



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201306358 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：101122026

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 20 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/54 (2006.01)

B01D11/04 (2006.01)

C01D15/02 (2006.01)

C01G51/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/21

美國

61/499,498

(71)申請人：尖端科技材料公司 (美國) ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC. (US)
美國

(72)發明人：波伊 莎拉 L POE, SARAH L. (US)；帕拉戴斯 克里斯多福 L PARADISE,
CHRISTOPHER L. (US)；默洛 羅拉 R MUOLLO, LAURA R. (US)；佩爾 雷許
馬 PAL, RESHMA (NP)；華納 約翰 C WARNER, JOHN C. (US)；科爾珊斯基
麥克 B KORZENSKI, MICHAEL B. (US)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 37 頁

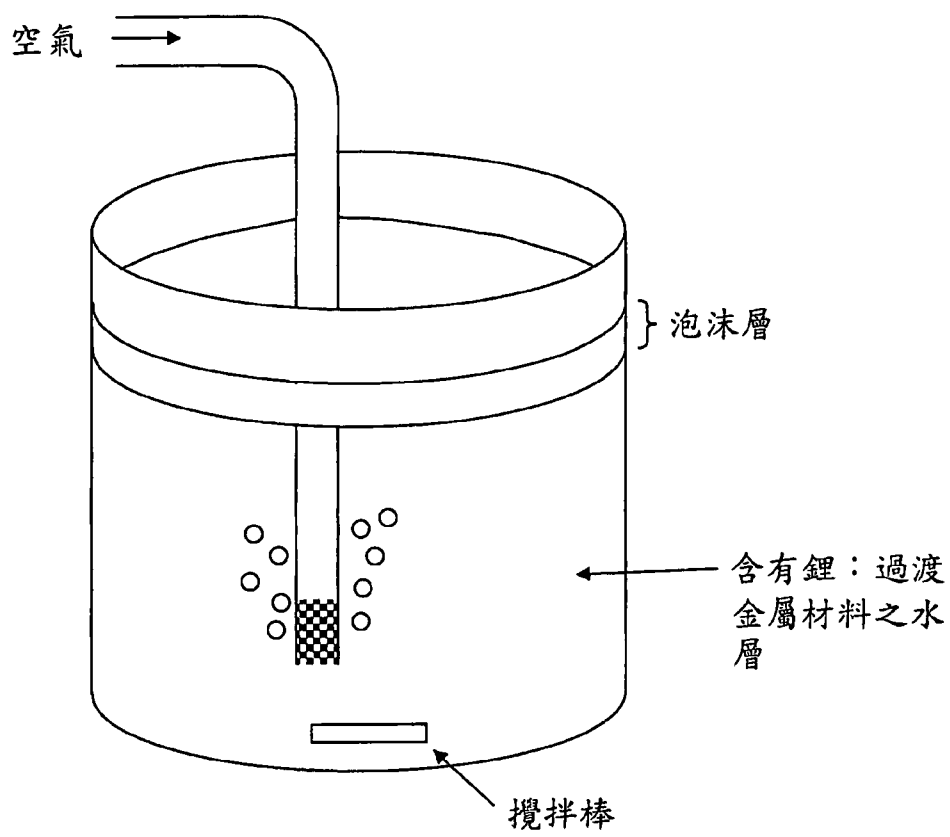
(54)名稱

自鋰離子電池回收鋰鈷氧化物之方法

METHOD FOR THE RECOVERY OF LITHIUM COBALT OXIDE FROM LITHIUM ION BATTERIES

(57)摘要

本發明係關於一種自廢鋰離子電池回收鋰鈷氧化物之方法，其中該方法較目前技藝中已知之方法更環保。該方法包括使用可再生及生物可降解溶劑諸如萜烯類及形式上水合之萜烯類的泡沫浮選步驟。該方法亦可包括使 Li：Co 比回復至約 1：1 以使用於第二壽命應用的再鋰化步驟。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201306358 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：101122026

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 20 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/54 (2006.01)

B01D11/04 (2006.01)

C01D15/02 (2006.01)

C01G51/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/21

美國

61/499,498

(71)申請人：尖端科技材料公司 (美國) ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC. (US)
美國

(72)發明人：波伊 莎拉 L POE, SARAH L. (US)；帕拉戴斯 克里斯多福 L PARADISE,
CHRISTOPHER L. (US)；默洛 羅拉 R MUOLLO, LAURA R. (US)；佩爾 雷許
馬 PAL, RESHMA (NP)；華納 約翰 C WARNER, JOHN C. (US)；科爾珊斯基
麥克 B KORZENSKI, MICHAEL B. (US)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

自鋰離子電池回收鋰鈷氧化物之方法

METHOD FOR THE RECOVERY OF LITHIUM COBALT OXIDE FROM LITHIUM ION BATTERIES

(57)摘要

本發明係關於一種自廢鋰離子電池回收鋰鈷氧化物之方法，其中該方法較目前技藝中已知之方法更環保。該方法包括使用可再生及生物可降解溶劑諸如萜烯類及形式上水合之萜烯類的泡沫浮選步驟。該方法亦可包括使 Li：Co 比回復至約 1：1 以使用於第二壽命應用的再鋰化步驟。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101122026

※申請日：101/06/20

※IPC 分類：

H01M10/54 (2006.01)
B01D11/04 (2006.01)
C01D15/02 (2006.01)
C01G51/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

自鋰離子電池回收鋰鈷氧化物之方法

METHOD FOR THE RECOVERY OF LITHIUM COBALT
OXIDE FROM LITHIUM ION BATTERIES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種自廢鋰離子電池回收鋰鈷氧化物之方法，其中該方法較目前技藝中已知之方法更環保。該方法包括使用可再生及生物可降解溶劑諸如萜烯類及形式上水合之萜烯類的泡沫浮選步驟。該方法亦可包括使 Li:Co 比回復至約 1:1 以使用於第二壽命應用的再鋰化步驟。

三、英文發明摘要：

A method of recovering lithium cobalt oxide from spent lithium ion batteries, wherein said method is more environmentally friendly than the methods presently known in the art. The method includes a froth flotation step using renewable and biodegradable solvents such as terpenes and formally hydrated terpenes. The method can also include a relithiation step to return the Li:Co ratio back to about 1:1 for use in second-life applications.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大致係關於一種自鋰離子電池直接回收鋰-過渡金屬物種之方法。特定而言，本發明係關於一種自鋰離子電池(較佳係廢鋰離子電池)直接回收鋰鈷氧化物之方法。回收的鋰鈷氧化物材料可經再鋰化而獲得供二次使用的有用 Li:Co 比。

【先前技術】

目前，熟知的可再充電電池技術包括鋰離子(Li 離子)、鎳鎘(NiCd)、及鎳金屬氫化物(NiMH)。各電池包括多個通常包含電極及介於其間之離子傳導電解質的單元。舉例來說，可再充電的鋰離子單元(稱為搖椅型(rocking chair type)鋰離子電池)通常基本上包括兩個電極(陽極及陰極)及介於其間之非水性鋰離子傳導電解質。陽極(負電極)係可嵌入鋰離子的含碳電極。陰極(正電極)- 鋰滯留電極 - 亦可嵌入鋰離子。碳陽極包含任何能可逆地儲存鋰物種，且藉由合適的有機黏結劑(例如，聚二氟亞乙烯，PVdF)黏合至電化學導電集電器(例如，銅箔)之不同類型碳(例如，石墨、焦炭、碳纖維等)。陰極包含諸如過渡金屬及硫族化合物之材料，其係藉由合適的有機黏結劑黏合至電化學導電集電器(例如，鋁箔)。硫族化合物包括諸如釩、鈦、鉻、銅、鉬、鈮、鐵、鎳、鈷、及錳等金屬之氧化物、硫化物、硒化物、及碲化物。

鋰化過渡金屬氧化物在目前為較佳的正電極嵌入化合物。適宜陰極材料之實例包括 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、及 LiFePO_4 、其固態溶液及／或其與其他金屬氧化物及摻雜劑元素(例如，鈦、鎂、鋁、硼等)之組合。

已發展出一些工業製程來回收利用廢鋰離子電池。一種商業的回收利用製程包括藉由使用諸如氮或氫之低溫液體降低溫度來降低該等電池之反應性及將經冷卻之電池粉碎。然後將經冷凍之電池浸泡於由氫氧化物鹽及碳酸鈉製成之大量苛性水溶液中。活性單元材料(諸如鋰)反應而釋放氫及熱。在此等嚴苛條件下，氫點燃，而燃燒所有可燃性有機溶劑。此外，此製程需要酸溶解步驟。在製程結束時，氧化鈷及碳酸鋰，及較少量的紙張及塑膠、碳黑、及金屬廢料，亦作為二次副產物回收。另一方法涉及自廢 Li 離子電池回收氧化鈷。此製程涉及煅燒廢單元及利用自燃燒電解質所產生之汽電共生。回收氧化鈷以直接再利用於製造新的 Li 離子電池。另一方法主要仰賴酸溶解鋰及鈷，隨後再使金屬獨立地以其之鹽或氧化物沉澱。不利地，酸溶解過程需要使用嚴苛的酸，且會產生諸如氯氣、三氧化硫及氮氧化物(NO_x)之副產物。

技藝中需要一種可直接回收鋰鈷氧化物之方法，其中該方法較目前已知之鋰離子電池回收利用方法更環保。

【發明內容】

本發明大致係關於一種自鋰離子電池直接回收鋰-過渡金屬物種之方法。特定而言，本發明係關於一種自鋰離子電池(較佳鋰離子電池)直接回收鋰鈷氧化物之方法。回收的鋰鈷氧化物材料可經再鋰化而獲得供二次使用的有用 Li:Co 比。

在一態樣中，描述一種自至少一種鋰：過渡金屬材料分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。

在另一態樣中，描述一種自至少一種鋰：過渡金屬材料分離碳之方法，該方法包括：

(a)使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與一調配物接觸以形成混合物，該調配物包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑；

(b)產生一泡沫層及一液體層；及

(c)將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。

本發明之其他態樣、特徵及優點將可由隨後之揭示內容及隨附申請專利範圍更完整明瞭。

【實施方式】

本發明大致係關於自鋰離子電池(例如，廢鋰離子電池)直

接回收鋰-過渡金屬材料(例如，鋰鈷氧化物)之方法。回收的鋰鈷氧化物材料可經再鋰化而獲得供二次使用的有用 Li:Co 比。

如本文所定義，「鋰：過渡金屬材料」係相當於包含鋰及諸如鈷、鐵、錳、及鎳之過渡金屬之化合物，包括，但不限於，鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、鋰鐵磷酸鹽、鋰鐵氧化物、鋰錳氧化物(LiMnO_2)、鋰鎳氧化物、及鋰鎳鈷鋁氧化物。有利地，不管與鋰配對之過渡金屬為何，文中所述之方法皆可回收鋰：過渡金屬材料。在一特佳具體例中，過渡金屬包含鈷。鋰：過渡金屬材料最佳包含鋰鈷氧化物。

如本文所定義，「實質上不含」係相當於基於該組成物之總重量，低於組成物之約 2 重量%，更佳低於 1 重量%，及最佳低於 0.1 重量%。

如本文所定義，「再鋰化」係取包含鋰及過渡金屬之材料及將鋰對過渡金屬之原子比自低於 1:1 提高至約 1:1 之過程。

如本文所定義，「碳」包括結晶石墨、非晶形石墨、石墨烯、熱解石墨、石墨氧化物、石墨纖維、碳奈米管、導電碳、石墨化碳、或任何包含石墨之 α (六方配置碳原子) 或 β (斜方六面配置碳原子) 形式的含碳物種。

如本文所定義，「強酸」包括硫酸、硝酸、過氧酸、氫氯酸、氫溴酸、及氫碘酸。

一般而言，鋰離子電池(尤其係鋰金屬凝膠及固態聚合物電解質可再充電電池)包含至少一種負電極活性材料、隔離物、電解質、一種正電極活性材料、集電器及單元外殼。回收利用該等電池之製程包括下列步驟：人工或機械拆開電池，在進一步加工之前在惰性氛圍中將電化學單元(EC)粉碎(例如，撕碎)成較小塊。可將較大部分自較細部分分離出來。經粉碎的較細部分包含碳、鋰：過渡金屬材料、及聚合物黏結劑(例如，聚二氟亞乙烯)。撕碎之物質經加工以移除聚合物黏結劑。其後，文中所述之新穎方法包括使用至少一種有機溶劑將碳自鋰：過渡金屬材料分離之泡沫浮選步驟。在泡沫浮選完成時，可將泡沫自液體分離，其中該液體包含鋰：過渡金屬材料及該泡沫包含碳。該製程有利地不需使用任何強酸(即硫酸、硝酸、過氯酸、氫氯酸、氫溴酸或氫碘酸)。

雖然在諸如氫、二氧化碳或氮之惰性氛圍中粉碎對於增加能量效率為較佳，但低溫撕碎係獲得經粉碎鋰離子電池廢料的可能技術。舉例來說，低溫流體與旋轉切割磨之組合將硬化柔軟的單元材料而使其變得易碎及易於研磨，並藉由在旋轉切割磨周圍維持惰性氛圍而確保安全的操作條件。低溫撕碎一般係使用具有由工具鋼或硬燒結碳化物製成之銳利刀片的切割磨進行，其較佳在連續液態氫流下操作。所產生之切割物通常小於 1 毫米。藉由在氫氣下篩選將過大的切割物

移除並將其再循環至切割磨。可藉由如熟悉技藝人士所熟知之蒸發回收氫氣，並於容器底部釋放冷的經撕碎廢 EC 物質。

在撕碎之後，存在包含碳、鋰：過渡金屬材料、及聚合物黏結劑(例如，聚二氟亞乙烯)之細粉末。較佳將聚合物黏結劑自粉末分離，以產生實質上不含聚合物黏結劑之固體物質。聚合物黏結劑可藉由將其溶解於溶劑或溶劑／界面活性劑組成物中而自粉末移除。舉例來說，可藉由將聚合物黏結劑溶解於非致畸胎性溶劑中而將其自粉末分離，然而，亦涵蓋使用致畸胎性溶劑。若使用致畸胎性溶劑，則可回收及再利用該致畸胎性溶劑以使廢料減至最少。或者，可藉由焚燒粉末將聚合物黏結劑自粉末移除。在又另一替代選擇中，可使用如技藝中熟知之超臨界流體技術將聚合物黏結劑自粉末移除。在又另一替代選擇中，可使用可在連續加工流中進行之雙相萃取系統技術將聚合物黏結劑自粉末移除。於移除聚合物黏結劑後，殘留之固體物質包含碳及鋰：過渡金屬材料，及較佳在進一步加工之前乾燥該固體物質。當該溶劑係高沸點溶劑及以更具揮發性之溶劑置換該高沸點溶劑將有利於乾燥時，亦涵蓋沖洗。

關於本揭示案之目的，用於溶解聚合物黏結劑之溶劑包含選自由醇、醚、吡咯啉酮、二醇、羧酸、二醇醚、胺、酮、醛、烷烴、烯烴、炔烴、醯胺、及酮所組成之群之物種，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、及高級醇(包括二醇、三醇

等)、甲苯、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇、1H,1H,9H-全氟-1-壬醇、全氟庚酸、1H,1H,7H-十二氟-1-庚醇、全氟戊酸、1H,1H,8H,8H-十二氟-1,8-辛二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、5H-全氟戊酸、七氟丁酸正丁酯、四氫呋喃(THF)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、環己基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、N-苯基吡咯啉酮、2-吡咯啉酮、甲酸甲酯、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲亞砜(DMSO)、四亞甲砜(四氫噻吩砜)、二甲砜、乙醚、環戊基甲基醚、四氫呋喃甲醇、呋喃甲醇、苯氧-2-丙醇(PPh)、苯丙酮、乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、乙腈、丙酮、乙二醇、丙二醇、二噁烷、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯、 δ -己內酯、 α -當歸內酯、十一酸 γ -內酯、環己酮、乙醯丙酮、3-戊酮、丙酮、5-羥基-2-戊酮、2,5-己二酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、丁酮、2-甲基-2-丁酮、4-羥基-2-丁酮、環戊酮、2-戊酮、1-苯乙酮、二苯甲酮、2-己酮、3-己酮、2-庚酮、4-庚酮、乙基正丁基酮、乙基正戊基酮、甲基異丙基酮、二乙基酮、二環己基酮、2,6-二甲基環己酮、2-乙醯基環己酮、2,4-戊二酮、二價酸酯混合物(dibasic esters)、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、酞酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、己二酸二乙酯、戊二酸二乙酯、酞酸二丁酯、酒石酸二乙酯、酞酸二辛酯、碳酸丁二酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、甘油碳酸酯、二丙二醇、二甘醇、三甘醇、二甲基乙醯胺、苯乙

酮、3,4-二氫-2H-哌喃、4-甲基-2-戊酮、二甘醇單甲醚、三甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、三甘醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、二甘醇單丁醚、三甘醇單丁醚、乙二醇單己醚、二甘醇單己醚、乙二醇苯基醚、丙二醇、二丙二醇甲基醚(DPGME)、三丙二醇甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇乙基醚、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚(DPGPE)、三丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚、及其組合。在一具體例中，溶劑包含 NMP、二價酸酯混合物、碳酸烷二酯、甘油碳酸酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、或其組合。

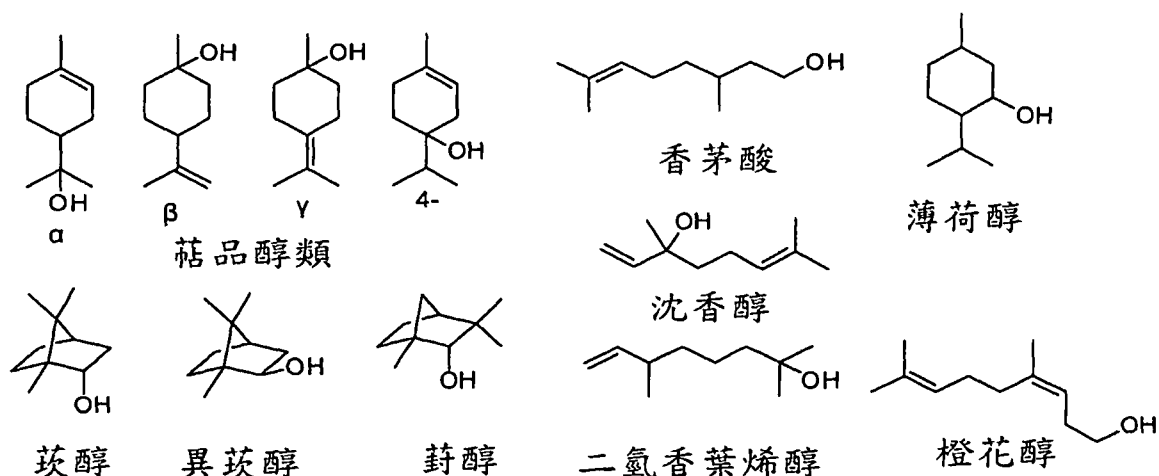
用於溶劑／界面活性劑組成物之適宜界面活性劑可包括氟界面活性劑、乙氧基化氟界面活性劑、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物、烷基酚乙氧基化物、蓖麻油乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、烷基乙氧基化物、烷基苯基乙氧基化物、聚氧乙二醇十二烷基醚、氟化聚醚、以及包含前述至少一者之組合。舉例來說，界面活性劑可為乙氧基化氟界面活性劑諸如 ZONYL® FSO-100 或 FSN-100 氟界面活性劑(DuPont Canada Inc., Mississauga, Ontario, Canada)、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物諸如 PLURONIC® 17R4 或 25R4(BASF)、聚氧乙二醇十二烷基醚諸如 BRIJ® 35P、烷基酚乙氧基化物諸如 TRITON® X-100、蓖麻油乙氧基化物諸如 SURFONIC® CO(Huntsmen Chemical, Texas, USA)、脂肪

酸乙氧基化物諸如 SURFONIC® E-400 MO (Huntsmen Chemical, Texas, USA)、DYNOL® 604 (Air Products)、氟化聚醚諸如 POLYFOX™ PF-159 (Omnova Solutions, Inc.)、及其組合。或者，或除此之外，界面活性劑可包含蔗糖酯(例如，蔗糖硬脂酸酯、蔗糖棕櫚酸酯、蔗糖椰酸酯、蔗糖月桂酸酯、蔗糖二硬脂酸酯、蔗糖二棕櫚酸酯、蔗糖二椰酸酯、蔗糖二月桂酸酯、混合二酯、及其混合物)、乙氧基化脂肪醇、聚乙氧基化脂肪醇、甘油單脂肪酸酯、聚乙二醇之脂肪酸酯、聚乙氧基化脫水山梨糖醇脂肪酸酯、烷基糖苷、烷基多醣體、中鏈分支醇、聚乙烯醇、醚、吡咯啉酮、單甘油酯、脫水山梨糖醇酯(例如，脫水山梨糖醇單月桂酸酯、脫水山梨糖醇單棕櫚酸酯、脫水山梨糖醇單硬脂酸酯、脫水山梨糖醇三硬脂酸酯、脫水山梨糖醇單油酸酯、脫水山梨糖醇三油酸酯)、聚山梨醇酯界面活性劑(例如，聚氧伸乙基(20)脫水山梨糖醇單月桂酸酯、聚氧伸乙基(20)脫水山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基(20)脫水山梨糖醇單硬脂酸酯、聚氧伸乙基(20)脫水山梨糖醇單油酸酯、聚氧伸乙基脫水山梨糖醇三油酸酯、聚氧伸乙基脫水山梨糖醇三硬脂酸酯)、非羥基封端之非離子性界面活性劑及其組合。當存在時，界面活性劑較佳包含 ZONYL® FSO-100、FSN-100、PLURONIC® 17R4、PLURONIC® 25R4、BRIJ® 35P、SURFONIC® CO-42、SURFONIC® E-400 MO、POLYFOX™ PF-159 及其組合。

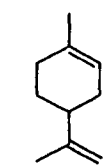
於移除聚合黏結劑後，殘留之固體物質包含碳及至少一種鋰：過渡金屬化合物。因此，在一態樣中，描述一種自鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法係基於泡沫浮選。泡沫浮選使用起泡劑(其在含水管柱之頂部產生一穩定的泡沫狀層(「泡沫」))及可集中泡沫層中之期望化合物或不期望雜質的收集劑。在一具體例中，描述一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與一調配物接觸以形成混合物，該調配物包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑；產生一泡沫層及一液體層；及自液體層中分離該泡沫層，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。在另一具體例中，描述一種自至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之固體物質與一調配物接觸以形成混合物，該調配物包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑；產生一泡沫層及一液體層；及自液體層中分離該泡沫層，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。在又另一具體例中，描述一種自鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層

自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。在一具體例中，一種自至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。該製程有利地不需使用任何強酸。該液體層較佳為水性。泡沫浮選裝置之一般化示意圖繪示於圖 1。

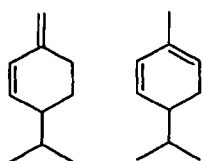
雖然不希望受限於理論，但據認為起泡劑降低水之表面張力，而將上升氣泡穩定成一層泡沫，親水性材料(例如，碳)收集於其上。該至少一種起泡劑較佳係環保的且包含形式上水合的萜烯類，包括，但不限於，萜品醇類、香茅醇、薄荷醇、沈香醇、莢醇、異莢醇、葑醇、二氫香葉烯醇、橙花醇、及其組合，如以下所說明。技藝中已知之其他起泡劑包括甲基異丁基原醇(MIBC)，然而，文中所述之起泡劑較佳實質上不含甲基異丁基原醇及其他衍生自非可再生來源的起泡劑。該起泡劑較佳包含萜品醇。



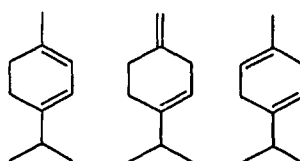
雖然不希望受限於理論，但據認為收集劑優先吸附至混合物中之其中一組分(例如，碳)，使其變得更疏水，以致其與上升氣泡結合。至少一種收集劑較佳係環保的且包含不飽和烴萜烯類，包括，但不限於，檸檬烯、水芹烯(phellandrenes)、萜品烯、萜烯(pinene)、蒎烯、薷-3-烯、香檜烯(sabinene)、側柏烯(thujenes)、別-蘿勒萜(allo-ocimene)、蘿勒萜、香葉烯(myrcene)、二氫香葉烯、及其組合，如以下所說明。收集劑較佳實質上不含煤油及其他衍生自非可再生來源的收集劑。該收集劑較佳包含檸檬烯。



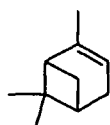
檸檬烯



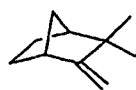
水芹烯



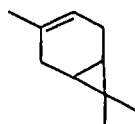
萜品烯



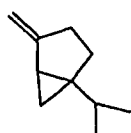
荜烯



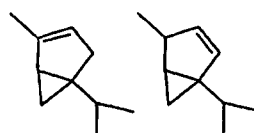
炭烯



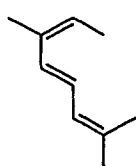
薷-3-烯



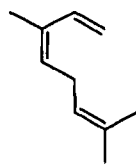
香橿烯



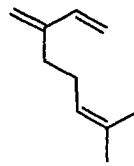
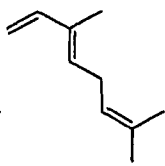
側柏烯



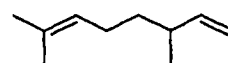
別-蘿勒萜



蘿勒萜



香葉烯



二氫香葉烯

較佳地，該收集劑包含檸檬烯及該起泡劑包含萜品醇(即 α -、 β -、 γ -、4-萜品醇、或其任何組合)。有利地，檸檬烯係衍生自柑橘油且係可再生及生物可降解，且萜品醇之閃點高於甲基異丁基原醇之閃點。因此，在另一具體例中，描述一種自鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及檸檬烯之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。於又另一具體例中，描述一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含萜品醇及至少一

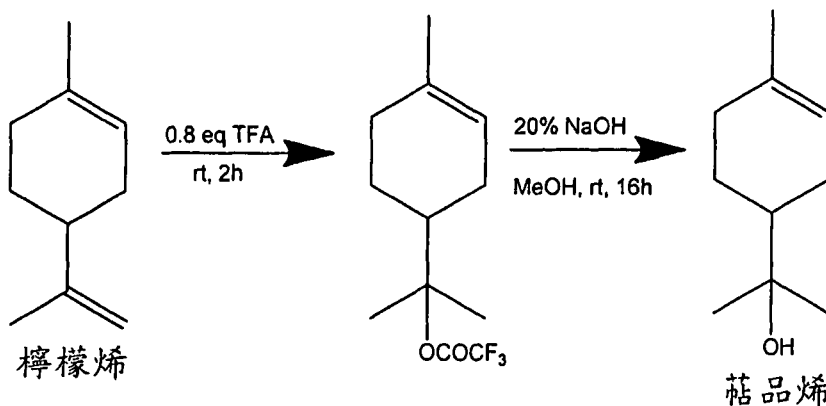
種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。於又另一具體例中，描述一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含萜品醇及檸檬烯之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。於又另一具體例中，一種自至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及檸檬烯之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。於又另一具體例中，一種自至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含萜品醇及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。於又另一具體例中，

一種自至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含萸品醇及檸檬烯之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。該製程有利地不需使用任何強酸。該液體層較佳為水性。

該包含碳及鋰：過渡金屬材料之固體物質可為乾燥的或可作為漿液存於水中。如熟悉技藝人士所可輕易明瞭，該包含碳、鋰：過渡金屬材料、至少一種起泡劑及至少一種收集劑之混合物較佳經擾動(例如，攪拌)。浮選可在室溫下於矩形或圓柱形機械攪拌單元或槽、浮選管柱、詹姆森單元 (Jameson cells) 或脫墨浮選機器中進行。應明瞭經引入以產生泡沫之氣體可包含習知之空氣、氮氣、氧氣、氫氣、氬氣、二氧化碳、一氧化二氮、氫氣、及其任何組合。較佳地，氣體包含習知之空氣且泡沫係藉由鼓泡產生。熟悉技藝人士應明瞭可輕易地決定鼓泡速率以達成泡沫之形成。氣體可使用燒結管引入至單元、槽、或管柱中。如熟悉技藝人士所可輕易明瞭，泡沫層可藉由「撇清」輕易地自液體層分離或可以其他方式將泡沫自液體層刮除。此外，可使泡沫層溢流出單元或容器之邊緣而不撇清或刮除。於自液體層中分離泡沫層之後，可加工泡沫層以回收其中所含之濃縮含碳材料，且可

加工液體層以回收於液體層底部所含之至少一種鋰：過渡金屬材料。該液體層較佳為水性。

有利地，可藉由根據以下反應用三氟乙酸(TFA)處理而將檸檬烯轉化為萜品醇：



於反應達到大約 50%轉化率時，可將該檸檬烯及萜品醇之混合物用於自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法中。因此，在另一具體例中，描述一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與至少一種收集劑及至少一種起泡劑接觸，其中該收集劑在與該固體物質接觸之前經轉化為收集劑與起泡劑之混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。在一具體例中，一種自至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之固體物質與至少一種收集劑

及至少一種起泡劑接觸，其中該收集劑在與該固體物質接觸之前經轉化為收集劑與起泡劑之混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。該液體層較佳為水性。該製程有利地不需使用任何強酸。在一具體例中，該收集劑係在固體物質之存在下原位轉化為收集劑與起泡劑之混合物。

在另一具體例中，描述一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，添加水至該混合物，及將該泡沫層自水層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。在一具體例中，一種自至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，添加水至該混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自水層中分離，其中該泡沫層包含碳及該水層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。應明瞭該調配物可僅包含至少一種收集劑，其中該收集劑於原位轉化成收集劑與起泡劑之混合物。該收集劑較佳

包含檸檬烯。該起泡劑較佳包含萜品醇。該製程有利地不需使用任何強酸。

因此，在另一態樣中，描述一種回收利用鋰離子電池以獲得鋰：過渡金屬材料之方法，該方法包括：

- (a)自鋰離子電池之其他組分中分離一部分，其中該部分包含至少一種鋰：過渡金屬材料、碳及聚合物黏結劑，
- (b)自該部分中分離聚合物黏結劑以產生包含至少一種鋰：過渡金屬材料及碳之固體物質，
- (c)使該固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，
- (d)引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，
- (e)視情況添加水至該混合物，
- (f)將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料，及
- (g)自液體層中分離該至少一種鋰：過渡金屬材料。

該收集劑較佳包含檸檬烯。該起泡劑較佳包含萜品醇。該液體層較佳為水性。該製程有利地不需使用任何強酸。

在一具體例中，描述一種回收利用鋰離子電池以獲得至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之方法，該方法包括：

- (a)自鋰離子電池之其他組分中分離一部分，其中該部分包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料、碳及聚合物黏結劑，

- (b)自該部分中分離聚合物黏結劑以產生包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料及碳之固體物質，
- (c)使該固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，
- (d)引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，
- (e)視情況添加水至該混合物，
- (f)將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料，及
- (g)自液體層中分離該至少一種包含 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料。

該收集劑較佳包含檸檬烯。該起泡劑較佳包含萜品醇。該液體層較佳為水性。該製程有利地不需使用任何強酸。

於自至少一種鋰：過渡金屬材料(例如， LiCoO_2)分離碳之後，可過濾及收集存於液體層中之該至少一種鋰：過渡金屬材料。在鋰離子電池之壽命循環期間，該鋰：過渡金屬材料脫鋰化成為 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ ，其中 M 係過渡金屬及 Y 係抗衡陰離子。因此， $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ 可經再鋰化以使 Li:M 比回復至約 1:1。舉例來說，假設鋰：過渡金屬材料為 LiCoO_2 ，則在電池之壽命期間，其經脫鋰化成 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ ，且其可藉由與 Li_2CO_3 組合再鋰化為 LiCoO_2 而使 Li:Co 比回復至 1:1。因此，在另一態樣中，描述一種使 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ 再鋰化以使 Li:M 比回復至約 1:1 之方法，該方法包括研磨鋰化合物與

$\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ 以形成再鋰化混合物，視情況煅燒該再鋰化混合物以產生 LiMY ，其中 M 係過渡金屬及 Y 係抗衡陰離子。如熟悉技藝人士所明瞭，煅燒係在低於鋰：過渡金屬材料之熔點，但足夠高以確保鋰：過渡金屬材料具有約 1 之 $\text{Li}:\text{M}$ 比的溫度下進行。在一較佳具體例中，再鋰化混合物係在約 500 至 800°C，較佳約 550 至約 650°C 範圍內之溫度下煅燒在約 1 小時至約 48 小時，較佳約 8 小時至約 16 小時範圍內之時間。鋰化合物較佳包含 Li_2CO_3 。

因此，在另一態樣中，描述一種回收利用鋰離子電池以獲得具有約 1:1 之 $\text{Li}:\text{M}$ 原子比之鋰：過渡金屬材料之方法，該方法包括：

- (a) 自鋰離子電池之其他組分中分離一部分，其中該部分包含至少一種鋰：過渡金屬材料、碳及聚合物黏結劑，
- (b) 自該部分中分離聚合物黏結劑以產生包含至少一種鋰：過渡金屬材料及碳之固體物質，
- (c) 使該固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，
- (d) 引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，
- (e) 視情況添加水至該混合物，
- (f) 將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料，
- (g) 自液體層中分離該至少一種鋰：過渡金屬材料，及

(h)再鋰化該鋰：過渡金屬材料以獲得約 1：1 之 Li：M 原子比，

其中 M 係過渡金屬。

再鋰化係如文中所述藉由組合鋰：過渡金屬材料與鋰化合物(例如， Li_2CO_3)，視情況煅燒，而輕易地進行。該收集劑較佳包含檸檬烯。該起泡劑較佳包含萜品醇。該液體層較佳為水性。該製程有利地不需使用任何強酸。

在一具體例中，描述一種回收利用鋰離子電池以獲得至少一種包含具有約 1 之 Li：Co 比之 LiCoO_2 之鋰：過渡金屬材料之方法，該方法包括：

- (a)自鋰離子電池之其他組分中分離一部分，其中該部分包含至少 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ 、碳及聚合物黏結劑，
- (b)自該部分中分離聚合物黏結劑以產生包含至少 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ 及碳之固體物質，
- (c)使該固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，
- (d)引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，
- (e)視情況添加水至該混合物，
- (f)將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ ，
- (g)自液體層中分離該 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ ，及
- (h)再鋰化該 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ 以獲得 LiCoO_2 ，

其中 M 係過渡金屬及 Y 係抗衡陰離子。

再鋰化係如文中所述藉由組合鋰：過渡金屬材料與鋰化合物(例如， Li_2CO_3)，視情況煅燒，而輕易地進行。該收集劑較佳包含檸檬烯。該起泡劑較佳包含萜品醇。該液體層較佳為水性。該製程有利地不需使用任何強酸。

不同於分離鋰與鈷之先前技藝方法，文中所述之方法可有利地自鋰離子電池分離鋰：過渡金屬化合物。因此，無需額外的重組步驟來將兩部分轉變回鋰：過渡金屬材料。此外，在泡沫浮選步驟中使用可再生、可生物降解材料且無需使用腐蝕劑及強酸。分離的碳可經回收及再利用於其他工業中，例如，作為燃料、作為鋪路填料等。

本發明之特徵及優點經由以下論述的說明性實施例更完整展示。

[實施例 1]

人工拆卸用過的膝上型電腦的電池經由用槌子敲開塑膠外殼以顯露個別單元。使各單元於液態氮中低溫冷卻，固定於虎鉗夾中，且用弓形鋸鋸下末端。移除鋼殼，且將陰極自其餘的電池組分分離。

將陰極箔切割成 0.5 英吋×0.5 英吋方形且置於 Speedmixer™ 小玻璃瓶中。添加 N-甲基吡咯啉酮以覆蓋陰極箔，且將組分置於 Speedmixer™ 上 5 分鐘，以溶解聚二氟亞乙烯(PVdF)及自鋁箔移除陰極材料。藉由離心濃縮所得漿液且經由過濾

收集。

使先前經移除黏結劑之來自經壓碎鋰離子電池的收集材料利用新穎的起泡劑／收集劑系統進行泡沫浮選，以移除殘留碳。進行以下的泡沫浮選實驗。使用熱重分析(TGA)(於 20°C／分鐘下自 20 至 850°C，接著在空氣氛圍下在 850°C 維持 30 分鐘)於評估鋰鈷氧化物材料之純度。使用掃描電子顯微術(SEM)／能量分散式 X-射線光譜術(EDS)於評估碳層之純度。

A.將 4.98 克之乾燥陰極／陽極混合物(70%陰極)添加至 60 毫升之攪拌水(275 rpm)。相繼添加檸檬烯(400 微升)及甲基異丁基原醇(MIBC，50 微升)。使混合物攪拌五分鐘，此時使空氣(210 毫升／分鐘)鼓泡通過混合物以產生泡沫層。添加水(40 毫升)，且經由機械撇清移除富碳泡沫層。過濾經分離的富碳泡沫層及富鋰鈷氧化物之水層。回收 3.46 克之 92.5%純鋰鈷氧化物及 1.05 克之 98%純碳。

B.將 5.00 克之乾燥陰極／陽極混合物(70%陰極)添加至 60 毫升之攪拌水(275 rpm)。添加煤油(200 微升)及萘品醇(200 毫克)作為溶液。使混合物攪拌五分鐘，此時使空氣(210 毫升／分鐘)鼓泡通過混合物以產生泡沫層。添加水(40 毫升)，且經由機械撇清移除富碳泡沫層。過濾經分離的富碳泡沫層及富鋰鈷氧化物之水層。回收 2.65 克之 97%純鋰鈷氧化物及 1.61 克之 97.5%純碳。

C.將 5.15 克之乾燥陰極／陽極混合物(70%陰極)添加至 60 毫升之攪拌水(275 rpm)。添加檸檬烯(200 微升)及萘品醇(200 毫克)作為溶液。使混合物攪拌五分鐘，此時使空氣(210 毫升／分鐘)鼓泡通過混合物以產生泡沫層。添加水(40 毫升)，且經由機械撇清移除富碳泡沫層。過濾經分離的富碳泡沫層及富鋰鈷氧化物之水層。回收 3.40 克之 95%純鋰鈷氧化物及 1.51 克之 98%純碳。

D.經由逐滴添加 7.50 毫升三氟乙酸至 20 毫升檸檬烯中來製備 1:1 檸檬烯／萘品醇溶液。使用核磁共振來追蹤反應，監測中間體三氟乙酸酯(雙重峰在 δ 1.50)之形成。當檸檬烯消耗~50%時(1:1 之檸檬烯與中間體三氟乙酸酯之比率)，先添加 20 毫升甲醇接著添加 4.00 克氫氧化鈉，且使反應攪拌隔夜。氫氧化鈉使殘留酸驟冷且水解中間體酯，提供期望的檸檬烯：萘品醇比例。

E.利用 400 微升部分 D 中所述之溶液與 5.00 克根據部分 C 中所述程序之乾燥陰極／陽極混合物(70%陰極)，得到 2.48 克之 99%純鋰鈷氧化物及 2.08 克之 96%純碳。

[實施例 2]

利用起泡劑及收集劑之不同組合進行實驗，以比較最佳結果。在測試本發明方法前，固體包含 LiCoO_2 、塑膠黏結劑及碳。結果列表於下表 1。

表 1：使用不同起泡劑及收集劑之回收率及純度結果

收集劑 (kg/噸固體)	起泡劑 (kg/噸固體)	LiCoO ₂ 回收率 (平均產率%)	LiCoO ₂ 純度 (平均%)
煤油(58)	MIBC(7)	96%	91%
煤油(29)	萘品醇(36)	68%	96%
檸檬烯(61)	MIBC(7)	96%	91%
檸檬烯(30)	萘品醇(36)	87%	97%
檸檬烯(61)		98%	差
-	萘品醇(72)	94%	差
原位產生之檸檬烯(32)及萘品醇(35) 之粗製混合物		73%	99%

[實施例 3]

由於鋰離子電池中之鋰鈷氧化物在電池之壽命期間變得脫鋰化，因此較佳將 Li:Co 比回復至 1:1 以再利用於新電池中。將經回收的鋰鈷氧化物及適量碳酸鋰置於水鋁攪砂器 (amalgamator) 小玻璃瓶中並於水鋁攪砂器中處理 3 小時。關於經再鋰化之材料要經煅燒之情況，將 Li:Co 比調整至 1.05:1。然後將材料於 850°C 下煅燒 12 小時。藉由原子吸收光譜術分析鋰鈷氧化物粉末之 Li:Co 比。Li:Co 比之即時監測有利地確保使用正確量的 Li₂CO₃。

再鋰化實施例 A：將 Li:Co 比經測定為 0.962444:1 之 1.0 克鋰鈷氧化物樣品與 14.2 毫克 Li₂CO₃ 組合。將混合物於水鋁攪砂器中研磨 3 小時。

再鋰化實施例 B：將 Li:Co 比經測定為 0.962444:1 之 1.0 克鋰鈷氧化物樣品與 33.1 毫克 Li₂CO₃ 組合。將混合物於水鋁攪砂器中研磨 30 分鐘然後於 850°C 下煅燒 12 小時。

利用經回收及再鋰化之鋰鈷氧化物、導電碳(<53 微米)、聚二氟亞乙烯、及 NMP 製備塗布漿液，以使固體含有 85

重量%鋰鈷氧化物、10 重量%導電碳、及 5 重量% PVdF。然後將漿液以大約 435 微米之塗層厚度塗布於鋁箔上。使經塗布之箔在 80℃ 及環境壓力下乾燥 2 小時，接著於真空中在 80℃ 下乾燥。一旦乾燥，即將箔切割至適當尺寸以使用於測試單元中及於卡弗壓機(Carver press)上於 4000 psi 下密實化。

使用由作為陰極之經 LiCoO_2 塗布之 Al 箔、聚丙烯隔離物、及作為陽極及參考電極之鋰箔組成的 Swagelok 型單元進行電池測試。使用在 0.8C 速率下的循環充電-放電實驗，利用 1200 秒之電壓完成測試電池。使電池循環工作 50 個循環，且基於 50 個循環後之放電容量的保留評估性能。結果列表於下表 2：

表 2：使用自用過之鋰離子電池回收利用之經再鋰化鋰鈷氧化物的電池測試。

測試電池	起始放電時間(秒)	放電容量保留(%)
商業經塗布	3860	73.3
商業(廠內塗布)	3910	79.3
經再鋰化及煅燒	4467	85.1
	3910	94.6
經再鋰化(僅研磨)	2345	3.8
未經再鋰化	46	35.4
	41	28.2

[實施例 4]

再鋰化實施例 C：將 Li：Co 比經測定為 0.962444：1 之 1.0 克鋰鈷氧化物樣品與 33.1 毫克 Li_2CO_3 組合。將混合物於水鋁攪砂器中研磨 30 分鐘然後於 600℃ 下煅燒 12 小時。

再鋰化實施例 D：將 Li：Co 比經測定為 0.962444：1 之 3.0 克鋰鈷氧化物樣品與 99.3 毫克 Li_2CO_3 組合。將混合物於水鋁攪砂器中研磨 30 分鐘然後於 600°C 下煅燒 12 小時。

再鋰化實施例 E：將 Li：Co 比經測定為 0.962444：1 之 6.0 克鋰鈷氧化物樣品與 198.6 毫克 Li_2CO_3 組合。將混合物於水鋁攪砂器中研磨 30 分鐘然後於 600°C 下煅燒 12 小時。

如先前所述製備塗布漿液。然後將漿液以大約 489 微米之塗層厚度塗布於鋁箔上。如先前所述將經塗布箔乾燥、切割、及密實化。

如先前所述使用在 0.8C 速率下的循環充電-放電實驗，利用 1200 秒之電壓完成進行電池測試。典型的充電-放電循環在大約 0.8×3600 秒=2800 秒內完成。使電池循環工作 40-50 個循環，且基於 50 個循環(當註解時為 40 個)後之放電容量的保留評估性能。結果列表於下表 3：

表 3：使用來自回收利用之鋰離子電池之鋰鈷氧化物(在 600°C 下再鋰化)的電池測試。

測試電池	起始放電時間(秒)	放電容量保留(%)
商業(廠內塗布)	3021	59.6
經再鋰化及煅燒(1g 規模)	2556	97.8*
	2012	94.4
經再鋰化及煅燒(3g 規模)	2551	58.8*
經再鋰化及煅燒(6g 規模)	2956	64.3
未經再鋰化	233	3.4

*於 40 個循環後

雖然本發明已參照說明性具體例及特徵以不同方式揭示

於文中，但當明瞭前文所述之具體例及特徵不欲限制本發明，且熟悉技藝人士基於文中之揭示內容當可明白其他變化、修改及其他具體例。因此，應將本發明廣泛地解釋為涵蓋在後文所述申請專利範圍之精神及範疇內之所有該等變化、修改及替代具體例。

【圖式簡單說明】

圖 1 說明用於自用過之鋰離子電池純化鋰鈷氧化物的一般化泡沫浮選裝置。

七、申請專利範圍：

1.一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該至少一種鋰：過渡金屬材料包含 LiCoO_2 。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括在鼓泡之前將水添加至混合物。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該至少一種起泡劑包含形式上水合的萜烯類，其選自由萜品醇類、香茅醇、薄荷醇、沈香醇、莢醇、異莢醇、葑醇、二氫香葉烯醇、橙花醇、及其組合所組成之群。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該至少一種起泡劑包含至少一種萜品醇。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該調配物實質上不含甲基異丁基原醇。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該至少一種收集劑包含不飽和烴萜烯類，其選自由檸檬烯、水芹烯(phellandrenes)、萜品烯、萜烯(pinene)、蒎烯、薷-3-烯、香

檜烯 (sabinene)、側柏烯 (thujenes)、別-蘿勒萜 (allo-ocimene)、蘿勒萜、香葉烯 (myrcene)、二氫香葉烯、及其組合所組成之群。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該至少一種收集劑包含檸檬烯。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該調配物實質上不含煤油。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該分離包含刮除、撇清容器邊緣之溢流物。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含自該液體層分離該至少一種鋰：過渡金屬材料。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含自鋰離子電池之其他組分中分離一部分，其中該部分包含至少一種鋰：過渡金屬材料、碳及聚合物黏結劑，及自該部分中分離該聚合物黏結劑以產生包含至少一種鋰：過渡金屬材料及碳之固體物質。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含再鋰化該鋰：過渡金屬材料以獲得約 1：1 之 Li：M 原子比，其中 M 係過渡金屬。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該泡沫層係藉由使氣體鼓泡通過該混合物而產生。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該液體層為水。

性。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該調配物實質上不含強酸。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該方法不需使用強酸。

18.如申請專利範圍第 16 或 17 項之方法，其中，該強酸係選自由硫酸、硝酸、過氯酸、氫氯酸、氫溴酸、及氫碘酸所組成之群。

18.一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括：

(a)使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與一調配物接觸以形成混合物，該調配物包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑；

(b)產生一泡沫層及一液體層；及

(c)將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中，該泡沫層係藉由使氣體鼓泡通過該混合物而產生。

八、圖式：

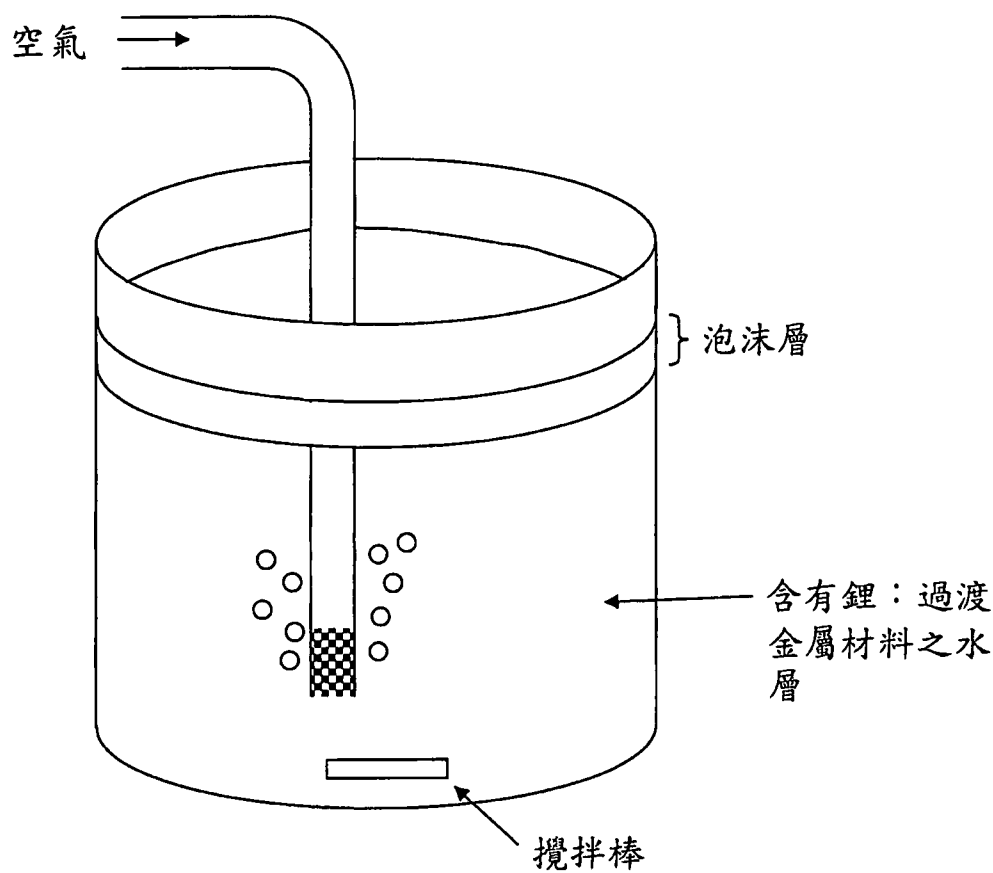


圖1

七、申請專利範圍：

1.一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑之調配物接觸以形成混合物，引導氣體通過該混合物以產生一泡沫層，及將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該至少一種鋰：過渡金屬材料包含 LiCoO_2 。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括在鼓泡之前將水添加至混合物。

4.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該至少一種起泡劑包含形式上水合的萜烯類，其選自由萜品醇類、香茅醇、薄荷醇、沈香醇、茨醇、異茨醇、葑醇、二氫香葉烯醇、橙花醇、及其組合所組成之群。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該至少一種起泡劑包含至少一種萜品醇。

6.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該調配物實質上不含甲基異丁基原醇。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該至少一種收集劑包含不飽和烴萜烯類，其選自由檸檬烯、水芹烯(phellandrenes)、萜品烯、萜烯(pinene)、茨烯、萜-3-烯、香

檜烯 (sabinene)、側柏烯 (thujenes)、別-蘿勒萜 (allo-ocimene)、蘿勒萜、香葉烯 (myrcene)、二氫香葉烯、及其組合所組成之群。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該至少一種收集劑包含檸檬烯。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該調配物實質上不含煤油。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該分離包含刮除、撇清容器邊緣之溢流物。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含自該液體層分離該至少一種鋰：過渡金屬材料。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含自鋰離子電池之其他組分中分離一部分，其中該部分包含至少一種鋰：過渡金屬材料、碳及聚合物黏結劑，及自該部分中分離該聚合物黏結劑以產生包含至少一種鋰：過渡金屬材料及碳之固體物質。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含再鋰化該鋰：過渡金屬材料以獲得約 1：1 之 Li：M 原子比，其中 M 係過渡金屬。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該泡沫層係藉由使氣體鼓泡通過該混合物而產生。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該液體層為水

性。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該調配物實質上不含強酸。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該方法不需使用強酸。

18.如申請專利範圍第 16 或 17 項之方法，其中，該強酸係選自由硫酸、硝酸、過氯酸、氫氯酸、氫溴酸、及氫碘酸所組成之群。

19.一種自至少一種鋰：過渡金屬材料中分離碳之方法，該方法包括：

(a)使包含該碳及至少一種鋰：過渡金屬材料之固體物質與一調配物接觸以形成混合物，該調配物包含至少一種起泡劑及至少一種收集劑；

(b)產生一泡沫層及一液體層；及

(c)將該泡沫層自液體層中分離，其中該泡沫層包含碳及該液體層包含至少一種鋰：過渡金屬材料。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，該泡沫層係藉由使氣體鼓泡通過該混合物而產生。

八、圖式：

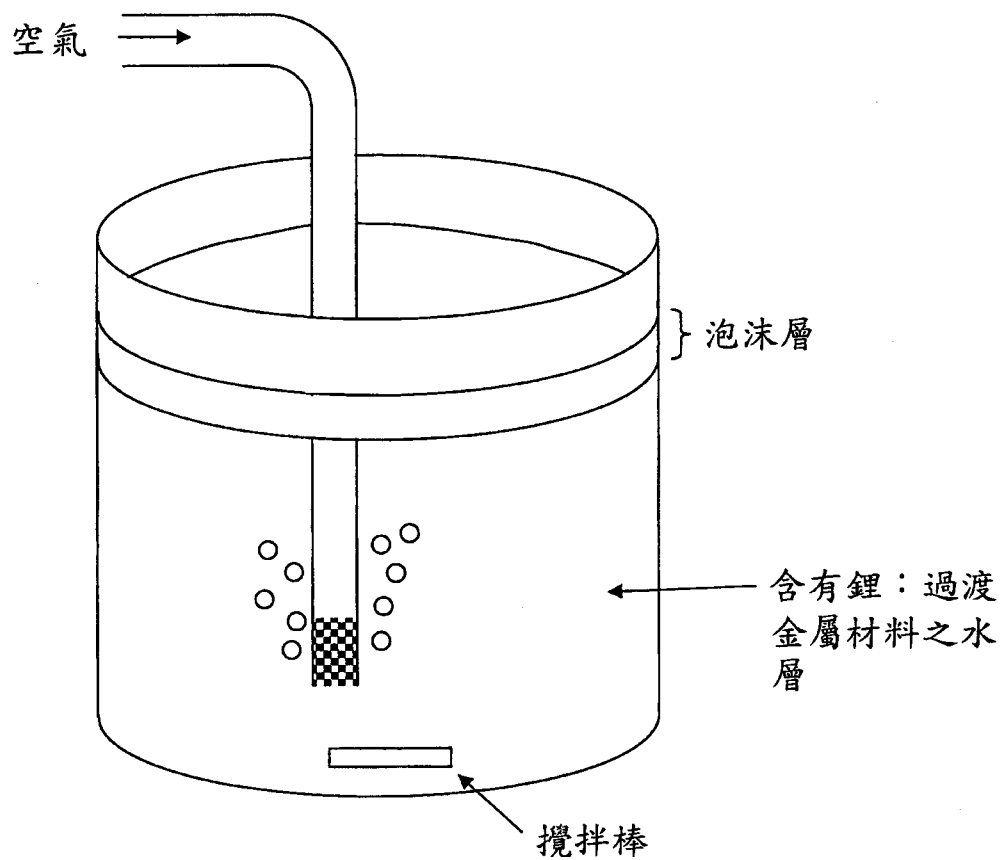


圖1