

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství



Bakalářská práce

Technologie pro zpracování odpadních Li baterií
The technologies for processing of waste Li batteries

Zadání bakalářské práce

Student: **Roman Jaroš**
Studijní program: B3923 Materiálové inženýrství
Studijní obor: 3911R036 Progresivní technické materiály
Téma: **Technologie pro zpracování odpadních Li baterií**
The technologies for processing of waste Li batteries
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Zpracování literární rešerše se zaměřením na:

- základní charakteristiku lithiových baterií - typy, konstrukce, aplikace
- legislativu týkající se problematiky
- možnosti zpracování odpadních Li baterií
- možnosti získávání kovů z odpadních Li baterií
- hodnocení současného stavu, přehled technologií recyklace baterií pro budoucnost.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] WORRELL, E., REUTER, M. A. Handbook of recycling: state-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists. Amsterdam: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-396459-5.
[2] PISTOIA, G. Lithium-Ion batteries. Advances and applications. Amsterdam, 2014, 612 s. ISBN 978-0-444-59513-3.
[3] MIKOLAJCZAK, C. et al. Lithium-Ion batteries hazard and use assessment. Springer New York, 2011, 115 s. e-ISBN 978-1-4614-3486-3.
[4] TRPČEVSKÁ, J., LAUBERTOVIČ, M. Kovový odpad a jeho spracovanie. Košice, 2015, 130 s.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2017

Datum odevzdání: 30.04.2018

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

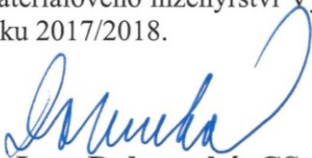
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

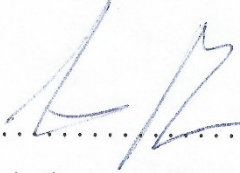
PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 28.4.2018


.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Děkuji paní doc. Ing. Jitce **Malcharczikové**, Ph.D. za odborné vedení práce, věcné připomínky, dobré rady, vstřícnost při konzultacích, mnoho trpělivosti a pomoc s vypracováváním bakalářské práce.

Při řešení této práce bylo využito zařízení pořízené v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0040 “Regionální materiálově technologické výzkumné centrum” – ruční rentgenový spektrometr Delta Professional. Práce byla zpracována díky podpoře projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum-program udržitelnosti“ financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na možnosti využití Li-ion baterií a jejich recyklaci. V posledních letech dochází k nárůstu poptávky po Li-Ion bateriích, a to v několika průmyslových odvětvích. S tím je očekáván velký nárůst odpadních baterií. V práci jsou ojasněny současné technologické postupy a procesy při recyklaci. V závislosti na zvyšujícím se množství odpadních Li-Ion baterií bylo v praktické části analyzováno materiálové složení vybraných typů baterií. Podíl jednotlivých složek byl stanoven pomocí hmotnostní bilance u Li-Ion baterií používaných v mobilních telefonech. Dále byly zhodnoceny možnosti jejich využití včetně recyklace.

KLÍČOVÁ SLOVA: Li-Ion baterie, technologie zpracování, recyklace, lithium, kobalt

Abstract

My Bachelor study is focused on mapping opportunities in using Li-ion batteries and their way of recycling. Several last years we can see the progress in demand for using Li-Ion batteries in industry. In that case we could expect increased amount of waste batteries. In these study I introduce actual technology processes including processes of their recycling. According to increased amount waste batteries Li-Ion batteries I have analysed in my study the material composition of several type of waste batteriesbatteries. The amount of individual and specific components of Li-Ions batteries used in mobil phones was set up by using mass balance methodology. I have evaluated their possibiities for their other using and recycling as well.

KEYWORDS: Li-Ion baterie, processing technology, recycling, lithium, cobalt

Seznam zkratek

Zkratka	Celý název
Eur	Euro
Kč	koruna česká
MWh	Megawatthodina
kWh	kilowatt hodina
mAh	miliampér hodina
mV	Milivolt
kT	Kilotuna
kPa	Kilopascal
Pa	Pascal
Fe	Železo
NZV	nízkozdvižný paletový vozík
VZV	vysokozdvižný paletový vozík
EV	elektrické vozidlo
HEV	hybridní elektrické vozidlo
CNG	stlačený zemní plyn
Ni-MH	nikl-metal hydritová baterie
Ni-Cd	nikl-kadmiová baterie
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
Li ₂ CO ₃	uhličitan lithný

Obsah

1. Úvod	1
2. Základní pojmy	2
2.1. Základní rozdělení chemických zdrojů podle principu	2
3. Li-Ion baterie	2
3.1. Primární Li-Ion baterie	3
3.2. Sekundární Li-Ion baterie	4
3.3. Lithium-polymerové baterie	4
3.4. Výhody a nevýhody Li-Ion baterií	5
3.5. Princip fungování Li-Ion baterie	7
4. Nebezpečí týkající se Li-Ion baterií	9
4.1. Obecná nebezpečí	9
4.2. Chemická nebezpečí	10
4.3. Elektrická nebezpečí	10
4.4. Thermal runaway	12
5. Recyklace Li-Ion baterií	13
5.1. Recyklace Li-Ion baterií obecně	13
5.1. Ekonomický aspekt jednotlivých komponentů Li-Ion baterií	14
5.2. Second life	14
5.3. Elektrická deaktivace Li-Ion baterií před recyklací	15
5.4. Recyklační postupy	16
5.5. Proces recyklace UMICORE	17
5.6. Hmotnostní bilance společnosti UMICORE	18
5.7. Výhledy na produkci, spotřebu a její závislost na ceně Li-Ion baterií	19
6. Cíle práce	21
7. Praktická část	22
7.1. Aplikace Li-Ion baterií v konkrétní firmě	22
8. Materiálové složení Li-Ion baterie	25
8.1. Praktický rozbor baterie	25
8.2. Hmotnostní bilance	28
8.3. Srovnání s nezávislou bilancí	30
8.4. Teplotní testy nebo nazvěte jinak	31
9. Závěr	33
10. Seznam literatury	35

1. Úvod

V současné době zažívá obrovský rozmach využívání baterii. Toto vede také k obrovskému zvyšování produkce odpadních baterii. Různorodost jejich využívání vede k rozsáhlé typové a materiálové produkci baterii. S tímto nárůstem produkce je třeba přemýšlet také nad dalším využitím spotřebitelského odpadu vzniklého z využívání těchto baterii. Potenciál lithiových baterii dokázal, jejich rozšíření do oblastí, ve kterých nebyly baterie doposud používány. Perspektiva baterii, je zejména v přenosné elektronice, elektrovozidlech, hybridních vozidlech a energetických uložistích. Zejména ve vozidlech a uložistích se jedná o velkokapacitní baterie. Již nyní se musíme zabývat otázkou, jak naložíme s vzniklými odpadními bateriemi, a to v souladu s ekologickou a ekonomickou stránkou.

Li-Ion baterie v poslední době získávají díky svým vlastnostem větší pozornost a postupně nahrazují niklové předchůdce, které ovládaly svět baterií až do 90. let. Olověné baterie mají solidní pozici pro startovací a záložní baterie. Žádný jiný systém zatím nedokáže splnit svou cenou a robustností požadavky pro startovací baterie. Materiál pro výrobu Li-Ion baterií je drahý, ale při přepočtu ceny za cyklus při opakovaném cyklování vyhrává nad olověnými bateriemi.

Během uplynulých 20 let se konstrukce lithiových baterií dramaticky vyvíjela. Při vývoji byla pozornost zaměřena na větší hustotu energie, větší energii na objem, delší životnost a vyšší spolehlivost. Lithium je nejlehčí ze všech kovů, má největší elektrochemický potenciál a poskytuje největší specifickou energii na hmotnost. Lithiové baterie nyní napájí širokou škálu elektrických a elektronických zařízení, včetně notebooků, počítačů, mobilních telefonů, elektrického nářadí, telekomunikační systémy a nové generace elektrických automobilů a vozidel. Vedle výhod použití se objevují nové problémy a rizika. Zprávy o incidentech s lithiovými bateriemi, které zachycují vzplanutí baterii, učinily veřejnost dobře informovanou o jejich nebezpečí. Toto spustilo masivní výzkum mechanismů, které iniciovaly tyto události. Výzkumy se zaměřily na bezpečnost přepravy, skladování a recyklace. Lithiové baterie mají nepřekonatelnou kombinaci vysoké energie a hustoty výkonu, což je technologie, která je optimální pro přenosnou elektroniku, elektrické nářadí a hybridní / plně elektrické vozidlo. Vysoká energetická účinnost lithium-iontových baterií může také umožnit jejich použití v různých energetických aplikacích, včetně uchování energie získané z větrných, solárních, geotermálních a jiných obnovitelných zdrojů.

2. Základní pojmy

Základní pojmy: podle Zákona o odpadech 185/2001 Sb., §31 část 4. hlava II. díl 3. jsou pojmy baterie nebo akumulátory definovány jako zdroje elektrické energie generované přímou přeměnou chemické energie v elektrickou energii. Pojem **elektrochemický článek**: je základní jednotkou elektrochemického zdroje. Elektrochemický článek je tvořen kladnou elektrodou, zápornou elektrodou a elektrolytem. Pojem **baterie**: soustava dvou a více článků vzájemně elektricky propojených [1]. V případě článku vybaveného obalem, elektronickým obvodem, elektrickým vývodem pro napojení, nebo pouhou etiketou, jedná se již o baterii [3].

2.1. Základní rozdělení chemických zdrojů podle principu

- primární baterie
- sekundární baterie
- palivové baterie

3. Li-Ion baterie

Li-Ion baterie jsou stejně jako ostatní baterie dělené na primární a sekundární. Primární Li-Ion baterie obsahují vysoce reaktivní lithium, naproti tomu sekundární obsahují směsi oxidů kovů. Li-Ion baterie je typ baterií, který je poměrně mladý. Neustálý vývoj a zlepšování vlastností, vede ke snižování ceny jak prodejní, tak výrobní. U baterií na bázi lithia rozlišujeme určitá názvosloví.

Pro nenabíjecí (primární) baterii můžeme použít:

- Li baterie
- Lithiová baterie

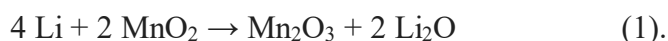
Pro nabíjecí (sekundární) baterii můžeme použít:

- Li-Ion,
- Li-Ion baterie,
- lithium iontová baterie,
- Li-Ionová baterie,
- lithiová nabíjecí baterie,
- lithiová sekundární baterie,
- lithiová akumulátorová baterie
- lithiový akumulátor.

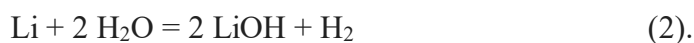
V této práci budou používány výrazy: primární Li-Ion baterie, sekundární Li-Ion baterie [3].

3.1. Primární Li-Ion baterie

Primární Li-Ion baterie jsou baterie s omezeným množstvím reaktantů. Vybíjením baterie se reaktanty mění na produkty. Tyto produkty, již nelze opětovným nabitím přeměnit zpět na reaktanty [1]. Z tohoto vyplývá, že primární baterie nelze znovu nabíjet. Reakce článku při vybíjení uvádí rovnice 1.



Anodu tvoří lithium (kovové), jedná se o alkalický kov. Je to velmi lehký kov podobně jako sodík. Má vysoké reaktivní vlastnosti. Velice dobře se slučuje s vodou. A to i s vodou obsaženou ve vzdušné vlhkosti. Při reakci lithia a vody vzniká hydroxid lithný a vodík (v podobě plynu), jak uvádí rovnice 2.



Z tohoto vyplývá, že jakákoliv manipulace s bateriemi obsahující kovové lithium je velice nebezpečná!!! Při výrobě těchto baterií, se používají prostory s ochrannou atmosférou, či prostory bez vzdušné vlhkosti. Také i další komponenty používané pro výrobu lithiových baterií nesmí obsahovat stopy H_2O . Finální produkt musí být hermeticky uzavřen a chráněn proti vniknutí vlhkosti. Na obr. 1 vlevo je znázorněn příklad „knoflíkové Li baterie“ v dnešní době hojně rozšířené s označením CR2032 a dalšího typu Li primární baterie (obr. 1 vpravo).



Obr. 1 Příklady primárních baterií

Baterie obsahující kovové lithium, mají vyšší hustotu náboje (delší životnost) než ostatní nenabíjecí baterie (například alkalické nebo zinko-uhlíkové). S delší životností mohou baterie obsahující kovové lithium nahradit obyčejné alkalické baterie v mnoha spotřebitelských zařízeních, jako kalkulačky, kardiostimulátory, dálkové ovladače, kamery,

hodinky atp. S ohledem na nebezpečnost lithia v čisté kovové formě, jsou baterie na bázi čistého kovového lithia nahrazovány. Používají se baterie s katodou obohacenou kobaltem, niklem, manganem nebo fosforečnanem železa.

3.2. Sekundární Li-Ion baterie

Obdobně jako primární baterie i sekundární mají omezené množství reaktantů. Naproti tomu lze přeměněné produkty znovu regenerovat na reaktanty, a to díky elektrické energii. Po připojení elektrické energie z externího zdroje, se produkty mění na původní reaktanty. Elektrická energie se v baterii transformuje na chemickou energii. Tato chemická energie se následně v baterii akumuluje. Proto o těchto typech baterií hovoříme jako o akumulátorech [1]. Li-Ion baterie (sekundární baterie), jsou nabíjecí baterie, kde se ionty lithia pohybují od záporné elektrody obvykle z uhlíku k pozitivní elektrodě vyrobené ze směsi oxidů kovů (nikl, mangan a kobalt) během vybíjení a zpět při nabíjení. Elektrolyt je typická směs organických rozpouštědel, jako je ethylenkarbonát, dimethylkarbonát nebo diethylkarbonát, obsahující komplexy iontů lithia, jako je hexafluorofosfát lithný (LiPF_6), hexafluoroarsenid lithný (LiAsF_6), chloristan lithný (LiClO_4), tetrafluoroboritan lithný (LiBF_4) nebo triflát lithný (LiCF_3SO_3). Na základě nízkého napětí jednotlivých článků, se tyto články skládají do akumulátorových baterií. Pro příklad mohou být uvedeny baterie pro notebooky (obr. 2), či baterie pro plně elektrické automobily. Mezi základní sledované parametry sekundárních baterií patří počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. Tato hodnota určuje životnost baterie [1].



Obr. 2 Li-Ion baterie pro notebook Samsung

3.3. Lithium-polymerové baterie

Lithium-polymerová baterie neboli správně řečeno lithium-iontová polymerní baterie (zkráceně jako LIP nebo Li-Polymer), je lithium-iontová baterie, ve které byl elektrolyt "změkčen" nebo "gelován". Dokonce i při přidání gelového elektrolytu je baterie Li-Pol v

podstatě stejná jako Li-Ion baterie. Oba systémy používají stejný katodový a anodový materiál. Li-Pol baterie se obvykle dodávají v měkkém balení nebo v pouzdřovém formátu, čímž jsou lehčí a méně tuhé. Li-Pol baterie nabízejí mírně vyšší specifickou energii a mohou být vyrobeny tenčí než běžné Li-Ion baterie (obr. 3).

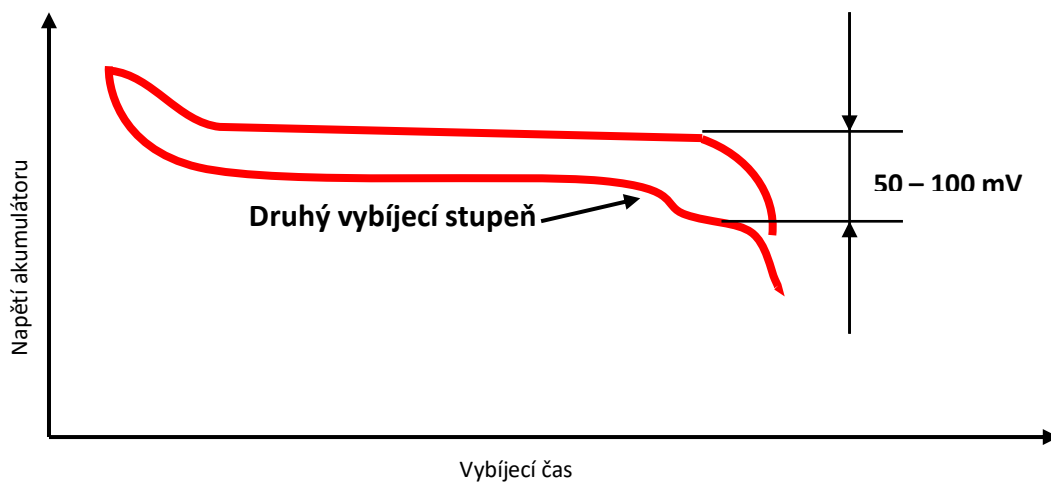


Obr. 3 Příklady Lithium-polymerových baterií [26,27]

3.4. Výhody a nevýhody Li-Ion baterií

Li-Ion baterie se vyznačují vysokou hustotou energie, nízkým paměťovým efektem a nízkou úrovní samovybití. Obvykle jsou tyto baterie používány v domácí a přenosné elektronice (např. přenosné počítače). Li-Ion baterie rostou v popularitě u výrobců elektrických vozidel nebo v letectví a stávají se běžnou náhradou v mnoha aplikacích, ve kterých se dlouhodobě využívaly kyselé baterie (např. Pb baterie).

Li-Ion baterie slaví úspěch díky dobrým vlastnostem a **výhodám**. Kromě nízké hmotnosti a dobrého elektrochemického potenciálu mají Li-Ion baterie proti ostatním výhodu i ve své nenáročnosti na údržbu. Netrpí vznikem druhého vybíjecího stupně tzv. „paměťovým efektem“ [2]. Druhý vybíjecí stupeň vzniká při opakujícím se vybíjení Ni-Cd akumulátorů na nízkou, ovšem vždy srovnatelnou, míru vybití. Při vzniku druhého vybíjecího stupně dochází ke změně krystalové struktury záporné elektrody. Jde o jev, který není nevratný, pro nápravu stačí plné vybití akumulátoru. Druhý vybíjecí stupeň způsobuje rozdílnou vybíjecí charakteristiku baterie a to o 50 až 100 mV (obr. 4), ovšem kapacita zůstává nezměněna. V bateriích postrádající kadmium jako elektrochemicky aktivní složkou záporné elektrody se druhý vybíjecí stupeň neprojevuje [3]. Další výhodou je, že díky unikátním vlastnostem mají Li-Ion baterie až o 40 % delší životnost než Ni-MH články [2].



Obr. 4 Druhý vybíjecí stupeň u Ni-Cd baterie (akumulátoru) [3]

Li-Ion baterie mají ale také své **nevýhody**. Baterie jako takové jsou křehké a může tak snadno dojít k jejich poškození. Řešením tohoto problému jsou pevnější a kvalitnější vrchní vrstvy baterie, zabraňující mechanickému poškození vlivem vnějších jevů. Tyto pevnější obaly baterie však zvyšují jejich hmotnost. Dalším nepříznivým jevem je omezená oblast teplot vhodná pro provoz baterií. Cyklické změny teplot totiž mají negativní vliv na životnost baterií, které rychleji stárnou. V závislosti na čase baterie stárnou bez ohledu na četnost používání spotřebičů. Ani nulové využití spotřebiče neovlivní pozitivně stárnutí baterie. Tento jev stárnutí se neprojevuje pouze u Li-Ion baterií, ale i u ostatních druhů baterií. Z pohledu stárnutí Li-Ion baterie má životnost i 5 let. Všeobecně mají akumulátory životnost 500 nabíjecích cyklů. Vliv na stárnutí má také doporučená skladovací teplota, která se pohybuje okolo 15 °C. Pokud dochází k dlouhodobému skladování v řádech měsíců, výrobci doporučují skladování v plně nabitém stavu, nebo s minimální kapacitou na 80 %. Pro skladování po dobu delší než půl roku, je zapotřebí baterii opět maximálně nabít.

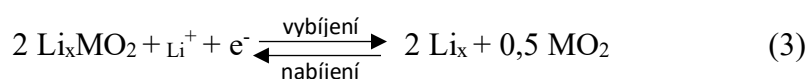
V dnešní době je pocíťován neustálý progres ve výrobě a produkci Li-Ion baterií. Zejména díky podpoře automobilového průmyslu, energetiky a mnoha dalších odvětví, Li-Ion baterie má velkou budoucnost. Elektrifikace automobilů (plně elektrická vozidla) a vývoj velkokapacitních uložišť elektrické energie pro elektrárny čerpající energii z obnovitelných zdrojů, jsou „elektromotorem“ pro vývoj optimálnějších baterií [2].

3.5. Princip fungování Li-Ion baterie

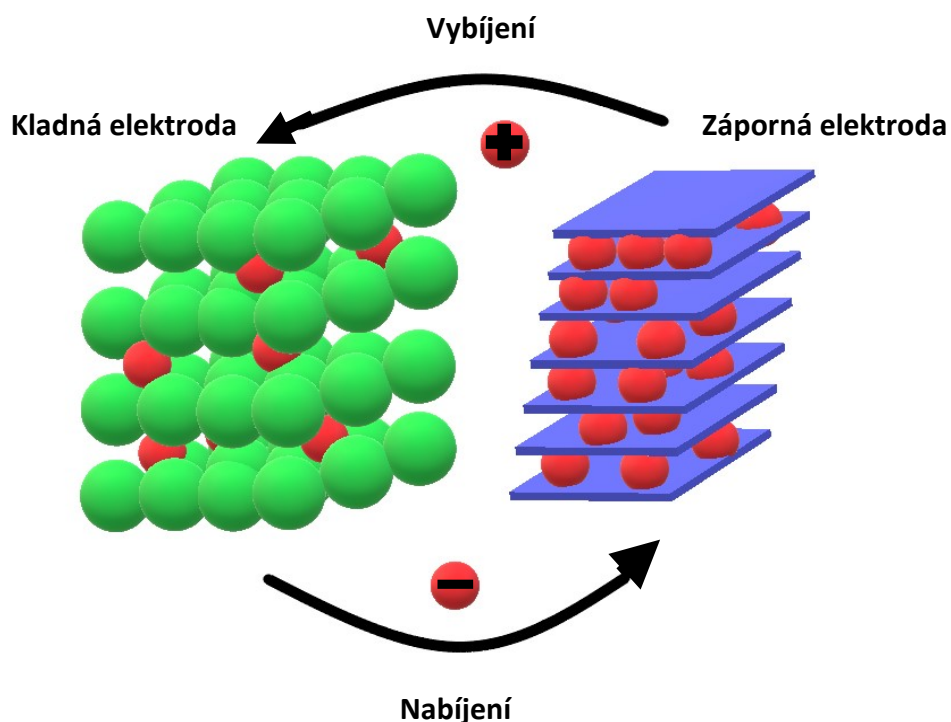
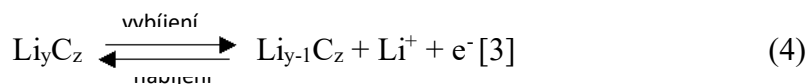
Princip Li-Ion baterie je obdobný jako u alkalických baterií, Ni-Cd, Ni-MH baterií a podobně. Příčinou vzniku elektrické energie je přeměna chemické reakce na elektrickou energii. Ionty lithia se pohybují ze záporné elektrody na kladnou, přes elektrolyt. Tímto pohybem ionty přenášejí elektrický náboj. Při vybíjení baterie se ionty lithia pohybují ze záporné elektrody na kladnou elektrodu. Nabíjení se pak provádí pomocí nabíječky, která je připojena na elektrody se stejným potenciálem, ale vyšším proudem, než je baterie schopná vyprodukovat. Tím dochází k přesunu iontu z kladné elektrody zpět na zápornou. Na obrázku 5 je znázorněný pohyb iontů mezi kladnou a zápornou elektrodou [6].

Zjednodušeně lze tedy chemické reakce probíhající mezi elektrodami popsat pomocí rovnic 3 a 4 [3].

Chemická reakce na katodě:



Chemická reakce na anodě při vybíjení:



Obr. 5 Pohyb iontů mezi elektrodami [3]

Katody musí být z materiálů, které dokáží nashromáždit velké množství lithia, aniž by docházelo k velkým strukturálním změnám. Pro kladné elektrody se využívají oxidy kovů, například lithium-kobalt oxid (LiCoO_2), lithium-mangan oxid (LiMnO_4). Tyto oxidy jsou naneseny na proudovém kolektoru z Al fólie. Díky tomuto Li-Ion baterie mají schopnost dosáhnout velkého počtu nabíjecích cyklů, včetně optimalizace energetické účinnosti [7]. Jako katodové materiály mohou být využity i jiné sloučeniny, než byly uvedeny výše včetně jejich směsí. Seznam materiálů použitých pro kladné elektrody je zobrazen v tabulce 1.

Tab. 1 Seznam materiálů pro kladné elektrody, zkratky, výhody a nevýhody [15]

Katodový materiál	Zkratka	Výhody	Nevýhody
LiCoO_2	LCO	Výkon, dobrá znalost	Bezpečnost, používání, Co a Ni
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	NMC	Vyšší výkon, větší bezpečnost než LCO	Cena Ni a Co
LiFePO_4	LFP	Výborný výkon, životnost a bezpečnost, dostupnost materiálů	Nízká hustota energie
LiMn_2O_4	LMO	Levné a velké množství surovin, vysoký výkon	Životnost, nízká kapacita, nízká hustota energie
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	NCA	Vysoká kapacita a výkon	Bezpečnost, cena Ni a Co

Pro záporné elektrody bylo využíváno čisté kovové lithium, které je velmi reaktivní. Jeho vysoká reaktivita s vodou způsobila omezení využívání pro akumulátory a sekundární baterie. Reakce lithia s vodou, i ve formě vzdušné vlhkosti, způsobuje rozklad vody na vodík a kyslík. Tento rozklad může zapříčinit explozi a požár baterie, jak bylo uvedeno dříve. Anody s čistým kovovým lithiem se dnes využívají pouze v primárních článcích. V současné době se pro záporné elektrody sekundárních baterií využívá grafitový uhlík s vrstvenou strukturou, nanesenou na Cu kolektorech [9]. Stručný přehled materiálů používaných pro záporné elektrody, zkratky, oblast použití, výhody a nevýhody jsou zobrazeny v tabulce 2.

Tab. 2 Seznam materiálů pro záporné elektrody, zkratky, výhody a nevýhody [15]

Anodový materiál	Zkratka	Výhody	Nevýhody
Grafit	Gr	Dobrá životnost, známý materiál, velké množství syntetického grafitu	Neefektivita vzhledem k SEI formaci
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	Výborný výkon, životní cyklus	Nízké napětí

Pro přenos náboje mezi kladnou a zápornou elektrodou je využíván elektrolyt. Elektrolyt slouží jako elektronový izolátor, ovšem je médiem pro přenos iontů. Pro Li-Ion baterie je nejčastěji využívaným elektrolytem rozpuštěná sůl lithia, hexafluorfosfát lithný (LiPF_6), rozpuštěný v nepolárním rozpouštědle [3,8]. Jako rozpouštědlo se používá celá řada látek, jak bude uvedeno dále.

Jako izolant je mezi elektrody vložen separátor. Jedná se konstrukční část článku, která zabraňuje elektrickému kontaktu mezi kladnou a zápornou elektrodou. Separátor je ovšem pro ionty propustný a umožňuje přímý kontakt elektrod s elektrolytem. Separátory jsou ve velké míře vyráběny z mikroporézního polyetylenového nebo polypropylenového materiálu. V současné době je u konstrukce Li-Pol baterií využíváno laminování kladné, záporné a separátorové vrstvy, které je umožněno použitím směsného polymeru polyvinylidenfluoridu a hexafluorpropyleny (PVDF-HFP). Tím vznikne monolitické zařízení, které je možno dobře tvarovat. Díky těmto vlastnostem může být článek použitý, jak pro válcové, tak pro hranolové baterie [8].

4. Nebezpečí týkající se Li-Ion baterií

4.1. Obecná nebezpečí

Stejně jako u jakéhokoli jiného systému baterií, Li-Ion technologie vytváří určitá elektrická a chemická rizika. V závislosti na podmínkách vnější a vnitřních vlivů mohou vznikat potenciální nebezpečí. Potenciální nebezpečí lze klasifikovat do třech základních skupin, a to:

- chemické nebezpečí;
- elektrické nebezpečí;
- thermal runaway (násilný únik tepla)

4.2. Chemická nebezpečí

Přestože Li-Ion baterie jsou navrženy tak, aby během normálních provozních podmínek nedošlo k uvolnění žádného plynu nebo chemické látky, může dojít k náhodnému poškození vnějšího obalu v důsledku mechanického poškození, zvýšení vnitřního tlaku, rozlití elektrolytu, nebo vystavení toxickým, žíravým či hořlavým roztokům, popř. látkám. V tomto případě pak hrozí vznik chemického nebezpečí z úniku elektrolytu. Mnohé z běžně používaných elektrolytů v Li-Ion bateriích jsou těkavé, toxické, hořlavé, dráždivé nebezpečné látky. Únik elektrolytu z lithium-iontové baterie je obvykle doprovázen sladkým nebo éterickým zápachem. V tabulce 3 jsou uvedena vybraná rozpouštědla a rizika s nimi spojená [4].

Tab. 3 Rozpouštědla používaná v elektrolytech Li-baterií [4]

Rozpouštědla v elektrolytech	Riziko	Bod varu (°C)	Tlak par (Pa)
Dimethylkarbonát (DMC)	hořlavý	90-91	5332,8-5599,4
Ethylmethylkarbonát (EMC)	hořlavý, dráždivý	107-110	1066,6-2399,8
Diethylkarbonát (DEC)	hořlavý	125-129	1079,9-1106,6
Propylenkarbonát (PC)	dráždivý	242	0,4
Ethylenkarbonát (EC)	dráždivý	247-249	1,3
Dimethoxymethan (DMM)	hořlavý, dráždivý	41-42	39996-43995,6
1,2-Dimethoxyethan (DME)	hořlavý, jedovatý	84-85	5866,1-7785,9
1,2-Diethoxyethan (DEE)	hořlavý, jedovatý	121-122	3453
Tetrahydrofuran (THF)	hořlavý	64-66	16998,3-17331,6
1,3-Dioxolan	hořlavý	74-78	8999,1-11398,9

Mnoho lithiových solí bylo zkoumáno pro použití v lithium-iontových bateriích. Většina z nich je známá jako žíravá, toxická nebo dráždivá látka. Chemické riziko spojené s přímou expozicí látkami obsaženými v bateriích je uvedeno v bezpečnostním listu SDS (Safety Data Sheet) příslušné baterie [4].

4.3. Elektrická nebezpečí

Li-Ion baterie musí obsahovat povinný ochranný obvod, který zajistí bezpečnost za (téměř) všech okolností. V normě IEC 62133-2: 2017 jsou specifikovány požadavky a zkoušky pro bezpečný provoz přenosných utěsněných sekundárních lithiových článků a

baterií obsahujících nekyselý elektrolyt při předpokládaném použití a rozumně předvídatelném nesprávném použití. Podle této normy, musí baterie obsahovat ochranné prvky.

Mezi ochranné prvky proti elektrickému nebezpečí patří:

1. zabudovaný PTC (kladný teplotní koeficient) – ochrana proti proudovým rázům,
2. CID (zařízení pro přerušení okruhu) - otevírá obvod při tlaku 1 000 kPa,
3. bezpečnostní ventil-uvolňuje plyny při nadměrném tlaku při 3 000 kPa,
4. separátor-při překročení určitého teplotního prahu dojde k natavení separátoru a tím zabránění toku iontů.

PTC a CID fungují dobře v menší 2- nebo 3- článkové baterii se sériovým nebo paralelním zapojením, avšak tato bezpečnostní zařízení jsou často vynechána ve větších více článkových bateriích např. u elektrických nástrojů, protože může dojít poškození článku kaskádově. Kaskádový způsob je porucha či poškození článku předávající se z článku na článek). To znamená, že nemusí dojít k odpojení všech článků v dostatečně krátkém čase. Pokud nedojde k odpojení jednotlivých článků včas, články se elektricky přetíží. Takový stav přetížení by mohl vést k thermal runaway, než se aktivují zbývající bezpečnostní zařízení. Kromě vnitřních bezpečnostních ochranných prvků chrání baterii také externí elektronický ochranný obvod před případným překročením kapacity 4,30 V. Mimo toho, pojistka snižuje proud, jestliže se teplota obalu libovolného článku blíží k 90 °C. Aby se zabránilo nadměrnému vybití akumulátoru, ochrana proti nadměrnému vybití akumulátoru odpojí články s nízkým napětím, přibližně při napětí 2,20 V/článek.

Každý článek v obvodu potřebuje nezávislou kontrolu napětí. Čím vyšší počet článků, tím komplexnější je ochranný obvod. Čtyři články v řadě byly praktickým limitem pro spotřebitelské aplikace. V dnešní době ochranné obvody dokáží spravovat 5-7, 7-10 a 13 článků v sérii. U speciálních aplikací, jako je hybridní nebo elektrické vozidlo s několika stovkami voltů, jsou vyráběny speciální obvody. Kontrola dvou nebo více článků paralelně připojených k získání vyššího proudu je méně důležitá než kontrola napětí v konfiguraci řetězce. Ochranné obvody mohou chránit pouze vnější vlivy, například elektrický zkrat nebo poruchu nabíječky. Pokud však dojde k defektu ve článku, například k znečištění mikroskopickými kovovými částicemi, má vnější ochranný obvod malý účinek a nemůže tuto reakci zastavit. Zesilovače a samo opravné separátory se vyvíjejí pro články používané v elektrických pohonech, ale díky tomu jsou baterie velké a drahé [5].

4.4. Thermal runaway

Elektrická energie procházející baterií pomocí vodivých cest vytváří svým průchodem teplo. Teplo tvořené elektrickou energií při nabíjení, nebo vybíjení se řídí pomocí systému pro řízení tepla v baterii. Jedná se o chladicí systémy nebo odvod tepla pomocí vnějšího bateriového krytu. V prostředích, kde je možné teplo z baterie bezpečně odvést, jsou baterie průběžně ochlazovány pomocí odvodu tepla. Pokud příčinou neočekávaného stavu nemůže být teplo bezpečně odvedeno, teplota baterie se zvýší a dosáhne takového stavu, při kterém mohou začít nové reakce, které generují ještě více tepla, jedná se o tzv. „thermal runaway“ efekt. V případě nekontrolovatelného zvyšování teploty článku vzniká tento efekt a dochází k nenávratnému selhání článku, respektive celé baterie. Teplota v baterii narůstá do okamžiku, kdy je stále možné odpařování elektrolytu a je možná tvorba plynů. Pokud plyny vytvořené odpařováním elektrolytu překonají tlak v baterii, na který je baterie konstruována, potřebuje baterie odvzdušnit [4]. Toto zvýšení teploty, může zapříčinit několik faktorů:

- použití článků ve vysokoteplotním prostředí;
- vada uvnitř článku může způsobit vnitřní zkrat, který způsobí, že se článek zahřeje na místě závady (lokalizovaná horká skvrna);
- nárůst nabíjecího nebo vybíjecího proudu, v případě vyššího nabíjecího, nebo vybíjecího proudu, než udává výrobce, baterie produkuje teplo;
- mechanické poškození akumulátoru, které může také vést ke vzniku vnitřních zkratů a způsobit vznik tepla;

V baterii může docházet k šíření požáru mezi jednotlivými články, ačkoliv je ohnisko požáru pouze v jednom článku dojde k devastaci celé baterie. Takto narušený článek, který způsobí destrukci celé baterie, dokáže dílo zkázy dokončit během několika sekund či v průběhu několika hodin. Pro zamezení takového poškození celých baterií, by měly jednotlivé články obsahovat děliče, které zabrání šíření nadměrného tepla mezi jednotlivými články [4]. Možné následky tepelného úniku jsou následující:

- uvolňování plynu (odvzdušnění baterie)
- požár
- výbuch.

5. Recyklace Li-Ion baterií

5.1. Recyklace Li-Ion baterií obecně

Pojem recyklace vychází z anglického slova recycling (recirkulace). Recirkulace tedy znamená: navrácení odpadu zpět do výrobního procesu. Recyklační proces je zaměřen na ekonomickou návratnost. V současné době se z recyklovaných baterií získává pouze kobalt a nikl. Ekonomický aspekt hraje roli, také pro emisní vliv na výrobu primárních surovin. Příkladem je baterie LFP, která obsahuje lithium a také hliník. Přesto, že primární výroba hliníku je doprovázená vznikem velkého množství CO₂, není hliník v současné době z Li-Ion baterií recyklován. Důvodem nízké hodnoty recyklace je zatím nízká produkce odpadních baterií. Vzhledem k výrobě plně elektrických automobilů, kde stávající baterie nedosáhli konce své životnosti.

Důležitým faktorem ovlivňující recyklaci je legislativa. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/66/ES Směrnice ze dne 6. 9. 2006 o bateriích a akumulátorech a o použitých bateriích a akumulátorech a o zrušení směrnice 91/157/EHS [14].

- Rozhodnutí komise 2008/763/ES stanoví společnou metodiku pro výpočet ročního prodeje přenosných baterií a akumulátorů koncovým uživatelům [14].
- Rozhodnutí komise 2009/851/ES zavádí dotazník pro zprávy členských států o provádění směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/66 / ES o bateriích a akumulátorech a použitých bateriích a akumulátorech [14].
- Nařízení komise (EU) č. 1103/2010 stanovuje pravidla pro označování kapacity přenosných sekundárních akumulátorů, akumulátorů a automobilových akumulátorů podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/66/ES [14].
- Nařízení komise (EU) č. 493/2012 stanovuje prováděcí pravidla pro výpočet účinnosti recyklačních procesů pro recyklaci baterií a akumulátorů, podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/66/ES [14].

Evropské směrnice předurčují směr pro recyklaci do budoucna, jednou z příčin je strategie Evropského společenství o maximalizování soběstačnosti v oblasti zdrojů pro výrobu Li-Ion baterií, bez nutnosti těžby nových surovin pro výrobu. Ekologické hledisko je však primární důvod pro recyklaci [15].

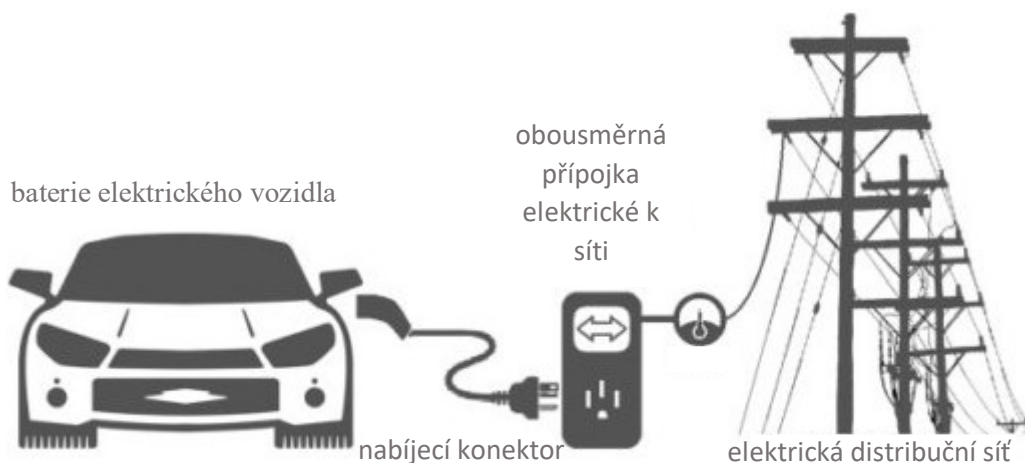
5.1. Ekonomický aspekt jednotlivých komponentů Li-Ion baterií

Jak již bylo zmíněno výše, hlavním aspektem pro recyklaci Li-Ion baterií, je ekonomická rentabilita celého procesu. V současném měřítku recyklací Li-Ion baterií nejrentabilnější kov, získávaný z recyklace, je kobalt. Jehož cena, se pohybovala ke konci února 2018, kolem 66,7 eur/kg. Vzhledem k vysokým cenám kovů používaných pro katody v Li-Ion bateriích, mají výrobci tendence uchýlovat se k vývoji a výrobě baterií obsahující levnější kovy. Tento trend snižuje ekonomickou výhodnost recyklace [24].

5.2. Second life

Princip “second life” je založen na dalším využití baterií pro podobný účel, pro který byly primárně použity. Ovšem s menšími nároky na elektrotechnické vlastnosti. Obdobný proces je již nastaven u fotovoltaických článků. Články, které již nesplňují požadavky pro použití v solárních elektrárnách, jsou stále vhodné pro použití v privátním sektoru. V praxi to pro Li-Ion baterie znamená: využití baterií z plně elektrických vozidel, u kterých kapacita klesla na 80 % původní kapacity a jsou pro další využití v elektrickém automobilu nevhodné. Jejich kapacita je však stále vhodná pro uložení elektrické energie v energetickém průmyslu [16].

Další způsob využití Li-Ion baterií ve vozidlech je technologie V2G (vehicle to grid). Jde o technologii, která využívá kapacity vozidel, které jsou připojené na elektrickou síť. (Obr. 6) Tyto vozidla pak mohou sloužit jako uložení pro energetický průmysl. V budoucnu budou schopná eliminovat výkyvy elektrické sítě [19].



Obr. 6 Elektrické vozidlo napojeno na elektrickou síť pomocí technologie V2G [19]

5.3. Elektrická deaktivace Li-Ion baterii před recyklací

Vzhledem k rizikům s Li-Ion bateriemi (LIB), které úzce souvisí s jejich životním cyklem, je také velice důležitá bezpečná práce a manipulace s odpadními Li-Ion bateriemi. V obou případech hrozí stejná rizika, a však ve větší míře v případě recyklace. Zejména poškozené LIB mohou být nositelem rizik jak pro obsluhu recyklačního procesu, tak pro životní prostředí. Rizika spojená s provozem LIB byla objasněna v kapitole 4.

Rizika spojená s obsluhou procesu, jsou navíc spojená z možnosti úrazem elektrickým proudem. LIB z plně elektrických vozidel a energetických uložišť dosahují napětí 400 V a elektrického proudu několika stovek ampérů. Proto pro práci na vysokonapěťových LIB jsou nezbytní kvalifikovaní lidé [20].

Před problémem rizik spojených s elektricky aktivními Li-Ion bateriemi, stojí každý subjekt, který se zabývá recyklací Li-Ion baterií. Tímto problémem se tedy také zabývá firma Kovohutě Příbram nástupnická a.s., která zpracovává odpadní baterie olověné i jiné. Podle interního sdělení má řada odpadních lithiových baterií stále vysoké hodnoty napětí. Stanovené hodnoty napětí u několika Li-Ion baterií z mobilních telefonů jsou uvedeny v tab. 4 (údaj v závorce je údaj o napětí, od výrobce). Měření napětí prokázalo, že výskyt elektricky aktivních baterií v tomto typu odpadu není ojedinělý.

Tab. 4 Napětí měřené u odpadních baterií

Napětí (V)
Měřená hodnota (výrobce)
3,7 (3,80)
0,0 (3,80)
3,7 (3,70)
0,0 (3,70)
0,0 (3,70)
3,7 (3,70)
0,0 (3,70)
0,0 (3,70)
0,0 (3,70)
0,0 (3,70)

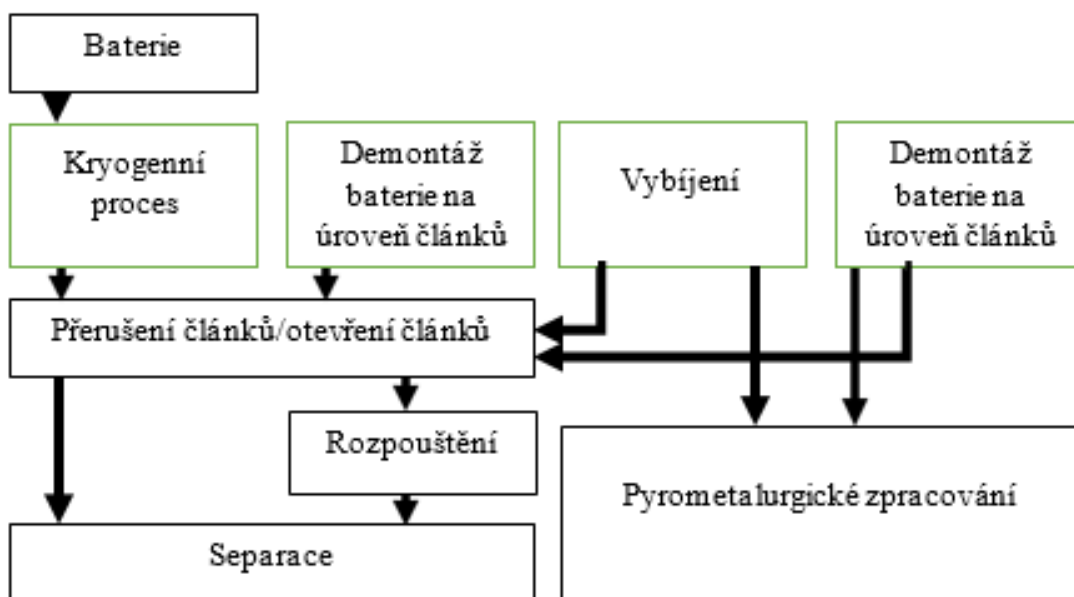
Protože není možné zajistit sběr baterií pouze ve vybitém stavu, bylo nutné nastavit proces pro napěťovou deaktivaci baterií. Baterie se vkládají do vodivého kapalného roztoku (chlorid sodný NaCl, kyselina sírová H₂SO₄, kyselina chlorovodíková HCl, kyselina dusičná HNO₃, uhličitan vápenatý (CaCO₃), nebo za pomoci vnějších odporů. Elektrické spojení baterie s vnějšími odpory je realizováno pouze u velkých trakčních baterií. A to s ohledem na produktivitu a ekonomickou stránku procesu recyklace [20].

5.4. Recyklační postupy

Cílem rozdrůžovacích postupů, je oddělit jednotlivé složky od různých frakcí, tyto čisté složky mohou být vráceny do výroby. Platí tedy, že čisté (bez příměsí jiných materiálů a chemických prvků), jsou cennější než materiály znečištěné. Velké úsilí je kladeno na separaci použitelných produktů recyklace, minimalizaci odpadů a to ekologickým, efektivním a úsporným způsobem. Získávání kovů (kobalt, nikl, měď apod.) z odpadních baterií je jednou z primárních motivací pro recyklaci [22,18]. Pro zpracování Li-Ion baterií je důležitá primární separace jednotlivých článků (obr. 7)

Pro zabránění reakce lithia s vodou před samotným drcením se používá kryogenní postup. Odpadní články se schladí na -195 °C v lázni s tekutým dusíkem. Tím se sníží reaktivita lithia o $4 \cdot 10^{-6}$. Toto snížení reaktivity umožní bezpečné drcení a mletí [18,22].

Jinou možností pro zabránění prudké reakce lithia s vodou je drcení článků v inertní atmosféře oxidu uhličitého, dusíku, argonu nebo helia, bez přístupu vzdušné vlhkosti (vody). Další rozdrůžení jednotlivých částí probíhá na základě rozdílných fyzikálních a chemických vlastností. Probíhá třídění podle velikosti do frakcí pomocí třídících sít. Následuje rozdrůžování na základě hmotností jednotlivých částí, třídění magneticky pozitivních frakcí. Materiály typu PVC, PET apod. jsou separovány na základě rozdílného elektrostatického náboje. Hliník se separuje pomocí vířivých proudů [18,21,22].

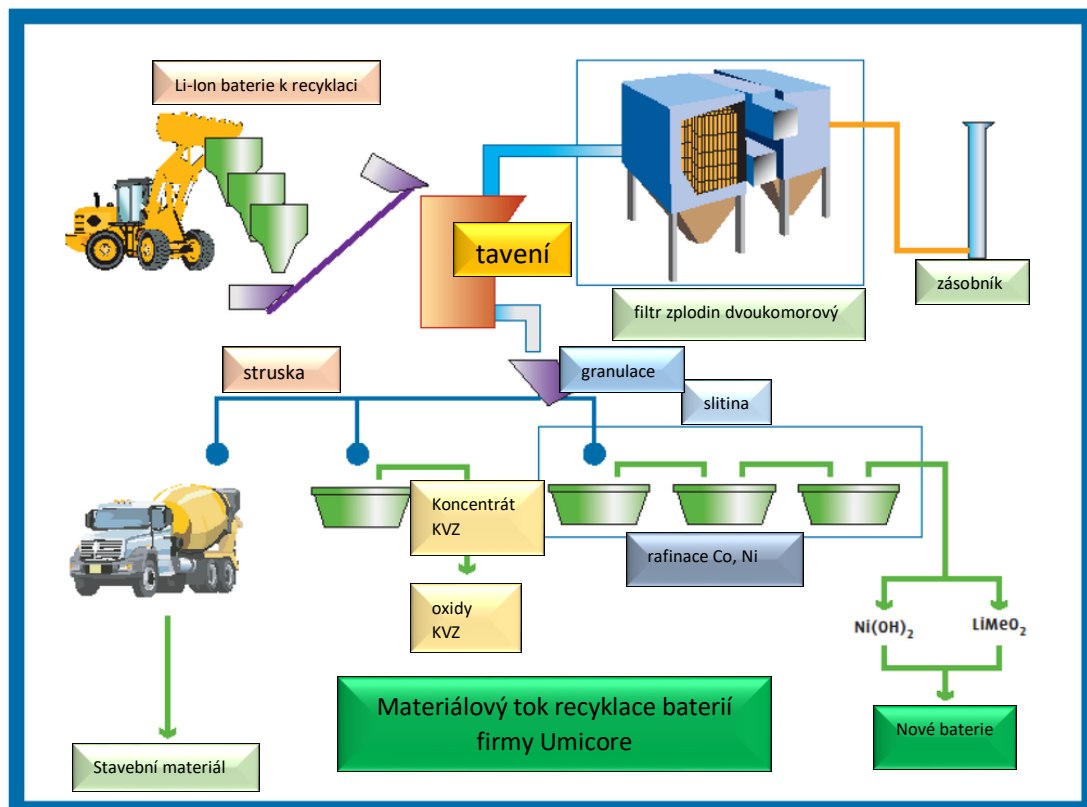


Obr. 7 Schéma postupu recyklace Li-Ion baterií [25]

Pro rozdělení aktivní vrstvy od Al a Cu kolektorů se využívá opačná technika, která byla použita pro jejich výrobu. Al a Cu kolektory společně s aktivní vrstvou jsou ponořeny do N-methylpyrrolidonu (NMP), čímž dojde k oddělení aktivní vrstvy od kolektoru. Tento postup separování aktivní vrstvy je však časově náročný a toxický [21].

5.5. Proces recyklace UMICORE

Společnost UMICORE spustila jeden z nejdokonalejších procesů pro recyklaci Ni-MH a Li-Ion baterií. Tento proces je postaven na spojení pyrometalurgického a hydrometalurgického způsobu recyklace, a to bez nutnosti předchozího mechanického zpracování baterií (obr. 8). Tímto způsobem lze získávat zejména nikl, kobalt, měď jako slitinu, která se dále zpracovává hydrometalurgicky. V tomto procesu se využívají i kovy vzácných zemin (KVZ). Lithium je možné získat ze strusky. Toto zařízení (Belgie – Hoboken) má roční kapacitu 7 kT [21,23].



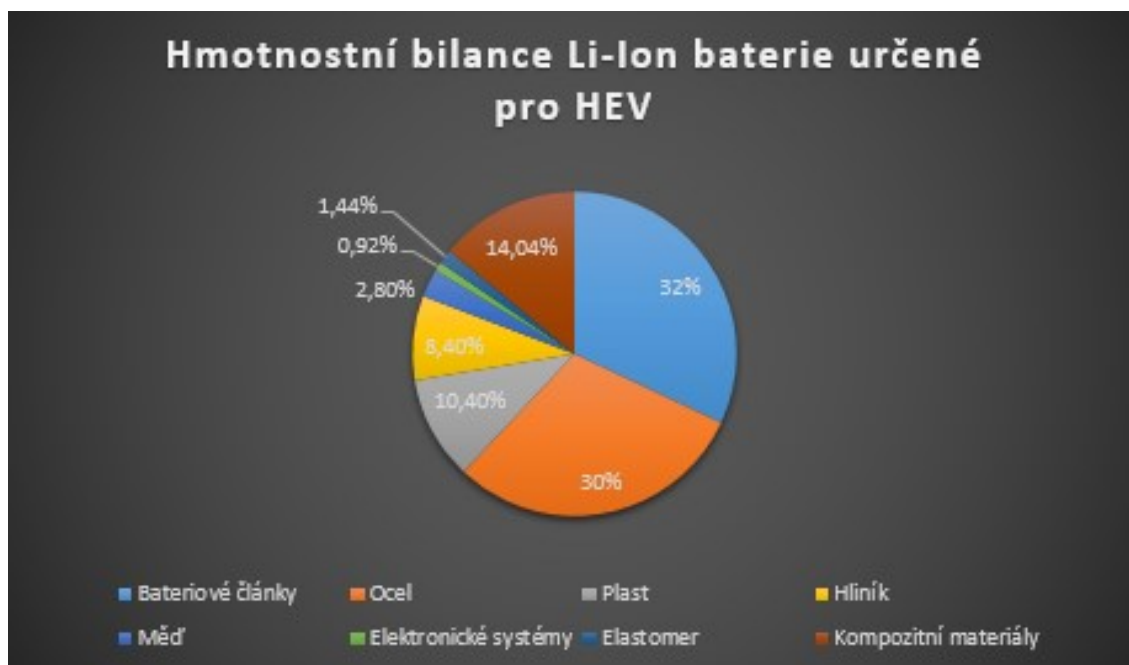
Obr. 8 Schéma recyklačního postupu společnosti UMICORE [21]

Baterie jsou vkládány do šachtové pece, bez předešlého zpracování. Kobalt, nikl a měď jsou zcela převedeny do slitiny. Lithium, hliník, popř. mangan přecházejí do strusky. Další prvky jako halogeny přecházejí do popílku [18,23]. Slitina kobalt, nikl a měď je dále rafinována hydrometalurgickou cestou. Po separaci a rafinaci jsou kobalt a nikl převedeny na prekurzorové chemikálie pro nové katodové materiály. Struska obsahující Li je inertní a není nebezpečná. Používá se jako stavební materiál [18]. Extrakce lithia ze strusky byla zkoumána v laboratorním měřítku. Výsledky výzkumu prokázaly možnost získat lithium ze strusky loužením pomocí zředěné kyseliny sírové (H_2SO_4). Po následném vysrážení nečistot z výluhu můžeme získat lithium v podobě uhličitanu lithného (Li_2CO_3) [21].

5.6. Hmotnostní bilance společnosti UMICORE

Vzhledem k rozvoji hybridních elektrických vozidel (HEV) a elektrických vozidel (EV) je zapotřebí provádět analýzy materiálového složení jednotek Li-Ion baterií. Obdobně jako to provedla firma UMICORE. Bilanci provedla na baterii z HEV.

Hmotnostní bilance provedená společností UMICORE (obr. 9) vyjadřuje materiálové složení Li-Ion baterií, určených pro hybridní vozy. Pro vozidla s plně elektrickým pohonem je hmotnost článků odhadována na dvojnásobnou hodnotu oproti článkům z hybridních vozidel. Celková hmotnost baterie pro HEV byla 250 kg [17].



Obr. 9 Hmotnostní bilance HEV společnosti UMICORE [17]

5.7. Výhledy na produkci, spotřebu a její závislost na ceně Li-Ion baterií

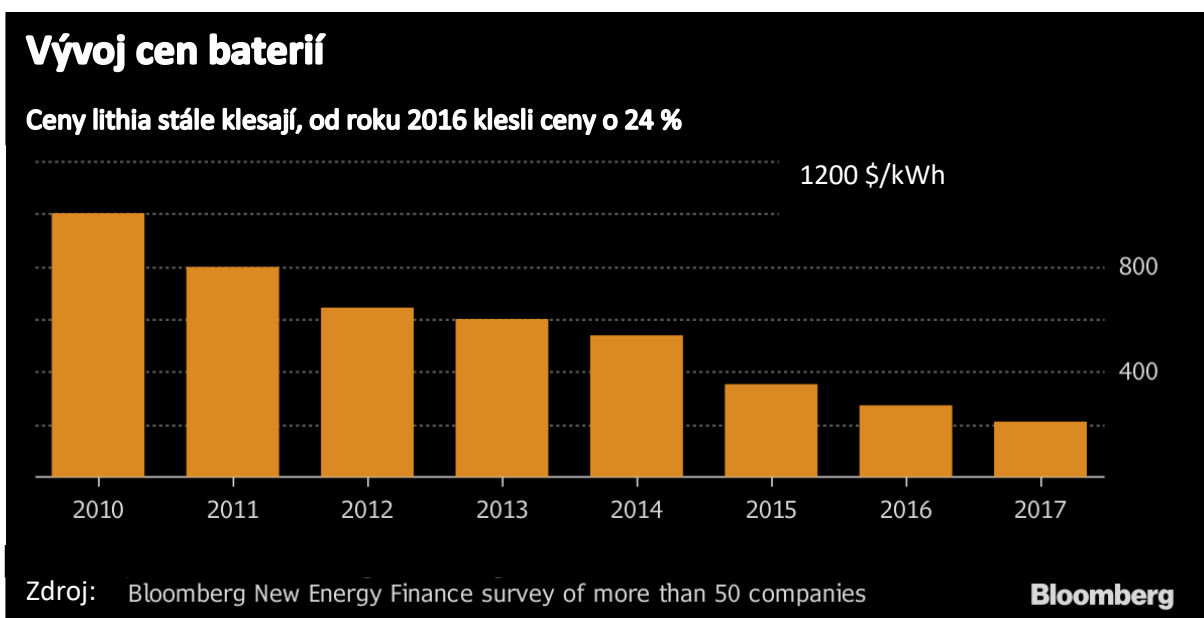
Oblast užití Li-Ion baterií se stále rozšiřuje. Od počátku elektroniky a elektrotechniky, přes automobilový průmysl, přes energetiku.

Navyšování počtu používaných elektrických vozidel vyvolává otázku, zda existují dostatečné zdroje lithia pro výrobu Li baterií potřebných k provozu těchto vozidel. Vzhledem k používané technologii „Li-Ion“ je lithium důležitým prvkem. Studie evropské unie ukazuje, že pokud by 50 % celosvětově používaných nových vozidel bylo plně elektrických, bylo by využíváno až 20 % veškerých zdrojů lithia. Těchto 20 % je zvažováno s ohledem na aktuálně známé globální zdroje lithia [21].

Ale budoucnost elektrifikace se netýká pouze automobilového průmyslu. V Dánsku byl spuštěn projekt E-ferry, což znamená E-trajekt. Jedná se o projekt podporovaný evropskou iniciativou H2020. Tato iniciativa se zabývá projekty, týkající se výstavby, projektování a testování trajektů s nulovou produkcí CO₂. Již v létě tohoto roku, začne tento projekt provozovat pravidelnou linku mezi ostrovem Aeroe a pevninou. Vzdálenost mezi ostrovem a pevninou je zhruba 10 námořních mil (18,52 km). Další studie jsou zaměřeny na

trajekty pro středně dlouhé vzdálenosti. Toto bude znamenat výrobu plavidla s největším akumulátorem, jaký byl kdy v plavidlu instalován [11].

Velký rozmach je očekáván zejména v automobilovém průmyslu, a to nejen v osobní přepravě, ale i v nákladní přepravě v oblasti lehkých a těžkých nákladních automobilů. Např. společnost Volvo Trucks plánuje během příštího roku spustit prodej středně těžkého plně elektrického nákladního vozidla [12]. Průzkum agentury Bloomberg přináší vývoj cen baterií pro elektromobily využívající Li-Ion baterie. Cenový trend je klesající vzhledem k zvyšování produkce baterií. V roce 2017 se cena pohybovala na 209 \$/kWh (4537 Kč/kWh). Cenový vývoj je zobrazen na obrázku 10.



Obr. 10 Vývoj ceny baterií pro automobilový průmysl [13]

Obrovský potenciál pro rozvoj a rozšíření aplikace Li-Ion baterií jsou úložiště elektrické energie pro energetické sítě (elektrárny, teplárny apod.). Začátkem tohoto roku byly využity Li-Ion baterie pro akumulaci elektrické energie v elektrárně Heilbronn / Stuttgart, Německo (uhelná elektrárna). Jedná se o 768 bateriových modulů s maximálním výkonem 5 MW a kapacitou 5 MWh. Samozřejmostí je rozmach akumulace elektrické energie pro elektrárny, které čerpají energii z obnovitelných zdrojů. A to zejména z důvodu nestabilní výroby elektrické energie [13]. Cenový vývoj, není v oblasti energetiky tak příznivý, jako v automobilovém průmyslu. Vzhledem k menším dodávkám stacionárních uložišť je cena za kWh o 51 % vyšší než u baterií pro automobilový průmysl.

6. Cíle práce

Lithiové baterie obsahují řadu hodnotných materiálů včetně cenných kovů, jako je kobalt, nikl, měď, hliník a lithium. Objem odpadních lithiových baterií se stále zvyšuje, přičemž podíl využití tohoto typu odpadu je stále velmi nízký. Cílem této bakalářské práce je teoreticky zhodnotit problematiku využití odpadních lithiových baterií a možnosti materiálového využití jednotlivých složek.

Dílním cílem teoretické části práce je zpracování přehledu základní legislativy týkající se nakládání s Li-Ion odpadními bateriemi, charakteristika pojmů a názvosloví. Dále se jedná o shrnutí rizik, která mohou vzniknout manipulací při recyklaci a objasnění technologií zpracování odpadních baterií.

Pro praktickou část této bakalářské práce byly stanoveny tyto dílčí cíle:

- stanovení objemu spotřeby lithiových baterií ve vybraném konkrétním podniku,
- provedení materiálové bilance zvolených baterií,
- srovnání získaných výsledků materiálové bilance vybraných baterií s hodnotami uvedenými v literatuře,
- ověření možnosti paušalizování materiálových bilancí pro větší množství typů baterií.

7. Praktická část

Vzhledem k neustálému rozvoji a rozšiřování oblastí pro využití Li-Ion baterií se jejich produkce stále navyšuje a s tímto dochází také k rozšíření typového spektra jednotlivých druhů vyráběných a používaných lithiových baterií. A tím roste i produkce odpadních baterií a jejich rozmanitost.

V praktické části bude provedena kvantitativní bilance manipulační techniky s Li-Ion bateriemi a manipulační techniky bez Li-Ion baterií v konkrétní firmě. Dále bude v praktické části provedena materiálová bilance jednotlivých materiálů obsažených v různých typech Li-Ion baterií. Výsledky této bilance budou mezi sebou porovnány.

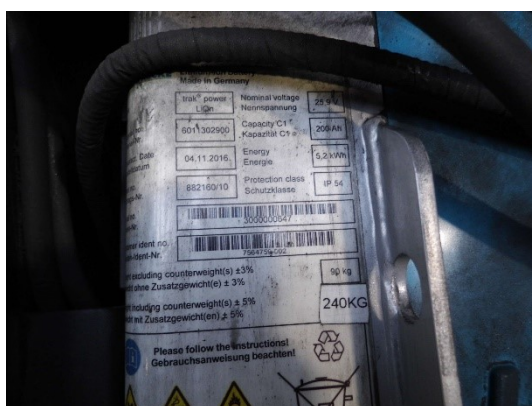
7.1. Aplikace Li-Ion baterií v konkrétní firmě

Ověření vývoje spotřeby Li-Ion baterií je velmi důležitým faktorem pro efektivní plánování rozvoje a organizace recyklačních technologií a postupů. Pro tuto práci byla zvolena firma Bekaert Petrovice s.r.o. (dále jen BP), jako příklad pro sledování vývoje používání Li-Ion baterií a odhad množství odpadních baterií v průběhu několika následujících let. V této firmě dochází k navyšování objemu Li-Ion baterií používaných pro provoz výroby, což velmi dobře odráží současnou situaci.

Současný aktuální stav využívání baterií je z největší části zaměřen na baterie pro manipulační techniku. Jedná se o vysokozdvizné a nízkozdvižné vozíky (NZV), kde jsou v současné době využívány většinou olovené akumulátory kromě jednoho případu - nízkozdvižného paletového vozíku. V tomto případě je testována Li-Ion baterie. Ve velmi malé míře je využíváno baterií pro výrobní zařízení a stroje, kde jsou využívány nejčastěji primární Li-Ion baterie a články. Další zařízení, kde tato firma využívá baterie, jsou dálkové ovladače pro ovládání bran a závor. Zde jsou používány knoflíkové baterie. Sekundární baterie jsou využívány převážně v mobilních služebních telefonech a počítačích. Jediným velkokapacitním Li-Ion zdrojem je NZV tovární značky BT (obr. 11). Na baterii jsou detailní informace o kapacitě, výkonu, hmotnosti, včetně výstražných symbolů informujících o nebezpečích a rizicích (obr. 12). Hmotnost baterie je 90 kg. Nominální napětí je 25,9 V a kapacita baterie je 200 Ah. Baterie je celkově uzavřená, oproti Pb baterií, kde se objevovaly problémy s oxidací kontaktů.



Obr. 11 NZV s Li-Ion baterií



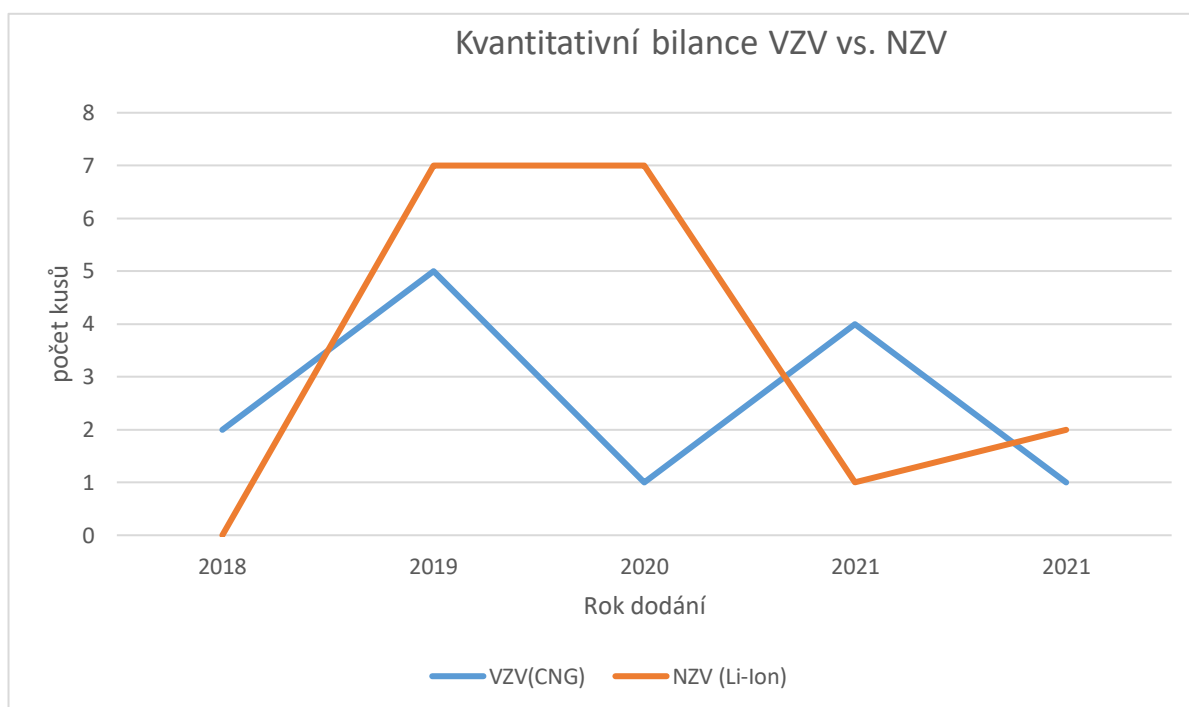
Obr. 12 Výrobní štítek baterie

V současné chvíli probíhá výběrové řízení na nákup manipulační techniky s Li-Ion bateriemi. Aktuální požadavky jsou v tabulce 4. Důvodem pro výměnu olověných baterií za Li-Ion je přes jejich vyšší vstupní cenu fakt, že rychlost nabíjení je pro tento typ baterií podstatně vyšší. V současné době jsou využívány pro jeden NZV (nízkozdvihový paletový vozík) dvě olověné baterie. NZV jsou využívány 24 h denně, vyjma výměny směn, která probíhá každých 12 hodin. Během této výměny mají NZV s Li-Ion bateriemi schopnost dobití. Naproti tomu se olověné baterie v současných NZV dobíjí 5 h až 6 h. Díky rychlosti dobíjení a bezúdržbovému provozu se BP rozhodla investovat do NZV s Li-Ion bateriemi. V tabulce 5 je uveden seznam požadované manipulační techniky, která bude využívat Li-Ion technologii, jejíž nákup firma BP předpokládá.

Tab. 5 Seznam počtu a typů NZV pro závod Bekaert Petrovice

naše označení stroje	výrobce	obměna termín	skupina vozíků	značka	nosnost (kg)	doplnění specifikace
BP1	LINDE	1.1.2020	BP NZV 1	T25 AP	2500	úzký
BP2	LINDE	1.1.2020	BP NZV 1	T25 AP	2500	úzký
BP3	LINDE	1.1.2020	BP NZV 1	T25 AP	2500	úzký
BP4	LINDE	1.1.2020	BP NZV 1	T25 AP	2500	úzký
BP5	TOYOTA	1.1.2021	BP NZV 1	LPE 250	2500	úzký
BP6	LINDE	1.1.2020	BP NZV 1	T25 AP	2500	úzký
BP7	LINDE	1.1.2019	BP NZV 1	T25 AP	2500	úzký
BP12	LINDE	1.1.2019	BP NZV 1	T20 AP	2000	úzký
BP13	LINDE	1.1.2019	BP NZV 1	T20 AP	2000	úzký
BP8	LINDE	1.1.2020	BP NZV2	T35 AP	3500	široký
BP14	LINDE	1.1.2019	BP NZV2	T30 AP	3000	široký
BP15	LINDE	1.1.2020	BP NZV2	T30 AP	3000	široký
BP16	LINDE	1.1.2022	BP NZV2	T35 AP	3500	široký
BP17	LINDE	1.1.2022	BP NZV2	T25 AP	3000	široký
BP9	LINDE	1.1.2019	BP NZV3	T20 AP	2000	úzký
BP10	STILL	1.1.2019	BP NZV3	EGU 3000	2000	úzký
BP11	STILL	1.1.2019	BP NZV3	EGU 3000	2000	úzký

Z výše uvedeného vyplývá, že výrobní závod BP v současných výrobních podmínkách vyprodukuje každé čtyři roky (doba pronájmu manipulační techniky) 17 velkokapacitních Li-Ion baterií. Pro vysokozdvizné paletové vozíky (VZV) je plánovaná obměna všech během následujících 4 let. Pro pohon byla zvolena technologie CNG vzhledem k pořizovacím a provozním nákladům. Jedná se o 13 kusů VZV. Kvantitativní rozdíl jednotlivých NZV s Li-Ion bateriemi oproti VZV s CNG technologií je patrný z obr. 13.



Obr. 13 Srovnání množství manipulační techniky s Li-Ion bateriemi a CNG

8. Materiálové složení Li-Ion baterie

8.1. Praktický rozbor baterie

Materiály obsažené v Li-Ion bateriích se liší podle typu baterie, použití a je závislé na katodovém materiálu. V současné době jsou na trhu nejvíc rozšířené malé baterie pro elektroniku a elektrotechniku (elektrické ruční nářadí). Pro materiál katody se nejčastěji volí směsný oxid lithia a kobaltu LiCoO_2 [2, 18].

Odpadní Li-Ion baterie obsahují množství cenných materiálů. Proto je praktická část zaměřena na určení materiálového složení a procentuální poměr jednotlivých materiálů obsažených v „malých“ bateriích pro komunikační techniku a pro elektrické nářadí. V dalším kroku dojde ke srovnání s materiálovým složením velkých trakčních baterií.

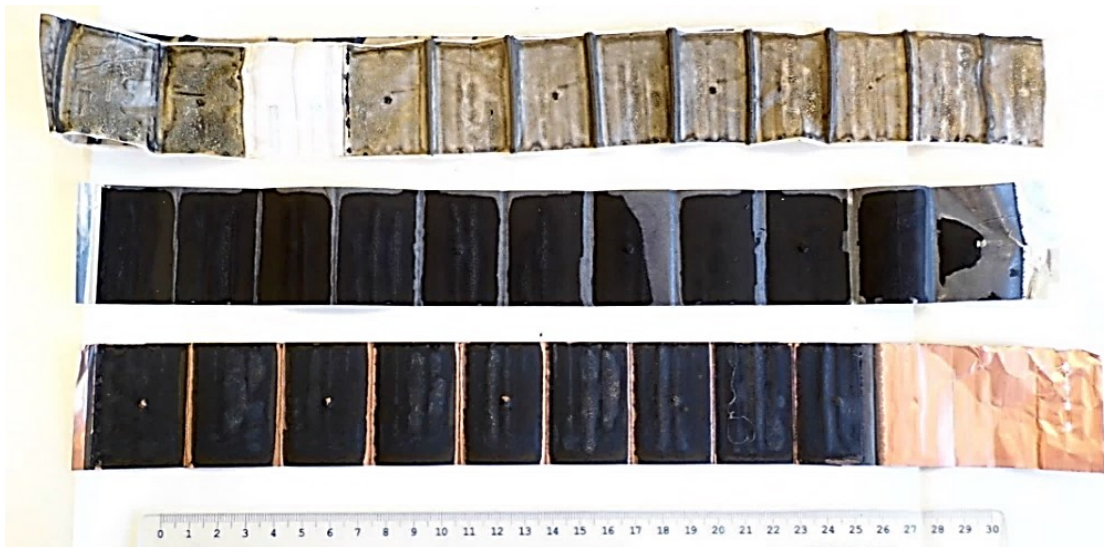
Jako testované subjekty byla použita deaktivovaná baterie z mobilního telefonu Nokia 6300 s parametry 3,7 V/1020 mAh a baterie z ručního elektrického nářadí Fildemann s parametry 18 V/2000 mAh. Baterie byly rozebrány a jednotlivé komponenty roztříděny a zváženy. Po rozebrání a zvážení baterie mobilního telefonu (obr. 14), byla rozebrána baterie z elektrického nářadí (obr. 15). V případě baterie z mobilního telefonu se jednalo o článek.



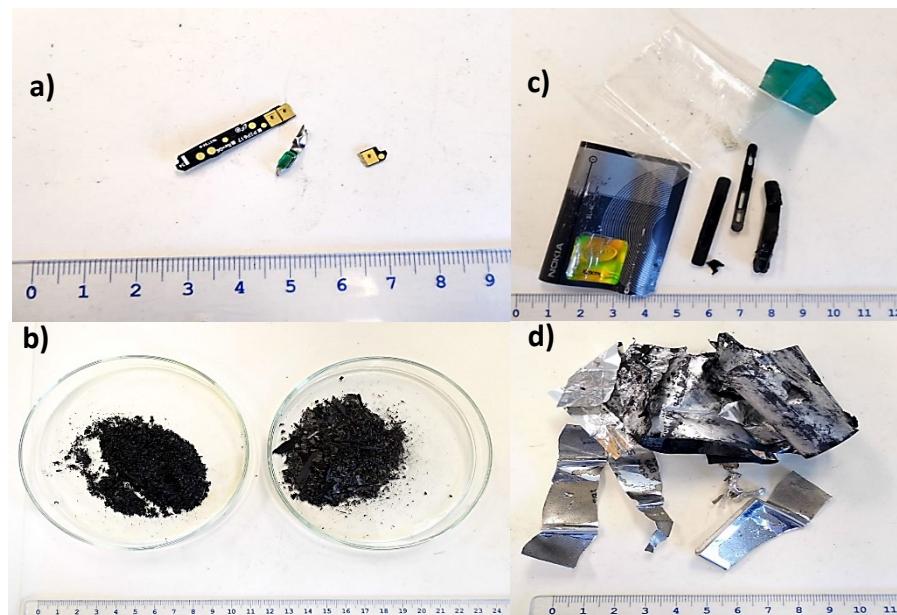
Obr. 14 Baterie mobilního telefonu



Obr. 15 Baterie elektrického nářadí



Obr. 16 Složky baterie: separátor, Al fólie s aktivní hmotou obsahující Li, měděný kolektor s grafitem



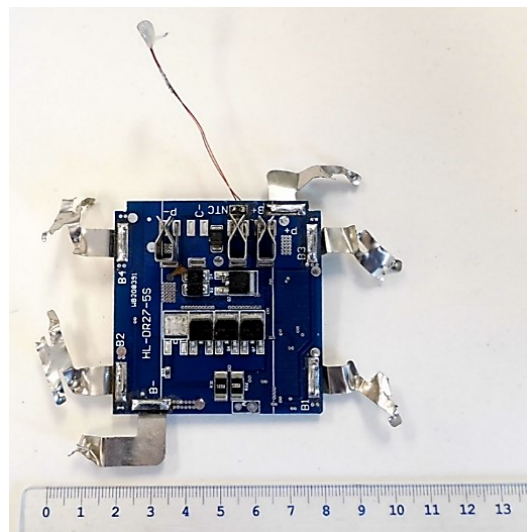
Obr. 17 Složky baterie: a) elektronický obvod, b) anodový a katodový materiál, c) polymery, d) Al obal

Baterie mobilního telefonu byla rozebrána na jednotlivé materiálové složky článku. Jednotlivé frakce byly zváženy. Baterie obsahovala separátor (polymerová fólie), hliníkové a měděné kolektory (obr. 16). Aktivní hmota (obr. 17 b) byla nanесena na Cu a Al fóliích. Z nich byla odstraněna mechanickým způsobem. Aktivní hmota obsahuje Li a další kovy, nejčastěji se jedná o směs s LiCoO_2 nebo LiMnO_4 . Dalšími součástmi byl elektronický ochranný obvod (obr. 17 a), polymery (obr. 17 c) a hliník (obr. 18 d).

Baterie elektrického nářadí byla rozdělena na 4 frakce. Polymery (obr. 18), elektronický ochranný obvod (obr. 19), Fe materiál (obr. 20) a články (obr. 21). Články z tohoto akumulátoru nebyly dále rozebírány, protože nebyly deaktivovány a vykazovaly stav plného nabití.



Obr. 18 Polymery



Obr. 19 Elektronický ochranný obvod



Obr. 20 Fe podíl



Obr. 21 Jednotlivé články

8.2. Hmotnostní bilance

Pro oba typy baterií byla provedena hmotnostní bilance jednotlivých materiálových frakcí. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6. a v tabulce 7. Podíl jednotlivých separovaných složek je na obr. 23 a 24.

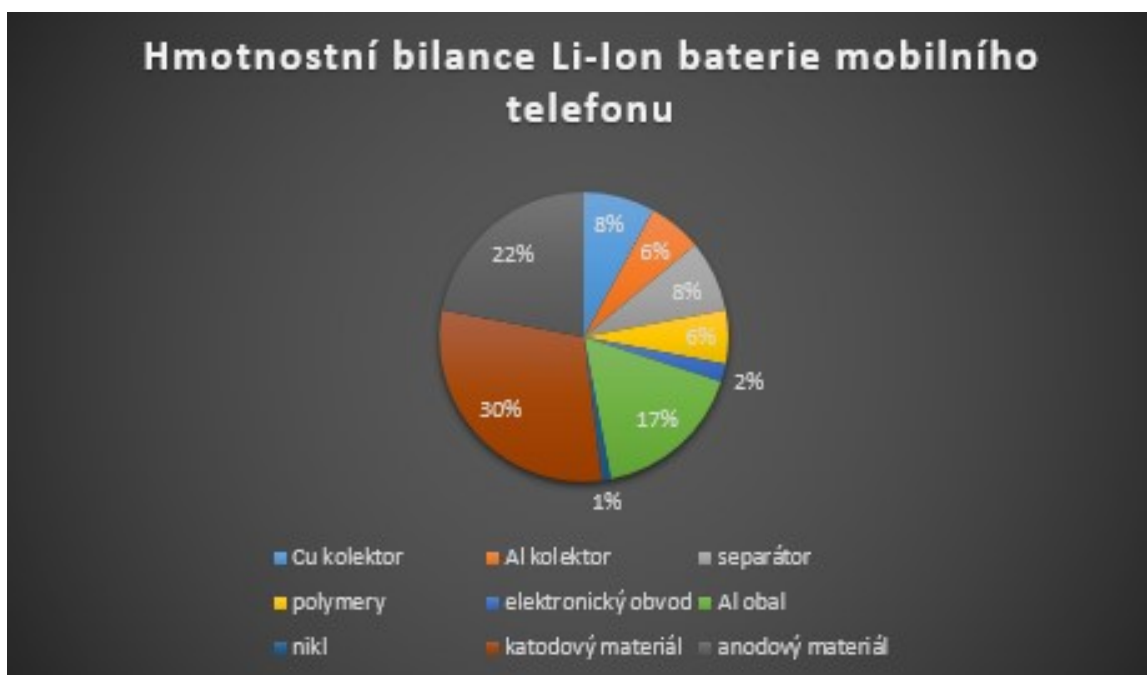
Tab. 6 Hmotnostní bilance materiálových frakcí baterie mobilního telefonu

Hmotnost jednotlivých frakcí Li-ion baterie mobilního telefonu	
Podíl Cu	1,37 g
Podíl AL	3,86 g
Polymery	2,35 g
Elektronický obvod	0,29 g
Nikl	0,12 g
Katodový materiál	4,98 g
Anodový materiál	3,64 g

Tab. 7 Hmotnostní bilance materiálových frakcí baterie elektrického nářadí

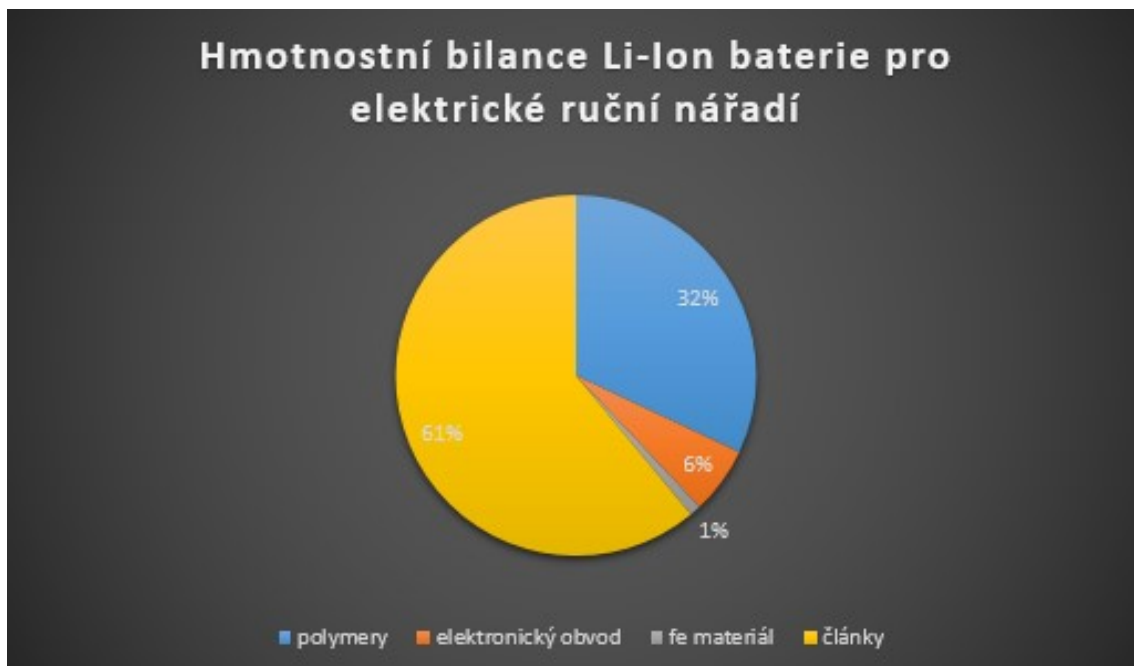
Hmotnost jednotlivých frakcí Li-Ion baterie elektrického nářadí	
Články	219,01g
Polymery	112,24g
Elektronický obvod	22,54g
Fe materiál	3,92g

V Li-Ion článku z mobilního telefonu je největší podíl materiálu zastoupen aktivní hmotou anody a katody, což souhrnně představuje asi 52 hm. % z hmotnosti celého akumulátoru (obr. 22). Vyšší podíl mají kovy. Hliník byl použit jednak jako obal a nosič aktivní hmoty – podíl 23 hm. %. Měděné folie představují podíl 8 hm. %. Polymery byly použity jako konstrukční součásti a separátor (14 hm. %). Velmi malý podíl mají elektrické a elektronické součásti včetně niklu (asi 3 %).



Obr. 22 Hmotnostní bilance jednotlivých komponentů baterie mobilního telefonu

V řadě aplikací se nepoužívají samotné články, ale baterie složené z několika článků. Takové akumulátory se používají v noteboocích, ručním nářadí apod. Takové akumulátory pak obsahují i elektronické součásti, které jsou instalovány jako ochranné a kontrolní prvky. Tyto součásti pak mohou obsahovat i významný podíl drahých kovů. Z tohoto důvodu byl rozebrán akumulátor používaný jako zdroj energie pro elektrické ruční nářadí a vyhodnocen podíl konstrukčních součástí. Rozbor baterie pro elektrické nářadí prokázal vysoký podíl polymerů a v porovnání s baterií z mobilního telefonu také vysoký podíl elektrického ochranného obvodu včetně niklových propojovacích kontaktů. (obr. 23). Jednotlivé články jsou zastoupeny v baterii ve většinovém podílu 61 %. Podíl článků v baterii je téměř shodný s odhadovaným podílem v bateriích pro plně elektrická vozidla (jak bylo zmíněno v kapitole 5.3.). Složení jednotlivých článků by pak mělo přibližně odpovídat předchozímu stanovení materiálových složek u článku z mobilního telefonu. Velký podíl zaujímají polymery (32 %). Elektronické součásti představují podíl 6 %, což jistě není zanedbatelné.

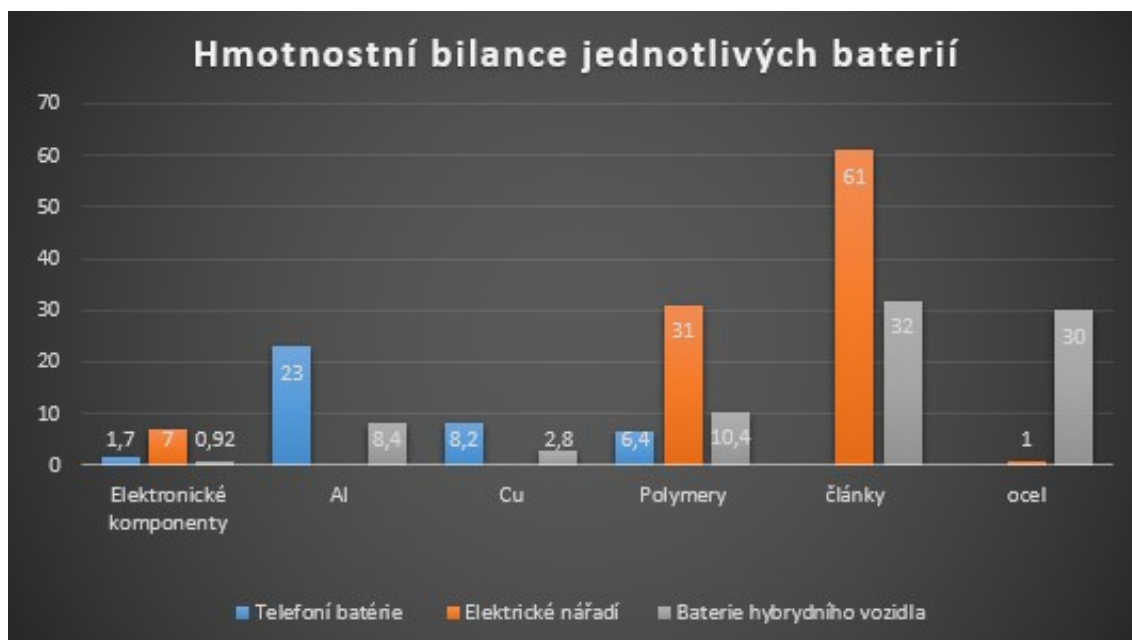


Obr. 23 Hmotnostní bilance baterie pro ruční elektrické nářadí

8.3. Srovnání s nezávislou bilancí

Společnost UMICORE, která uvedla hmotnostní bilanci pro baterie užívané v hybridních vozidlech, zjistila rozdíl hmotnostního podílu článků mezi bateriemi pro hybridní vozidla (32%) hmotnostním podílem pro plně elektrická vozidla (60%) [17].

Po porovnání výsledku, je zjevný rozdíl v konstrukčních částech baterií používaných pro jednotlivá odvětví (obr. 24). Zatímco automobilový průmysl využívá z velké části ocelových komponentů, baterie pro elektrické nářadí využívá ve větší míře polymery. Naproti tomu baterie pro elektroniku (mobilní telefony) mají největší podíl Al. Srovnatelný je tedy procentuální poměr článků u plně elektrických vozidel a ručního elektrického nářadí.



Obr. 24 Hmotnostní bilance u třech typů baterií v grafu, baterie mobilního telefonu, elektrického nářadí a hybridního vozidla

8.4. Teplotní testy nebo nazvěte jinak

S ohledem na vysoká bezpečnostní rizika při nakládání s odpadními lithiovými bateriemi a při jejich následném zpracování byly provedeny testy pro ohřev baterií přímým zdrojem tepla. Výsledky byly poskytnuty firmou Kovohutě Příbram nástupnická a.s. Testy byly provedeny s ohledem na případné metalurgické zpracování tohoto typu odpadních baterií.

Pro experiment byly použity vysloužilé baterie typu Li-Ion používané v mobilních telefonech. Vybrané baterie byly ohřívány přímým zdrojem tepla v řízené ochranné atmosféře dusíku, obsah kyslíku byl 4-7 obj. %. V průběhu experimentu byl měřen obsah CO a CO₂ ve spalinách. U některých baterií došlo po dosažení určité teploty k explozi, čemuž předcházela vývin dýmu. Úbytek hmotnosti baterií byl 17 hm. %. Další informace k proběhlým testům nebudou v této práci zveřejněny. Na obr. 25 jsou baterie před provedením testu a na obr. 26 po testování. Z obr. 26 je zřejmé, že došlo k explozi několika baterií.



Obr. 25 Vybrané články před testem



Obr. 26 Stav článků po testu

9. Závěr

Cílem této práce je podání přehledu typů Li-Ion baterií, vysvětlení principu jejich fungování a popis rizik spojených s provozem a následným zpracováním odpadních Li-Ion baterií. Provedli jsme odhad spotřeby baterií s ohledem na kvantitativní hledisko. Pomocí praktického materiálového rozboru jsme zjistili hmotnostní bilanci. Z mobilního telefonu je použita „deaktivovaná“ baterie jako ukázka podílu složek. Baterie z náradí je separována na jednotlivé frakce, ovšem články zůstaly v celku. Tento rozbor baterie naznačuje celistvost baterií při jejich recyklaci. Baterie jako celek obsahují velké množství cenných surovin (plasty, elektronika s drahými kovy), které jdou vyseparovat mechanicky a přetavovat nebo loužit jen část baterie.

Výhled do budoucna v oblasti používání Li-Ion baterií nasvědčuje jejich obrovské expanzi do dvou obrovských průmyslových odvětví. A to jsou energetika a automobilový průmysl a doprava. Ačkoliv v automobilové dopravě Li-Ion baterie fungují již několik let, stále elektrická vozidla nenahradila vozidla spalující fosilní paliva. A proto také objem odpadových baterií je velice nízký, a to i z důvodu neukončení životnosti baterií, jenž jsou v provozu. Po masivním ukončování životnosti baterií v automobilovém průmyslu, lze očekávat také nárůst odpadních baterií, které bude možno využít pro „druhý život“ v energetice jako úložiště elektrické energie. Po dokončení tohoto životního cyklu, nastane vlastní recyklace, většinou pyrometalurgicky s deaktivací baterií pomocí inertní atmosféry, nebo kryogenním procesem. Následně se baterie recykluje, čímž získáme materiály jako Co, Ni apod. V současné době pomocí pyrometalurgie je možné získávat Li ze strusky. A to loužením v kyselině sírové (H_2SO_4) za vzniku Li_2CO_3 . Budoucnost je v nových technologiích recyklace a možnosti získávání všech drahých kovů a vstupních surovin, jež vstupují do procesu recyklace, s maximálním možným ekonomickým ziskem a minimálním zatížením životního prostředí. A to vše s ohledem na legislativu EU.

Výsledky rozboru nákupu Li-Ion baterií ve firmě Bekaert Petrovice, prokázaly obrovský nárůst spotřeby Li-Ion baterií. Recyklace Li-Ion baterií je velice aktuální téma, protože baterie mobilního telefonu obsahuje 23 hm % hliníku, 8 hm % mědi, přes 50 hm % anodového a katodového materiálu a další materiály. Vzhledem k objemu jednotlivých materiálů v baterii mobilního telefonu můžeme předpokládat velké množství těchto materiálů také ve velkých trakčních bateriích, které jsou a budou obrovským zdrojem surovin. Takto získané suroviny napomohou zkvalitnění ekologického prostředí ekonomické situace.

Nakládání s tímto typem odpadu a následné zpracovatelské postupy však mají svá úskalí, jak bylo prokázáno v rámci provedených teplotních testů.

10. Seznam literatury

- [1] CENEK, M. et al. *Akumulátory. Od principu k praxi* [online]. 2003 [cit. 2018-04-01]. Dostupné z http://www.fccpublic.cz/knihy/Knihy_ukazky_AKU.pdf
- [2] HAUSER, P. *Historie, výhody a nevýhody Li-on baterií*. 23.4.2016 [cit. 2018-04-03]. Dostupné z <http://sciencemag.cz/historie-vyhody-a-nevyhody-li-on-baterii/>
- [3] *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. 2016 [cit. 2018-25-03]. Dostupné z <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/povery-a-myty-o-hermetickych-akumulatorech/nespravne-pouzivani-nekterych-terminu>.
- [4] *Lithium Batteries enviromental health and safety* [online]. 2016 [cit. 2018-25-03]. Dostupné z https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-147_LithiumBatteries.pdf
- [5] Batteryuniversity.com [online]. 2003 [cit. 2010-10-08]. Battery University. Dostupné z <http://batteryuniversity.com>.
- [6] Praktické informace Li-ion baterie [online]. 2015 [cit 2018-02-03]. Dostupné z <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/prakticke-informace/1677-li-ion-baterie>.
- [8] NEJEDLÝ, L. *Studium příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů li-ion baterií*. Bakalářská práce. Brno, FEKT VUT v Brně, 2009, 62 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. M. Sedlaříková, CSc.
- [9] PATTERSON, L. Anode Materials for Lithium Ion Batteries [online]. 2009. Dostupné z <http://nano.indiana.edu/documents/MPatterson.pdf>.
- [10] MIKOLAJCZAK, C. et al. *Lithium-Ion batteries hazard and use assessment*. Springer New York, 2011, 115 s. e-ISBN 978-1-4614-3486-3
- [11] Lithiové baterie v kombinované dopravě. Dostupné z http://www.nebezpecnynaklad.cz/inc/clanky/14_4_baterky.pdf.
- [12] Research & nnovation, horrizont 2020 [online] 2015 [cit. 2018-05-03]. Dostuné z <http://e-ferryproject.eu/>
- [13] Volvo Trucks will start selling electric trucks 2019 [online]. 2018 [cit. 2018-25-03]. Dostupné z <http://www.volvogroup.com/en-en/news/2018/jan/news-2796722.html>.

- [14] Bosch and EnBW launch new battery storage systém [online] 2018 [cit. 2018-25-03]. Dostupné z <http://www.bosch-presse.de/pressportal/de/en/wenn-wind-und-sonne-eine-auszeit-nehmen-154496.html>
- [15] European commission environment waste batteries [online]. 2016 [cit. 2018-22-02]. Dostupné z <http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/legislation.htm>.
- [16] The Life Cycle Energy Greenhouse gas emission [online].2017 [cit. 2018-23-03]. Dostupné z <https://www.ivl.se/download/18.5922281715bdaebede9559/1496046218976/C243+The+life+cycle+energy+consumption+and+CO2+emissions+from+lithium+ion+batteries+.pdf>
- [17] Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes [online]. 2016 [cit. 2018-23-03]. Dostupné z <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-016-1994-y>.
- [18] Recycling of Li-ion and NiMH batteries via a unique industrial Closed Loop 2011. [cit. 2018-20-02] Dostupné z http://www.batteryrecycling.unicore.com/download/show_valEasProcessDescription.pdf.
- [19] v-d-batteries-recycling [cit. 2018-20-02]. Dostupné z <https://elibama.files.wordpress.com/2014/10/v-d-batteries-recycling1.pdf>.
- [20] Energy policy, Can parked cars and carbon taxes create a profit? The economics of vehicle-to-grid energy storage for peak reduction [online]. 2017 [cit. 2018-02-02]. Dostupné z <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421517302070?via%3Dihub>
- [21] WORRELL, E., REUTER, M.A. *Handbook of recycling: state-of-the-art for practitoners, analystss, and scientists*, amsterdam: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-396459
- [22] HARANT, M., KRÖGER, W. *Sortierung von Abfällen aus Haushalten, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz* [online]. 2013 [cit. 2018-05-03]. Dostupné z https://www.lfu.bayern.de/buerger/doc/uw_115_abfall.pdf
- [23] VEZZINI, A. *Výrobci, materiály a recyklační technologie v lithium-iontových bateriích*. Elsevier: Oxford, Velká Británie, 2014, s. 529-551
- [24] Investmentmine [online] 2018 [cit. 2018-25-03]. Dostupné z <http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=110572.USD.lb&dr=1w&cd=1>

- [25] ELWERT, T., et al. Current Developments and Challenges in the Recycling of Key Components of (Hybrid) Electric Vehicles Academic. Recycling, 1, s. 25-60. ISSN 2313-4321
- [26] Obchod pro modeláře [online]. 2018 [cit. 2018-23-02]. Dostupné z <http://www.lipolbaterie.cz/lipol-baterie/?s=3s>
- [27] REPASEBaterií.cz [online]. 2018 [cit. 2018-23-02]. Dostupné z <http://www.repasebaterii.cz/baterie-503448-lipol-37v-900mah-1ks-nabijeci-akumulator-p307>