

公告本

申請日期	89 年 5 月 23 日
案 號	89109950
類 別	H01M 6/52

A4
C4

480769

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	從耗盡之鋰電池回收負電極物料之方法
	英 文	Process for recycling negative-electrode materials from spent lithium batteries
二、發明 人 創作	姓 名	(1) 麥克·史密特 Schmidt, Michael (2) 雷哈德·翰莫 Hemmer, Reinhard P. (3) 瑪格麗特·沃夫哈特-瑪瑞斯 Wohlfahrt-Mehrens, Margret
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 瑞比 Raabe, 史卡特勒 Schuttler,
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 瑞比 Raabe, 史卡特勒 Schuttler,

裝

訂

線

申請日期	89 年 5 月 23 日
案 號	89109950
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 吉斯拉·阿諾德 Arnold, Giesela (5) 克里絲汀·佛格勒 Vogler, Christian
	國 籍	(4) 德國 (5) 奧地利
	住、居所	(4) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (5) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

德國 1999 年 5 月 28 日 199 24 707.2 ☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

本發明係關於一種自廢棄、使用過的鋰電池回收電極材料的方法，其中，來自廢棄、使用過的鋰電池之鋰 / 過渡金屬混合氧化物類型的負電極材料在電池構份研成粉末之後，可以藉由對這些構份施以機械和萃取加工處理，之後於控制的高溫處理，未留下熱分解產物，藉此再合成為產製電池所用之化學上相同的產物，此處，加工處理的目的是要移除正電極構份和他種次要構份（如：黏合劑）及他種加工助劑。

對於拋棄式鋰電池有高需求且未來的需求會更高。其原因在於這些電池可達到高能量密度和低重量。這些電池用於行動電話、攜帶式錄影機、筆記型電腦．．等。

如已知者，使用金屬鋰作為正電極材料會因為在鋰熔解和沉積時形成樹枝狀而使得電池的循環安定性不足及有安全方面的顧慮（內部短路）〔 J.Power Sources, 54 (1995) 151 〕。

藉由以能夠可逆地插置鋰離子的其他化合物取代鋰金屬正電極而解決這些問題。鋰離子電池的作用原理是基於負電極和正電極材料皆能夠可逆地插置鋰離子，即，充電期間內，鋰離子由負電極離開，擴散通過電解質並插置在正電極中。放電期間內，相同程序反向進行。因為此作用機構，這些電池亦被稱為“轉向椅（ rocking-chair ）”或鋰離子電池。

此類型電池所得電壓由電池的鋰插置電壓決定。要儘量提高電壓，必須使用以非常高電壓插置鋰離子的負電極

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
處

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 2 ）

材料和以非常低電壓插置鋰離子的正電極材料（ Li / Li^+ ）。滿足這些要求的負電極材料有 $LiCoO_2$ 和 $LiNiO_2$ （其具層狀結構）和 $LiMn_2O_4$ （其具立方體三維網狀結構）。這些化合物於電壓約 4 伏特（ Li / Li^+ ）時釋出鋰離子。正電極化合物中，某些碳化合物（如：石墨）符合低電壓和高容量要求。

所用電解質是含有非質子溶劑和導電鹽之混合物。最常用的溶劑是碳酸乙二醇（EC）、碳酸丙二醇（PC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸乙酯甲酯（EMC）。雖然討論過全系列導電鹽，但幾乎皆使用 $LiPF_6$ 。

蓄電池中的負電極材料是功能性構想的多組份混合物。市售鋰蓄電池中之真正的活化材料由二元鋰 / 過渡金屬混合氧化物構成，其與會影響電池之電化學性質和加工性質的輔助劑混合。

使用石墨和技術級碳作為導電輔助材料，聚合物（如，聚偏二氟乙烯和丁二烯－苯乙烯共聚物及經化學修飾的纖維素）作為黏合劑，其改善與金屬載體之黏合性，混合物修飾物用以改善複合混合物的加工性質。

此外，除金屬載體材料（用於正電極和負電極材料的銅和鋁箔）以外，電化學活性電極組亦包含隔離用的箔片（聚鏈烯，以聚丙烯為佳）和作為電解質之有導電鹽溶解於其中的溶劑混合物。

各構份之分離和加工非常複雜。通常，加工法包含用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 3 ）

於此目的之多個不同技術的程序步驟，但它們通常僅能夠回收簡單鹽形式的過渡金屬。

有必要發展出能夠自使用過的鋰電池回收有價值負電極原料且不須遵循自浸泡法或他種分解程序所得之溶解的鹽再合成之迂迴路徑的經濟方法。

在回收利用方面，自次要原料回收金屬時，通常使用浸泡法，其中，金屬以溶解或吸附形式再利用，其中，再利用不限定於材料的原用途，回收的金屬可用於新合成法中。

因此，美國專利案第 5 4 4 3 6 1 9 號描述一種方法，其中，此水溶液萃取回收感興趣的金屬。所用的此回收程序包括滲濾法，此如美國專利案第 5 3 6 4 4 4 4 號中所描述者。合併多個化學加工步驟和選擇性萃取步驟而自使用過的觸媒回收有價值的金屬的方法述於 E P 6 5 2 9 7 8 。

自電池回收金屬原料是一種相當新的技術。多種類型的電池相關文獻中層描述加工方法：例如，曾描述合併使用濕浸法和烤熱法來回收鋰（Progress in Batteries & Battery Materials, 13 (1994), 367ff）。美國專利案第 5 4 0 7 4 6 3 號中，藉濕式酸浸程序、萃取和濕式化學分離，自 N i / C d 電池回收金屬材料鎘、鎳和鐵。

處理鋰電池時（特別是處理鋰蓄電池）時，使用類似方法回收材料（特別是存在的金屬），視這些電池的特定材料性質而改變程序步驟。因此，J P 1 1 - 6 0 2 0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
綑

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (4)

和 Hydrometallurgy 47 (1998), 259 描述併用電化學和濕式化學法，自含鈷酸鋰的電池中萃取回收鈷。另一自鋰電池回收原料的方法發表於 "Treatment and Minimization of Heavy Metal containing Wastes" 研討會，Proc. Int. Symp. (1995) 257。這些方法中，鋰和錳被轉化成碳酸鹽。藉酸性浸泡法，金屬鐵、鎳和鉻分別以溶解的硝酸鹽形式回收。

因此，本發明的目的是要提出再利用使用過的廢棄鋰電池之負電極材料（含括鋰／過渡金屬混合氧化物），此材料可以再利用以產製鋰電池。

藉由自使用過的鋰電池中之鋰／過渡金屬混合氧化物型化合物中回收負電極材料的方法達到根據本發明之目的，其包含下列步驟：

- 1．除去電極組的外包裝，此電極組含括正電極單元、隔離組件、電解質和負電極單元之至少一者，
- 2．以有機溶劑萃取電極組，
- 3．乾燥經萃取的電極組，
- 4．自以此方式處理的電極組中以機械方式分離正電極單元，
- 5．對得自步驟（iv）的殘餘電極組施以研磨及分類處理，
- 6．得自步驟（v）的材料於高溫（300至700℃）處理，此處理於基本上無熱分解產物留在此處回收的負電極中之條件下進行。

本發明係關於未經摻雜或經摻雜的三元或多元混合氧

五、發明說明（5）

化物作為負電極材料。本發明亦係關於適用於4伏特負電極的他種鋰插置化合物。

已經發現到根據本發明之方法能夠選擇性地自可循環利用的負電極材料移除添加物和輔助劑。

也已經發現1,2-二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、乙酸乙酯和丙酮是一般導電鹽之特別適用的溶劑。

令人訝異地，已經發現負電極材料之經調整的高溫處理使得材料能夠被再利用。

以前用於電池之化學和結構相同的負電極材料可以幾個簡單和以技巧控制的程序步驟回收，並節省時間和大量能量。

已經發現回收的材料非常適合再用於相同類型的電池上，如：加至負電極材料中。

本發明之方法之基礎可分為五個獨立步驟：

1. 除去電極組外包裝，
2. 萃取電極組，
3. 乾燥經萃取的電極組，
4. 以機械方式分離正電極單元，
5. 以隔離用箔片對負電極單元施以研磨及分類處理，
6. 對負電極材料施以經調整的高溫處理。

i) 除去電極組外包裝

此處，對各電池鑽孔或於頂和底部鋸開，以加壓或抽氣或以會溶解導電鹽之適當溶液洗出的方式移出電解液，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · · · · · 訂 · · · · · 綑

五、發明說明（6）

並避免水氣進入殼中。

之後以機械藉機械力移除電極組的底和蓋，之後縱向鋸開及彎曲封住的外殼。

之後先使用鋸子將電極材料切成容易處理的片，之後再於第一個切割方向的垂直方向將這些片切半。之後立刻將切片浸在會溶解導電鹽的適當溶劑浴中。

視電池材料本質而定地，電極組可以藉機械攪拌而於室溫或其他溫度（但須低於 60°C ）溶解於浸液中，可以先以機械分類，可溶出導電鹽。

ii）電極組之萃取

以此方式製得的電極條（正電極和負電極條及隔離器條之混合物）經或未經適當預先篩選之後，以會溶解導電鹽的適當溶劑萃取（如：在 Soxhlet 設備中萃取）直到萃出溶液中不再測得導電鹽分解產物（如：來自六氟磷酸鋰的氟）或者直到分解產物的濃度超過或落在有利於剩餘程序進行的值範圍內為止。

用於一般導電鹽（如： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ，及它們的混合物）之特別適當的溶劑有 1，2-二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、乙酸乙酯和丙酮。

必要時，可以回收萃取所用溶劑並考慮溶解的導電鹽的化學性質以已知方式處理。

萃取程序中，黏合劑材料先自電極材料中溶出。大多

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 綑

五、發明說明 (7)

數的電池類型中，石墨質正電極材料仍完全黏在負載的箔片上，而隔離用箔片上和鋁載片上的負電極材料鬆脫或者甚至因為溶脹而在此程序中分離。

用於進一步的加工步驟，在萃取期間內，負電極活性材料是否仍鬆鬆地黏在箔片上及自載體上洗下多少活性材料並不重要。

iii) 經萃取的電極組之乾燥

經萃取的電極材料視情況地與或不與負載箔片於減低壓力下乾燥，或僅藉由於略高於所用萃取劑之沸點的溫度下靜態乾燥。必要時，可以藉已知方法回收萃取溶劑。

iv) 正電極單元之機械分離

對經萃取、乾燥的電極材料施以機械分離法（如：空氣分類）以分離出正電極材料條。移除正電極材料期間內製得的磨損材料基本上由碳和黏合劑構成，其可加至負電極材料中。

可以機械方式（例如，研磨）自分離出的正電極條移除大部分粉狀或碎屑狀的正電極材料。碳和黏合劑可以熱方式處理，而之後可以對鋁載片施以已知再利用法。

v) 以隔離箔片研磨負電極材料及加以分類

萃取期間洗掉的負電極材料及仍黏在隔離箔片和鋁載片上的材料經研磨以完全機械分離零件。適用於此處的有：在研磨程序期間內，能夠自欲分離的零件連續分離粉碎材料之研磨機。

此步驟之後，亦可對分離出的載片（鋁）施以已知循

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 8 ）

環方法。研磨步驟之後，隔離用的箔片可用以隔離回收的熱能，或者，如果仍有相當大量的負電極活性材料黏著，則在下一步驟中，以不會損及此程序的其他材料加工。

如果因為設計而無法分離負電極材料和隔離用箔片，在負電極材料剩餘的加工期間內，此正電極材料也可以不會損及程序的形式留下來。

萃取之後，所有的三種材料一起乾燥和研磨，之後以已知方式分離負載箔片。

但是，此處，必須要設定回火爐中的氧餘量，以其調整在下面描述的高溫處理中燒掉的最適情況。

vi) 負電極材料之有規則的高溫處理（回火）

以此方式得到之負電極或負和正電極原料仍含石墨、可能存在的特定碳，在隔離用箔片未完全移除的情況中，含有此材料（通常是聚丙烯）和少量外來離子（因為導電鹽的性質，其可用於材料的進一步加工）、少量氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽或硼酸鹽。

在用於高溫處理的適當爐（如：旋轉管爐，有循環空氣或通氧設備）中，對粉末狀的乾燥材料施以經控制高溫處理。

根據本發明之程序中的一個重要步驟是使此材料於 3 0 0 至 7 0 0 °C（以 4 5 0 至 6 0 0 °C 為佳）在基本上不會有熱分解產物留在此處回收的負電極材料中的條件下進行高溫處理。此處的常態環境必須是在高溫處理期間內不會形成常在的還原環境者。可以藉由，如：空氣循環或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
綑

五、發明說明（ 9 ）

額外供應含氧氣體而調整氧餘量。高溫處理時間由 4 至 20 小時，以 9 至 11 小時為佳。

以此方式，製得根據 X - 射線研究得知為純相的負電極材料，其適合作為產製相關於原設計之新鋰電池的添加物。

下面的實例用以更詳細地說明本發明，但不欲以此為限。

實例

實例 1

來自鋰蓄電池（如：由石墨正電極、電解質可滲過的隔離器和製自活性材料（包含鎳酸鋰）的負電極構成）的電極材料以前述分式分離，粉碎，之後在無水乙酸乙酯中軟化。於室溫靜置 5 小時之後，以機械力分離正電極材料，而負電極材料和隔離顆粒以乙酸乙酯溶劑萃取。

萃取 8 小時之後，有機電解質溶劑（碳酸二甲酯、碳酸乙二醇或碳酸丙二醇）、聚偏二氟乙烯和其他黏合劑及溶解的六氟磷酸鋰實質上自負電極材料中溶出。

可藉已知方法回收乙酸乙酯。若因導電鹽本質的需要，此必須事先使其無害一如：控制水解反應而達成。

負電極材料經乾燥、研磨和過篩。之後施以經控制的高溫處理。

根據本發明之方法的結果及回收的鎳酸鋰之 X - 射線分析結果示於附圖 1 至 3。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 始

五、發明說明 (10)

附圖 1 為用於電池應用之市售鎳酸鋰的 X - 射線繞射圖，繞射光譜的繞射型式譜線為 I C D D 數據集中編號 0 9 - 0 0 6 3 的化合物 $LiNiO_2$ 。

附圖 2 是在靜態燃燒爐（有循環空氣、未經富含氧處理）中於各燃燒溫度（燃燒期間皆為 4 小時）回收的負電極材料之 X - 射線繞射圖。

曲線 1：用於電池應用的市售鎳酸鋰

曲線 2：再合成的材料；燃燒溫度：300℃

指出的訊號係因石墨不完全燃燒引起。

曲線 3：再合成的材料；燃燒溫度：400℃

指出的訊號係因石墨不完全燃燒引起。

曲線 4：再合成的材料；燃燒溫度：500℃

所得材料不再為純相。

曲線下方為殘餘物質（# 代表石墨）和潛在分解產物（& 代表氧化鎳，* 代表碳酸鋰）繞射譜線。

曲線 4 的註解：於 500℃ 高溫處理引發鎳酸鋰的潛在還原轉化，並形成氧化鎳。此方法期間內釋出的鋰與源自碳燃燒的二氧化碳反應，形成碳酸鋰。

曲線 5：自使用過的電池再度合成鎳酸鋰；燃燒溫度 700℃。

產物再度為純相。

曲線 5 的註解：再合成產物於 700℃ 的回火期間內，會自氧化鎳和碳酸鋰再合成鎳酸鋰，並消除二氧化碳。其形成機構與用以製備鎳酸鋰之已知的固態合成途徑有關

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正
補充

91年(月)日 附件 C : 第 89109950 號專利申請案

中文說明書修正頁 民國 91 年 1 月呈

五、發明說明 (11)

附圖 3 : 此附圖顯示在有空氣循環時, 於 450 °C 進一步燃燒 12 小時所得結果。

曲線 1 : 用於電池應用的市售鎳酸鋰。由

ICDD 數據集得知繞射譜線圖下方的是石墨 (#) 和鎳酸鋰 (+) 。

曲線 2 : 自使用過的電池再合成得到的純相鎳酸鋰之 X - 射線繞射圖。

圖式的簡單說明

圖 1 為供電池所用之市售鎳酸鋰的 X - 射線繞射圖, 繞射光譜的繞射型式譜線為 ICDD 數據集中編號 09 - 0063 的化合物 LiNiO_2 。

圖 2 是在靜態燃燒爐 (有循環空氣、未經富含氧處理) 中於各燃燒溫度 (燃燒期間皆為 4 小時) 回收的負電極材料之 X - 射線繞射圖。

圖 3 則顯示在有空氣循環時, 於 450 °C 進一步燃燒 12 小時所得結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 從耗盡之鋰電池回收負電極物料之方法)

本發明係關於一種自使用過的鋰電池回收電極材料的方法，其中，來自廢棄、使用過的鋰電池之鋰 / 過渡金屬混合氧化物類型的負電極材料在電池構份研成粉末之後，可以藉由對這些構份施以機械和萃取加工處理，之後於控制的高溫處理，未留下熱分解產物，藉此再合成為產製電池所用之化學上相同的產物，此處，加工處理的目的是要移除正電極構份和他種次要構份（如：黏合劑）及他種加工助劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

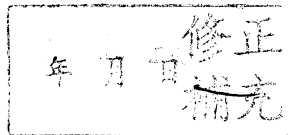
線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Process for recycling negative-electrode materials from spent lithium batteries

The invention relates to a process for recycling electrode materials from spent lithium batteries in which negative-electrode materials from the lithium/transition-metal mixed oxide class of compounds from discharged, spent lithium batteries can, after comminution of the electrode constituents, be re-synthesized into chemically identical products as employed for the production of the batteries, by mechanical and extractive processing of these constituents with the aim of removing positive-electrode constituents and other secondary constituents, such as binders and other processing auxiliaries, followed by controlled high-temperature treatment without leaving thermal decomposition products behind.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

附件 A : 第89109950號專利申請案
中文申請專利範圍修正本

民國91年1月修正

1 . 一種自使用過的鋰電池中之鋰 / 過渡金屬混合氧化物型化合物回收負電極材料的方法，其特徵在於其包含下列步驟：

- i) 除去電極組的外包裝，此電極組含括正電極單元、隔離組件、電解質和負電極單元之至少一者，
- ii) 以有機溶劑萃取電極組，
- iii) 乾燥經萃取的電極組，
- iv) 自以此方式處理的電極組中以機械方式分離正電極單元，
- v) 對得自步驟 (iv) 的殘餘電極組施以研磨及分類處理，
- vi) 對步驟 (v) 得到的材料施高溫 (3 0 0 至 7 0 0 °C) 處理。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，使用三元或多元鋰 / 過渡金屬混合氧化物。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，以機械法分離電池的次要構件和輔助物。

4 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，步驟 ii) 中所用溶劑是二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、丙酮或它們的混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

5 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，高溫處理於經調整的氧餘量條件下進行，所用條件不會形成熱分解產物，如：氧化鎳和碳酸鋰。

6 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，選擇處理溫度，使得可於原處由部分形成的分解產物重新合成所欲負電極材料。

7 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，高溫處理於 4 5 0 至 6 0 0 °C 進行。

8 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，高溫處理期間由 8 至 1 1 小時。

9 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，調整高溫處理期間內的氧餘量。

1 0 . 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，以循環空氣或藉由額外添加含氧氣體的方式調整氧餘量。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所回收之負電極材料係作為產製鋰電池的負電極材料之添加物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

圖 1

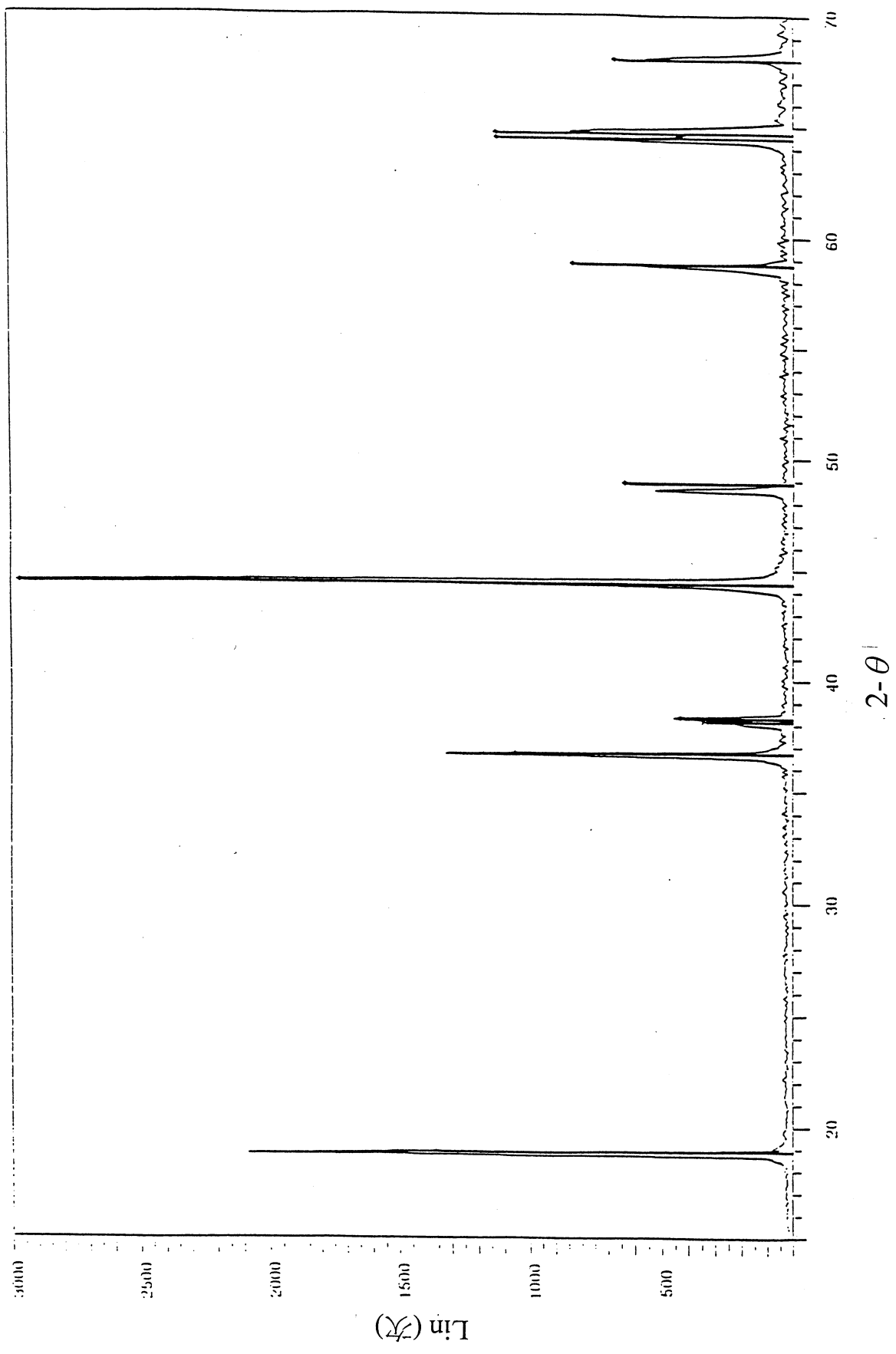


圖 2

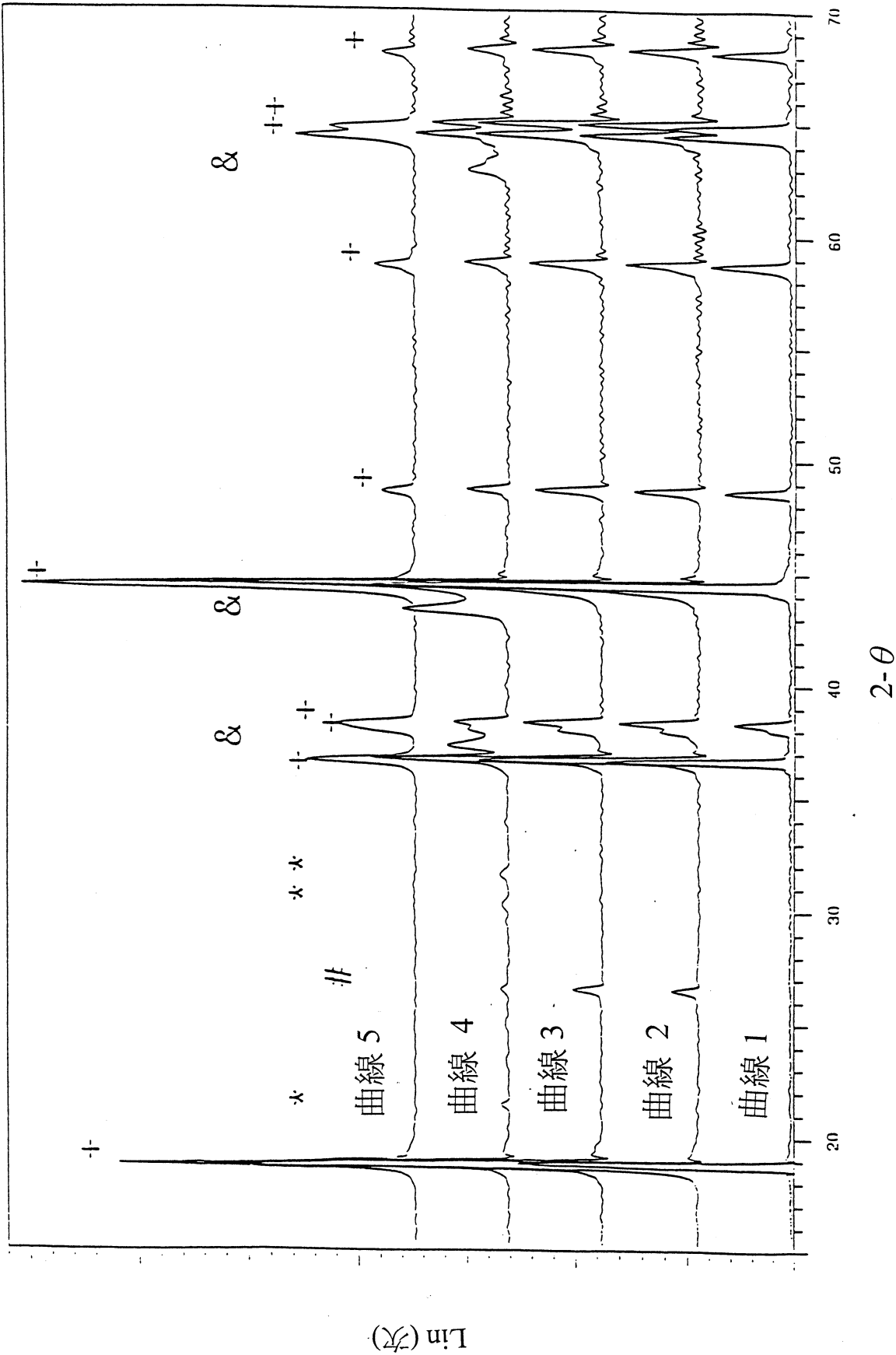


圖 3

