

# 鋰離子電池高值化循環利用技術

張添晉 臺北科技大學環境工程與管理研究所教授

洪毅翔 臺北科技大學環境工程與管理研究所碩士生

## 摘要：

由於鋰離子電池的發展趨勢及應用層面技術的進步，使其不再侷限於小型科技產品上，目前已成為電動汽機車產業等領域之主流電池，因此鋰離子電池的應用載具與市場將愈加廣泛同時這也意味著需求急速增加。而在環境資源有限之條件下，高值化循環利用技術更顯得重要，即使各國在物質回收技術上存有不同的經濟效益、技術及商業可行性，但其所提煉出的貴金屬仍可廣泛用於現今科技產品中，同樣對於臺灣產業發展也是不可或缺的重要原料。在此，除了放眼經濟層面之外，也必須正視其回收之必要性，鋰離子電池被棄置後所產生之有毒化學物質不單危害自身健康同時也迫害著自然環境與生物，因此在技術發展的同時也須伴隨著相關政策以達到良好之成效。

## 一、前言：

鋰電池的作用是利用電化學反應將化學能轉變為電能，其中又可以分為鋰電池和鋰離子電池，鋰電池為一次電池，鋰離子電池則為充電電池也是本文的研究對象。其中所含的鈷、鎳、錳、鋰為稀有金屬，具有高度回收再利用之價值。如鈷金屬能夠作為戰略資源並且被廣泛的運用在各方面，因此回收廢鋰離子電池可以說是相當重要的。行動電話及 3C 產品迅速成長及環保電動汽車應用之趨勢發展，至 2005 年全球鋰離子電池出貨值已在二次市場達到 80%以上。2004 年二次鋰離子電池的需求量已經超過了 15 億顆，到 2010 年已有超過 25 億顆的出貨量，可知鋰離子電池的產品在二次電池出貨中有相當大的比重。

常見的貴金屬回收法包括火法冶金及濕法冶金兩大方法，火法冶金主

要利用高溫的條件下進行冶金的過程，其所需的熱能通常是依靠燃料燃燒來供給。濕法冶金則是利用溶劑將稀金屬融解成離子態，再利用離子交換、置換等方法從淨化液中提取金屬，來達成貴金屬的回收。由於火法冶金所需的成本較高且需耗費較多的資源，因此主要是應用在礦石冶煉上。相對而言，濕式冶金設備的成本較低且設備的規模也較具彈性，因此在臺灣較適合使用濕式冶金法來回收貴金屬。

## 二、 鋰離子電池發展趨勢

鋰電池的興起於 1859 年，生產了第一個可充電之鉛酸電池，自此之後，陸續有 1887 年之碳鋅電池、1899 年之鎳鎘電池，以及 1980 年之鎳氫電池的出現。然而伴隨著科技進步，以及各項電子產品的出現，使得可攜型電池的需求量大增並更加著重於其效能，再加上鋰電池不僅在理論或實際能量密度、循環使用次數、記憶效應等方面都較傳統二次電池優越，且其毒害物質少也較符合目前講究環保的情況之下，鋰電池成為 90 年代開發成功的綠色二次電池代名詞如下圖 1 所示。



資料來源：PIDA，2011/8

圖 1 電池發展歷史軌跡

## 1. 目前趨勢

鋰離子電池技術是電化學儲能的主流，目前也因鋰電池在市場上的成本逐年降低，使得儲能產業快速地發展並且興起，以及其不僅具有輕巧的體積能以提供更長效的電池續航力之特性，因此不論在何種領域之下都具有十足的經濟性競爭優勢。而近年來因中國以及歐美各國皆相繼推動了許多新能源政策，例如，許多國家採取限制部分柴油車與汽油車上路之政策，並給予新能源車許多稅率優惠，以及民眾環保意識的逐漸提升，使得電動車之市場規模日益增大，此外手機之電池也是其中之一，因此其鋰離子電池的需求量以及廢棄量也將增加。

## 2. 未來趨勢

由於全球節能減碳環保趨勢的興起，如今電動機汽車被公認為未來最有發展潛力的綠色車輛之一，再加上太陽光電模組受限於光照時辰之限制，因此發電與儲能需互相搭配才能有效利用太陽能。由於鋰離子電池具高能量密度、高輸出功率與無記憶效應等優點，成為儲能市場近年來最熱門趨勢，再加上臺灣稀有資源較少，需透過「城市礦山」的概念將廢棄物資源化，以現今趨勢談論資源永續利用，首先應推動將廢棄物資源化以達到促進產業永續發展。

## 三、鋰離子電池之回收必要性

鋰離子電池之應用伴隨著我們生活，其重要性也隨著需求量不斷攀升，如果電池無法達到回收再利用，則意味著報廢成本的增加。有鑑於此「回收」必然成為一項重要課題，因此我們將回收之必要性分為以下兩類探討。

### 1. 相關政策

配合歐盟各國所實施之新電池指令，以禁止任意掩埋或焚化報廢的汽車及工業用電池等，並要求報廢電池達到循環再造，因此規定生產者需負

擔使用過後之電池回收、處理及循環的成本，降低整體碳排量；落實臺灣政府近期所推動的 5+2 方案中的綠能科技與循環經濟概念

## 2. 潛在污染

鋰離子電池常被視為綠色電池，因電池中不含汞、鎘等毒害重金屬元素。但鋰離子電池的正負極材料中依然含有錳、鈷、鎳等物質，這些不僅對環境及人體依然有巨大影響且可能產生生態毒性。

## 四、電池再利用模式

對於廢棄的鋰離子電池首先會先對其進行充放電試驗，利用一般針對鋰離子電池常用的定電流轉定電壓的方式來充電，再利用定電流的方式來放電以避免大電流的充電而對電池造成損害。若電池的整體狀況良好，除了可對其重新組裝電池包，來做為置換電池使用之外，也可以透過儲能系統使電網負荷低的時候儲能，並在高負荷的時候輸出能量來填補空缺，以減輕電網波動。

對於失去效益的電池則能夠通過預處理等物理、化學拆卸再經由火法冶金、濕法冶金等方式來回收鋰、鈷、鎳等金屬，以實現永續循環再利用，其鋰電池再利用模式如圖 2 所示。

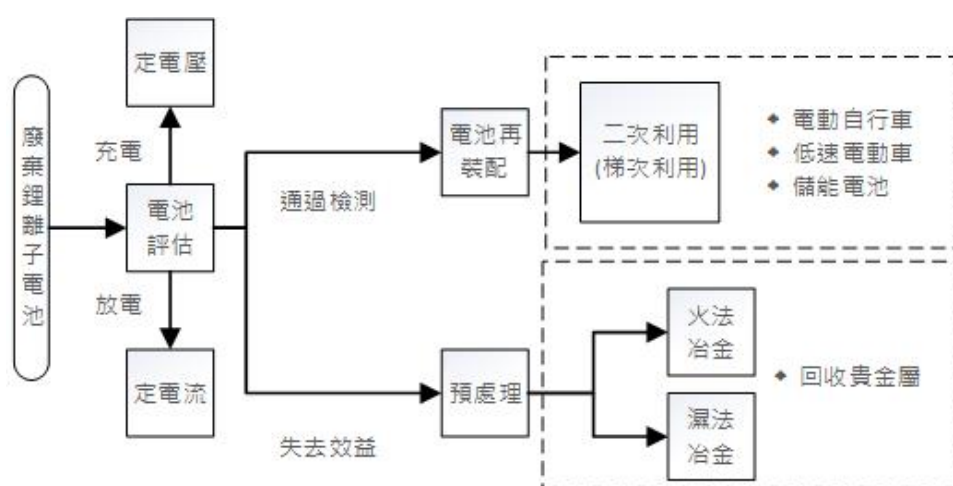


圖 2 鋰電池再利用模式流程圖

## 五、鋰電池回收技術介紹

廢鋰電池的危害性有可能造成公害污染和資源浪費的問題，在此「高值化循環利用技術」即成為了一項很重要的課題，目標不僅將污染降至最低對資源再利用也須達到最高效率，因此技術層面便是需要關注且不斷提升之部分。

目前國內外廢鋰電池處理方式都須先經預處理(Pretreatment)，包括分選、放電、破裂、剝殼等程序，之後以下列方法進行處理：

1. 利用火法冶煉(Pyrometallurgy)，將 Co-Ni-Fe 合金或金屬氧化物通以還原氣體，於高溫環境中燒結成純金屬混合物，再萃取出純金屬。
2. 以機械剝離拆解電池，經過粗粉碎後，利用電解分離(Electrolysis separation)，依還原電位差異，分為 Al-Cu/Fe-Ni，再分別利用火法冶煉形成合金，最後分別以濕式冶金(Hydrometallurgy)法分離成純金屬或化合物。
3. 以機械剝離拆解電池後，直接進行細粉碎，再利用火法冶煉(Pyrometallurgy)燒結成純金屬 Cu、Ni、Co 混合物等(如圖 3 所示)。

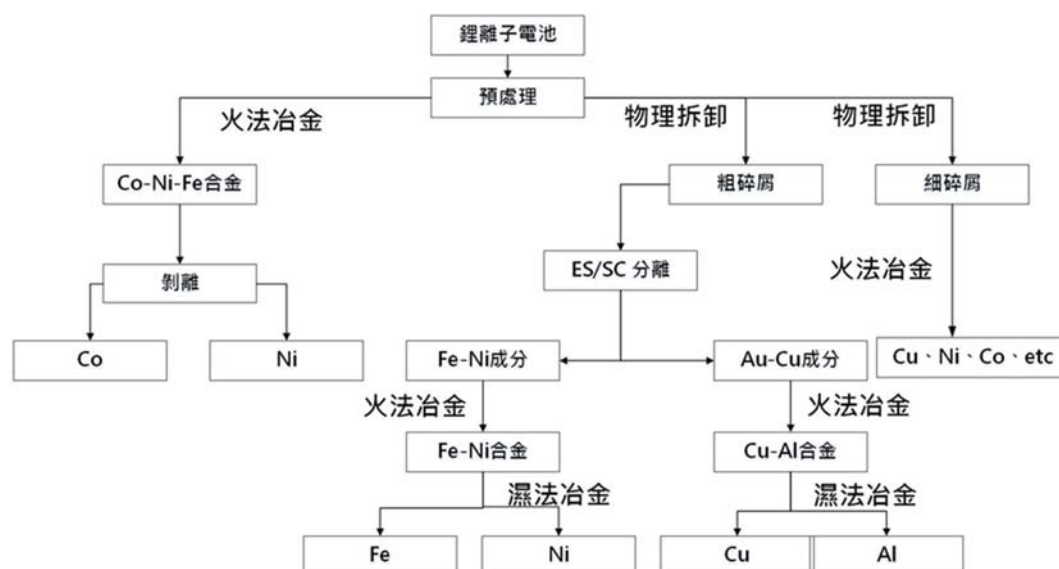


圖 3 鋰離子電池回收總流程圖

現今廢鋰電池回收技術分乾式處理(火法冶煉)與濕式處理(濕法冶金)兩大類，主要對正極極板中鋰、鈷、鎳、錳等金屬元素的萃取提煉，而非以金屬氧化物回收再利用為考量。在此分為乾式冶金法及濕式冶金法兩種介紹並且歸納比較其優劣：

### 1. 乾式冶金法：

乾式冶金法是將廢鋰電池從回收站收集回來後，以高溫的方式進行燒結後回收，依照電池的大小以及種類先行分類。分類後若有鋰電池尚未放電完全則先行放電的程序並加以切割和去殼，此步驟除了提高焚燒製程的方便性外，更能夠避免因為在焚燒處理時因為外力與熱解而燃燒或爆炸的危險性。經過放電去殼及切割處理後的廢電池則被導入焚化爐中，進行高溫約 700~800°C處理。在處理過程中，能夠藉由熔點及比重的差異，分別將 Co、Ni、Fe、Al 等金屬回收。而鋰金屬則是以  $\text{Li}_2\text{O}$  的形式逸出，然後再與  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反應形成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  予以回收，處理流程如下圖 4 所示。

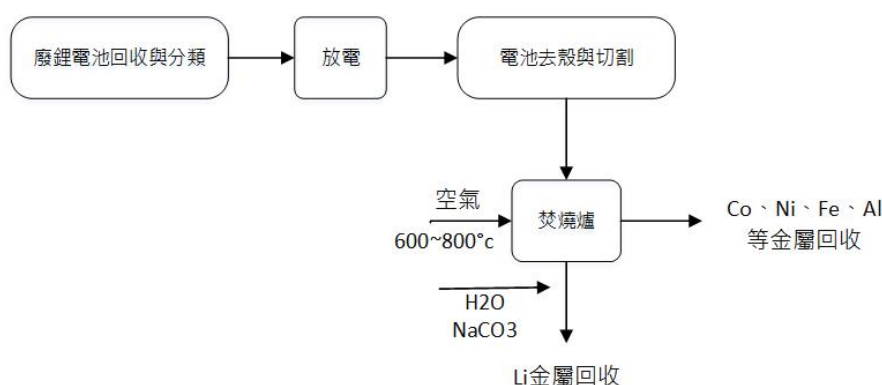


圖 4 廢鋰離子電池乾式處理法示意圖

### 2. 濕式冶金法：

濕式冶金法主要是以無機酸容易作為處理液，將廢電池中欲回收之成分進行萃取後再予以純化回收。在進行廢電池處理時，與乾式冶金法一樣必須保持在隔絕水分與空氣的環境中進行。廢棄的鋰電池經過放電處理及

電池去殼與切割程序後，將電池碎片放進吸收室再以無機酸溶液噴淋，再將鋰電池所含之電解液和鋰金屬成分予以萃取吸收，而其餘殘渣的部分則依照各種金屬之特性不同進行分離，純化後供再生使用，處理流程(如圖 5 所示)。

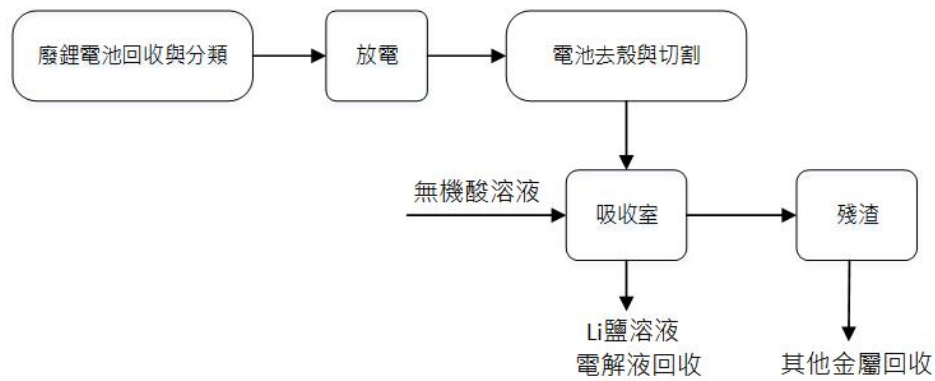


圖 5 廢鋰離子電池濕式處理法示意圖

### 3. 乾式冶金法及濕式冶金法比較：

火法冶金利用高溫的方式來冶金其反應速度快、耗時短，可是成本較高、純度也較低等，目前多用於礦石的提煉；濕法冶金的成本低、較沒污染等，但必須先經由預處理使被提取的金屬轉變為較易於浸出的化合物，其比較表如下表 1 所示。

表 1 乾式冶金法及濕式冶金法比較

	溼式冶金法	乾式冶金法
優點	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 能源消耗較少</li> <li>2. 投資成本低</li> <li>3. 可從陰極、陽極材料和殼體金屬回收廢物的不同組分，可以分別在市場上銷售</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 為開發成熟之技術</li> <li>2. 從塑膠外殼及其他有機成分都可能回收</li> <li>3. 從爐渣中提取稀土元素與從原生礦石的處理步驟相同</li> </ol>
缺點	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 產生之廢棄物需再進行處理</li> <li>2. 消耗大量化學品</li> <li>3. 需要許多人工拆卸電池和不同組件的分離操作</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 能源消耗大</li> <li>2. 爐的高投資成本</li> <li>3. 稀土元素需要從爐渣中提取</li> <li>4. 得到的稀土元素混合物，需再進一步分離</li> </ol>



目前各國除了面對廢電池的「回收循環再利用」之外其中也存有不同的經濟效益、技術及商業可行性，下表 2 為各國廠商之廢鋰離子電池回收再利用技術及其主要產物整理。

表 2 國外廢鋰離子電池回收再利用製成

國家	公司	技術	主要產物
比利時	Umicore	Val'eas 法得到鎳鈷合金→酸浸→濕法冶金	CoCl <sub>2</sub> 、NiSO <sub>4</sub>
日本	Sumitomo-Sony	鍛燒除去電解液及塑膠→火法回收 Co/Ni/Fe→濕法回收 Co	CoO
德國	1.Accurec GmbH 2.LithoRec proces	機械破碎→濕法冶金	Co 合金、Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
法國	SNAM	火法冶煉、磁分離得有價金屬→濕法冶金	Co/Ni/Cu 合金、 鋰鹽
法國	Recupyl	機械破碎與濕法回收	Co(OH) <sub>2</sub> 、Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
瑞士	Glencore plc.	火法與濕法冶金	Co/Ni/Cu 合金
加拿大	Toxco	破碎篩選→酸浸與沉澱(濕法)	CoO、Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
中國	格林美/邦普	濕法回收為主：酸浸後純化	Co/Ni/Cu 合金、 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

## 六、 結語

鋰離子電池中伴隨著許多貴金屬，除了地殼中蘊藏量有限之外，開採資源時對環境所造成的污染更是無可避免的，其中鈷即為鋰電池重要原料之一，主要產地位於南美及非洲並預計 2030 年將全數挖掘完畢，有鑑於上述原因，因此本文介紹了鋰電池回收貴金屬之技術也著重於乾式及濕式冶金法之講解，並且利用城市礦山的概念將廢棄物資源化，同時為了提升廢舊鋰電池的高值化首先需提高民眾的回收意識，也需要政府的共同參與，並建立完善的回收機制，在良好的技術與相關法規的配合下實施，以達到有效的循環經濟模式。

## 參考文獻

1. T.C. Chang, S.J. Youb\*, B.S. Yu, K.F. Yao , A material flow of lithium batteries in Taiwan , Journal of Hazardous Materials , 2009
2. Scrosati, B., Garche, J. “Lithium batteries: Status, prospects and future”, Journal of Power Sources, 2010
3. Diego, L., Timothy, S. “A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries”, Process safety and environmental protection , 2011
4. Misuzu Asari\*, Shin-ichi Sakai, “Li-ion battery recycling and cobalt flow analysis in Japan”, Resources, Conservation and Recycling , 2013
5. 胡仕儀，鋰電池效能決定電動車普及速度，光連雙月刊，2011年09月
6. 黃文歆，臺灣地區鋰電池物質流分析研究，2013年
7. 呂學隆，臺灣鋰電池結構與發展現況，工研院 IEK，2013年12月
8. 行政院環保署，廢鋰電池回收之處理與再利用概況，資源回收電子報，2016年7月
9. 集邦新能源網，動力鋰電池回收技術概覽，2018年03月