

以電沉積法由廢鋰離子電池中回收有價金屬 Electrodeposition Process for Recovery of Valuable Metal from Spent Lithium ion Battery

蔡明瞭*、林民禾、杜景順、劉文龍
T.M.Tsai*, H.M. Lin, S.J.Do and W.L.Liu

國立勤益科技大學化工與材料工程系
Department of Chemical and Materials Engineering,
National Chin-Yi University of Technology
E-mail: mltsai@ncut.edu.tw

摘要

典型鋰電池組成中，鈷金屬的含量達到了 26 wt%，鈷金屬在 2012 年 4 月到 10 月的價格大約是每公斤 30 美金，因此有回收的價值，此外，鋰電池的數量在 2016 年的時候，預估會達到 70 億顆(不包含中國市場與電動車市場)。而鈷金屬的毒性對於人體與環境都有不良的影響，若能回收也可減低對環境的傷害。本研究中，先配製硫酸與硫酸鈷混合的反應溶液，再利用三電極系統，工作電極為石墨片，相對電極白金絲，參考電極 Ag/AgCl/3 M KCl。藉由循環伏安法與線性掃描伏安法得知鈷金屬還原電位，並且利用計時安培法來進行電沉積。鍍層元素分析，利用 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)與 XRD(X-ray diffraction)。

關鍵字詞：廢鋰離子二次電池; 鈷金屬; 電沉積

Abstract

Composition of a lithium-ion batteries, cobalt metal content of 26 wt%, the price of cobalt metal is about \$ 30 USD on October to April, 2012. in addition, the number of lithium batteries estimated will reach 7 billion in 2016, which is therefore valuable to recycle. (The electric car market in China not included)Due to cobalt metal toxicity, it can also reduce damage to the environment if recycled. In this study,first the preparation of sulfuric acid and cobalt sulfate mixed reaction solution, and then using a three-electrode system, the working electrode is a graphite sheet, the platinum wire of the opposite electrode, reference electrode Ag / AgCl / 3 M KCl. By cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry learned that cobalt metal reduction potential, and chronoamperometry electrodeposition. The coating element analysis using EDS (Energy Dispersive Spectrometer) and XRD (X-ray diffraction).

Keywords: Lithium-ion secondary batteries; cobalt metal;electrodeposition

1.前言

鋰離子電池最先在 1991 年由 Sony 銷售，它在許多應用中取代了鎳鎘和鎳氫電池，這是由於較高的能量密度與電壓，還有低的自放電率，還有較佳的循環能力。使得鋰電池能夠廣泛用在筆記型電腦，手機，錄影機與其他便於可攜式的電子設備。鋰電池商業化的原因主要由於能量密度高，易於製造，但它也有缺點，如成本高，鈷資源有

限，具有毒性等等。[1] 日本技術系統研究所在 2011 年提出全球二次鋰電池的市場需求量在 2010 年時為 39 億顆；預估 2016 年全球二次鋰電池的市場需求量將達 70 億顆以上（不包含電動車與中國市場），且石油資源也日益衰減，因此尋求可替代能源，將日趨重要。

表 1.主要二次電池之效能[2]

類型	電壓(V)	能量密度(Wh/L)	循環壽命(次)
鉛酸	2	30	400
鎳氫	1.2	250	500
鎳鎘	1.2	150	500
鋰離子	3.7	466	大於 500

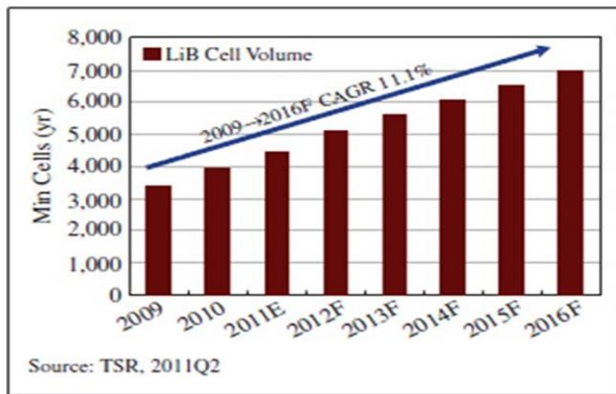


圖 1.全球二次鋰電池數量與未來預估量[3]

2.鋰電池工作原理

當鋰離子電池充電時， Li^+ 從正極脫出，經電解質嵌入進到負極，負極處於富鋰狀態，正極處於貧鋰狀態，此時電子補償的電荷從外電路供給到碳負極，以確保電荷的平衡。放電時則相反， Li^+ 從負極脫出，經過電解質嵌入到正極材料中，正極處於富鋰狀態，同電子補償的電荷從外電路供給到正極[4]。

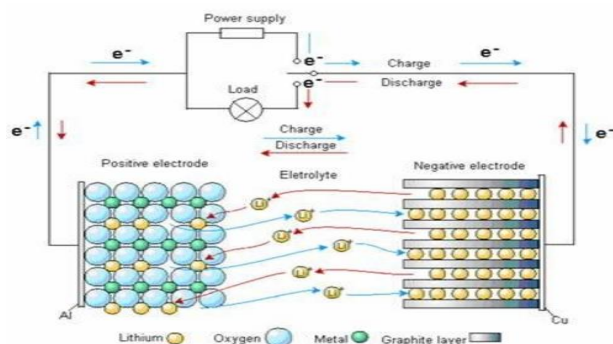


圖 2.鋰電池充放電原理[4]

2.1 鋰電池材料對人體與環境之危害

鋰電池各部份的材料，容易對人體與環境產生危害，主要為正極材料的鋰與鈷重金屬污染，以及負極材料碳材所導致的粉塵污染，還有電解質與隔離膜所產生氟污染與有機酸污染。如表 2、表 3.所示。

表 2.鋰電池材料可能造成之污染[5]

材料種類	材料名稱與主要化學特性	潛在污染
正極材料	鋰鈷酸:與水、酸或氧化劑發生強烈反應，燃燒或受熱分解產生有毒鋰，鈷氧化物。	重金屬鈷污染使環境 pH 升高。
負極材料	碳材:粉塵與空氣的混合物遇熱源或火源可發生爆炸，可與強氧化劑發生反應，燃燒產生 CO 與 CO_2 氣體。	粉塵污染
電解質溶劑	碳酸乙烯酯:與酸、鹼、強氧化劑，還原劑發生反應，水解產物產生醛和酸。	醛，有機酸污染。
電解質	六氟磷酸鋰:具有強腐蝕性，與水可分解產生 HF 與強氧化劑發生反應，燃燒產生 P_2O_5 等有毒物質	氟污染使環境 pH 升高。
隔離膜	聚丙烯微孔膜:燃燒可產生 CO ，醛，有機酸等。	有機物污染
黏合劑	聚氟偏乙烯:可與氟，發煙硫酸，強鹼，鹼金屬發生作用，受熱分解產生 HF 。	氟污染

表 3. 鋰電池材料對人體的可能造成的危害[5]

材料種類	材料名稱	危險性
正極材料	鋰鈷酸	皮膚接觸會引起過敏，呼吸接觸會引起肺部病狀，燃燒後會產生有毒氣體。
負極材料	碳材	皮膚接觸會引起過敏，呼吸接觸會引起肺部病狀，燃燒後會產生 CO。
電解質	六氟磷酸鋰	具有腐蝕性，接觸後會傷害人體。
電解質溶劑	碳酸乙烯酯	皮膚接觸會引起過敏，呼吸接觸會引起肺部病狀，燃燒後會產生 CO。

2.2 鋰電池組成與回收技術介紹

廢舊鋰離子電池之組成如表 4，表 5 為廢鋰離子電池處理方法之比較。

表 4. 鋰離子電池的組成[5]

	組成	使用材料
正極	活性物質	鋰錳氧化物、鋰鈷氧化物
	導電材料	乙炔黑
	黏結劑	聚偏二氟乙烯
	電流收集器	鋁箔
負極	活性物質	碳材料，
	導電材料	乙炔黑
	黏結劑	聚偏二氟乙烯
	電流收集器	銅箔
電解質	溶劑	碳酸乙烯酯
	溶質	碳酸丙烯酯
	固態電解質	六偏磷酸鋰

隔離膜

聚丙烯微孔膜

表 5. 目前廢鋰離子電池主要回收法比較

溼式冶金法	高溫冶金法
優點:較低溫度下提取電池當中的有價金屬，操作費用相對低廉，可加入不同種類的萃取劑，針對某種金屬離子能夠沉積，而且純度也較高。	優點:利用高溫將鋰電池組成材料的分離，使電池中的金屬與化合物，氧化、還原，並且分解，揮發的蒸氣以冷凝法收集。
缺點:價格與程序可能較昂貴與複雜。	缺點:必須著重空氣污染的防治，因為高溫程序容易產生含氯、戴奧辛等污染物。

廢鋰離子電池處理方法主要集中於從電池正極中回收貴重金屬鈷。這種電池的回收主是利用濕法冶金技。關於濕法冶金技術，有 Li Li[6]等人藉由廢鋰離子電池回收與再生鈷酸鋰，利用 N-甲基吡咯酮來沖洗廢鋰離子電池。浸出液由硝酸組成，用硝酸浸泡鈷酸鋰粉末，並利用電化學沉積法，得到再生鈷酸鋰。另外，Liang Suna[7]等人結合了真空熱解和濕法冶金技術，由廢鋰離子電池的回收鈷和鋰。真空熱裂解陰極物質的結果，顯示出鋁箔完全去除後，鋰鈷酸與氧化鈷為主要組成。而 Liang Chen[8]由廢舊鋰離子電池中回收草酸鈷，以鹼浸出液來還原酸浸出液或利用溶劑萃取與化學法沉澱草酸鈷。電沉積溶液製作，銅-鈷電沉積浴是從回收從廢鋰離子電池所形成的物質。

此外，也有學者結合濕法程序，以電化學法來回收，M.B.J.G. Freitas 等人[9]是以電沉積法來回收鈷與銅，而電沉積溶液的製作，也就是銅與鈷之電沉積浴，由回收從廢鋰離子電池所取得，M.B.J.G. Freitas[10]的另一篇著作也是透過電化學法從手機的廢鋰離子電池來回收鈷，調整其酸鹼值來觀察鈷金屬的回收效率。J.M. Zhaoa[11]等人以 H₂SO₄ 加上 H₂O₂ 來浸出廢鋰錳氧電池廢料，形成 Co²⁺、Mn²⁺、Li⁺、Al³⁺、Fe³⁺。並且將 pH 調整 3 至 4 並且去除鋁及鐵，再加入碳酸形

成碳酸鋰。而 Co^{2+} 與 Mn^{2+} 則以 Cyanex272 + PC-88A 在有機相中萃取，接著加入乙二胺四乙酸與鈷配位，形成鈷二價來回收。而剩餘的錳以 $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶出，形成 Mn^{2+} 。由於鎳與鈷的還原電位相近，相對於 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ ，分別在 -0.487 V 與 -0.440 V ，因此欲以電化學法回收將會使得兩種金屬共同沉積出來，因此 C.Lupi[12] 等人將鈷與鎳之廢鋰離子電池陰極料利用 H_2SO_4 與 H_2O_2 在適當的比例下浸出，鎳與鈷藉由溶劑萃取法分離。藉由皂化在煤油中的 0.5 M Cyanex272，選擇萃取鈷。而留在水相的只剩下鎳。被當作鎳電解質。而鈷的電解質獲得，是利用 H_2SO_4 來剝離，進行反萃取，使鈷回到水相中，接著進行電沉積回收鈷。

由於酸浸帶來的環境污染以及處理成本較高，也可利用生物浸出的方法浸出鈷酸鋰。生物浸出具有耗酸量少、處理成本低、常溫常壓下操作等優點，但同時也存在週期長、效率低等問題。辛寶平等[13]採用生物浸出廢棄鋰離子電池中的鈷和鋰離子，Mishra 採用氧化亞鐵硫桿菌浸出廢棄鋰離子電池中的鈷和鋰。但仍未見有關浸出機制方面研究的報導[14]。在本文中，將會配製鈷各種金屬合成液，利用金屬還原電位的差異以電沉積法回收鈷金屬。

2.3 實驗方法與設備

以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 來調金屬合成液。利用各種金屬有著不同的還原電位，以電化學分析儀 6272C 來進行電化學分析與電沉積。工作電極為 1cm^2 石墨片，相對電極為白金絲 $1.57 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ ，參考電極為 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ 。並利用循環伏安法，線性掃描伏安法，計時電流法，來觀察金屬的還原電位與電流效率。

3. 結果與討論

圖 3. 因電沉積反應液的來源，是以 H_2SO_4 將鋰離子電池正極來溶出，在此酸性的環境下若要利用電沉積來回收有價金屬，就必須了解氫氣與金屬的還原電位，氫氣的生成若與欲回收金屬之還原電位相近，則對影響回收時的電流效率。可看出

氫的還原電位大概在 -0.7 V 。圖 4. 黑色虛線代表的是 0.1 M CoSO_4 反應溶液，而紅色實線，代表的是 $0.1 \text{ M CoSO}_4 + 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 反應溶液，除了可得知鈷金屬還原電位約 -0.8 V ，也可看出加了硫酸後的氧化電流減低了很多，雖然還原電流很大，但這是因為氫還原生成氫氣所導致，這代表在回收鈷金屬時，電流效率可能會受到氫氣的影響而減少。而圖 5. 可看出不同金屬的還原電位，方便未來回收金屬時，電位的設定。圖 6. 最主要的目的是除了得知鈷與鎳的還原電位之外，也想利用硼酸做為催化劑，使鎳能夠提早還原，由圖 6. 可看出在 -0.7 V 時，加入 H_3BO_3 後，鎳的還原電流比起鈷大了 2 倍左右，因此利用這一點，來嘗試能否將鎳先單獨電沉積出來。圖 7. 將加入硼酸之後的鍍層做 EDS 分析，可看出加入 H_3BO_3 後，鈷與鎳仍然會一同還原出來，沒有達到分鈷鎳的目的。圖 8. 將 0.3 M CoSO_4 電沉積之鍍層做 XRD 分析，可看出主要組成成為碳與鈷金屬，而沒有氫氧化鈷的繞射峰出現。

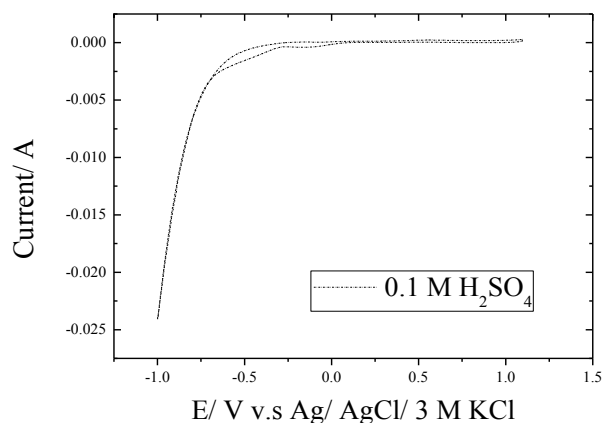


圖 3. 石墨電極在 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 之循環伏安圖

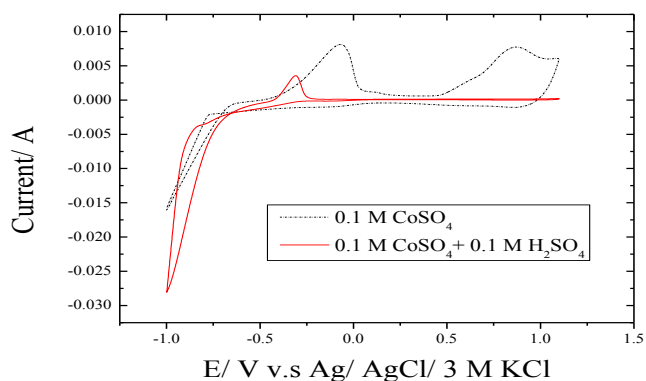


圖 4. 石墨電極 0.1 M H₂SO₄ 與 0.1 M H₂SO₄ + 0.1M CoSO₄ 之循環伏安圖

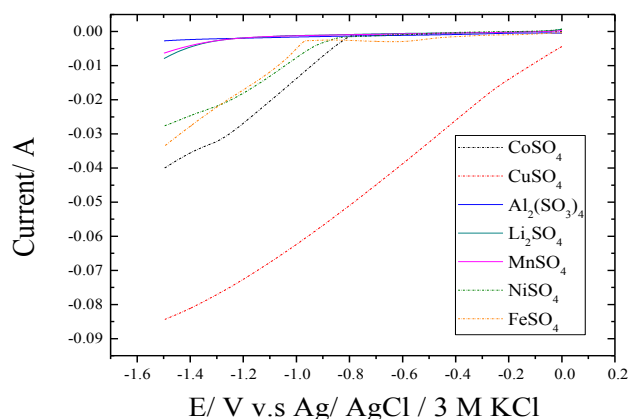


圖 5. 不同之反應溶液，濃度皆為 0.1 M，在石墨電極做線性伏安法掃描。

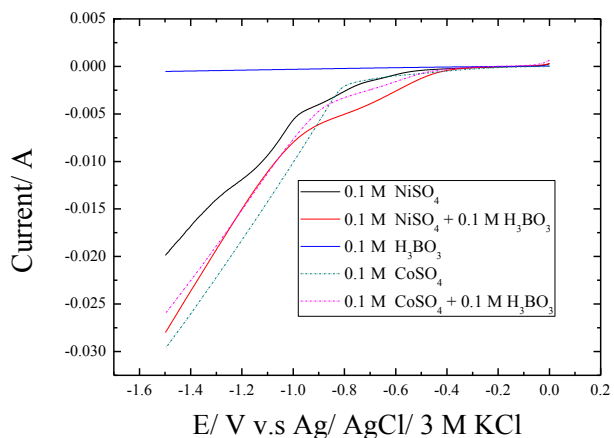


圖 6. 不同之反應溶液，濃度皆為 0.1 M，在石墨電極做線性伏安法掃描。

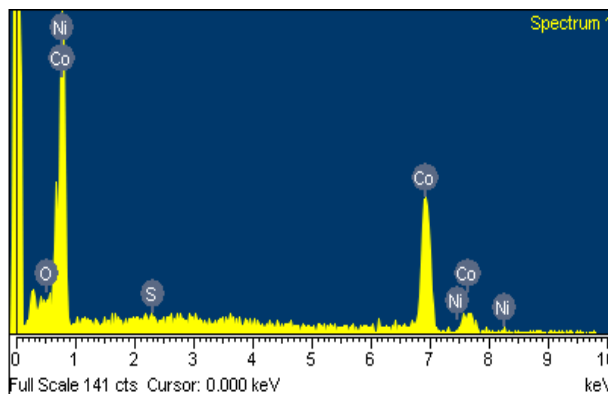


圖 7. 以 -0.5 V 在 0.33 M CoSO₄ + 6 × 10⁻⁵ M NiSO₄ + 0.1 M H₃BO₃ 做電沉積。

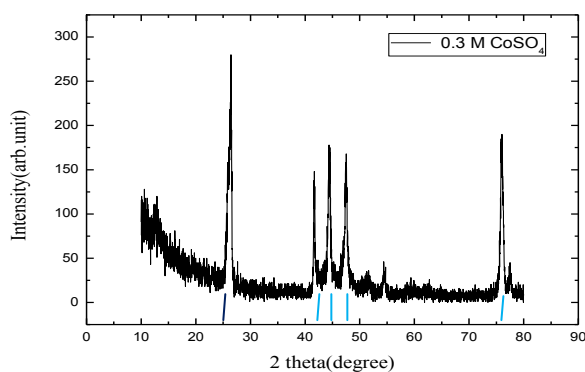


圖 8. 在不同反應液中，以 -1.0 V，電沉積後的鍍層，利用 XRD 分析。其中 26° 為 C 的繞射峰，其餘 4 個繞射峰，皆為 Co 的繞射峰。

4. 結論

由圖 2，圖 3 可看出鎳與鈷的還原電位相近，因此想直接藉著電化學法來還原是有困難的，就算加入 H₃BO₃ 之後，也無法因單獨還原鎳金屬。因此在未來的工作上，將加入 Cyanex272 萃取劑，利用萃取劑對於鎳與鈷在不同的 pH 下進行分離。達到實現鎳鈷分離的目的，並進行電化學法來回收。

5. 參考文獻

1. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries
Liang Chen, Xincun Tang, Yang Zhang, Lianxing Li, Zhiwen Zeng, Yi Zhang.
Hydrometallurgy, 108, 80–86(2011).
2. 固定式鉛酸電池之產業概況，王志方 2008 年 9 月
3. 工業材料雜誌 302 期高能量鋰電池與材料技術專題(2012).
4. 鋰電池結構鋰離子與電池原理, 黃可龍, 王兆

- 翔，劉素琴等編著(2010).
- 5.李洪枚，姜亢，廢舊鋰離子電池對環境污染的分析與對策,上海環境科 23 卷,第 5 期, (2004).
 - 6.Preparation of LiCoO_2 films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process.Li Li ,Renjie Chen ,Feng Sun,Feng Wu,Jianrui,Liu.Hydrometallurgy,108,220–225,(2011).
 - 7.Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries.Liang Suna, Keqiang 194 ,378–384.(2011).
 8. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries ,Liang Chen, Xincun Tang , Yang Zhang, Lianxing Li, Zhiwen Zeng, Yi Zhang. Hydrometallurgy,108,80–86(2011).
 9. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits J. Power Sources, M.B.J.G. Freitas , V.G. Celante,M.K. Pietre. 195,3309–3315,(2010).
 - 10.Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries, Journal of Power Sources. M.B.J.G. Freitas , E.M. Garcia, 171, 953–959(2007).
 - 11.Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A,J.M. Zhaoa, X.Y. Shenb, F.L. Denga,c, F.C. Wanga, Y. Wua, H.Z. Liua, Separation and Purification Technology 345–351, 78 (2011).
 - 12.氧化亞鐵硫桿菌浸出廢舊鋰離子電池中鈷酸鋰的電化學行為，鄧孝榮、曾桂生、羅勝聯、羅旭彪、鄒建平、第 43 卷第 7 期,(2012).
 13. 生物淋濾溶出廢舊鋰離子電池中鈷的研究. 北京理工大學學報,辛寶平、朱慶榮、李是坤、李麗、吳鋒大, 第 27 卷第 6 期(2007).
 - 14.Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes,C. Lupi , M. Pasquali, A. DellEra,Waste Management 215–220, 25(2005).