

高效質傳反應器應用於鋰電池破碎製程含氟 電解液氣體去除之研究

古漢瑜 / 優勝碳捕捉科技永續長
許景翔 / 優勝碳捕捉科技董事長

因應氣候變遷全球 2050 年淨零碳排的願景，國際上大力推動能源轉型與能源使用效率，而鋰電池扮演重要的儲能角色，未來將伴隨著 3C 鋰電池大規模退役與廢棄問題，本研究標的以廢蘋果鋰電池為標的，其在經物理回收製程處理中因將會受物理破碎，其中添加的電解液將會洩漏。電解液主要組成分別為含氟化物的鋰鹽與具可燃性的溶劑，而電解液在破碎過程中將會揮發成為含氟且具可燃性的揮發性有機性氣體，若未即時處理該氣體，將會造成工廠安全疑慮與環境氟污染的問題。

本研究應用 Air-Win 高效質傳反應器與 UW- 電解液去除劑，以對環境友善的方式，針對在蘋果鋰電池回收過程中電解液所產生含氟之可燃性揮發性有機性氣體進行去除，實測顯示含氟可燃性揮發性有機性氣體原始濃度達 1,000 ppm 以上，經本研究方法可降至 0.3 ppm 以下，去除效果達 99.9%，結果顯示 Air-Win 高效質傳反應器與 UW-

電解液去除劑在蘋果電池回收製程可有效處理空氣污染。

一、前言

鋰離子電池與傳統電池技術相比，具充電速度快速、使用更持久、更高的功率密度等優勢，目前鋰離子電池普及應用在攜帶式電子產品、電動汽車、軍事和航空航天等領域。2023 年在杜拜舉辦第 28 屆聯合國氣候變遷大會 (COP 28) 為符合全球淨零路徑，提出 2030 年全球再生能源裝置容量需要成長為 2022 年 3 倍且能源效率須提升為 2 倍，獲得 120 多個國家聯署支持^[1]；因應全球提倡「能源轉型」與「能源使用效率」儲能系統扮演重要的角色。

隨著電池技術的進步及維護要求降低推動電動汽車的發展，全球市場研究機構 TrendForce 表示，全球新能源汽車市場滲透率的快速提升，刺激動力電池裝機量逐年攀升，同時電化學儲能領域磷酸鐵鋰

電池技術路線成為近年來新增裝機容量的主流方案。鋰電池使用壽命約 10 年，未來將伴隨著動力及儲能電池的大規模退役與鋰電池廢棄問題，TrendForce 預估至 2030 年全球動力及儲能電池回收規模將超過 1TWh，其中磷酸鐵鋰電池回收規模占比將超過 58%^[2]，如圖 1 所示。

另根據《Global Lithium-Ion Battery Recycling Market - 2023-2030》^[3] 指出，全球鋰離子電池回收市場規模在 2022 年達到 61 億美元，預計到 2030 年將達到 204 億美元，2023-2030 年的複合年成長率為 22.3%。

為因應全球能源轉型趨勢，鋰電池市場因此蓬勃發展需求量大增，而鋰電池內又含鋰、鎳、鈷、錳等有價金屬資源，預計到 2030 年之間，將有超過 1,200 萬公噸的鋰電池退役。歐盟於 2023 年提出新版電池法^[4]，新增再生料規範，在 2031 年時再生料添加比例為：鋰 6%、鈷 16%、鎳 6%；2036 年

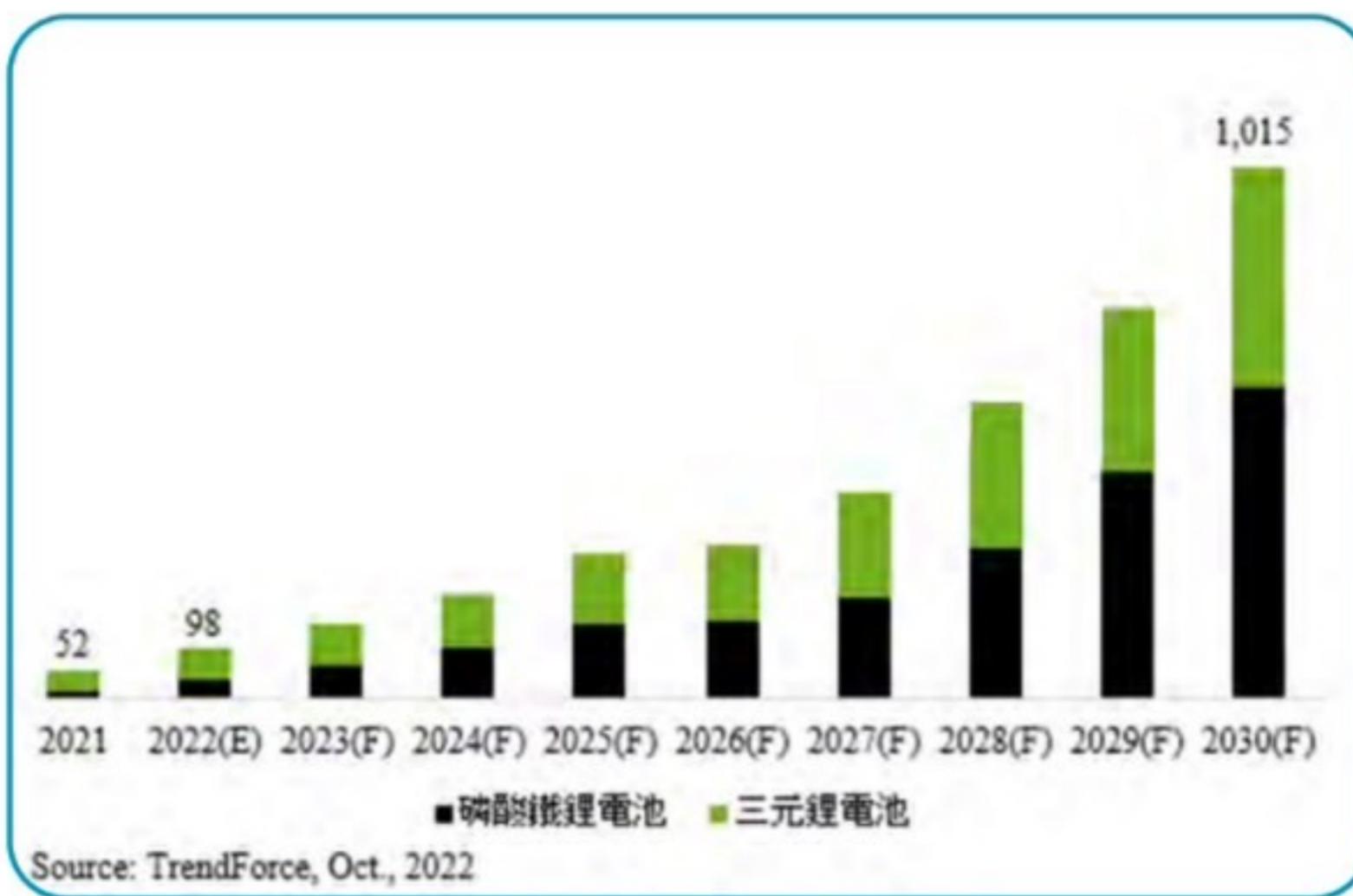


圖 1 2021~2030 年電池回收規模

則為：鋰 12%、鈷 26%、鎳 15%。廢鋰電池若未妥善回收也將造成環境破壞，若處理過程不當時，電解液中的氟化物即會造成重金屬污染、空氣、水等環境的污染和對人體的危害。溫室氣體中氫氟碳化物(HFCs)、全氟碳化物(PFCs)、六氟化硫(SF6)、三氟化氮(NF3)等氟化物也為高暖化潛勢之氣體，如表 1^[5]所示，大量的氟化物進入大氣中將加劇氣候變遷的影響。

鋰電池在製造過程常添加電解液，主要是負責在正、負極間傳導離子的作用提供電池性能、壽命與功能密度達到關鍵的作用，而電解液主要組成為含氟化物的鋰鹽與具可燃性的溶劑。在鋰電池回收處理過程中，常忽略電解液因物理破碎過程中的排放造成空氣的污染，故本研究以去除鋰電池回收處理過程中電解液所產生的含氟的揮發性有機性化合物(VOCs)為主題。該氣

體為可燃性氣體，若未妥善處理將會造成工廠安全與人體健康危害。

本研究應用 Air-Win 高質傳反應器與 UW- 電解液去除劑，使在鋰電池物理回收製程中能去除電解液含氟揮發性有機氣體的排放；根據科學研究和美國疾病控制與預防中心(CDC)的資料，接觸一定量的全氟碳化物會對人類健康造成危害^[6]，全氟碳化物暴露可能導致的風險包括：

- 癌症：腎臟癌、睾丸癌、前列腺癌和甲狀腺癌。
- 發育問題：影響兒童的成長、學習和免疫系統發育。
- 其他健康問題：膽固醇升高、疫苗接種效果降低、生育問題。

表 1 溫室氣體全球暖化潛勢

溫室氣體種類	全球暖化潛勢 GWP(AR6)
二氧化碳 (CO ₂)	1
甲烷 (CH ₄)	27.9
氧化亞氮 (N ₂ O)	273
氫氟碳化物 (HFCs)	1~16,200
全氟碳化物 (PFCs)	7,380~12,400
六氟化硫 (SF6)	25,200
三氟化氮 (NF3)	17,400

資料來源：環保署《溫室氣體排放量盤查作業指引》(2022),ISO 14064-1 : 2018

二、實驗方法

鋰電池回收物理製程主要包含「放電」、「粗破碎」、「細破碎」與「篩分」等四項主要程序，本研究目的為針對 3C 鋰電池破碎物理製程中^[7]，電解液因機械破碎所產生含氟的揮發性有機性氣體去除研究。

(一) 3C 鋰電池回收破碎物理製程

鋰電池主要由四部分構成，即正極材料、負極材料、電解液、隔離膜，而電池中又富含鋰、鈷、鎳等有價金屬，當電池生命週期進入最後一個階段回收或廢棄階段，若廢棄鋰電池若未經妥善的處理將會

造成重金屬污染、氟污染等環境危害。

目前鋰電池回收技術初步分為兩大類：濕法冶金、火法冶金，而各種回收方法，而電池中含有價金屬鋰、鈷、鎳，為有效進行回收，廢棄鋰電池都需要經進行物理破碎後成為目前常見的電池黑粉^[8]，最終再製成碳酸鋰^[9]、硫酸鈷與硫酸鎳等電子級再生材料成為電池製作之原料，使電池回收成為再生循環鏈，鋰電池回收物理製程如圖 2 所示。

(二) 電解液種類

鋰電池電解液主要功能為負責在電池的正負電極之間傳導電子，電解液須具備高電容性，且具有與

鋰離子相容性良好的溶劑，即不阻礙離子移動的低粘度的有機溶液。電解液的組成為溶劑、溶質與添加劑等三種原料，按比例調製而成，故每一種鋰電池所使用的電解液調配比例與使用種類將有所差異，常用電解液組成種類^[10] 詳細資訊請參閱表 2。電解液組成所使用的原料功能如下：

1. 溶劑：作為鋰離子運輸載體，常使用碳酸酯類的溶劑。
2. 溶質：作為鋰離子提供者，常使用鋰鹽為含鋰離子的化合物。
3. 添加劑：減少極板與電解液間的阻抗。

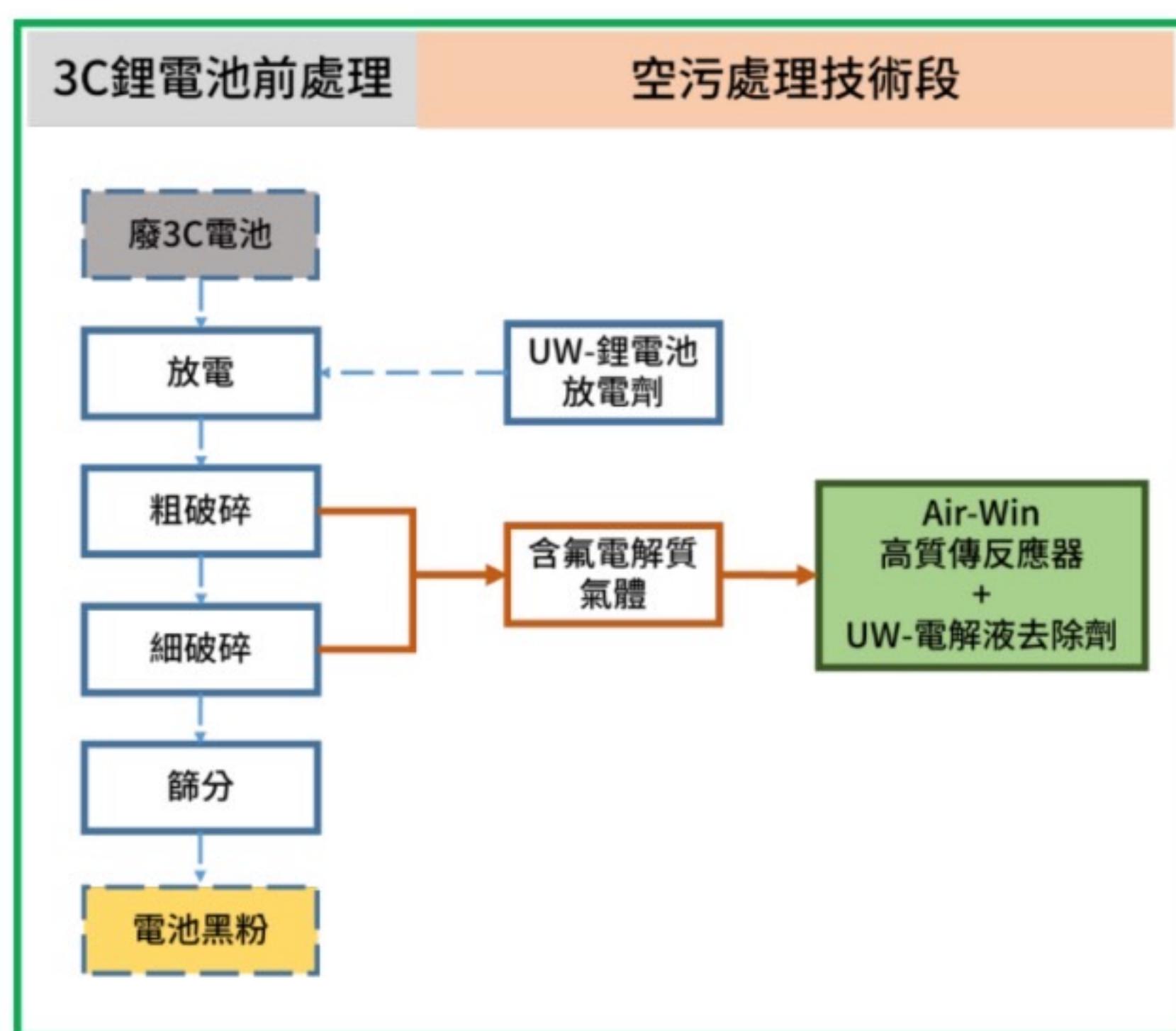


圖 2 3C 鋰電池破碎物理製程電解液去除技術流程

表 2 電解液的主要成分

組成	種類
溶劑	碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 等
溶質	四氟硼酸鋰 (LiBF_4)、六氟磷酸鋰 (LiPF_6)、雙氟磺酰亞胺鋰 (LiFSI) 等
添加劑	碳酸亞乙稀酯 (VC) 和氟代碳酸乙稀酯 (FEC)

而鋰電池中所常添加的電解液溶劑使用電化學穩定性、高介電常數、適當解離能力的碳酸酯類溶劑，常見的溶劑共有五種，分別為碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 等。電解液溶劑為具可燃性安全隱患的有機溶劑，針對不同可燃性氣體其爆炸極限又可分為可燃下限 (Lower flammability limit; LFL) 與可燃上限 (Upper flammability limit; UFL)。可燃下限 (LFL) 為可燃氣體在空氣中可被引燃之最低濃度；可燃上限 (UFL) 為可燃氣體在空氣中可被引燃之最高濃度。鋰電池製作使用的溶劑不論是哪一種，其 LFL 都很低，均屬於易燃易爆炸的物質。常見電解液溶劑爆炸極限如表 3 所示。

鋰電池中常添加電解液溶質作為鋰離子的提供者，一般選用四氟硼酸鋰 (LiBF_4)、六氟磷酸鋰 (LiPF_6)、新型鋰鹽雙氟磺酰亞胺鋰 (LiFSI) 等皆為含氟化合物，具有強腐蝕性，與水可分解產生氫氟酸 (HF) 與強氧化劑發生反應，燃燒產生五氧化二磷 (P_2O_5) 等有毒物質^[11]。

(三) Air-Win 高效質傳反應器

Air-Win 高效質傳反應器應用多種技術串聯而成的設備，除使用高質傳旋轉填充床 (rotating packed bed) 並加入 King Air 技術以應用混合流體動力學原理，具高除水、除塵與除油率，Air-Win 高質傳反應器如圖 3 所示。

Air-Win 高效質傳反應器主要

優勢為提升氣相、液相雙相的質傳反應效率，本設備已成功應用在多種空污汙染源處理部分有機性氣體如：甲苯、二甲苯、異丙醇 (IPA) 與乙醇等；無機性氣體：氮氧化物、硫氧化物與二氧化碳等^[12]；粒狀污



圖 3 Air-Win 高效質傳反應器

表 3 電解液可燃性氣體燃燒界限

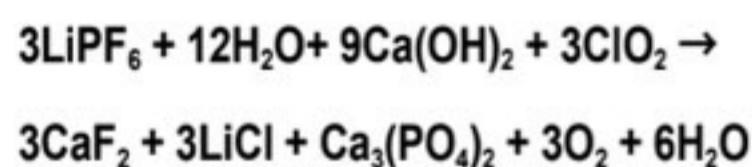
溶劑種類	LFL (V %)	UFL (V %)	蒸氣壓 (hPa)
EC	3.6	16.1	< 1
PC	1.9	14.3	< 1
DMC	4.22	12.87	96
DEC	1.4	11	79
EMC	N/A	N/A	43

物：粉塵與含重金屬微粒等。

(四) UW- 電解液去除劑

本團隊所開發之 UW- 電解液去除劑以對環境友善的方式製作，並考量化學反應後的產物也須為安全、環保且低碳的副產品。UW- 電解液去除劑主要開發應用於鋰電池在破碎過程中電解液產生之含氟且具可燃性的揮發性有機性氣體，透過 UW- 電解液去除劑特性與 Air-Win 高效質傳反應兩者的優勢，提供超高反應效率與反應速率，快速將六氟磷酸鋰 (LiPF_6) 有效去除。

以電解液中含有的鋰鹽 LiPF_6 為例， LiPF_6 與 UW- 電解液去除劑再進行去除反應時，反應式如下：



根據以上反應結果，透過 LiPF_6 與 UW- 電解液去除劑會產生氟化鈣 (CaF_2)、氯化鋰 (3LiCl)、磷酸鈣 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)，皆為對環境無毒、無害的副產品。

三、結果與討論

(一) 蘋果電池前處理結果

本研究以蘋果電池作為研究標的，軟包電池來源分別為手機、平板等，廢電池若未經安全且有效放電^[13]，即進入破碎程序，容易引發燃燒、爆炸等風險，故當電池大

於 1.5 伏特以上使用 UW- 鋰電池放電劑浸漬 72 小時的放電流程，電壓即可小於 1 伏特以下進行後續物理破碎流程；若電池初始電壓即小於 1.5 伏特以下，經放電劑浸漬經 48 小時即可放電至 1 伏特以下。電池放電資訊如表 4 所示。

廢蘋果電池經有效放電後會經過「粗破碎」、「細破碎」與「篩分」等三道程序，獲得四種產物，如圖 4 所示。第一種為隔離膜，主要材質大多為 PP、PE，重量為整

體上最輕但體積為最大，本研究中隔離膜占比 1.4%；第二種為金屬殘渣，重量占比 24.8%；第三種為富集黑粉占比為 63.4%；第四種為電解液重量為 1,043 克，占比為 10.4%。相關蘋果電池破碎重量百分比表如表 5 所示。

(二) 蘋果電池電解液去除效率

台灣目前對於電池回收產生的空氣污染源尚未明訂法規進行規

表 4 電池放電時間

初始電壓	放電時間
大於 1.5V	72 小時
小於 1.5V	48 小時

表 5 蘋果電池破碎產物重量百分比

項目	重量百分比 (%)
隔離膜	1.4
金屬殘渣	24.8
富集黑粉	63.4
電解液	10.4
總計	100

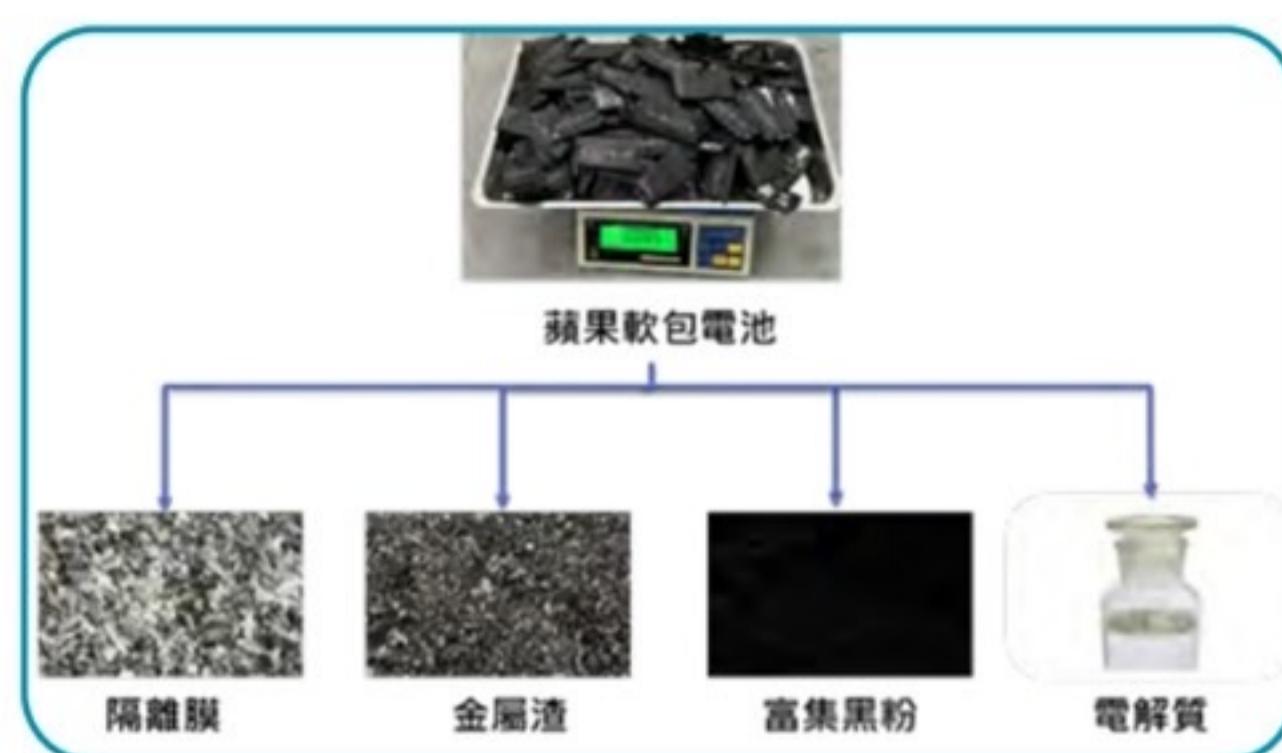


圖 4 蘋果電池破碎篩分後產物

範，然而在電池回收物理破碎製程中，因電解液洩漏產生含氟化物且可燃性的揮發性有機氣體排放，若未針對電池回破碎製程中產生的空污進行處理，含氟有機性氣體不僅會造成環境污染。此類氣體具可燃性更須妥善的處理，方能提升電池回收處理的安全性。

本研究共分為四組進行實驗，第1組實驗做為偵測蘋果電池經過前物理破碎製程後其含氟有機性氣體濃度，經過偵測器測量其氣體濃度大於1,000 ppm以上，故本研究將以第1組測量結果1,000 ppm作為本研究處理標的物的初始濃度。

第2組實驗以水做為吸收劑，實驗參數設定：氣體流量與吸收劑流量為5:1、轉速為1,000 rpm；本實驗測得最高氣體濃度為432 ppm。本實驗結果顯示，透過Air-Win與水可將含氟有機性氣體從1,000 ppm降至平衡氣體濃度356 ppm，去除率達63.5%。

第3組實驗以UW-電解液去除劑做為吸收劑，實驗參數設定：

氣體流量與吸收劑流量為5:1、轉速為1,000 rpm；本實驗測得最高氣體濃度為0.4 ppm，此數值與平衡時的氣體濃度相同為0.4 ppm。本實驗結果顯示，透過Air-Win與UW-電解液去除劑已經可將含氟有機性氣體從1,000 ppm降至0.4 ppm，去除率達99.9%。

為能驗證第3組實驗去除效果，故本研究第4組實驗以相同吸收劑UW-電解液去除劑且設定相同實驗的參數再次測試，實驗結果與第3組實驗相同，由此可確定以Air-Win與UW-電解液去除劑已可

以有效去除電池前處理破碎製程中產生的含氟有機性氣體。詳細Air-Win進行蘋果電池電解液去除實驗參數設定請參閱表6。

Air-Win在相同氣體量、液體量、轉速等參數設定下，以水與UW-電解液去除劑兩種不同的液體作為本研究的吸收劑，結果顯示Air-Win與UW-電解液去除劑針對蘋果電池回收製程含氟有機氣體去除率達99.9%，且高效質傳反應器實現高濃度氣體秒級處理的優勢，其電解液氣體濃度變化趨勢如圖5所示。

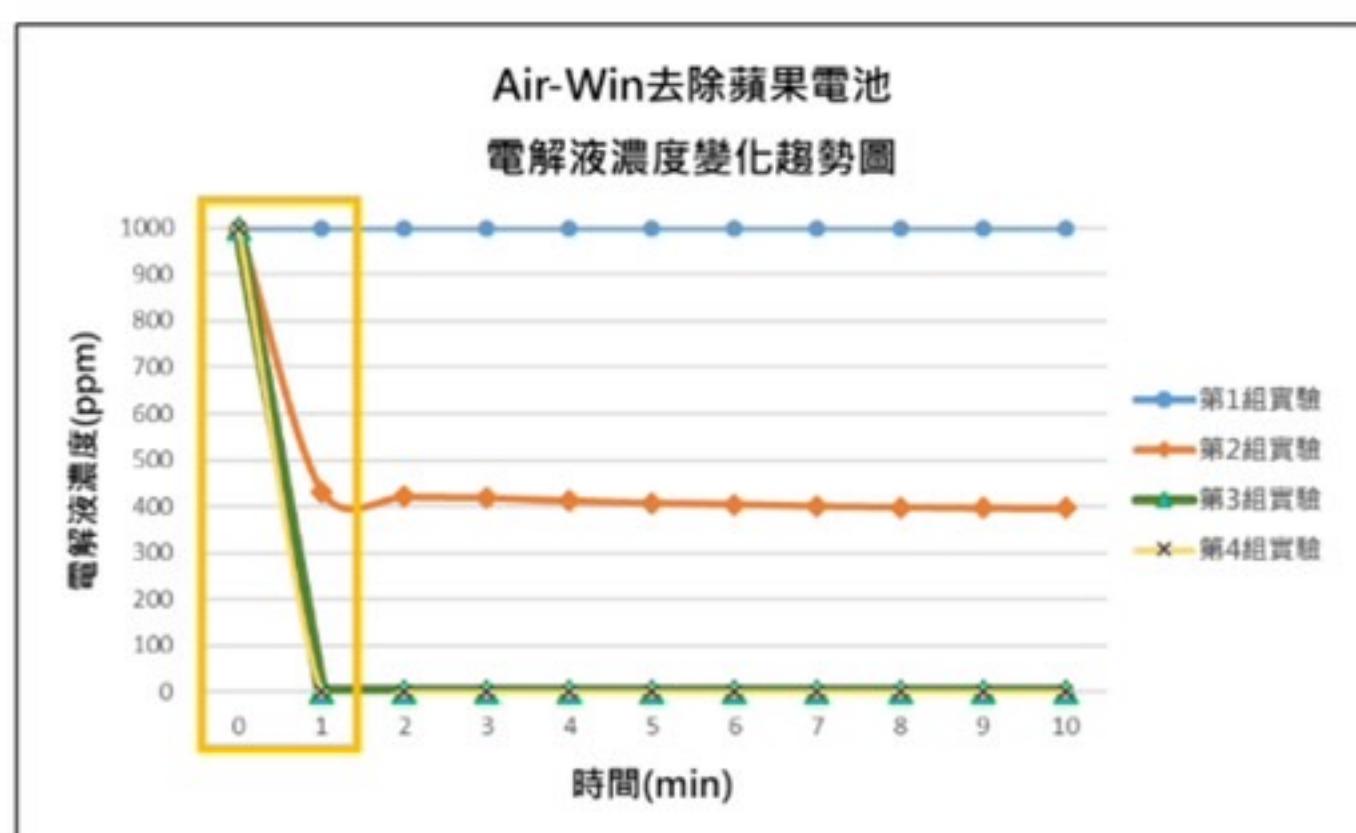


圖5 電解液氣體去除趨勢

表6 Air-Win 電解液去除實驗結果

實驗組	1	2	3	4
吸收劑	-	水	UW-電解液去除劑	
氣：液	-		5 : 1	
轉速 (rpm)	-		1,000	
最高濃度 (ppm)	大於1,000	432	0.4	
平衡濃度 (ppm)	大於1,000	365	0.4	
去除率 (%)	0	63.5	99.9	

四、結論

在蘋果鋰電池回收過程中，電池經有效放電後物理破碎，得知電解液含量占比約為 10.4%，經破碎後電解液與空氣接觸後會產生含氟之可燃性有機性氣體，本研究應用 Air-Win 高效質傳反應器與 UW- 電解液去除劑，結果顯示在達 1,000 ppm 之含氟化物之可燃性有機性氣體其去除率達 99.9%，經 1 分鐘處理後氣體平均濃度可降至 0.4 ppm 以下，實現高效質傳反應器秒級處理的優勢，符合綠色製程之「安全」、「低碳」、「環保」三大關鍵。

- [10] 鋰離子電池機能性電解液開發及應用，台灣塑膠公司塑膠事業部技術處
- [11] 張添晉 (2018)。鋰離子電池高值化循環利用技術簡報。
- [12] 古漢瑜、許景翔 (2024)。鋰電池回收製程之氮氧化物去除與碳捕捉研究。台灣化學產業會刊 · 81 · 62-72。
- [13] 周韋伶、胡家豪、何享穎、許景翔 (2024)。動機車三元鋰電池的回收與價值評估以 Gogoro 為例。台灣化學產業會刊 · 84 · 38-45。

五、參考資料

- [1] 聯合國氣候變化綱要公約第 28 次締約方會議 (COP28)，2023
- [2] TrendForce：電池迴圈經濟助力碳減排，預估 2030 年全球動力及儲能電池回收規模將超過 1TWh
- [3] Global Lithium-Ion Battery Recycling Market- 2023-2030.
- [4] EU Battery Regulation, 2023
- [5] 環保署，溫室氣體排放量盤查作業指引，2022
- [6] Per- and Polyfluorinated Substances (PFAS) Factsheet, CDC, 2024
- [7] 胡家豪、許景翔 (2021)。從循環經濟角度談廢棄鋰鈷電池環保回收方案。台灣化學產業會刊 · 68 · 33-37。
- [8] 周韋伶、邱奕慶、何享穎、許景翔 (2023)。磷酸鋰鐵電池的安全低碳環保回收技術。台灣化學產業會刊 · 80 · 45-50。
- [9] 林佳彥、胡家豪、許景翔 (2024)。磷酸鐵鋰電池環保回收精煉再生電子級碳酸鋰。台灣化學產業會刊 · 82 · 44-48。