

第 2 屆大專校院綠色化學創意競賽成果報告書

組別：□大專組；■研究組

隊伍名稱：國立中山大學環工所綠色能源與污染防治實驗室

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

摘要（300字以內）

科技的進步、電子產品的普及化使得廢鋰電池的回收成為世界各地備受關注的重要議題之一，而深共熔溶劑(Deep eutectic solvents, DES)為近年來備受矚目的新型綠色溶劑，已被證實能有效從廢鋰電池中提取金屬氧化物，與濕式冶金法相比其程序較簡單且成本較低，因此以對環境較無害的方式提取廢鋰電池中高附加價值金屬對於減輕生態風險具有重要意義。本研究以氯化膽鹼-丙二酸所合成之 DES 作為回收廢鋰電池中鈷金屬之綠色溶劑，並以實驗設計法(Design of experiment, DOE)輔助 DES 回收金屬之參數設計。研究數據顯示以氯化膽鹼/丙二酸莫耳比為 1:3、反應時間 2.5 h、加熱溫度 130°C 及 DES 克數 10 g 的最佳條件下，鈷的溶出率為 70.7%，而經變異數分析結果觀察到影響鈷溶出率之最為顯著因子為莫耳比及反應溫度。

壹、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(Shih et al., 2019)，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(Chen et al., 2018)。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、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。

貳、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，且需要的市場規模相對較大，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。

參、設備及器材

一、藥品

本實驗所使用之原料、藥品來源及用途如下表 3-1 所示，使用藥品純度均為試藥級以上。

表 3-1 本實驗所使用之藥品

名稱	化學名	化學式	產品來源	用途
廢棄鋰電池			延龍再生科技股份有限公司	含鈷之原料
氯化鈉	Sodium chloride	NaCl (99%)	Sigma-Aldrich	鋰電池放電之藥品
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	NaOH (98%)	Sigma-Aldrich	脫離鋁箔之藥品
23 項混合物 ICP 標準品			Accu Standard	金屬濃度分析藥品
濃硝酸	Nitric acid	HNO ₃ (70%)	Sigma-Aldrich	微波消化之藥品
濃鹽酸	Hydrochloric acid	HCl (37%)	Sigma-Aldrich	
氯化膽鹼	Choline chloride	C ₅ H ₁₄ ClNO (98%)	Alfa Aesar	DES 溶解金屬之藥品
丙二酸	Malonic acid	C ₃ H ₄ O ₄ (99%)	Alfa Aesar	
氬氣		Ar		ICP 分析之氣體

二、設備

本實驗所使用之儀器設備主要為鍛燒爐、粉碎機、感應耦合電漿發射光譜儀及微波消化系統，其詳細介紹如下所示：

(一) 鍛燒爐

鍛燒為對固體材料或金屬礦物的一種加熱過程，以天然氣、油和電作為能源，可除去材料內揮發性物質或使某些成分產生熱解離。在高溫情況下亦可對碳素材料進行熱處理，改善原材料特性，應用於回收稀有金屬、催化劑生產及煉鐵等。本研究將以鍛燒爐對前處理過後之正極材料在高溫情況下將碳及聚偏二氟乙烯等揮發性物質去除，反應裝置如圖 3-1。

(二) 粉碎機

粉碎機是以物理機械的方式將前處理過後之正極材料研磨至粉末狀，並以 100 mesh 尺寸之篩網過篩使樣品顆粒粒徑 $\leq 0.15 \text{ mm}$ ，減小其顆粒尺寸可增加後續與消化液之接觸表面積並且加速其反應速率，便於進行重金屬成分分析。本研究所使用之粉碎機馬力為 1200W，轉速可到 25000 rpm，每批粉碎重量可到 250 g，反應裝置如圖 3-2。



圖 3-1 鍛燒爐



圖 3-2 粉碎機

(三) 感應耦合電漿發射光譜儀(ICP-OES)

本研究使用之檢測方法以感應耦合電漿發射光譜儀 (Inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES) 檢測環境中微量元素，以霧化器將待測樣品霧化形成氣膠(Aerosol)後，再配合載流氣體送入電漿中，受熱之樣品，激發了各個待測元素，被激發之離子或原子所發射出的光譜線被光柵 (Grating) 隔開使得每個特定波長之發射光譜被分解出，再由光檢器偵測各譜線之強度，反應裝置如圖 3-3。

(四) 微波消化系統

CEM MARS 6 是一台可以具有調整溫度、時間、及功率控制功能的微波爐。本系統可以使用微波迅速加熱水與溶劑等極性分子和離子構成的溶液，能迅速地吸收微波輻射能量，從其內部迅速加熱。進而使反應速率顯著增加，大大的縮短反應時間。為避免反應中揮發物質的散失而使用冷凝裝置，降低對實驗室環境的污染風險，並確保反應結果的準確性，反應裝置如下圖 3-4 所示。

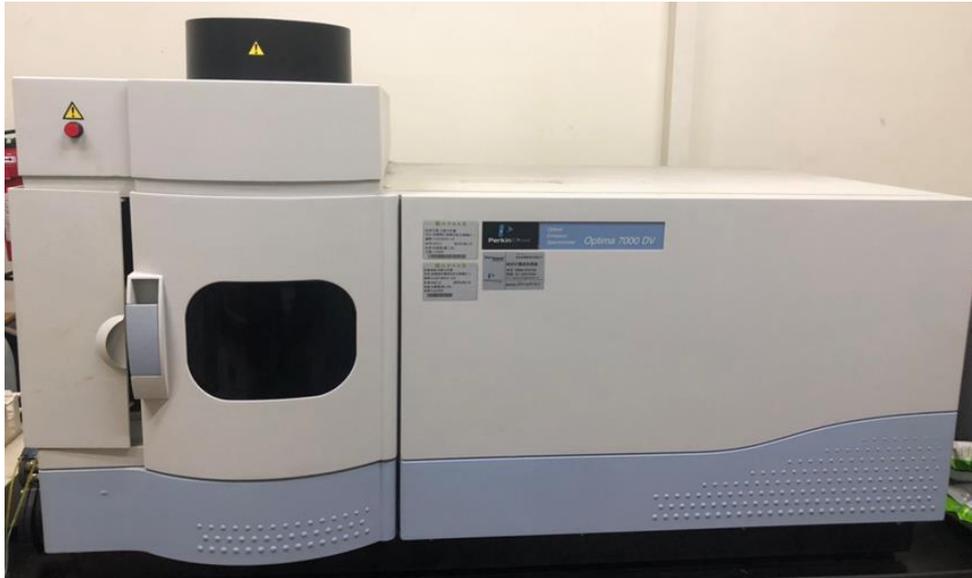


圖 3-3 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)



圖 3-4 微波消化設備

肆、過程或方法

一、前處理

包含廢鋰電池放電、拆解、剝離鋁箔、鍛燒以及正極活性材料研磨過篩的流程。

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, 最終獲得之樣品粉末如圖 4-1。



圖 4-1 研磨過篩後之正極材料粉末

前處理實驗流程示意圖如圖 4-2 所示：

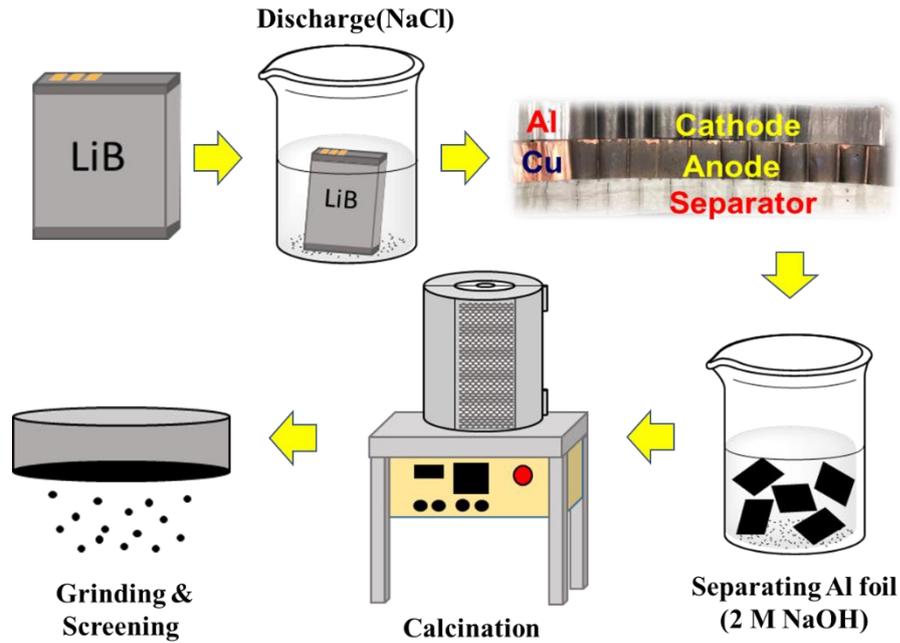


圖 4-2 前處理實驗流程

二、王水消化分析廢鋰電池金屬全量

本研究依行政院環境檢驗所於 107 年 11 月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)進行前處理與檢測。

1. 正極材料微波消化

將正極材料粉末研磨過篩至 0.150 mm 後，秤量 0.5 g 至 1.0 g 之正極材料置入消化瓶內，以 6 ml 濃鹽酸及 3 ml 濃硝酸進行，微波參數設定為 600 W、升溫時間 15 分鐘至 175°C ± 5°C 並持續加熱 10 分鐘。

2. 消化液分析

將消化液稀釋至適當體積後，以感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)進行定性定量分析。分析之金屬元素為錳(Mn)、鎳(Ni)、鈷(Co)、鋁(Al)、銅(Cu)、鋰(Li)、鉛(Pb)及鐵(Fe)，並配置檢量線使其 R² 皆為 0.995 以上。

3. 分析結果計算

$$\text{正極材料中重金屬濃度(mg/kg)} = \frac{C \times V \times f \times 1000}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})}$$

C：檢量線求得之濃度(mg/L)。

V：消化液定量體積(L)，V=0.05 L。

f：上機測試時之稀釋倍數。

W：樣品取樣量(g)

W_{H₂O}：樣品之水分含量(%)

三、DES 溶出實驗

本研究以氯化膽鹼-丙二酸合成之 DES 在不同的加熱溫度 50~130°C、反應時間 0.5~2.5 小時、HBD 與 HBA 添加莫耳比 3:1~1:3 及 DES 克數 10~50 g 下，探討其對金屬氧化物溶出之影響，並且以實驗設計法作為參數設定之參考依據，再以反應曲面法求得最佳操作參數，

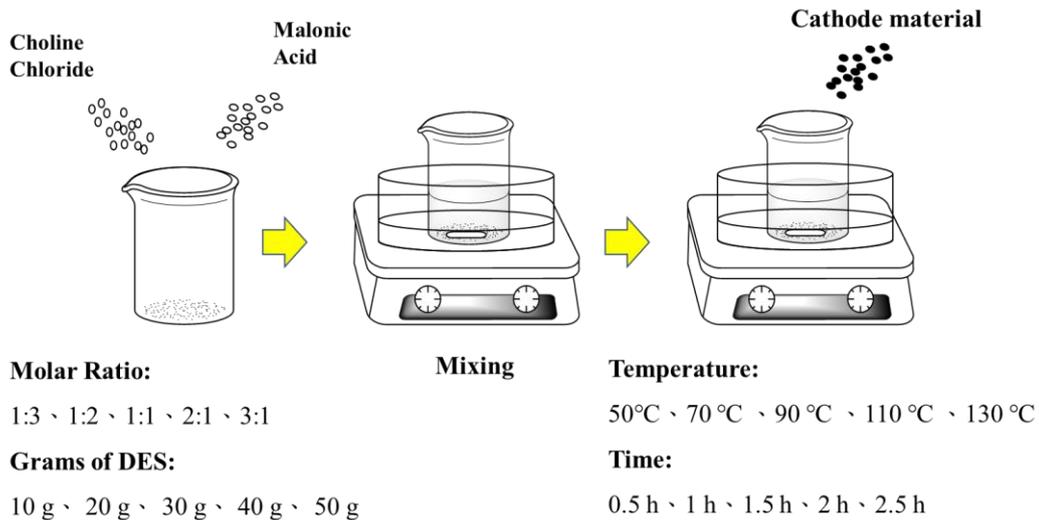


圖 4-3 DES 溶解金屬實驗流程

四、實驗設計法

本研究以統計分析軟體 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，最後以反應曲面法來尋求最佳操作設定。詳細說明如下：

(一) 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)，如表 3-2。

1. 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。

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

2. 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，p 值大小不代表差異的大小，其中 $p < 0.05$ 則代表模型或所選變異量為有意義(Tanong et

al.,2016)。

3. 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。

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

表 4-1 變異數分析表(ANOVA)

	自由度 (DF)	平方和 (SS)	均方和 (MS)	f	significance
迴歸值	k	SS_R	MS_R	MS_R / MS_E	p
殘差值	n-k-1	SS_E	MS_E	-	-
總和	n-1	S_{yy}	-	-	-

(二) 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)。

(三) 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。

(四) 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)。

伍、結果與討論

一、鋰電池拆解分析

本研究所取得廢棄手機鋰離子電池，批次採樣約有 2 kg，其電池種類為不同廠牌之手機鋰離子電池。手動拆解取出其中之正極材料進行實驗。拆解電池所得包含正極材料、負極材料、塑膠隔離膜及外部包裝等材料。材料可能因廠牌及尺寸使比例上有些許不同，拆解並進行前處理動作後約可得平均重量比分別為：正極材料部分約 36.3%、負極部分約占 31.1%、塑膠隔離膜約占 9.5%、其餘外包裝等殘留物約占 23.1%。相關示意圖如圖 5-1、5-2。

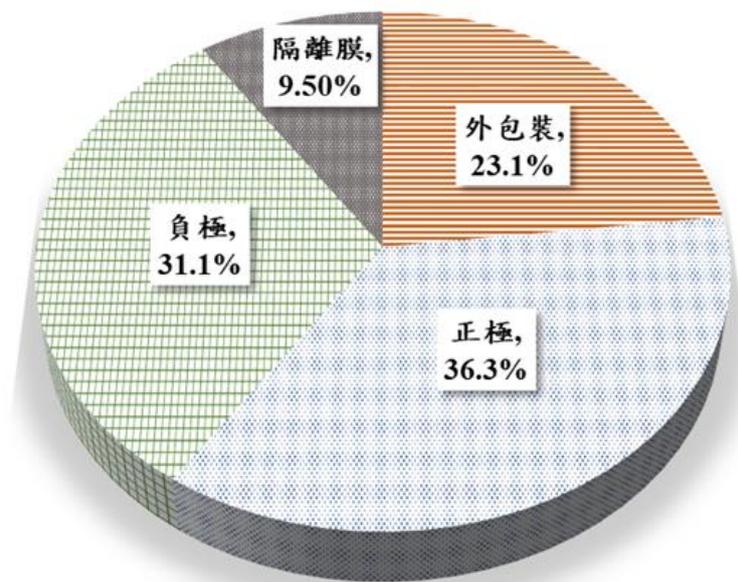


圖 5-1 鋰電池之組成重量百分比



圖 5-2 電池拆解後材料(由上而下分別為正極、負極、隔離膜)

二、鋰電池正極材料金屬全量分析

經過後續的鋁箔脫離、鍛燒，研磨過篩等處理後所得之正極材料粉末，本研究以 0.3g 正極材料粉末依照環檢所公告之方法進行樣品消化以求得鋰電池中正極材料之金屬全量，並計算各條件下正極材料金屬之溶出率。溶出率計算公式如下：

$$D (\%) = \frac{M_d}{M_i} \times 100$$

其中 D 為溶出率， M_i 為王水消化法平均金屬含量 (單位:mg/g)， M_d 為硫酸浸漬後以 ICP 分析換算之金屬含量(單位:mg/g)。本研究以微波輔助王水消化法全量分析參照環檢所之公告添加內標品計算其回收率。正極材料所含主要金屬元素包括 Mn、Co、Ni、Li、Al 及 Cu 等，及微量金屬包括 Fe 及 Pb 等。結果如表 5-1 所示，鋰電池正極材料中 Co 占 73.6%、Cu 占 0.53%、Mn 占 6.63%、Li 占 8.88%、Al 占 5.99%、Ni 占 3.83%。換算金屬含量如下：439 mg-Co/g、3.18 mg-Cu/g、39.5 mg-Mn/g、53.0 mg-Li/g、35.7 mg-Al/g、22.8 mg-Ni/g。

表 5-1 鋰電池正極材料組成分

Element	Conc., mg/g	Wt. %	Mol. %
Co	439±3.6	73.6±0.2	42.4±0.8
Cu	3.18±0.0	0.53±0.0	0.28±0.1
Mn	39.5±0.4	6.63±0.1	4.09±0.2
Li	53.0±0.4	8.88±0.1	43.4±0.6
Al	35.7±0.1	5.99±0.0	7.53±1.1
Ni	22.8±0.1	3.83±0.0	2.21±0.1
Fe	1.02±0.0	0.17±0.0	0.10±0.1
Pb	2.06±0.1	0.35±0.0	0.06±0.0

三、DES 溶解金屬試驗

(一) 以 2⁴ 實驗設計法探討影響鈷溶出率之顯著因子

本研究以全因子實驗設計法(Design of Experiments, DOE)進行 DES 溶解金屬氧化物之試驗,以氯化膽鹼(ChCl)與丙二酸(MA)作為合成 DES 之 HBA 與 HBD,並探討 ChCl/MA 莫耳比、反應時間、加熱溫度及 DES 添加量等四個因子對 Co、Li 金屬溶解效率之影響,實驗參數對應範圍分別為 ChCl/MA 莫耳比 2:1、1:2;時間 1 h、2 h;溫度 70°C、110°C 及 DES 用量 20 g、40 g。以 24 全因子分析進行實驗參數高低水準(+、-)共 16 組之試驗,並初步判斷四因子相互作用之效應,實驗參數設計如表 5-2 所示,實驗設計結果如圖 5-3、5-4 所示。在 1~8 組試驗中,Run 1 及 Run 5,ChCl/MA 莫耳比 1:2、反應時間 1 h、DES 克數 40 g 條件下,加熱溫度由 110°C 降低至 70°C 時,Co、Li 溶解率由 52.6%及 82.8% 降低至 13.0%及 34.0%;Run 2 及 Run 3 中,ChCl/MA 莫耳比 1:2、加熱溫度 70°C、DES 克數 20 g 條件下,反應時間由 2 h 降低至 1 h 時,Co、Li 溶解率由 32.7%及 68.5% 降低至 12.8%及 34.4%;Run 4 及 Run 7 中,反應時間 1 h、加熱溫度 110°C、DES 克數 20 g 條件下,ChCl/MA 莫耳比由 2:1 提升至 1:2 時,Co、Li 溶解率由 21.4%及 35.7% 提升至 56.5%及 86.3%;Run 6 及 Run 8 中,ChCl/MA 莫耳比 2:1、反應時間 2 h、加熱溫度 110°C 條件下,DES 克數由 40 g 減少至 20 g,Co、Li 溶解率由 28.6%及 43.4% 提升至 15.3% 及 29.2%。

在 9~16 組試驗中,Run 9 及 Run 12,ChCl/MA 莫耳比 2:1、加熱溫度 70°C、DES 克數 20 g 條件下,反應時間由 2 h 降低至 1 h 時,Co、Li 溶解率由 13.1%及 29.8% 降低至 7.71%及 20.7%;Run 10 及 Run 15 中,ChCl/MA 莫耳比 2:1、反應時間 1 h、DES 克數 40 g 條件下,加熱溫度由 110°C 降低至 70°C 時,Co、Li 溶解率由 16.0%及 32.9% 降低至 7.16% 及 19.8%;Run 11 及 Run 13 中,反應時間 1 h、加熱溫度 70°C、DES 克數 40 g 條件下,ChCl/MA 莫耳比由 2:1 提升至 1:2 時,Co、Li 溶解率由 9.67%及 23.4% 提升至 36.3% 及 71.7%;Run 14 及 Run 16 中,ChCl/MA 莫耳比 1:2、反應時間 2 h、加熱溫度 110°C 條件下,DES 克數由 20 g 增加至 40 g,Co、Li 溶解率由 69.5%及 96.5% 減少至 56.2%及 90.0%。

表 5- 2 ChCl/MA 溶解鈷之 2⁴ 因次分析操作試驗

Run	Factors				Co, %
	A	B	C	D	
1	1	-1	1	1	52.6
2	1	1	-1	-1	32.7
3	1	-1	-1	-1	12.8
4	-1	-1	1	-1	21.4
5	1	-1	-1	1	13.0
6	-1	1	1	1	28.6
7	1	-1	1	-1	56.5
8	-1	1	1	-1	15.3
9	-1	1	-1	-1	13.1
10	-1	-1	1	1	16.0
11	-1	1	-1	1	9.67
12	-1	-1	-1	-1	7.71
13	1	1	-1	1	36.3
14	1	1	1	-1	69.5
15	-1	-1	-1	1	7.16
16	1	1	1	1	56.2
	A	B	C	D	
Factors	Molar Ratio	Time (h)	Temperature (°C)	Grams of DES (g)	
+1	1:2	2	110	40	
-1	2:1	1	70	20	

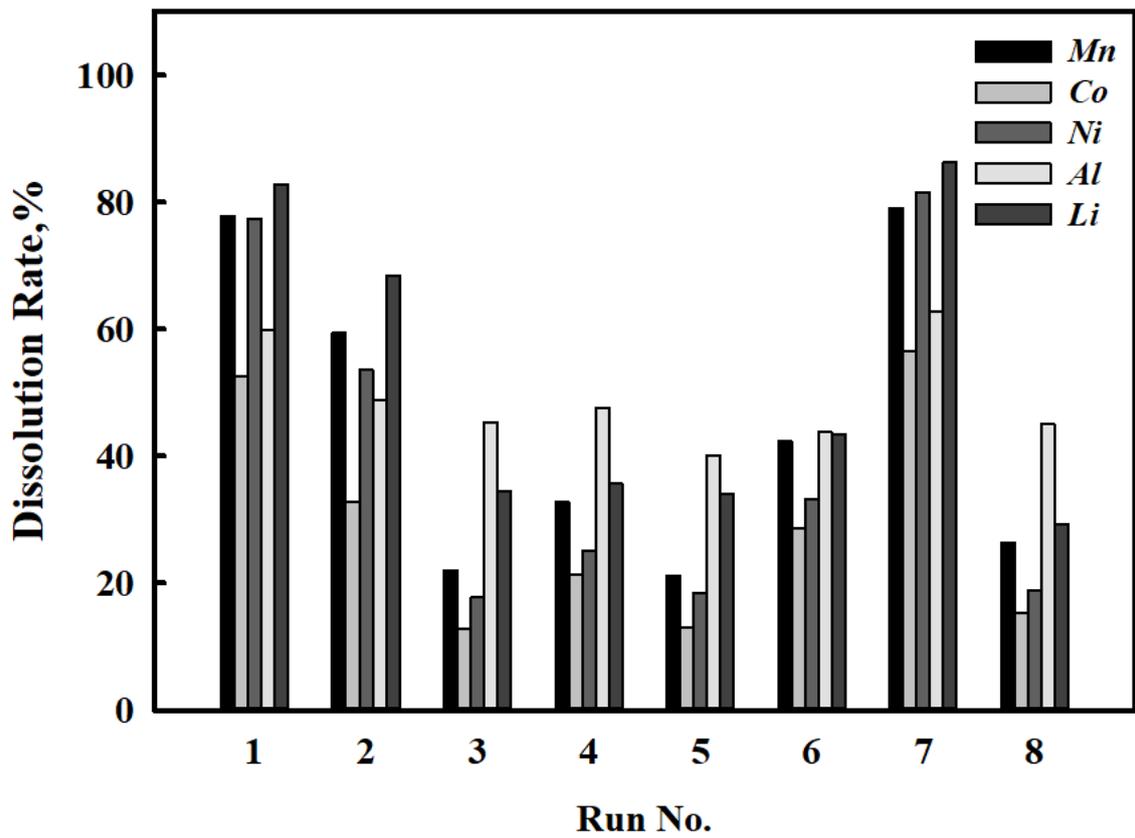


圖 5-3 ChCl/MA 金屬溶出 1~8 組試驗

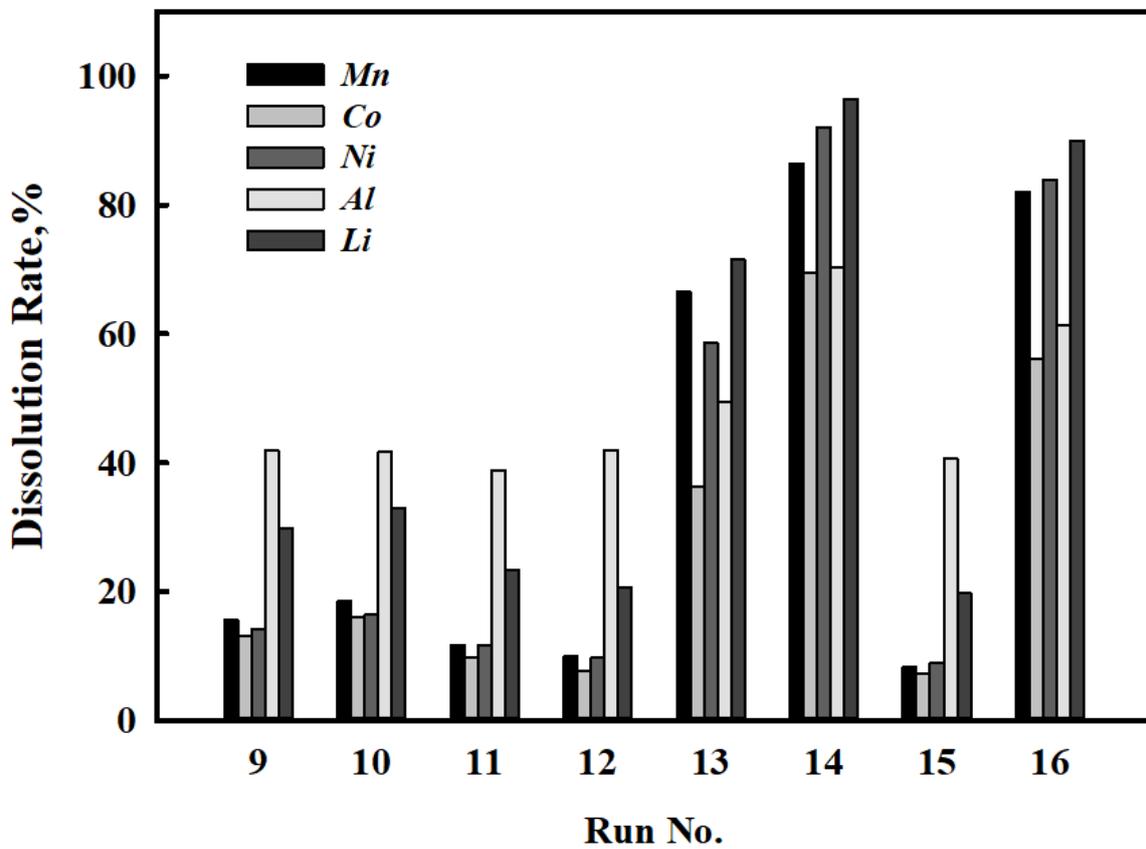


圖 5-4 ChCl/MA 金屬溶出 9~16 組試驗

1. 變異數分析(Analysis of variance, ANOVA)

以統計軟體-Minitab 17 進行變異數分析(Analysis of variance, ANOVA)，其中 df 為自由度，SS 為平方和，MS 為均方和，F 為顯著影響之檢定值，P 為判定因子是否為顯著影響之依據， $P < 0.05$ 代表模型或所選變異量具顯著性，由表 5-3 所示，ChCl/MA 莫耳比、反應時間及反應溫度之 P 值皆為顯著，尤以 ChCl/MA 莫耳比及反應溫度最為顯著，其中 DES 克數相較之下較無明顯影響，然而在 ChCl/MA 莫耳比及反應溫度中，又以 ChCl/MA 莫耳比的 F 值 65.29 為最大。經交互作用可得 ChCl/MA 莫耳比與反應溫度(A*C)為顯著，而在回歸模式中顯示 R² 為 0.898，大於 0.8 表示實驗值與此統計模型的預測值之間呈一致性，屬常態分佈。

表 5-3 DES 溶解鈷操作因子之最終 ANOVA 表

Factor	df	SS	MS	F	P
A. Molar Ratio	1	2772.81	2772.81	65.29	0.000
B. Time (h)	1	343.64	343.64	8.09	0.017
C. Temperature (°C)	1	2103.83	2103.83	49.54	0.000
D. Grams of DES (g)	1	5.46	5.46	0.13	0.727
A*C	1	580.93	580.93	13.68	0.004
Error	10	424.68			
Total	15	6231.35			

R-sq = 0.898

以統計軟體-Minitab 17 分析試驗中四種條件之影響估計值，如表 5-4，這些估計值為因子在(-)設定時應變數的平均值與因子在(+)設定時應變數的平均值相差。當因子 ChCl/MA 莫耳比由 2:1(-)至 1:2(+)時，可預期對鈷鋰溶解效率能提升 26.3%，反應時間由 1 h (-)至 2 h (+)時，可預期對鈷鋰溶解效率能提升 9.27%，加熱溫度由 70°C (-)至 110°C (+)時，可預期對鈷鋰溶解效率能提升 22.9%，而 DES 克數由 20 g (-)至 40 g (+)時，可預期對鈷鋰溶解效率降低 1.17%。從這四種影響鈷鋰溶出率的因子之估計值來比較，可得出影響鈷鋰溶解效率大小的先後順序為 ChCl/MA 莫耳比、加熱溫度、反應時間及 DES 克數。其中以 ChCl/MA 莫耳比影響最大。

表 5-4 DES 溶解鈷操作因子之影響量與係數

Factor	Effect	Coef	T	P
A. Molar Ratio	26.33	13.16	8.08	0.000
B. Time (h)	9.27	4.63	2.84	0.017
C. Temperature (°C)	22.93	11.47	7.04	0.000
D. Grams of DES (g)	-1.17	-0.58	-0.36	0.727
A*C	12.05	6.03	3.70	0.004

2. 因子影響顯著性分析

根據圖 5-5 的柏拉圖標準差影響分析及圖 5-6 的主因子效應圖可以明顯看到 ChCl/MA 莫耳比及加熱溫度為溶出金屬之最主要因子，莫耳比影響的推測原因為添加越多的酸(丙二酸)，可以為氧原子受體提供質子進而改變金屬的配位結構，有助於提升金屬氧化物在其中的溶解度。溫度影響的推測原因為溫度越高會使氯化膽鹼晶格能降低、黏度降低，更有利於反應的進行。

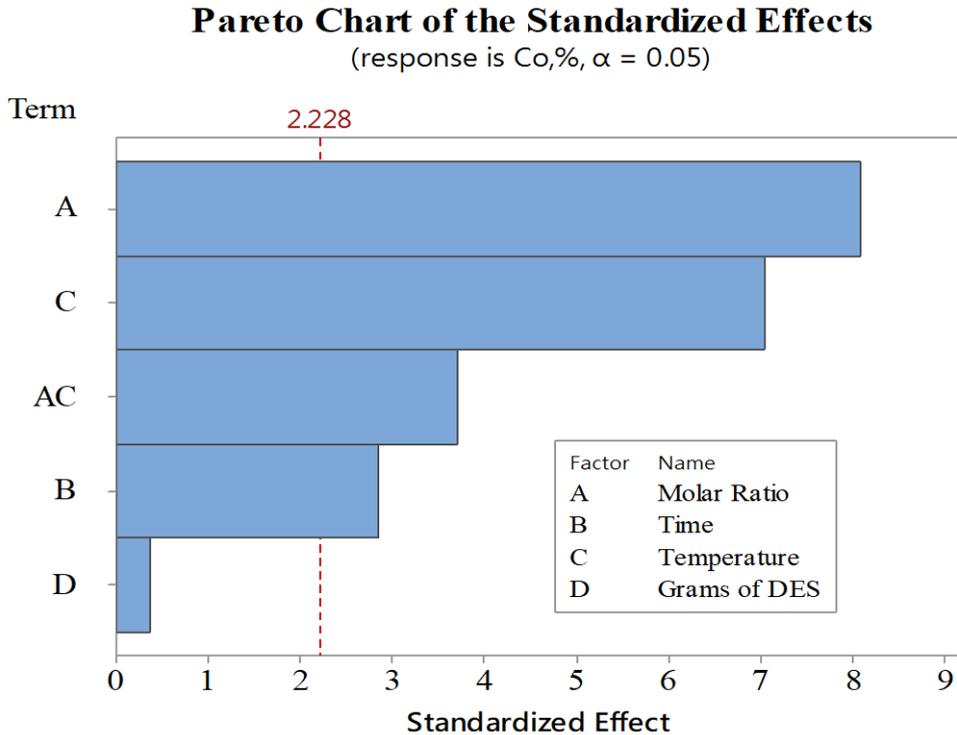


圖 5-5 柏拉圖影響量分析

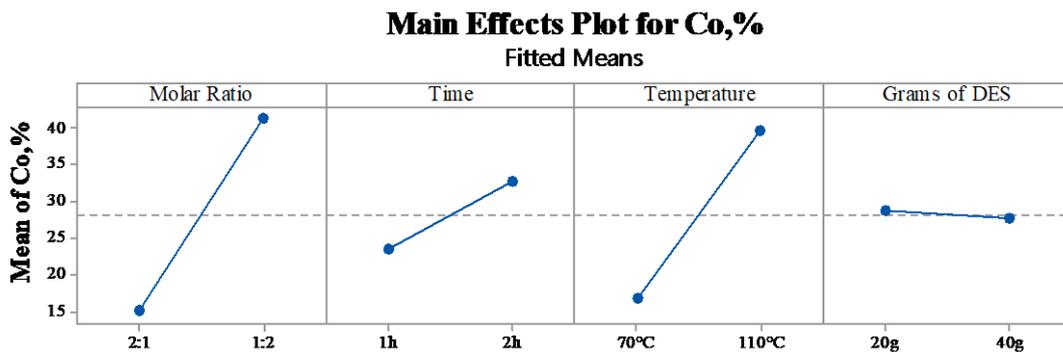


圖 5-6 主因子效應圖

3. 殘差分析

圖 5-7 為 DES 對鈷溶出效率之殘差分析，圖(a)為殘差之常態分佈圖，資料點越接近一直線而無明顯離群值則代表殘差符合常態分配；圖(b)為實驗結果之散佈圖，實驗結果之殘差分佈應沒有任何趨勢；圖(c)為殘差之長條圖，資料點應像常態分佈一樣呈鐘形分佈；圖(d)為實驗組數之殘差分佈，不應隨實驗順序而有固定趨勢，若是符合以上四種情形則可以判定此統計模型為正確。

Residual Plots for Co,%

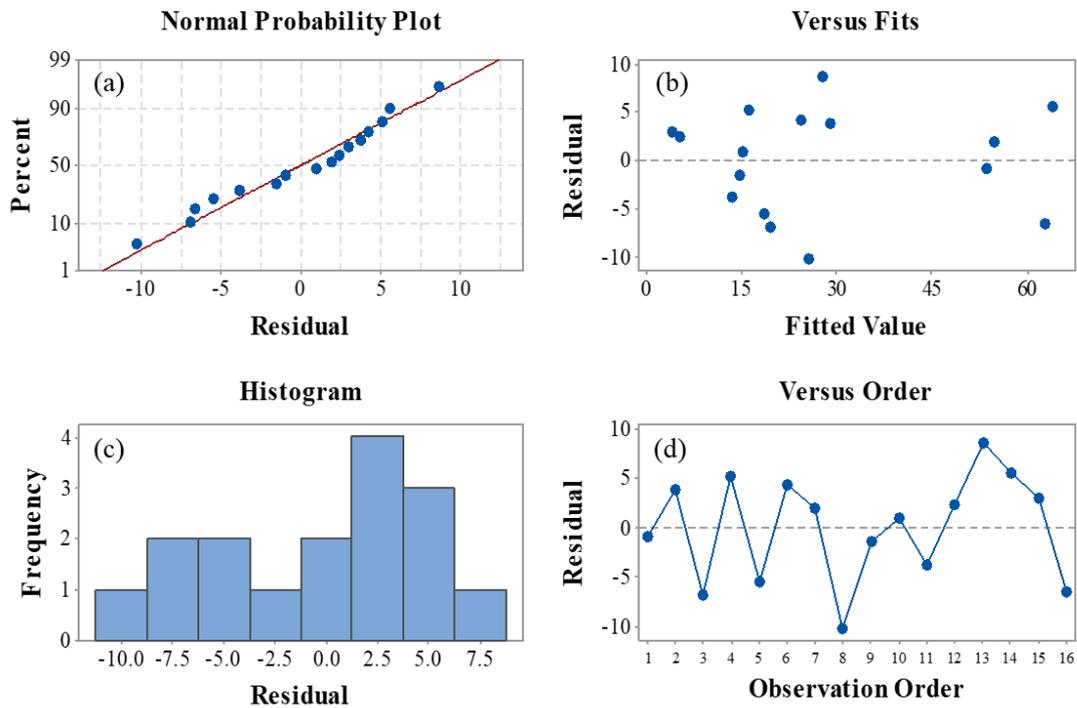


圖 5-7 以因次分析進行鈷溶出試驗之殘差分析圖

(二) 以 CCD 反應曲面法探討鈷溶出率之最佳條件

本研究以反應曲面法中的 CCD (Central Composite Design) 設計法探討 ChCl/MA 莫耳比 3:1~1:3、反應時間 0.5 h~2.5 h、加熱溫度 50°C~130°C 及 DES 克數 10 g~50 g 操作參數範圍，並藉由添加中心點操作參數之組合試驗以尋求溶出金屬之最佳解。操作參數及鈷鋰溶出率如表 5-5 所示。

從 30 組試驗中可看到，當 ChCl/MA 莫耳比及加熱溫度由最低操作條件至最高操作條件之差異性為最大，在 ChCl/MA 莫耳比最低之 3:1 至最高之 1:3 時，鈷與鋰溶出率分別由 15.0% 與 32.2% 提升至 54.7% 與 89.7%，增加了約 3.65 及 2.79 倍。在加熱溫度最低之 50°C 至最高 130°C 時，鈷與鋰溶出率分別由 10.1% 與 28.4% 提升至 47.9% 與 76.7%，增加了約 4.74 及 2.70 倍。

表 5-5 以 CCD 反應曲面法探討鈷溶出率之 30 組試驗

Run	Factors				Co, %
	A	B	C	D	
1	-1	-1	-1	-1	7.71
2	1	-1	-1	-1	12.8
3	-1	1	-1	-1	13.1
4	1	1	-1	-1	32.7
5	-1	-1	1	-1	21.4
6	1	-1	1	-1	56.5
7	-1	1	1	-1	15.3
8	1	1	1	-1	69.5
9	-1	-1	-1	1	7.16
10	1	-1	-1	1	13.0
11	-1	1	-1	1	9.67
12	1	1	-1	1	36.3
13	-1	-1	1	1	16.0
14	1	-1	1	1	52.6
15	-1	1	1	1	28.6
16	1	1	1	1	56.2
17	0	0	0	0	21.3
18	0	0	0	0	24.9
19	0	0	0	0	17.7
20	0	0	0	0	20.7
21	-2	0	0	0	15.0
22	2	0	0	0	54.7
23	0	-2	0	0	19.5

Run	Factors				Co, %
	A	B	C	D	
24	0	2	0	0	33.1
25	0	0	-2	0	10.1
26	0	0	2	0	47.9
27	0	0	0	-2	17.2
28	0	0	0	2	20.0
29	0	0	0	0	24.4
30	0	0	0	0	39.2
Factors	A	B	C	D	
	Molar Ratio	Time (h)	Temperature (°C)	Grams of DES (g)	
+2	1:3	2.5	130	50	
+1	1:2	2	110	40	
0	1:1	1.5	90	30	
-1	2:1	1	70	20	
-2	3:1	0.5	50	10	

1. 變異數分析(Analysis of variance, ANOVA)

以統計軟體-Minitab 17 進行反應曲面試驗之 ANOVA，其中 df 為自由度，SS 為平方和，MS 為均方和，F 為顯著影響之檢定值，P 為判定因子是否為顯著影響之依據， $P < 0.05$ 代表模型或所選變異量具顯著性，由表 5-6 所示，ChCl/MA 莫耳比、反應時間及反應溫度之 P 值皆為顯著，尤以 ChCl/MA 莫耳比及反應溫度最為顯著，其中 DES 克數相較之下較無明顯影響，然而在 ChCl/MA 莫耳比及反應溫度中，又以 ChCl/MA 莫耳比的 F 值 84.4 為最大。經交互作用可得 ChCl/MA 莫耳比與反應溫度(A*C)為顯著，而在回歸模式中顯示 R² 為 0.892，大於 0.8 表示實驗值與此統計模型的預測值之間呈一致性，屬常態分佈。

表 5-6 以反應曲面法 DES 溶解鈷操作因子之最終 ANOVA 表

Factor	df	SS	MS	F	P
A. Molar Ratio	1	3503	3503	84.4	0.000
B. Time (h)	1	428	428	10.3	0.004
C. Temperature (°C)	1	2796	2796	67.4	0.000
D. Grams of DES (g)	1	0.57	0.57	0.01	0.907
A*C	1	581	581	14.0	0.001
Error	22	913			
Total	29	8435			

R-sq = 0.892

2. 殘差分析

圖 5-8 為 DES 對鈷溶出效率之殘差分析，圖(a)為殘差之常態分佈圖，資料點越接近一直線而無明顯離群值則代表殘差符合常態分配；圖(b)為實驗結果之散佈圖，實驗結果之殘差分佈應沒有任何趨勢；圖(c)為殘差之長條圖，資料點應像常態分佈一樣呈鐘形分佈；圖(d)為實驗組數之殘差分佈，不應隨實驗順序而有固定趨勢，若是符合以上四種情形則可以判定此統計模型為正確。

Residual Plots for Co,%

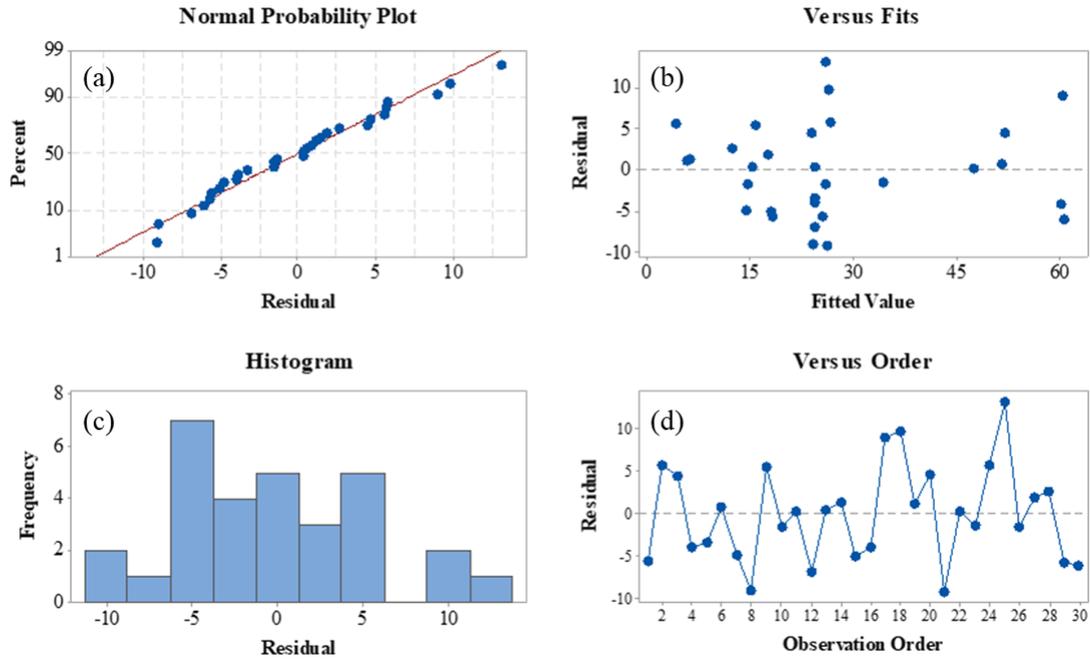


圖 5-8 以因次分析進行鈷溶出試驗之殘差分析圖

(三) 反應曲面

- 圖 5-9 為 ChCl/MA 莫耳比及反應時間影響鈷溶出率之反應曲面圖，ChCl/MA 莫耳比及反應時間為該實驗之顯著影響參數，隨著 ChCl/MA 莫耳比及反應時間水準的提高，鈷溶出率有提升之趨勢，在 ChCl/MA 莫耳比 1:3 及反應時間 2.5 h 有最佳之鈷溶出率。

Surface Plot of Dissolution Rate,% vs Time, Molar Ratio

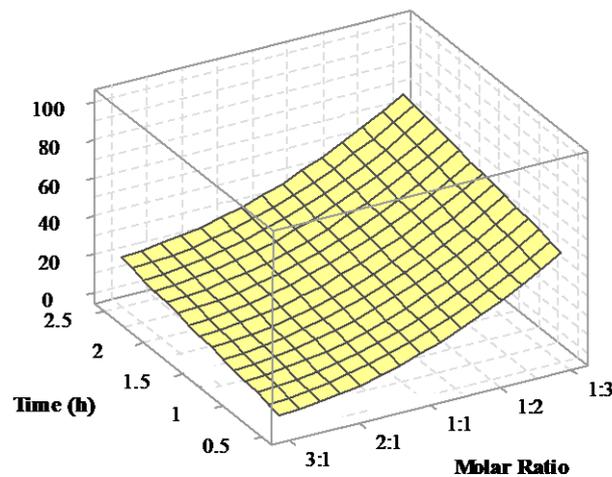


圖 5-9 ChCl/MA 莫耳比及反應時間影響鈷溶出率之反應曲面圖

2. 圖 5-10 為 ChCl/MA 莫耳比及反應溫度影響鈷溶出率之反應曲面圖，ChCl/MA 莫耳比及反應溫度為該實驗之顯著影響參數，隨著 ChCl/MA 莫耳比及反應溫度水準的提高，鈷溶出率有提升之趨勢，在 ChCl/MA 莫耳比 1:3 及反應時間 130°C 有最佳之鈷溶出率。

Surface Plot of Dissolution Rate,% vs Temperature, Molar Ratio

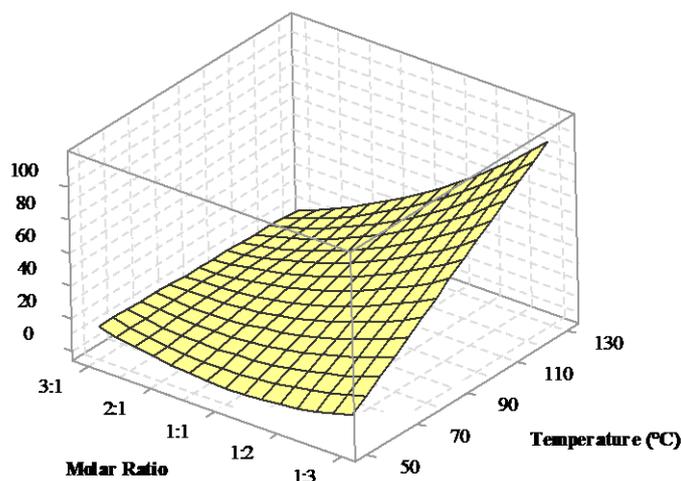


圖 5- 10 ChCl/MA 莫耳比及反應溫度影響鈷溶出率之反應曲面圖

3. 圖 5-11 為 ChCl/MA 莫耳比及 DES 克數影響鈷溶出率之反應曲面圖，ChCl/MA 莫耳比為該實驗之顯著影響參數，隨著 ChCl/MA 莫耳比的提高，鈷溶出率有提升之趨勢，在 ChCl/MA 莫耳比 1:3 有最佳之鈷溶出率。

Surface Plot of Dissolution Rate,% vs Grams of DES, Molar Ratio

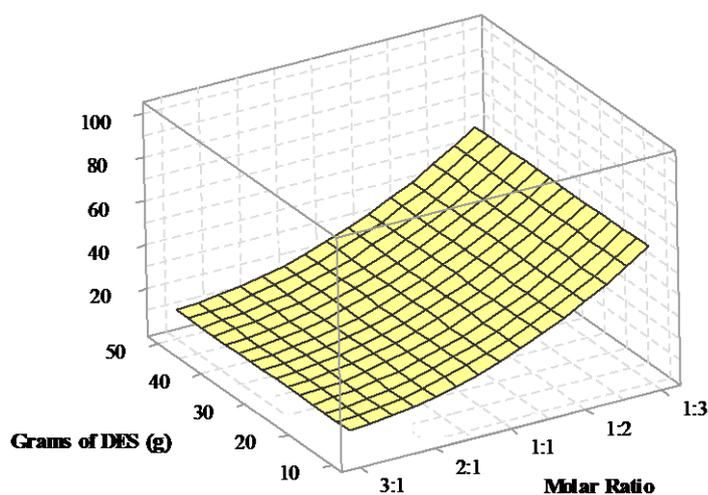


圖 5- 11 ChCl/MA 莫耳比及 DES 克數影響鈷溶出率之反應曲面圖

4. 圖 5-12 為反應時間及反應溫度影響鈷溶出率之反應曲面圖，反應時間及反應溫度為該實驗之顯著影響參數，隨著反應時間及反應溫度的提高，鈷溶出率有提升之趨勢，在反應時間 2.5 h 及反應溫度 130°C 有最佳之鈷溶出率。

Surface Plot of Dissolution Rate,% vs Temperature, Time

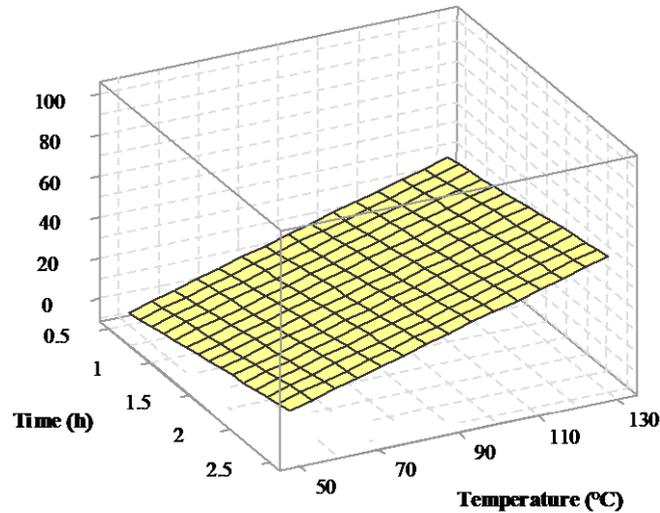


圖 5-12 反應時間及反應溫度影響鈷溶出率之反應曲面圖

5. 圖 5-13 為反應時間及 DES 克數影響鈷溶出率之反應曲面圖，反應時間為該實驗之顯著影響參數，隨著反應時間的提高，鈷溶出率有提升之趨勢，在反應時間 2.5 h 有最佳之鈷溶出率。

Surface Plot of Dissolution Rate,% vs Grams of DES, Time

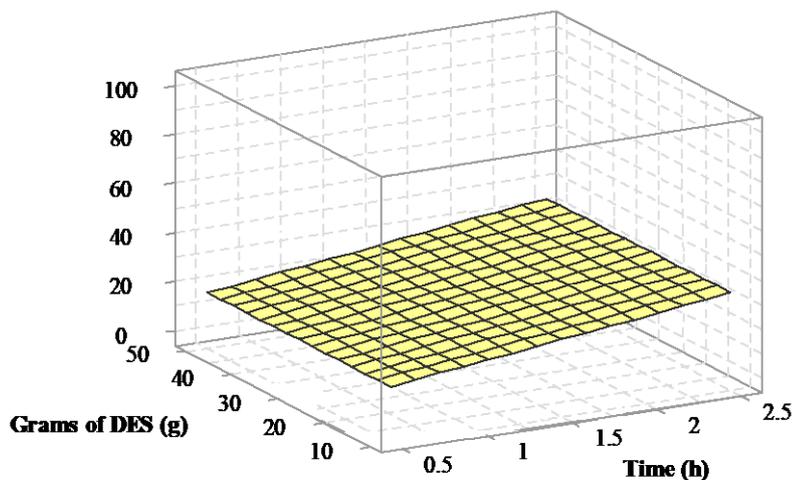


圖 5-13 反應時間及 DES 克數影響鈷溶出率之反應曲面圖

6. 圖 5-14 為反應溫度及 DES 克數影響鈷溶出率之反應曲面圖，反應溫度為該實驗之顯著影響參數，隨著反應溫度的提高，鈷溶出率有提升之趨勢，在反應溫度 130°C 有最佳之鈷溶出率。

Surface Plot of Dissolution Rate,% vs Grams of DES, Temperature

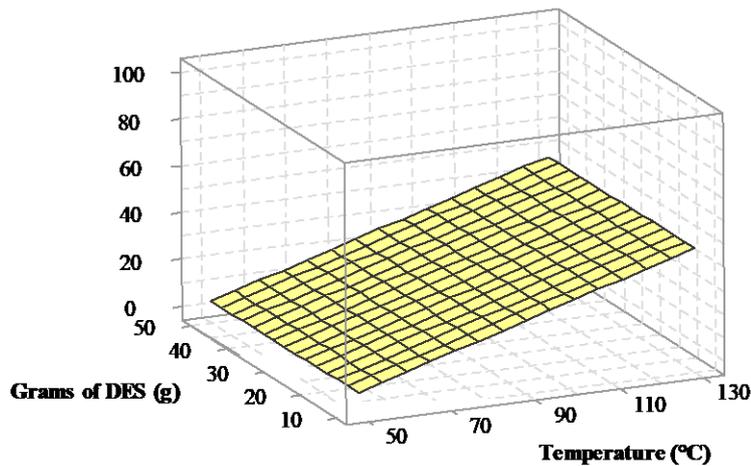


圖 5-14 反應溫度及 DES 克數影響鈷溶出率之反應曲面圖

(四) 最佳操作條件

經 CCD 反應曲面法模擬結果如圖 5-15 所示，當 ChCl/MA 莫耳比 1:3、反應時間 2.5 hr、反應溫度 130°C 及 DES 克數 10 g 時為 DES 對鈷溶出率之最佳參數。圖 4-31 統計模擬結果顯示，最佳鈷溶出率為 68.6%。

將本研究以 DES 對鈷溶出率之最佳結果與相關文獻進行比較，由表 4-9 可看到，當以氯化膽鹼與尿素作為 DES 之 HBA 與 HBD 時，在 95°C 的加熱溫度下反應 24 h 可以得到 53.3% 的鈷溶出率(Castro et al.,2020)，當以氯化膽鹼與乙二醇作為 DES 之 HBA 與 HBD 時，在 180°C 的加熱溫度下反應 24 h 可以得到 32.0% 的鈷溶出率(Tran et al., 2019)，而本研究在最佳條件 130°C 的加熱溫度下反應 2.5 h，鈷的溶出率為 70.7%，與模擬結果接近。由此可見，本研究所使用之 DES 可減少長時間的反應並且達到與文獻相比之下較高的鈷溶出率。

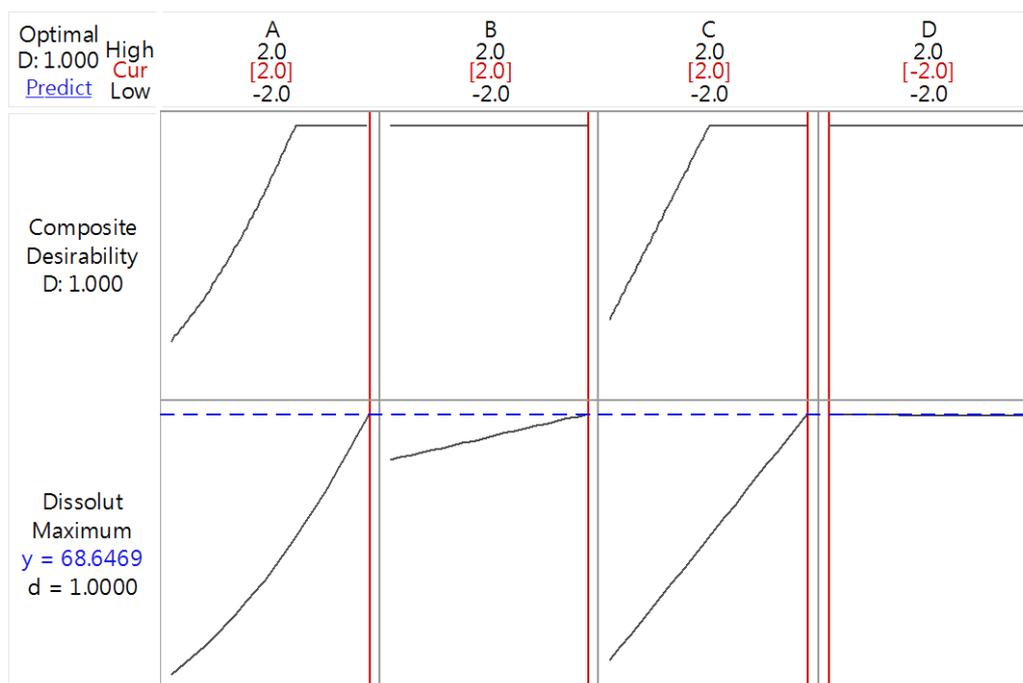


圖 5-15 鈷溶出率之操作參數最佳設定

表 5-7 DES 對鈷溶出率之相關文獻

HBA/HBD	Battery Type	Parameter	Co, %	Ref.
ChCl/Urea	Ni-MH	24 h、95°C	53.3%	Castro et al.,2020
ChCl/EG	NMC	24 h、180°C	32.0%	Tran et al., 2019
ChCl/MA	LCO	2.5 h、130°C	70.7%	本研究

不同的金屬離子會去競爭有限的結合位點，在不同條件下可能會偏好不同的物種，因此 DES 對鈷與鋰或其他金屬離子具有選擇性(Tran et al., 2019)。而丙二酸與其他形式的 HBD 所合成之 DES 相比之下具有較高的酸度，其中的質子充當良好的氧原子受體進而去改變金屬的配位結構並形成了金屬氯酸鹽(劉成成，2016)，在 ChCl-MA 與正極材料反應過程中，可能同時涉及丙二酸的氧化與鈷的還原，共晶中氧受體的存在促使了金屬氧化物鍵的裂解，其中丙二酸在此過程中充當氧受體被氧化進而還原鈷。

陸、結論

- 一、以實驗設計法中的因次分析進行 DES 溶解金屬 16 組試驗時，在第 14 組試驗中，氯化膽鹼/丙二酸莫耳比 1:2、反應時間 2 小時、加熱溫度 110°C 及 DES 用量 20 g 的條件下，鈷溶出率最佳為 69.5%。
- 二、經由變異量分析(ANOVA)結果觀察，影響 DES 溶出金屬之重要因子為莫耳比(F=65.3)與溫度(F=49.5)。
- 三、以實驗設計法中的 CCD 反應曲面法進行 DES 溶解金屬 30 組試驗時，得出最佳條件在氯化膽鹼/丙二酸莫耳比 1:3、反應時間 2.5 小時、加熱溫度 130°C 及 DES 用量 10g 下，所模擬出之鈷的溶出率為 68.6%，而根據最佳操作條件進行實驗所得實際之鈷溶出率為 70.7%。

柒、參考資料

- Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. *Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids*. Journal of the American Chemical Society 2004 ; 126,9142-9147.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. *Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride*. Journal of Chemical & Engineering Data 2006 ; 51,1280-1282.
- Castro M.L., González J.A., Montes de Oca-Yemha M.G., Romo M.R., Arce-Estrada E.M., Pardavé M.P. *Ni-Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline)*. Journal of Alloys and Compounds 2020 ; 830, 154650.
- Chen X., Guo C., Ma H., Li J., Zhou T., Cao L., Kang D. *Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries*. Waste Management 2018 ; 75,459-468.
- Jiju Antony. *Design of Experiments for Engineers and Scientists*.2014.
- Tanong K., Coudert L., Mercier G., Blais J.F. *Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process*. Journal of Environmental Management 2016 ; 181, 95-107.
- Tran M.K., Rodrigues M.T.F., Kato K., Babu G., Ajayan P.M. *Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries*. Nature Energy 2019 ; 4,339-345.
- 行政院環境保護署環境檢驗所，「土壤中重金屬檢測方法－王水消化法」。
- 行政院環境保護署環境檢驗所，「感應耦合電漿質譜儀法」，NIEA M105.01B。
- 張國華，**實驗設計**，2013。
- 劉成成、卜路霞、趙爽、馬占林，**氯化膽鹼-丙二酸離子液體的製備及性能研究**，天津農學院學報，2016。