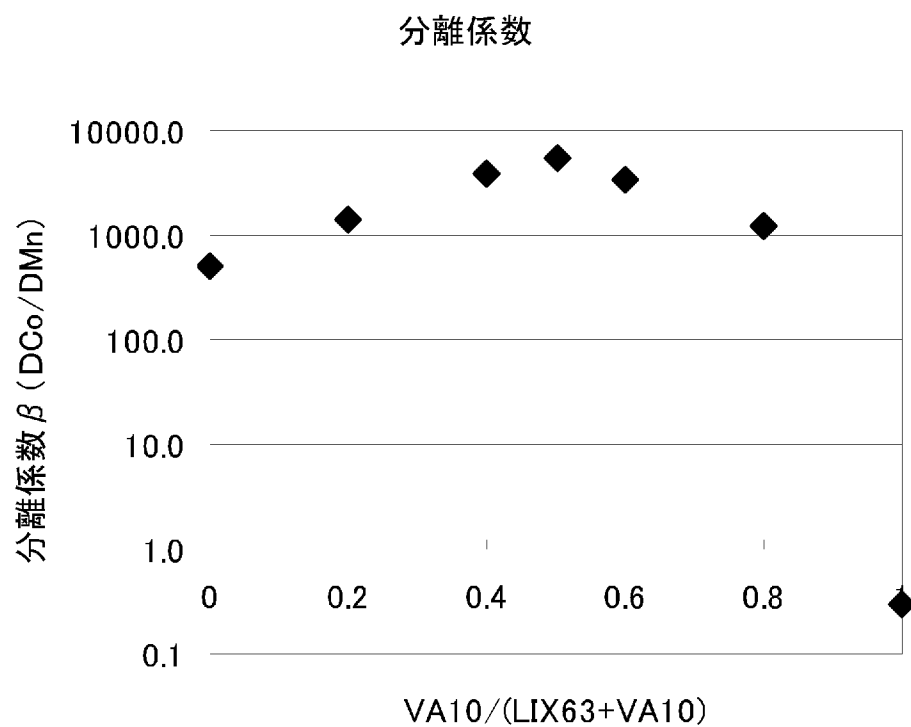
[0045] そして、酸性溶液の pH が 5.0 以上であると、コバルトだけでなく、マンガンも抽出され得ることが確認された（比較例 14）。

[0046] 以上のように、コバルト及びマンガンを重量比で 1 : 50 以下の割合で含有する酸性溶液を pH が 3.5 以上 4.5 以下になるように調整し、当該酸性溶液を、バーサチック酸系抽出剤とケトキシム系抽出剤とのモル比が 40 : 60～60 : 40 であるコバルト抽出剤による溶媒抽出に付すことで、マンガンを高濃度に含む酸性溶液からコバルトを高純度かつ高収率で抽出でき、工業生産としての実用性も高いことが確認された。

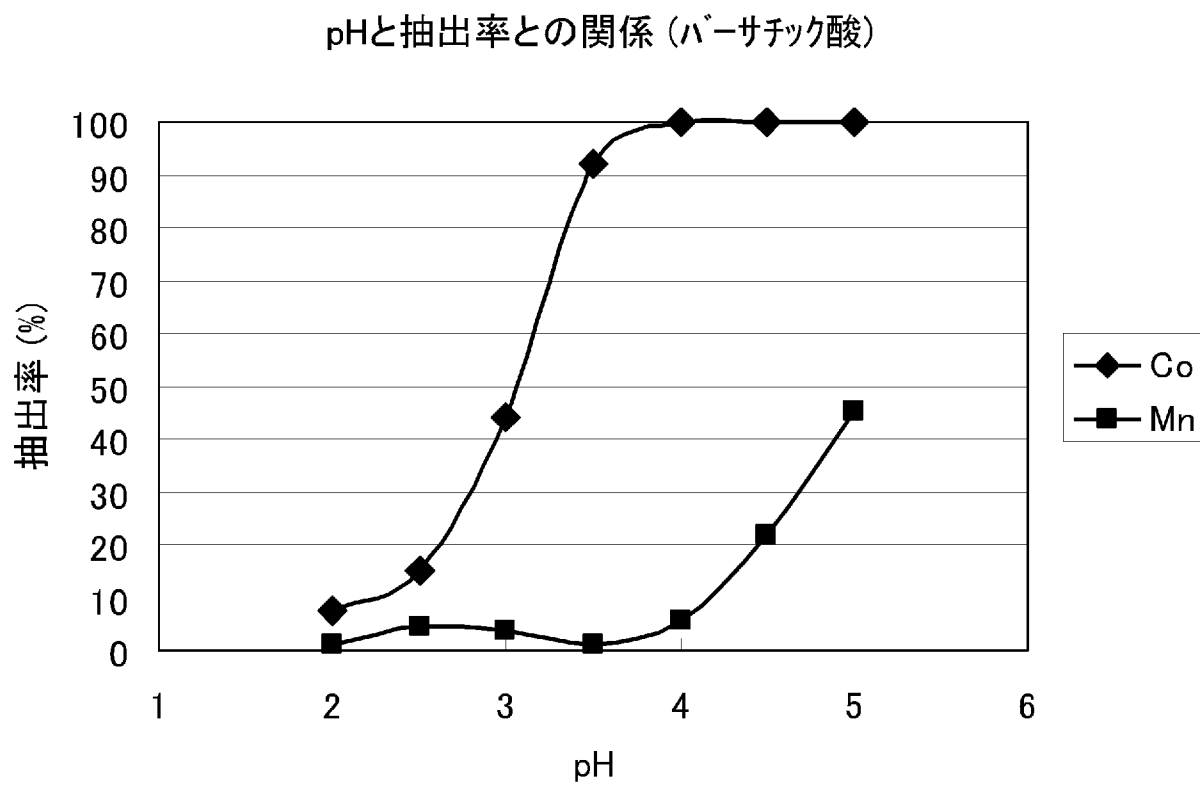
請求の範囲

- [請求項1] カルボン酸系抽出剤とオキシム系抽出剤とのモル比が40：60～60：40であるコバルト抽出剤。
- [請求項2] 前記カルボン酸系抽出剤は、バーサチック酸系、ナフテン酸系、オレイン酸系、ラウリン酸系又はこれらの組合せから選択される、請求項1に記載のコバルト抽出剤。
- [請求項3] 前記オキシム系抽出剤はケトキシム系抽出剤である、請求項1又は2に記載のコバルト抽出剤。
- [請求項4] マンガン及びコバルトを含有する酸性溶液を、請求項1から3のいずれか記載のコバルト抽出剤による溶媒抽出に付し、前記酸性溶液から前記コバルトを抽出するコバルト抽出方法。
- [請求項5] 前記酸性溶液のpHを3.5以上4.5以下の範囲に調整した後に前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、請求項4に記載のコバルト抽出方法。

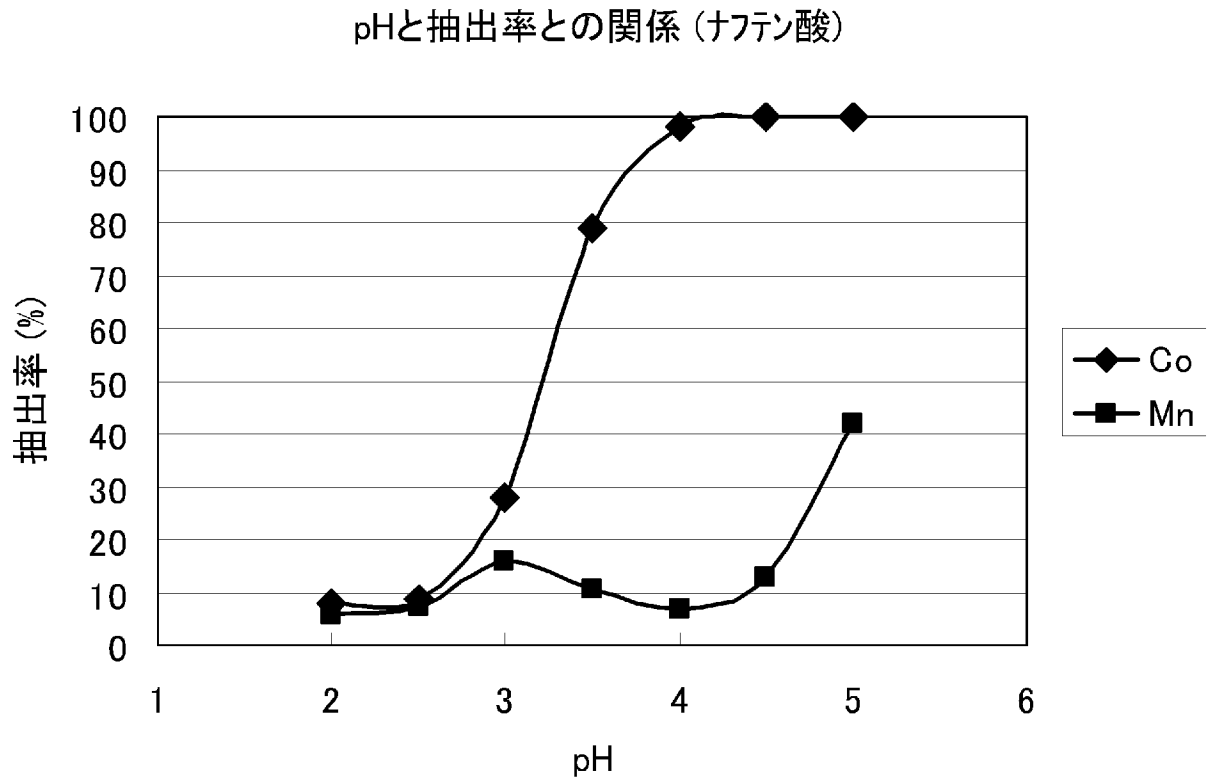
[図1]



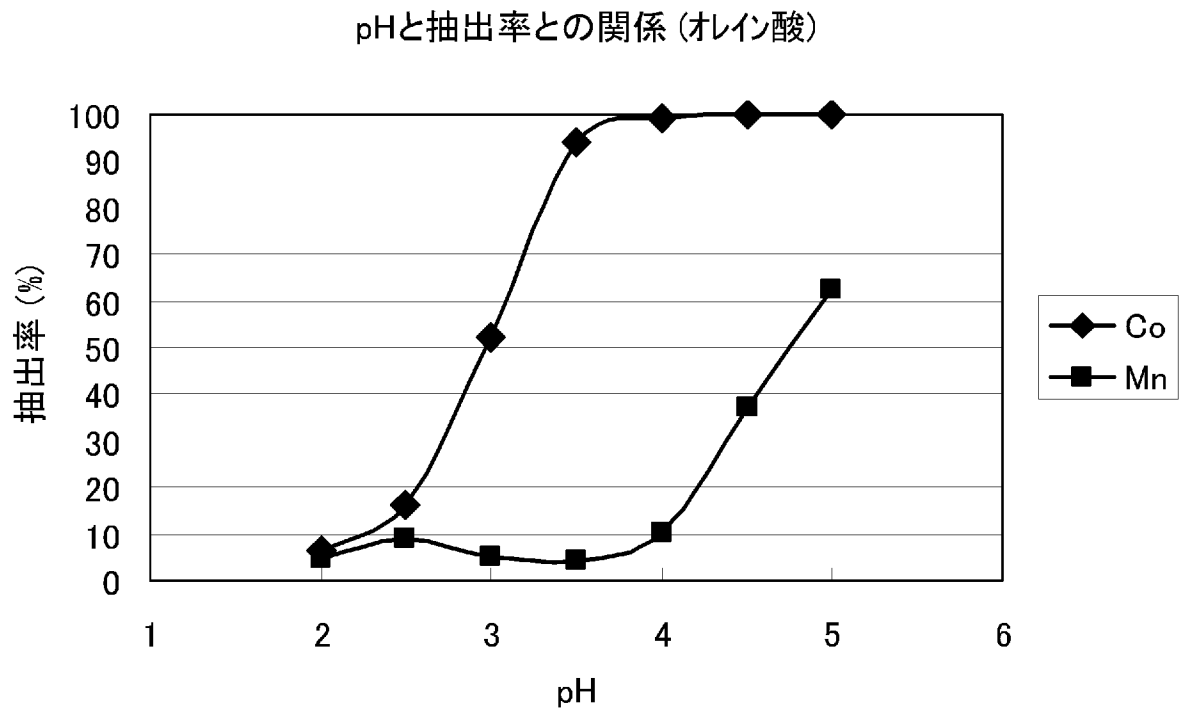
[図2]



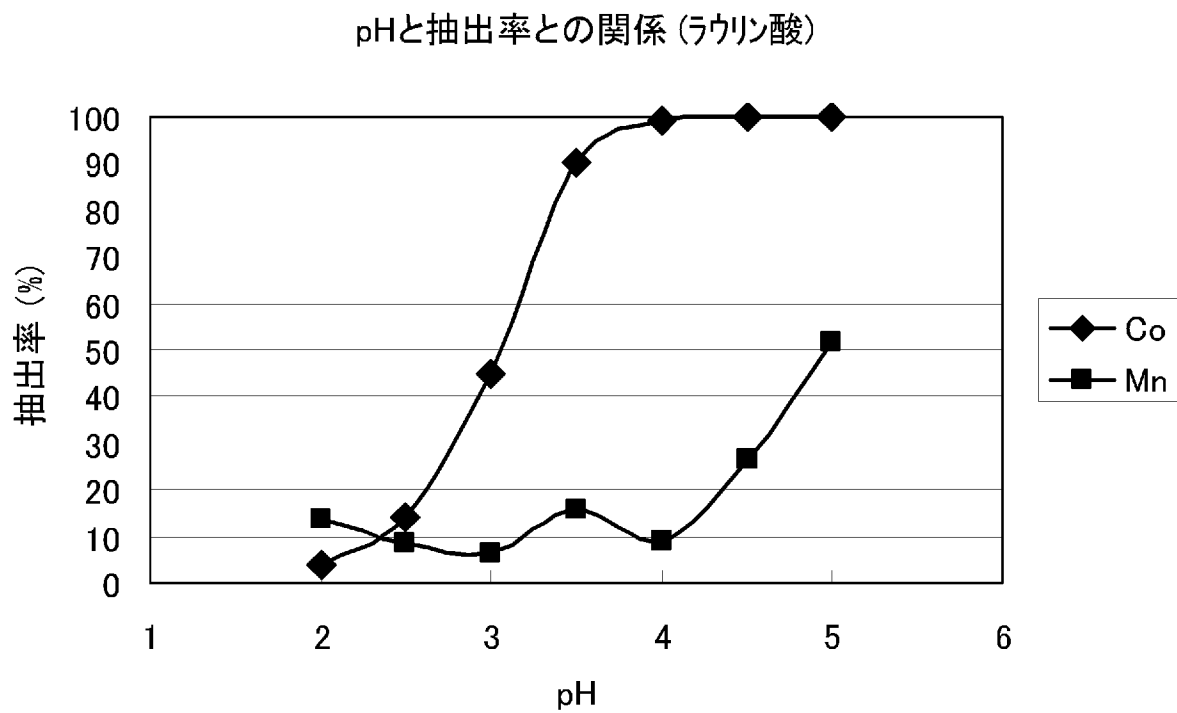
[図3]



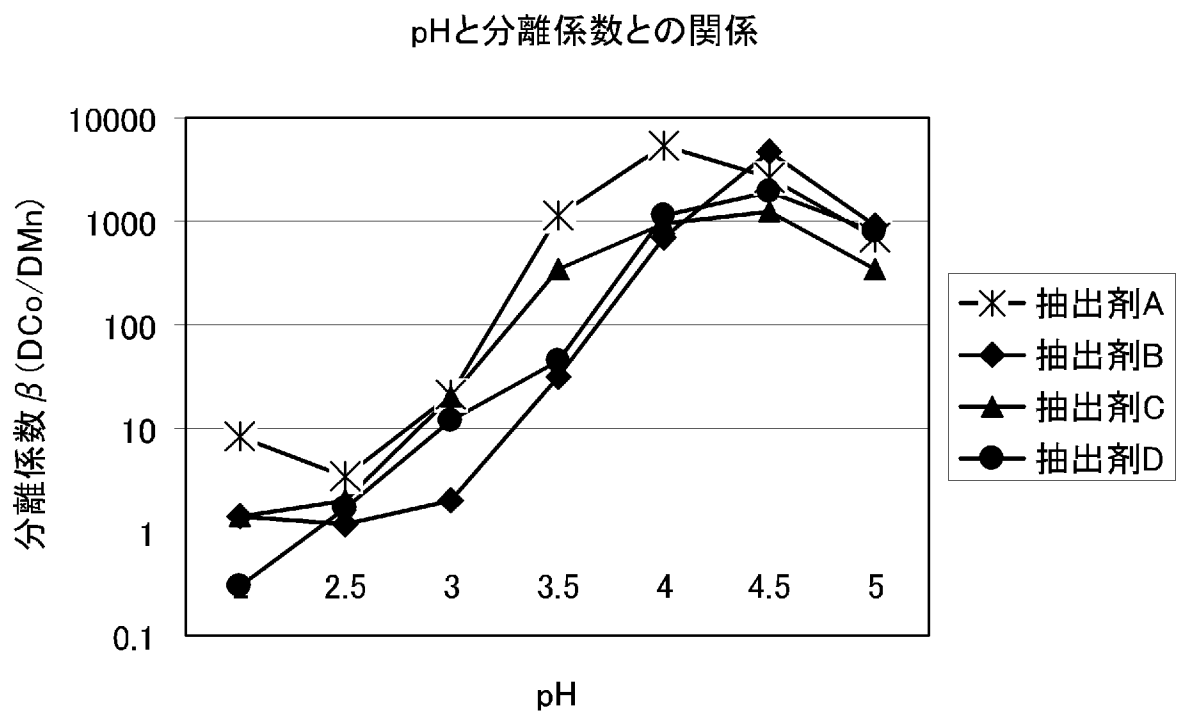
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B23/00(2006.01)i, B01D11/04(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, H01M10/54(2006.01)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)

C22B23/00, B01D11/04, C22B3/26, H01M10/54

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X	WO 2005/073415 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION), 11 August 2005 (11.08.2005), claims; page 3, line 1 to page 4, line 3; page 6, line 34 to page 12, line 35; fig. 2 & US 2008/0038168 A1 & US 2007/0248514 A1 & US 7935322 B2 & WO 2005/073416 A1	1-5
X A	JP 58-77538 A (Council for Mineral Technology), 10 May 1983 (10.05.1983), claims & US 4528167 A & GB 2109357 A & DE 3219660 A & FR 2515687 A	1-3 4, 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
17 January, 2013 (17.01.13)Date of mailing of the international search report
29 January, 2013 (29.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B23/00(2006.01)i, B01D11/04(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, H01M10/54(2006.01)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. C22B23/00, B01D11/04, C22B3/26, H01M10/54

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 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 請求項の番号
X	WO 2005/073415 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 2005.08.11, 特許請求の範囲、第3頁1行―第4頁3行、 第6頁34行―第12頁35行、図2 & US 2008/0038168 A1 & US 2007/0248514 A1 & US 7935322 B2 & WO 2005/073416 A1	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

1 7 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 1 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

酒井 英夫

4 E

5 0 7 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
X <u>A</u>	JP 58-77538 A (カウンシル・フォー・ミネラル・テクノロジー) 1983.05.10, 特許請求の範囲 & US 4528167 A & GB 2109357 A & DE 3219660 A & FR 2515687 A	1-3 <u>4, 5</u>