



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I856540 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：112107720

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 03 日

(51) Int. Cl. : **H01M10/54 (2006.01)**

(71) 申請人：優勝新能源再生科技股份有限公司 (中華民國) UWIN RESOURCE REGENERATION INC. (TW)

新北市土城區亞洲路 12 巷 3 號

(72) 發明人：許景翔 HSU, CHING-HSIANG (TW) ; 胡家豪 HU, JIA-HAO (TW)

(74) 代理人：郭雨嵐；林發立；侯春岑

(56) 參考文獻：

CN 110265742A

CN 112768800A

CN 113937339A

CN 115583643A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 14 頁

(54) 名稱

磷酸鋰鐵電池的回收方法

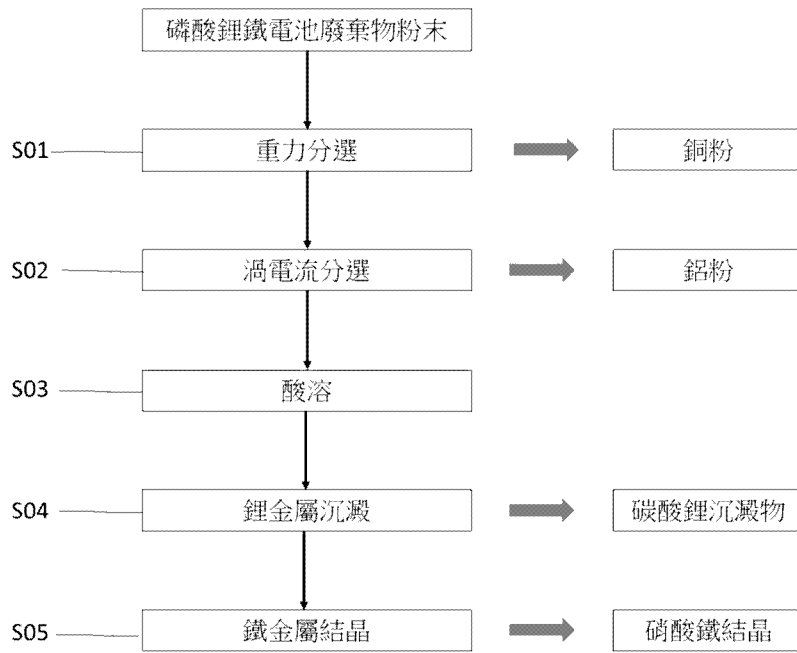
(57) 摘要

本發明提供一種磷酸鋰鐵電池的回收方法。此方法包括下列步驟：i) 取得包含磷酸鋰鐵電池廢棄物的一粉末；ii) 去除該粉末中的銅及鋁；iii) 以硝酸溶解步驟 ii) 的該粉末；iv) 於步驟 iii) 的溶液中加入碳酸，並分離碳酸鋰沉澱物；以及以減壓蒸餾移除步驟 iv) 的剩餘液相，獲得硝酸鐵結晶。

The present application provides a recycling method for lithium iron phosphate battery. The method comprises the following steps: i) providing a waste powder comprising lithium iron phosphate battery; ii) removing copper and aluminum in the waste powder; iii) dissolving the waste powder in step ii) in nitric acid; iv) adding carbonic acid in the solution of step iii) and separating the lithium carbonate precipitate; and v) removing the remaining solution of step iv) by vacuum distillation and obtain ferric nitrate crystallization.

指定代表圖：

符號簡單說明：
S01、S02、S03、
S04、S05：步驟



【圖1】



I856540

【發明摘要】

【中文發明名稱】 磷酸鋰鐵電池的回收方法

【英文發明名稱】 RECYCLING METHOD OF LITHIUM IRON

PHOSPHATE BATTERY

【中文】

本發明提供一種磷酸鋰鐵電池的回收方法。此方法包括下列步驟：i)取得包含磷酸鋰鐵電池廢棄物的一粉末；ii)去除該粉末中的銅及鋁；iii)以硝酸溶解步驟ii)的該粉末；iv)於步驟iii)的溶液中加入碳酸，並分離碳酸鋰沉澱物；以及以減壓蒸餾移除步驟iv)的剩餘液相，獲得硝酸鐵結晶。

【英文】

The present application provides a recycling method for lithium iron phosphate battery. The method comprises the following steps: i) providing a waste powder comprising lithium iron phosphate battery; ii) removing copper and aluminum in the waste powder; iii) dissolving the waste powder in step ii) in nitric acid; iv) adding carbonic acid in the solution of step iii) and separating the lithium carbonate precipitate; and v) removing the remaining solution of step iv) by vacuum distillation and obtain ferric nitrate crystallization.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

S01、S02、S03、S04、S05：步驟

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 磷酸鋰鐵電池的回收方法

【英文發明名稱】 RECYCLING METHOD OF LITHIUM IRON

PHOSPHATE BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種磷酸鋰鐵電池的回收方法，特別是指一種回收廢棄磷酸鋰鐵電池中有價金屬如銅、鋁、鋰、鐵的方法。

【先前技術】

【0002】 磷酸鋰鐵(化學式 LiFePO_4 ，英文Lithium iron phosphate，又稱磷酸鐵鋰、鋰鐵磷，簡稱LFP)，是一種鋰離子電池的正極材料。以磷酸鋰鐵作為正極材料，碳作為負極材料的電池稱為磷酸鋰鐵電池、鋰鐵電池。此電池特色是不含鈷等貴重元素，且磷、鐵存在於地球的資源含量豐富，原料價格低且較無缺料問題。其工作電壓3.3V、單位重量電容量為170mAh/g、具高放電功率、可快速充電且循環壽命長，在高溫與高熱環境下的穩定性高。

【0003】 由於磷酸鋰鐵電池的成本低廉(不需要鈷)、安全性高等優點，其廣泛用於電動汽車的動力電池。隨著使用量提高，自然也產生許多廢棄物。為了達成SDGs永續發展目標、避免開採原礦破壞環境，各國也開始制定電池類產品添加再生料的標準。目前國際上對於廢棄的磷酸鋰鐵電池，常見的回收處理方法包括火法及濕法。火法係以1000至2000°C之高溫燃燒，將廢棄物熔化成金屬合金後，再進行分離回收，整體回收率僅32-50%，過程繁瑣耗能，且在過程

中會產生大量二氧化碳或毒性氣體。濕法則是將磷酸鋰鐵電池的正極材料拆分出來後，以磷酸、鹽酸加雙氧水等溶劑溶出鋰離子和鐵離子後，再以沉澱法回收。雖然具有較高的回收率(<70%)，然需針對廢棄電池進行拆分處理，不但需要額外人力且相當費時，且需使用大量溶劑(液固比>10)如磷酸、鹽酸、雙氧水，在溶解過程中更會產生大量有毒、刺激氣體，相當不環保。

【0004】 因此，需要提供一種操作簡易、安全、環保且回收率高的磷酸鋰鐵電池回收方法。

【發明內容】

【0005】 根據本發明一實施例，提供一種磷酸鋰鐵電池的回收方法，包括下列步驟：**i)**取得包含磷酸鋰鐵電池廢棄物的一粉末；**ii)**去除該粉末中的銅及鋁；**iii)**以硝酸溶解步驟**ii)**的該粉末；**iv)**於步驟**iii)**的溶液中加入碳酸，並分離碳酸鋰沉澱物；以及以減壓蒸餾移除步驟**iv)**的剩餘液相，獲得硝酸鐵結晶。

【0006】 一實施例中，步驟**ii)**係使用重力分選方式去除該粉末中的銅。

【0007】 一實施例中，步驟**ii)**係使用渦電流分選方式去除該粉末中的鋁，且除鋁步驟在除銅步驟後進行。

【0008】 一實施例中，步驟**iii)**中加入的硝酸濃度介於1至10M，硝酸與該粉末的液固比(mL:g)介於1:1至5:1，且溶解溫度介於15至90°C。

【0009】 一實施例中，步驟**iii)**中硝酸對該粉末中的鋰、鐵提取率達99 wt%以上。

【0010】 一實施例中，所述回收方法更包括步驟**iv-1)**：還原該碳酸鋰沉澱物為鋰金屬。

【0011】 一實施例中，步驟**iv)**的溫度介於50至80°C。

【0012】 一實施例中，步驟iv)的鋰回收率達94 wt%以上。

【0013】 一實施例中，所述回收方法更包括步驟v-1)：還原該硝酸鐵結晶物為鐵金屬。

【0014】 一實施例中，步驟v)的減壓蒸餾真空度介於-700至-750 Torr，且溫度介於50至90°C。

【0015】 一實施例中，步驟v)的鐵回收率達99 wt%以上。

【0016】 一實施例中，步驟v)獲得的蒸餾液為硝酸水溶液。

【0017】 一實施例中，步驟i)的該粉末係由廢棄磷酸鋰鐵電池經放電、破碎及/或粉碎處理後獲得。

【0018】 為使本發明之上述及其他方面更為清楚易懂，下文特舉實施例，配合所附圖式做詳細說明。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1繪示依據本發明一實施例的磷酸鋰鐵電池回收方法流程圖。

【實施方式】

【0020】 請參照圖1，其繪示依據本發明一實施例的磷酸鋰鐵電池回收方法流程圖。本發明的磷酸鋰鐵電池回收方法可包含重力分選S01、渦電流分選S02、酸溶S03、鋰金屬沉澱S04及鐵金屬結晶S05共5個步驟。磷酸鋰鐵電池廢棄物經本發明的回收方法處理後，可有效回收內含的有價金屬，包括銅、鋁、鋰、鐵等。詳細的具體實施例詳述如下。

磷酸鋰鐵電池廢棄物

【0021】本實施例的磷酸鋰鐵電池廢棄物為粉末狀，該粉末的來源為民間回收場。民間回收場會收集廢棄磷酸鋰鐵電池後，經過初步篩選、放電後，以破碎、粉碎、絞碎等物理破壞方式，將電池轉化成粉末狀(亦可先破壞後再進行篩選)。篩選可能會有疏漏，且回收場一般不會將電池拆解，故取得的廢棄物粉末可能含有電解質、電池負極材料、或其他種類的電池等雜質。

【0022】為了方便後續計算各金屬的回收率，此處先針對該粉末中的欲回收金屬(有價金屬)做成分分析，分析方式可使用習知的王水消化法，此方法係將欲分析之樣品(即廢棄物粉末)與王水(鹽酸和硝酸體積比3:1)混合，以微波消化爐進行加熱分解，消化液經定量後以感應耦合電漿原子放射光譜分析儀進行含量測定。亦可使用其他的成分分析方法，只要能定量出該粉末中的欲回收金屬鋰、鐵、銅、鋁含量即可。本實施例的磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末之有價金屬含量如下表1：

【0023】表1 磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末之有價金屬含量

金屬	鋰(Li)	鐵(Fe)	銅(Cu)	鋁(Al)
含量(wt%)	1.52%	16.30%	8.17%	6.75%

【0024】由表1可知，本實施例的磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末中，欲回收之有價金屬鋰、鐵、銅、鋁的含量僅佔約32.7%，其餘皆為雜質。

除銅

【0025】接著，如步驟S01所示，以重力分選方式去除磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末中的銅。

【0026】磷酸鋰鐵(LiFePO_4)密度為 1.5 g/cm^3 、鋁密度為 2.7 g/cm^3 、銅密度為 8.9 g/cm^3 。此3種金屬密度差異甚大，故藉由重力分選方式能將密度最大之銅有效去除，剩餘固體粉末則含有磷酸鋰鐵及鋁。

【0027】本實施例使用的重力分選方式為震動分選方式，將粉末放置在傾角3至5度的檯面上、以振動頻率18至22Hz進行分選，可得到除銅後之粉末。再次利用王水消化法檢驗剩餘粉末中的銅含量，便可計算銅之回收率。銅回收率的計算公式為：
$$\left[1 - \left(\frac{\text{除銅後粉末之銅含量}}{\text{磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末之銅含量}} \right) \right] \times 100\%$$
。本實施例重力分選方式的操作參數以及銅回收率如下表2：

【0028】表2 重力分選技術除銅之結果

操作參數(傾角、震動頻率)	3度、22Hz	4度、20Hz	5度、18Hz
銅回收率(%)	99.82%	99.37%	99.24%

【0029】由表2可知，重力分選方式可以有效的移除密度最大之銅，回收率高達99%以上。不過，本發明並不限制除銅之方法。除了本實施例使用的重力分選方法以外，只要能有效的去除磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末中的銅，亦可使用其他的除銅方法。

除鋁

【0030】接著如步驟S02所示，以渦電流分選(Sortinger Magnetic Separator)方式，去除磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末中的鋁。

【0031】由於磷酸鋰鐵的導電度很低(約 10^{-9} S/cm)，而鋁為導體(導電度約 37.8×10^4 S/cm)，利用電導性物質會在磁場中移動之原理，能將鋁有效去除，剩餘固體粉末為磷酸鋰鐵。

【0032】本實施例中，將經步驟S01除銅後之粉末投入渦電流分選機，控制皮帶輸送速度為20-100 m/min、迴轉數2000 rpm內及調整渦輪出力，可得除鋁後之粉末。再次利用王水消化法檢驗剩餘粉末中的鋁含量，便可計算鋁之回

收率。鋁回收率的計算公式為： $\left[1 - \left(\frac{\text{除鋁後粉末之鋁含量}}{\text{磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末之鋁含量}}\right)\right] \times 100\%$ 。本實施例渦電流分選方式的操作參數以及鋁回收率如下表3：

【0033】 表3 渦電流分選技術除鋁之結果

皮帶速度(m/min)	20	20	100	100
渦輪出力(kW)	2.2	3.7	2.2	3.7
鋁去除率(%)	97.58%	98.63%	99.21%	99.93%

【0034】 由表3可知，渦電流分選方式可以有效的移除導電度高的鋁，回收率高達97%以上。不過，本發明並不限制除鋁之方法。除了本實施例使用的渦電流分選方法以外，只要能有效的去除磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末中的鋁，亦可使用其他的除鋁方法。

【0035】 由於銅亦為導電度高的金屬，本實施例中需要先將銅去除，才可使用渦電流分選方法去除鋁。

酸溶

【0036】 接著，如步驟S03所示，以硝酸溶解去除銅跟鋁的磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末。

【0037】 利用不同操作條件之浸漬方式，可將磷酸鋰鐵有效溶解在硝酸中，獲得提取液。酸溶的操作條件如表4所示，其中鋰/鐵提取率的計算公式

為： $\frac{\text{硝酸提取液中的鋰/鐵含量}}{\text{磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末之鋰/鐵含量}} \times 100\%$ 。

【0038】 表4 酸溶磷酸鋰鐵之操作條件與結果

	條件 A	條件 B	條件 C	條件 D(最佳)
硝酸濃度	1M	5M	10M	5M
液固比(mL:g)	1:1-5:1	1:1-5:1	1:1-5:1	3:1
溫度	70-90°C	40-60°C	15-25°C	50°C
浸泡時間	0.5-2 小時	1-4 小時	6-12 小時	1 小時
鋰提取率(%)	>99.6%	>99.8%	>99.3%	99.93%
鐵提取率(%)	>99.5%	>99.8%	>99.3%	99.91%

【0039】由表4可知，硝酸對磷酸鋰鐵的溶解效果佳，在不同溫度範圍15至90°C，不同濃度範圍1至10M，以及不同液固比(mL:g)1:1至5:1的條件下，皆可獲得高提取率(>99%)。例如條件C揭露即使在室溫狀態下，仍可獲得高鋰鐵提取率，不過費時較長。而條件D則在加熱溫度與提取時間中取得一個較佳的平衡，同樣可獲得高鋰鐵提取率。

鋰回收

【0040】接著，如步驟S04所示，在酸溶S03步驟的提取液中加入碳酸，會與鋰離子反應形成固體碳酸鋰沉澱物，而剩餘的液相提取液中僅殘留三價鐵離子。碳酸鋰沉澱物的反應式如下：



【0042】沉澱反應回收鋰之結果可參考表5。鋰回收率的計算公式為：

$$\left[1 - \left(\frac{\text{碳酸鋰析出後提取液之鋰含量}}{\text{磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末之鋰含量}} \right) \right] \times 100\%$$

【0043】表5 沉澱反應回收鋰之結果

溫度	20°C	50°C	80°C
鋰回收率(%)	91.24%	94.82%	99.39%

【0044】如表5所示，沉澱反應溫度越高，反應平衡越朝右側，可獲得較高的鋰回收率。較佳的，步驟S04沉澱反應的溫度在50至80°C之間，鋰回收率大於94%。

【0045】可過濾步驟S04的提取液，取出碳酸鋰沉澱物，再進一步藉由還原反應獲得鋰金屬，達成回收再利用的目的。

鐵回收

【0046】最後，如步驟S05所示，減壓蒸餾步驟S04的剩餘液相提取液，移除溶劑獲得硝酸鐵 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 結晶以回收鐵金屬。利用減壓蒸餾方式能移除提取液中的溶劑，將多餘之硝酸根離子蒸餾為硝酸水溶液(蒸餾液)，且此硝酸水溶液可以重複使用。殘餘的固體結晶則為硝酸鐵。減壓蒸餾回收鐵之操作參數及結果可參考表6。鐵回收率的計算公式為：

$$\left[1 - \left(\frac{\text{蒸餾液之鐵含量}}{\text{磷酸鋰鐵電池廢棄物粉末之鐵含量}} \right) \right] \times 100\%$$

【0047】表6 減壓蒸餾回收鐵之結果

真空度	-700 Torr	-725 Torr	-750 Torr
溫度	90°C	70°C	50°C
鐵回收率(%)	98.73%	99.04%	99.59%

【0048】真空度係指實際氣壓與1大氣壓(760 Torr)的差值。如表6所示，真空度越低(實際氣壓較低)，所需加熱溫度越低；反之真空度越高表氣壓越接近1大氣壓，需要較高的加熱溫度。較佳的，減壓蒸餾步驟的真空度介於-700至-750 Torr，且溫度介於50至90°C。

【0049】步驟S05獲得的硝酸鐵結晶，可再進一步藉由還原反應獲得鐵金屬，達成回收再利用的目的。

【0050】本發明實施例的磷酸鋰鐵電池回收方法，結合了乾/濕兩種回收方法，乾法如圖1步驟S01(重力分選)、S02(渦電流分選)，係以物理方式去除銅、鋁；而濕法如圖1步驟S03係將磷酸鋰鐵電池浸漬在酸性溶液中，之後可再溶解磷酸鋰鐵。表7顯示本發明酸溶步驟與傳統回收方法的比較。

【0051】表7 本發明實施例回收方法與傳統濕法的比較

	本發明	傳統濕法 1	傳統濕法 2
酸溶溶劑	硝酸	磷酸&雙氧水	鹽酸&雙氧水

提取率	>99%	60-80%	70-90%
提取速度	1-4 小時	8-12 小時	6-8 小時
反應溫度	20-50°C	70-90°C	70-80°C
飽和度	>100 g/L	20-50 g/L	30-65 g/L
廢水處理	可循環使用	高含磷廢液	高鹵素廢液
反應狀態	溫和、常溫	劇烈、刺激氣體	劇烈、有毒氯氣

【0052】如表7所示，與傳統濕法相比，本發明的酸溶步驟S03因先行去除了銅、鋁等雜質，不但可在較低的溫度下進行，回收耗時較短，且提取率更高，又沒有多餘的廢水或刺激、有毒氣體產生，更有利於環保。

【0053】本發明實施例的磷酸鋰鐵電池回收方法，能有效回收磷酸鋰鐵電池廢棄物。不需繁雜的先行拆除分離電池中的正極材料，提升量產可行性。此方法可對有價金屬銅、鋁、鋰、鐵的回收率高，平均回收率達94%以上，較傳統濕法回收更佳。另外，此回收方法先使用物理方法去除銅、鋁，能大幅減少酸溶浸漬液之用量，屬較為無毒、非高能耗、非高碳排之回收方法，符合現今環保要求與減碳趨勢。更甚者，此回收方法使用的酸溶浸漬液可在後續的減壓蒸餾過程中回收，減少產生廢水，達到永續生產。

【0054】雖然本發明已用實施例揭露如上，然其並非用以限制本發明。本領域之通常知識者，於參酌以上教示後，當能對上述實施例的內容進行適當修改，而仍然能達到本案所主張之功效。因此，本發明的保護範圍應以其後所附之申請專利範圍為準。

【符號說明】

【0055】

S01、S02、S03、S04、S05：步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種磷酸鋰鐵電池的回收方法，包括下列步驟：

- i) 取得包含磷酸鋰鐵電池廢棄物的一粉末；
- ii) 去除該粉末中的銅及鋁；
- iii) 以硝酸溶解步驟ii)的該粉末；
- iv) 於步驟iii)的溶液中加入碳酸，並分離碳酸鋰沉澱物；以及
- v) 以減壓蒸餾移除步驟iv)的剩餘液相，獲得硝酸鐵結晶，

其中步驟v)減壓蒸餾步驟的真空度介於-700至-750 Torr，溫度介於50至90°C，鐵回收率達99 wt%以上，且獲得的蒸餾液為硝酸水溶液。

【請求項2】 如請求項1所述之回收方法，其中步驟ii)係使用重力分選方式去除該粉末中的銅。

【請求項3】 如請求項1或2所述之回收方法，其中步驟ii)係使用渦電流分選方式去除該粉末中的鋁，且除鋁步驟在除銅步驟後進行。

【請求項4】 如請求項1所述之回收方法，其中步驟iii)中加入的該硝酸濃度介於1至10M，該硝酸與該粉末的液固比(mL:g)介於1:1至5:1，且溶解溫度介於15至90°C。

【請求項5】 如請求項4所述之回收方法，其中步驟iii)中該硝酸對該粉末中的鋰、鐵提取率達99 wt%以上。

【請求項6】 如請求項1所述之回收方法，更包括步驟iv-1)還原該碳酸鋰沉澱物為鋰金屬。

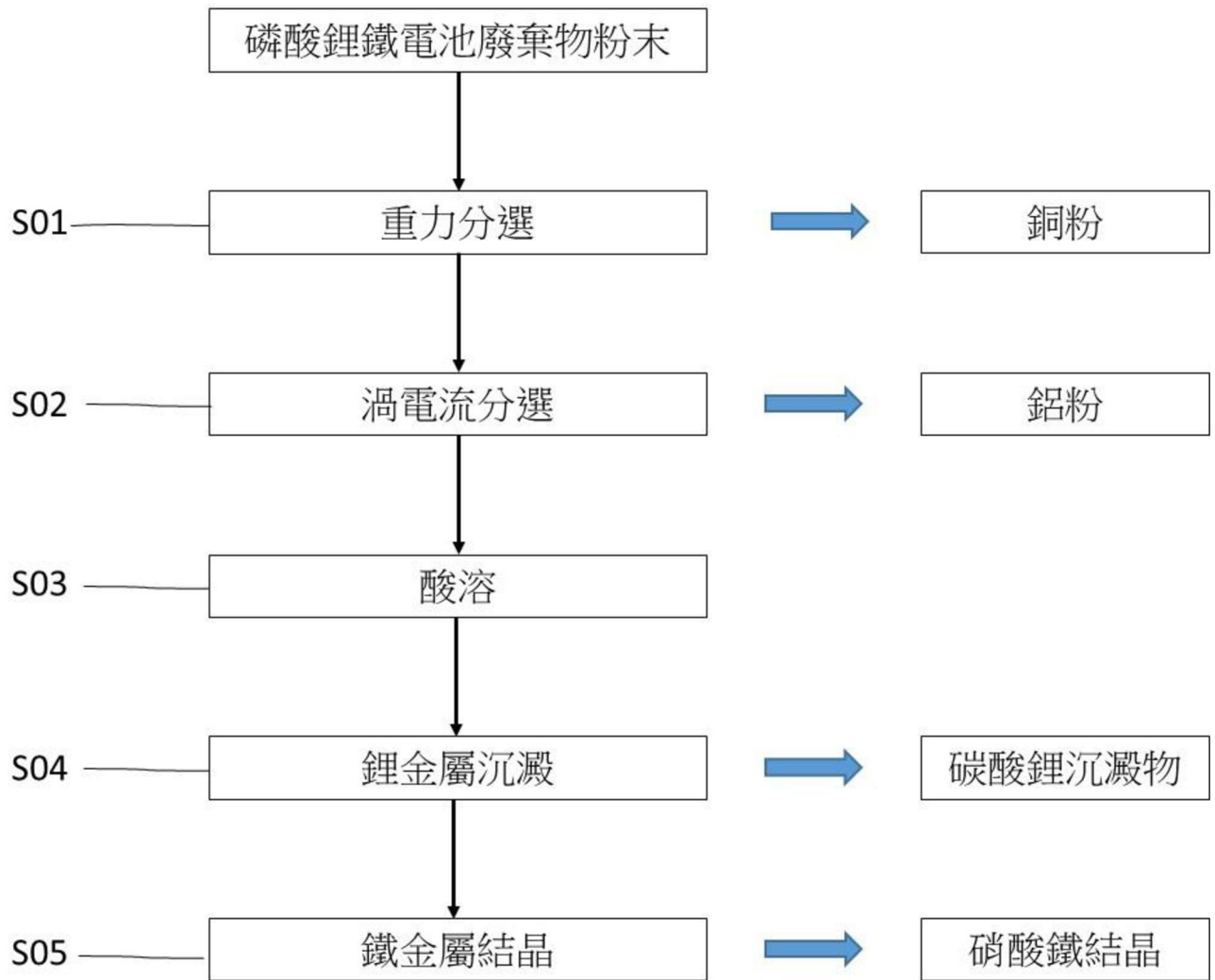
【請求項7】 如請求項1所述之回收方法，其中步驟iv)的溫度介於50至80°C。

【請求項8】如請求項7所述之回收方法，其中步驟iv)的鋰回收率達94 wt%以上。

【請求項9】如請求項1所述之回收方法，更包括步驟v-1)還原該硝酸鐵結晶物為鐵金屬。

【請求項10】如請求項1所述之回收方法，其中步驟i)的該粉末係由廢棄磷酸鋰鐵電池經放電、破碎及/或粉碎處理後獲得。

【發明圖式】



【圖1】