



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY

A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**STUDIUM PROCESŮ PROBÍHAJÍCÍCH PŘI RECYKLACI
ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO LI-ION**

AKUMULÁTORY POMOCÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF THE PROCESSES INVOLVED IN THE RECYCLING OF ELECTRODE
MATERIALS FOR LI-ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Baďura

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2024

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: David Baďura

ID: 240827

Ročník: 3

Akademický rok: 2023/24

NÁZEV TÉMATU:

Studium procesů probíhajících při recyklaci elektroodových materiálů pro Li-ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku Li-ion akumulátorů se zaměřením na jejich recyklaci pomocí standardních recyklačních metod. Vybraný typ elektroodových materiálů následně recyklujte pomocí pyrometalurgického procesu přímo v komoře elektronového mikroskopu a sledujte změny jeho struktury a především materiálového složení. Zmapujte děje, které při recyklaci probíhají a vysvětlete, jak potenciálně přispěje pochopení probíhajících dějů ke zvyšování efektivity recyklačního procesu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2024

Termín odevzdání: 30.5.2024

Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

doc. Ing. Pavel Šteffan, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium recyklace lithno-iontových akumulátorů, za použití elektronové mikroskopie. V teoretické části je rozebrán princip fungování těchto akumulátorů, podrobněji jsou pak rozebrány katodové materiály LiCoO_2 , LiFePO_4 a $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$. Dále jsou popsány běžně používané metody pyrometalurgické recyklace a recyklační procesy vybraných společností, které se recyklací lithno-iontových akumulátorů zabývají. V praktické části jsou za pomoci metod rastrovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie zkoumány a vyhodnoceny procesy, ke kterým dochází během pyrometalurgické recyklace.

Klíčová slova

Lithno-iontový akumulátor, pyrometalurgická recyklace, rastrovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, LiFePO_4 .

Abstract

This bachelor thesis is focused on studying the recycling of lithium-ion batteries, using electron microscopy. In the theoretical part, the principle of operation of these accumulators is analyzed, cathode materials LiCoO_2 , LiFePO_4 and $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ are analyzed in more detail. Furthermore, commonly used methods of pyrometallurgical recycling and recycling processes of selected companies dealing with the recycling of lithium-ion batteries are described. In the practical part, the processes that occur during pyrometallurgical recycling are investigated and evaluated using the methods of scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy.

Keywords

Lithium-ion accumulator, pyrometallurgical recycling, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, LiFePO_4 .

Bibliografická citace

BAĎURA, David. *Studium procesů probíhajících při recyklaci elektrodových materiálů pro Li-ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/160350>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Kazda.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>David Baďura</i>
VUT ID studenta:	<i>240827</i>
Typ práce:	<i>Bakalářská práce</i>
Akademický rok:	<i>2023/24</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Studium procesů probíhajících při recyklaci elektrodových materiálů pro Li-ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 30. května 2024

podpis autora

Poděkování

Především děkuji svému vedoucímu, panu doc. Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D., za jeho odborné rady a vedení bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval firmě Thermo Fisher Scientific za poskytnutí vybavení, zejména elektronových mikroskopů, a za umožnění využívat jejich zázemí. Velké díky patří také mému konzultantovi, panu Mgr. Liboru Novákovi, Ph.D., za pomoc v laboratoři a učení práce s elektronovým mikroskopem. Jeho praktické rady a zkušenosti byly pro mě nesmírně cenné a zásadní pro úspěšné zvládnutí experimentální části práce.

V Brně dne:30. května 2024

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK.....	12
ÚVOD	13
1. LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	14
1.1 STRUKTURA.....	14
1.2 PRINCIP FUNGOVÁNÍ LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ	14
1.3 KATODOVÉ MATERIÁLY	16
1.3.1 $LiCoO_2$	16
1.3.2 $LiFePO_4$	17
1.3.3 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$	18
1.4 ANODOVÉ MATERIÁLY	19
1.4.1 <i>Typy uhlíkových anod</i>	19
1.5 ELEKTROLYTY.....	22
2. PYROMETALURGICKÁ RECYKLACE LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ	24
2.1 MECHANICKÁ PŘEDÚPRAVA	24
2.2 METODY TEPELNÉ PŘEDÚPRAVY	24
2.2.1 <i>Předúprava spalováním</i>	25
2.2.2 <i>Předúprava pyrolýzou</i>	25
2.3 EXTRAKČNÍ PYROMETALURGICKÝ PROCES	25
2.3.1 <i>Pražení/kalcinace</i>	25
2.3.2 <i>Tavení</i>	27
2.3.3 <i>Návrh systému tavicí strusky</i>	28
2.4 TĚŽBA A RAFINACE CENNÝCH KOVŮ.....	28
3. VYBRANÉ SPOLEČNOSTI ZAMĚŘUJÍCÍ SE NA RECYKLACI LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ	30
3.1 RETRIEV TECHNOLOGIES.....	30
3.2 SUMITOMO-SONY	31
3.3 RECUPYL VALIBAT	31
3.4 AKKUSER.....	32
3.5 UMICORE VALÉAS	33
4. POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	35
4.1 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	35
4.2 ENERGIOVĚ DISPERZNÍ SPEKTROSKOPIE	36
5. PRAKTICKÁ ČÁST	37
5.1 MEMS ČIP.....	37
5.2 ZAHŘÍVÁNÍ V KOMOŘE ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU	38
5.3 OVĚŘENÍ FUNKČNOSTI ZVOLENÉ METODY	41
5.4 NMC – 111.....	45
5.5 LFP	50
5.6 ROZEMLÉTÉ LFP AKUMULÁTORY	57

6. ZÁVĚR.....	61
LITERATURA.....	62
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	65

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Vrstvená struktura LiCoO ₂ [9].....	17
1.2	Porovnání struktur materiálů používaných jako katodový materiál Li-ion akumulátorů [11].....	17
1.3	Rovinná vrstva grafenu [14].....	19
1.4	A) Hexagonální struktura uhlíkové vrstvy, B) hexagonální (2H) grafit, C) romboedrický (3R) grafit [7].....	20
1.5	Schéma zavádění lithia do struktury grafitu [7]	20
1.6	Závislost napětí na stupni interkalace lithia do struktury grafitu [7]	21
1.7	Příklady struktur nanovloček [18].....	21
2.1	Destrukce Li-O a Co-O vazeb [6]	26
3.1	Recyklační proces společnosti Retriev Technologies [22].....	30
3.2	Recyklační proces společnosti Recupyl [22].....	31
3.3	Recyklační proces společnosti Akkuser [22].....	32
3.4	Recyklační proces společnosti Umicore [22]	33
4.1	Signály vznikající při interakci vzorků s elektronovým svazkem	35
5.1	Struktura mikro ohřívače na principu MEMS [29]	38
5.2	Upravený elektronový mikroskop Scios	39
5.3	Stolek elektronového mikroskopu s uchyceným držákem MEMS čipu.....	39
5.4	Prasknutí MEMS čipu	40
5.5	Umístění clonky pro připouštění plynů	40
5.6	NMC částice aplikovaná na čipu.....	41
5.7	NMC částice při teplotě a) 180 °C b) 800 °C c) 920 °C d) 1020 °C	42
5.8	NMC částice při teplotě 1020 °C v čase a) 0 min b) 4 min c) 10 min d) 18 min	43
5.9	Mapování rozložení prvků pomocí EDS	44
5.10	Mapování rozložení jednotlivých prvků zvlášť, a) kobalt b) kyslík c) mangan d) nikl.....	44
5.11	NMC částice v kyslíkové atmosféře při teplotě a) 260 °C b) 740 °C c) 1000 °C d) 1100 °C	45
5.12	Tavení menší NMC částice při teplotě 1000 °C v čase a) 0 min b) 1 min c) 2 min d) 4 min.....	46
5.13	Tavení větší NMC částice při teplotě 1100 °C v čase a) 0 min b) 4 min c) 10 min d) 18 min.....	47
5.14	Mapování rozložení jednotlivých prvků roztavených NMC částic pomocí EDS, a) kobalt b) kyslík c) mangan d) nikl.....	48
5.15	Vzorek LFP a grafitu v poměru 3:7 v kyslíkové atmosféře při teplotě a) 800 °C b) 825 °C c) 880 °C d) 960 °C	49
5.16	LFP částice v kyslíkové atmosféře při teplotě a) 140 °C b) 680 °C c) 820 °C d) 960 °C	50
5.17	Reakce LFP částic s grafitem v čase a) 0 min při teplotě 700 °C b) 15 min při teplotě 760 °C c) 18 min při teplotě 780 °C d) 23 min při teplotě 820 °C	51
5.18	Hoření grafitu při teplotě 960 °C v čase a) 0 min b) 5 min c) 9 min d) 13 min.....	52
5.19	Interakce grafitu s LFP částicemi v čase a) 0 s b) 22 s c) 42 s d) 54 s	53
5.20	Mapování rozložení jednotlivých prvků LFP částic před roztavením pomocí EDS, a) železo b) fosfor c) kyslík d) uhlík.....	53
5.21	Mapování rozložení jednotlivých prvků roztavených LFP částic pomocí EDS, a) železo b) fosfor c) kyslík d) uhlík	54
5.22	Tvorba dendritů na LFP částicích při teplotě a) 540 °C b) 620 °C c) 660 °C d) 680 °C.....	55
5.23	Dendrity vytvořené na částici LFP	56
5.24	Polohy oblastí pro měření prvkového zastoupení.....	56
5.25	Struktura vzorku rozemletých LFP akumulátorů	57
5.26	Rozemleté LFP akumulátory v kyslíkové atmosféře při teplotě a) 600 °C b) 860 °C c) 940 °C d) 1020 °C	58

5.27 Tavení LFP částic v čase a) 0 min při teplotě 860 °C b) 4 min při teplotě 880 °C c) 8 min při teplotě 900 °C d) 12 min při teplotě 920 °C.....	59
5.28 Hoření grafitu v čase a) 0 min při teplotě 880 °C b) 5 min při teplotě 980 °C.....	59
5.29 Mapování rozložení jednotlivých prvků LFP částic před roztavením pomocí EDS, a) mapovaný snímek b) železo c) fosfor d) kyslík	60
5.30 Mapování rozložení jednotlivých prvků LFP částic po roztavení pomocí EDS, a) všechny tři prvky b) železo c) fosfor d) kyslík.....	60

SEZNAM TABULEK

1.1	Požadavky pro katodové materiály lithno-iontových akumulátorů.....	16
1.2	Požadavky pro elektrolyty lithno-iontových akumulátorů	22
1.3	Fyzikálně-chemické vlastnosti rozpouštědel pro elektrolyty lithno-iontových akumulátorů	23
5.1	Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků	45
5.2	Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků před zahřátím NMC-111	48
5.3	Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků po zahřátí NMC-111	48
5.4	Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků před zahřátím LFP	54
5.5	Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků po zahřátí LFP.....	54
5.6	Porovnání prvkových zastoupení v měřených oblastech.....	57

ÚVOD

Od první komercializace v roce 1991 jsou lithno-iontové akumulátory hojně využívanou technologií pro uchování energie a je po několik desetiletí zkoumána za účelem dalšího zlepšení vlastností této technologie. [1] Lithno-iontové akumulátory jsou sekundárními články, ve kterých jsou obě elektrody interkalačními materiály a elektrolyt je běžně sůl lithia rozpuštěná v organických rozpouštědlech. [2] Tento typ akumulátoru má určité zásadní výhody oproti ostatním typům akumulátorů. Za prvé má lithium nejnížší redukční potenciál ze všech prvků, což umožňuje bateriím na bázi lithia mít nejvyšší možný potenciál článků. Lithium je také třetím nejlehčím prvkem a tyto faktory umožňují lithno-iontovým bateriím mít vysokou gravimetrickou a objemovou kapacitu. [3] Kombinace s dalšími vynikajícími vlastnostmi, jako jsou dlouhá životnost, jen mírné samovybíjení, flexibilní výkon a vysoká účinnost, měla za následek, že lithno-iontové akumulátory v mnoha oblastech zcela vytlačili z trhu jiné typy akumulátorů. [2] [4]

Tyto malé a lehké akumulátorové články umožnily v posledních desetiletích celosvětové použití v přenosné elektronice, jako jsou mobilní telefony, notebooky, fotoaparáty a další. Navíc v posledních letech, kdy je kladen větší důraz na ekologii, se používání lithno-iontových akumulátorů rozšířilo z přenosné elektroniky na aplikace ve velkém měřítku, zejména pak na elektrická vozidla. [5] Očekává se, že kumulativní výroba elektrických vozidel dosáhne do roku 2048 celosvětově 900 milionů elektrických vozidel. Tento růst povede k velkému množství vyřazených lithno-iontových akumulátorů. [6]

Co, Ni a Li jsou nejpoužívanějšími cennými kovy v katodových materiálech a jsou kritickými materiály pro výrobu akumulátorů. [4] Těžba lithia a kobaltu je spojena s různými formami rizik, jako jsou politická rizika, bezpečnostní rizika, nedostatečná nabídka a nerovnoměrné rozložení v zemské kůře. Tyto faktory vytvářejí nestabilitu v nabídce a cenách těchto kovů. [6] Recyklace cenných kovů z použitých akumulátorů je potenciálním řešením pro uspokojení budoucí poptávky po katodových materiálech.

Proces recyklace je poměrně náročný kvůli široké rozmanitosti struktur akumulátorů a použitých chemických látek. [4] Pyrometalurgie, hydrometalurgie nebo kombinace těchto procesů jsou široce používány k recyklaci vyřazených akumulátorů. Hydrometalurgie zahrnuje předúpravu pro získání katodových materiálů následovanou loužením a získáváním pomocí metod, jako jsou selektivní srážení, iontová výměna a extrakce rozpouštědlem. Alternativně lze ke zpětnému získání kovů použít pyrometalurgické zpracování. Pyrometalurgická recyklace má výhody ve vysoké rychlosti chemických reakcí, umožňuje velkou zpracovatelskou kapacitu a je relativně flexibilní ve vstupním materiálu. [6]

1. LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Lithno-iontové akumulátory je souhrnný název pro opakovatelně nabíjitelné baterie, které pro uchování energie využívají vratnou redukci lithných iontů. Jejich výkon závisí na struktuře a složení elektrodových materiálů. Zdrojem lithných iontů je v těchto akumulátorech katoda, která si ionty lithia vyměňuje s anodou během nabíjení, resp. vybíjení akumulátoru, jak bude podrobněji popsáno v následujících podkapitolách.

1.1 Struktura

Baterie je zařízení, které přeměňuje chemickou energii obsaženou v aktivních materiálech na energii elektrickou. V procesu přeměny energie dochází v baterii k oxidačně-redukčním reakcím, během nichž dochází k přenosu elektronů z jednoho materiálu na druhý prostřednictvím elektrického obvodu. Každá baterie nebo akumulátor se skládá z jedné či více stavebních jednotek, nazývaných články. Články mohou být v baterii zapojeny sériově nebo paralelně v závislosti na požadovaném výstupním napětí a kapacitě. Každý článek se skládá ze dvou elektrod (katody a anody), elektrolytu a separátoru.

- Katoda – elektroda, která při vybíjení přijímá elektrony z elektrolytu a během elektrochemické reakce se redukuje.
- Anoda – elektroda, která při vybíjení dodává elektrony do elektrolytu a během elektrochemické reakce se oxiduje.
- Elektrolyt – je látka, která slouží jako prostředí pro přenos náboje mezi katodou a anodou.
- Separátor – slouží k mechanickému oddělení elektrod, a zabraňuje tak vnitřnímu zkratu. Zároveň je však schopný zadržet v sobě elektrolyt, a je tak zachována iontová vodivost.[7]

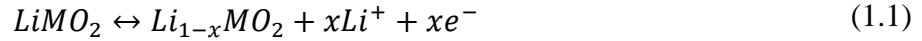
1.2 Princip fungování lithno-iontových akumulátorů

Jako elektrochemicky aktivní materiály katody jsou v lithno-iontových akumulátorech používány oxidy lithia a dalšího kovu, případně materiály na bázi fosforečnanu, v případě materiálu anody je obvykle využíván grafit. Tyto materiály jsou připevněny pojivem k proudovému kolektoru. Pojivo je tvořeno typicky polyvinylidenfluoridem (PVDF), polytetrafluorethylenem (PTFE) nebo karboxymethylcelulóu (CMC). Katoda a anoda jsou izolovány mikroporézním polyethylenovým nebo polypropylenovým separátorem ve formě tenké fólie. [7]

Při nabíjení článku difundují ionty lithia z kladné elektrody k rozhraní s elektrolytem a jsou interkalovány mezi uhlíkové vrstvy grafitové elektrody. Vyrovnání elektrického náboje vyžaduje, aby ekvivalentní počet elektronů prošel vnějším obvodem. Když je lithno-iontový článek nabíjen, aktivní materiál katody je oxidován a materiál anody je

redukován. V tomto procesu jsou ionty lithia deinterkalovány z pozitivního materiálu a interkalovány do negativního materiálu. [7] [8]

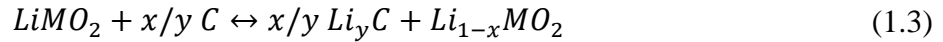
Katodová reakce:



Anodová reakce:



Obecně:



$LiMO_2$ představuje v rovnicích pozitivní materiál, přičemž M je některý z přechodných kovů, a C představuje uhlíkatý negativní materiál, jako je grafit. x a y jsou zvoleny na základě molárních kapacit elektrodových materiálů. Platí, že $x/y \approx 3$. [7]

Napětí článku je zásadním parametrem a mělo by být vysoké. Napětí mezi dvěma elektrodami souvisí s prací, kterou může článek vykonat při přenosu elektronů kolem vnějšího obvodu, a se změnou volné energie při přenosu lithia z jedné interkalační elektrody do druhé. Změna volné energie je ekvivalentní rozdílu v chemickém potenciálu lithia mezi elektrodami, jak udává rovnice

$$U = -\frac{(\mu_{Li}^{int} - \mu_{Li}^{graph})}{nF}, \quad (1.4)$$

kde U je napětí článku naprázdno, μ_{Li}^{int} a μ_{Li}^{graph} jsou chemické potenciály lithia při kladné interkalaci, $n = 1$, jelikož pro každé lithium je přenesen jeden elektron, a F je Faradayova konstanta, $F = 96485$ C/mol. Aby bylo zajištěno vysoké napětí článku, musí být použity interkalační elektrody, které mají nízkou hodnotu μ_{Li}^{int} . Při vybíjení článku se lithium přeneso ze stavu vysoké energie μ_{Li}^{graph} do stavu nízké energie μ_{Li}^{int} a obsah lithia, a s tím spjatý chemický potenciál, se na každé elektrodě změní. Proto je vhodné měřit potenciál elektrod oproti kovovému lithiu Li/Li^+ , jehož potenciál se nemění. Lithium se v interkalačních sloučeninách vyskytuje ve formě iontů Li^+ spolu s elektrony, které kompenzují elektrický náboj.

$$\mu_{Li}^{int} = \mu_{Li^+}^{int} + \mu_{e^-}^{int}, \quad (1.5)$$

kde $\mu_{Li^+}^{int}$ a $\mu_{e^-}^{int}$ představují chemické potenciály Li^+ iontů a elektronů. [8]

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňující výkon článku, která je uložena na jednotku hmotnosti, gravimetrická hustota energie, a na jednotku objemu, objemová hustota energie. Pro různá použití článků je podstatnější jedna z těchto veličin. Gravimetrická a objemová hustota energie katody jsou dány rovnicí

$$E = V_e Q, \quad (1.6)$$

kde E je objemová nebo gravimetrická hustota energie, V_e je potenciál katody a Q je náboj uložený na jednotku hmotnosti nebo objemu v interkalační sloučenině. Energetické

hustoty se udávají v jednotkách Wh/kg pro gravimetrickou hustotu a Wh/l pro objemovou hustotu.

Rychlost, kterou lze článek vybíjet a nabíjet, je dalším důležitým parametrem a je omezena rychlostí interkalace, resp. deinterkalace lithia. Elektroneutralita vyžaduje, aby velikost toku Li^+ iontů a jejich kompenzujících elektronů do hostitele byly stejné. Měřítkem vlastní rychlosti elektrody je pak chemický difúzní koeficient D_{Li} .

Zásadní význam má také několik dalších faktorů. Elektroda musí být stabilně v kontaktu s elektrolytem článku. Výchozí materiál použitý k přípravě interkalační elektrody by měl být levný, stejně jako způsob přípravy. Materiály a příprava by však měly být šetrné k životnímu prostředí. [8]

1.3 Katodové materiály

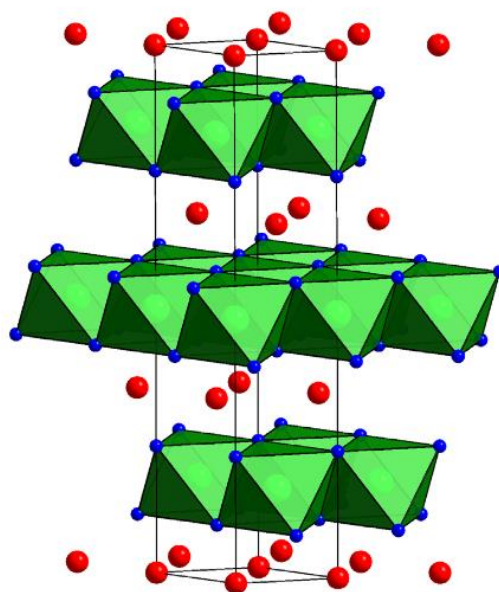
Existuje několik požadavků pro katodové materiály, aby akumulátor správně fungoval. Jelikož kladná elektroda je zdrojem lithných iontů v lithno-iontovém článku, je potřeba, aby katoda obsahovala velké množství lithia. Materiály musí vratně vyměňovat lithium a zároveň nezpůsobovat jeho velké strukturální změny, aby měl článek vysokou životnost a vysokou jak coulombickou, tak energetickou účinnost. Aby bylo dosaženo vysokého napětí na článku, musí mít katodový materiál vysoký potenciál oproti Li/Li^+ . Dále aby procesy nabíjení a vybíjení probíhaly s dostatečnou rychlostí, je třeba zajistit dobrou elektrickou vodivost. Je také třeba, aby byl materiál katody kompatibilní s ostatními materiály v článku (Katodový materiál nesmí být například rozpustný v elektrolytu). V poslední řadě hraje roli cena katodových materiálů.[7]

Tabulka 1.1 Požadavky pro katodové materiály lithno-iontových akumulátorů

Vysoký obsah lithia
Schopnost vratně vyměňovat lithium bez strukturálních změn
Vysoký potenciál oproti Li/Li^+
Vysoká difuzivita lithných iontů
Dobrá elektrická vodivost
Kompatibilita s materiály článku
Nízkonákladové materiály
Nízkonákladová syntéza

1.3.1 LiCoO_2

Jedná se o nejstarší komerčně používaný katodový materiál pro lithno-iontové akumulátory. Poprvé byl použit firmou SONY v roce 1991. LiCoO_2 vykazuje různé výhody jako jsou vysoká teoretická kapacita, vysoká rychlost a hustota stlačené elektrody. LiCoO_2 má vrstvenou strukturu, viz. obrázek 1.1.

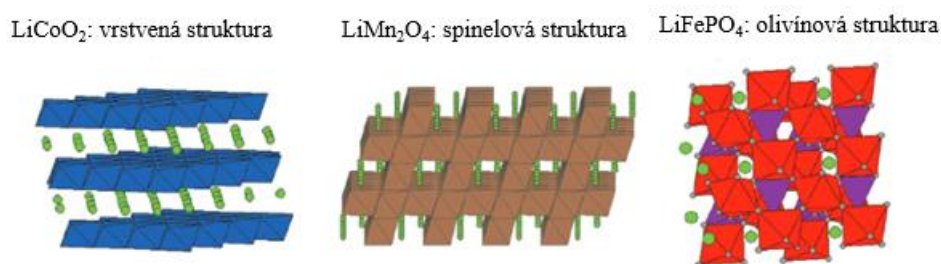


Obrázek 1.1 Vrstvená struktura LiCoO₂ [9]

Nicméně přestože má LiCoO₂ (LCO) velmi vysokou teoretickou kapacitu, 274 mAh/g, jeho praktická vybíjecí kapacita je pouze asi 173 mAh/g při potenciálu 4,45 V oproti Li/Li⁺. Další nevýhodou je, že vysoké nabíjecí napětí může způsobit spoustu negativních vlivů, zejména rychlý pokles kapacity. To je způsobeno především rychlou destrukcí krystalové struktury při vysokém nabíjecím napětí. Destrukci krystalové struktury se předchází modifikacemi, které obecně zahrnují dopování a potahování. [10]

1.3.2 LiFePO₄

LiFePO₄ (LFP) patří k novějším materiálům, které lze použít jako katodový materiál pro lithno-iontové akumulátory. LiFePO₄ má výrazně odlišnou strukturu od vrstvených a spinelových oxidů lithiových kovů, jak je vidět na obrázku 1.2.



Obrázek 1.2 Porovnání struktur materiálů používaných jako katodový materiál Li-ion akumulátorů [11]

LiFePO₄ má olivínovou strukturu, v níž jsou obsaženy oktaedrické FeO₆ sdílející rohy s tetraedrickým PO₄. Lithné ionty jsou oktaedricky koordinované s kyslíkem a tvoří

oktaedrické řetězce LiO_6 se sdílenými okraji. V lithno-iontovém článku dochází při elektrochemické extrakci lithia k přímému přechodu z LiFePO_4 na FePO_4 , kdy jsou Fe^{2+} ionty oxidovány na Fe^{3+} .

LiFePO_4 má vysoký vybíjecí potenciál kolem 3,4 V oproti Li/Li^+ a dobrou teoretickou kapacitu 170 mAh/g. Je také poměrně levný, jednoduchý na zpracování, šetrný k životnímu prostředí a jeho tepelná stabilita je srovnatelná s LiCoO_2 . Navzdory těmto výhodám má FePO_4 nízkou vodivost, 10 S/cm, a proto je jeho elektrický výkon omezený, což má za následek špatnou zatížitelnost článku.

Současně jsou používány dvě metody pro výrobu nanokrystalických prášků LiFePO_4 . První metoda spočívá v zahřívání amorfního nanočásticového LiFePO_4 , který byl připraven chemickou lithiací FePO_4 , při teplotě 550 °C. Druhá metoda je obdobná, ale nanokrystalický prášek LiFePO_4 je připraven z kapalně fáze této molekuly. Nanočástice připraveny první metodou mají velikost 100–150 nm a mají velmi dobrou kapacitu 160 mAh/g, ovšem dochází u nich k výrazné ztrátě kapacity během cyklování. Stejný materiál připravený druhou metodou má velikost nanočástic 5–50 nm a vykazuje strukturální stabilitu bez ztráty kapacity během cyklování. Má však nízkou kapacitu pouze 90 mAh/g. Při snaze dosáhnout vyšší kapacity a cyklovatelnosti se jako výborná alternativa ukázala příprava kompozitu LiFePO_4 a uhlíku v nanoskopickém měřítku. Došlo tak ke zlepšení elektrické vodivosti, která byla společně s malou velikostí částic zodpovědná za vyšší retenci kapacity při cyklování a zlepšila se i zatížitelnost článku. [11]

1.3.3 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

Tento materiál vzniká přidáním Co do $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ a vznikají tak vrstvené oxidy přechodných kovů s obecným vzorcem $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, kde $x + y + z \approx 1$. Akumulátory s tímto katodovým materiálem jsou nazývány NMC akumulátory. Na rozdíl od LiCoO_2 akumulátorů obsahují menší množství kobaltu, u jehož použití je problém ve vysoké ceně a relativním nedostatku. Navíc NMC akumulátory mají podobnou nebo vyšší specifickou kapacitu oproti LiCoO_2 akumulátorům a mají podobné provozní napětí. [3] [12]

Nikl poskytuje dobrou specifickou energii, ale má špatnou stabilitu. Mangan má tu výhodu, že vytváří spinelovou strukturu pro dosažení nízkého odporu, ale poskytuje nízkou specifickou energii. [4] Zpočátku se nepřítomnost Co, například ve formě $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, zdála výhodná z hlediska nákladů. Materiál však vykazuje neuspořádanosti a přítomnosti asi 10 % Ni v místech Li, nepříznivě ovlivňuje difúzi Li^+ iontů. Přidání Co snižuje míšení iontů, což vede k lepšímu výkonu akumulátoru. Obecně se pak dá říci, že zvýšení obsahu Ni a Mn je výhodné z hlediska snížení obsahu nákladného Co, ale vede ke zvýšenému míšení iontů, což ovlivňuje výkon akumulátoru. [12]

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ je běžná forma NMC, nazývána také NMC-111, která je široce používána na trhu akumulátorů. Běžně dosažitelná kapacita tohoto materiálu je kolem

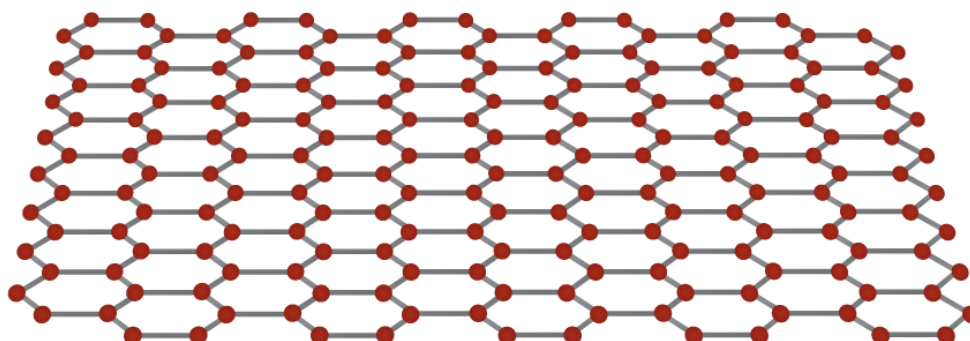
150 mAh/g při cyklování mezi 2,5 a 4,2 V a více než 220 mAh/g při nabíjení 5 V, kdy je ovšem důsledkem rychlý pokles kapacity. Potenciál katodového materiálu NMC-111 oproti Li/Li^+ je pak 3,7 V.[13]

1.4 Anodové materiály

V průběhu 70. a počátkem 80. let se vývoj zaměřoval na použití kovového lithia jako anodový materiál, jelikož kovové lithium mělo vysokou teoretickou kapacitu. Bezpečnostní problémy nicméně způsobili, že se dále průmysl zaměřoval na použití uhlíku jako anodového materiálu. Zatímco vlastnosti kovového lithia se opakovaným používáním mění, uhlíkové anody mají stabilní povrchovou morfologii, a jsou tedy bezpečnější.[7]

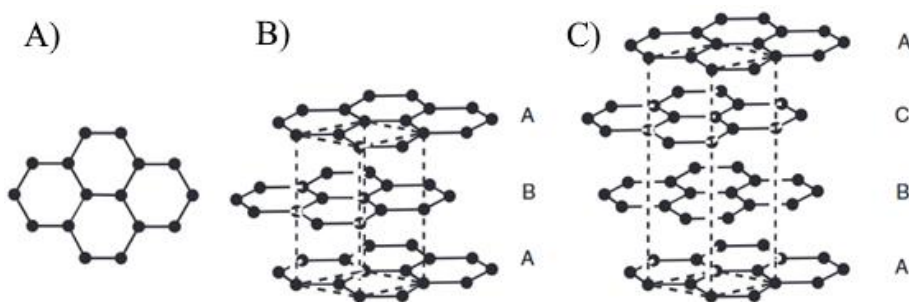
1.4.1 Typy uhlíkových anod

Anody lithno-iontových akumulátorů používají různé modifikace uhlíku, přičemž jejich struktura výrazně ovlivňuje elektrochemické vlastnosti, včetně interkalační kapacity a potenciálu. Základním stavebním kamenem uhlíkových materiálů je grafen, což je šestiúhelníková rovinná vrstva atomů, viz. obrázek 1.3.[7]



Obrázek 1.3 Rovinná vrstva grafenu [14]

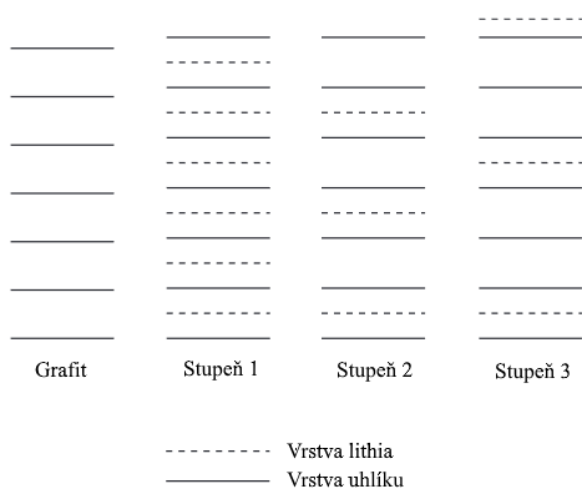
Více těchto rovinných vrstev navrstvených na sebe pak tvoří minerál grafit. [15] Grafit je dnes nejpoužívanější materiál záporné elektrody Li-ion akumulátorů, a to především díky vysoké reverzibilitě a nízkému potenciálu oproti Li/Li^+ . Nicméně grafitové anody vykazují průměrnou rychlost nabíjení a vybíjení, což vede k vyššímu poškození povrchové struktury a omezuje tak životnost článku. [16] Lithium snadno tvoří interkalované sloučeniny s grafitem, kdy se interkaluje do grafenové mezivrstvy, dokud poměr uhlíku ku lithiu (C:Li) nedosáhne 6:1. [5] Jednotlivé vrstvy jsou označovány indexy A, B nebo C. [4] Nejběžněji dochází k vrstvení typu ABABAB a označuje se jako hexagonální nebo 2H grafit. Méně často pak dochází k vrstvení ABCABC, označovanému jako romboedrický nebo 3R grafit, viz. obrázek 1.4. [7]



Obrázek 1.4 A) Hexagonální struktura uhlíkové vrstvy, B) hexagonální (2H) grafit, C) romboedrický (3R) grafit [7]

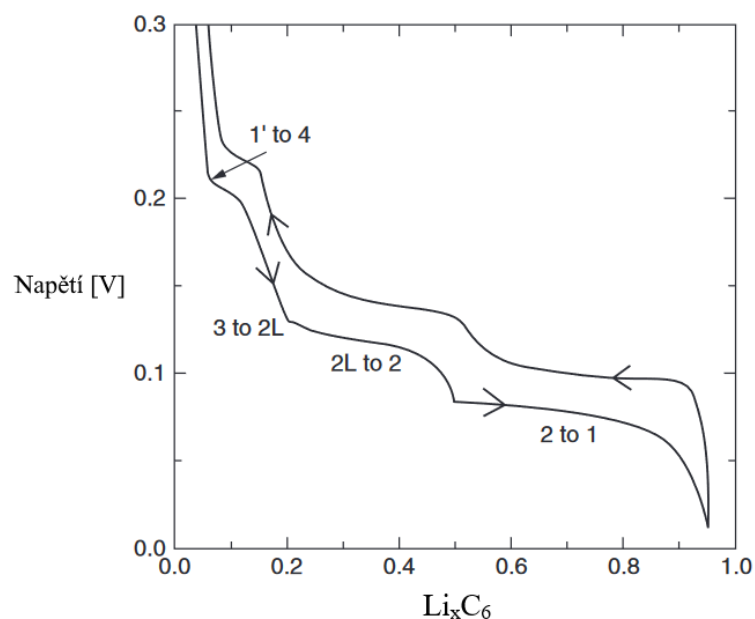
Reálné materiály nejsou dokonale uspořádány, takže přesnější způsob identifikace grafitu je specifikovat ve struktuře části 2H, 3R a náhodné vrstvení. Poruchy vrstvení mohou být posunutí rovnoběžných vrstev nebo jejich otočení.

Elektrochemickou interkalací je možné udávat ve stupních, kdy číslo stupně vyjadřuje počet grafenových vrstev mezi dvěma lithiovými vrstvami, jak je vidět na obrázku 1.5. [17]



Obrázek 1.5 Schéma zavádění lithia do struktury grafitu [7]

Když se lithium interkaluje do struktury grafitu, tak jsou při tvorbě jednotlivých stupňů pozorovány zřetelné napěťové plošky, viz. obrázek 1.6.



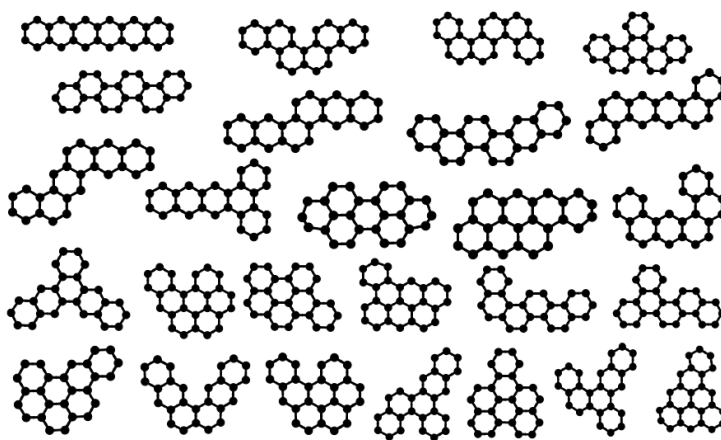
Obrázek 1.6 Závislost napětí na stupni interkalace lithia do struktury grafitu [7]

Stupeň nejbohatší na lithium je tedy stupeň 1 a vzniká při nejnižším napětí. Specifická kapacita grafitu je určena podílem grafenových sousedních nesouosých vrstev, jelikož lithium se nemůže interkalovat mezi paralelní nesouosé grafenové vrstvy. Specifická kapacita Q grafitu se pak vypočítá

$$Q = 372(1 - P) \text{ mAh/g} , \quad (1.7)$$

kde P je podíl sousedních nesouosých vrstev. [7]

Další možností využití uhlíku pro materiál anody mohou být grafenové nanovločky. Grafenové nanovločky lze považovat za molekulární podjednotky grafenu. Jsou konečné v obou rozměrech a bývají pravidelných tvarů. [18]



Obrázek 1.7 Příklady struktur nanovloček [18]

Grafenové nanovločky (nanoflakes) s malou laterární velikostí nabízejí (< 100 nm) mají velký poměr hrany k objemu atomů uhlíku, což je zásadní, jelikož hrany jsou velmi aktivní místa pro ukládání lithných iontů. Hrany molekul poskytují až o 50 % silnější vazebnou energii pro lithné ionty. Úspěšně vyrobené inkousty z grafenových nanovloček na měděném substrátu mohou dosáhnout specifických kapacit okolo 1500 mAh/g při proudové rychlosti 100 mA/g během 150 cyklů. [19]

1.5 Elektrolyty

Elektrolyty v akumulátorech mají vliv na výkon, časovou stabilitu a bezpečnost, jelikož jsou v interakci s ostatními součástmi akumulátoru, včetně katody, anody a separátoru. Chemická stabilita mezi elektrolytem a elektrodami značně omezuje rozsah použitelnosti materiálů. V typech akumulátorů, kde elektrolyt interaguje s elektrodami, je chemická kompatibilita je zajištěna tvorbou pasivačních SEI vrstev, označovány jako rozhraní pevného elektrolytu.

SEI vrstva je ochranná vrstva vytvořená během prvních několika cyklů akumulátorů. Vytváří se především na anodě a brání dalším chemickým reakcím mezi elektrodami a elektrolytem, čímž se snižuje spotřeba aktivního elektrolytu a materiálů elektrod. Kvalitou SEI vrstvy jsou ovlivněny parametry akumulátoru, jako jsou výkon akumulátoru, nevratná ztráta kapacity, zatížitelnost a bezpečnost. Dobrá SEI vrstva by měla být porézní a iontově vodivá. Typicky obsahuje SEI vrstva kombinaci produktů: LiF, LiOH, Li₂CO₃, Li₂O.

Elektrolyt lze považovat za inertní složku akumulátoru a musí vykazovat stabilitu vůči povrchu katody i anody. Během provozu by elektrolyt neměl podléhat žádným chemickým změnám. Obecně by měl elektrolyt splňovat kritéria, která jsou uvedena v tabulce 1.2.

Tabulka 1.2 Požadavky pro elektrolyty lithno-iontových akumulátorů

Dobrá iontová vodivost
Nulová elektronová vodivost
Široké elektrochemické okno
Inertnost vůči ostatním součástem akumulátoru
Teplotní stabilita
Nízká toxicita
Nízké náklady na výrobu

Dobrá iontová vodivost a elektronická izolace umožní snadný transport Li⁺ iontů, a zároveň omezí samovybíjení na minimum. Díky širokému elektrochemickému oknu nedochází k degradaci elektrolytu v rozsahu pracovních potenciálů katody a anody. Teplotní stabilita mimo jiné souvisí i s bodem tání a bodem varu, které by měly být mimo provozní teploty akumulátoru.

Většina elektrolytů používaných v komerčních lithno-iontových akumulátorech jsou nevodné roztoky, které jsou tvořené lithiumhexafluorofosfátovou solí (LiPF_6) rozpuštěnou v organických rozpouštědlech na bázi uhličitanů, jejichž fyzikálně-chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.3.

Tabulka 1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti rozpouštědel pro elektrolyty lithno-iontových akumulátorů

Název rozpouštědla (zkratka)	Hustota ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Relativní permitivita ϵ_r [-]	Bod tání [$^{\circ}\text{C}$]	Bod varu [$^{\circ}\text{C}$]
Ethylenkarbonát (EC)	1,32	90	36	238
Propylenkarbonát (PC)	1,2	65	-49	242
Dimethylkarbonát (DMC)	1,06	3,1	5	90
Ethylmethylkarbonát (EMC)	1,01	3	-53	108
Diethylkarbonát (DEC)	0,97	2,8	-74	127

Organické elektrolyty jsou v lithno-iontových akumulátorech používány z důvodu jejich širokého potenciálového okna, čímž umožňují používání elektrodových materiálů s vysokým napětím a vynikající hustotou energie. Zároveň je díky jejich stabilitě umožněno dlouhodobé cyklování a vysoká živostnost akumulátoru. Organické elektrolyty jsou však hořlavé, což omezuje jejich použití ve větších měřících. Z toho důvodu je za nejslibnější přístup považováno použití vodných elektrolytů s vyšší iontovou vodivostí. Zároveň se u nich však vyskytuje problém z hlediska mechanické pevnosti a bezpečnosti. Možné řešení představují polymerní elektrolyty ve formách pevných polymerních elektrolytů nebo gelových polymerních elektrolytů. Pevné polymery mají lepší mechanické vlastnosti než gelové polymery a oba jsou obecně výhodnější z hlediska bezpečnosti používání akumulátorů. [2]

2. PYROMETALURGICKÁ RECYKLACE LITHNO- IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ

Pyrometalurgický proces rozkládá složky lithno-iontových akumulátorů. Proces probíhá při teplotách vyšších než 700 °C a dojde během něj k odstranění organického materiálu prostřednictvím odpařování a k chemickým reakcím na katodě a anodě, kdy se lithium stává rozpustným ve vodě. Pro zpětné získání cenného kovu se provádí selektivní srážení, extrakce rozpouštědlem, iontová výměna nebo elektrolýza. Pyrometalurgické procesy závisí na několika faktorech, z nichž nejvýznamnější jsou teplota, doba zpracování, použití inertních plynů a tavidel. [6] [20]

Předúpravy jsou nezbytné procesy, které je třeba provést před recyklací. Akumulátor může mít i po úplném vybití nějakou zbytkovou energii a recyklovat ne zcela vybitý akumulátor může být nebezpečné, jelikož v akumulátoru může dojít k vnitřnímu zkratu, v důsledku čehož se může samovznítit nebo emitovat toxické plyny. Existují tři způsoby úplného vybití článku. Prvním je použití ohmického odporu, kdy se zbývající náboj v článku rozptýlí ve formě tepla. Druhá metoda používá elektricky vodivou kapalinu. Při třetí metodě se provádí pyrolýza pro deaktivaci. [6] [21]

2.1 Mechanická předúprava

Mechanická předúprava je nezbytná před pyrometalurgickými procesy. Jejím hlavním účelem je oddělit cenné výstupní kovy, Fe, Cu a slitiny Al. Články by měly být před mechanickými předúpravami buď vybity, nebo tepelně deaktivovány. K mechanickým předúpravám jsou používány rotační nůžky, dvouhřídelové drtiče a kladivové mlýny. K zajištění bezpečnosti se používají metody drcení v inertní atmosféře a kryogenní drcení. [21]

2.2 Metody tepelné předúpravy

Lithno-iontové akumulátory jsou nejkritičtější typ akumulátorů pro předúpravu, jelikož obsahují reaktivní kovy a hořlavé elektrolyty. Tepelná předúprava slouží jako řízená deaktivace a rozloží hořlavé složky. Mimo jiné lze tepelnou předúpravu využít pro úplné vybití akumulátoru.

Tepelná předúprava je velmi účinný způsob k odstranění organických látek. Organické pojivo se rozkládá při teplotě kolem 350 °C, zatímco jiné organické složky, se rozkládají při teplotách nad 600 °C.

Úplné odstranění uhlíku je nezbytné, jelikož uhlík může absorbovat ionty lithia během následného procesu loužení, což vede k nižší účinnosti loužení lithia. Organická pojiva mají silné vazby s aktivním katodovým materiálem, což ovlivňuje rychlost zotavení, jelikož některé katodové prášky zůstávají připevněny k hliníkovým foliím. Využívá se

tepelné odstranění pojiv, jelikož separace materiálu aktivní katody a hliníkových folií pomocí chemikálií je náročná, protože pojivový materiál má vynikající chemickou stabilitu a dobrou mechanickou pevnost. [6]

2.2.1 Předúprava spalováním

Proces spalování je exotermickou reakcí, který zahrnuje spalování uhlíku a pojiva při vyšších teplotách za přítomnosti vzduchu nebo kyslíku. Spálí se při něm plastové kryty a všechny organické sloučeniny, což je účinnou metodou pro snížení množství odpadu a omezí se tak možné komplikace v dalších procesech. Volba optimálního teplotního rozsahu pro spalování hraje roli v následné extrakci lithia a kobaltu. [6]

2.2.2 Předúprava pyrolýzou

Pyrolýza je proces zahřívání materiálu akumulátoru, nad jeho teplotou rozkladu v prostředí bez kyslíku a na rozdíl od spalování se jedná o endotermickou reakci. Provádí se v inertní atmosféře nebo ve vakuu, protože lithium je vysoce reaktivní s vlhkostí a vzduchem. Pomocí pyrolýzy lze řízeným způsobem řídit tepelný rozklad organických sloučenin na nízkomolekulární produkty a odstranění halogenových látek. Nachází také uplatnění při deaktivaci akumulátoru se zbytkovou energií, a také umožňuje regeneraci elektrolytu následnou kondenzací. [6] [21]

Aktivní katodový materiál se při pyrolýze nerozkládá a zůstává jako pevný celek, který se pak následně zpracovává v dalších krocích recyklace. Produkty s nízkou molekulovou hmotností jsou vakuovou pumpou přenášeny do sběrače plynu. Hliníková fólie se vlivem pyrolýzy stává křehkou a snadno se s katodou oddělí. [6] [21]

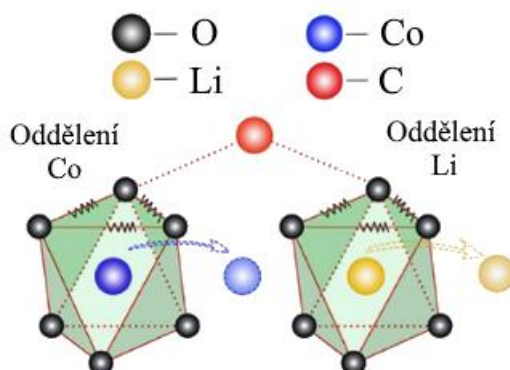
2.3 Extrakční pyrometalurgický proces

2.3.1 Pražení/kalcinace

Kalcinace je jedním z hlavních mechanismů pyrometalurgických operací. Obecně je kalcinace tepelný proces, který je prováděn v prostředí chudém na kyslík nebo ve vakuu. Dochází během něj k rozkladu oxidů lithia na oxid kovu a uhličitán lithný za současného uvolňování kyslíku. [21]

Pražení je exotermický proces, který zahrnuje reakce mezi plynem a pevnou látkou při zvýšených teplotách. Na rozdíl od kalcinace je pražení pyrometalurgickou metodou, při které dochází k rozkladu v atmosféře bohaté na kyslík. Před pražením se provádí předúprava materiálu akumulátoru, aby byl získán katodový materiál, a redukční pražení se používá ke zpracování regenerovaného aktivního materiálu. Při tomto procesu je aktivní katodový materiál zahříván s redukčním činidlem, jako je například uhlík, dřevěné uhlí nebo koks. Produktem je uhlíkový zbytek a směs slitin pro další rafinaci. Lithiovaný oxid kovu je redukován do nízkovalenčního stavu, což je výhodné pro následné loužení, jelikož eliminuje potřebu použití redukčních činidel. Kromě toho

karbotermická reakce podporuje destrukci kyslíkových oktaedrů v krystalické struktuře lithiovaného oxidu kovu. Díky vazbám mezi uhlíkem a kyslíkem dojde k destrukci vazeb Li-O a Co-O, jak ilustruje obrázek 2.1.

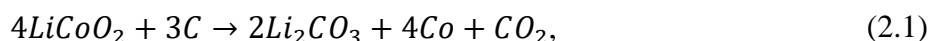


Obrázek 2.1 Destrukce Li-O a Co-O vazeb [6]

Když dojde k destrukci oktaedrů, lithium a kobalt nejsou dále vázány. Když je jako redukční činidlo použit uhlík, může být redukce kovů provedena jako dvojitá oxidačně-redukční reakce při relativně nízkých teplotách. [6] [21]

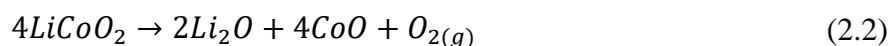
Během karbotermické redukce uhlík přímo neredukuje aktivní katodu, ale jde o kombinaci vazebných reakcí. Jako první se rozkládá aktivní katodový materiál a následuje oxidačně-redukční reakce grafitu a binárních oxidů kovů.

Celková reakce pro proces pražení:



Elementární rovnice pro proces karbotermické redukce pak vypadají následovně:

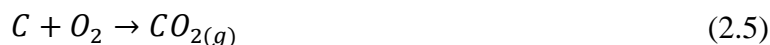
Rozklad oxidu lithného a kobaltnatého:



Karbotermická redukce oxidu kobaltu uhlíkem a monoxidem uhlíku:



Úplné a neúplné spalování uhlíku:



Karbotermická redukce vychází z oxidačních reakcí uhlíku v rovnicích (2.5), (2.6). Reakce (2.5) bude dominovat při teplotách nižších než 650 °C, zatímco reakce (2.6) bude dominovat při vyšších teplotách. Lepší podmínky pro redukci jsou tedy při vyšších

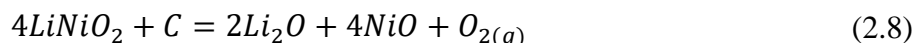
reakčních teplotách, zatímco při nižších reakčních teplotách jsou horší redukční podmínky a pomalejší kinetika. Kromě toho rozsah redukce závisí na množství uhlíku dostupného pro redukci oxidu kovu. Pokud obsah grafitu (uhlíku) není dostatečný k provedení úplné redukce, pak budou produkty pražení přechodné oxidy namísto kovových slitin.

Tvorba uhličitanu lithného:

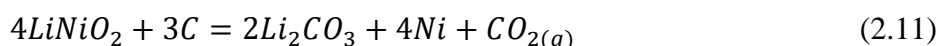
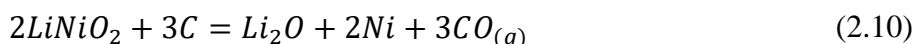
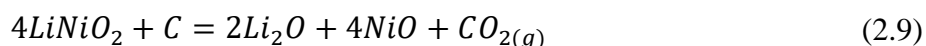


Podobný mechanismus reakce platí i v katodovém materiálu LiNiO₂, kde také dochází k tepelnému rozkladu a následným oxidačně-redukčním reakcím grafitu a rozložených oxidů kovů.

Rozklad oxidu lithia a niklu:



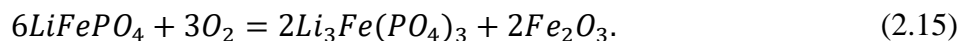
Karbotermická redukce oxidu lithia a niklu:



Karbotermická redukce oxidu niklu uhlíkem a oxidem uhelnatým:



Oxidační pražení se používá také k recyklaci LiFePO₄ akumulátorů a je popsáno rovnicí:



Během oxidačního pražení je důležitá účinná regulace teploty. Při teplotách vyšších než 650 °C má oxidační pražení výrazné oxidační účinky na oddělení LFP od hliníkových kolektorů jako důsledek oddělování plynů jako HF, což zvyšuje korozi. Navíc tato vysoká teplota vede ke snížení výtěžnosti Fe v následném procesu loužení v kyselinách v důsledku tvorby Fe₂O₃, který nelze efektivně vyluhovat. [6]

2.3.2 Tavení

Při procesu tavení se materiál akumulátoru zahřeje nad svou teplotu tání, a usnadní se tak oddělení kovu v kapalné fázi redukcí a následnou tvorbou nemísitelných roztavených

vrstev. Tavení se provádí ve dvou fázích. V první fázi se materiál zahřeje na nižší teplotu, aby došlo k odpaření elektrolytu a nedošlo k explozi akumulátoru vlivem přetlaku náhlého odpaření elektrolytu. V druhé fázi se materiál zahřívá na vysokou teplotu, elektrody jsou roztaveny, veškerý organický materiál je spálen a poskytuje energii pro proces tavení. Hliník a uhlík, které jsou přítomny v lithno-iontových akumulátorech, působí jako redukční činidla při redukčním přetavení.



Redukce katodového materiálu se provádí ve vysoké nebo elektrické peci v přítomnosti tavidla za vzniku roztaveného kovu, plynů a strusky. Přídavek tavidla napomáhá při tavení materiálu akumulátoru do fáze strusky s nízkou teplotou tání a chemicky reaguje s nečistotami, což má za následek tvorbu strusky. Cu si během procesu redukce zachovává svou kovovou formu, zatímco Al z proudového kolektoru je součástí strusky jako Al_2O_3 . Ačkoli Al nelze získat zpět, reakce produkuje velké množství energie, a snižují se tím energetické nároky.

Po skončení redukčního tavicího procesu jsou přechodné kovy primárně koncentrovány v roztavené slitinové fázi ve spodní části pece. Naproti tomu oxid lithný není redukován a končí ve strusce. Redukční tavení je převládající pro aplikace v průmyslovém měřítku, protože je jednoduché a má vysokou produktivitu. [6]

2.3.3 Návrh systému tavicí strusky

Návrh struskového systému je zásadní pro úspěšné tavení. Nejčastěji používaným struskovým systémem je $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, kde SiO_2 a CaO jsou struskotvornými prostředky a Al_2O_3 pochází z použitých lithno-iontových akumulátorů. SiO_2 a CaO jsou voleny z důvodu jejich účinného řízení teploty a tekutosti struskové fáze. Principem je, aby došlo k co největší oxidaci kovů s nízkou ekonomickou hodnotou, aby se dostaly do strusky, a k potlačení redukce cílových kovů tak, že se dostanou do slitinové fáze. Konvenční návrh systému strusky $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ neumožňuje získání Li ze strusky. Získávání Li se provádí pražením za pomoci solí, aby se nerozpustné Li ve strusce přeměnilo na ve vodě rozpustné Li, což ale není ani ekonomické, ani energeticky účinné. [6]

2.4 Těžba a rafinace cenných kovů

Cílem rafinace je převést pyrometalurgické produkty na kovové ionty ve vodném roztoku pro následnou separaci regeneraci. Hlavními faktory ovlivňující účinnost vyluhování jsou teplota, doba pražení a dávkování koksu. Zvýšení těchto faktorů zvýší účinnost vyluhování až do bodu, kdy další zvýšení těchto parametrů nebude mít žádný vliv. Pyrometalurgické metody se většinou zaměřují na získávání slitiny Ni-Co, čehož při nich lze efektivně dosáhnout. Problémem pyrometalurgie je obecně nízká selektivita, protože kovy nejsou získávány odděleně, ale jako kovová slitina, která obvykle vyžaduje další

hydrometalurgické zpracování. Kromě toho většina Li a Al jsou během procesů převáděny do strusky, odkud se obvykle z ekonomických důvodů nezískávají. Zpracování za účelem regenerace Li se zkoumá, ale zatím není komerčně využíváno. [6] [21]

Po vyluhování se kovy z roztoku získávají sérií procesům jako je selektivní srážení, extrakce rozpouštědlem, iontový výměna nebo elektrolytická depozice. Při použití srážecí metody je někdy náročné extrahovat jeden typ iontů z roztoku, protože se rozsahy pH různých iontů překrývají. Například překrytí mezi stabilními oblastmi $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a $\text{Co}(\text{OH})_2$ je poměrně velké. Možným způsobem řešení je transformace Co^{2+} na Co^{3+} , protože stabilní oblast $\text{Co}(\text{OH})_3$ a Ni^{2+} má malé překrytí stabilních oblastí.

Extrakce rozpouštědlem je metoda extrakce dvou kapalin, která využívá různé relativní rozpustnosti sloučenin v nemísitelných kapalin k jejich oddělení.

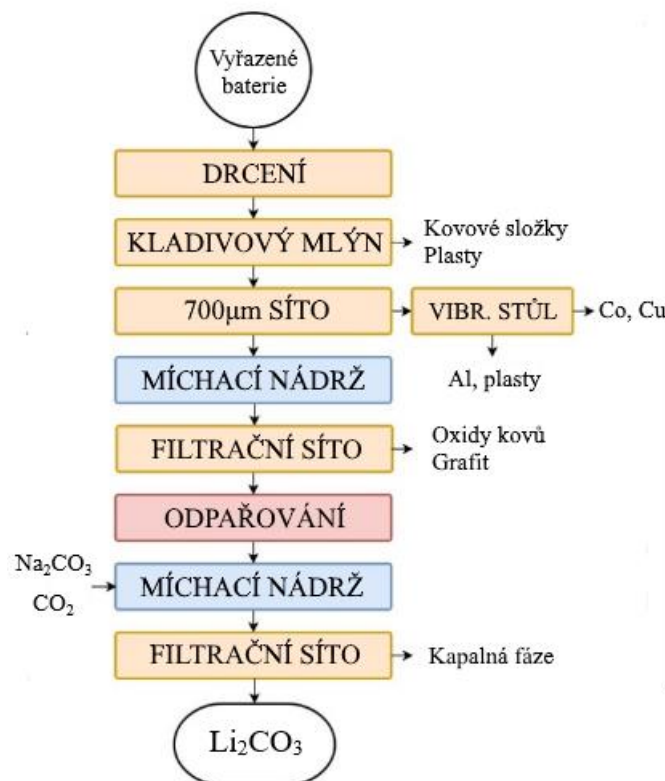
Při iontové výměně prochází vyluhovaný roztok vrstvou pryskyřice s vysokou afinitou ke specifickým iontům. Ve srovnání s metodou chemického srážení a metodou extrakce je tato metoda selektivnější pro kovové ionty a je vhodná pro separaci a regeneraci cílových kovových iontů, které mají malý obsah kovu v roztoku a mají velký počet cizích iontů.

Metodou elektrochemické depozice jsou získávány produkty s nejvyšší čistotou ve srovnání s jinými rafinačními technikami, protože nevyžaduje žádné přidávání chemikálií, čímž je zabráněno kontaminaci. [6]

3. VYBRANÉ SPOLEČNOSTI ZAMĚŘUJÍCÍ SE NA RECYKLACI LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ

3.1 Retriev Technologies

Společnost Retriev Technologies používá recyklační proces nazývaný „Toxco“, jehož prostřednictvím se zrecykluje 4500 tun akumulátorů za rok. Efektivita recyklace katodového materiálu Li_2CO_3 je 90 %. Schéma recyklačního procesu společnosti Retriev technologies je ukázáno na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1 Recyklační proces společnosti Retriev Technologies [22]

Tento proces začíná drcením akumulátorů ponořených do solného roztoku, aby došlo k deaktivaci článku, a bylo tak zabráněno vznícení v důsledku oxidace Li. Je také možnost změnit ochranné prostředí ze solanky na kapalný N_2 , a dochází tak ke kryogennímu drcení.

Po rozdrčení se produkt zpracuje v kladivovém mlýnu a větší částice obsahující převážně kovové složky jsou odděleny proséváním. Částice bohaté na katodový materiál jsou filtrovány, aby byl získán produkt bohatý na oxidy kovů a grafit. Filtrovaná kapalina je také bohatá na Li a je možná její reakce s Na_2CO_3 nebo CO_2 za vzniku Li_2CO_3 . [22]

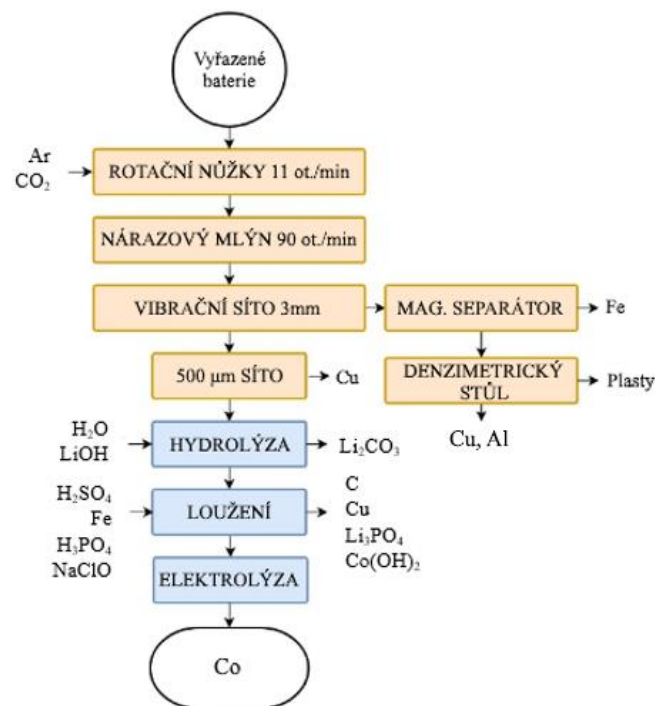
3.2 Sumitomo-Sony

Tento recyklační proces byl vyvinut ve spolupráci společností Sumitomo Metal Mining Company a Sony Electronics.

Proces začíná kalcinací k odstranění elektrolytu a dalších organických materiálů. Zbývající frakce jsou podrobeny pyrometalurgické transformaci, což vede k získání kovové slitiny sestávající se z Co, Ni a Fe, zatímco Li se ztrácí ve strusce. Co je následně extrahováno z kovové slitiny procesem loužení. Hlavním produktem tohoto procesu je CoO a vedlejší produkty Cu a Fe, které jsou mechanicky odděleny. [22]

3.3 Recupyl Valibat

Proces společnosti Recupyl, pomocí kterého je zpracováno 110 tun akumulátorů za rok, je nízkoteplotní recyklační technologie, která řeší emisi plynů vznikajících při pyrometalurgii. Schéma recyklačního procesu společnosti Recupyl je ukázáno na obrázku 3.2.



Obrázek 3.2 Recyklační proces společnosti Recupyl [22]

Na akumulátory je aplikováno dvoukrokové drcení. Nejprve dochází ke zpracování nízkorychlostními nůžkami v Ar nebo CO₂ atmosféře. Inertní atmosféra zajišťuje bezpečnost při zpracování potenciálně nabitých akumulátorů. Sekundární mletí se provádí v nárazovém mlýnu a částice jsou redukovány na velikost menší než 3 mm. Cílové velikosti částic se dosáhne pomocí vibračního síta.

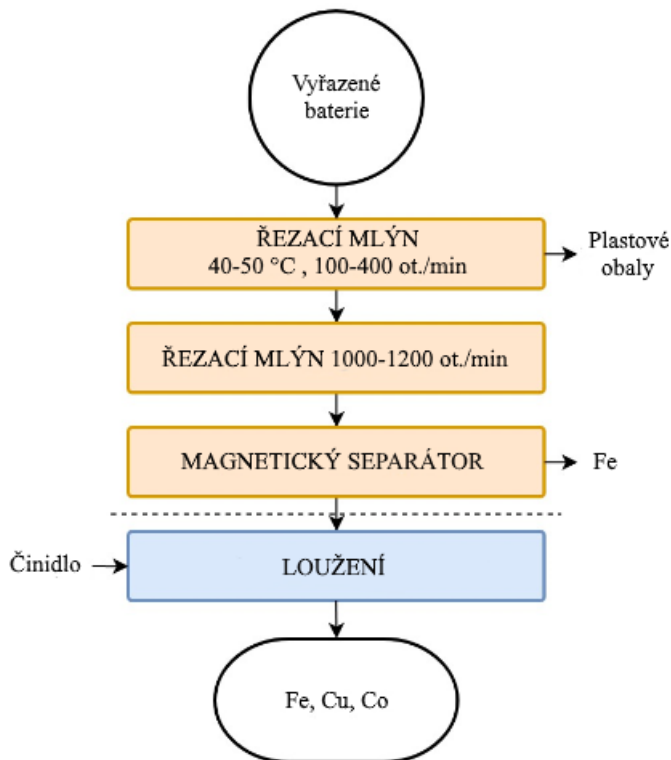
Větší částice, které neprojdou sítím, se zpracovávají pomocí magnetického separátoru k odstranění železa. Nemagnetické části jsou zpracovány pomocí denzimetrického stolu, který využívá rozdílů v hustotě. Složka, která projde 3 mm sítím se dále třídí pomocí síta s velikostí otvorů 500 μm . Tam se odstraní většina zbývajících částic Cu, které by mohly ovlivnit následné hydrometalurgické procesy.

Jemné částice ($< 500 \mu\text{m}$) bohaté na elektroodový materiál se poté smíchá s vodou, jejíž pH je upraveno na 12. Dojde k uvolnění v důsledku hydrolyzy, a vznikají tak Li soli. Ty se pak rozpustí ve vodné fázi, přičemž oxidy kovu a grafit zůstanou suspendovány v roztoku, aby byly odděleny filtračním procesem. V tomto kroku je možné získat Li_2CO_3 nebo LiCoO_2 .

Zbývajících pevných částí prochází řadou procesů loužení. Nejprve jsou zpracovány pomocí H_2SO_4 při $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a z roztoku se odfiltruje Cu. Li je možné vysrážet ve formě Li_3PO_4 přidáním H_3PO_4 . Na konci procesu lze získat Co ve formě $\text{Co}(\text{OH})_2$ přidávkem NaClO , nebo elementární Co elektrolýzou. [22]

3.4 Akkuser

Nízkoteplotní proces společnosti Akkuser je zaměřen na získávání kovem obohacené frakce vhodné pro následnou rafinaci. Tento proces zahrnující pouze mechanické zpracování zrecykluje 4000 tun akumulátorů za rok. Schéma recyklačního procesu společnosti Akkuser je ukázáno na obrázku 3.3.



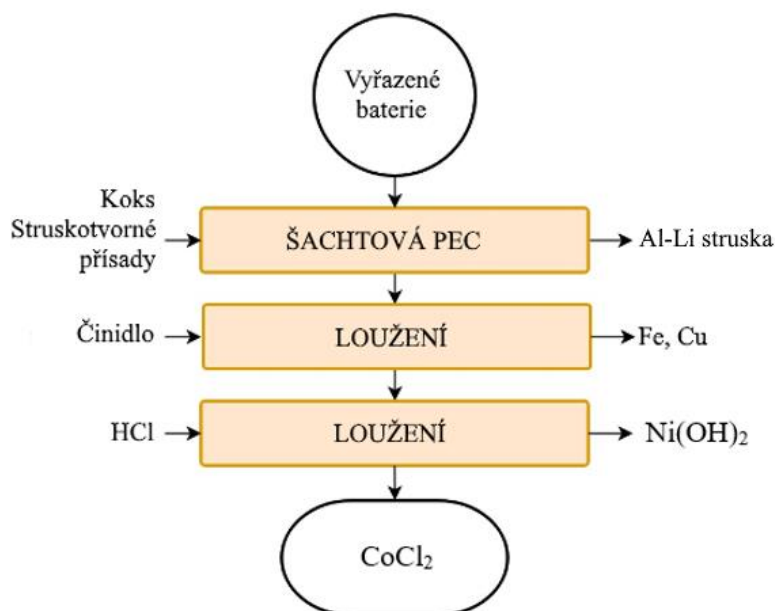
Obrázek 3.3 Recyklační proces společnosti Akkuser [22]

Akumulátory jsou nejprve zpracovány dvěma průběžnými řezacími mlýny. První mlýn pracuje v teplotním rozsahu 40 °C až 50 °C, při 100–400 ot./min, čímž je velikost akumulátoru zmenšena na rozsah 1,25 až 2,5 cm.

Rozdrcený materiál se poté převede vzduchotěsnou chladicí trubicí do sekundárního mlýnu s rychlostí 1000–1200 ot./min. Sekundární mlýn zmenší materiál na velikosti částic menší než 6 mm. Tyto částice jsou zachytávány sekundárním cyklónovým vzduchovým systémem, ze kterého jsou železné kovy získávány pomocí magnetického separátoru. Výsledná frakce, bohatá na Co a Cu, je rafinována hydrometalurgickými nebo pyrometalurgickými procesy. [22]

3.5 Umicore Valéas

Recyklační proces společnosti Umicore je zaměřen na regeneraci Co a Ni a zrecykluje největší množství akumulátorů ze zmíněných procesů, 7000 tun/rok. Během tohoto procesu je zrecyklováno přes 95 % Ni, Cu a Co a přes 70 % Li. [23] Tento proces zahrnuje kombinaci pyrometalurgických a hydrometalurgických kroků. Schéma recyklačního procesu společnosti Umicore je ukázáno na obrázku 3.4



Obrázek 3.4 Recyklační proces společnosti Umicore [22]

Akumulátor prochází předběžnou demontáží, odstraněním nepotřebného materiálu a odkrytím článků. Proces začíná zavedením článků do šachtové pece, která je rozdělena do tří různých sekcí, kde každá provádí pyrolýzu různých materiálů.

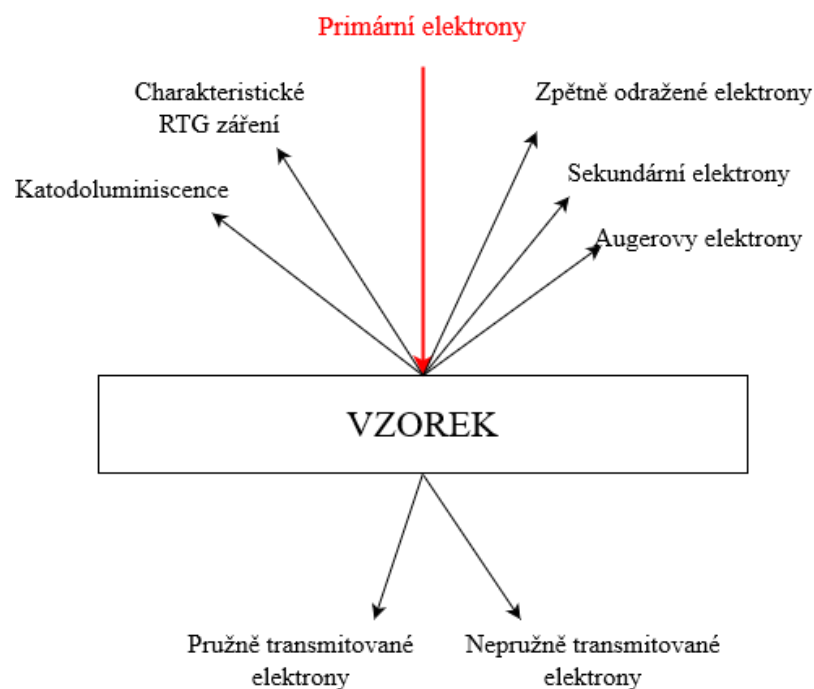
1. Nízkoteplotní sekce s teplotou 300 °C. Dochází k odpaření elektrolytu.
2. Sekce se střední teplotou 700 °C. Probíhá pyrolýza plastových materiálů.
3. Vysokoteplotní sekce s teplotou 1200–1450 °C. Dochází k tavení a redukci.

Kovový produkt z šachtové pece obsahuje Cu, Co, Ni a stopové množství Fe, zatímco Al, Si, Ca, Fe, Mn a Li končí ve strusce. Kovová slitina je poté zpracována hydrometalurgickými prostředky pro získání Fe a Cu. Zbývající frakce je louhována HCl, což vede k roztoku Ni(OH)_2 a CoCl_2 . [22]

4. POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

4.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) je univerzální metoda pro zkoumání a analýzu topografie mikrostruktur a chemického složení. Tvorba obrazu v SEM je závislá na signálech produkovaných elektronovým paprskem při interakci se vzorkem [24]. Na obrázku 4.1 jsou zobrazeny signály, které mohou vznikat při interakci vzorků s elektronovým svazkem.



Obrázek 4.1 Signály vznikající při interakci vzorků s elektronovým svazkem

Při rastrovací elektronové mikroskopii se detekují sekundární a zpětně odražené elektrony. Primární elektrony jsou generovány ve zdroji elektronů, který je nejčastěji ve formě termoemisioní wolframové nebo LaB_6 katody. [25] Elektrony jsou v tzv. elektronovém dělu urychleny na energii v rozsahu 0,1–30 keV. Průměr elektronového paprsku omezuje rozlišení obrazu a velikost elektronového proudu v sondě určuje intenzitu sekundárních a zpětně odražených elektronů. [26] K zaostření a vytvoření požadovaného průměru se používají elektromagnetické čočky. Tento proces snižuje velikost elektronového svazku na požadovanou velikost 1–100 nm. Během pozorování musí být vzorek umístěn v prostředí s vysokým vakuem, které umožňuje průchod elektronového svazku bez rozptylu. [24]

Skenovaný obraz je tvořen bod po bodu. Vychylovací systém způsobí, že paprsek míří do řady diskretních míst, která tvoří jednu čáru. Paprsek se pak postupně posouvá po

čárách, dokud se nevygeneruje obdélníkový rastr. To umožňují dva páry elektromagnetických vychylovacích cívek, tzv. skenovacích cívek. [26]

4.2 Energiově disperzní spektroskopie

Energiově disperzní spektroskopie patří pod rentgenové spektrální analýzy. Jedná se o nedestruktivní analytickou metodu, která umožňuje zkoumat chemické složení látek. Metoda spočívá v analýze charakteristického rentgenového záření, které vzniká v povrchové vrstvě látky při dopadu elektronového svazku.

Při dopadu vysoce energetických elektronů, s energií 1–50 keV, na povrch pevné látky dochází k pružným interakcím s jádrem atomu a k nepružným interakcím s elektronovým obalem a jádrem atomu. Pokud je energie dopadajících elektronů vyšší než vazebná energie některého z elektronů na vnitřní elektronové hladině, je tento elektron z vnitřní vrstvy vyražen a zůstává po něm volné místo, vakance. Následně dojde k zaplnění volného místa některým z elektronů z vyšší hladiny, a jelikož energie elektronů se vzdáleností od jádra roste, dojde k vyzáření přebytečné energie ve formě rentgenového kvanta. Protože jsou hodnoty vazebných energií pro každý prvek jiné, je i vyzářená energie rentgenového kvanta pro každý prvek jiná, charakteristická. Pro energii charakteristického rentgenového kvanta platí

$$E = E_V - E_H = h \cdot c / \lambda, \quad (4.1)$$

kde E_V je energie elektronu na vnitřní hladině, E_H je energie elektronu na vyšší hladině a λ je vlnová délka vyzářeného rentgenového kvanta.

Metodu energeticky disperzní spektroskopie lze použít pro analýzu prvků s protonovým číslem ≥ 3 . Vybuzená intenzita rentgenového záření je úměrná koncentraci prvku v analyzovaném místě, díky čemuž lze stanovit jeho koncentraci. [27] Během analýzy je vzorek umístěn ve vakuu a k zachycení rentgenového záření se běžně používají Si(Li) a HPGe detektory. [26]

5. PRAKTICKÁ ČÁST

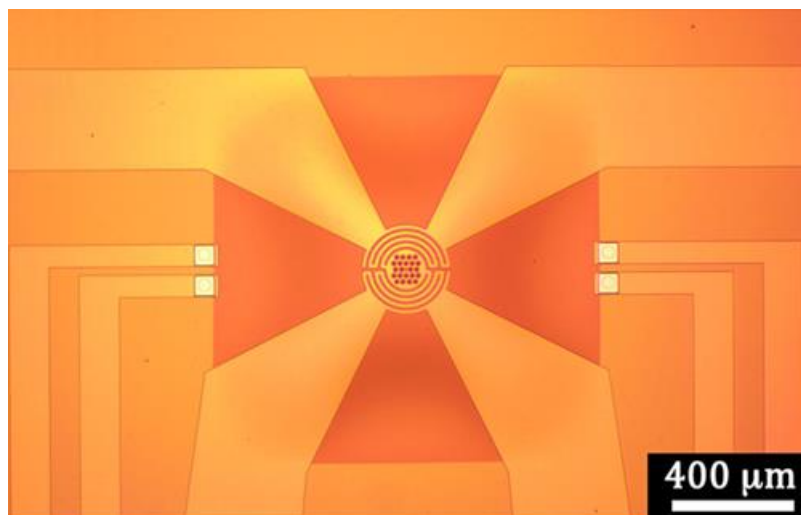
Praktická část je zaměřena na pozorování dějů probíhajících při recyklaci lithno-iontových akumulátorů. Konkrétně byly zkoumány děje probíhající během pyrometalurgické recyklace, čili elektrodové materiály byly zahřívány na vysoké teploty. Pro tuto analýzu byly vybrané elektrodové materiály pozorovány během zahřívání na teploty přes 1000 °C přímo v komoře elektronového mikroskopu.

Jako materiály, které budou podrobeny analýzám, byly zvoleny LiFePO_4 a NMC-111, což je vrstvený materiál s poměrem jednotlivých složek 1:1:1. Tyto materiály byly vybrány, jelikož se jedná o materiály nejčastěji používané v současných elektromobilech a elektromobilita bude do budoucna největším producentem baterií k recyklaci. Katodové materiály byly zároveň v poměru 1:1 smíchány s grafitem, který je nejběžnějším anodovým materiálem. V prvním kroku byla provedena pozorování klasicky při nízkém tlaku v komoře elektronového mikroskopu. Následně byly experimenty zopakovány v kyslíkové atmosféře. Posledním krokem byla analýza dějů, probíhajících ve směsi rozemletých akumulátorů LiFePO_4 , tzv. black mass, která byla získána od společnosti Kovohutě Příbram.

Práce byla dělána ve spolupráci s firmou Thermo Fisher Scientific, která poskytla elektronové mikroskopy a zázemí pro provádění experimentů. Její laboratoře disponují elektronovými mikroskopy s možností ohřevu přímo v komoře pomocí speciálního čipu, který funguje na principu technologie mikro elektromechanických systémů (MEMS). Na vzorky je možné připouštění plynů během pozorování, díky čemuž je lépe dosaženo podmínek, které jsou u pyrometalurgických procesů.

5.1 MEMS čip

Jedná se o tzv. mikro ohřivač na principu technologie MEMS, který je kompatibilní s vysokým vakuem a umožňuje ohřev vzorku až na teplotu 1200 °C. Struktura čipu je vidět na obrázku 5.1. Vzorky ve formě prášků a nanočástic různých velikostí lze tak ohřívat přímo v komoře elektronového mikroskopu, a provádět tak pozorování za zvýšených teplot.

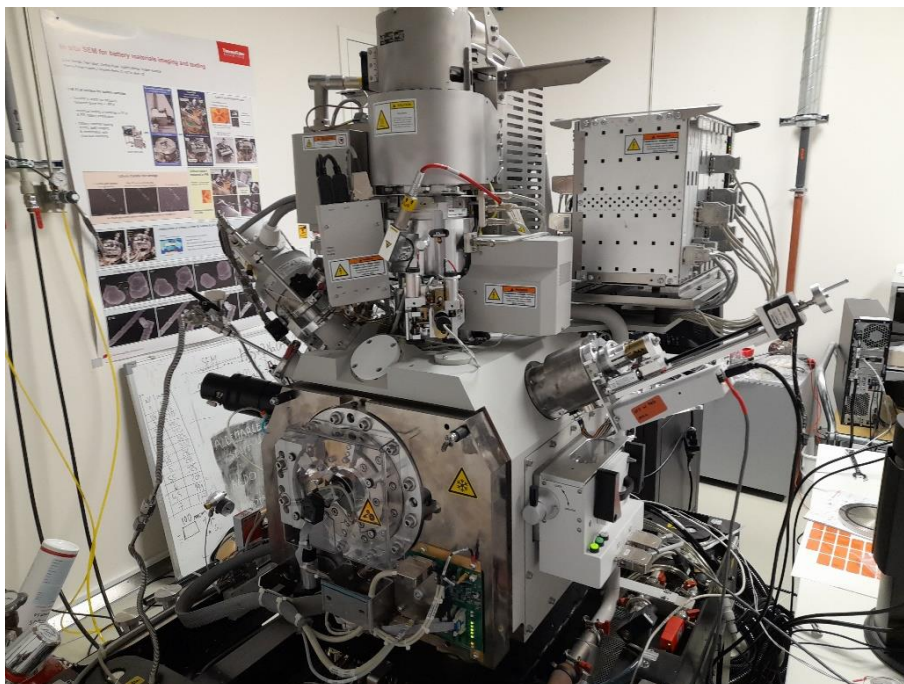


Obrázek 5.1 Struktura mikro ohřívače na principu MEMS [29]

Rovnoměrně vyhřívaná plocha topného MEMS má průměr 100 μm a díky malé tepelné hmotě umožňuje změny o 1200 °C za pouhých 100 ms. Nízké tepelné záření ohřívače umožňuje použití detektorů jako EDS při vysokých teplotách. To by při použití obyčejných ohřívačů nebylo možné v důsledku posunu spektra EDS. [28] Z důvodu, že je EDS detektor pokrytý tenkou ochrannou vrstvou hliníku, je detekce lehkých prvků, jako je například uhlík nepřesná. Řídící software umožňuje přímé odečítání hodnot teploty během používání.

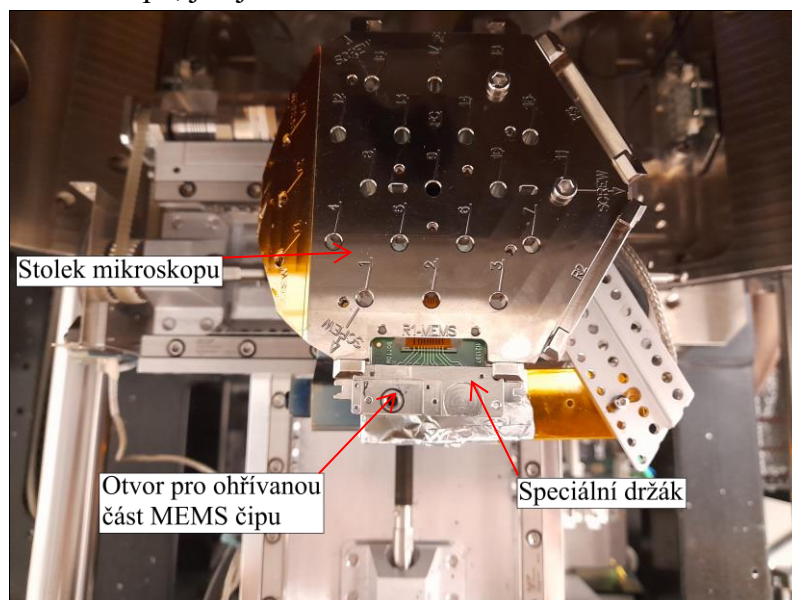
5.2 Zahřívání v komoře elektronového mikroskopu

Pro pozorování při zahřívání vzorku byl použit upravený mikroskop Scios, který je vidět na obrázku 5.2. Do stolku tohoto mikroskopu jsou zabudovány kontakty, aby bylo možné do něj nasadit chip pro ohřev. Do komory mikroskopu vedou trysky pro připouštění různých typů plynů. Tlak připouštěného plynu je ovládán manuálním ventilem tlakových lahví.



Obrázek 5.2 Upravený elektronový mikroskop Scios

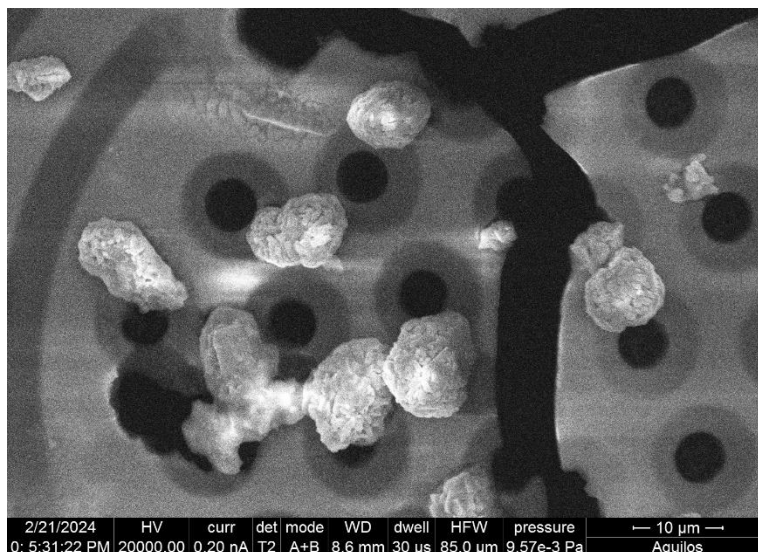
MEMS čip pro ohřívání je nejprve uchycen do speciálního držáku. Pomocí zkoušečky je možné otestovat, zda je čip uchycen v držáku správně a všechny kontakty jsou na svém místě. Držák s čipem je následně uchycen na kraj pohyblivého stolku elektronového mikroskopu, jak je vidět na obrázku 5.3.



Obrázek 5.3 Stolek elektronového mikroskopu s uchyceným držákem MEMS čipu

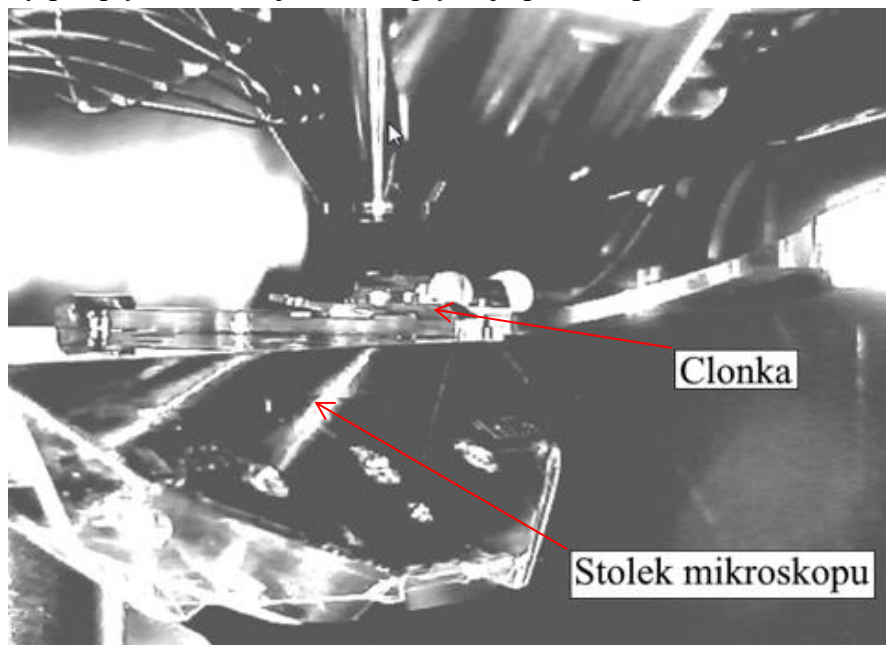
Vzorky katodových materiálů jsou ve formě prášků nanášeny na plochu čipu určenou pro ohřev. V držáku je k těmto účelům otvor, který ohraničuje část určenou pro ohřev. Je vhodné aplikovat vzorky do prostřední sekce odhalené části čipu, kde je ohřev

nejintenzivnější. Zároveň by se vzorku nemělo aplikovat příliš mnoho, protože při velkém množství vzorku na čipu dochází k jeho poměrně brzkému prasknutí, jak je vidět na obrázku 5.4.



Obrázek 5.4 Prasknutí MEMS čipu

Aby bylo dosaženo podmínek bližších pyrometalurgické recyklaci, byl do prostoru vzorku během experimentu připouštěn kyslík. To bylo realizováno pomocí speciální clonky, kterou se vzorek přikryl z horní strany, jak je vidět na obrázku 5.5. Do clonky vedly přívody pro plyn, takže největší tlak plynu je pouze v prostoru vzorku.



Obrázek 5.5 Umístění clonky pro připouštění plynů

Tlak v prostoru vzorku se pohyboval v desítkách Pa. V přítomnosti jakékoli atmosféry je podstatně zhoršena pozorovací schopnost, jelikož elektrony interagují

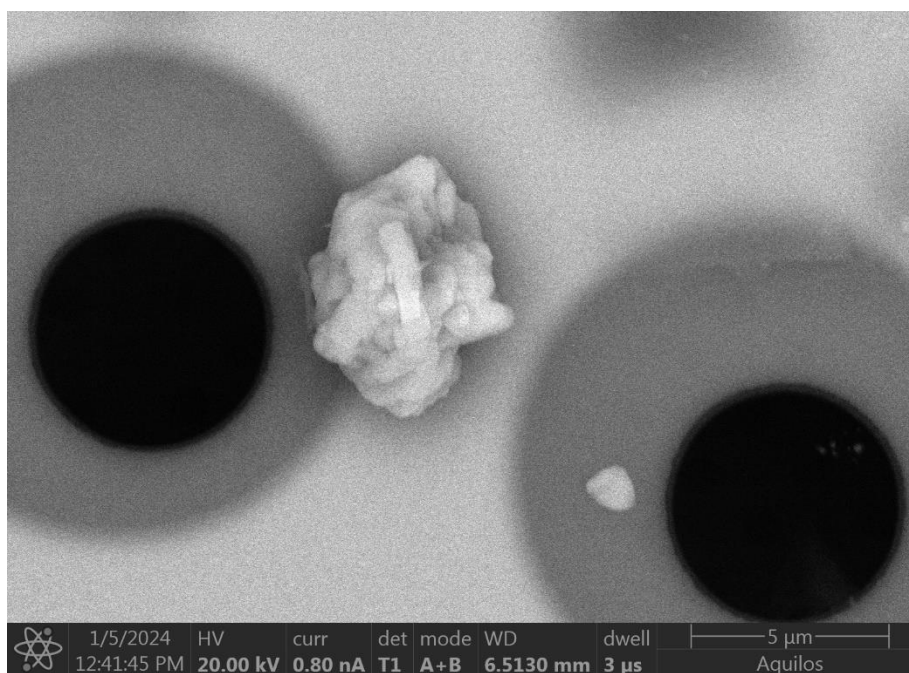
s atmosférou a nemusí doletět až ke vzorku. Zároveň má elektronový mikroskop systém, který při dosažení určitého tlaku automaticky uzavírá elektronovou trysku, aby nedošlo k její kontaminaci. Z toho důvodu byl tlak kyslíkové atmosféry v prostoru vzorku relativně nízký, v řádech desítek Pa.

K ohřevu docházelo postupně od teploty 100 °C po 1200 °C. Teplota byla zvyšována o 20 °C zhruba po jedné minutě.

5.3 Ověření funkčnosti zvolené metody

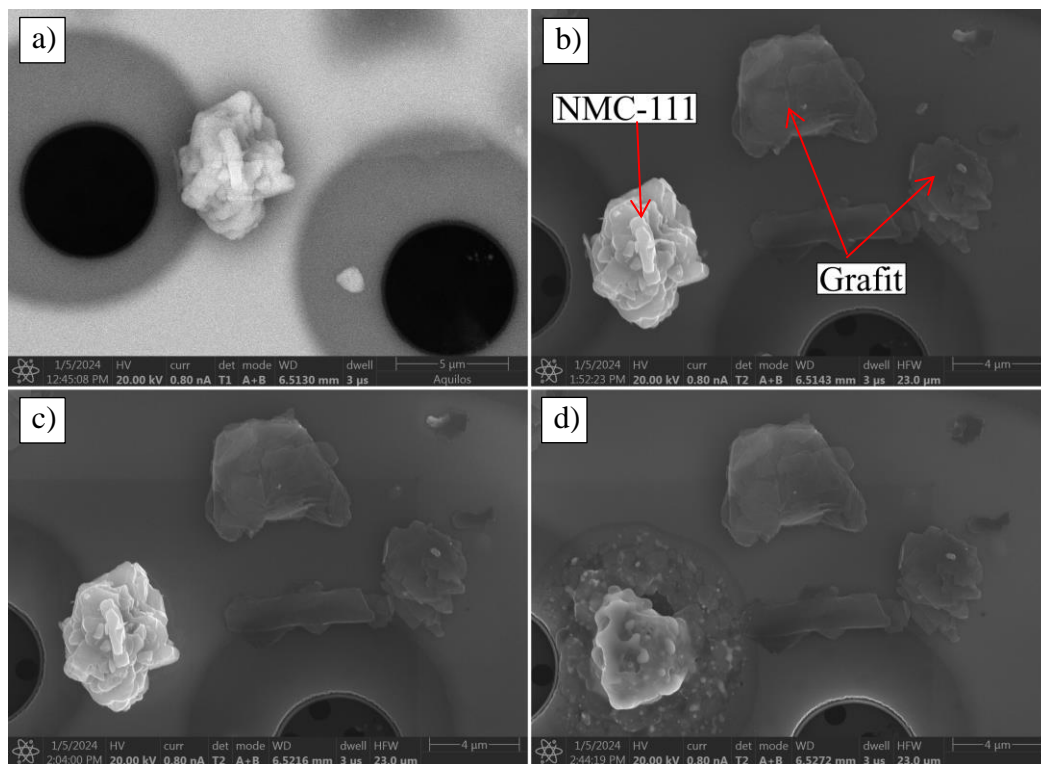
Pro ověření, zda zvolená metoda pozorování funguje, byl vzorek zahříván pomocí MEMS čipu v komoře elektronového mikroskopu a bylo pozorováno, zda dojde k očekávanému tavení a změně struktury. Testovacím vzorkem byla směs NMC-111 a grafitu v poměru 1:1. Během testovacího měření bylo v komoře vakuum.

Jednou z variant nanesení vzorku na čip bylo rozmíchání vzorku v ethylalkoholu, aplikování na čip a následné odpaření ethylalkoholu. Ukázalo se však, že to není nutné, a vzorek na čipu po odčerpání atmosféry drží i po pouhém nasypání, jak je vidět na obrázku 5.6.



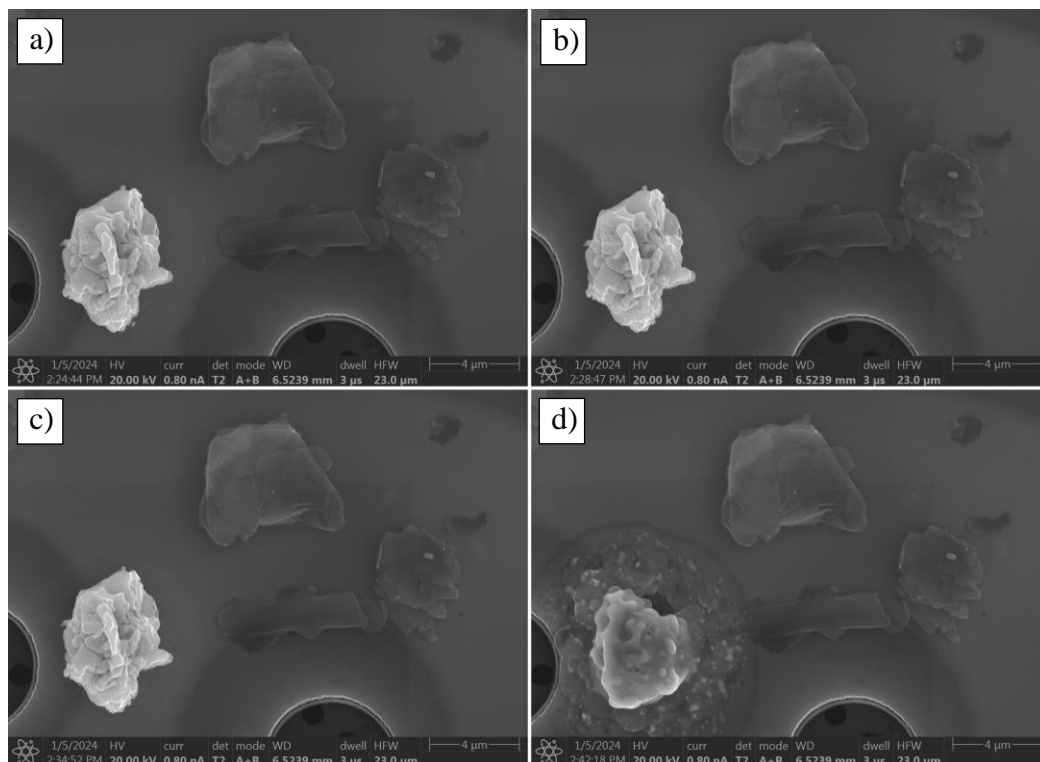
Obrázek 5.6 NMC částice aplikovaná na čipu

Teplota se postupně zvyšovala po 10 °C v nepravidelných intervalech, jelikož se při každé nastavené teplotě čekalo, zda se se vzorkem něco zásadního stane. Průběh změny vzorku se zvyšující se teplotou je vidět na obrázku 5.7.



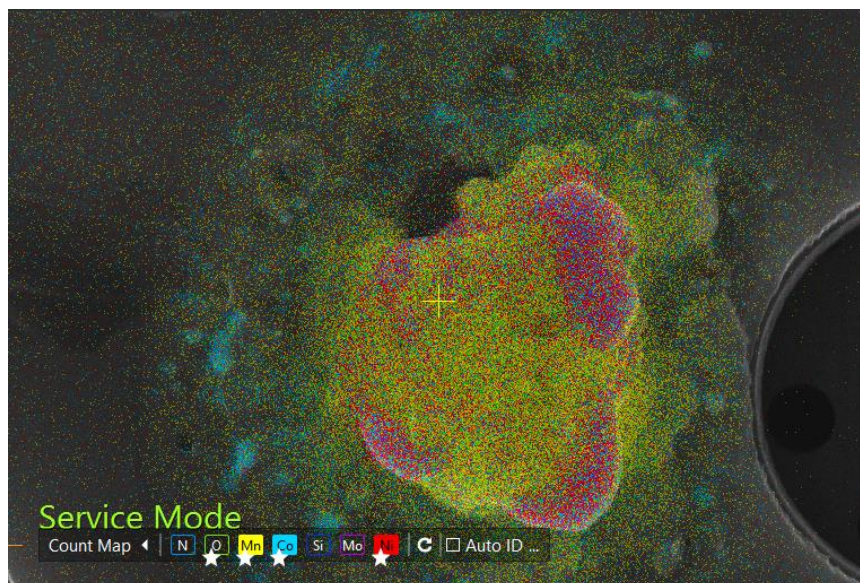
Obrázek 5.7 NMC částice při teplotě a) 180 °C, b) 800 °C, c) 920 °C, d) 1020 °C

Na NMC částici nebyly do teploty 800 °C pozorovány žádné patrné změny. Od teploty 800 °C se začala NMC částice postupně rozpadat, až při teplotě 1020 °C došlo k jejímu roztavení. K roztavení částice nedošlo ihned při teplotě čipu 1020 °C. Částice se v průběhu zhruba osmnácti minut postupně prohřívala a po uplynutí těchto osmnácti minut se roztavila, jak je vidět v části d) obrázku 5.8.



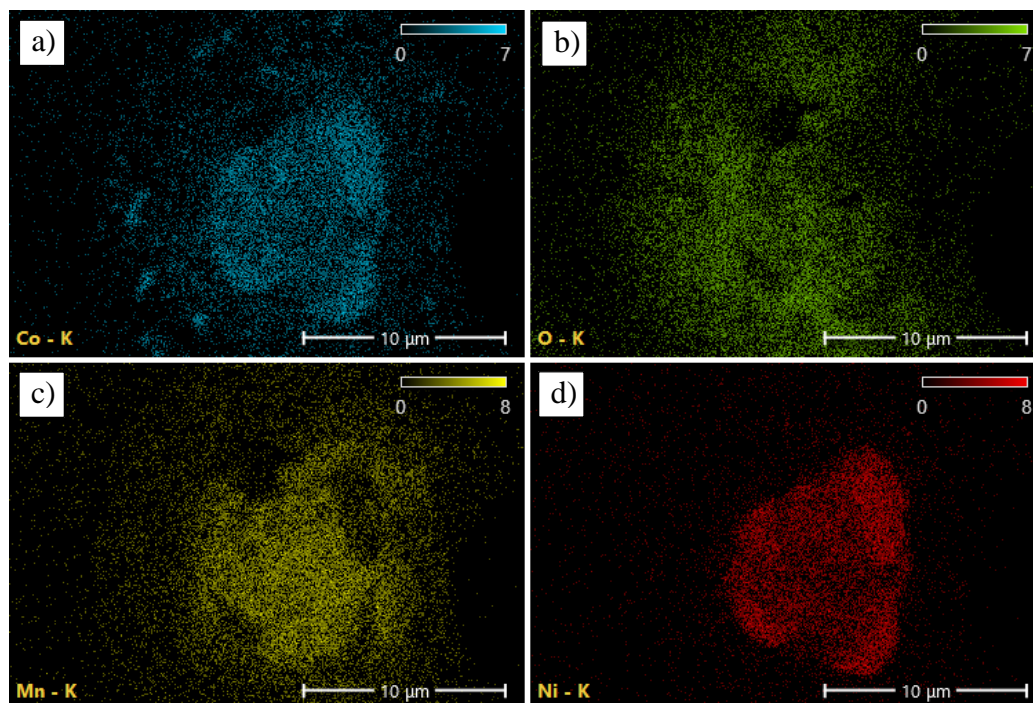
Obrázek 5.8 NMC částice při teplotě 1020 °C v čase a) 0 min, b) 4 min, c) 10 min, d) 18 min

Následně bylo provedeno ověření funkčnosti EDS. V NMC částici jsou přítomny tyto prvky: Li, Ni, Mn, Co, O. Se znalostí této skutečnosti bylo prokázáno, že EDS měří správně, jak je vidět na obrázku 5.9. Lithium není možno pomocí EDS detekovat z důvodu jeho nízké atomové hmotnosti. Použitý elektronový mikroskop nebyl schopný příliš dobře měřit ani přítomnost lehkých prvků, jako je na příklad uhlík. Je tomu tak z toho důvodu, že EDS detektor je pokrytý tenkou vrstvou hliníku, která má ochrannou funkci detektoru. Počet detekovaných vzorků byl v případě uhlíku násobně menší než u těžších prvků.



Obrázek 5.9 Mapování rozložení prvků pomocí EDS

Pomocí EDS je možné pozorovat, kde se jednotlivé prvky nacházejí, jak je vidět na obrázku 5.10. Je patrné že došlo k oddělení jednotlivých složek NMC. V objemnější části se nacházely převážně složky niklu a kobaltu, větší části taveniny kolem pak byly také tvořeny kobaltem. V případě složky manganu došlo k výrazně většímu rozlití a měla méně celistvý objem na místech v částici, kde došlo k nárustu obsahu niklu a kobaltu, a k poklesu obsahu manganu.



Obrázek 5.10 Mapování rozložení jednotlivých prvků zvláště, a) kobalt, b) kyslík, c) mangan, d) nikl

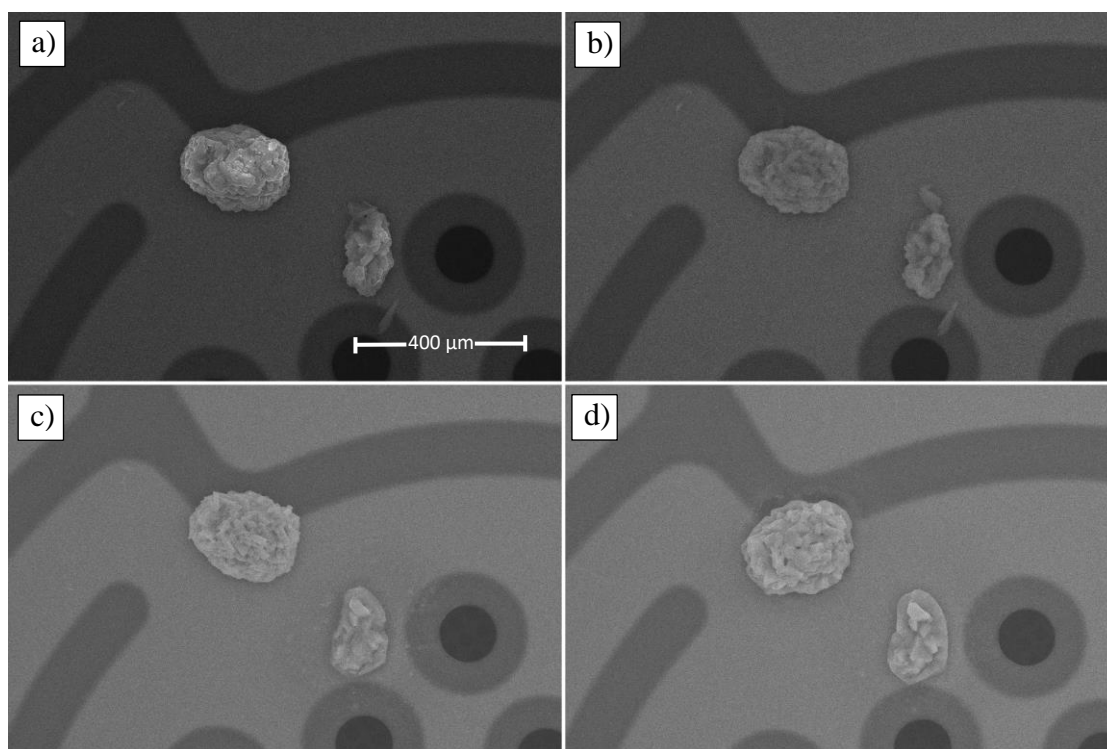
V tabulce 5.1 jsou změřena atomární a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků. Název katodového materiálu NMC-111 znamená, že jsou složky Ni, Mn a Co zastoupeny v poměru 1:1:1, což odpovídá naměřeným hodnotám v tabulce 5.1, a lze tedy prohlásit, že EDS měří správně.

Tabulka 5.1 Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků

Prvek	Atomová %	Atomová %, chyba měření	Hmotnostní %	Hmotnostní %, chyba měření
Ni	8,48	0,40	21,41	1,01
Mn	9,09	0,20	21,41	0,50
Co	8,89	0,40	22,17	0,76
O	73,54	1,62	35,01	1,26

5.4 NMC – 111

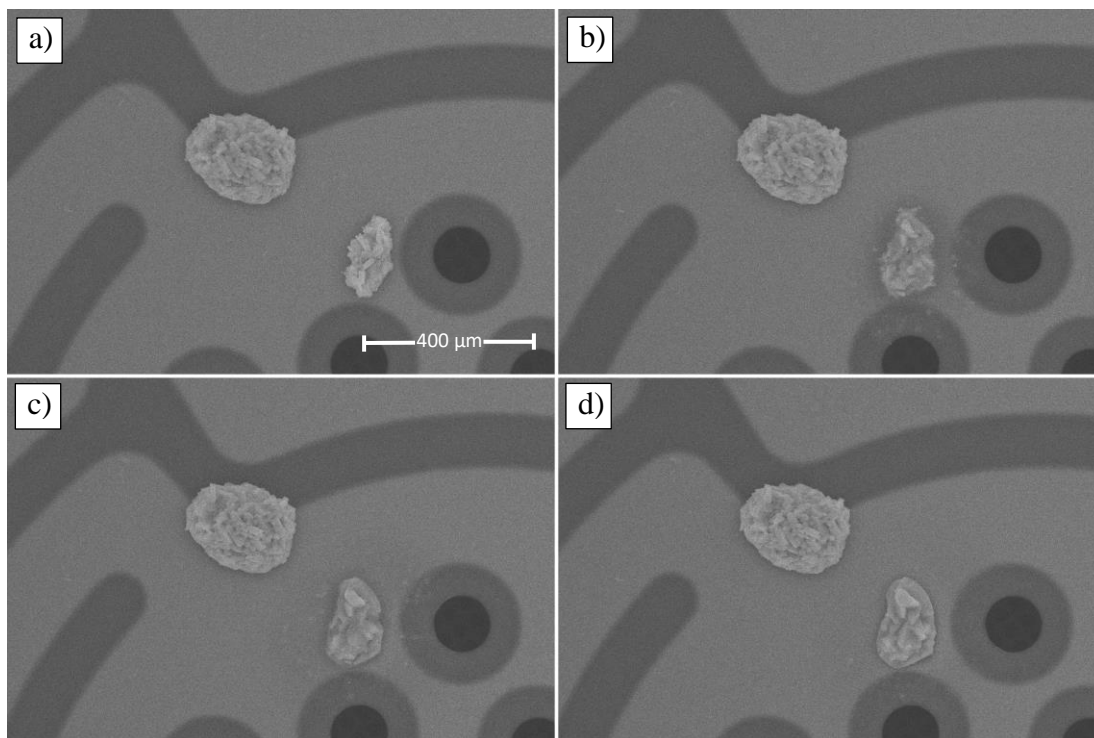
Pro dosažení podmínek bližších při používání pyrometalurgické recyklace byly NMC částice zahřívány v kyslíkové atmosféře. Tlak kyslíkové atmosféry v komoře byl kolem 25 Pa. Ohřev probíhal za teplot 100–1200 °C a jeho průběh je na obrázku 5.11.



Obrázek 5.11 NMC částice v kyslíkové atmosféře při teplotě a) 260 °C, b) 740 °C, c) 1000 °C, d) 1100 °C

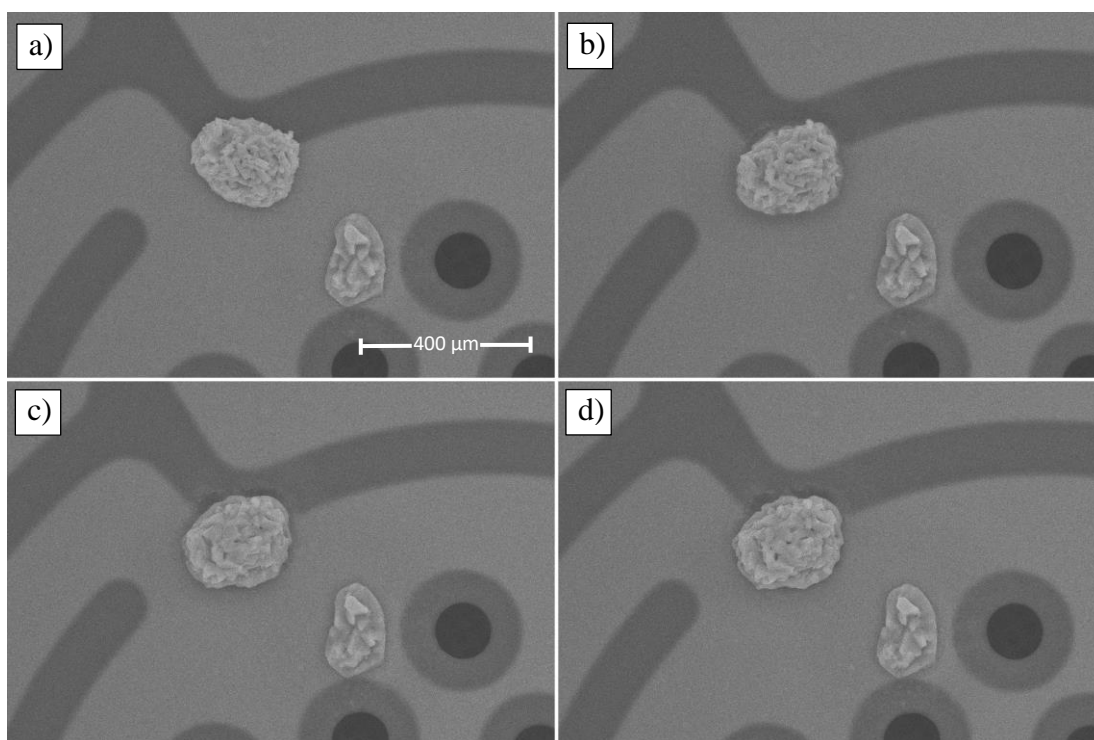
K roztavení menší pozorované částice (vpravo) došlo při nižší teplotě, 1000 °C, oproti 1100 °C v případě větší pozorované částice (vlevo). Tavení menší částice také probíhalo

kratší čas, 4 minuty, oproti 18 minutám u větší částice. Průběh tavení menší částice je na obrázku 5.12.



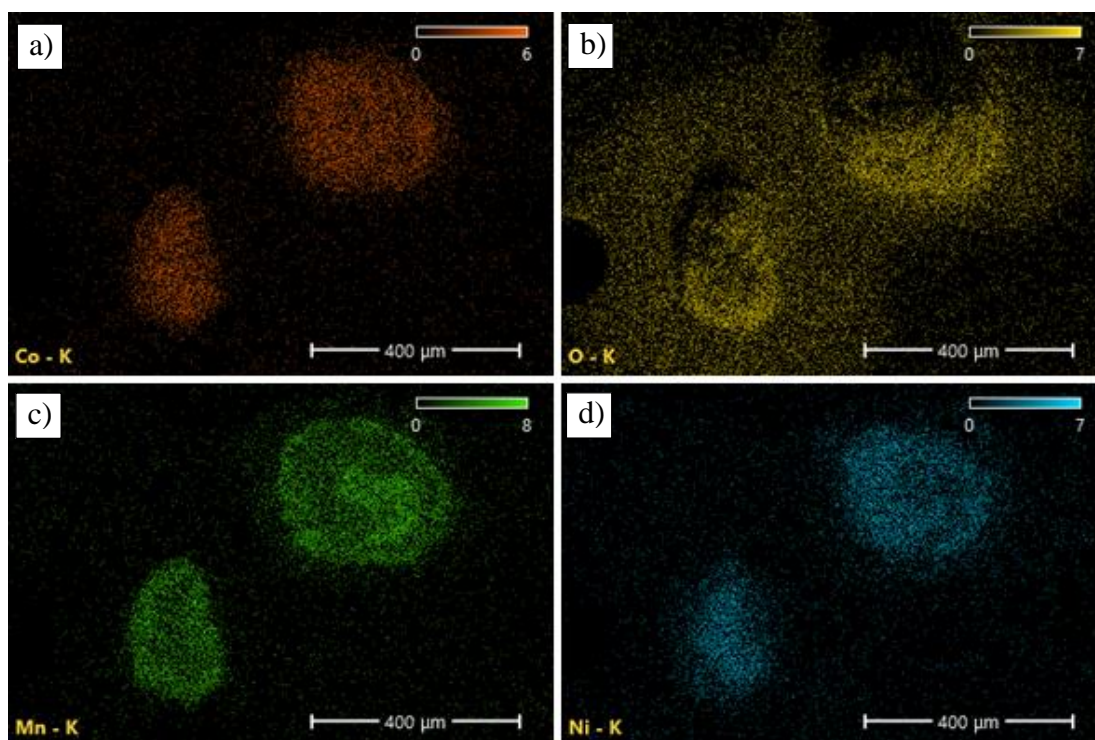
Obrázek 5.12 Tavení menší NMC částice při teplotě 1000 °C v čase a) 0 min, b) 1 min, c) 2 min, d) 4 min

Tavení větší částice probíhalo za větší teploty a delší čas kvůli velikosti a větší vzdálenosti od topné části čipu, jak je vidět na obrázku 5.13.



Obrázek 5.13 Tavení větší NMC částice při teplotě 1100 °C v čase a) 0 min, b) 4 min, c) 10 min, d) 18 min

Na výsledcích z EDS je možno na obrázku 5.14 vidět oddělení složek po tavení. Kobalt byl zastoupen rovnoměrně v celé tavenině. Nikl se nacházel převážně ve vnitřní části taveniny, naproti tomu mangan tvořil společně s kobaltem většinu vnější části taveniny. Díky detekci kyslíku je vidět, kde se nacházelo zoxidované lithium Li_2O . Jak již bylo zmíněno, lithium není pomocí EDS možné detekovat kvůli jeho nízké atomové hmotnosti.



Obrázek 5.14 Mapování rozložení jednotlivých prvků roztavených NMC částic pomocí EDS, a) kobalt, b) kyslík, c) mangan, d) nikl

V tabulkách 5.2 a 5.3 je vidět rozdíl v atomovém a hmotnostním zastoupení jednotlivých prvků před a po zahřátí vzorku NMC-111.

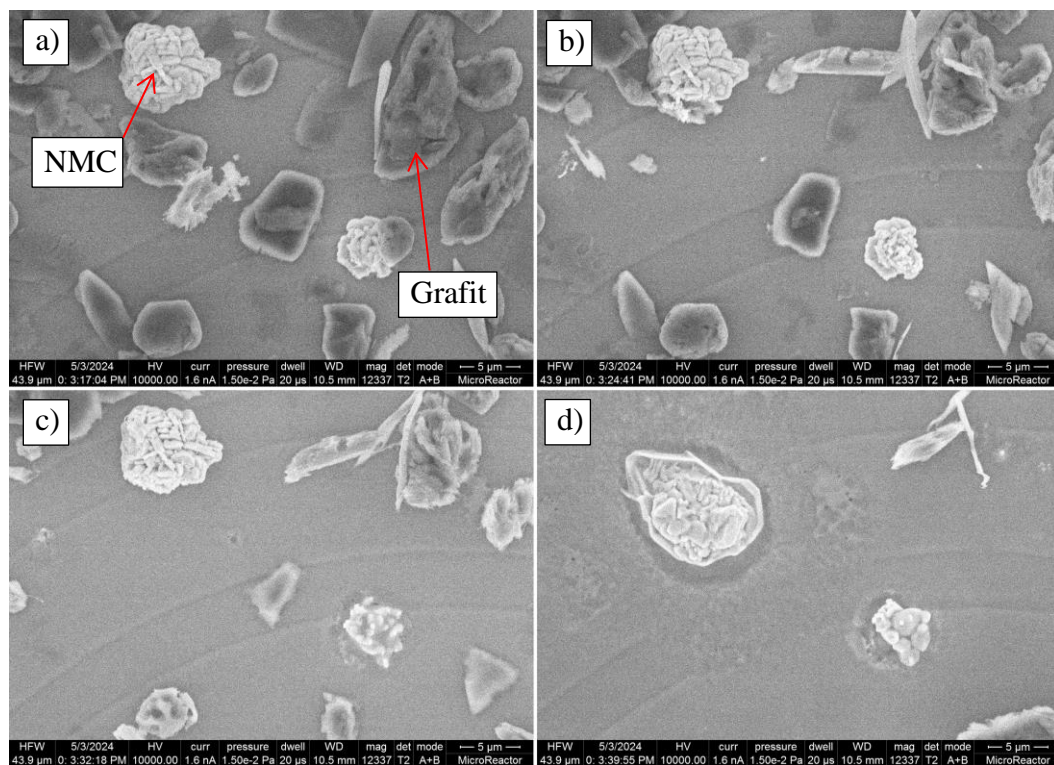
Tabulka 5.2 Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků před zahřátím NMC-111

Prvek	Atomová %	Atomová %, chyba měření	Hmotnostní %	Hmotnostní %, chyba měření
O	85,59	1,75	62,15	1,13
Mn	5,68	0,00	14,69	0,56
Co	5,68	0,00	15,25	0,56
Ni	3,06	0,00	7,91	0,56

Tabulka 5.3 Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků po zahřátí NMC-111

Prvek	Atomová %	Atomová %, chyba měření	Hmotnostní %	Hmotnostní %, chyba měření
O	86,85	0,86	64,62	0,84
Mn	4,53	0,00	11,70	0,28
Co	4,09	0,00	11,42	0,28
Ni	4,53	0,00	12,26	0,28

Pro zjištění, zda grafit nereaguje s NMC-111 byla v mikroskopu zahřívána směs NMC-111 a grafitu v poměru 3:7. Průběh zahřívání je vidět na obrázku 5.15.

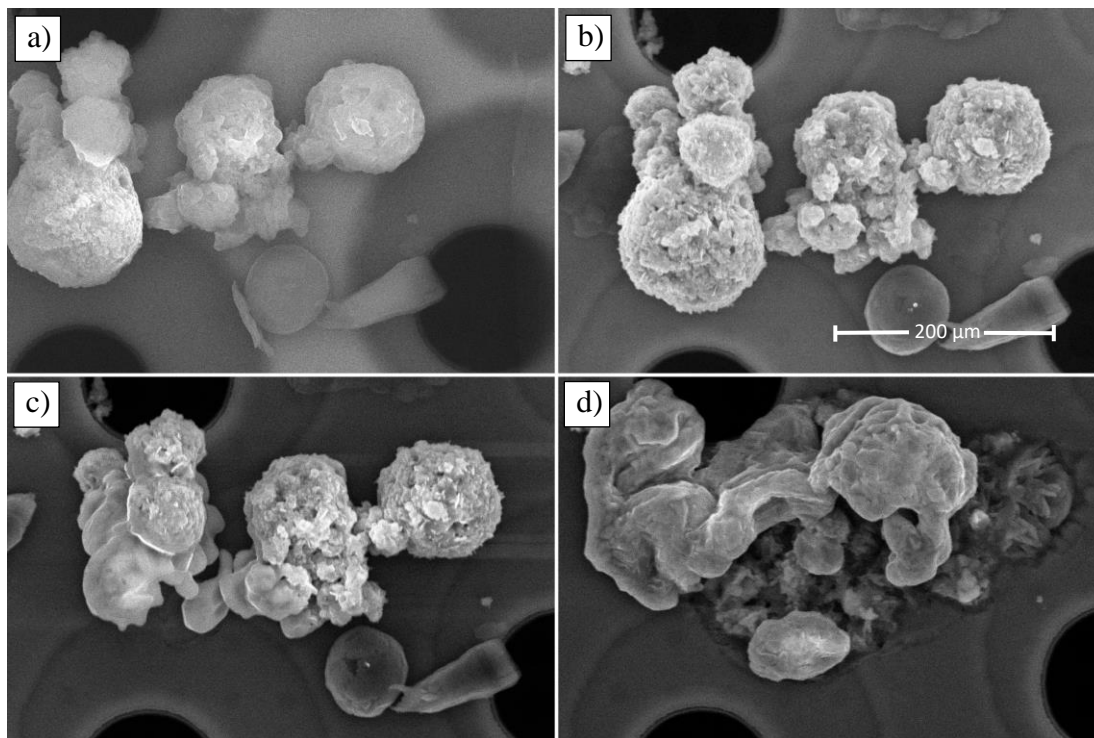


Obrázek 5.15 Vzorek LFP a grafitu v poměru 3:7 v kyslíkové atmosféře při teplotě a) 800 °C, b) 825 °C, c) 880 °C, d) 960 °C

Je vidět, že veškerý grafit byl spálen a žádným způsobem nereagoval s NMC-111. K roztavení NMC-111 došlo při teplotě 960 °C, což odpovídá předchozím experimentům.

5.5 LFP

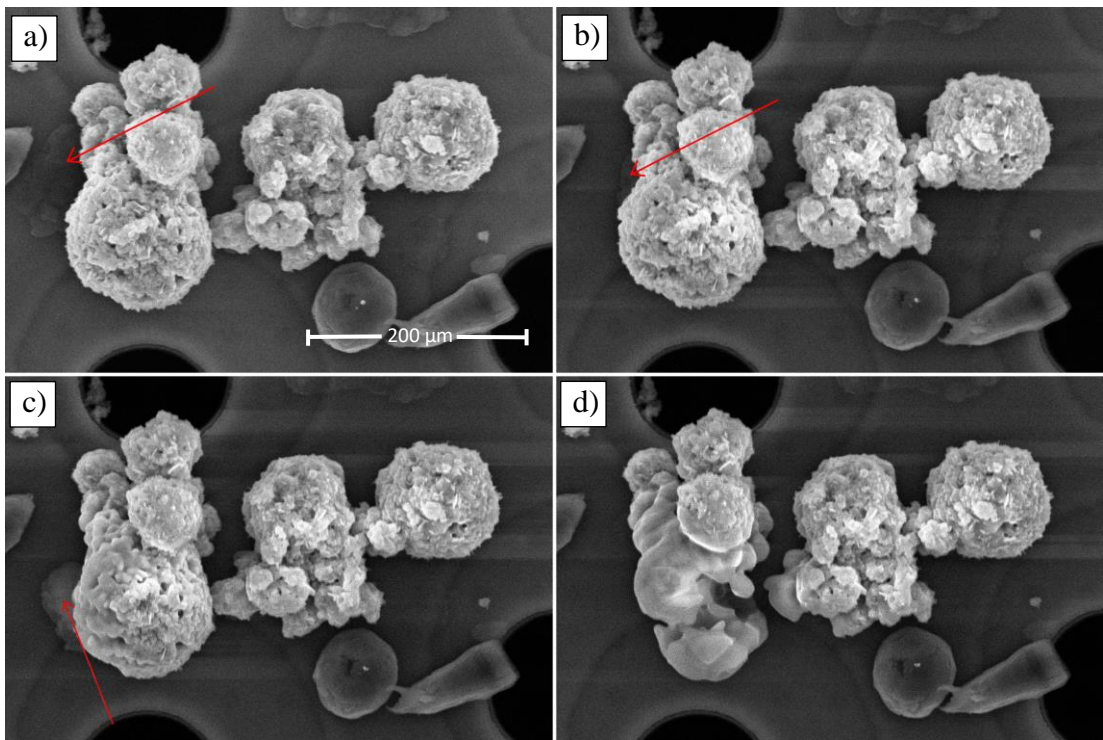
Částice LFP byly zahřívány při teplotách 100–960 °C v kyslíkové atmosféře o tlaku 50 Pa. Průběh zahřívání je vidět na obrázku 5.16.



Obrázek 5.16 LFP částice v kyslíkové atmosféře při teplotě a) 140 °C, b) 680 °C, c) 820 °C, d) 960 °C

Nejprve došlo k roztavení na levé části shluku částic při teplotě 820 °C, jak je vidět v části c) obrázku 5.16. Ke kompletnímu roztavení celého shluku částic pak došlo při teplotě 960 °C.

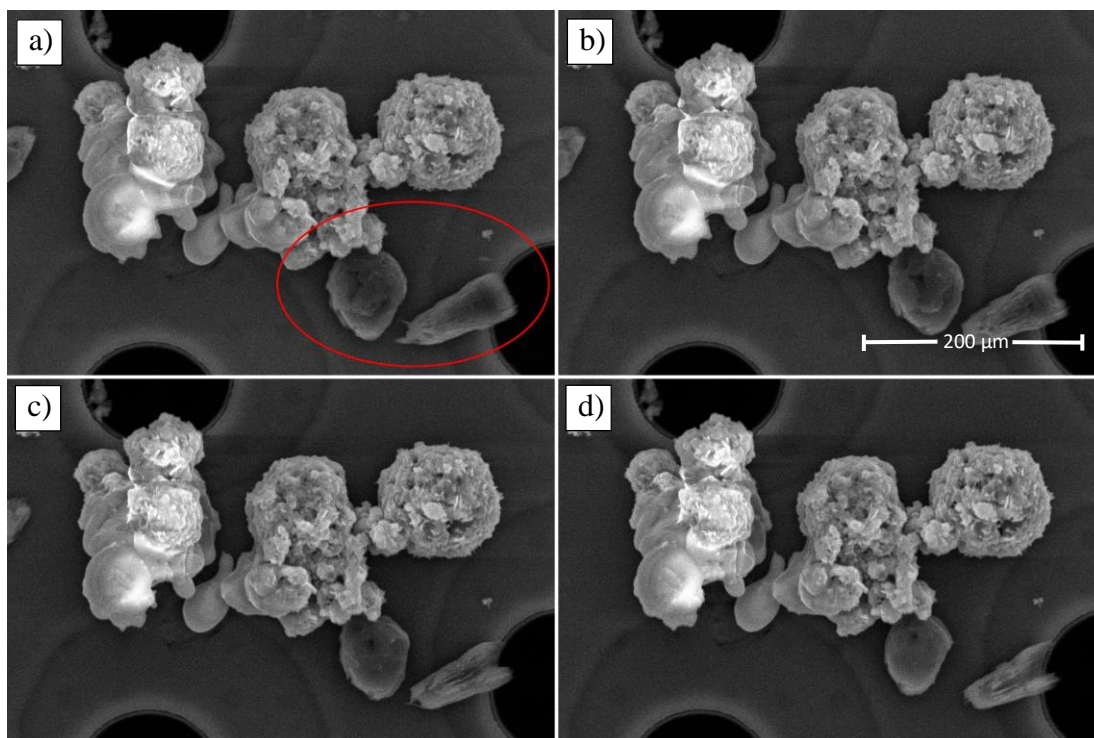
Na dřívější roztavení levé části měly vliv částice grafitu, které s LFP reagovaly. Nejprve tedy reagoval grafit na levé straně, kde byl k LFP blíže, jak je ukázáno na obrázku 5.17.



Obrázek 5.17 Reakce LFP částic s grafitem (označeným šipkami) v čase a) 0 min při teplotě 700 °C, b) 15 min při teplotě 760 °C, c) 18 min při teplotě 780 °C, d) 23 min při teplotě 820 °C

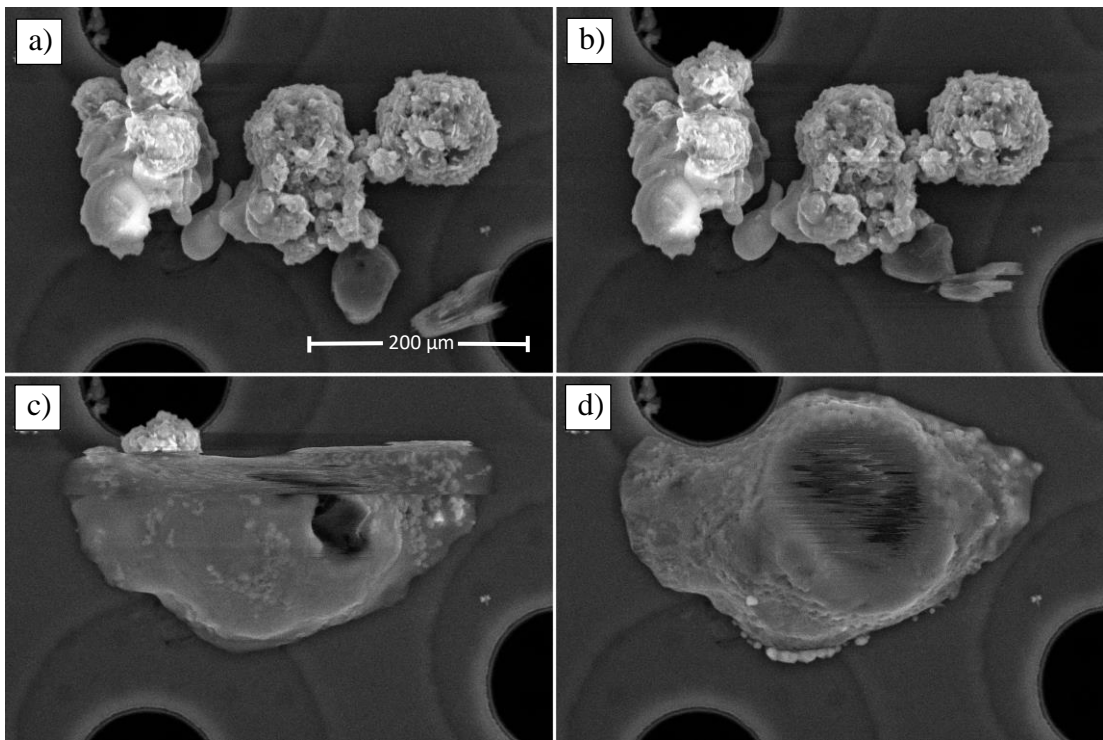
V části c) obrázku 5.17 můžeme pozorovat, jak dochází k tavení v místě, kde částice reaguje s grafitem, který je v obrázku označen šipkami.

Na obrázku 5.18 je možné pozorovat hoření grafitu za teploty 960 °C. Je zde patrné, jak grafitu, který je v obrázku zvýrazněn červenou elipsou, postupně ubývá na objemu.



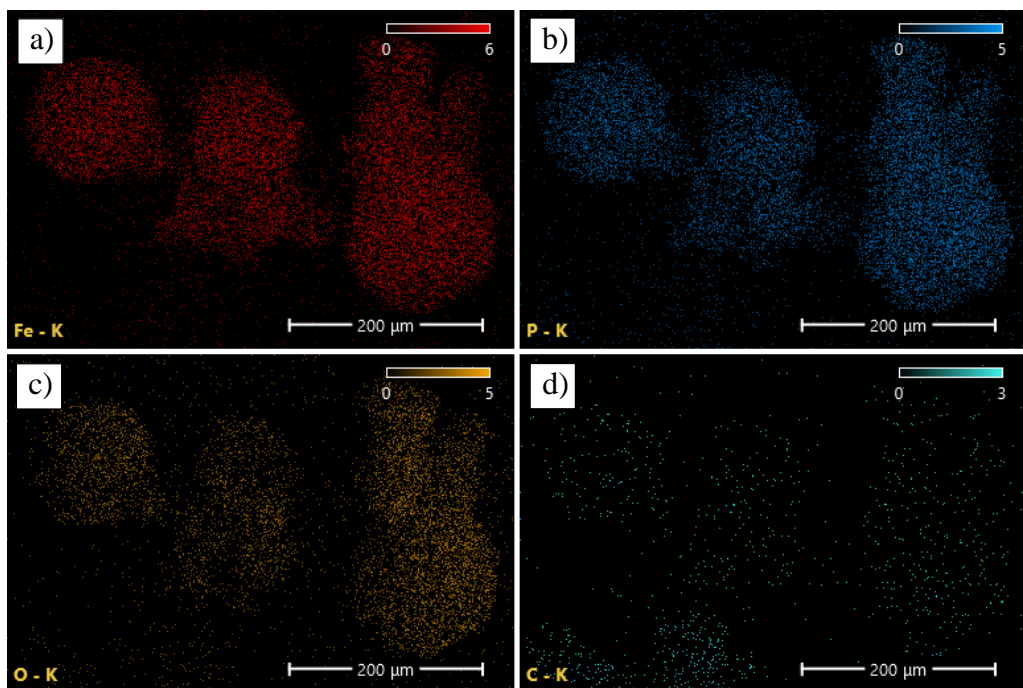
Obrázek 5.18 Hoření grafitu (označeno červeně) při teplotě 960 °C v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 9 min, d) 13 min

Dále je možné pozorovat, jak se grafit v části b) obrázku 5.19 přiblíží k LFP částicím a následuje roztavení celého shluku částic.

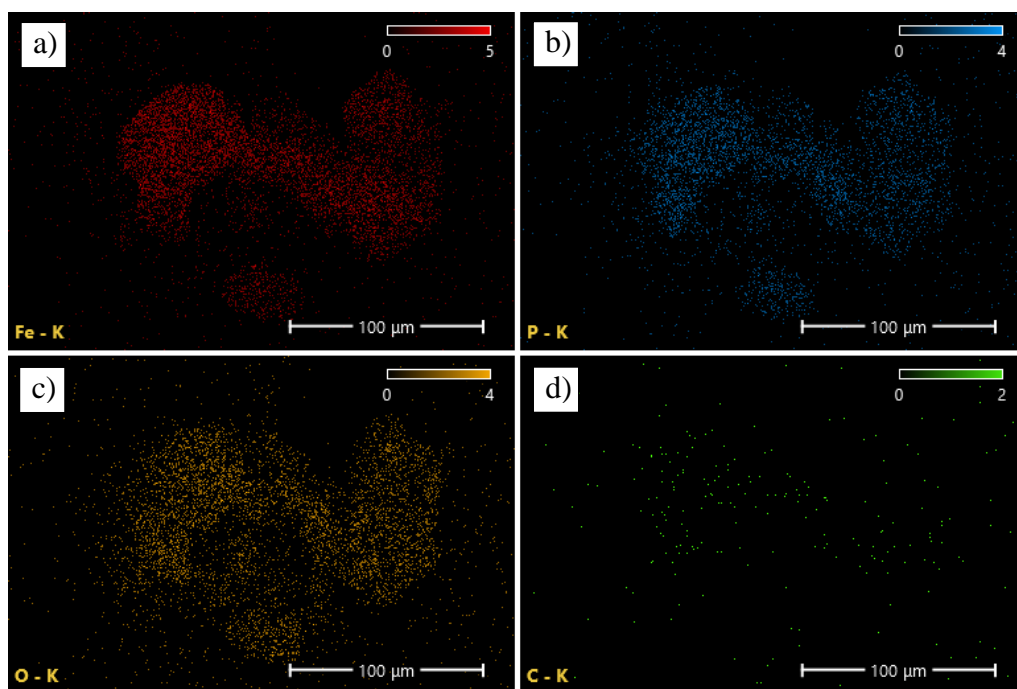


Obrázek 5.19 Interakce grafitu s LFP částicemi v čase a) 0 s, b) 22 s, c) 42 s, d) 54 s

Na obrázcích 5.20 a 5.21 můžeme pozorovat porovnání rozložení jednotlivých prvků v LFP vzorku před a po tavení.



Obrázek 5.20 Mapování rozložení jednotlivých prvků LFP částic před roztavením pomocí EDS, a) železo, b) fosfor, c) kyslík, d) uhlík



Obrázek 5.21 Mapování rozložení jednotlivých prvků roztavených LFP částic pomocí EDS, a) železo, b) fosfor, c) kyslík, d) uhlík

V tabulkách 5.4 a 5.5 je vidět rozdíl v atomovém a hmotnostním zastoupení jednotlivých prvků před a po zahřátí vzorku LFP. Po roztavení došlo k nárůstu obsahu kyslíku a k poklesu obsahu fosforu.

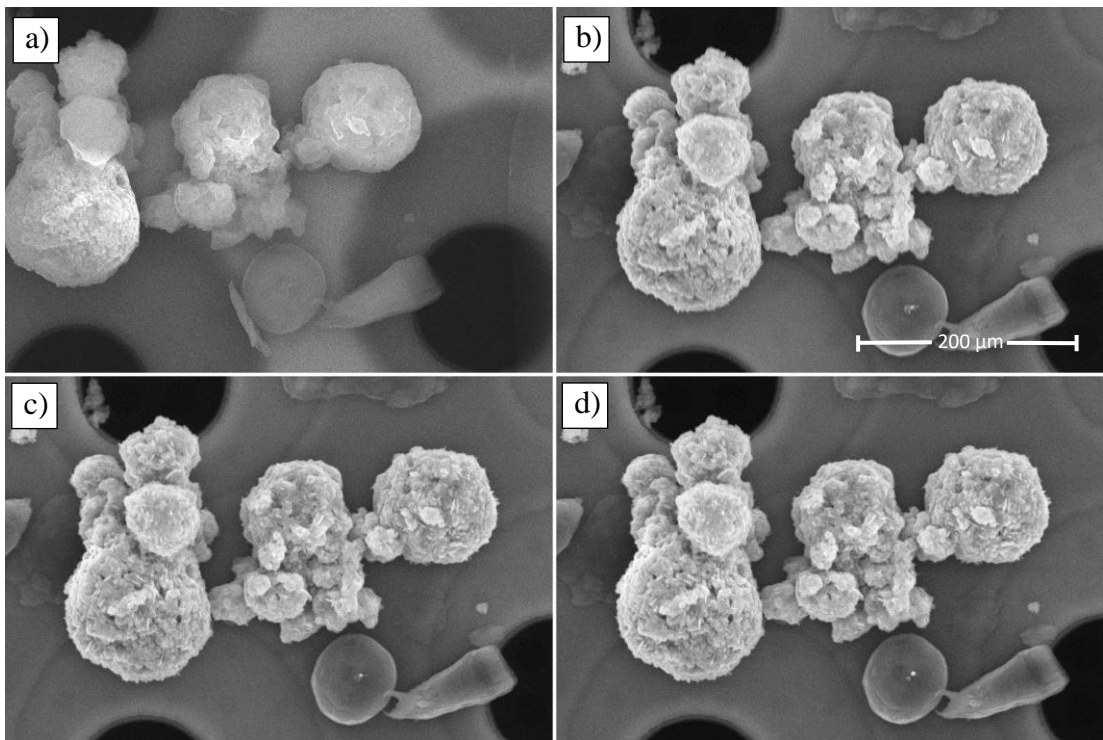
Tabulka 5.4 Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků před zahřátím LFP

Prvek	Atomová %	Atomová %, chyba měření	Hmotnostní %	Hmotnostní %, chyba měření
O	48,40	0,76	24,86	0,29
P	21,68	0,15	21,57	0,14
Fe	29,92	0,31	53,57	0,43

Tabulka 5.5 Atomová a hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků po zahřátí LFP

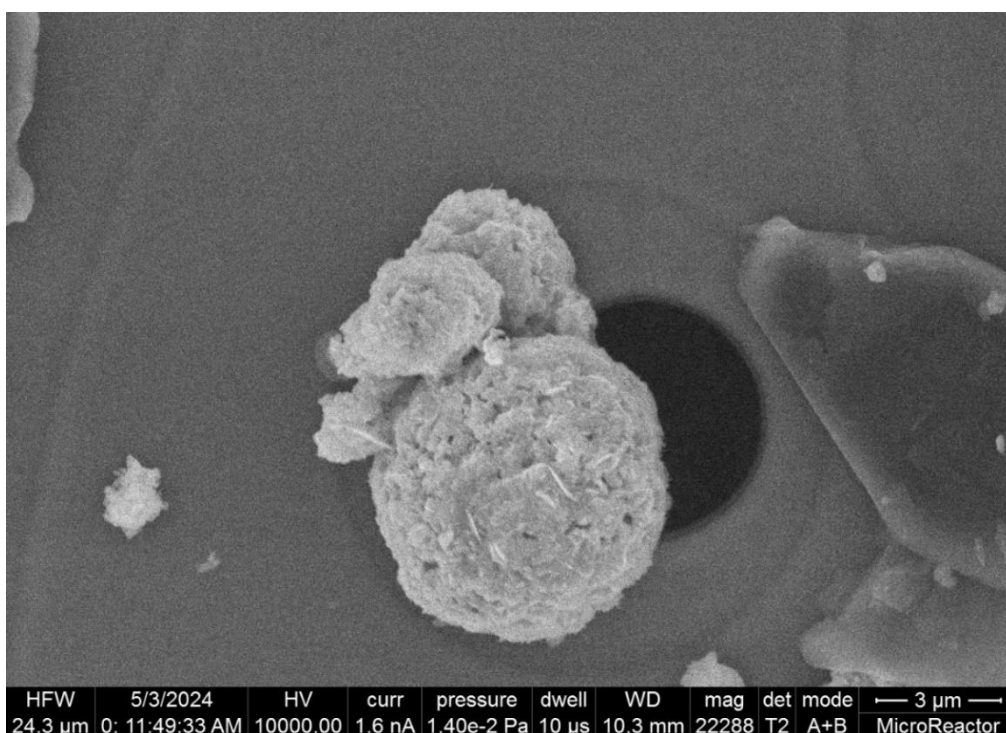
Prvek	Atomová %	Atomová %, chyba měření	Hmotnostní %	Hmotnostní %, chyba měření
O	51,05	0,81	26,17	0,45
P	16,91	0,32	16,69	0,30
Fe	32,05	0,32	57,14	0,60

Při teplotách 540–680 °C došlo k nárůstu objemu LFP částic a zároveň se na jejich povrchu vytvořily dendrity, jak je patrné z obrázku 5.22. Tyto dendrity jsou pravděpodobně výsledkem oxidace vzorku.



Obrázek 5.22 Tvorba dendritů na LFP částicích při teplotě a) 100 °C, b) 620 °C, c) 660 °C, d) 680 °C

K prokázání, že dendrity jsou výsledkem oxidace byl proveden experiment, kdy byl vzorek LFP zahříván za teplot, při kterých k tvorbě dendritů došlo, tj. 540–680 °C. Výsledek experimentu je vidět na obrázku 5.23.



Obrázek 5.23 Dendrity vytvořené na částici LFP

Na tomto vzorku bylo následně provedeno měření EDS. Pomocí EDS bylo změřeno prvkové zastoupení prvků na dvou oblastech. V oblasti 1 bylo větší zastoupení těchto dendritů, v oblasti 2 bylo pak zastoupení menší. Polohy těchto dvou měřených oblastí jsou zobrazena na obrázku 5.24.



Obrázek 5.24 Polohy oblastí pro měření prvkového zastoupení

Výsledek měření EDS je ukázán v tabulce 5.6. Z výsledků se dá prokázat, že dendrity vznikly v důsledku oxidace, jelikož je v oblasti 1 vyšší zastoupení kyslíku oproti oblasti 2.

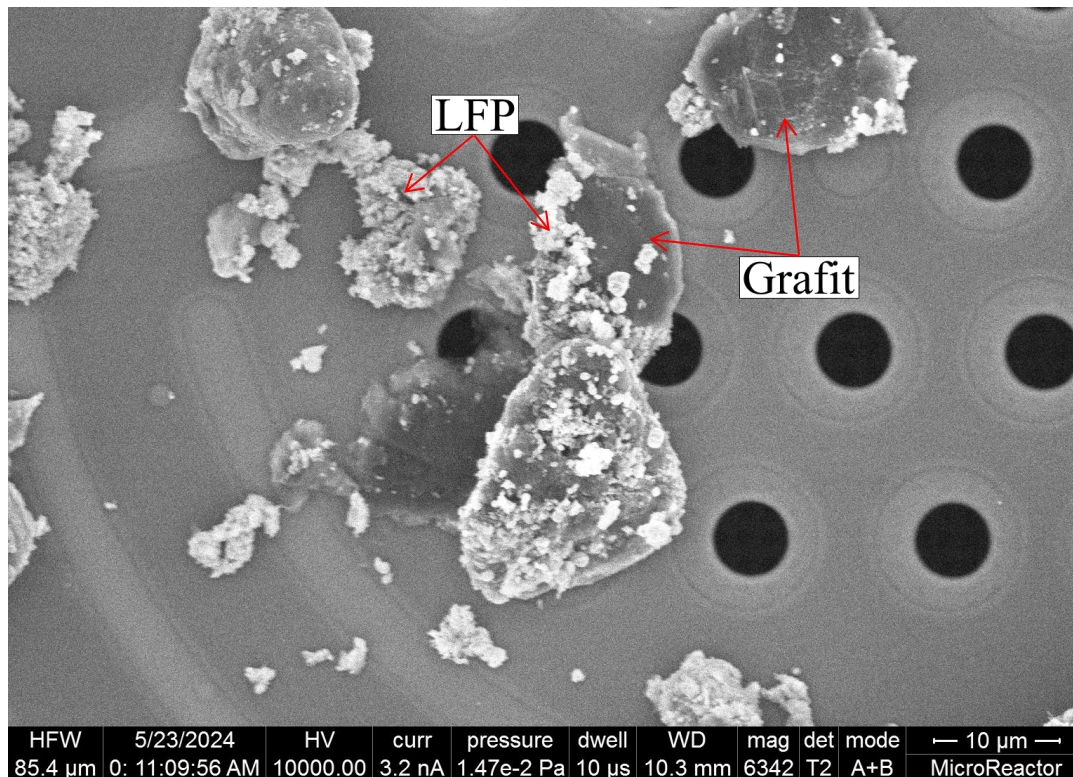
Tabulka 5.6 Porovnání prvkových zastoupení v měřených oblastech

Oblast 1			Oblast 2		
Prvek	Atomová %	Hmotnostní %	Prvek	Atomová %	Hmotnostní %
O	74,18	52,68	O	68,59	44,86
Fe	10,88	26,89	Fe	14,87	34,06
P	14,95	20,44	P	16,54	21,08

5.6 Rozemleté LFP akumulátory

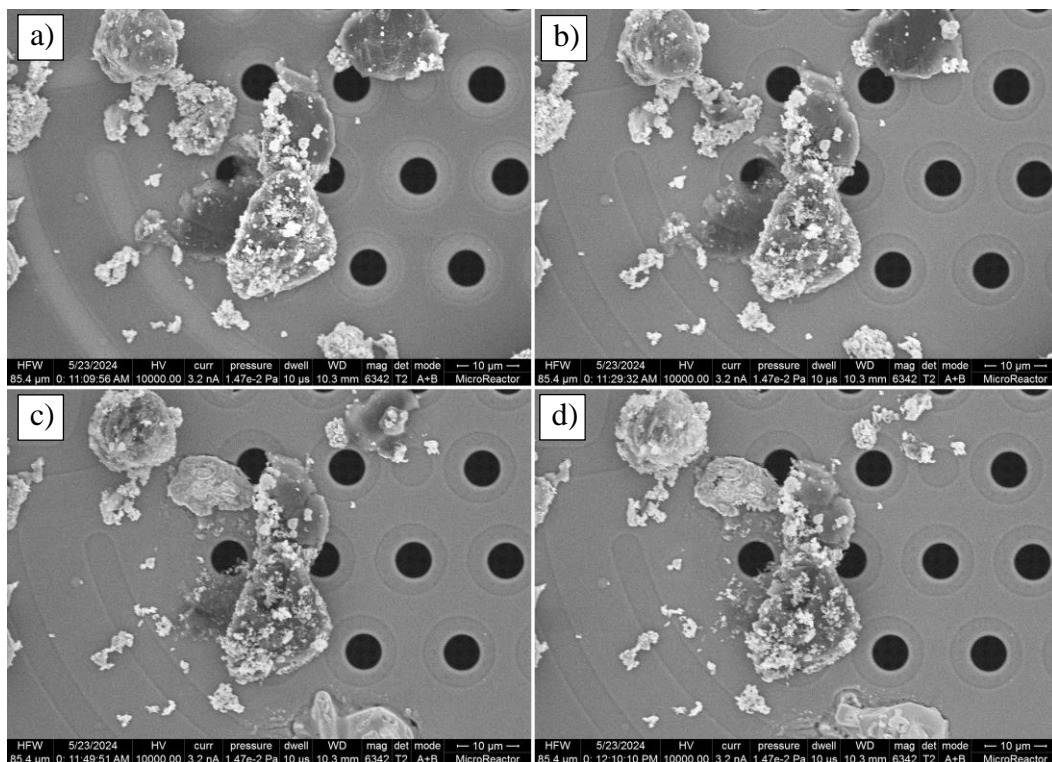
Vzorek rozemletých LFP akumulátorů obsahoval, stejně jako předchozí vzorek, elektrodový materiál LFP a grafit. Navíc byly ve směsi části Cu a Al, které se v akumulátorech používají jako proudové kolektory. Části Cu a Al byly však příliš velké a zakrývaly svou plochou podstatnou část ohřevné plochy čipu. Z toho důvodu nebylo možné je v experimentu pozorovat.

Na obrázku 5.25 můžeme pozorovat odlišnou strukturu oproti předešlým experimentům. LFP se zde vyskytuje v podobě velmi malých částic, které pokrývají větší částice grafitu.



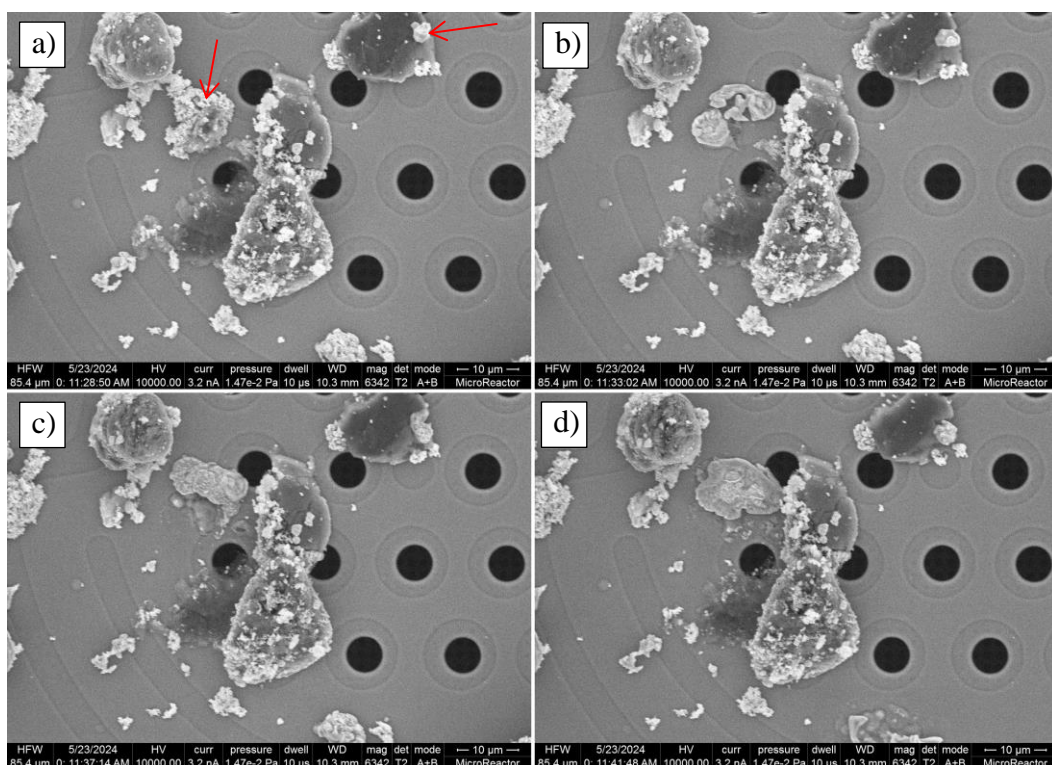
Obrázek 5.25 Struktura vzorku rozemletých LFP akumulátorů

Na obrázku 5.26 můžeme vidět průběh zahřívání směsi rozemletých LFP akumulátorů. Zahřívání bylo prováděno v kyslíkové atmosféře o tlaku 20 Pa.



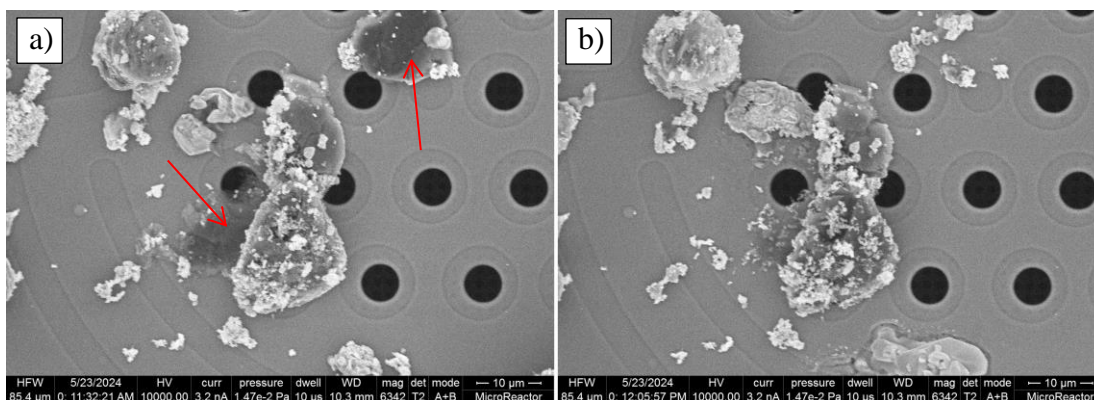
Obrázek 5.26 Rozemleté LFP akumulátory v kyslíkové atmosféře při teplotě
a) 600 °C, b) 860 °C, c) 940 °C, d) 1020 °C

K tavení docházelo za teplot od 860 °C. Na průběh tavení měl stejně jako v předchozím experimentu pozitivní vliv grafit. U LFP, částic které nebyly v kontaktu s grafitem, nedocházelo k tavení tak intenzivně, nebo k němu nedocházelo téměř vůbec. Průběh tavení za teplot 860–1020 °C je ukázán na obrázku 5.27.



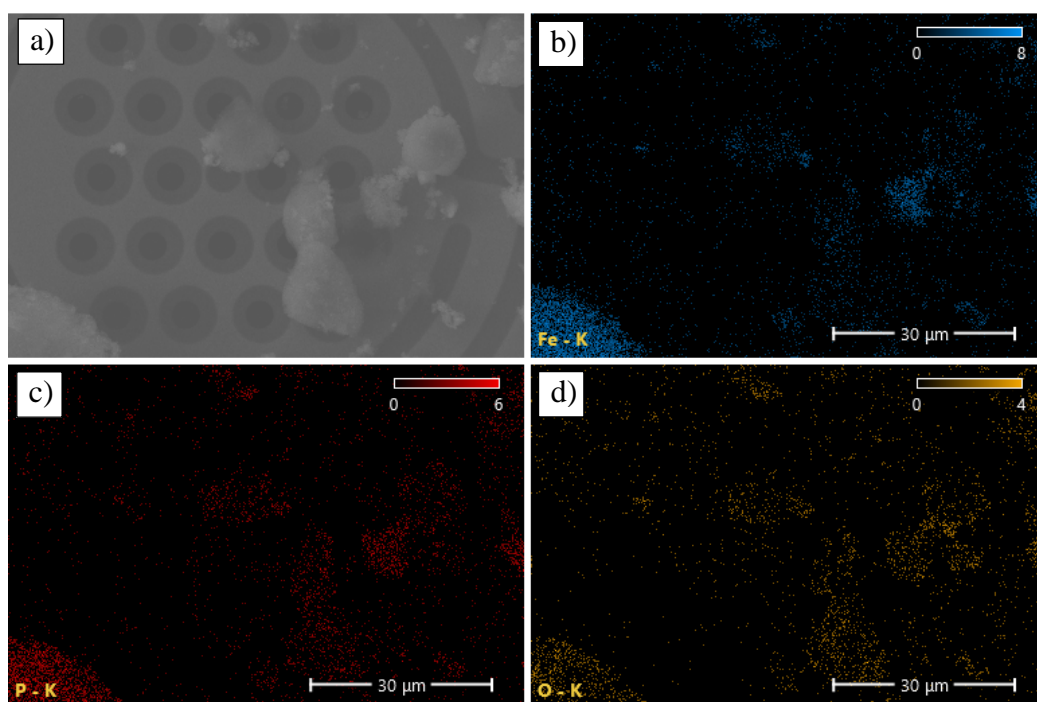
Obrázek 5.27 Tavení LFP částic v čase a) 0 min při teplotě 860 °C, b) 4 min při teplotě 880 °C, c) 8 min při teplotě 900 °C, d) 12 min při teplotě 920 °C

Zároveň docházelo opět vlivem kyslíkové atmosféry k hoření grafitu, jak je vidět na obrázku 5.28.



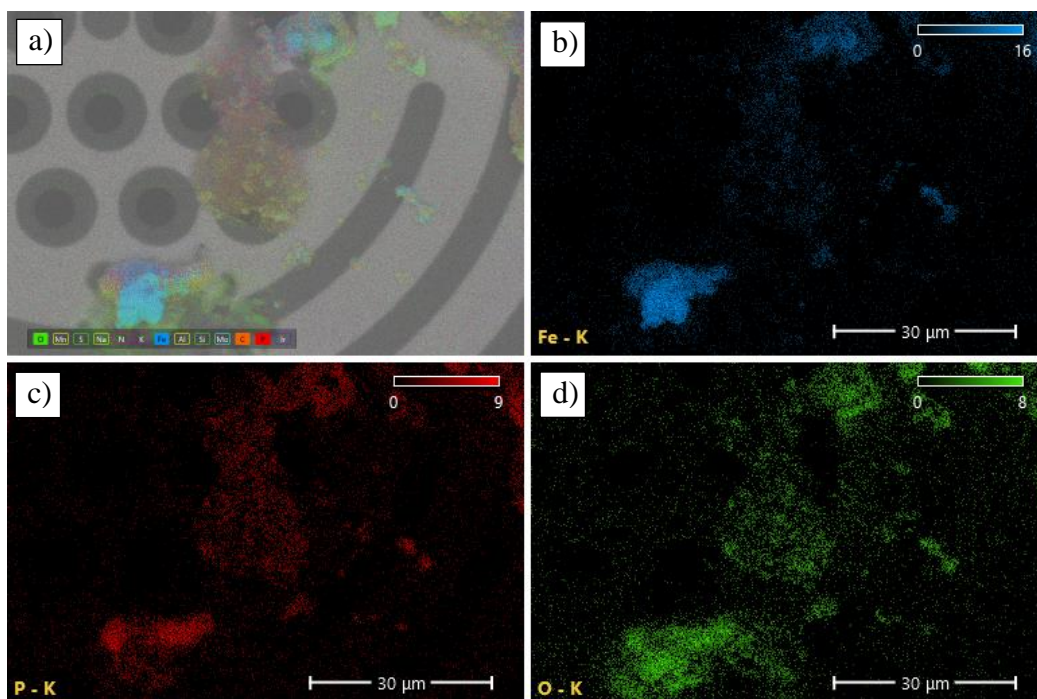
Obrázek 5.28 Hoření grafitu v čase a) 0 min při teplotě 880 °C, b) 5 min při teplotě 980 °C

Na obrázcích 5.29 a 5.30 je vidět porovnání rozložení jednotlivých prvků ve vzorku před a po zahřívání.



Obrázek 5.29 Mapování rozložení jednotlivých prvků LFP částic před roztavením pomocí EDS, a) mapovaný snímek, b) železo, c) fosfor, d) kyslík

Z obrázku 5.30 je patrné, že došlo k oddělení jednotlivých složek LFP



Obrázek 5.30 Mapování rozložení jednotlivých prvků LFP částic po roztavení pomocí EDS, a) všechny tři prvky, b) železo, c) fosfor, d) kyslík

6. ZÁVĚR

V rámci teoretické části bakalářské práce byla rozebrána problematika recyklace lithno-iontových akumulátorů. Úvod se zaměřuje na uvedení do problematiky. Je zde vysvětleno, z jakého důvodu jsou lithno-iontové akumulátory dnes hojně využívány, a proč bude v budoucnu podstatné využívání jejich recyklace. Dále je rozebíráno fungování akumulátorů, v rámci čehož je rozebrán interkalační proces a jednotlivé části akumulátorů, které zahrnují používané katodové materiály, anodové materiály a elektrolyty. Detailněji jsou pak popsány katodové materiály LCO, LFP a NMC.

Další část je věnována pyrometalurgické recyklaci, která je jednou z využívaných metod recyklace, a je jí věnována následná praktická část. Jsou zde popsány jednotlivé fáze pyrometalurgické recyklace, zahrnující metody předúpravy, extrakční pyrometalurgický proces a těžbu a rafinaci cenných kovů.

Poslední kapitola teoretické části představuje recyklační procesy vybraných společností, které se recyklací lithno-iontových akumulátorů zabývají.

Praktická část se zaměřuje na studium procesů probíhajících během pyrometalurgické recyklace. Jsou zde popsány použité analytické metody, jež jsou rastrovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie. Zvolenými katodovými materiály pro pozorování byly NMC-111 a LFP. Tyto katodové materiály byly smíchány s grafitem, který je nejpoužívanějším anodovým materiálem. Výsledné vzorky byly zahřívány pomocí speciální čipu založeném na principu MEMS. K ohřevu docházelo přímo v komoře elektronového mikroskopu, díky čemuž bylo možné pomocí SEM pozorovat, k jakým procesům během zahřívání v čase dochází. Pomocí EDS pak bylo možné porovnat rozložení jednotlivých prvků, a také jejich atomárních zastoupení před a po zahřátí. K dosažení podmínek bližších pyrometalurgické recyklaci, byl do prostoru vzorku během experimentu připouštěn kyslík, jehož tlak se pohyboval v desítkách Pa.

K roztavení částic NMC-111 docházelo v rozsahu teplot 960–1100 °C. Jednalo se o teploty nastavené, teplotu tavení NMC částice nebylo možné určit zcela přesně, jelikož záleželo na vzdálenosti od ohřevné části MEMS čipu, a také na její velikosti. Po roztavení bylo pomocí EDS zjištěno, že došlo k oddělení jednotlivých složek NMC-111. Zároveň došlo k oxidaci lithia, které je tak možné mapovat díky přítomnosti kyslíku v LiO₂. Grafit žádným způsobem s částicemi NMC nereagoval, došlo pouze k jeho spálení.

Při zahřívání částic LFP docházelo k jejich tavení v rozsahu teplot 820–960 °C, přičemž na tavení měly pozitivní vliv reakce s grafitem. Před roztavením došlo za teplot 540–680 °C k oxidaci částic LFP. Oxidaci popisuje rovnice $6\text{LiFePO}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Opět jako v případě NMC došlo k oddělení jednotlivých složek LFP.

Nakonec byl zahříván vzorek rozemletých LFP akumulátorů (black mass). V tomto experimentu docházelo ke stejným procesům jako v případě směsi LFP s grafitem.

LITERATURA

- [1] BAE, Hyuntae a KIM, Youngsik. Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review. Online. *Materials Advances*. 2021, roč. 2, č. 10, s. 3234-3250. ISSN 2633-5409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>. [cit. 2023-12-03].
- [2] LI, Qi; CHEN, Juner; FAN, Lei; KONG, Xueqian a LU, Yingying. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. Online. *Green Energy & Environment*. 2016, roč. 1, č. 1, s. 18-42. ISSN 24680257. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.04.006>. [cit. 2023-11-28].
- [3] NITTA, Naoki; WU, Feixiang; LEE, Jung Tae a YUSHIN, Gleb. Li-ion battery materials: present and future. Online. *Materials Today*. 2015, roč. 18, č. 5, s. 252-264. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>. [cit. 2023-11-21].
- [4] JENA, Kishore K.; ALFANTAZI, Akram a MAYYAS, Ahmad T. Comprehensive Review on Concept and Recycling Evolution of Lithium-Ion Batteries (LIBs). Online. *Energy & Fuels*. 2021, roč. 35, č. 22, s. 18257-18284. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02489>. [cit. 2023-11-28].
- [5] KIM, Sung-Wook; SEO, Dong-Hwa; MA, Xiaohua; CEDER, Gerbrand a KANG, Kisuk. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. Online. *Advanced Energy Materials*. 2012, roč. 2, č. 7, s. 710-721. ISSN 1614-6832. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aenm.201200026>. [cit. 2023-11-21].
- [6] MAKUZA, Brian; TIAN, Qinghua; GUO, Xueyi; CHATTOPADHYAY, Kinnor a YU, Dawei. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. Online. *Journal of Power Sources*. 2021, roč. 491. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622>. [cit. 2023-11-21].
- [7] *Linden's handbook of batteries*. 4th ed. Editor Thomas B. REDDY, editor David LINDEN. New York: McGraw-Hill, c2011. ISBN 978-0-07-162421-3.
- [8] G. BRUCE, Peter. Solid-state chemistry of lithium power sources†. Online. *Chemical Communications*. 1997, č. 19. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/a608551b>. [cit. 2023-11-21].
- [9] BASCH, Angelika; DE CAMPO, Liliana; ALBERING, Jörg H. a WHITE, John W. Chemical delithiation and exfoliation of Li_xCoO_2 . Online. *Journal of Solid State Chemistry*. 2014, roč. 220, s. 102-110. ISSN 00224596. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.011>. [cit. 2023-11-21].
- [10] ZHANG, Jing-Chao; LIU, Zhe-Dong; ZENG, Cui-Hua; LUO, Jia-Wei; DENG, Yi-Da et al. High-voltage LiCoO_2 cathodes for high-energy-density lithium-ion battery. Online. *Rare Metals*. 2022, roč. 41, č. 12, s. 3946-3956. ISSN 1001-0521. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02070-6>. [cit. 2023-11-25].

- [11] BAZITO, Fernanda F. C. a TORRESI, Roberto M. Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials. Online. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2006, roč. 17, č. 4, s. 627-642. ISSN 0103-5053. Dostupné z: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000400002>. [cit. 2023-11-21].
- [12] TIAN, Chixia; LIN, Feng a DOEFF, Marca M. Electrochemical Characteristics of Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries: Surface, Bulk Behavior, and Thermal Properties. Online. Accounts of Chemical Research. 2018, roč. 51, č. 1, s. 89-96. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00520>. [cit. 2023-11-28].
- [13] WHITTINGHAM, M. Stanley. Lithium Batteries and Cathode Materials. Online. Chemical Reviews. 2004, roč. 104, č. 10, s. 4271-4302. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>. [cit. 2023-11-28].
- [14] 'Impermeable' graphene yields to protons. In: Science News [online]. 2014 [cit. 2023-11-05]. Dostupné z: <https://www.sciencenews.org/article/impermeable-graphene-yields-protons>
- [15] PAULOVICS, Petr. *Přírodní expandovaný a vločkový grafit jako záporná elektroda lithium-iontového článku* [online]. Brno, 2018 [cit. 2023-11-19]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=171251. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [16] PERSSON, Kristin; SETHURAMAN, Vijay A.; HARDWICK, Laurence J.; HINUMA, Yoyo; MENG, Ying Shirley et al. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. Online. The Journal of Physical Chemistry Letters. 2010, roč. 1, č. 8, s. 1176-1180. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jz100188d>. [cit. 2023-12-03].
- [17] *Graphite Electrode Elastic Properties upon Li Intercalation* [online]. [cit. 2023-11-19]. Dostupné z: https://info.materialsdesign.com/_downloads/ApplicationNote-Elastic-Properties_LiCx_Anode.pdf
- [18] KUC, A.; HEINE, T. a SEIFERT, G. Structural and electronic properties of graphene nanoflakes. Online. Physical Review B. 2010, roč. 81, č. 8. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085430>. [cit. 2023-11-21].
- [19] HASSOUN, Jusef; BONACCORSO, Francesco; AGOSTINI, Marco; ANGELUCCI, Marco; BETTI, Maria Grazia et al. An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode. Online. Nano Letters. 2014, roč. 14, č. 8, s. 4901-4906. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nl502429m>. [cit. 2023-11-21].
- [20] BANKOLE, Oluwatosin Emmanuel; GONG, Chunxia a LEI, Lixu. Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View. Online. Journal of Environment and Ecology. 2013,

- roč. 4, č. 1, s. 14-28. ISSN 2157-6092. Dostupné z: <https://doi.org/10.5296/jee.v4i1.3257>. [cit. 2023-11-21].
- [21] WINDISCH-KERN, Stefan; GEROLD, Eva; NIGL, Thomas; JANDRIC, Aleksander; ALTENDORFER, Michael et al. Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. Online. Waste Management. 2022, roč. 138, s. 125-139. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.038>. [cit. 2023-11-21].
- [22] VELÁZQUEZ-MARTÍNEZ; VALIO; SANTASALO-AARNIO; REUTER a SERNA-GUERRERO. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. Online. Batteries. 2019, roč. 5, č. 4. ISSN 2313-0105. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/batteries5040068>. [cit. 2023-11-30].
- [23] UMICORE. Umicore Battery Recycling: Capturing profitable growth and enabling a circular and low-carbon battery value chain [online]. 2023 [cit. 2023-12-15]. Dostupné z: <https://www.umicore.com/en/newsroom/umicore-battery-recycling/>
- [24] ZHOU, Weilie; APKARIAN, Robert; WANG, Zhong Lin a JOY, David. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). Online. In: ZHOU, Weilie a WANG, Zhong Lin (ed.). Scanning Microscopy for Nanotechnology. New York, NY: Springer New York, 2006, s. 1-40. ISBN 978-0-387-33325-0. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1. [cit. 2024-03-23].
- [25] ČUDEK, Pavel. *Elektronová mikroskopie* [přednáška]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2023.
- [26] GOLDSTEIN, I. Joseph. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer, 2003. ISBN isbn0-306-47292-9. [cit. 2024-03-23].
- [27] L. FRANK, J. JIRÁK, A. REK a Z. ROZSÍVALOVÁ, Speciální diagnostika. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skriptum. [cit. 2024-03-23].
- [28] Thermo Fisher Scientific Inc. [online katalogový list]. *μHeater*. ©2017 [cit. 2024-03-23].
- [29] NIŠČÁKOVÁ, V.; ALMÁŠI, M.; CAPKOVÁ, D.; KAZDA, T.; ČECH, O. et al. Novel Cu(II)-based metal–organic framework STAM-1 as a sulfur host for Li–S batteries. Online. Scientific Reports. 2024, roč. 14, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-59600-8>. [cit. 2024-05-08].

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

EDS	energiově disperzní spektroskopie
HPGe	high purity germanium (vysoce čisté germanium)
LFP	LiFePO ₄
MEMS	mikro elektromechanický systém
NMC	LiNi _x Co _y Mn _z O ₂
NMC-111	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂
SEI	solid electrolyte interface (rozhraní pevného elektrolytu)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
Si(Li)	krystalický křemík dopovaný lithiem

Symbols:

c	rychlost světla	(m/s)
D_{Li}	difúzní koeficient	(m ² /s)
E	objemová energetická hustota	(Wh/l)
E	energie rentgenového kvanta	(eV)
E_H	energie elektronu na vyšší hladině	(eV)
E_V	energie elektronu na vnitřní hladině	(eV)
ϵ_r	relativní permitivita	(-)
F	Faradayova konstanta	(C/mol)
h	Planckova konstanta	(eV/Hz)
λ	vlnová délka	(m)
U	napětí	(V)
μ_{Li}^{int}	chemický potenciál lithia na katodě	(J/mol)
μ_{Li}^{graph}	chemický potenciál lithia na anodě	(J/mol)
$\mu_{Li^+}^{int}$	chemický potenciál Li ⁺ iontů	(J/mol)
μ_e^{int}	chemický potenciál elektronů	(J/mol)
P	podíl nesouosých vrstev grafitu	(-)
pH	vodíkový potenciál	(-)
Q	náboj uložený na jednotku objemu	(C/l)
ρ	hustota	(g/cm ³)
V_e	potenciál katody	(V)