


# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE


# RECYKLACE LITHNO-IONTOVÝCH BATERIÍ

LI-ION BATTERY RECYCLING

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS


**AUTOR PRÁCE** — **Patrik Vojtěch Bělaška**

AUTHOR

**VEDOUCÍ PRÁCE** — **Ing. Bc. Lukáš Preisler**

SUPERVISOR



**BRNO 2024**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

# Zadání bakalářské práce

| | |
|---|---|
| Ústav: | Energetický ústav |
| Student: | **Patrik Vojtěch Bělaška** |
| Studijní program: | Základy strojního inženýrství |
| Studijní obor: | Základy strojního inženýrství |
| Vedoucí práce: | **Ing. Bc. Lukáš Preisler** |
| Akademický rok: | 2023/24 |

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## Recyklace lithno–iontových baterií

**Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

S nástupem elektromobility a bateriových úložišť v domácnostech bude prudce narůstat množství použitých baterií. Pro využití vzácných kovů bude potřeba vybudovat kvalitní síť k recyklaci baterií. Tato bakalářská práce zkoumá problematiku recyklace lithno–iontových baterií s ohledem na udržitelnost. Bude popisovat různé typy bateriových článků a jejich složení, procesu sběru a separace baterií z elektrických zařízení nebo elektromobilů.

**Cíle bakalářské práce:**

Popsat lithno–iontové bateriové články, jejich princip, druhy a používané materiály.
Provést rešerši současných technologií recyklace bateriových článků a baterií.
Porovnat produkt recyklace s primární surovinou vzhledem k produkci nových bateriových článků.
Diskutovat spotřebu baterií k recyklaci v ČR vzhledem k cirkulární ekonomice.

**Seznam doporučené literatury:**

KORTHAUER, Reiner a Michael WUEST. Lithium-ion batteries: basics and applications. Berlin: Springer, 2018, xx, 413 stran : ilustrace (některé barevně), grafy. ISBN 978-3-662-53069-6.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

| | |
|---|---|
| doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.<br>ředitel ústavu | doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.<br>děkan fakulty |

# ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na recyklaci lithno-iontových baterií. V první části jsou popsány primární a sekundární bateriové články společně s jejich principem, složením a materiály. Ve druhé části jsou podrobněji popsány lithno-iontové články, jejich princip, typy katodových a anodových materiálů, elektrolytu, separátoru a plášťů. Třetí část se zabývá předpřípravou baterií a recyklačními technologiemi, kam patří nejpoužívanější hydrometalurgie, pyrometalurgie a méně používaná přímá recyklace společně s jejich jednotlivými rozdělení. V další části jsou popsány možnosti těžby, ceny jednotlivých materiálů, jejich největší producenti a hmotností porovnání před a po recyklaci vybrané baterie. Poslední část se zaměřuje na možnosti recyklace baterií v ČR, množství odpadních baterií a aktuální formě legislativy.

**Klíčová slova**

Recyklace, baterie, li-ion baterie, katodové materiály, cirkulární ekonomika

# ABSTRACT

The bachelor's thesis is focused on the recycling of li-ion batteries. In the first part primary and secondary battery cells are described together with their principle, composition, and materials. In the second part, lithium-ion cells, their principle, types of cathode and anode materials, electrolyte, separator, and casings are described in detail. The third part deals with battery pre-treatment and recycling technologies which include the most used hydrometallurgy, pyrometallurgy and less used direct recycling along with their individual types. The next part describes the mining options, the price of individual materials, largest producers, and weight comparisons before and after recycling of a selected battery. The last part focuses on the possibilities of battery recycling in the Czech Republic, the amount of waste batteries and current state of legislation.

**Key words**

Recycling, batteries, li-ion batteries, cathode materials, circular economy

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

BĚLAŠKA, Patrik Vojtěch. *Recyklace lithno-iontových baterií* [online]. Brno, 2024. Dostupné z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/157436. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Lukáš Preisler.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Recyklace lithno-iontových baterií** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....

Datum

*Patrik Vojtěch Bělaška*

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Bc. Lukáši Preislerovi za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování této závěrečné práce.

# OBSAH

ÚVOD ..... 10
1 Bateriové články ..... 11
1.1 Primární články ..... 11
1.2 Sekundární články ..... 11
2 Lithno-iontové bateriové články ..... 12
2.1 Princip li-ion bateriových článků ..... 12
2.2 Složení li-ion bateriového článku ..... 13
2.3 Katodové materiály ..... 14
2.4 Anodové materiály ..... 17
2.5 Elektrolyt ..... 18
2.6 Separátor ..... 19
2.7 Rozdělení podle typu pláště ..... 19
3 Recyklace ..... 22
3.1 Předpříprava baterií ..... 22
3.2 Hydrometalurgická technologie ..... 24
3.3 Pyrometalurgická technologie ..... 25
3.4 Přímá recyklace ..... 25
4 Primární suroviny ..... 27
4.1 Vlastnosti surovin ..... 28
4.2 Těžba primárních surovin ..... 28
4.3 Vliv recyklace ..... 30
5 Recyklace v ČR ..... 32
ZÁVĚR ..... 35
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ ..... 36
SEZNAM ZKRATEK ..... 43

# ÚVOD

V dnešní době se stále více spoléháme na baterie, ať už jde o větší pohodlnost nebo ochranu životního prostředí. V posledních letech roste význam lithno-iontových bateriových článků u telefonů, laptopů, tabletů společně s další přenosnou elektronikou a nově taky u elektrických vozidel v důsledku přechodu od spalovacích motorů. S jejich popularitou však rostou otázky, co s vyřazenými bateriemi. V následujících letech se počítá až se statisíci tunami vyřazených baterií [1].

Z toho důvodu se recyklace lithno-iontových baterií stává klíčovým nástrojem, díky kterému je možné získat zpět z vzácné a v budoucnu nedostupné suroviny. Mezi ně patří hlavně lithium a kobalt, které tvoří základ pro fungování těchto baterií. Lithium se nachází hlavně v Chile a Austrálii, kde těžba probíhá ziskem nerostných surovin nebo extrakcí solného roztoku z podzemních solných jezer. V případě kobaltu je problém jeho malý výskyt společně jako mezi produkt těžby jiných surovin. Jeho hlavním producentem je Demokratická republika Kongo, které je známo se špatnými pracovními podmínkami. Z toho vyplývá vysoká cena, která se pohybuje v rozmezí desítek tisíců dolarů za metrickou tunu a přímo se podepisuje na ceně výsledného zařízení, hlavně elektrických vozidel. To nutí jednotlivé státy a společnosti rozvíjet svá recyklační zařízení, aby se omezila závislost na dovozu, protože se aktuálně většina baterií zpracovává v Číně.

Všechny tyto výzvy mají vliv na fungování cirkulární ekonomiky, která se zabývá minimalizací odpadu a opětovného využívaní kritických surovin. Vysloužilé baterie je možné využít jako stacionární uložiště elektrické energie nebo přímo jako surovina pro nové baterie kvůli snížení ceny. Rostoucí recyklace také přináší nová pracovní místa.

Cílem této bakalářské práce je na začátku seznámení s primárními a sekundárními články a principem fungování lithno-iontových článků s jejich složením v podobě katody, anody, elektrolytu, separátoru a pláště. Dále jsou popsány jejich možnosti recyklace pro fungování cirkulární ekonomiky včetně hmotnostního porovnání po a před recyklaci vybrané baterie. Na závěr je diskutována budoucnost recyklace a sběr baterií v ČR vlivem rostoucí elektromobility.

# 1 Bateriové články

Bateriové články jsou typem přenosného zařízení, které se chová jako uložiště elektrické energie díky svým vnitřním chemickým reakcím. Ty mohou být permanentní v podobě primárního nenabíjecího článku nebo opakovatelné u sekundárního nabíjecího článku. [2]

## 1.1 Primární články

Primární bateriové články jsou typem přenosného zdroje elektrické energie, který po vybití, resp. po vzájemné konzumaci vnitřních reaktantů nelze znovu nabít. Jako prvním představitelem je suchý článek, kam patří Leclanhelův článek z roku 1866. Ten obsahuje anodu ze zinku a katodu z uhlíku. Elektrolyt se vyskytuje ve formě chloridu amonného a napětí se pohybuje v hodnotách 1,5 V. [2]

Dalšími příkladem je alkalický článek, který byl vytvořen jako náhrada a vylepšení suchého článku. Výhoda spočívá v delší životnosti za uchování stejného napětí jako u suchého článku a využití oxidu manganičitého na katodě spolu se zinkem ve formě prášku. Elektrolyt je z gelu a jeho představitelem je hydroxid draselný. [3; 4]

Jako dalším možným typem primárního článku je využití přímo lithia, který dosahuje kapacity až 3862 mAh/g. Nevýhodou je nemožnost využití vodného elektrolytu a je nutné použít elektrolyt na bázi organických rozpouštědel. Díky výhodám lithia jako prvku, je dosažitelné napětí až 3 V. Obsahuje anodu na bázi lithia a katodu jako disulfid železa. [2; 3]

## 1.2 Sekundární články

Sekundární bateriové články lze rozdělit na olověné, lithiové, kam patří Li-ion, Li-S články [5] a niklové, kde jsou hlavními představiteli Ni-Cd a Ni-MH [6].

Princip oproti primárním článkům spočívá ve zpětné chemické reakci mezi kladnou a zápornou elektrodou, kdy při vybíjení je článek zapojen na zátěži a elektrony přechází z kladné katody na zápornou anodu. Při nabíjení je článek napojen na zdroj elektrické energie, který umožňuje elektronům přechod zpět na katodu. [2]

U sekundárních článků je nejstarším představitelem olověný akumulátor. Katoda obsahuje oxid olovičitý ($PbO_2$) a anoda je také z olova. Elektrolytem je kyselina sírová a napětí dosahuje hodnot až 2 V. I když článek obsahuje toxické olovo, jedná se stále o hodně využívaný článek hlavně v automobilovém průmyslu se spalovacími motory z důvodu nízké výrobní ceny a vysoké možnosti recyklace olova. [2]

V současné době jsou stále více a více používané lithno-iontové články, jenž disponují skvělým poměrem výkonu a ceny, ale obsahují velkou řadu cenných kovů, které se nachází v omezeném množství. Právě těmito bateriovými články se zabývá tato bakalářská práce.

# 2 Lithno-iontové bateriové články

Jako hlavním průkopníkem lithno-iontových bateriových článků lze považovat společnost Sony, která v roce 1991 přišla s prvním komerčním nabíjecím článkem, který funguje na bázi lithiové katody a uhlíkové anody [7].

Mezi hlavní výhody li-ion článků patří schopnost zachovávat vyšší jmenovité napětí oproti jiným typům sekundárních článků, které se pohybuje v hodnotách 3,6–3,7 V v závislosti na materiálovém složení. Spolu s nízkou hmotností vůči uchované vnitřní energii tvoří ideální přenosné uložiště elektrické energie. [8]

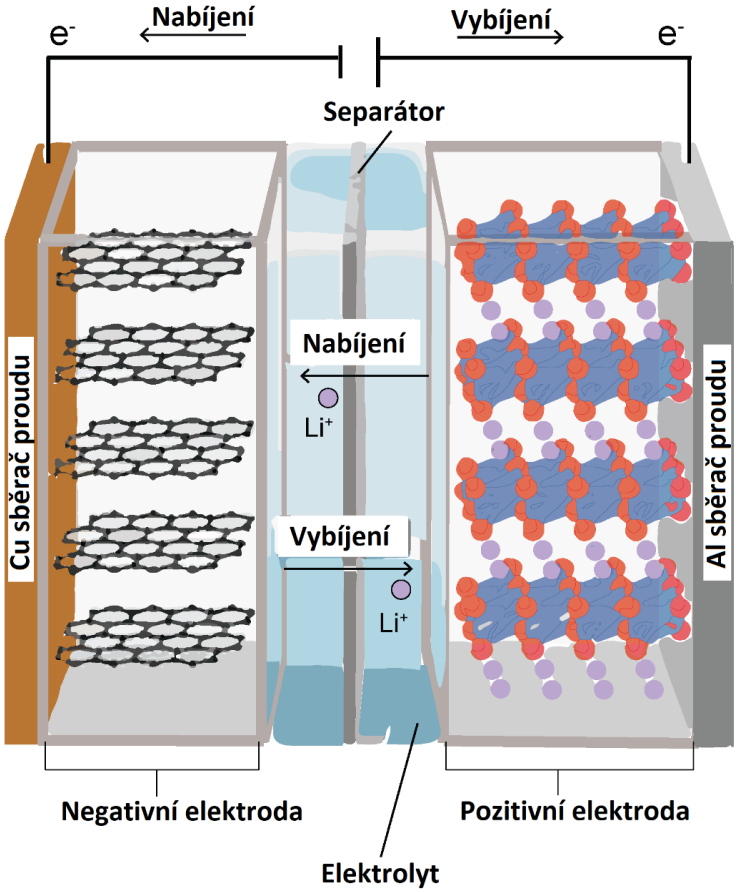
K nevýhodám li-ion článků se vážou vlastnosti lithia, které je jako prvek velmi reaktivní s okolím, zejména se vzduchem a vodou. Z toho důvodu je nutná maximální opatrnost, aby se nepoškodil plášť a nevznikl zkrat uvnitř pláště, který uvolní obrovské teplo, jenž končí požárem a výbuchem. Reaktivní materiály jsou nahrazovány méně reaktivními, ale to neznamená že nehrozí riziko požáru. [8]

## 2.1 Princip li-ion bateriových článků

Hlavní odlišností od zbylých sekundárních článků je přítomnost lithia, resp. iontů lithia, které se přes elektrolyt pohybují mezi kladnou a zápornou elektrodou. Díky vlastnostem lithia jako nejlehčího kovu v periodické tabulce prvků má největší tendenci odštěpovat valenční elektrony ze své elektronové konfigurace. [9] Ionty se díky vlastnostem záporné elektrody dokážou interkalovat – vkládat do materiálu záporné elektrody bez chemických reakcí. Opakem je deinterkalace – odchod iontů ze záporné elektrody. Na tomhle principu je založen celý proces vybíjení a nabíjení. [8; 10]

Aby bylo možné článek nabít, je nutné na obě elektrody přivést zdroj elektrické energie. Po zapojení se začnou volné elektrony lithia přesouvat z katody přes elektrický zdroj na anodu. To má za následek, že se ionty lithia snaží opět spojit s elektrony a pohybují se stejným směrem přes elektrolyt a separátor, kde následně zaujmou interkalací místo v anodě. [10]

Pro vybíjení článku je proces obrácen a na elektrody je přivedena zátěž. Ionty lithia se deinterkalují – vrací zpět na své původní místo a kvůli tomu se snaží elektrony opět spojit s ionty a prochází zátěží, kde vzniká elektrická energie. [10] Celý proces je schématicky znázorněn na obrázku 1.




*Obrázek 1: Schéma prezentující nabíjení a vybíjení, převzato z [11].*

Pro nabíjení (děj zprava doleva) a vybíjení (děj zleva doprava) článku s katodou $LiCoO_2$ a anodou ve formě grafitu $C_6$ lze napsat následující reakce:

Redukční reakce probíhající na kladné elektrodě [12]:

$$CoO_2 + Li^+ + e^- \leftrightarrow LiCoO_2 \quad (1)$$

Oxidační reakce probíhající na záporné elektrodě [12]:

$$LiC_6 \leftrightarrow C_6 + Li^+ + e^- \quad (2)$$

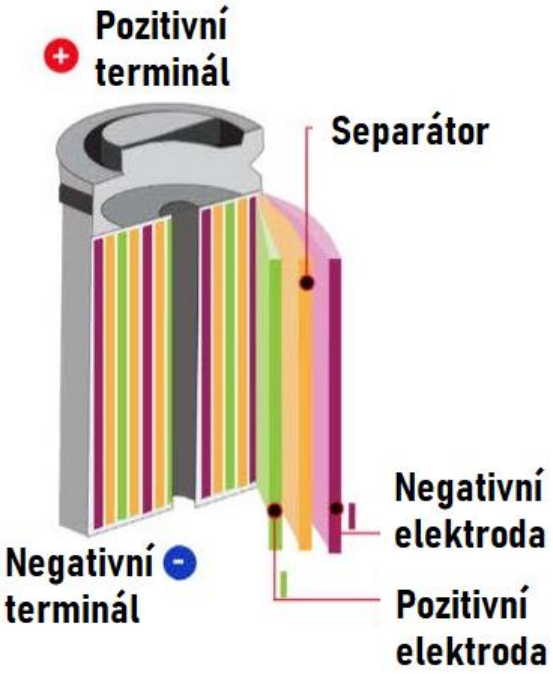
Celková reakce uvnitř článku [12]:

$$LiC_6 + CoO_2 \leftrightarrow C_6 + LiCoO_2 \quad (3)$$

## 2.2 Složení li-ion bateriového článku

Bateriový článek se skládá z několika vrstev elektrod – kladné katody a záporné anody, elektrolytu a separátoru, které jsou umístěny na sebe a vloženy do pouzdra. Katoda a anoda jsou od sebe odděleny separátorem, který zabraňuje elektrickému kontaktu elektrod mezi sebou a následnému vzniku zkratu, který by vedl k nekontrolovatelnému zvýšení teploty – thermal runaway, jenž může vyústit explozí. [11; 12]

V obrázku 2 je popsáno vnitřní složení článku s válcovým pouzdrem, kde jsou katoda, anoda, separátor a elektrolyt naskládány ve více vrstvách na sebe a po srolování jsou uloženy v pouzdře [13; 14].




*Obrázek 2: Vnitřní složení válcového článku, převzato z [14].*

## 2.3 Katodové materiály

Pro články se využívá lithium ve formě lithné soli, kam primárně patří uhličitan lithný a hydroxid lithný, které se následně zpracovávají na katodový materiál [9]. Lithium se pro zlepšení vlastností kombinuje s dalšími prvky jako kobalt, nikl, mangan, hliník a vznikají následující nejpoužívanější katodové materiály: $LiCoO_2$ (LCO), $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiNiO_2$ (LNO), $LiFePO_4$ (LFP), každý specifický pro jiné využití. [6]

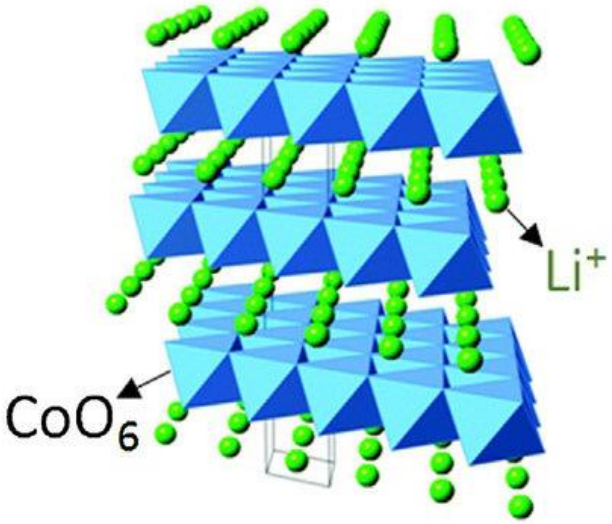
Ty se podle struktur rozdělují na vrstvené, spinelové a olivínové, jenž se liší ve vnitřním uspořádání, co má vliv na celkové vlastnosti [6].

### $LiCoO_2$

Pod názvem lithium kobalt (LCO), kde katoda obsahuje vrstvenou strukturu, která se skládá se z oxidu lithia a oxidu kobaltu. I přes své uvedení na trh v roce 1991 se stále jedná o nejpoužívanější katodový materiál pro přenosná zařízení jako telefony, laptopy, tablety a kamery. Dosažitelná kapacita se pohybuje ~140 mAh/g a teoretická kapacita se udává 274 mAh/g [6]. Disponuje jmenovitým napětím 3,6 V a provozní napětí, při kterém nedochází k poškození článků, se pohybuje v rozsahu 3,0–4,2 V. Díky svému vnitřním složení dosahuje 500–1000 nabíjecích cyklů [15].

Mezi nevýhody patří výskyt kobaltu, který je kvůli své vzácnosti těžen jen v omezené míře a největším producentem je Demokratická republika Kongo [16]. Také trpí nízkou tepelnou stabilitou oproti jiným katodovým materiálům, kdy při cca 150 °C dochází k thermal runaway [7].

V současné době je snaha nahrazovat LCO s NMC, NCA a LFP, právě díky absenci a menšímu množství kobaltu. V případě NMC a NCA zůstává kobalt v menší míře kvůli chemické stabilitě. [17]




*Obrázek 3: Vrstvená struktura $LiCoO_2$ [18].*

**$LiNiCoAlO_2$**

Dalším představitelem vrstvené struktury je lithium nikl kobalt hliník (NCA). Dosažitelná kapacita je vyšší než u LCO a to ~200 mAh/g a teoretická ~279 mAh/g [19]. Hliník se přidává k další chemické stabilitě [20].

Jmenovité napětí dosahuje 3,7 V a provozní rozsah se vyskytuje hodnotách 3,0–4,2 V. Počet cyklů se pohybuje kolem stejných hodnot jako u LCO a to 400–1000, hlavně v závislosti na provozních teplotách [15]. Mezi přednosti patří rychlejší nabíjení oproti jiným katodovým materiálům [19].

Využití pro elektrická vozidla značky Tesla, pro uchování elektrické energie v případě vyvážení elektrické sítě a pro zdravotnická zařízení [19]. Nevýhoda je opět v použití cenného kobaltu a thermal runaway nastává již při teplotě 175 °C. [7]

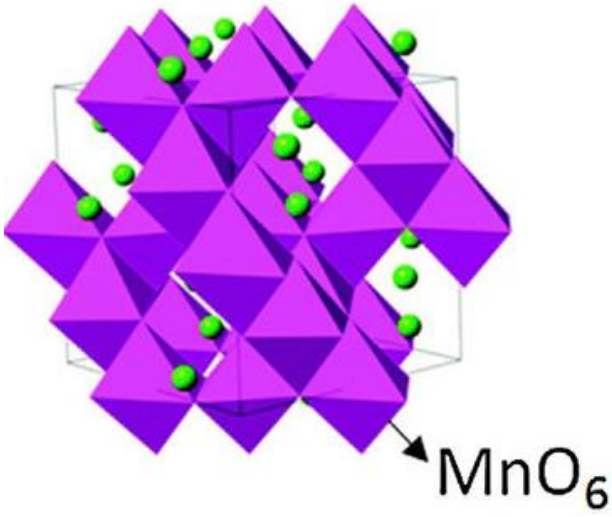
**$LiNiMnCoO_2$**

Pod názvem lithium nikl mangan kobalt (NMC). Opět se jedná o vrstvenou strukturu s jmenovitým napětím 3,7 V v provozním rozsahu 3,6–4,2 V [15]. Využívá vlastnosti niklu, manganu a kobaltu, ale opět je zde problém s drahým a nedostupným kobaltem, který se využívá v menším množství než u LCO. Kapacita se pohybuje kolem 160–200 mAh/g [21]. Počet cyklů je uváděn v rozmezí 2000–3000 [15]. Thermal runaway nastává přibližně při teplotě 210 °C [7] a jeho aplikace je určena pro ruční nástroje, elektrická vozidla a zdravotnická zařízení [22].

**$LiMn_2O_4$**

Také pod názvem lithium mangan (LMO). Začátek používání se datuje k roku 1996, kdy byly představeny články se spinelovou strukturou, která zlepšuje propustnost iontů, co má za následek nižší vnitřní odpor spolu s vyšší tepelnou stabilitou a větší bezpečností, ale nižší počet cyklů pro nabíjení. [22]

Jmenovité napětí se udává 3,7V s provozním napětím 3,0–4,2 V [22]. Oproti LCO je kapacita výrazně nižší, dosažitelná kapacita se pohybuje ~120 mAh/g a teoretická 148mAh/g [23] spolu s nižším počtem cyklů pohybujících se kolem 300–700 [22]. Thermal runaway nastává při teplotách 250 °C. Využívá se podobně jak u přechozích materiálů, zejména pro zdravotnická zařízení a hybridní elektrická vozidla. [7; 6]

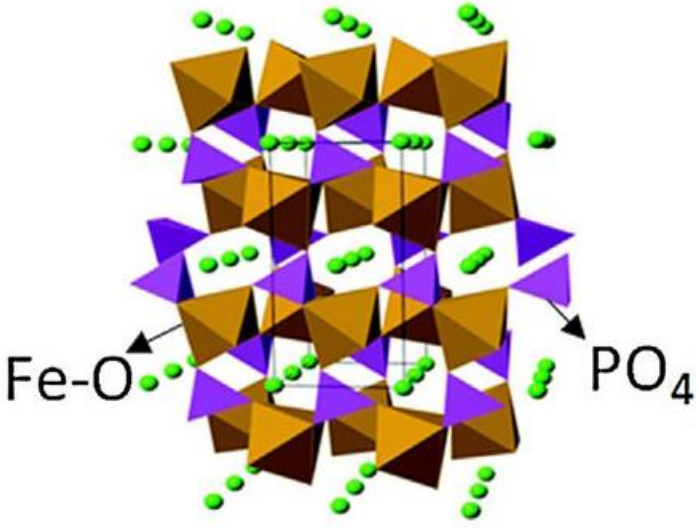



*Obrázek 4: Spinelová struktura $LiMn_2O_4$ [18].*

**LiFePO4**

Jako posledním příkladem je lithium železo fosfát (LFP), který představuje olivínovou strukturu s jmenovitým napětí 3,2 V a provozním napětím v hodnotách 2,0–3,65 V. Oproti ostatním materiálům disponuje nižšími hodnotami napětí, ale počet nabíjecích cyklů se pohybuje v rozmezí 2000–7000, v závislosti na podmínkách, ve kterých je článek provozován. Dosažitelná kapacita je 165 mAh/g s teoretická kapacita 170 mAh/g. [6; 15]

Snáší teploty od –20 °C do +70 °C a oproti jiným materiálům je relativně bezpečný z důvodu absence kobaltu a niklu. Opět se využívá pro elektrická vozidla a jako stacionární uložiště energie [6]. Právě kvůli chybějícímu kobaltu je to populární náhrada za NMC, NCA a LCO [15]. Teplota thermal runaway se pohybuje ve stejné hodnotě jako u předchozího materiálu a to 250 °C [7].




*Obrázek 5: Olivínová struktura $LiFePO_4$ [18].*

*Tabulka 1: Porovnání využívaných katodových materiálů.*

| **Materiál** | **Jmenovité napětí [V]** | **Dosažitelná / teoretická kapacita [mAh/g]** | **Počet cyklů [-]** | **Thermal runaway [°C]** | **Využití** |
|---|---|---|---|---|---|
| LCO | 3,6 | 140/274 | 500–1000 | 150 | Přenosná zařízení - telefony, laptopy, kamery |
| NCA | 3,7 | 200/279 | 400–1000 | 175 | EV, zdravotnictví, záložní zdroje |
| NMC | 3,7 | 160/200 | 2000–3000 | 200 | EV, zdravotnictví, ruční nástroje |
| LMO | 3,7 | 120/148 | 300–700 | 250 | EV, zdravotnictví |
| LFP | 3,2 | 165/170 | 2000–7000 | 250 | EV, záložní zdroje |

## 2.4 Anodové materiály

Anoda slouží k interkalaci a deinterkalaci iontů lithia ze své struktury. V naprosté většině na bázi uhlíku, mimo jiné se testují nové materiály pro zlepšení kapacity a stability. Jako hlavní představitel anod na bázi uhlíku je grafit. Ten disponuje teoretickou kapacitou 372 mAh/g a vyskytuje se ve vrstvené struktuře s hexagonální mřížkou, která umožňuje snadný vstup iontů lithia. [24]

Z nadějných materiálů pro náhradu grafitu je grafen. Ten se vyznačuje vysokou vodivostí a teoretickou kapacitou až 744 mAh/g. Vysoká vodivost by mohla dovolit vyšší kapacitu a rychlejší nabíjení společně s nižší hustotou. [24]

Křemík je z dalších nadějných materiálů pro výrobu anod. Jedná se o nejrozšířenější prvek v zemské kůře s nízkým potenciálem a teoretickou kapacitou 3579 mAh/g pro $Li_{15}Si_4$, ale vyskytuje se zde problém se změnou objemu víc jak o 300 % v důsledku interkalace a deinterkalace iontů lithia. [6; 25]

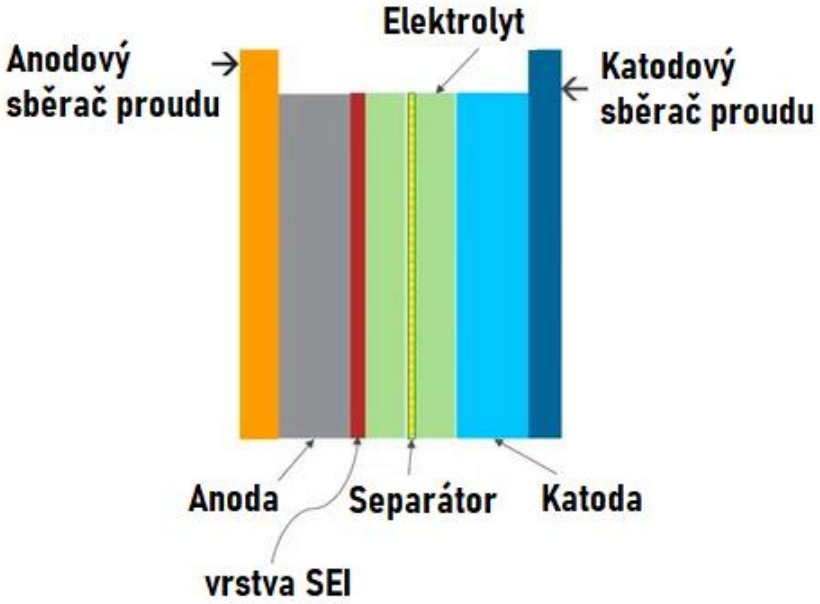
Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) je slibná náhrada za grafit. Oproti předchozím materiálům netrpí změnou objemu v důsledku nabíjení a vybíjení. Sice má téměř 2× nižší kapacitu oproti grafitu (175 mAh/g), ale díky svým vlastnostem je skvělý jako jeho náhrada, ať už jde o vyšší bezpečnost, životnost nebo rychlejší nabíjení. [24; 25]

*Tabulka 2: Porovnání využívaných anodových materiálů [24; 26].*

| **Materiál** | **Kapacita [mAh/g]** | **Průměrné napětí [V]** |
|---|---|---|
| Grafit | 372 | 0,1 |
| Grafen | 744 | 0,3–0,9 |
| Křemík | 3579 | 0,4 |
| LTO | 175 | 1,55 |

## 2.5 Elektrolyt

Slouží k přenosu iontů lithia mezi katodou a anodou. Právě proto je nutné, aby disponoval co největší iontovou a co nejmenší elektrickou vodivostí. Po prvním nabití dochází mezi elektrolytem a anodou k reakci, která tvoří na anodě tenkou vrstvu, tzv. Solid electrolyte interface – rozhraní pevného elektrolytu. Ochranná vrstva vzniká reakcí elektrolytu a iontů lithia, jenž zamezuje kontaktu anody a elektrolytu, korozi a následné další konzumaci elektrolytu. Vrstva SEI je tenká několik mikrometrů, pórovitá a heterogenní, kdy po rozpuštění iontů lithia vznikají sloučeniny LiF, $Li_2O$, LiCl a $Li_2CO_3$. Tyhle sloučeniny omezují 100% recyklaci elektrolytu z důvodu toxicity. Právě kvůli interkalaci a deinterkalaci se neustále narušuje vrstva SEI, co vede k její opakované obnově, a to spotřebovává lithium. [27; 28]




*Obrázek 6: Vrstva SEI, převzato z [29].*

Elektrolyt se podle stavu rozděluje na kapalný a pevný, kde pevný lze ještě rozdělit na gelové, keramické a polymerové.

### Kapalný

Jedná se o nejrozšířenější typ elektrolytu díky vysoké vodivosti oproti pevným elektrolytům, ale trpí citlivostí na vysoké a nízké teploty [5]. Jde o směs organických uhličitanových rozpouštědel jako dimethylkarbonát (DMC), ethylenkarbonát (EC), diethylkarbonát (DEC) a aditiv s lithnou solí [30].
Mezi využívané lithné soli patří **$LiPF_6$** (hexafluorofosorečnan lithný), který je zároveň nejpoužívanější solí pro většinu článků, $LiBF_4$ **(**tetrafluoroboritan lithný), $LiClO_4$ (chloristan lithný) a $LiAsF_6$ (hexafluoridarsenitan lithný). [31]

### Pevný

Oproti kapalným elektrolytům představují velkou příležitost v budoucnosti z důvodu vyšší kapacity a menšímu riziku požáru kvůli absenci nebezpečných rozpouštědel. V kontextu li-ion článků však zatím není možné uvažovat o jejich velkém nasazení z důvodu vysoké iontového odporu na hranici katody a pevného elektrolytu. Právě polymerové články lze najít pod označením Li-Po a vyskytují se v přenosných zařízeních, ale kvůli nižší kapacitě se nepoužívají pro elektrická vozidla, ale pouze v přenosné elektronice. [5; 32]

## 2.6 Separátor

Separátor je pórovitá membrána v tloušťce 12–45 μm. Velikost pórů má zásadní vliv na nabíjení, protože čím větší póry, tím lépe probíhá celý proces nabíjení kvůli snadnému průchodů iontů lithia. Je však potřeba, aby póry byly menší než 0,5 mikrometru kvůli rozměrům částic anody. Separátor slouží k oddělení obou elektrod od sebe, aby nevznikl zkrat. [2; 33]

Pro membránu jsou nejčastěji používány materiály typu PP (polypropylen) a PE (polyethylen) z důvodu vyšší iontové vodivosti, jenž je důležitým aspektem pro funkci článku. Pro lepší vlastnosti se používají vícevrstvé separátory, pro případ kombinace PP a PE dosahuje iontová vodivost až 1,46 $mS \cdot cm^{-1}$ s tloušťkou 25 μm. [2; 34; 35]

V případě rizika přehřátí slouží separátor také jako bezpečnostní prvek. Po dosažení teploty tavení se materiál separátoru rozpustí a póry se uzavřou, co vede k zastavení vnitřních reakcí, díky čemu nedojde k thermal runaway. V případě PP dochází k roztavení membrány při teplotě 130 °C. [34]

## 2.7 Rozdělení podle typu pláště

Důležitý aspekt pro články je jejich tvar, který udává i pro jakou funkci jsou určeny. Rozdělujeme je na 3 druhy, kde tvar a materiál určuje i jejich použití, ať už to jsou elektrovozidla nebo přenosná elektronika. Podle tvaru se rozdělují na válcové, prismatické, pouzdrové a dle materiálů na kovové, plastové a hliníkové. [22]

### Válcové články

Válcové meboli cylindrické články jsou nejdéle a stále hodně používané články v bateriovém průmyslu. Právě díky dlouholetému vývoji je tento typ velice dobře prozkoumán a dovoluje omezeně vylepšovat vlastnosti. Tvar je dosažen vrstvením na sebe a následným srolováním s umístěním do pláště. To má za následek lepšího rozložení vnitřního tlaku a tak menších deformací. [6]

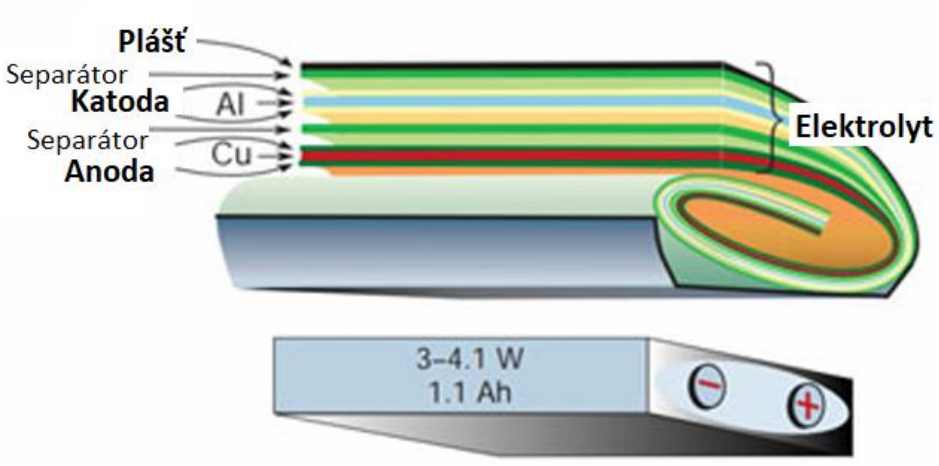
Využívají normalizovaného značení, např. 18650, kde 18 značí průměr v mm a 65 délku v mm. Cylindrické jsou také nejpoužívanějším typem díky poměru ceny a výkonu. To taktéž dovoluje snažší výrobu po celém světě [36]. Společnost Tesla využívá pro svá elektrická vozidla hlavně cylindrické články typu 18650, 21700 a v roce 2020 oznámila ještě větší 4680, který je objemově 5,5× větší než typ 21700. [37]

Na druhou stranu má svůj tvar i nevýhodu v bteriích u elektrických vozidel. Kvůli svému válcovému tvaru vznikají mezi sebou mezery, které snižují celkovou kapacitu v nevyužitém místě, ale díky tomu dochází k lepší tepelné stabilitě a chlazení [6]. Vnitřní složení je znázorněno na obrázku 2.

### Prismatické články

U prismatických článků je opět je využito vrstvením na sebe, kdy se celá navrstvená struktura vloží do obdélníkového pouzdra. Ale právě z toho důvodu můžou vrstvy u pláště trpět větším napětím, co může vést k poškození elektrody a následnému nerovnoměrnému rozložení elektrolytu při špatném provedení článku. [38]

Prismatické články na rozdíl od válcových nedisponují normalizovanými rozměry a tak jejich tvar závisí jen na výrobci [36]. Oproti válcovým článkům nevznikají mezi jednotlivými články mezery a tak dosahují vyšší kapacity. V měnší míře se taky týká nafukování pláště oproti válcovým článků, jenž může způsobit poškození, přehřátí a v nejhorším případě výbuch. Hlavním využitím jsou znovu elektrická vozidla a menší přenosná zařízení. [38]

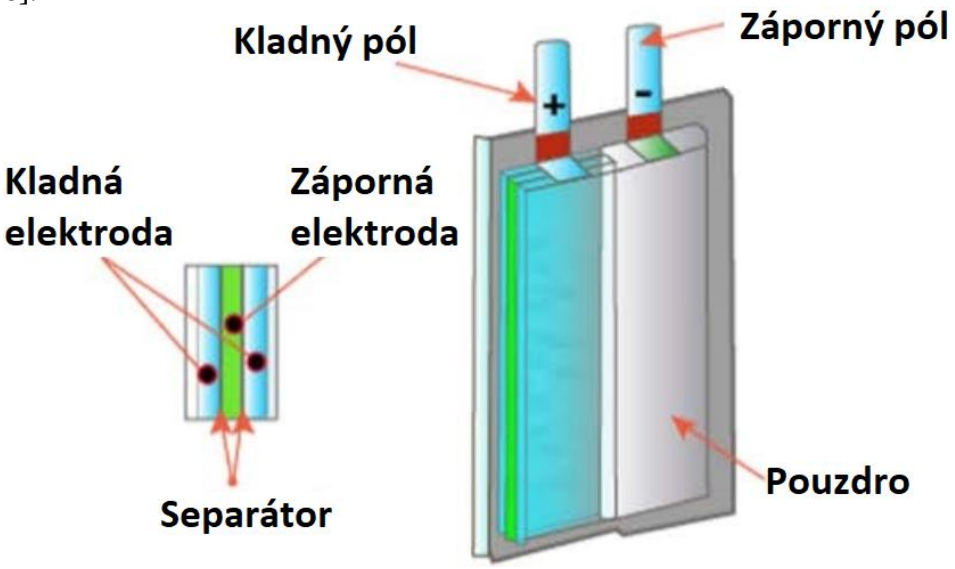



*Obrázek 7: Vnitřní složení prismatického článku, převzato z [31].*

**Pouzdrové články**

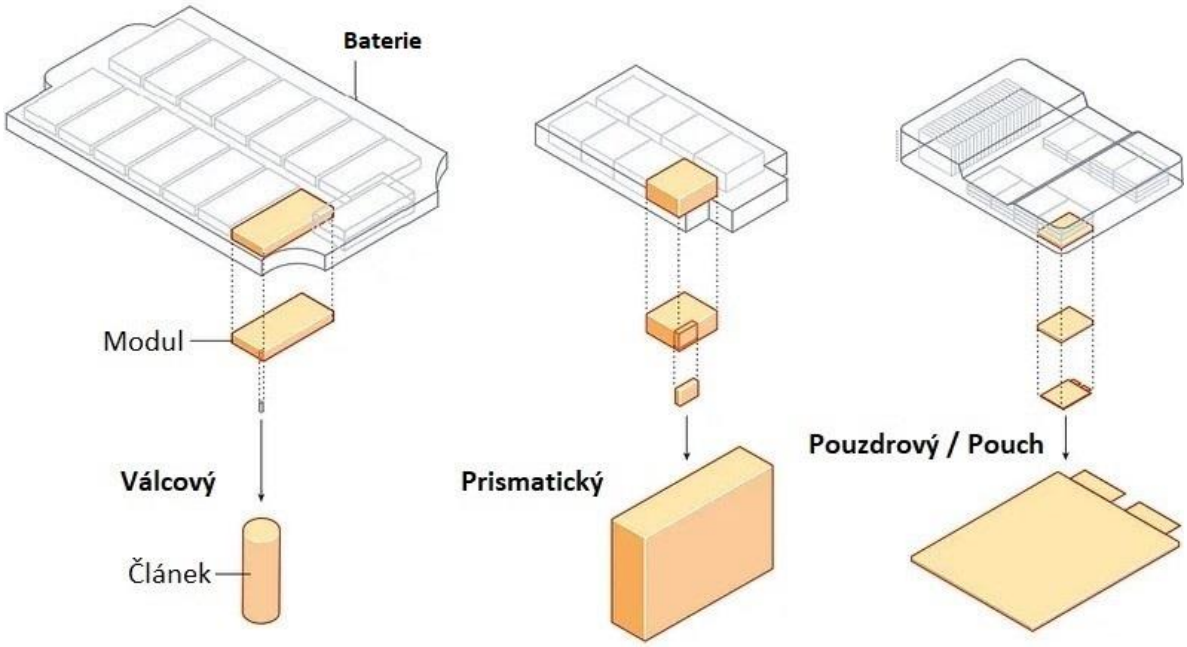
V angličtině také pod názvem „Pouch cell“. Jako plášť využívají flexibilní hliníkovo-plastovou fólii, která má nižší hmotnost a větší energetickou kapacitu vzhledem ke své hmotnosti. Oproti válcovým a prismatickým nejsou anoda, katoda a elektrolyt srolovány, ale pouze umístěny na sebe a zabaleny do fólie. Je zde ale problém s nafukováním fólie z důvodu rozkladu elektrolytu (ať už stářím nebo vlivem vysoké teploty) a následné tvorbě plynů. [39]

Právě kvůli svému poměru energie a hmotnosti a malým rozměrům se vyžívají pro zařízení jako drony, telefony, laptopy, vojenská zařízení a opět jako součást baterií pro elektrická vozidla [36].




*Obrázek 8: Vnitřní složení pouzdrového článku, převzato z [14].*

Všechny tři typy článků lze využít pro baterie pro baterie do elektrických vozidel. Články jsou umístěné do větších modulů, které jsou uloženy do celku v podobě baterie. Ty taktéž obsahují řídící jednotky a další důležité systémy, aby nedošlo k přehřátí nebo jinému druhu pokození a případně došlo k odpojení vadných článků nebo modulů. [40] Složení baterie pro jednotlivé články je znázorněn na obrázku 9.




*Obrázek 9: Složení baterie, převzato z [41].*

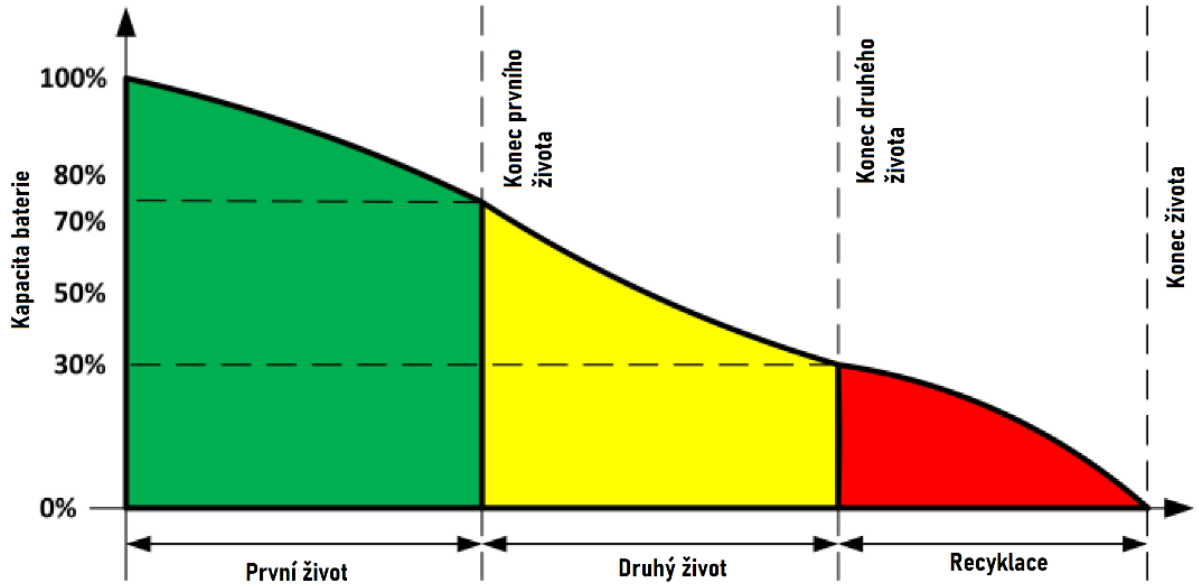
*Tabulka 3: Porovnání používaných plášťů [22].*

| **Článek** | **Výhody** | **Nevýhody** | **Využití** |
|---|---|---|---|
| Válcový | -Dlouhodobá výroba<br>-Normalizované rozměry<br>-Dobrý odvod tepla v baterii<br>-Téměř bez rizika nafukování | -V baterii obsahuje mezery<br>-Méně flexibilní<br>-Kvůli tvaru tvoří mezery mezi sebou | -EV<br>-Domácí elektronika |
| Prismatický | -Cena / rozměry<br>-Vysoká kapacita<br>-Vyšší využití místa oproti válcovým | -Horší odvod tepla v baterii<br>-Nenormalizované rozměry (dražší výroba) | -EV<br>-Domácí elektronika<br>-Armádní vybavení |
| Pouzdrový | -Flexibilní<br>-Malé rozměry<br>-Velmi nízká hmotnost<br>-Cena/rozměry | -Snadné poškození folie<br>-Nafukování kvůli vnitřní tvorbě plynů | -EV<br>-Drony<br>-Armádní vybavení |

# 3 Recyklace

Z důvodu rychlého přechodu na zelenou energetiku a v tom případě na baterie je ale problém s kapacitou recyklačních zařízení, které nemají zatím dostatečnou kapacitu recyklovat vyřazené baterie. Z dalších problémů je také ekonomický faktor, kdy se stále vyplatí těžit nové přírodní suroviny i za cenu neekologické těžby. [42]

Kromě okamžité recyklace po vyřazení je možné baterie využit i pro tzv. „second life“. U elektrických vozidel výrobci udávají, že konec prvního života baterie nastává při poklesu celkové kapacity na 80–70 %. Následně se použité články a baterie zkontrolují a podle stavu se znovu využijí, aniž by se poslaly rovnou na recyklaci. Ty jsou nejčastěji využity jako stacionární uložiště elektrické energie. Při dosažení kapacity 30 % končí jejich druhý život a jsou určeny ke kompletní recyklaci a výrobě nových článků. [42] Z toho plyne, že second life se jeví jako významný krok před samotnou recyklací, protože je to další způsob využití použitých baterií, který šetří životní prostředí. Celý proces je navíc bez přidaných nákladů kromě kontroly a spojených činností.




*Obrázek 10: Graf života baterie, převzato z [42].*

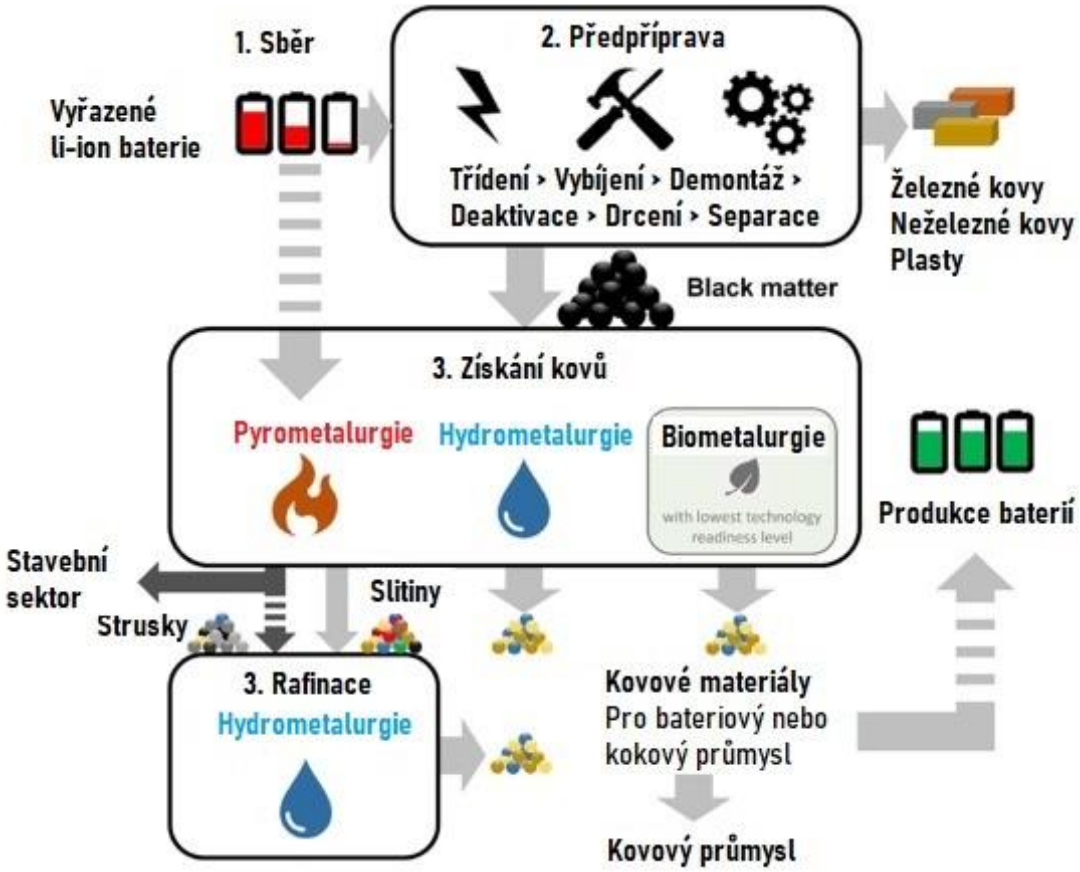
## 3.1 Předpříprava baterií

Hlavním cílem předpřípravy baterií je snaha získat co největší množství surovin během recyklace a snížit celkové náklady, např. u hydrometalurgie snížit množství použitých kyselin. Při začátku procesu je nejdůležitější vytřídit získané baterie. Kvůli různým aplikacím a velikostem je tahle část poměrně složitá, protože ne všechny typy baterií je možné recyklovat společně, hlavně kvůli katodovému materiálu. Z toho důvodu se jednotlivé firmy specializují na různé typy baterií (elektrická vozidla, menší přenosná zařízení apod.). Existuje celá řada možností třídění, ať už se jedná o manuální, magnetické nebo elektromagnetické. [15]

Z důvodu možné zbylé energie je nutné baterii vybít. To je možné provést různými metodami, dle technologií firem zabývajících se recyklací. Lze zde zařadit vybíjení pomocí odporu. Baterie se připojí k zátěži (na principu velkého rezistoru), a tak dojde k následnému přenosu zbylé energie do sítě recyklačního zařízení. Používá se hlavně pro velké baterie z důvodu manuálního rozebrání. Jako další z velmi využívaných metod je zde ponoření do vodivého solného roztoku (většinou NaCl). Je zde ale riziko tvorby toxické kyseliny fluorovodíkové při velké koncentraci NaCl ve vodě. Již méně využívané je vybití za zvýšené teploty nebo za velmi nízkých teplot. [43; 44]

Dále se používá mechanické drcení, nejčastěji v ochranné atmosféře s inertními plyny jako $CO_2$, $N_2$ a Ar kvůli zmenšení rizika výbuchu a požáru. Následuje třídění rozdrcených materiálů, kde se vyskytuje hliník, měď, železné prvky a plast, které pokračují na své vlastní třídění a zpracování. [15]

V případě elektrických vozidel je demontáž obtížnější v porovnání s menšími zařízeními. Oproti malým článkům jsou baterie pro elektrická vozidla mnohonásobně těžší a proto je nutná opatrná manipulace s využitím pomocných zařízení na přesun. V některých případech je možné rozdrtit přímo celou baterii místo rozebrání na moduly a články. [15]




*Obrázek 11: Schéma procesu recyklace, převzato z [15].*

Pro případ mechanického drcení vzniká prášek, tzv. „black mass“ neboli „black matter“, co je směs všech cenných prvků, ze kterých se skládá článek a které nás při recyklaci zajímají. Obsahuje hlavně kobaltu, nikl, lithium, mangan a další doprovodné prvky, které jsou klíčové pro správnou funkčnost. Svou typickou černou barvu má díky vysoké koncentraci grafitu, který je obsažen v anodě. Pro následné získání prvků z black mass se používá hydrometalurgie, pyrometalurgie a přímá recyklace. [15]

## 3.2 Hydrometalurgická technologie

V případě hydrometalurgie se pro získání prvků z black mass využívá loužení. Toho se dosahuje alkalicky, kyselinou, a biologicky, kde se využívá rozpouštění iontů prvků jako Li, Co, Ni, Mn do vodných roztoků. Oproti pyrometalurgii má menší spotřebu energie, nevypouští toxické plyny a dosahuje vyšší účinnosti v extrakci, ale na druhou stranu jsou zde problémy s využitím silných chemikálií a nutností důkladného čištění použité vody. [45]

### Alkalické loužení

Jako z prvních metod pro loužení je alkalické. To se vyznačuje využíváním amoniaku ($NH_3$) nebo síranu amonného v alkalickém roztoku, který má pH vyšší než 7. Díky tomu dokáže tvořit sloučeniny bez nežádoucích prvků (Fe, Al), aby zbyly jen žádoucí prvky (Co, Ni, Li, Mn). Kvůli snížení oxidační stavu je zde ale nutné využití redukčních činidel ($Na_2SO_3$, $H_2O_2$), jenž pomáhají přeměnit roztok na rozpustné soli a zvýšení účinnosti. Problém je ale s reakcí amoniaku a Mn, které nedokážou vytvořit stabilní sloučeniny, a tak tvoří výzvu na zlepšení vzájemné reakce. [7; 45]

### Kyselinové loužení

Dalším typem je loužení pomocí kyselin, které se vyznačuje vysokou účinností a nízkými náklady. Oproti alkalickému dokáže rozpustit více prvků s vyšší účinností a je obecně více využíváno. Kyseliny se rozdělují na organické a anorganické, kde mezi organické patří kyselina citrónová, kyselina šťavelová, kyselina jantarová a mezi anorganické lze zařadit $H_2SO_4$, HCl a $HNO_3$. V případě anorganických kyselin disponují vysokou účinností, ale mezi nevýhody se řadí koroze vybavení a vznik nebezpečných plynů jako $NO_x$ a $Cl_2$. [46]

Na druhou stranu organické kyseliny disponují možností recyklace a menšími emisemi, ale je zde problém s vyšší cenou společně s nižšími rychlostmi loužení. To jsou limitující faktory pro použití ve velkém měřítku pro průmyslové použití. [46]

### Biologické loužení

Nejnovější a možnou náhradou vůči chemickým metodám je biologické loužení. Na rozdíl od ostatních metod využívá bakterie a houby pro rozpouštění pevných částí do kapalných, jenž jsou následně dále zpracovány na nové katodové materiály. Bakterie využívají anorganické kyseliny, zatímco houby využívají organické kyseliny. Nevýhodou je ovšem dlouhá doba procesu pro zpracování prvků a celková operace s mikroorganismy. [46]

Účinnost extrakce se liší podle použitých mikroorganismů, ale v některých případech bylo dosaženo až 100 % získaného lithia, kobaltu a manganu. [46; 47]

Po vytvoření vodného roztoku obsahující rozpuštěné prvky se provede vyčištění od nežádoucích prvků jako Fe, Cu, Al, aby bylo možné vytvořit co nejčistější katodové materiály. Následně se provede extrakce pomocí precipitace, která funguje na změně pH, kdy se při nízké hodnotě pH precipitují nežádoucí prvky, následně Co, Mn, Ni a nakonec Li. Dále je možné pro extrakci využití rozpouštědel, elektrolýzy nebo výměny iontů. [45; 46]

## 3.3 Pyrometalurgická technologie

Princip pyrometalurgie spočívá v roztavení black mass v peci, případně ani není nutné projít celou předpřípravou a použité baterie se roztaví přímo v peci při teplotách až 1400 °C. Tím se získají důležité prvky jako Ni, Mn, částečně Li, a hlavně nedostupný Co, který je hlavním důvodem vysoké ceny. Pyrometalurgii je možné rozdělit na direct roasting a salt roasting. [45]

### Direct roasting

Spočívá v roztavení black mass a baterií za teplot vyšších než 1000 °C. Spálením grafitu, plastů, elektrolytu a sběračů proudu se využívá jejich energie pro pohánění celého procesu, a tak snížení celkové energetické spotřeby. Roztavením vzniká tavenina s obsahem Co, Ni, Cu, Fe a pomocí reduktantů (CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$) se na povrchu tvoří struska s obsahem Li, Al, Mn. [45; 48]

Hlavním problémem je zpracování strusky a následného zisku lithia, protože tato operace zatím není ekonomicky ani energeticky výhodná. Z toho důvodu se z pyrometalurgie využívají jen slitiny z taveniny pod struskou, ale jsou pokusy o využití lithia ze strusky pomocí hydrometalurgie, avšak kvůli ceně a náročnosti se struska bohatá na lithium zatím využívá hlavně ve stavebnictví. Celý proces čelí problémům s vysokou energetickou spotřebou společně s vysokým množstvím nebezpečných plynů. [48; 49]

### Salt roasting

Aby bylo možné ještě víc snížit teploty a zvýšit účinnost obnovy prvků, black mass se smíchá společně s různými solemi jako síranů ($MgSO_4$), chloridu amonného ($NH_4Cl$) nebo nitrátů a následně se umístí do pece. Tím vzniknou soli rozpustné ve vodě, které již lze snadněji zpracovat, např. precipitací, a tak odpadá nutnost využívání hydrometalurgie. Je zde ale znovu problém s nebezpečnými plyny jako $SO_x$, $Cl_2$ a $NO_x$. [45]

## 3.4 Přímá recyklace

Přímá recyklace v současné době není zatím příliš využívaná ve velkém měřítku v porovnání s hydrometalurgií a pyrometalurgií, ale je preferovaná v malém a laboratorním měřítku. Stejně jako u předchozích technologií se zde využívá black mass, ale neprobíhá zde aplikace chemikálií ani vysokých teplot za účelem oddělení prvků, ale cílem je zachovat chemické složení a strukturu materiálů. Princip je založen na regeneraci katody obsahující lithium, která v důsledku opakovaného nabíjení a vybíjení postupem času přichází o ionty lithia, a tak ztrácí svou kapacitu. Pro katody se zatím využívá regenerace lithia, kdy dochází tzv. k relithiaci, která spočívá v zavedení nových iontů lithia do elektrody. [50; 51]

Relithiaci lze rozdělit na elektrochemickou, solid-state, ionotermální a roztokovou. Aby bylo možné extrahovat elektrolyt, je nutné využít ochranné atmosféry plynu $CO_2$ v superkritickém stavu. [52]

Solid-state metoda spočívá ve smíchání katodového materiálu s lithnou solí a následnému tepelnému zpracování při teplotách 600–900 °C [51]. Na rozdíl od této metody využívá elektrochemická metoda elektrodu obsahující katodu, anodu na bázi platiny a referenční Ag/AgCl elektrodu obsahující roztok na bázi Li. Proces spočívá na reakci mezi roztokem a katodou při změně napětí. [51; 53]

Celkově je přímá recyklace nejjednodušší technologií oproti zbylým technologiím současně s nejméně kroky v celém procesu, společně s nižší spotřebou energie a bez nebezpečných plynů, ale zatím je nutné využít více manuální práce pro ruční operace [50; 54]. Technologie se jeví nadějná pro katody typu LFP a LMO neobsahující kritické prvky jako kobalt a nikl, protože je zatím ekonomicky nevýhodné jejich využití pro hydrometalurgii nebo pyrometalurgii, kde jde hlavně o kobalt [53].

*Tabulka 4: Porovnání recyklačních technologií [46].*

| **Technologie** | **Výhody** | **Nevýhody** | **Výzvy** |
|---|---|---|---|
| Hydrometalurgie | -Vysoká účinnost extrakce<br>-Nízká spotřeba energie<br>-Možnost selektivně vybrat prvky<br>-Zisk Co, Li, Ni | -Vyšší spotřeba vody<br>-Delší časový proces<br>-Nutnost předpřípravy<br>-Operace s kyselinami | -Čištění vody<br>-Optimalizace |
| Pyrometalurgie | -Nejjednodušší proces<br>-Vysoká účinnost procesu<br>-Není nutná předpříprava<br>-Zisk Co, Ni | -Ztráta Li, Mn, Al apod. v podobě strusky<br>-Nízká účinnost extrakce<br>-Vysoká spotřeba energie<br>-Vznik nebezpečných plynů | -Snížení energetické spotřeby<br>-Efektivní využití strusky |
| Přímá recyklace | -Vysoká účinnost procesu<br>-Menší spotřeba energie<br>-Šetrné k životnímu prostředí<br>-Nižší výrobní náklady | -Zatím jen v laboratorním měřítku<br>-Vysoké náklady<br>-Nekompletní obnova | -Snížení ceny<br>-Zavedení ve velkém měřítku<br>-Optimalizace procesu |

V kapitole byly popsány možnosti předpřípravy baterií pro recyklaci a aktuální recyklační technologie. V případě předpřípravy tvoří výzvu samotný tvar baterií s různým složením společně s jejich vybíjením z důvodu možné zbylé energie. Do budoucna se musí vyřešit otázka jak nejefektivněji vybít baterie společně s hromadným drcením aby bylo možné zpracovat co nejvíce baterií s co nejmenšími náklady.

Jako nejperspektivnější se jeví hydrometalurgie, která i přes své nevýhody v podobě využívání kyselin dosahuje vysoké účinnosti společně s možností opětovného zisku všech prvků. To s rostoucím počtem baterií bude hrát čím dál větší roli ve volbě požadované technologie. Naproti tomu se stále využívá a v budoucnu bude využívat pyrometalurgie, která spočívá v roztavení baterií za vysokých teplot. I když u této technologie dochází k nižším extrakčním účinnostem spolu s horším přístupem k životnímu prostředí, tak se jedná o ideální cestu na zpětný zisk důležitého kobaltu. Je zde ale výzva v podobě zpracování zbylé strusky obsahující lithium, které zatím není možné efektivně zpracovat.

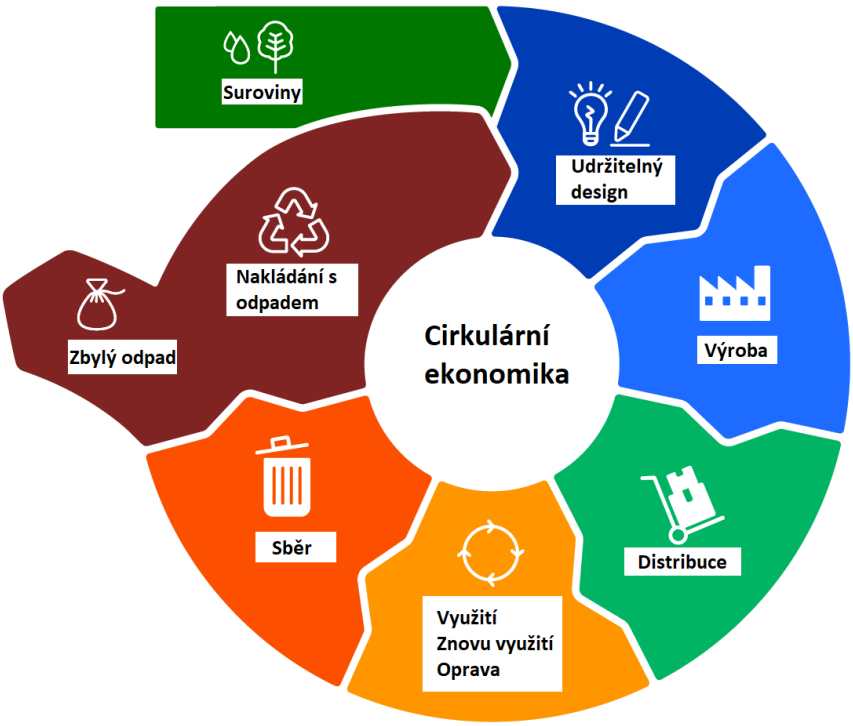
Zatím v laboratorním měřítku se testuje přímá recyklace, která spočívá v obnově katody za zachování chemické struktury. Obnova spočívá v relithiaci katody, kdy se zavádí nové ionty lithia do materiálu katody. V případě úspěšném provedení by to znamelo snížení výrobních nákladů společně s větší šetrností k přírodnímu prostředí. Právě rostoucí cena kobaltu, lithia a niklu klade nátlak na recyklaci kvůli snížení cen baterií.

# 4 Primární suroviny

Po úspěšné extrakci prvků po předchozích recyklačních technologiích získáváme opět použitelné katodové prvky jako Li, Co, Ni, Mn pro další výrobu článků a baterií. Ty se stávají čím dál žádanějším zbožím právě kvůli světové snaze přejít na zelenou energetiku, díky které roste snaha o jejich opětovné využití, zejména kvůli ochranně přírody a politickým zájmům. Dalším faktorem je omezený počet přírodních zdrojů nacházejících se pod povrchem, které se časem budou snižovat, a tak zdražovat ceny baterií.

Jejich spotřeba roste hlavně v automobilovém průmyslu v důsledku přechodu ze spalovacích motorů na jiný druh pohonu, kde má zatím největší potenciál elektropohon. Je zde ale problém s kvalitou oproti nově vytěženým surovinám z důvodu zatím nedokonalým recyklačním technologiím, ať už se jedná o nižší počet nabíjecích cyklů nebo nižší chemické stabilitě. Dalším problémem jsou vadné baterie, které vzniknou během výroby. [5]

Tímto se zabývá cirkulární ekonomika, která má za cíl vytvoření uzavřeného okruhu. V kontextu li-ion baterií to znamená, že se použité baterie opraví, obnoví a opětovně využijí. Poté co již není možné obnovit původní vlastnosti, tak se pošlou na recyklaci a vzniknou nové materiály pro výrobu nových baterií bez nutnosti využití nových přírodních surovin [55]. To ovšem v případě li-ion baterií není úplně možné kvůli klesající kvalitě materiálů během recyklace, a tak bude nutné stálé využití nových materiálů, i když to bude v menším množství než pro úplně nové baterie. [5]




*Obrázek 12: Schéma cirkulární ekonomiky, převzato z [55].*

## 4.1 Vlastnosti surovin

Články a baterie obsahují velké množství cenných prvků, které se vyskytují pouze na určitých místech na planetě. Mezi již zmíněné prvky patří lithium, kobalt, nikl mangan a další. Následující tabulka popisuje cenu za metrickou tunu, vlastnosti a největší producenty.

*Tabulka 5: Vlastnosti prvků [56; 57; 58; 59; 60; 2].*

| **Prvek** | **Cena/t [$]** | **Vlastnosti** | **Největší producenti** |
|---|---|---|---|
| Lithium | 15 100 | Vysoký elektrochemický potenciál | Austrálie, Čína, Chile, Argentina |
| Kobalt | 27 830 | Zvyšuje stabilitu, vodivost a výkon | DRK, Čína, Austrálie |
| Nikl | 19 000 | Náhrada za kobalt, zvyšuje počet cyklů a specifickou energii | Indonésie, Rusko, Filipíny |
| Mangan | - | Náhrada za kobalt, zvyšuje tepelnou kapacitu | Jihoafrická republika, Austrálie, Gabon |

Dá se počítat s tím, že každým rokem bude růst těžba až o několik desítek procent kvůli vyšší poptávce a rychlejšímu přechodu na elektromobilitu. V případě kobaltu a lithia to ukazuje obrázek 14, kde se sice těžba kobaltu drží přibližně na stejných hodnotách, ale lithium každoročně roste o tisíce tun.

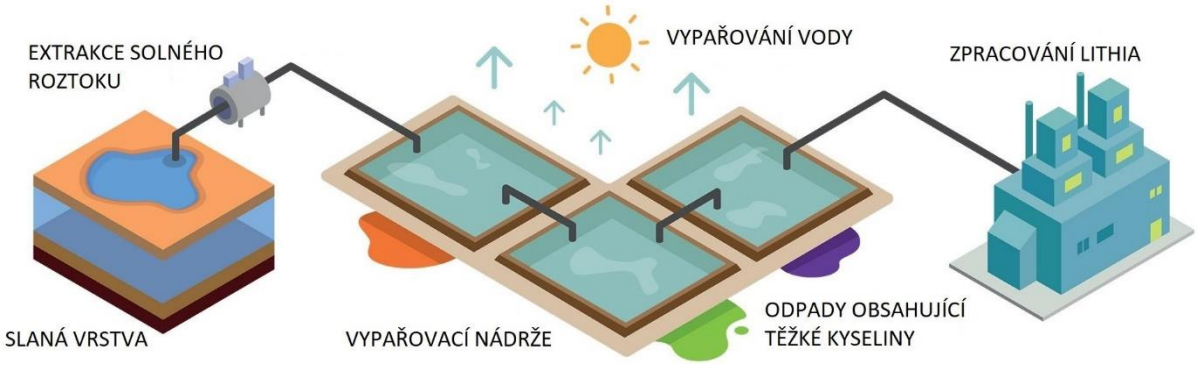
Všechny zmíněné prvky přímým způsobem zasahují do fungování přírody. Velkým problémem je znečišťování pitné vody a zásahem do podoby krajiny v případě povrchové těžby. Tohle se děje zejména v chudých oblastech z důvodu levnější pracovní síly a menších nároků na ochranu zdraví. [16]

V případě kobaltu se udává spotřeba pro baterie přes 50 % celosvětové produkce a přes 60 % v případě lithia a niklu [61].

## 4.2 Těžba primárních surovin

Lithium se dá získat dvěma způsoby. Prvním způsobem je těžba rudy, neboli minerálu, který se nazývá spodumen. Druhým způsobem je těžba solného roztoku, kdy se solný roztok čerpá z podzemí a následně je v obřích nádržích vystaven slunci, aby se odpařila voda a zůstala pouze lithná sůl, která se využívá k dalšímu zpracování a vytvoření požadovaného lithia pro články. Z toho plyne vysoká spotřeba vody, kde např. v Chile způsobuje enviromentální problémy. Jako největší zdroj je solná pláň Salar de Atacama, kde se na 1 tunu lithia spotřebuje přibližně 1900 tun vody, která se následně vypaří. [62]

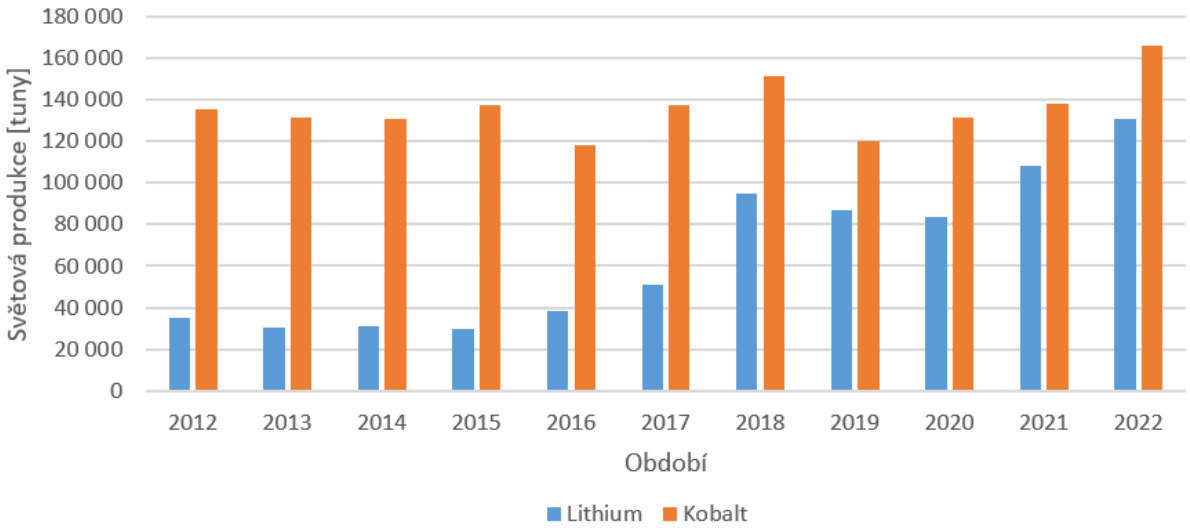
Podle dostupných informací připadá na 1 tunu zpracovaná lithia 250 tun vytěžené rudy neboli 750 tun lithné soli [62].




*Obrázek 13: Schéma popisující těžbu lithia ze solného roztoku [63].*

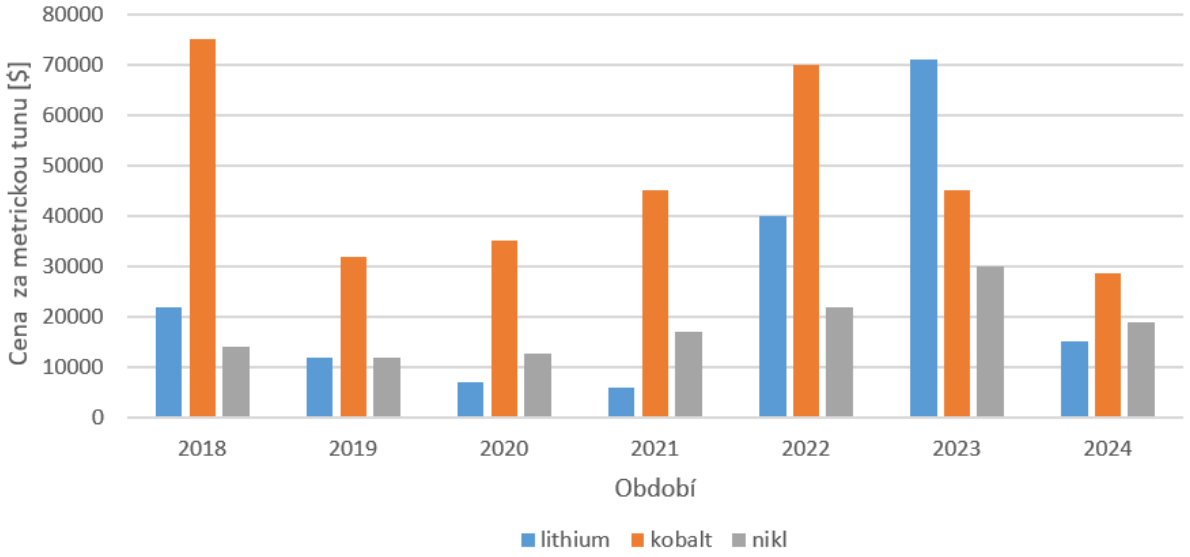
V případě těžby kobaltu je to komplikovanější, protože až 98 % kobaltu je meziprodukt těžby niklu a mědi [64]. To znamená, že rudy niklu a mědi obsahují i kobalt, který je po jejich těžbě zpracován a samostatně se nenachází ve velkém množství, co komplikuje a zdražuje celý proces.

Pro 1 tunu zpracovaného kobaltu se udává 300 tun vytěžené rudy nebo ekvivalent 5–15 tunám baterií v závislosti na složení [14].




*Obrázek 14: Graf světové produkce lithia a kobaltu [65; 66].*

Následující graf popisuje vývoj cen lithia, kobaltu a niklu. Pokles ceny se vyskytl během pandemie Covid-19, ale jinak se drží na vysokých hodnotách, dokonce v roce 2023 se cena lithia pohybovala výš než kobaltu.




*Obrázek 15: Graf vývoje cen lithia, kobaltu a niklu [58; 59; 60].*

## 4.3 Vliv recyklace

I když se neustále mluví o rostoucích kapacitách recyklace, tak dalším velkým problémem je sběr baterií pro recyklaci. Udává se, že až 90 % baterií zůstane v přírodě, zatímco pouhých 10 % se dokáže recyklovat. To přináší výzvy, aby se co nejrychleji zvětšil podíl, protože do roku 2025 se očekává až 500 000 tun odpadních baterií. [1]

Následující tabulka popisuje společnosti zbývajících se recyklací, jejich kapacitou a technologií pro zpracování baterií.

*Tabulka 6: Tabulka vybraných společností zabývající se recyklací* [67; 68].

| **Název** | **Země původu** | **Kapacita [tun/rok]** | **Technologie** |
|---|---|---|---|
| Valdi | Francie | 20 000 | Pyrometalurgie |
| Umicore | Belgie | 7000 | Pyro + hydrometalurgie |
| Li-Cycle | Kanada | 50 000 | Hydrometalurgie |
| Redux | Německo | 50 000 | Pyrometalurgie |
| Brunp Recycling Technologies | Čína | 100 000 | Pyro + hydrometalurgie |

Pro porovnání materiálů byla zvolena baterie od společnosti Volkswagen s celkovou hmotností 400 kg a údaje byly vypsány do tabulky 7.

*Tabulka 7: Materiálové a hmotnostní složení vybrané baterie [69].*

| **Materiál** | **Hmotnost [kg]** |
|---|---|
| Hliník | 126 |
| Grafit | 71 |
| Nikl | 41 |
| Elektrolyt | 37 |
| Měď | 22 |
| Plast | 21 |
| Mangan | 12 |
| Kobalt | 9 |
| Elektronika | 9 |
| Lithium | 8 |
| Ocel | 3 |
| Zbytek | 41 |

Výpočet odhadu ušetřených surovin z baterie počítá s využitím anorganického loužení pomocí kyselin $H_2SO_4$ a $NaHSO_3$. Dosažitelné účinnosti loužení z black mass se pohybují v rozmezí 80–100 % dle dostupných dat a jsou zapsány v tabulce 8. Po loužení je ještě nutné extrahovat žádoucí prvky zpět do použitelné podoby. V případě precipitace a využití kyseliny šťavelové a $H_3PO_4$ se pohybuje precipitační účinnost v rozmezí 80–100 %. [46] U niklu a kobaltu nebyla nalezena relevantní data, a tak výpočet počítá se 100% účinností.

*Tabulka 8: Ušetřené materiálové množství*

| **Materiál** | **Hmotnost [kg]** | **Účinnost loužení [%]** | **Precipitační účinnost [%]** | **Hmotnost po recyklaci [kg]** | **Ztracené množství [kg]** |
|---|---|---|---|---|---|
| Nikl | 41 | 96 | - | 36,4 | 4,6 |
| Mangan | 12 | 88 | - | 10,56 | 1,44 |
| Kobalt | 9 | 92 | 99 | 8,2 | 0,8 |
| Lithium | 8 | 97 | 88 | 6,8 | 2,2 |

Podle dat z tabulky 8 vychází, že z vyřazených baterií je možné obnovit velké množství materiálů. V případě kobaltu, kde se pohybuje cena pohybuje 27,83$ za 1 kg (Tabulka 5), to znamená teoretickou úsporu 25 348$ a až 273 tun přírodních zdrojů pro metrickou tunu bateriového kobaltu.

Naopak u lithia se liší účinnost loužení a precipitace oproti kobaltu. Při ceně 15,1$ za 1 kg podle tabulky 5 vychází teoretická úspora 12 889$ a až 213 tun přírodní rudy nebo 640 tun lithné soli ze solných plání za metrickou tunu bateriového lithia. K výsledným částkám je nutné započítat cenu procesu, která ale není veřejně dostupná.

# 5 Recyklace v ČR

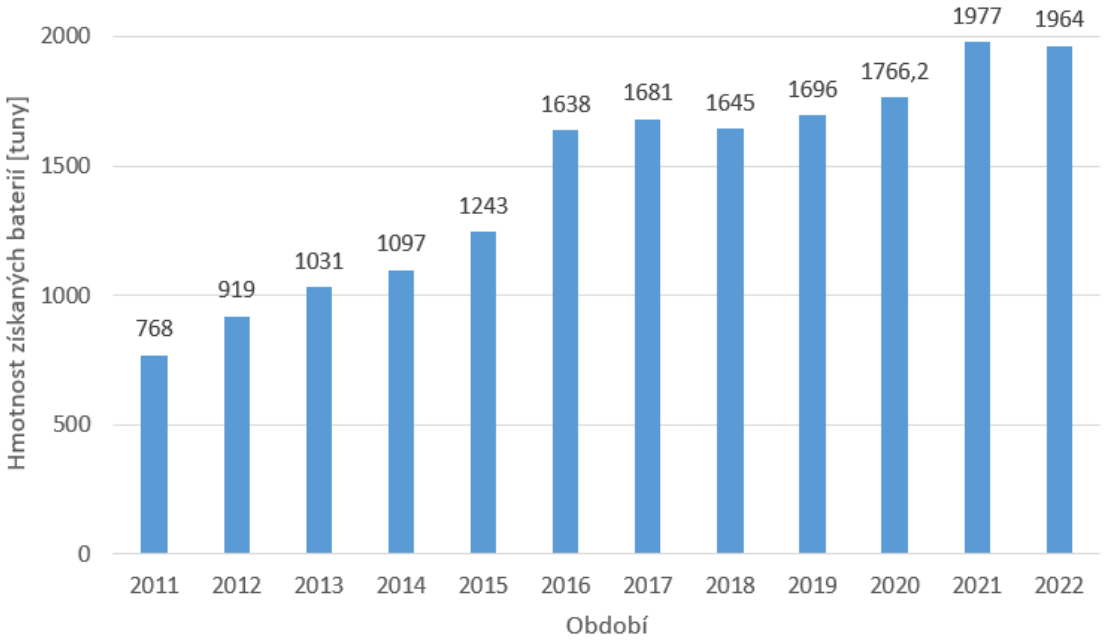
V České republice zatím neexistují žádné továrny na velkou produkci lithno iontových baterií, zejména pro automobilový průmysl, jako např. Gigafactory od společnosti Volkswagen, která se uvažovala na letišti v Líních u Plzně. [70]

Naproti tomu roste sběr baterií, kam hlavně patří olověné a další primární a sekundární články. Současně se baterie posílají na recyklaci i do zahraničí, co zdražuje celý proces kvůli dopravě a zvětšuje závislost na jiných státech. [71]

**ECOBAT s.r.o.**

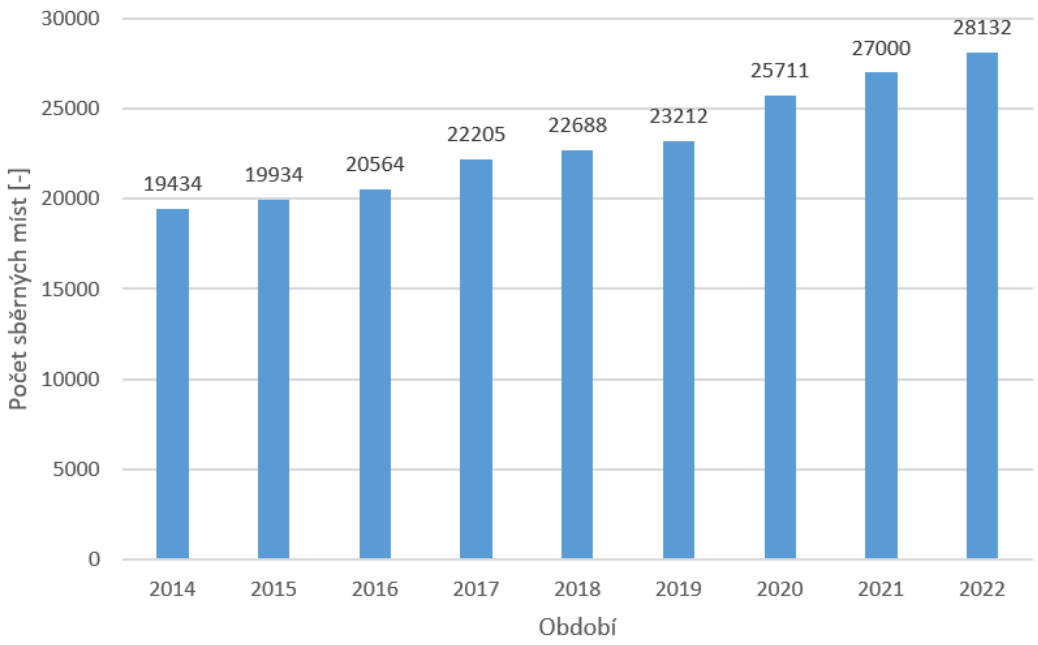
Nezisková a největší společnost zabývající se sběrem a recyklací baterií od roku 2002. Zaměřuje se na sběr všech druhů baterií, kdy za rok 2022 bylo vybráno 1964 tun baterií, celkem z 28 132 sběrných míst po celé ČR. Následně pomocí partnerských míst, hlavně v zahraničí a také v ČR posílá baterie na recyklaci. V případě zahraničí se jedná např. o Polsko nebo Německo. Přesná data ohledně sběru li-ion článků a baterií nejsou k dispozici, pouze celkově za všechny druhy baterií. [71]

Oproti roku 2021 stoupl počet sběrných míst z 21 000 a počet získaných baterií roste každoročně o desítky až stovky tun. za rok 2021 byl zisk dokonce vyšší než v roce 2022. Společnost je také členem sdružení RENEOS, které se zabývá sběrem a recyklací baterií z elektrovozidel. Z dostupných dat za rok 2011–2022 byly sestaveny následující grafy popisující množství získaných baterií v tunách (obrázek 16) a počet sběrných míst (obrázek 17). [71]




*Obrázek 16: Graf získaných baterií z odběrných míst v ČR [71].*

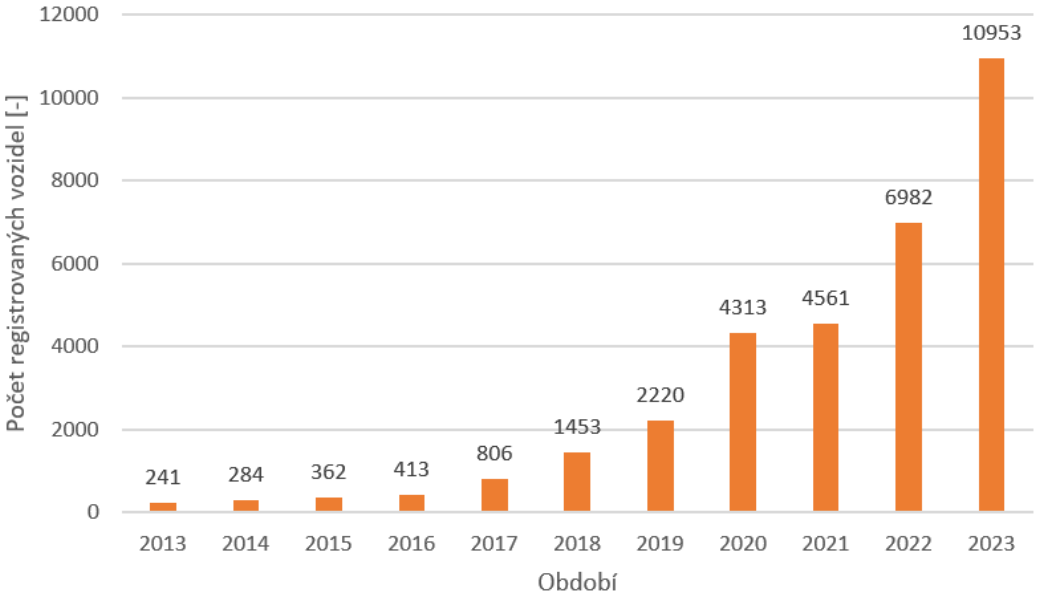
Dle dostupných dat od ECOBAT s.r.o je možné pozorovat rostoucí trend v úspěšném sběru baterií, kdy za posledních 10 let stoupl sběr baterii o 1000 tun.




*Obrázek 17: Graf počtu sběrných míst v ČR [71].*

I když je výroba baterií i jejich recyklace v ČR zanedbatelná oproti ostatním státům v EU, tak rostoucí počet elektrických vozidel i nová pravidla od EU budou klást nátlak, aby se to co nejrychleji změnilo.

Aktuálně je v ČR registrováno přibližně 36 150 elektrických vozidel všech tříd, kde jsou započítána nová i ojetá. Každým rokem budou čísla rostou o tisíce díky klesajícím cenám, a hlavně dostupnějším nabíječkám, která výrazně omezují rozvoj. To ale navazuje i na elektrickou síť, která zatím není na tuhle možnost připravená a taky v blízké nebude. Obrázek 18 ukazuje počet registrovaných elektrických vozidel v ČR za jednotlivé roky v průběhu posledních 10 let. [72]




*Obrázek 18: Graf počtu registrovaných elektrických vozidel v ČR [72].*

Celkový počet registrovaných vozidel dovoluje spočítat přibližný odhad, s kolika tunami baterií bude nutné počítat v budoucnu. V případě ČR lze počítat s průměrnou kapacitou 70 kWh [73] s hmotností kolem 400 kg [74].

Když vezmeme aktuální počet elektrických vozidel, tak bude nutné počítat za přibližně 10 let [75] minimálně s **11 611** tunami vyřazených baterií. Ty skrývají obrovský potenciál hlavně v podobě sekundárních uložišť.

## Legislativa recyklace

Dalším důvodem rostoucí snahy recyklace a sekundárního využití jsou kroky Evropské unie snažící se docílit uhlíkové neutrality do roku 2050 [61].

V roce 2022 byla přijata směrnice s nakládáním odpadních baterií, která nabila platnost 18.2.2024. V případě recyklace směrnice udává, s jakou účinností je nutné recyklovat baterie vůči průměrné hmotnosti. V příkladu 100 kg li-ion baterií bude nutné recyklovat alespoň 65 kg do konce roku 2025 a až 70 %, resp. 70 kg do konce roku 2030. Recyklační účinnosti pro zbylé typy baterií jsou popsány v tabulce 9. [61]

*Tabulka 9: Minimální cíle recyklačních účinností (z průměrné hmotnosti) [61].*

| **Typ** / **Datum** | **Olověný** | **Li-ion** | **Ni-Cd** | **Ostatní** |
|---|---|---|---|---|
| Do 31.12.2025 | 75 % | 65 % | 80 % | 50 % |
| Do 31.12.2030 | 80 % | 70 % | - | - |

V případě využití materiálů ze zbylých baterií je např. 90 % zpětného využití kobaltu do konce roku 2027 a až 95 % do konce roku 2031. Zbytek materiálů je popsán v tabulce 10.

*Tabulka 10: Minimální cíle materiálového využití [61].*

| **Materiál** / **Datum** | **Lithium** | **Kobalt** | **Nikl** | **Měď** | **Olovo** |
|---|---|---|---|---|---|
| Do 31.12.2027 | 50 % | 90 % | 90 % | 90 % | 90 % |
| Do 31.12.2031 | 80 % | 95 % | 95 % | 95 % | 95 % |

V kapitole byl popsán aktuální stav recyklace baterií v ČR. I při nízké výrobě se daří sběru využitých baterií, které se ale posílají na další zpracování do zahraničí. Za posledních 10 let vzrostl počet získaných baterií o trojnásobek a stejným tempem bude růst díky dostupnějším sběrným místům a informovanosti.

Zároveň roste počet registrovaných elektrických vozidel, které představují tuny odpadních baterií. Podle provedených výpočtů bude za dalších 10 let nutné počítat přibližně s 11 611 tunami vyřazených baterií, které díky dostupnějším cenám elektrovozidel a dostupnosti nabíječek budou růst každoročně o tisíce tun.

S tím se snaží bojovat Evropská unie, která v roce 2022 přijala směrnici ohledně nakládání a recyklace odpadních baterií, zejména z elektrovozidel. I když se u lithia zdá zpětné materiálové využití nízké, rostoucí počet elektrovozidel a stacionárních úložišť bude nutit Evropskou unii zvyšovat jednotlivá procenta pro vyšší opětovné využití a zachování soběstačnosti.

# ZÁVĚR

Využívání lithno-iontových baterií se stává důležitým klíčem v přechodu na zelenou energetiku a uhlíkovou neutralitu. S rostoucí počtem elektrických vozidel v automobilovém průmyslu roste jejich výroba a také odpadní množství, které zatím není možné efektivně využit. Cílem této bakalářské práce bylo sepsat rešerši na recyklaci lithno-iontových baterií a diskutovat jejich spotřebu v ČR.

První kapitola se zaměřuje na primární a sekundární bateriové články. Byl popsán jejich princip fungování, odlišnosti v chemických reakcí uvnitř daných článků a nejčastěji používané materiály pro katodu a anodu.

Ve druhé kapitole je podrobněji popsán lithno-iontový bateriový článek a jeho fungování. Jsou zde probrány jednotlivé katodové a anodové materiály společně s tabulkou pro porovnání, princip fungování elektrolytu, separátoru a jejich složení. Také bylo provedeno porovnání jednotlivých typů plášťů a jejich aplikační využití.

V další kapitole je popsána předpříprava baterií a používané recyklační technologie. U předpřípravy baterií tvoří největší výzvu zpracování v podobně hromadného drcení a vybíjení, které bude nutné optimalizovat, aby bylo dosaženo co největšího objemu zpracovaných baterií a snížení ceny procesu. Jako nejslibnější recyklační technologií se jeví hydrometalurgie, která i přes své nevýhody v podobě využívání kyselin nabízí vysokou účinnost extrakce společně se selektivní obnovou prvků. Naproti tomu bude nutné stále počítat s pyrometalurgií, která za vysokých teplot dovoluje snadného zisku kobaltu, ale s horším přístupem k životnímu prostředí a ztrátou lithia. Zároveň se testuje přímá recyklace, se kterou by bylo možné obnovit ionty beze změny chemické struktury katody, a ještě snížit ekologické dopady recyklace. Všechny tři technologie byly porovnány v tabulce s jejich výhodami, nevýhodami a výzvami.

Čtvrtá kapitola se zabývá porovnáním materiálů vzhledem k cirkulární ekonomice. Jsou zde popsány nejdůležitější katodové prvky a jejich vlastnosti na fungování článků s aktuální cenou za metrickou tunu. Následně jsou rozebrány metody těžby lithia, kobaltu a jejich největší producenti. Na konci kapitoly byl vypočítán odhad v ušetřeném množství lithia, kobaltu, niklu a manganu z vybrané baterie pomocí hydrometalurgické technologie.

Poslední kapitola popisuje aktuální stav recyklace a výroby baterií v ČR. Byl popsán rostoucí trend ve sběru baterií od společnosti ECOBAT s.r.o. Z dat bylo zjištěno že za posledních 10 let vzrostl počet získaných baterií až o trojnásobek a v následujících letech bude každoročně růst o desítky tun. Dále byl proveden přibližný výpočet, s kolika tunami vyřazených baterií bude nutné počítat během následujících let. Z aktuálních dat registrovaných elektrických vozidel bude nutné počítat přibližně s 11 611 tunami vyřazených baterií do 10 let, ale s čím dál vyšší mírou elektromobility budou čísla růst o tisíce tun každým rokem. Proto je nutné co nejdříve začít řešit recyklaci ve velké míře, hlavně na Evropské úrovni, aby se omezila závislost na dodávkách mimo Evropu. S tím se snaží bojovat směrnice Evropské unie, která udává pravidla pro zacházení a recyklaci odpadních baterií.

Závěrem je možné říct že i když je recyklace lithno-iontových baterií teprve na začátku, jedná se o důležitý a kritický proces, který bude každým rokem růst na významu v důsledku rostoucí elektromobility ve světě.

# SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] JORGES, Eduardo Enrique Martinez; QUINTINO, António M.N. a SANTOS, Diogo M.F. Economic analysis of lithium-ion battery recycling. Online. *AIMS energy*. 2023, roč. 11, č. 5, s. 960-973. ISSN 2333-8326. Dostupné z: https://doi.org/10.3934/ENERGY.2023045. [cit. 2024-04-27].

[2] *Lithium-ion batteries: basics and applications*. 2018. Editor Reiner KORTHAUER, přeložil Michael WUEST. Berlin: Springer, 2018. ISBN 978-3-662-53069-6.

[3] ABDELKAREEM, Mohammad Ali; AYOUB, Mohamad; KHURI, Siren; ALAMI, Abdul Hai; SAYED, Enas Taha et al. Environmental aspects of batteries. Online. *Sustainable Horizons*. 2023, roč. 8, s. 100074. ISSN 2772-7378. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.horiz.2023.100074. [cit. 2024-03-31].

[4] *Alkaline battery*. Online. Battery Industry. 2020. Dostupné z: https://batteryindustry.tech/dictionary/alkaline-battery/. [cit. 2024-04-07].

[5] PASSERINI, Stefano; BARELLI, Linda; BAUMANN, Manuel; PETERS, Jens a WEIL, Marcel (ed.). *Emerging Battery Technologies to Boost the Clean Energy Transition*. Online. The Materials Research Society Series. Cham: Springer International Publishing, 2024. ISBN 978-3-031-48358-5. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-031-48359-2. [cit. 2024-03-31].

[6] AFROZE, Shammya; REZA, Md Sumon; KUTERBEKOV, Kairat; KABYSHEV, Asset; KUBENOVA, Marzhan M. et al. Emerging and Recycling of Li-Ion Batteries to Aid in Energy Storage, A Review. Online. *Recycling (Basel)*. 2023, roč. 8, č. 3, s. 48. ISSN 2313-4321. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/recycling8030048. [cit. 2024-03-21].

[7] LIU, Kailong; WANG, Yujie a LAI, Xin. *Data Science-Based Full-Lifespan Management of Lithium-Ion Battery*. Cham: Springer Nature, 2022. ISBN 3031013409. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-031-01340-9.

[8] TICHÝ, Jiří. *Lithiové akumulátory, Přehled základních typů a jejich vlastností*. Online. Tzbinfo. Dostupné z: https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory. [cit. 2024-03-31].

[9] VELASCO DAVIS, Jose Francisco a BONAKDARPOUR, Arman. *LITHIUM HYDROXIDE VS LITHIUM CARBONATE – WHICH ONE WILL FEED THE BATTERIES OF OUR BATTERY-POWERED FUTURE?* Online. Mangrove Lithium. 2024. Dostupné z: https://www.mangrovelithium.com/lithium-hydroxide-vs-lithium-carbonate/. [cit. 2024-04-21].

[10] HÁLOVÁ, Hana. *Syntéza perspektivních materiálů pro katody Li-ion akumulátorů s nízkým obsahem kobaltu*. Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2023.

[11] CAPPABIANCA, Roberta; DE ANGELIS, Paolo; FASANO, Matteo; CHIAVAZZO, Eliodoro a ASINARI, Pietro. An Overview on Transport Phenomena within Solid Electrolyte Interphase and Their Impact on the Performance and Durability of Lithium-Ion Batteries. Online. *Energies (Basel)*. 2023, roč. 16, č. 13, s. 5003. ISSN 1996-1073. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/en16135003. [cit. 2024-03-29].

[12] GALUSHKIN, Nikolay E.; YAZVINSKAYA, Nataliya N. a GALUSHKIN, Dmitriy N. Causes and mechanism of thermal runaway in lithium-ion batteries, contradictions in the generally accepted mechanism. Online. *Journal of energy storage*. 2024, roč. 86. ISSN 2352-152X. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111372. [cit. 2024-04-03].

[13] KIM, Hee-je; KRISHNA, T.N.V.; ZEB, Kamran; RAJANGAM, Vinodh; MURALEE GOPI, Chandu V. V. et al. A comprehensive review of li-ion battery materials and their recycling techniques. Online. *Electronics (Basel)*. 2020, roč. 9, č. 7, s. 1-44. ISSN 2079-9292. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/electronics9071161. [cit. 2024-03-21].

[14] *Lithium-Ion Battery Recycling*. Online. U.S. Environmental Protection Agency. 2023. Dostupné z: https://www.epa.gov/hw/lithium-ion-battery-recycling. [cit. 2024-03-31].

[15] 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 (Elmsford)*. 2022, roč. 138, s. 125-139. ISSN 0956-053X. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.038. [cit. 2024-03-24].

[16] BEALES, Ellen Johanne; BRØSKE DANIELSEN, Jonas; GRYTLI, Tuva a SIMAS, Moana. *Environmental and social consequences of mineral extraction for low-carbon technologies: Cobalt, lithium and nickel extraction, impacts and relation to the SDGs*. SINTEF AS, 2021. ISBN 8214076447.

[17] LI, Matthew a LU, Jun. Cobalt in lithium-ion batteries. Online. *Science (American Association for the Advancement of Science)*. 2020, roč. 367, č. 6481, s. 979-980. ISSN 0036-8075. Dostupné z: https://doi.org/10.1126/science.aba9168. [cit. 2024-04-08].

[18] NITTA, Naoki; WU, Feixiang; LEE, Jung Tae a YUSHIN, Gleb. Li-ion battery materials: present and future. Online. *Materials today (Kidlington, England)*. 2015, roč. 18, č. 5, s. 252-264. ISSN 1369-7021. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040. [cit. 2024-05-23].

[19] SINGH, Pritesh; DUDEJA, Vaishali a PANWAR, Amrish K. Electrochemical performance of NCA based cathodes for variable thickness of electrode through modelling and simulation. Online. *Materials Today: Proceedings*. 2022, roč. 62, s. 3742-3748. ISSN 2214-7853. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.446. [cit. 2024-03-25].

[20] *Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide Powder (NCA) [LM2012]*. Online. Stanford Advanced Materials. 2012. Dostupné z: https://www.samaterials.com/lithium/2012-lithium-nickel-cobalt-aluminum-oxide-powder-nca.html. [cit. 2024-03-31].

[21] STEPHAN, Alexandra K. A Pathway to Understand NMC Cathodes. Online. *Joule*. 2020, roč. 4, č. 8, s. 1632-1633. ISSN 2542-4351. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.08.004. [cit. 2024-03-25].

[22] LE, Phuoc Anh. A general introduction to lithium-ion batteries: From the first concept to the top six commercials and beyond. Online. *Journal of electrochemical science and engineering*. 2023, roč. 13, č. 4, s. 591-604. ISSN 1847-9286. Dostupné z: https://doi.org/10.5599/jese.1544. [cit. 2024-04-04].

[23] ZHANG, Yaqing; XIE, Hongyan; JIN, Huixin; ZHANG, Qiang; LI, Yezhu et al. Research Status of Spinel LiMn 2 O 4 Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. Online. *IOP conference series. Earth and environmental science*. 2020, roč. 603, č. 1, s. 12051. ISSN 1755-1307. Dostupné z: https://doi.org/10.1088/1755-1315/603/1/012051. [cit. 2024-03-25].

[24] HOSSAIN, Md. Helal; CHOWDHURY, Mohammad Asaduzzaman; HOSSAIN, Nayem; ISLAM, Md. Aminul a MOBARAK, Md Hosne. Advances of Lithium-Ion Batteries Anode Materials -A Review. Online. *Chemical engineering journal advances*. 2023, roč. 16, s. 100569. ISSN 2666-8211. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100569. [cit. 2024-03-24].

[25] SHEN, Xin; ZHANG, Xue Qiang; DING, Fei; HUANG, Jia Qi; XU, Rui et al. Advanced Electrode Materials in Lithium Batteries: Retrospect and Prospect. Online. *Energy material advances*. 2021, roč. 2021. ISSN 2692-7640. Dostupné z: https://doi.org/10.34133/2021/1205324. [cit. 2024-03-24].

[26] EFTEKHARI, Ali. Low voltage anode materials for lithium-ion batteries. Online. *Energy storage materials*. 2017, roč. 7, s. 157-180. ISSN 2405-8297. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.009. [cit. 2024-04-06].

[27] PIĄTEK, Jędrzej; AFYON, Semih; BUDNYAK, Tetyana M.; BUDNYK, Serhiy; SIPPONEN, Mika H. et al. Sustainable Li-Ion Batteries: Chemistry and Recycling. Online. *Advanced energy materials*. 2021, roč. 11, č. 43, s. 2003456-n/a. ISSN 1614-6832. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/aenm.202003456. [cit. 2024-03-25].

[28] KAZDA, Tomáš. *Pokročilé systémy Lithno-iontových a Post-lithno iontových akumulátorů*. Habilitační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2023.

[29] GAINES, Linda; DAI, Qiang; VAUGHEY, John T. a GILLARD, Samuel. Direct recycling R&D at the recell center. Online. *Recycling (Basel)*. 2021, roč. 6, č. 2, s. 31. ISSN 2313-4321. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/recycling6020031. [cit. 2024-03-31].

[30] HEIMES, Heiner Hans; KAMPKER, Achim; VOM HEMDT, Ansgar; KREISKÖTHER, Kim Dana; MICHAELIS, Sarah et al. *Manufacturing of lithium-ion battery cell components*. Frankfurt am Main: PEM der RWTH Aachen and VDMA, 2019. ISBN 978-3-947920-07-5.

[31] AN, Liang. *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries*. Cham: Springer International Publishing, 2019. ISBN 3030318338. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-030-31834-5.

[32] BADI, Nacer; THEODORE, Azemtsop Manfo; ALGHAMDI, Saleh A.; AL-AOH, Hatem A.; LAKHOUIT, Abderrahim et al. The Impact of Polymer Electrolyte Properties on Lithium-Ion Batteries. Online. *Polymers*. 2022, roč. 14, č. 15, s. 3101. ISSN 2073-4360. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/polym14153101. [cit. 2024-03-25].

[33] LI, A; YUEN, Acy; WANG, W; DE CACHINHO CORDEIRO, Im; WANG, C et al. A review on lithium-ion battery separators towards enhanced safety performances and modelling approaches. Online. *Molecules*. 2021, roč. 26, č. 2. ISSN 1420-3049. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/molecules26020478. [cit. 2024-04-01].

[34] LIU, Rong; YUAN, Botao; ZHONG, Shijie; LIU, Jipeng; DONG, Liwei et al. Poly(vinylidene fluoride) separators for next-generation lithium based batteries. Online. *Nano select*. 2021, roč. 2, č. 12, s. 2308-2345. ISSN 2688-4011. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/nano.202100118. [cit. 2024-03-25].

[35] LUISO, Salvatore a FEDKIW, Peter. Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art. Online. *Current opinion in electrochemistry*. 2020, roč. 20, s. 99-107. ISSN 2451-9103. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.011. [cit. 2024-03-25].

[36] CAMARGOS, Pedro H.; SANTOS, Pedro H. J.; SANTOS, Igor R.; RIBEIRO, Gabriel S. a CAETANO, Ricardo E. Perspectives on Li-ion battery categories for electric vehicle applications: A review of state of the art. Online. *International journal of energy research*. 2022, roč. 46, č. 13, s. 19258-19268. ISSN 0363-907X. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/er.7993. [cit. 2024-04-03].

[37] ANK, Manuel; SOMMER, Alessandro; GAMRA, Kareem Abo; SCHÖBERL, Jan; LEEB, Matthias et al. Lithium-Ion Cells in Automotive Applications: Tesla 4680 Cylindrical Cell Teardown and Characterization. Online. *Journal of The Electrochemical Society*. 2023, roč. 170, č. 12. Dostupné z: https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad14d0. [cit. 2024-04-06].

[38] *The Three Major Li-ion Battery Form Factors: Cylindrical, Prismatic, and Pouch*. Online. ARAR, Steve. All About Circuits. 2020. Dostupné z: https://www.allaboutcircuits.com/news/three-major-lithium-ion-battery-form-factors-cylindrical-prismatic-pouch/. [cit. 2024-04-05].

[39] HUMMES, Diego Nieto; HUNT, Julian; HERVÉ, Bruno Barcellos; SCHNEIDER, Paulo Smith a MONTANARI, Pedro Marin. A comparative study of different battery geometries used in electric vehicles. Online. *Latin American Journal of Energy Research – Lajer*. 2023, roč. 10, č. 2, s. 94-114. Dostupné z: https://doi.org/10.21712/lajer.2023.v10.n2.p94-114. [cit. 2024-04-03].

[40] OR, Tyler; GOURLEY, Storm W. D.; KALIYAPPAN, Karthikeyan; YU, Aiping a CHEN, Zhongwei. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook. Online. *Carbon energy*. 2020, roč. 2, č. 1, s. 6-43. ISSN 2637-9368. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/cey2.29. [cit. 2024-04-04].

[41] *Path Towards Mass EV Adoption — A Primer| Part 2: Cell Design*. Online. TSOI, Dominic. Medium. 2022. Dostupné z: https://medium.com/@dominic.tsoi/path-towards-ev-price-parity-a-primer-part-2-cell-design-498c252f7a4d. [cit. 2024-03-31].

[42] ILLA FONT, Carlos Henrique; SIQUEIRA, Hugo Valadares; MACHADO NETO, João Eustáquio; SANTOS, João Lucas Ferreira dos; STEVAN, Sergio Luiz et al. Second Life of Lithium-Ion Batteries of Electric Vehicles: A Short Review and Perspectives. Online. *Energies (Basel)*. 2023, roč. 16, č. 2, s. 953. ISSN 1996-1073. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/en16020953. [cit. 2024-03-24].

[43] KHODADADMAHMOUDI, Gholamreza; JAVDAN TABAR, Kourosh; HOMAYOUNI, Amir Hesam a CHEHREH CHELGANI, Saeed. Recycling spent lithium batteries - an overview of pretreatment flowsheet development based on metallurgical factors. Online. *Environmental technology reviews*. 2023, roč. 12, č. 1. ISSN 2162-2515. Dostupné z: https://doi.org/10.1080/21622515.2023.2248559. [cit. 2024-03-25].

[44] *How to Recycle Lithium Batteries in 3 Steps*. Online. DNK Power. 2024. Dostupné z: https://www.dnkpower.com/lithium-battery-recycling/. [cit. 2024-04-05].

[45] WU, Xiaoxue; MA, Jun; WANG, Junxiong; ZHANG, Xuan; ZHOU, Guangmin et al. Progress, Key Issues, and Future Prospects for Li-Ion Battery Recycling. Online. *Global challenges*. 2022, roč. 6, č. 12, s. 2200067-n/a. ISSN 2056-6646. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/gch2.202200067. [cit. 2024-03-24].

[46] DOBÓ, Zsolt; DINH, Truong a KULCSÁR, Tibor. A review on recycling of spent lithium-ion batteries. Online. *Energy reports*. 2023, roč. 9, s. 6362-6395. ISSN 2352-4847. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.264. [cit. 2024-03-24].

[47] MOAZZAM, Parisa; BOROUMAND, Yasaman; RABIEI, Parisa; BAGHBADERANI, Sorour Salehi; MOKARIAN, Parastou et al. Lithium bioleaching: An emerging approach for the recovery of Li from spent lithium ion batteries. Online. *Chemosphere (Oxford)*. 2021, roč. 277, s. 130196-130196. ISSN 0045-6535. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130196. [cit. 2024-03-24].

[48] AQUA METALS. *How are Lithium-Ion Batteries Recycled?* Online. 2024. Dostupné z: https://www.aquametals.com/recyclopedia/how-are-lithium-ion-batteries-recycled/. [cit. 2024-03-31].

[49] WANG, Yuqing; AN, Ning; WEN, Lei; WANG, Lei; JIANG, Xiaotong et al. Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries. Online. *Journal of energy chemistry*. 2021, roč. 55, s. 391-419. ISSN 2095-4956. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.008. [cit. 2024-03-25].

[50] GUPTA, Varun; APPLEBERRY, Maura; LI, Weikang a CHEN, Zheng. Direct recycling industrialization of Li-ion batteries: The pre-processing barricade. Online. *Next Energy*. 2024, roč. 2, s. 100091. ISSN 2949-821X. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.nxener.2023.100091. [cit. 2024-03-25].

[51] PRAŽANOVÁ, Anna; PLACHÝ, Zbyněk; KNAP, Václav; KOČÍ, Jan a FRIDRICH, Michael. Direct Recycling Technology for Spent Lithium-Ion Batteries: Limitations of Current Implementation. Online. *Batteries*. 2024, roč. 10, č. 3, s. 81. ISSN 2313-0105. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/batteries10030081. [cit. 2024-03-25].

[52] *Emerging Battery Technologies to Boost the Clean Energy Transition: Cost, Sustainability, and Performance Analysis*. Cham: Springer Nature, 2024. ISBN 9783031483585. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-031-48359-2.

[53] XU, Panpan; TAN, Darren H. S.; JIAO, Binglei; GAO, Hongpeng; YU, Xiaolu et al. A Materials Perspective on Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries: Principles, Challenges and Opportunities. Online. *Advanced functional materials*. 2023, roč. 33, č. 14. ISSN 1616-301X. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/adfm.202213168. [cit. 2024-05-12].

[54] GUPTA, Varun; YU, Xiaolu; GAO, Hongpeng; BROOKS, Christopher; LI, Weikang et al. Scalable Direct Recycling of Cathode Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries. Online. *Advanced energy materials*. 2023, roč. 13, č. 6. ISSN 1614-6832. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/aenm.202203093. [cit. 2024-04-07].

[55] *Circular economy: definition, importance and benefits*. Online. European Parliament. 2023. Dostupné z: https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits. [cit. 2024-04-09].

[56] GOYAL, Megha; SINGH, Kulwant a BHATNAGAR, Nitu. Circular economy conceptualization for lithium-ion batteries- material procurement and disposal process. Online. *Chemical engineering science*. 2023, roč. 281, s. 119080. ISSN 0009-2509. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119080. [cit. 2024-04-09].

[57] CHENG, Anthony L.; FUCHS, Erica R.H.; KARPLUS, Valerie J. a MICHALEK, Jeremy J. Electric vehicle battery chemistry affects supply chain disruption vulnerabilities. Online. *Nature communications*. 2024, roč. 15, č. 1, s. 2143-2143. ISSN 2041-1723. Dostupné z: https://doi.org/10.1038/s41467-024-46418-1. [cit. 2024-04-20].

[58] *Lithium*. Online. Trading economics. 2024. Dostupné z: https://tradingeconomics.com/commodity/lithium. [cit. 2024-04-29].

[59] *Cobalt*. Online. Trading economics. 2024. Dostupné z: https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt. [cit. 2024-04-29].

[60] *Nickel*. Online. Trading economics. 2024. Dostupné z: https://tradingeconomics.com/commodity/nickel. [cit. 2024-04-29].

[61] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2023/1542 ze dne 12. července 2023 o bateriích a odpadních bateriích, o změně směrnice 2008/98/ES a nařízení (EU) 2019/1020 a o zrušení směrnice 2006/66/ES (Text s významem pro EHP). In: . 2023, s. 117.

[62] RAUTELA, Rahul; YADAV, Bholu Ram a KUMAR, Sunil. A review on technologies for recovery of metals from waste lithium-ion batteries. Online. *Journal of power sources*. 2023, roč. 580, s. 233428. ISSN 0378-7753. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233428. [cit. 2024-04-22].

[63] *Ion-Targeting Direct Extraction technology for commercial lithium extraction*. Online. Innovation News Network. 2023. Dostupné z: https://www.innovationnewsnetwork.com/ion-targeting-direct-extraction-technology-commercial-lithium-extraction/32979/. [cit. 2024-04-22].

[64] RAJ, Tirath; CHANDRASEKHAR, Kuppam; KUMAR, Amradi Naresh; SHARMA, Pooja; PANDEY, Ashok et al. Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives. Online. *Journal of hazardous materials*. 2022, roč. 429, s. 128312-128312. ISSN 0304-3894. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128312. [cit. 2024-04-11].

[65] *Cobalt production-reserves*. Online. Our World in Data. 2023. Dostupné z: https://ourworldindata.org/grapher/cobalt-production#reuse-this-work. [cit. 2024-04-08].

[66] *Lithium production*. Online. Our World in Data. 2023. Dostupné z: https://ourworldindata.org/grapher/lithium-production. [cit. 2024-04-08].

[67] *Li-Cycle Holdings Corp. Annual Report*. Online. Li-cycle. 2024. Dostupné z: https://s27.q4cdn.com/432858399/files/doc_financials/2023/ar/LICY-2024-AGM-Annual-Report-on-Form-10K.pdf. [cit. 2024-04-27].

[68] BAUM, Zachary J.; BIRD, Robert E.; YU, Xiang a MA, Jia. Lithium-Ion Battery Recycling─Overview of Techniques and Trends. Online. *ACS energy letters*. 2022, roč. 7, č. 2, s. 712-719. ISSN 2380-8195. Dostupné z: https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02602. [cit. 2024-04-27].

[69] *CIRCULAR ECONOMY*. Online. Volkswagen. 2023. Dostupné z: https://www.volkswagen-group.com/en/publications/more/circular-economy-2342. [cit. 2024-04-30].

[70] *Vláda schválila plán na podporu vývoje a výstavby malých a středních reaktorů a jednala i o budoucnosti gigafactory v areálu Plzeň-Líně*. Online. Vláda ČR. 2023. Dostupné z: https://vlada.gov.cz/cz/media-centrum/aktualne/vlada-schvalila-plan-na-podporu-vyvoje-a-vystavby-malych-a-strednich-reaktoru-a-jednala-i-o-budoucnosti-gigafactory-v-arealu-plzen-line-209606/. [cit. 2024-05-04].

[71] *Tiskové centrum*. Online. ECOBAT. 2024. Dostupné z: https://www.ecobat.cz/tiskove-centrum-ecobat-sber-trideni-baterii/. [cit. 2024-04-29].

[72] *Registrace všech čistých vozidel v ČR dle NAP ČM*. Online. Čistá doprava. 2024. Dostupné z: https://www.cistadoprava.cz/registrace-vsech-cistych-vozidel-v-cr-dle-nap-cm/. [cit. 2024-04-19].

[73] *ŠKODA ENYAQ iV*. Online. ŠKODA AUTO. 2021. Dostupné z: https://cdn.skoda-storyboard.com/2020/08/TD-ENYAQ-iV-cz.pdf. [cit. 2024-04-19].

[74] *Electric powertrain: three battery sizes and five power levels*. Online. ŠKODA Storyboard. 2021. Dostupné z: https://www.skoda-storyboard.com/en/press-kits/skoda-enyaq-iv-press-kit-2/electric-powertrain-three-battery-sizes-and-five-power-levels/. [cit. 2024-04-19].

[75] WAN, Taotianchen a WANG, Yikai. The Hazards of Electric Car Batteries and Their Recycling. Online. *IOP conference series. Earth and environmental science*. 2022, roč. 1011, č. 1, s. 12026. ISSN 1755-1307. Dostupné z: https://doi.org/10.1088/1755-1315/1011/1/012026. [cit. 2024-05-24].

# SEZNAM ZKRATEK

## Zkratky:

| | |
|---|---|
| Ag | Stříbro |
| AgCl | Chlorid stříbrný |
| Al | Hliník |
| $Al_2O_3$ | Oxid hlinitý |
| Ar | Argon |
| $C_6$ | Uhlík |
| CaO | Oxid vápenatý |
| Co | Kobalt |
| $CO_2$ | Oxid uhličitý |
| $CoO_2$ | Oxid kobalnatý |
| $Cl_2$ | Chlor |
| Cu | Měď |
| DEC | Diethylkarbonát |
| DMC | Dimethylkarbonát |
| DRK | Demokratická republika Kongo |
| EC | Ethylenkarbonát |
| EV | Elektrická vozidla |
| Fe | Železo |
| $H_2O_2$ | Peroxid vodíku |
| HCl | Kyselina chlorovodíková |
| $HNO_3$ | Kyselina dusičná |
| $H_2SO_4$ | Kyselina sýrová |
| $H_3PO_4$ | Kyselina fosforečná |
| LCO | Lithium kobalt |
| LFP | Lithium železo fosfát |
| Li | Lithium |
| $Li_2O$ | Oxid lithný |
| $LiAsF_6$ | Hexafluoridarsenitan lithný |
| $LiBF_4$ | Tetrafluoroboritan lithný |
| $LiC_6$ | Grafit s obsahem lithia |
| $LiClO_4$ | Chloristan lithný |
| $Li_2CO_3$ | Uhličitan lithný |
| LiCl | Chlorid lithný |
| LiF | Fluorid lithný |
| $LiPF_6$ | Hexafluorofosforečnan lithný |
| Li-S | Lithium-sírový akumulátor |
| Li-ion | Lithno-iontový akumulátor |
| Li-Po | Lithium-polymerový akumulátor |
| LMO | Lithium mangan |
| LTO | Lithium titan |
| $MgSO_4$ | Síran hořečnatý |
| Mn | Mangan |

| | |
|---|---|
| $N_2$ | Dusík |
| NaCl | Chlorid sodný |
| $NaHSO_3$ | Hydrogensiřičitan sodný |
| $Na_2SO_3$ | Siřičitan sodný |
| NCA | Lithium nikl kobalt hliník |
| NMC | lithium nikl mangan kobalt |
| Ni | Nikl |
| Ni-Cd | Nikl-kadmiový akumulátor |
| Ni-MH | Nikl-metal hybridový akumulátor |
| $NO_x$ | Oxidy dusíku |
| $NH_3$ | Amoniak |
| $NH_4Cl$ | Chlorid amonný |
| $PbO_2$ | Oxid olovičitý |
| PE | Polyethylen |
| PP | Polypropylen |
| $SO_x$ | Oxidy síry |
| $SiO_2$ | Oxid křemičitý |