

第2屆大專校院綠色化學創意競賽 創意說明書

一、主題

以氯化膽鹼-丙二酸之深共熔溶劑回收廢鋰電池中鈷金屬之研究

二、動機

鋰離子電池(Lithium Ion Battery, LIB)作為可充電電源因其具備有質量輕、能量密度高、工作電位高等特性，被廣泛應用於筆記型電腦、手機、平板等便攜式電子產品，近年來亦往電動車輛上發展；也因為其相對環保性、放電平穩、循環壽命長的特性而逐漸取代鎳氫、鎳鎘與鉛酸電池等作為主要電源，對於LIB的大量需求，將帶來相應數量的廢棄LIB，在電動汽車行業蓬勃發展的推動下，預估到2050年時，已淘汰的LIB電池組的數量將成倍增加。廢鋰離子電池中存在著重金屬、電解質等有害物質，若不加以處置，可能會對環境和人類造成危害，然而其中也包含一定量的貴重金屬如鈷、鎳等，因此從廢鋰離子電池中以對環境無害的方式提取高附加價值的金屬，對於回收和保護戰略性金屬價值以及減輕或消除潛在的生態風險有重要意義。廢LIB中的鈷具有戰略意義，被廣泛應用於工業和軍事領域，為可再充電電池中最有價值元素，至2020年時最新價格為每噸28,500美元。

目前國內廢鋰電池僅有一家業者可自行回收處理，其他仍多是回收分類後送至境外處理。新型綠色溶劑深共熔溶劑(Deep eutectic solvents, DES)最早是由Abbott等人於2003年時提出，主要是以氫鍵供體(HBD)與受體(HBA)組合而成，其物化性質與離子液體相似，但製備過程較簡單且應用更廣泛，成本也較低；而此溶劑已被證實能有效地從礦物中提取金屬，與一般濕法冶金程序相比，不須額外添加還原劑或成本高的萃取劑，即可選擇性的提取金屬目標物，其中氯化膽鹼-丙二酸為一典型之DES，其對於金屬氧化物的溶解度與其他形式之DES相比之下較高，然而其大多應用於生物處理等方面，對於回收廢鋰電池中金屬之研究頗少。

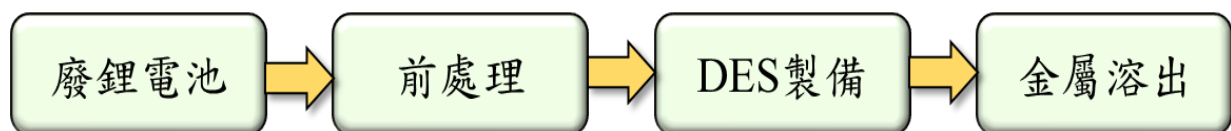
三、目的

目前國內回收廢鋰電池技術主要分為火法冶金法與濕式冶金法，然而火法冶金技術所需設置成本及營運成本較高，且需要的市場規模較大，以經濟成本考量，國內較適合以濕式冶金法來回收廢鋰電池。但濕式冶金技術大多使用如強酸強鹼等具強腐蝕性溶液，或是成本高之萃取劑，回收步驟也較為繁瑣，因此本實驗目的在於以成本相對較低、回收步驟較為簡易且對環境較無負擔之方法回收廢鋰電池中鈷金屬，而在深共熔溶劑溶解廢鋰電池中鈷金屬之相關研究中，以氯化膽鹼-乙二醇合成之DES對NMC電池中鈷溶出率在180°C下反應24 h，可溶出32%的鈷(Tran et al., 2019)；而以氯化膽鹼-尿素合成之DES對Ni-MH電池中鈷溶出率在95°C下反應24 h，可溶出53%的鈷(Castro et al., 2020)，兩者反應的時間皆較長，

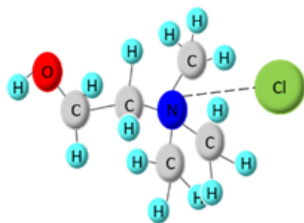
因此本實驗將尋求不同組合之DES，初步建立其能縮短反應時間及提高鈷溶出率之可行性，相關文獻中發現氯化膽鹼與丙二酸組合之DES對金屬氧化物的溶解度高於氯化膽鹼-乙二醇與氯化膽鹼-尿素組合之DES(Abbott et al., 2006)，因此本實驗將以氯化膽鹼-丙二酸作為本研究使用DES之HBA與HBD，並且探討其莫耳比、加熱溫度、反應時間及DES使用克數對廢鋰電池中鈷溶出率之影響，並以全因子分析實驗設計探討其最佳溶出條件。

四、設計大綱 (含流程圖及照片更佳)

本實驗流程大綱如下所示，將收集之廢棄鋰離子電池經前處理後所得之正極材料作為原料來源，加入製備之DES進行金屬溶出步驟，並以實驗設計法(Design of Experiments, DOE)設計實驗組數，探討HBA與HBD莫耳比、反應溫度、反應時間及DES使用量對正極材料中金屬溶出率之影響。

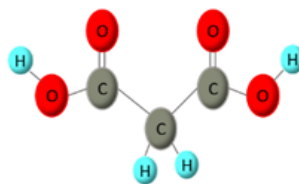


Hydrogen Bond Acceptor (HBA)



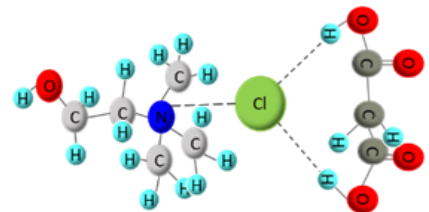
Choline Chloride (ChCl)

Hydrogen Bond Donor (HBD)



Malonic Acid (MA)

Deep Eutectic Solvent (DES)

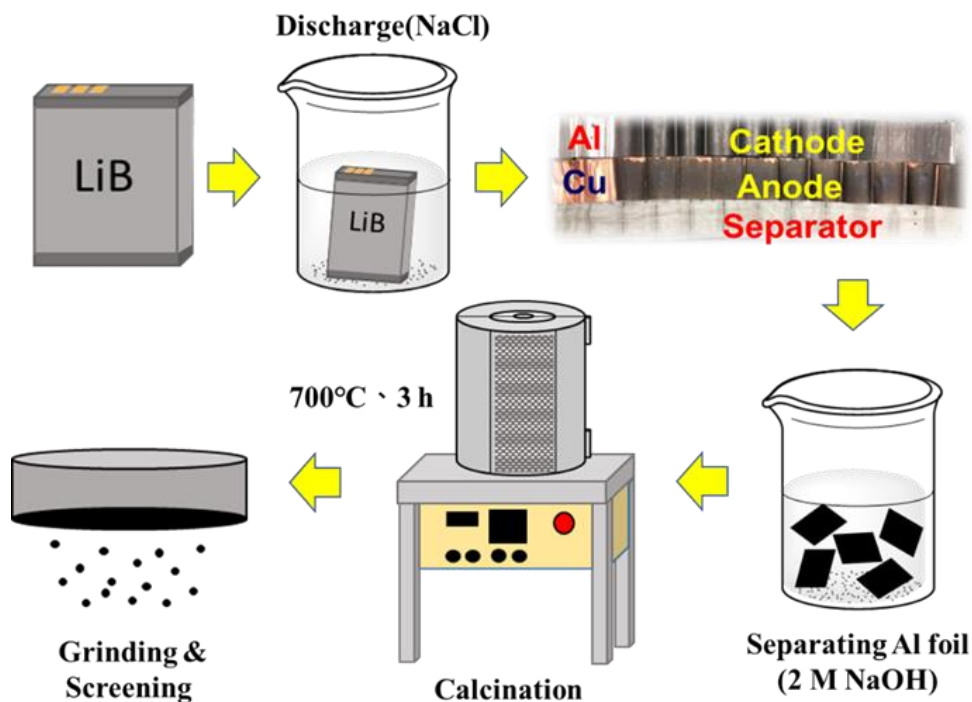


ChCl-MA

實驗步驟

一、廢棄鋰電池前處理

1. 放電：使用1 M NaCl溶液進行廢鋰電池放電24小時。
2. 拆解：拆除電池塑膠及金屬框架，取出含鋁箔之正極材料，並將其尺寸裁切至適當大小備用。
3. 剝離鋁箔：將正極材料浸漬於2 M NaOH溶液中2小時，以利正極活性材料與塑膠隔膜剝離。
4. 鍛燒：過濾收集之正極材料在105°C 條件下烘乾24小時，再以700°C 鍛燒3小時，以去除有機碳、聚偏二氟乙烯與黏結劑。
5. 研磨：以粉碎機研磨樣品並過篩至0.15 mm以下，以利後續實驗反應接觸面積增加。



二、金屬全量分析

本實驗參考環檢所公告之土壤中重金屬檢測方法－微波輔助王水消化法NIEA S301.61B，檢測廢鋰電池中各金屬含量。秤取0.3 g正極材料粉末置於消化瓶內，並加入6 ml濃鹽酸及3 ml濃硝酸，以微波功率600 W、升溫時間15分鐘至 $175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 持續加熱10分鐘進行。並且以下列計算方式求得金屬全量：

正極材料中重金屬濃度(mg/kg) =

C：檢量線求得之濃度(mg/L)。

V：消化液定量體積(L)， $V=0.05\text{ L}$ 。

f：上機測試時之稀釋倍數。

W：樣品取樣量(g)

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ ：樣品之水分含量(%)

三、DES製備

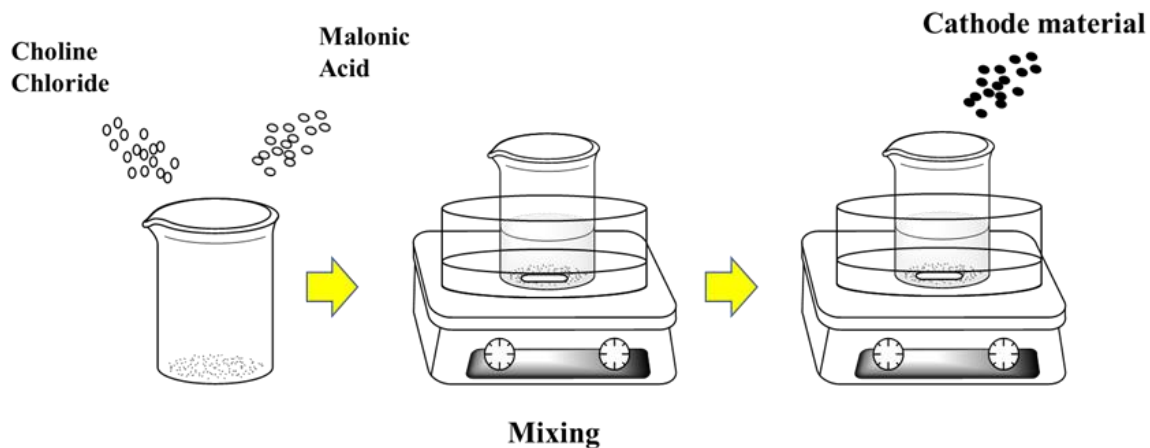
在 80°C 溫度下將氯化膽鹼(Choline chloride)與丙二酸(Malonic acid)依以下實驗參數均勻混合至無色，所有實驗皆於磁石攪拌機上進行：

1. 莫耳比: 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1
2. DES克數: 10、20、30、40、50 g

四、 金屬溶出

加入0.3 g正極材料粉末於以下實驗參數進行金屬溶出試驗:

1. 加熱溫度:50、70、90、110、130°C
2. 反應時間:0.5、1、1.5、2、2.5 h。



五、 實驗設計法

本研究以Minitab 17的 2^k 實驗設計作為參數設定之參考依據，初步了解因子對反應變數之影響，其中”2”代表兩個水準(+、-)，k為因子數，依照(+、-)模擬組數進行實驗並將其實驗結果執行變異數分析、主因子效應、殘差分析等統計分析，最後以反應曲面法尋求最佳操作設定。

1. 變異數分析(Analysis of Variance, ANOVA)

變異數分析為一種試驗設計的基本統計方法，主要用於檢查兩個或多個組的均值彼此是否具有顯著差異。透過比較不同樣本的平均值來檢查一個或多個因子(factor)的影響(Singh, 2018)。

a. f檢定:

將二個獨立的樣本變異數代入分母及分子，會獲得檢測的F值以此來檢測差異的顯著性，相關計算公式如式3-1。

$$F_0 = \frac{SS_R/k}{SS_E/(n-k-1)} = \frac{MS_R}{MS_E}$$

b. p值:

為一機率值，用來觀察各個因子是否具有顯著性的差異，其中 $p < 0.05$ 則代表模型或所選變異量為有意義(Tanong et

al.,2016)。

c. R^2 值:

$R\text{-sq} > 0.80$ 表示實驗值與此統計模型的預測值之間呈一致性 (Tanong et al.,2016)，為符合常態分佈，相關計算公式如式3-2。

$$R^2 = \frac{SS_R}{S_{yy}} = 1 - \frac{SS_E}{S_{yy}}$$

2. 主因子效應(Main effect plot):

主因子效應為設計參數或過程變量的每個級別之平均響應值的圖。可以此比較各種因素影響的相對強度。主因子效應符號的影響方向說明了平均反應值的增大或減小，幅度則代表影響強度(Antony, 2014)。

3. 殘差分析(Residuals analysis):

殘差是觀察值（從實驗中獲得）與預測值或擬合值之間的平均差。若是殘差大致落在直線附近，則表示呈現常態分佈。

4. 反應曲面法(Response surface method):

可用於建立所需的反應值和操作條件，確認整體流程最佳化參數，利用兩者以上的因子在不同水準之下，對實驗反應產生的影響，建構出實驗的反應曲面。藉由反應曲面所表示的反曲點找到最佳參數的範圍。在等高線圖中，將反應面視為二維平面，在該平面上，將具有相同反應的所有點連接以產生恆定反應的等高線。如回歸模型僅包含主因子效應而沒有交互作用，則模擬的反應曲面會呈現一不彎曲且筆直之平面(等高線為一直線) (Antony, 2014)。