

KATEDRA ELEKTROENERGETIKY

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V PRAZE**



**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
ZHODNOCENÍ
ENVIRONMENTÁLNÍCH A
EKONOMICKÝCH HLEDISEK
ODPADNÍHO ZPRACOVÁNÍ
LITHIUM-IONTOVÉHO
BATERIOVÉHO
ENERGETICKÉHO ÚLOŽIŠTĚ
DIPLOMOVÁ PRÁCE**

2024

**DAVID
HAVLÍČEK**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Havlíček** Jméno: **David** Osobní číslo: **519707**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Specializace: **Elektroenergetika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Zhodnocení environmentálních a ekonomických hledisek odpadního zpracování lithium-iontového bateriového energetického úložiště

Název diplomové práce anglicky:

Assessment of environmental and economic aspects of waste treatment of lithium-ion battery energy storage

Pokyny pro vypracování:

- 1) Rešerše technologie a využití průmyslových bateriových úložišť, charakterizace recyklačních metod odpadních lithium-iontových baterií.
- 2) Návrh procesu odpadního zpracování lithium-iontového bateriového úložiště.
- 3) Implementace metod odpadního zpracování lithium-iontového bateriového úložiště .
- 4) Zhodnocení environmentálního a ekonomického hlediska implementovaných procesů, identifikace potenciálu technologických rozšíření.

Seznam doporučené literatury:

- 1) Kwade A.; Diekmann J., Recycling of Lithium-Ion Batteries – The LithoRec Way. Springer International Publishing AG 2018, 2018. 2) Martinez-Laserna, E. Methodology for the Techno-Economic Assessment of Second Life Lithium-Ion Batteries. Ph.D. Thesis, Mondragon Unibertsitatea, Mondragón, Spain, 2017. 3) Pražanová, A.; Knap, V.; Stroe, D.-I. Literature Review, Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles, Part I: Recycling Technology. Energies 2022, 15, 1086.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

MSc. Václav Knap, Ph.D. katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **15.02.2024**

Termín odevzdání diplomové práce: _____

Platnost zadání diplomové práce: **21.09.2025**

MSc. Václav Knap, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

doc. Ing. Zdeněk Müller, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu práce, jímž je MSc. Václav Knap, Ph.D, za jeho velmi svědomité vedení. Neméně také děkuji Ing. Anně Pražanové její otevřenost, neskonalá ochota a cenné rady v rámci zvoleného tématu mi byly vždy oporou. Svá místa zde mají také Ing. Jan Kočí, kterému děkuji za umožnění přístupu do laboratoří VŠCHT a Ing. Michael Fridrich, jenž mi poskytl prostředky pro zpracování LCA studie.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 24. května 2024

.....

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na problematiku zpracování vysloužilých energetických úložišť založených na lithium-iontové technologii, jejichž počet bude v budoucnu pravděpodobně narůstat v závislosti narůstající implementace obnovitelných zdrojů. Cílem práce je zhodnotit proces metody odpadního zpracování celého úložiště s bližším zaměřením na bateriovou část. Výsledky enviromentálních dopadů navržených metod zpracování jsou vyhodnocovány metodikou posuzování životního cyklu (LCA) za pomoci modelačního softwaru. Následně jsou určeny také ekonomické aspekty zpracování z pohledu vynaložených nákladů a očekávatelných výnosů. Výsledky analýz vykazují kladné dopady pro životní prostředí a zisk pro ekonomickou část. Na závěr jsou diskutovány technologické optimalizace navrženého procesu a jeho možné rozšíření až do úplné recyklace aktivních hmot lithium-iontových baterií.

Klíčová slova: Energetická úložiště, odpadní zpracování, recyklace, lithium-iontové baterie

ABSTRACT

This thesis focused on the issue of processing end-of-life energy storage systems based on lithium-ion technology. Their amount is expected to significantly increase in the future in relation to the integration of renewable energy sources. The aim of the thesis is to evaluate the process of the waste treatment method of whole storage site, with a closer focus on the battery part. The results of the environmental impacts of the proposed treatment methods are evaluated by a life cycle assessment (LCA) methodology using modelling software. Subsequently, the economic aspects of the treatment in terms of costs incurred and expected revenues are also determined. The results of the analyses show positive impacts for the environment and profits for the economic part. Finally, the technological optimization of the proposed process and its possible extension up to full recycling of lithium-ion battery active materials are discussed.

Keywords: Energy storage, recycling, renewable energy, lithium-ion batteries

OBSAH

ÚVOD	1
KAPITOLA 1: ZÁKLADY LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	2
1.1 HISTORIE LITHIUM-IONTOVÉ TECHNOLOGIE	2
1.2 SLOŽENÍ LITHIUM-IONTOVÝCH ČLÁNKŮ	3
1.2.1 Katodové materiály	3
1.2.1.1 Lithium-kobalt oxid (LCO)	4
1.2.1.2 Lithium-mangan oxid (LMO).....	4
1.2.1.3 Lithium-nikl-mangan-kobalt oxid (NMC)	4
1.2.1.4 Lithium-nikl-hliník-kobalt oxid (NCA).....	5
1.2.1.5 Lithium-železo fosfát (LFP)	5
1.2.2 Anodové materiály.....	5
1.2.2.1 Lithium-titanát oxid (LTO)	5
1.2.3 Separátory	5
1.2.4 Elektrolyty	6
1.2.5 Pouzdra a kryty bateríí.....	7
1.3 PRINCIPY A FUNKCE LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	7
1.4 KONSTRUKCE LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	8
1.4.1 Vinuté články.....	8
1.4.2 Vrstvené články	9
1.5 CHARAKTERISTIKA LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	9
KAPITOLA 2: BATERIE VE VÝKONOVÝCH APLIKACÍCH	11
2.1 ENERGETICKÁ ÚLOŽIŠTĚ	11
2.2 VÝZNAM ENERGETICKÝCH ÚLOŽIŠŤ	12
2.2.1 Frekvenční regulace	13
2.2.2 Napěťová regulace	13
2.2.3 Zvyšování kvality elektrické sítě.....	13
2.2.3.1 Vyhlazování výkonových špiček.....	14
2.2.3.2 Stabilizace výstupu zdroje	14
2.2.3.3 Zvýšení efektivity přenosu.....	15
2.2.3.4 Posílení stávající distribuční sítě.....	15
2.2.3.5 Ostrovní provoz.....	15
2.2.3.6 Start ze tmy.....	15
2.2.3.7 Ekonomický vliv	16
2.3 TOPOLOGIE BATERIOVÉHO ÚLOŽIŠTĚ	16
2.3.1 Struktury bateriových úložišť	16
2.3.2 Kompozice bateriového úložiště.....	19
2.3.3 Bateriová úložiště v provozu	20
KAPITOLA 3: ODPADNÍ ZPRACOVÁNÍ BATERIOVÉHO ÚLOŽIŠTĚ	22
3.1 LEGISLATIVA ODPADNÍHO ZPRACOVÁNÍ BATERÍ	22
3.2 ODPADNÍ ZPRACOVÁNÍ	24
3.3 DRUHÝ ŽIVOT	24
3.4 RECYKLAČNÍ PŘEDZPRACOVÁNÍ	25
3.4.1 Vybíjení.....	25
3.4.2 Demontáž.....	25
3.4.3 Drcení.....	26

3.4.4	Třídění	26
3.4.5	Chemické zpracování.....	26
3.4.6	Termální působení	26
3.5	RECYKLACE	26
3.5.1	Pyrometalurgie	27
3.5.2	Hydrometalurgie	27
3.5.3	Kombinování recyklačních metod	28
3.5.4	Přímá recyklace	28
3.6	ENVIROMENTÁLNÍ DOPADY RECYKLACE LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ.....	28
3.7	EKONOMICKÉ DOPADY RECYKLACE LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	29
KAPITOLA 4: EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....		30
4.1	PŘÍPADOVÁ STUDIE.....	30
4.2	LABORATORNÍ VYBAVENÍ	31
4.2.1	Komorová pec.....	31
4.2.2	Ultrazvukový homogenizátor	32
4.3	LABORATORNÍ PŘÍPRAVA	33
4.3.1	Kompozice bateriového modulu.....	33
4.3.2	Rozebrání bateriového článku.....	34
4.3.3	Metoda separace aktivních hmot	35
4.3.4	Získané výsledky	36
4.4	ENVIROMENTÁLNÍ ZHODNOCENÍ SYSTÉMU RECYKLACE BSAE	36
4.4.1	Enviromentálního zhodnocení: bateriové moduly	37
4.4.2	Enviromentálního zhodnocení: protipožární systém	38
4.4.3	Enviromentálního zhodnocení: klimatizační jednotky	39
4.4.4	Enviromentálního zhodnocení: měniče.....	40
4.4.5	Souhrnné výsledky enviromentálního zhodnocení: recyklačního předzpracování BSAE.....	41
4.5	EKONOMICKÉ HODNOCENÍ.....	43
4.5.1	Výsledky ekonomického zhodnocení: bateriové moduly.....	43
4.5.2	Výsledky ekonomického zhodnocení: protipožární systém	45
4.5.3	Výsledky ekonomického zhodnocení: klimatizační jednotky.....	46
4.5.4	Výsledky ekonomického zhodnocení: měniče	47
4.5.5	Souhrnné ekonomické zhodnocení recyklace BSAE.....	48
4.6	IDENTIFIKACE POTENCIÁLU TECHNOLOGICKÝCH ROZŠÍŘENÍ	49
4.6.1	Technologická rozšíření stávajícího procesu recyklační předpřípravy	49
4.6.2	Kroky dalšího zpracování s ohledem na jejich enviromentální a ekonomickou stránku ..	50
ZÁVĚR.....		52
LITERATURA.....		53
PŘÍLOHA A: SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK		59
A.1.1	Seznam zkratk	59

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1-1 Přehled světově produkované kapacity lithium-iontových baterií.....	2
Obr. 1-2 Vlastnosti chemií lithium-iontových článků.....	4
Obr. 1-3 Snímek separátoru z PP pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem.....	6
Obr. 1-4 Proces vybíjení a nabíjení LIB.....	8
Obr. 1-5 Vnitřní struktura článku 18650.....	9
Obr. 1-6 Vybíjecí charakteristika NMC	10
Obr. 1-7 Charakteristika životnosti LIB na DoD	11
Obr. 2-1 Denní diagram zátěže sítě s využitím úložiště.....	12
Obr. 2-2 Simulace frekvenční a napěťové stability sítě s/bez využití BSAE	13
Obr. 2-3 Grafy zatížení pro techniky vyhlazování špiček.....	14
Obr. 2-4 Blokové schéma mikrosítě.....	15
Obr. 2-5 Topologie úložišť používajících transformátor	17
Obr. 2-6 Topologie bez transformátorových úložišť.....	18
Obr. 2-7 Nákres uspořádání bateriového úložiště.....	19
Obr. 2-8 Pohled na bateriový kontejner.....	21
Obr. 2-9 Globální přehled instalovaných úložišť	11
Obr. 3-1 Nárůst stanoveného podílu recyklovaných kovů z baterií.....	23
Obr. 4-1 Rozdělení na jednotlivé komponenty se stanoveným způsobem konce života.....	30
Obr. 4-2 Schematické znázornění procesů recyklační předpřípravy a hranice uvažované při zpracovávání BSAE.....	31
Obr. 4-3 Rychlovýpalová komorová pec.....	32
Obr. 4-4 Ultrazvukový homogenizátor Bandelin sonoplus HD 2200.....	32
Obr. 4-5 Bateriový modul	33
Obr. 4-6 Rozebraný LIB článek ..	34
Obr. 4-7 Zpracovávané vzorky před výpalem a po separaci.....	35
Obr. 4-8 Oddělená a vysušená black mass.....	35
Obr. 4-9 Modelované procesní schéma recyklačního předzpracování bateriových modulů	37
Obr. 4-10 Výsledky enviromentálních dopadů – bateriové moduly.....	38
Obr. 4-11 Modelované procesní schéma recyklace protipožárního zařízení.....	38
Obr. 4-12 Výsledky enviromentálních dopadů – protipožární zařízení.....	39
Obr. 4-13 Modelované procesní schéma recyklace klimatizačních jednotek ..	39
Obr. 4-14 Výsledky enviromentálních dopadů – klimatizační jednotky.....	40
Obr. 4-15 Modelované procesní schéma recyklace měničů.....	40
Obr. 4-16 Výsledky enviromentálních dopadů – měniče.....	41
Obr. 4-17 Celkové výsledky enviromentálních dopadů pro BSAE.....	42
Obr. 4-18 Výsledky enviromentálních dopadů pro BSAE ve vybraných kategoriích.....	42
Obr. 4-19 Materiálové rozložení hmotnostního vstupu baterie.....	43
Obr. 4-20 Ekonomické výsledky zpracování baterie.....	45

Obr. 4-20 Ekonomické výsledky zpracování baterie.....	45
Obr. 4-21 Ekonomické výsledky zpracování protipožárního zařízení.....	46
Obr. 4-22 Materiálové rozložení hmotnostního vstupu klimatizační jednotky.....	46
Obr. 4-24 Ekonomické výsledky zpracování klimatizace měniče.....	48
Obr. 4-25 Zisk jednotlivých součástí v rámci odpadního zpracování BSAE.....	49

SEZNAM TABULEK

Tab. 1-1. Vlastností základních chemických typů lithium-iontových bateriových článků	9
Tab. 2-1. Charakteristiky akumulčních technologií	11
Tab. 2-2. Přehled vybudovaných LIB úložišť v ČR	20
Tab. 4-1. Specifikace experimentálního modulu.....	33
Tab. 4-2. Specifikace separovaného článku	34
Tab. 4-3. Hmotnostní bilance vzorků-vypalování	36

ÚVOD

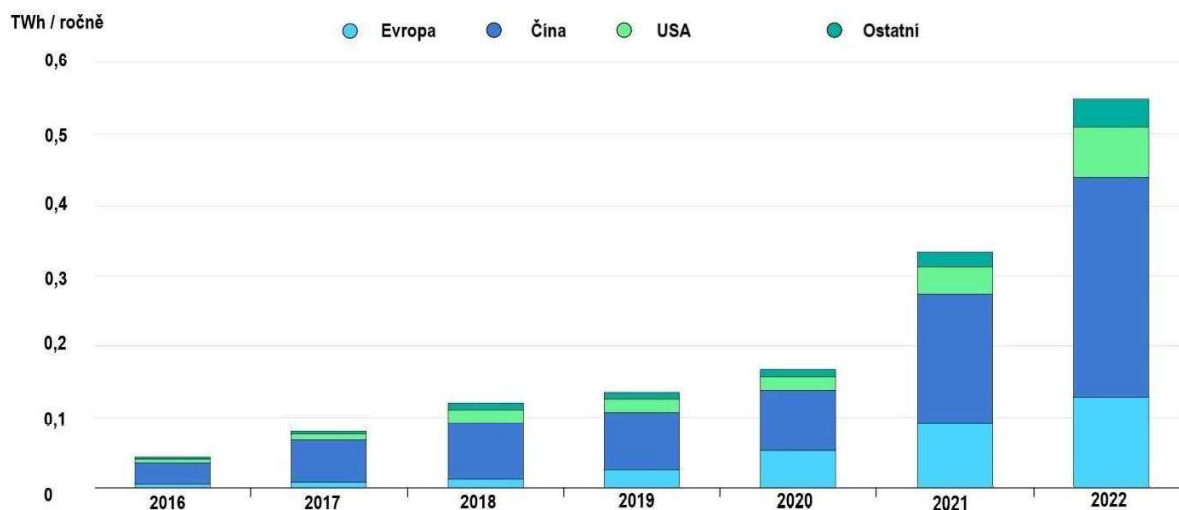
S rostoucím množstvím skleníkových plynů v atmosféře se zvyšují požadavky na omezování jejich produkce. Mnoho odvětví tak musí nalézat způsoby, jak těchto požadavků dosáhnout. Mezi ně patří i energetika. Dostupnost a kvalita dodávky elektrické energie významně ovlivňuje společnost, a je třeba ji tak zajistit i v případě přechodu k bezemisním zdrojům. Nárůst instalovaného výkonu zdrojů větrných a fotovoltaických typů způsobuje omezenou predikovatelnost celkové výroby. Tím mohou být způsobeny stavy nedostatku nebo přebytku energie v síti, vedoucí k nestabilitě. Možným řešením je tuto přebytečnou energii akumulovat a později v době nedostatku uvolňovat. Energetická úložiště tak nabývají na důležitosti a je nutný jejich rozvoj. Vhodnou alternativou k tradičním akumulačním technologiím jako jsou přečerpávací vodní elektrárny jsou dnes bateriová úložiště založená na lithium-iontové technologii. Jejich životnost však není neomezená, a tak s vzrůstajícím počtem, nyní budovaných úložišť, bude později vzrůstat i počet úložišť likvidovaných.

Články založené na lithium-iontové technologii představují komplexní systém, který je složen z mnoha cenných kovů, jako je kobalt, nikl, mangan, nebo lithium. Proto je podstatné tyto kovy recyklovat a získávat pro další použití. Takto vznikající cirkulární ekonomika v oblasti lithium-iontových baterií je prostředkem pro udržitelné bezemisní technologie. Legislativně je její vznik také motivován, na území EU především nařízením evropské komise, která stanovuje od 18. srpna 2031 minimální podíl recyklovaných kovů v nových bateriích. Ve stávajících recyklačních procesech, zahrnující pyrometalurgické či hydrometalurgické metody, nejsou materiály jako grafit či lithium z ekonomických důvodů zachovávány. Náklady na jejich recyklaci jsou totiž v současnosti vyšší nežli náklady na těžbu primárního materiálu. Čistoty materiálů, účinnost jejich zisku a náklady zpracování jsou kritérii, kterými lze ovlivnit cenu výsledných produktů. Nicméně veškeré implementované kroky požadované k dosažení výsledků musí být zaváděny s ohledem na životní prostředí. Optimalizace stávajících a nalézání nových recyklačních metod je tak stěžejní pro naplnění vytyčených cílů.

Pro udržitelnost provozu bateriových úložišť jakožto budoucích součástí elektrizačních soustav tvořených obnovitelnými zdroji je nutné porozumět jejich technologii. Ta je v úvodních kapitolách popsána v co nejkompaktnější a zároveň nejstručnější formě. Následná recyklace jednotlivých komponent úložiště je klíčovým krokem k jejich udržitelnosti. Nové a efektivnější metody jejich zpracování jsou cestou, jak snižovat vzniklou zátěž pro životní prostředí. Proto zde byly experimentálně navrženy a provedeny metody zpracování komponent. Získané výsledky jsou ověřovány v rámci enviromentálních a ekonomických dopadů. Bez tohoto vyhodnocení by totiž nebylo možné určit přínos navržených postupů.

KAPITOLA 1: ZÁKLADY LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ

Lithium-iontové baterie (LIB) představují jedny z nejvyužívanějších elektrochemických zdrojů současnosti. Vysoká energetická hustota dosahující 20-300 Wh/kg a výkon 1-30 C jsou hlavními parametry jejich častého využití [1], [2]. Od počátku 90. let až do roku 2016 představovaly LIB zdroje především pro přenosnou elektroniku jako jsou například mobilní telefony, chytré hodinky a ruční aku nářadí. Produkované kapacity LIB byly tak stále nízké což znázorňuje Obr. 1-1 [3]. S nástupem elektromobility a přechodem energetiky k obnovitelným zdrojům se oblast působení LIB rozšířila i do výkonových aplikací, kde jsou požadavky na kapacitu v řádech kWh až MWh čímž je spat i výrazný nárůst světově produkované kapacity.



Obr. 1-1 Přehled světově produkované kapacity lithium-iontových baterií. Převzato a upraveno z [4].

Degradace LIB, jež je způsobena zejména tvorbou dendritů lithia a nárůstem vrstvy tuhého elektrolytu na rozhraní elektrolytu a anody, je důvodem jevů jsou pokles kapacity a výkonu. Společně s dalšími vlivy jako např. mechanická poškození jsou hlavní příčinou navyšování produkce odpadních baterií. Lze předpokládat, že množství odpadních baterií se bude s rostoucím aplikačním potenciálem výhledově zvětšovat [5] Z důvodu vysoké toxicity a obsahu cenných kovů je tak třeba vzniklé odpadní baterie efektivně recyklovat. Recyklace podporuje principy cirkulární ekonomiky a naplňuje legislativní požadavky na zpětně získané cenné materiály připravené pro další použití.

1.1 Historie lithium-iontové technologie

Během vývoje přenosné elektroniky v 80. letech minulého století začaly být kladeny zvýšené požadavky na nabíjitelné zdroje energie, zohledňující především jejich velikost, hmotnost, vysoký výkon a energetickou hustotu. Realizovány byly především pokusy s bateriemi obsahujícími kovové lithium. Hlavní nevýhoda tohoto typu baterií tkvěla v jejich krátké životnosti, kdy se při nabíjení kovové lithium vysráželo a ve formě dendritů perforovalo separátor, čímž byl způsoben vnitřní zkrat. Během těchto experimentů navíc nebylo naplněno ani bezpečnostní hledisko, protože reaktivní kovové lithium zvyšovalo možnost samovznícení požáru [6].

V roce 1979 však Americký materiálový vědec, profesor John B. Goodenough, a jeho tým využili místo kovového lithia jeho oxid, konkrétně lithium-kobalt oxid (LiCoO_2). Na tento přístup, v roce 1982, navázali R. Yazami a P. Touzain a ohlásili první celosvětově úspěšný pokus demonstrující elektrochemickou interkalaci a uvolňování lithia v grafitu. Ačkoli byl v rámci jejich pokusů použit pevný elektrolyt, tento experiment poskytl vědecký základ pro použití grafitu jako anody. V roce 1981 Akira Yoshino zahájil základní výzkum bezvodných elektrolytů pro

použitív sekundárních článků s použitím polyacetyleny jako anody. O dva roky N. Yoshio představil sekundární baterii, která používá LiCoO_2 jako materiál katody a polyacetyleny v rámci anody. Materiálem kladné elektrody byl oxid transportního kovu obsahující ionty lithia, poskytující tyto ionty pro zápornou elektrodu v průběhu nabíjení. Pro baterie tedy začal být využíván princip iontové vodivosti lithia, který i dnes představuje standard napříč celou lithium-iontovou technologií. Po dalším komplexním vývoji byla v roce 1991 společností SONY uvedena na trh LIB velikosti D s napětím 3,6 V a kapacitou 14 Wh [6].

Články na bázi lithia dnes zaobírají majoritní část trhu. Proto je stále podporován směr jejich výzkumu a vývoj z pohledu získávání vyšší energetické hustoty a výkonu, nižší ceny, bezpečnosti a životnosti [7], [8].

1.2 Složení lithium-iontových článků

Každý LIB článek je složen ze čtyř základních komponent: anody, katody, separátoru a elektrolytu. Označení elektrody za katodu nebo anodu je závislé na probíhajícím ději, nikoliv na znaménku polarity, vyznačovaném například na článku. Při vybíjení je katodou hliníková fólie s nanesenou aktivní vrstvou. Anodou pak například grafit deponovaný na měděné fólii. Při nabíjení článku je pak pojmenování přesně inverzní. Obecně je však u článků uvažováno pojmenování elektrod při procesu vybíjení a takto to bude chápáno i v této práci [9].

Funkcí katody a anody je výměna iontů lithia mezi sebou. Obě elektrody proto musí být vyrobeny z interkalačních materiálů. Volba materiálů je přímo zodpovědná za kapacitu článku.

Elektrolyt tvoří prostředí, které obklopuje elektrody a zprostředkovává přenos iontů lithia od katody k anodě a zpět. Na typu elektrolytu tedy závisí vnitřní odpor a také negativní reakce, které se podílejí na degradaci elektrod [9].

Separátor od sebe odděluje katodu a anodu. Tím tak zamezuje přímému kontaktu mezi nimi, který by způsobil zkrat. Zároveň zajišťuje cestu pro převádění iontů mezi elektrodami a odklon elektronů přes vnější obvod. Požadavkem je co nejmenší tloušťka, teplotní stabilita, vysoká poréznost, minimální elektronová a maximální iontová vodivost.

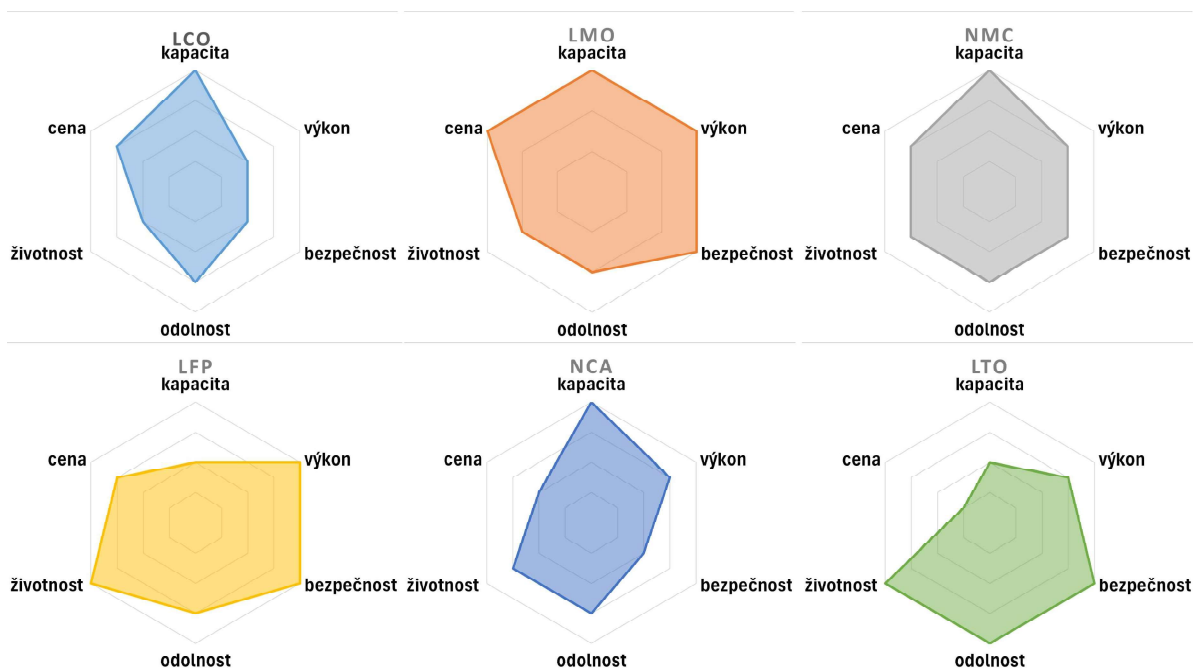
Složený systém elektrod a separátoru je ke konci procesu výroby vložen do pouzdra jež se naplní elektrolytem a hermeticky uzavře. Pouzdro chrání článek před vnějšími vlivy prostředí a zajišťuje mechanickou stabilitu i bezpečnostní funkce [10].

1.2.1 Katodové materiály

Od počátku vývoje LIB bylo experimentálně i prakticky implementováno již mnoho různých chemických složení materiálu katod. S postupným nárůstem aplikace bateriové technologie v rámci konkrétních řešení se tak časem ustálilo pět velmi často používaných aktivních katodových materiálů, které zahrnují: [11]

- Lithium-kobalt oxid (LCO),
- Lithium-mangan oxid (LMO),
- Lithium-nikl-mangan-kobalt oxid (NMC),
- Lithium-železo fosfát (LFP),
- Lithium-nikl-hliník-kobalt oxid (NCA).

Specifické vlastnosti chemické kompozice článku jako jsou kapacita, výkonost, bezpečnost, odolnost, životnost a cena jsou zpravidla směrodatné pro konkrétní aplikace. Souhrnný přehled vlastností používaných chemií je uveden v síťovém grafu Obr. 1-2.



Obr. 1-2 Vlastnosti chemií lithium-iontových článků. Převzato a upraveno z [11].

1.2.1.1 Lithium-kobalt oxid (LCO)

Hlavní výhodou této technologie představuje jednoduchost přípravy. Z důvodu strukturní nestability materiálu nemůže být polovina lithia deinterkalována, a tedy skutečná hodnota kapacity LCO baterií je téměř poloviční proti teoretické, přibližně 155 mAh/g. Praktickými nevýhodami tohoto materiálu je jeho relativně nízká životnost pohybující se v rozmezí přibližně 500-1000 cyklů, špatná teplotní stabilita, nízký specifický výkon a cena použitých kovů. Baterie na bázi LCO jsou proto uplatňovány zejména v přenosné spotřební elektronice [1], [12].

1.2.1.2 Lithium-mangan oxid (LMO)

Vývoj tohoto materiálu iniciovala zejména cena kobaltu u LCO. Protože, LMO články díky 3D spinelové struktuře umožňují lepší přechod lithných iontů (Li^+) z katody na anodu a poskytují tedy vysoký výkon, navíc vykazují i nízkou teplotní degradaci. Tato výhoda se využívá v aplikacích, kde jsou požadovány krátkodobé vysoké výkony jako akumulátorové nářadí nebo v hybridních vozech a elektromobilech v kombinaci s NMC, kde poskytují potřebný akcelerační výkon. Jejich nevýhodou je nízká časová životnost způsobena strukturálními změnami krystalické mřížky manganu [1], [13], [14].

1.2.1.3 Lithium-nikl-mangan-kobalt oxid (NMC)

Kombinací LMO a LCO vznikl velmi úspěšný katodový materiál, který se komerčně začal využívat až v roce 2004. Úspěch předurčila vhodná kombinace materiálů, z nichž nikl zajišťuje značnou energetickou hustotu, mangan stabilitu a kobalt vysoký výkon, a do jisté míry zvyšuje i stabilitu cyklů. Díky těmto vlastnostem NMC články zaujaly místo především v pohonářských aplikacích a energetických úložištích. Vlastnosti článků jsou snadno ovlivnitelné díky možné změně poměru jednotlivých prvků. Katodový materiál může být tedy připraven na míru pro specifika dané aplikace. Například články NMC622, používané zejména v automotive, obsahují 60 % niklu 20 % manganu a 20 % kobaltu. Dalšími často používanými poměry jsou například NMC111, NMC532, NMC811. Trendem v oblasti je snižování obsahu kobaltu kvůli vzrůstající ceně. Ta v roce 2022 atakovala 82 000 USD/t proti roku 2020 se tak jednalo o 35 % zvýšení. Snižováním obsahu kobaltu se však snižuje stabilita cyklu a tím i bezpečnost [13].

1.2.1.4 Lithium-nikl-hliník-kobalt oxid (NCA)

V rámci NCA technologie je místo manganu, pro zajištění vysoké stability, využíván hliník, který potlačuje následky delithiace. Prvky jsou opět užívány v různých poměrech pro splnění požadovaných vlastností, kde mezi nejvýraznější z nich patří dlouhá životnost, i při méně častém cyklování, a především výrazná rychlost nabíjení. Své uplatnění, z důvodu vyšší ceny, nacházejí v elektromobilech např. společnosti Tesla. Nevýhodou je pak jejich nižší bezpečnost [1].

1.2.1.5 Lithium-železo fosfát (LFP)

Díky absenci kobaltu a niklu disponují LFP články nízkou cenou. Jejich klíčovou výhodou je jejich vysoká bezpečnost, daná zejména silnou chemickou vazbou mezi železem a fosforečnany, vysoká výkonnost, s vybíjecími proudy až 3-5 C, a dlouhá životnost dosahující přibližně 4500 cyklů při 80 % DoD. Technologie velmi dobře snáší dlouhotrvající stav plného nabití, při kterém nedochází k tak výrazné degradaci jako u ostatních typů. Nízká energetická hustota pohybující se okolo $150 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ pak předurčuje LFP články pro užití ve stacionárních úložištích nebo elektromobilech, kde je při vývoji kladen důraz na celkovou cenu [1], [15].

1.2.2 Anodové materiály

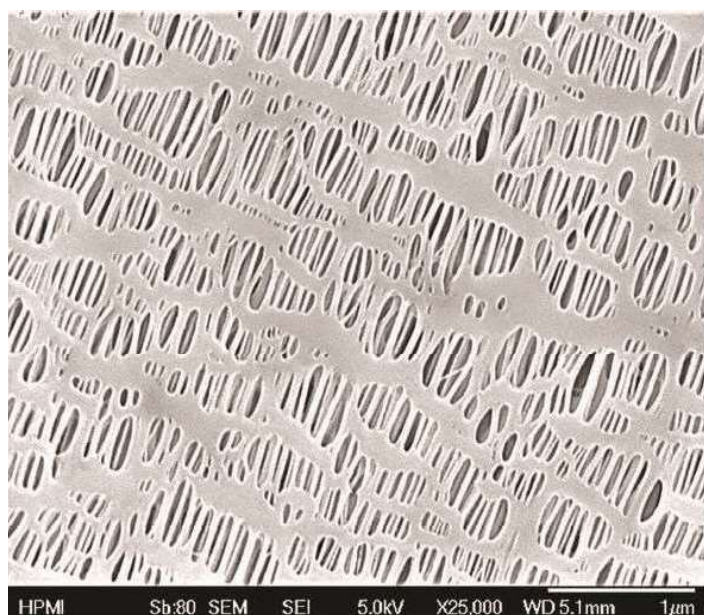
Volbou materiálu anody je možné ovlivňovat elektrochemické vlastnosti LIB, proto je vývoji této části článku stále věnována patřičná pozornost, ač se stále ve velké míře používá pouze grafit. Z množství vhodných materiálů je za jednu z perspektivních náhrad grafitu považován oxid křemičitý (SiO_2), který vykazuje teoretickou kapacitu až $3800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ je bezpečný a snadno dostupný. Nicméně při jeho použití dochází během interkalace/deinterkalace k výrazné objemové změně, a to až o 400 %. Další překážkou pro jeho úspěšné použití je nízká vodivost. Prozatím je tedy trendem tvořit anodu grafitovou obohacenou SiO_2 s jeho zvyšujícím se podílem. Vzrůstající nároky na kapacitu anody však jednoznačně definují požadavky na výzkumný směr a přináší experimentální metody pro řešení objemové roztažnosti či zhoršené vodivosti. Metody zahrnují např. užití 3D nano struktur tedy porézního SiO_2 , které svojí pružností zabraňují rozpadu anody při objemových změnách a zvýšením aktivní plochy přispívá k lepší iontové vodivosti [8].

1.2.2.1 Lithium-titanát oxid (LTO)

Místo grafitu je u této technologie jako anodový materiál používán lithium-titanát oxid (LTO). Ten díky mikrokrytalické struktuře disponuje plochou přibližně $100 \text{ m}^2/\text{g}$, zatímco ve srovnání s grafitem disponujícím pouze $3 \text{ m}^2/\text{g}$, umožňuje rychlý vstup/výstup elektronů do anody. Tato vlastnost zajišťuje možnost rychlého nabíjení bez rizika tvorby dendritů lithia. Katoda článků je pak tvořena materiály jako LCO či LFP. Výhodou LTO článků je absence rozhraní tuhého elektrolytu, tzv. SEI (*solid electrolyte interface*) a tím daná dlouhá životnost, i při provozu za zvýšených teplot. Jejich nižší nominální napětí 2,3 V vede k nízké energetické hustotě, která při uvážení celkové vyšší ceny technologie zaručuje jejich omezené využití např. v důlním vybavení nebo v aplikacích, kde je vyžadováno rychlé cyklování [16], [17].

1.2.3 Separátory

U článků využívajících tekuté elektrolyty je elektrické oddělení katody a anody zajišťováno separátorem, který je mezi elektrody vložen. Separátor je u LIB vyroben z tenké 10-30 μm mikroporézní fólie viz Obr. 1-3. Jako materiály pro výrobu separátoru jsou využívány polypropylen (PP) či polyethylen (PE) s velikostí póru 0,03-0,1 μm a porézností 30-50 %. Přičemž díky nízké teplotě tání 135-165 $^\circ\text{C}$ lze PP a PE separátor využít jako tepelnou pojistku. Při dosažení teploty tání ztratí poréznost a tím i iontovou vodivost. Předními vlastnostmi je chemická stálost, mechanická odolnost a nízká cena [18].



Obr. 1-2 Snímek separátoru z PP pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem. Převzato z [19].

1.2.4 Elektrolyty

Elektrolyt lze považovat za inertní složku baterie, která musí vykazovat stabilitu vůči aktivním materiálům katody i anody. Během provozu by elektrolyt neměl podléhat výrazným chemickým změnám. Obecně lze elektrolyty používané v LIB článcích rozdělit do čtyř skupin: [18]

- tekuté elektrolyty,
- gelové elektrolyty,
- polymerní elektrolyty,
- keramické elektrolyty.

Tekuté elektrolyty, které jsou v současné době komerčně nejpoužívanější, jsou tvořeny obvykle kombinací soli lithia a organického rozpouštědla, nejčastěji na bázi uhlovodíků. V současnosti je hojně používán hexafluorofosforečnan lithný (LiPF_6) rozpuštěný ve směsi ethylkarbonátu (EC), diethylkarbonátu (DEC) a diethylkarbonátu (DMC). Body tuhnutí a varu rozpouštědel předurčují maximální provozní teploty technologie. Pro vylepšení vlastností článku je do elektrolytů často přidáváno, v minimálním množství, aditivum, jako například fluorid boritý (BF_3), který pasivuje povrch elektrod a tím je chrání před degradací [18].

Polymerní elektrolyt je materiál bez kapaliny a rozpouštědla, v němž iontová vodivost vzniká rozpuštěním soli v polymeru s vysokou molekulární hmotností. Výhodou použití polymerního elektrolytu je nemožnost jeho úniku z článku. Nevýhodou je pak teplotní stabilita [20].

Gelový elektrolyt tvoří sůl lithia, organické rozpouštědlo a polymer. Složky jsou rozpuštěny v polymerní matici. Tím elektrolyt získává difuzivitu kapaliny a soudržnost pevné látky. Kombinují výhody tuhých a tekutých elektrolytů jako je iontová vodivost, stabilita a těkavost. Nicméně nízká mechanická pevnost může způsobit poškození a únik zachyceného tekutého elektrolytu [21].

Keramický elektrolyt je tvořen anorganickými sloučeninami, často obsahující křemík, které vykazují iontovou vodivost. Výhodné jsou zejména pro svou odolnost a stabilitu. S jejich použitím je také možné zvyšovat energetickou hustotu [18], [22].

Ideální elektrolyt by měl splňovat několik kritérií [23]:

- Být dobrým iontovým vodičem a zároveň elektrickým izolantem, aby byl transport iontů (Li^+) snadný a samovybíjení minimální.
- Mít dostatečnou elektrochemickou odolnost, aby nedocházelo k degradaci elektrolytu v rozsahu pracovních potenciálů katody i anody.
- Být inertní vůči ostatním součástem článku, jako jsou elektrodové substráty, obalové materiály článku a separátor.
- Být tepelně stabilní, u kapalných elektrolytů musí být body tuhnutí i varu výrazně mimo provozní teploty.
- Mít nízkou toxicitu a obecně šetrný k životnímu prostředí.
- Být založen na udržitelných chemických technologiích, tedy složen z hojně dostupných prvků.
- Disponovat nízkými výrobními náklady.

1.2.5 Pouzdra a kryty baterií

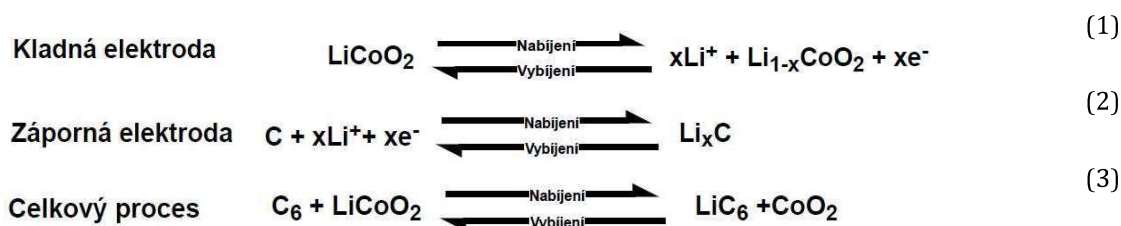
Pouzdro LIB poskytuje první stupeň ochrany před mechanickým a tepelným poškozením. Musí tedy spolehlivě plnit funkci při očekávaném zatížení, zároveň být lehké a snadné na výrobu. Tyto podmínky dobře splňují kovová pouzdra. Ta jsou pro cylindrické články vyráběny z extrudovaného hliníku nebo nízkouhlikové oceli. Toto obdobně platí pro prismatické články, které se však typicky vyskytují již i v polymerových pouzdrech. U pouzder sáčkových článků je často používána hliníková fólie pokrytá polymerní vrstvou. Hermetické uzavření je realizováno u kovových pouzder krimpováním nebo laserovým svářením. U polymerních pouzder pak tepelným svářením [24].

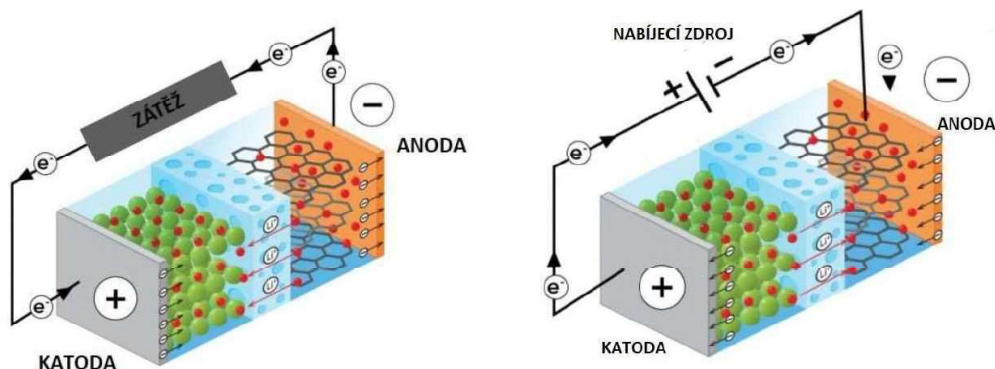
1.3 Principy a funkce lithium-iontových baterií

Lithium-iontový článek pracuje na principu interkalace/deinterkalace, čili umístění cizí molekuly nebo atomu v mřížce hostitele, konkrétně iontů lithia (Li^+) do anody či katody, a to bez jejich strukturálních či chemických změn. Tento proces je tedy reverzibilní. Právě díky reverzibilitě procesu je možné li-ion článek provozovat jako nabíjecí neboli sekundární, a to dlouhodobě v rámci jejich životnosti.

Mezi dobré interkalační materiály patří např. oxid titaničitý (TiO_2), oxid manganičitý (MnO_2) a grafit, který mimo jiné vyniká svojí elektrickou vodivostí. Z těchto důvodů je používán jako anoda. Požadavek snadné interkalace je nutné dodržet i u katody na jejíž výrobu jsou použity již představené materiály jako NMC, LFP, NCA, LCO atd. [18].

Když je LIB článek nabíjen, dochází k oxidaci kladného materiálu (např. Lithium-kobalt oxid, LiCoO_2) a k redukci záporného materiálu (grafitu). Při tomto procesu dochází k deinterkalaci iontů Li^+ z kladného materiálu a jejich interkalaci do záporného materiálu. Chod iontů v Obr. 1-4 je znázorněn červenými kuličkami. Pro nabíjení je proces přesně opačný, jak je uvedeno v rovnicích 1-3 [18].





Obr. 1-3 Proces vybíjení a nabíjení LIB. Převzato a upraveno z [25].

1.4 Konstrukce lithium-iontových baterií

V technické praxi je možné se setkat se třemi základními typy konstrukce článku. Konkrétně cylindrickou, prismatickou a sáčkovou. Tato základní rozdělení lze nadále dělit dle vnitřního uspořádání elektrodového systému na typy vinuté a typy skládané [26].

Cylindrické články jsou stále nejpobulárnější konstrukcí díky snadné výrobě, dobré mechanické odolnosti a tomu, že jsou schopny odolat vysokým vnitřním tlakům bez deformace pouzdra. Velikost pouzdra se u výrobců ustálila v mnoha rozměrech, z nichž nejběžnějším je 18650. Číselné označení pouzdra je spjato s jeho fyzickými rozměry. Pro typ 18650 platí, že průměr je 18 mm a délka 65 mm. Koncová nula značí cylindrický typ. Vývody jsou připojovány bodovým svařováním [27].

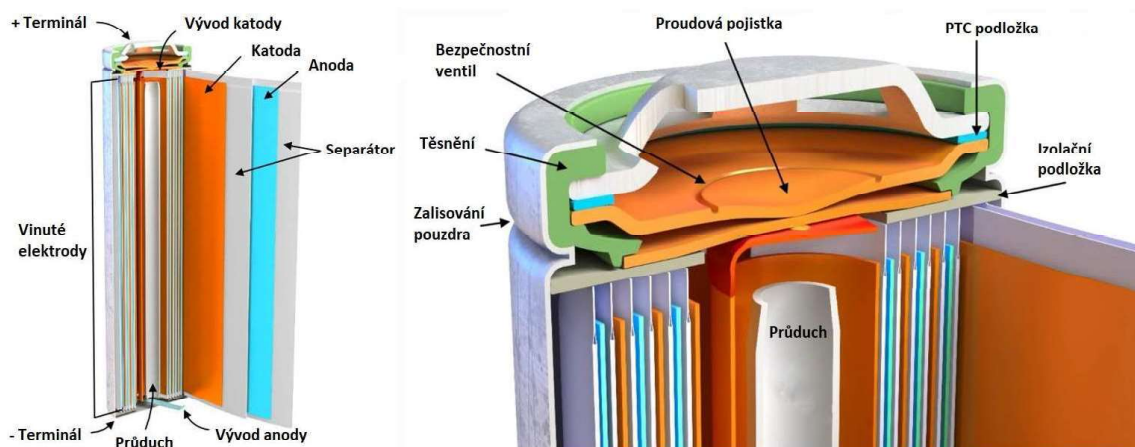
Prismatické články představují volbu pro aplikace s vysokými nároky na kapacitu. Jejich tvar tak umožňuje efektivní prostorové využití. Vývody jsou obvykle přizpůsobeny pro rozebíratelné šroubové spojování. Velikost pouzder není prozatím mezi výrobci nijak ustálena.

Sáčkový článek nabízí nejlepší využití prostoru pouzdra, které dosahuje 90-95 %. Díky schopnostem dodat vysoké proudy a efektivně využít prostor nacházejí sáčkové články široké uplatnění od mobilní elektroniky po stacionární úložiště a elektromobily. Vývody jednotlivých článků jsou k sobě bodově svařovány. Velikost pouzdra opět není nijak ustálena [27], [28].

1.4.1 Vinuté články

S vinutými elektrodami se lze setkat téměř u všech typů tzv. cylindrických článků. Nicméně systém vinutých elektrod se vyskytuje i u některých prismatických článků, a to z důvodu jednoduchosti. Nevýhodou je pak nevyužití místa v rozích pouzdra, a nižší životnost způsobena objemovými změnami elektrod během cyklování. Změna pak vyvolává rozdílné tlaky na vrstvy, které jsou deformovány [28].

Kladná elektroda je složena z 10-25 μm silné hliníkové fólie na níž je oboustranně nanese aktivní vrstva materiálů. Celková tloušťka katody je zhruba 180 μm . Anoda je tvořena z 10-20 μm měděné fólie, oboustranně pokryté grafitem. Celková tloušťka anody je zhruba 200 μm . Separátor je tvořen 16-25 μm silnou PP či PE mikroporézní fólií. Na sebe složené vrstvy jsou svinuty a vloženy do pouzdra. Pro připojení kvývodům článku je využíván vývod z proudových kolektorů (hliníkových a měděných fólií). Cylindrická pouzdra jsou obvykle doplněna o nadproudové ochrany ve formě PTC (*positive temperature coefficient*) disku a proudové pojistky CID (*current interrupt device*), jak je ilustrováno na Obr. 1-5. Přetlakový ventil způsobí při nárůstu tlaku uvnitř pouzdra tak, že je CID vrstva proražena a přes otvory v kladném vývodu jsou plyny upuštěny. Ventil je implementován taktéž u prismatických článků [18].



Obr. 1-4 Vnitřní struktura článku 18650. Převzato a upraveno z [3].

1.4.2 Vrstvené články

Technika vrstvení je používána výhradně u sáčkových článků, případně u vybraných typů článků prismatických. Elektrody proložené separátorem jsou postupně vrstveny na sebe, poté staženy a vloženy do pouzdra. Každá vrstva má svůj vývod. Celkové propojení je tvořeno svázáním vývodů na terminál článku. Technika vrstvení disponuje zvýšenou objemovou hustotou energie, a to až o 5 % proti vinutým článkům dále také nižším vnitřním odporem. To je způsobeno délkou trasy generovaných elektronů, jež je nižší, než u článků vinutých při svém průchodu tak materiál klade nižší odpor a tím je sníženo i generované teplo. Kvůli absenci přetlakového ventilu u sáčkových článků je třeba při konstrukci baterie uvažovat prostor pro jejich možné objemové změny, např. nafouknutí [29].

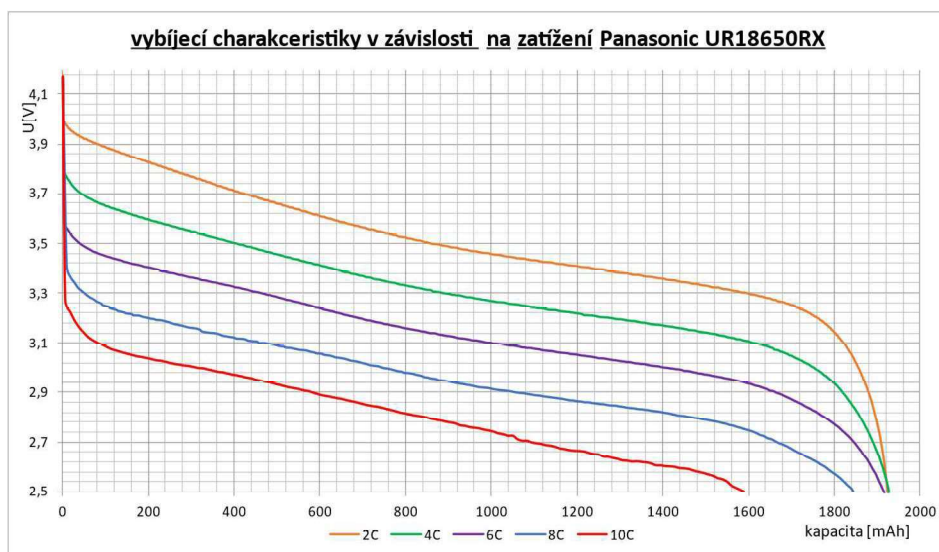
1.5 Charakteristika lithium-iontových baterií

Charakteristiky jednotlivých LIB článků se liší na základě jejich chemického složení, kvality použitých materiálů a kapacity. Obecně lze články charakterizovat pomocí: napětí, specifické energie, proudového zatížení životnosti teplot a vybíjecí charakteristiky. Vlastností jednotlivých chemií jsou v detailu uvedeny v Tab. 1-1. [1]

Tab. 1-1. Vlastností základních chemických typů lithium-iontových bateriových článků. Vytvořeno na základě [1].

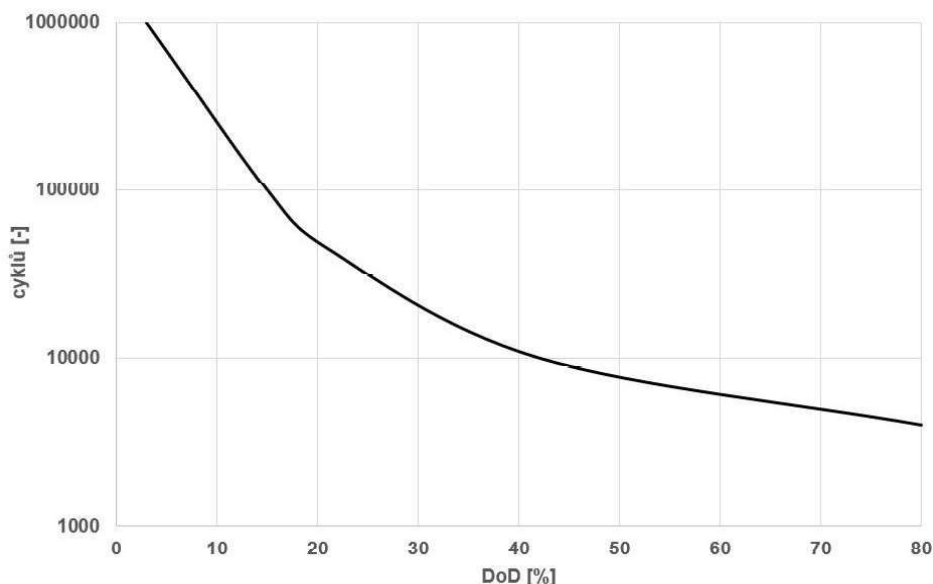
TYP	LCO	LMO	NMC	LFP	NCA	LTO
U nominální (V)	3,6	3,7-3,8	3,6-3,7	3,2-3,3	3,6	2,4
U provozní (V)	3,0-4,2	3,0-4,2	3,0-4,2	2,5-3,65	3,0-4,2	1,8-2,85
Specifická hustota energie (Wh/kg)	150-200 max. 240	100-150	150-220	90-120	200-260	50-80
Nabíjení (C)	0,7-1	0,7-1 max. 3	0,7-1	1	0,7	1-5
Vybíjení (C)	1	1-10	1-2	1-25	1	10-30
Životnost (cykly)	500-1000	300-700	1000-2000	2000	500	3000-7000
Teplotní stabilita (°C)	150	250	210	270	150	155

Vybíjecí a nabíjecí charakteristika je závislá na odebíraném či dodávaném proudu a teplotě. V závislosti na těchto podmínkách se liší i maximální odebraná energie z článku. Tato závislost je uvedena na Obr. 1-6.



Obr. 1-5 Vybíjecí charakteristika NMC. Vytvořeno na základě vlastních měření.

Neméně důležitou charakteristikou je životnost v závislosti na hloubce vybití baterie, kterou znázorňuje Obr. 1-7. Ta se s rostoucím využitím článku významně snižuje. Životnost článků baterií je uvažována v závislosti na dané aplikaci. U elektromobilů je konec životnosti posuzován v rozsahu 80-70 % z výrobní kapacity, kdy je výrazně omezen dojezd. Pro energetická úložiště je jsou uvažovány hodnoty 70-60 % přičemž se snižuje účinnost cyklu a tím i ekonomická výkonnost. V rámci používání druhotných (*second life*) baterií je životnost předpokládána s poklesem až na 30 % výrobní kapacity, a to zejména z bezpečnostního hlediska [30], [31].



Obr. 1-6 Charakteristika životnosti LIB článků na DoD. Převzato a upraveno z [32].

KAPITOLA 2: BATERIE VE VÝKONOVÝCH APLIKACÍCH

Globální oteplování způsobené emisemi skleníkových plynů v atmosféře vede k úpravám a zavádění nových legislativních opatření, s cílem zajistit snížování v rámci jejich produkce. Rozvoj energetiky se tak ubírá směrem k obnovitelným zdrojům energie (OZE) a postupně je měněna charakteristika zdrojové základny elektrických sítí. Nastává přesun od zdrojů stabilních využívající fosilní paliva, jako jsou elektrárny uhelné, plynové či spalující topný olej, ke zdrojům se stochastickou výrobou, zejména větrným a fotovoltaickým. Stochastičnost výroby je třeba pro dodržení kvality elektrické energie minimalizovat, například užitím energetických úložišť realizovaných ve formě přečerpávacích vodních elektráren, kavern se stlačeným vzduchem nebo bateriových systémů [33].

2.1 Energetická úložiště

Stabilita a dostupnost elektrické energie výrazně ovlivňuje ekonomiku i chod lidské společnosti. Vzhledem ke zhoršujícímu stavu ovzduší, a tím vzniklých klimatických cílů jako je uhlíková neutralita, dochází v posledních letech ke značnému nárůstu a nasazení OZE, jako jsou větrné (VtE) a fotovoltaické elektrárny (FVE). Mezi lety 2022 a 2023 činil v EU nárůst instalovaného výkonu FVE 27 % a VtE 4 %. Tyto zdroje tak již v současné době nepředstavují zanedbatelné procento instalovaného výkonu. V ČR k roku 2023 tvoří 12 % z instalovaného výkonu zdrojové základny. Přičemž je očekáváno, že do roku 2040 jejich podíl na výrobě vzroste na více než 10 %. Přerušovaná a kolísavá povaha dodávky energie z OZE v elektrických sítích, kde se musí v čase shodovat výroba a spotřeba, tak nevyhnutelně vede k zhoršení její stability. Technologie umožňující akumulaci energie nabízejí možnou alternativu k překonání problémů, jako je např. ztráta setrvačnosti, spojeních s integrací obnovitelných zdrojů energie tím, že účinně vyrovnávají okamžitý nesoulad mezi nabídkou a poptávkou elektrické energie, a zlepšují efektivitu celého systému. Přehled technologií energetických úložišť je uveden v Tab. 2-1 [34], [35], [36], [37], [38].

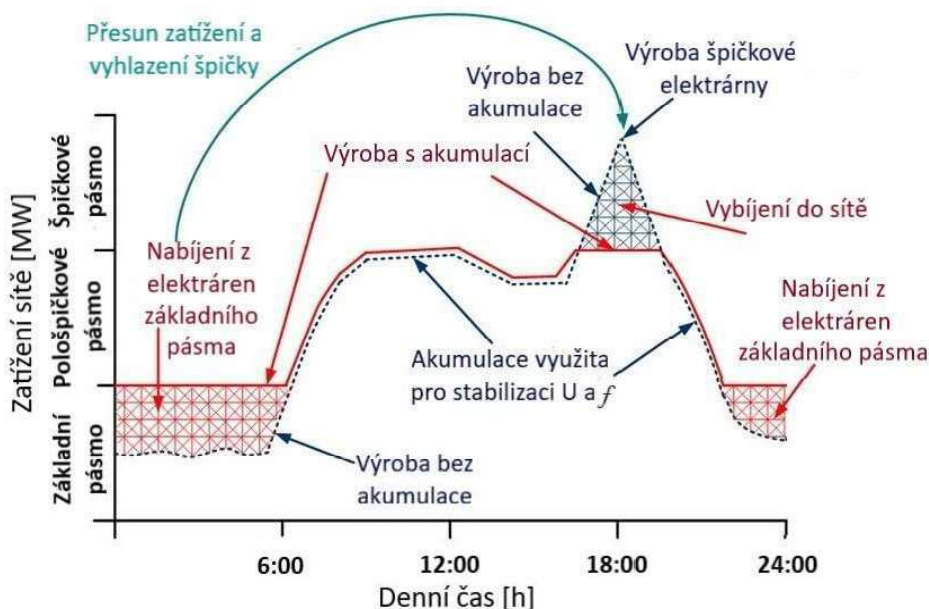
Tab. 2-1. Charakteristiky akumulačních technologií. Převzato a upraveno z [39].

Technologie	Životnost	Objemová hustota (Wh/l)	Účinnost (%)	Cena (\$/kWh)
Přečerpávací vodní	30-60 let	0,2-2	70-85	1500-3000
Stlačený vzduch	20-40 let	2-6	40-70	1300
Tepelná (tekuté soli)	30 let	70-210	80-90	77
LIB	1000-10000 cyklů	200-400	85-95	400-1200
Olověné baterie	6-40 let	50-80	80-90	1100-3300
Průtokové redoxní baterie	12000-14000 cyklů	20-70	60-85	350
Vodík	5-30 let	600 (při 200 bar)	20-45	312
Setrvačníky	20000-100000 cyklů	20-80	70-95	250-350

Jak lze vidět z dat Tab. 2-1, energetická úložiště založená na LIB nejsou nejvýhodnější z hlediska ceny a životnosti, tedy z pohledu hlavních kritérií pro použití v energetickém sektoru, jedná se ale o technologii, která je aplikovatelná téměř kdekoli bez ohledu na geografické podmínky. Jelikož v některých státech, jako Česká republika, jsou již kapacity pro výstavbu vodních děl téměř vyčerpány může být právě tato vlastnost klíčovou. V dnešní době již významnější výrobci FVE systémů dodávají tato úložiště v kontejnerovém řešení. To nabízí modularitu a rychlou výstavbu těchto úložišť, která je v době přechodu k OZE stěžejní [40].

2.2 Význam energetických úložišť

Z důvodu zvyšujícího se podílu zdrojů s nestabilní výrobou, jako jsou FVE a VtE, zapojených v síti rostou požadavky na prostředky zajišťující její stabilitu – podpůrné služby. Akumulace energie se stává důležitou součástí dodávky elektrické energie, kde svojí flexibilitou zajišťuje účinnější řízení dostupného výkonu dle Obr. 2-1. Zvyšování počtu energetických úložišť v budoucích letech může zajistit jednodušší integraci nestabilních zdrojů [41].



Obr. 2-1 Denní diagram zátěže sítě s využitím úložiště. Převzato a upraveno z [42]

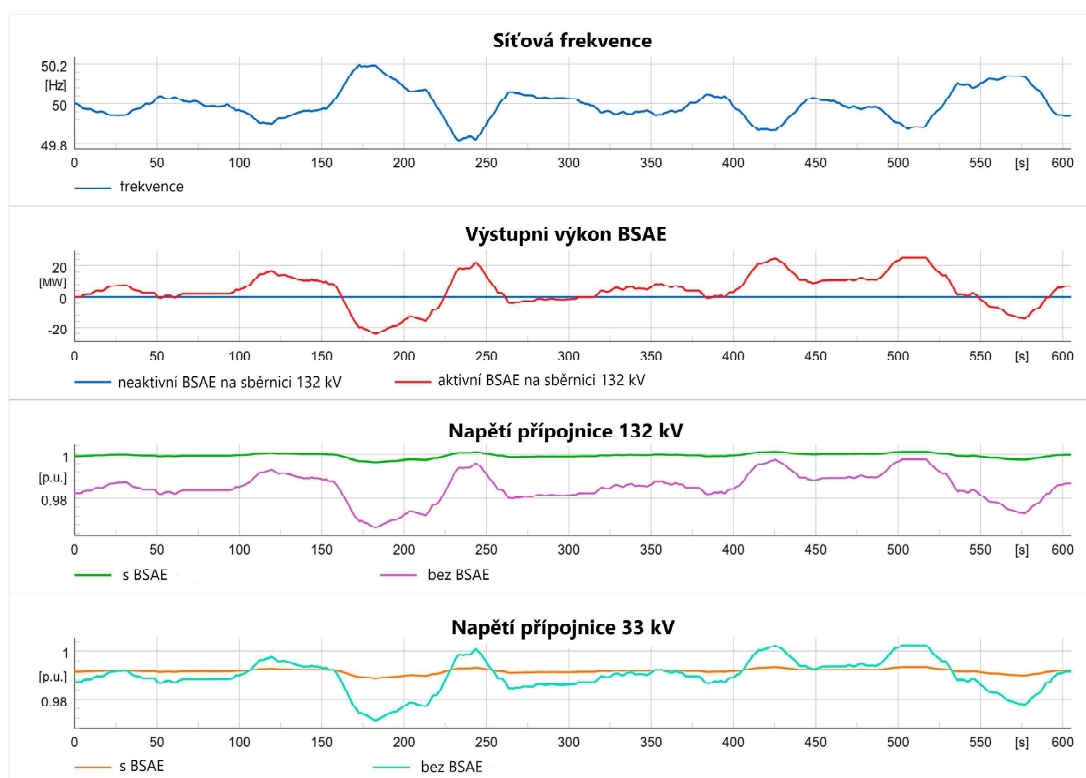
Parametry elektrické sítě jako napětí, frekvence, flickr, harmonické a nesymetrie jsou stanoveny normou ČSN EN 50160 a musí být dodrženy bez ohledu na její zdrojovou základnu. Hodnoty vybraných parametrů jsou následující.

- **Frekvence** – pro evropské soustavy odpovídá 50 Hz, tu je nutné dodržovat se střední hodnotou kmitočtu v intervalu 49,5-50,5 Hz.
- **Napětí** – v systémech NN je nařízeno udržovat jmenovité fázové napětí 230 V tak, aby 95 % efektivních hodnot napětí měřených v desetiminutovém intervalu mělo maximálně 10% odchylku.
- **Nesymetrie** – 95 % efektivních hodnot zpětné složky napájecího napětí měřených po 10minutových intervalech v rámci týdne musí odpovídat rozsahu 0-2 % sousledné složky.
- **Flickr** – po dobu týdne musí dlouhodobá míra vjemu dosahovat hodnoty 1 v 95 % času.

Napětí a frekvenci lze efektivně ovlivňovat využitím bateriových systému akumulace energie (BSAE). Další parametry sítě lze BSAE do jisté míry zlepšovat (například míru flickru či kapacitu sítě v oblasti) [39].

2.2.1 Frekvenční regulace

Frekvenční regulace zajišťuje stabilitu sítě formou dodávky činného výkonu za účelem snížení nerovnováhy mezi výrobou a spotřebou. Dodávku činného výkonu v závislosti na hodnotě frekvence ukazuje provedená simulace na Obr. 2-2. Cílem je udržení frekvence soustavy v požadovaných mezích 50 Hz \pm 200 mHz. Změna ve výkonové bilanci sítě například při výpadku generátoru nebo prudkému nárůstu spotřeby či výroby způsobí tzv. ráz činného výkonu. Velké a rychlé změny zatížení soustavy bez regulace mohou vést k poškození generátorů, připojených elektrických spotřebičů či rozpadu soustavy. Energetická úložiště s krátkou dobou náběhu, jako jsou například ta založená na bateriích, mohou vzniklé rázy efektivně absorbovat a udržovat výkonovou rovnováhu tím i frekvenci [39], [43].



Obr. 2-2 Simulace frekvenční a napět'ové stability sítě s/bez využití BSAE. Převzato a upraveno z [44].

2.2.2 Napět'ová regulace

Podpůrná služba SRUQ neboli sekundární regulace $\Delta U/\Delta Q$ zajišťuje žádanou hodnotu napětí v síti změnou jalového výkonu dodávaného generátory. V přenosové soustavě je napájení zátěže přes dlouhé vedení spíše výjimečné, a tak je napět'ová stabilita řešena zejména na hladinách VN. Úložiště umístěné na hladině VN tak může být schopné dodat požadovaný jalový výkon změnou řízení měničů u bateriových úložišť [43].

2.2.3 Zvyšování kvality elektrické sítě

Použitím BSAE lze zvýšit kvalitu dodávané elektrické energie v oblasti stability napětí či frekvence. Dále je možné zajistit bezvýpadkové napájení malých oblastí neboli ostrovní provoz, zvýšit využití elektráren a poskytnout s tím spojené snížení výrobních nákladů na elektřinu, zvýšení efektivity distribuce energie [39].

2.2.3.1 Vyhlažování výkonových špiček

Využití BSAE v tomto smyslu tak patří k jedné z nejběžnějších průmyslových aplikací úložišť umístěných v odběrném místě. Pokud je energie odebírána v době vysoké poptávky bývá distribuční část ceny elektřiny vyšší nežli mimo špičku. Smyslem takového tarifu je reflektovat náklady distributora spojené s dimenzováním sítě na špičkové zatížení. Užití BSAE V tomto režimu je zejména v distribučních oblastech kde distribuční složka tvoří většinový podíl na ceně dodané elektrické energie [45].

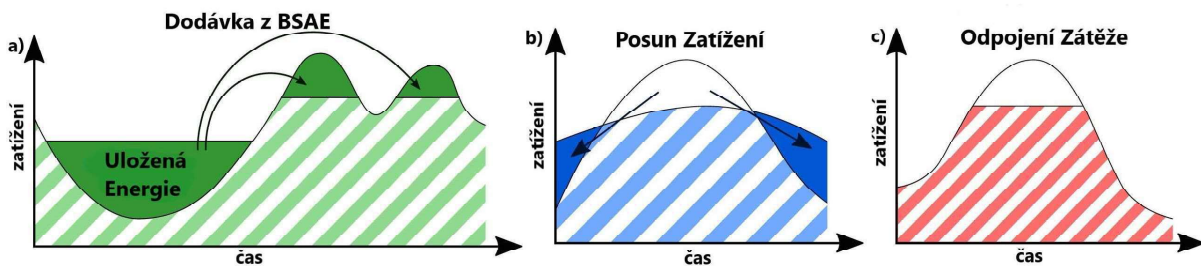
Techniky používané ke snížení odebíraného výkonu ze sítě dělíme do tří skupin Obr. 2-3:

- dodání energie z úložiště,
- posun zatížení,
- odpojení nekritické zátěže.

V případě techniky dodávání energie z úložiště je energie produkovaná zdroji mimo špičku poptávky, zpravidla v nočních hodinách ukládána a později, v době zvýšené poptávky, uvolněna. Při provozu úložiště v tomto režimu je třeba brát v úvahu cenu vstupní energie při akumulování, a to s ohledem na účinnost cyklu úložiště [46].

Při posunu zatížení jsou jednotlivé zátěže aktivovány tak, aby nebyla vytvořena odběrová špička. Požadovaný výkon je tak rozprostřen do delšího časového pásma čímž je odběrový diagram vyhlazen[47].

Odpojování zátěže lze použít pouze v případech kdy jsou odpojená zařízení postradatelná. Tato technika je používána i v měřítku velkých sítí, kdy lze v případě nouze odpojovat jednotlivé oblasti [47].



Obr. 2-2 Grafy zatížení pro techniky vyhlazování špiček a) dodávka z BSAE b) posun zatížení c) odpojení zátěže. Převzato a upraveno z [47].

2.2.3.2 Stabilizace výstupu zdroje

Změny otáček, intenzity osvětlení či změny v zatížení mohou způsobovat odchylky reálně dodávaného výkonu zdroje od požadovaných hodnot. BSAE umístěné u zdroje s nepredikovatelnou výrobou může dodaným či odebraným výkonem pomoci udržet kvalitu dodávané energie. U zdrojů jako VtE, kde mohou nastávat poruchy větru nebo FVE kde se objevují mraky, pracují BSAE jako filtry typu horní propust. Snižují rychlé změny dodávaného výkonu pomocí částečného absorbování/dodání energie do následného nárůstu/poklesu po rampě. Algoritmy řízení zajišťující co nejstálější výstupní výkon jsou pak komplexní problematikou. Příklad, kdy je úložiště umístěné na 132 kV sběrnici a efektivně zvyšuje kvalitu dodávané energie je uveden na Obr. 2-2, kde je s jeho pomocí stabilizováno a vyhlazeno napětí na přípojnicích [46].

2.2.3.3 Zvýšení efektivity přenosu

Lokace výstavby velkých fotovoltaických a větrných parků bývají zpravidla v okrajových částech sítě, kde kapacita vedení nemusí být dostatečná. Výstavba takových parků je zpravidla časově mnohem kratší nežli výstavba nového vedení. BSAE tak mohou představovat časově schůdnou variantu pro zajištění přenosu potřebného výkonu. Úložiště, zajišťující efektivní využití přenosové trasy, pohltí špičkovou energii z výroby a postupně ji uvolní v době výroby nižší. Tím tak dojde k efektivnímu využití přenosové kapacity stávajícího vedení [48].

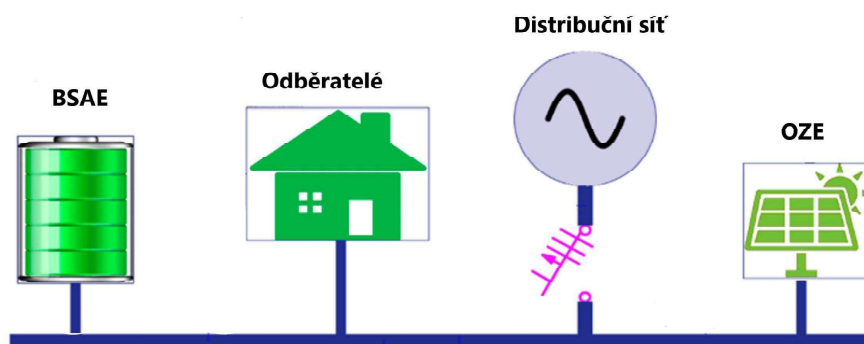
2.2.3.4 Posílení stávající distribuční sítě

Zvýšená poptávka po elektřině, způsobená zejména elektromobily a tepelnými čerpadly tvoří spolu s decentralizovanými zdroji jako jsou FVE a VtE zvýšené nároky na distribuční síť. Zatímco ve venkovských oblastech je vyšší potenciál pro růst OZE a tím v konečném důsledku může docházet k přepětí. V městských distribučních sítích je pak předpokládáno, že hlavní příčinou bude přetížení způsobené provozem elektrických vozidel. BSAE jsou považovány za alternativu k výměně vedení jež je ekonomicky nákladnou a časově náročnou možností řešení. Dosavadní studie však ukazují že BSAE jsou s výměnou vedení ekonomicky porovnatelné pouze v městských oblastech [49].

2.2.3.5 Ostrovní provoz

Podpůrná služba ostrovní provoz (OP) je nezbytná pro předcházení a řešení stavu nouze a je čerpána při $f < 49,8$ Hz a $f > 50,2$ Hz. Jedná se o schopnost provozu BSAE do vydělené části vnější sítě. Taková situace se vyznačuje velkými změnami systémových veličin a jsou tak kladeny značné nároky na regulační schopnosti zdroje [50].

V rámci režimu ostrovního provozu lze BSAE také uvažovat jako doplněk k OZE. Spojením BSAE, lokální spotřeby a OZE je možné vytvořit mikrosítě, Tuto situaci naznačuje Obr. 2-4. Současný nárůst mikrosítí je zejména v komerčním a průmyslovém sektoru. Uživatelé díky nim mohou snižovat svou uhlíkovou stopu, zajistit bezvýpadkové napájení a snížit náklady na rezervovaný příkon. Propojováním jednotlivých mikrosítí pak vzniká decentrální elektrizační soustava, jež je robustnější nežli typy soustav s centrální výrobou [51].



Obr. 2-4 Blokové schéma mikrosítě. Převzato a upraveno z [51].

2.2.3.6 Start ze tmy

Start ze tmy (BS) je ražen mezi ostatní podpůrné služby a je definován jako schopnost zařízení bez pomoci vnějšího zdroje napětí najet na jmenovitou frekvenci, dosáhnout jmenovitého napětí, přifázování k síti a jejího napájení OP. V praxi tak mohou BSAE v síti poskytovat tuto službu např. při najíždění paroplynové výroby a dalších zdrojů v rámci obnovy po úplném či částečném rozpadu sítě [50].

2.2.3.7 Ekonomický vliv

Jako návazné finanční výhody úložiště v síti lze představit například snížení odchylek v nabídkách bezemisní energie na trhu před požadovanou dodávkou, čímž je snížena volatilita spotových cen a zmírní se riziko, kterému jsou spotřebitelé vystaveni. Dále pak možnost arbitráže na trhu, kdy je elektřina levně nakoupena, následně uskladněna a později prodána za vyšší cenu. V neposlední řadě patří k možným způsobům generování zisku pro BSAE poskytování podpůrných služeb, které jsou hrazeny paušálně nebo dle čerpání. Díky rychlé reakci jsou BSAE založené na LIB zejména vhodné pro poskytování primární regulace (FCR) jež je zatím nejvýnosnějším způsobem provozu [39], [48], [53].

2.3 Topologie bateriového úložiště

Akumulování energie je jednou z hlavních technik na podporu umístění a využití velkokapacitních OZE připojených k síti. Elektrochemická akumulace má výhodu malých geografických omezení, rychlé realizace a v poslední době se značně rozvíjí. Vzhledem k tomu, že celková instalovaná kapacita BSAE a kapacita jednotlivých BSAE se bude nadále zvyšovat, jejich bezpečnost, spolehlivost a problémy budou vstupovat více do popředí. Pro konstrukce BSAE to tak znamená výzvu vznesenou zejména požadavkem na růst akumulační kapacity [54].

2.3.1 Struktury bateriových úložišť

Při výstavbě velkých akumulačních parků/projektů je vždy nutné připojovat více úložišť na jednu VN přípojnicí. Jednotlivé bateriové kontejnery totiž není možné libovolně zvětšovat z důvodů konstrukčních omezení na výkonovou elektroniku, monitorování baterií a s tím spojenou životnost a bezpečnost. Ve většině současných úložišť jsou tak řazeny články do série až po celkové napětí cca 716 V. Vzniklé moduly jsou už řazeny paralelně [54].

Sériovým řazením jednotlivých LIB článků v modulu by vzrůstalo jeho napětí. Při sériovém připojování dalších takových baterií již může vznikat problém s výskytem elektrického oblouku na spojích či přinášet nároky na BMS (*battery management system*). Standardem, dle mezinárodní elektrotechnické komise, je doporučeno udržet konstrukční napětí pod 1,5 kV [54], [55].

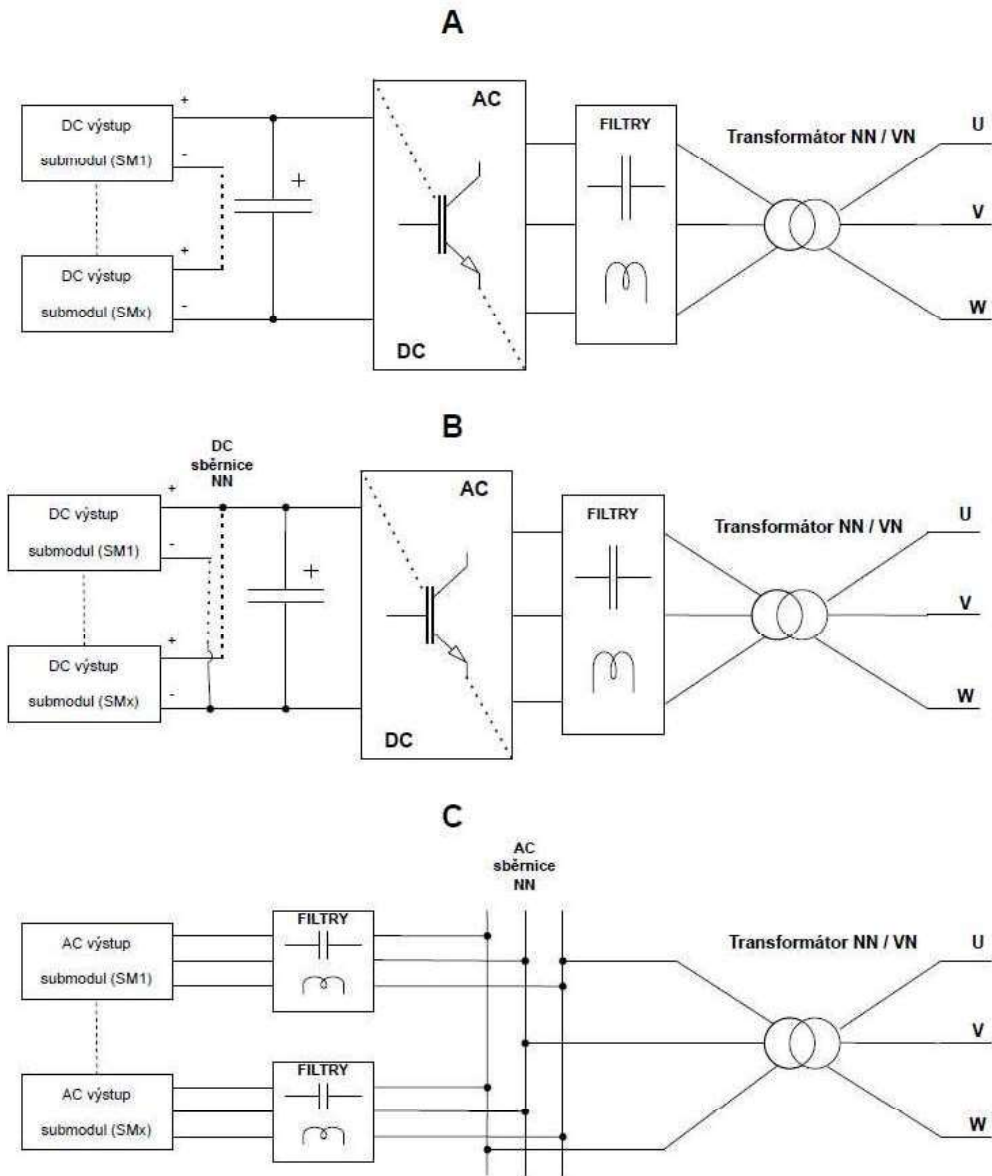
Paralelním řazením vzrůstá výsledný proud, přičemž napětí zůstává stejné. Při tomto řazení tak vznikají nadměrné nároky na průřez vodičů a vzrůstají Joulovy ztráty. Odlišné vlastnosti jednotlivých článků jako jsou vnitřní odpor a kapacita, projevující se během stárnutí, pak způsobují nerovnováhy v systému. Projevující se kolujícími proudy mezi články, nadměrným odebíraným/dodávaným proudem článků což vyúsťuje ke zvyšování teplot, kratší životnosti a nízké efektivitě [55].

Střídače bateriového úložiště zajišťují změnu ze stejnosměrného (DC) na střídavý proud (AC). Jejich další funkcí je kompenzace harmonických či dodávka jalového výkonu. Obvykle jsou doplněny obousměrným DC-DC měničem. Ten zajišťuje dostatečnou velikost napětí pro střídač, na jehož výstupu je žádaná stabilní amplituda střídavého napětí. DC-DC měniče jsou v případě požadavku na galvanické oddělení konstruovány i jako izolované [56].

Používané topologie bateriových úložišť lze rozdělit na typy využívající výstupní transformátory a na systémy jež jsou připojeny přímo na síť [57], [58].

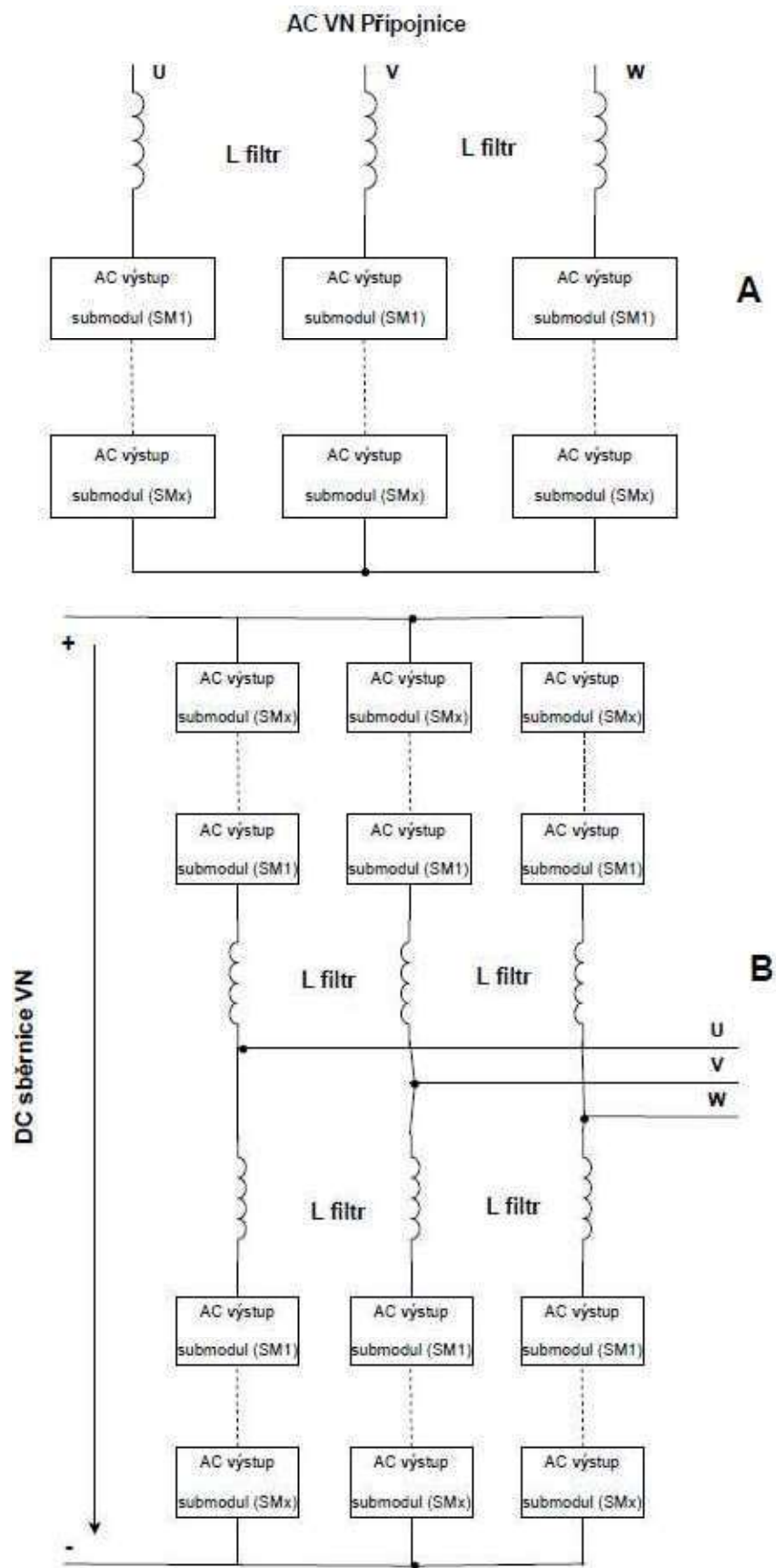
- Systémy sériového řazení submodulů (SM) DC strany Obr. 2-5 A) se vyznačují nízkými spínavými ztrátami a disponují možností bez transformátorového připojení k síti. Jejich aplikace je zatím ale pouze ve výzkumných projektech, a to z důvodu obtížné regulace napětí na řetězci baterií.
- Úložiště s paralelním řazením stejnosměrné strany Obr. 2-5 B) jsou využívána pro baterie z tekutých solí obvykle v kombinaci s fotovoltaickou výrobou. Lze tak využít nižšího napětí DC sběrnice pro připojení dalších zařízení například nabíjecí stanice pro elektromobily.

- Paralelní řazení na AC straně Obr. 2-5 C) je prozatím nejvíce užívané. Tato konfigurace je však vhodná zejména pro menší systémy. Napojením jednotlivých střídačů na jednu sběrnici vzniknou kolující proudy. Aby bylo tomuto stavu zamezeno je třeba využít transformátoru s více sekundárními vynutími. Počet sekundárních vynutí je však omezen a tím i rozšiřitelnost systému. Účinnost systémů paralelního AC řazení je zhruba 73 %.



Obr. 2-5 Topologie úložišť používajících transformátor. Převzato a upraveno z [55].

- AC sériové řazení je nejvyužívanější v rozsáhlých akumulacích. Časté je právě zapojení do hvězdy Obr. 2-6 A) u kterého je menší počet kaskádně zapojených střídačů čímž jsou minimalizovány výsledné rozdíly napětí a frekvence na fázích.
- Obr. 2-6 B) představuje zapojení do trojúhelníka. Oba typy se vyznačují vysokou účinností až 90 % a také bez transformátorovým připojením. To je velmi výhodné, jelikož transformátor může představovat až 40 % ceny úložiště, a tak je toto řešení ze všech nejlevnější.



Obr. 2-6 Topologie bez transformátorových úložišť. Převzato a upraveno z [55].

2.3.2 Kompozice bateriového úložiště

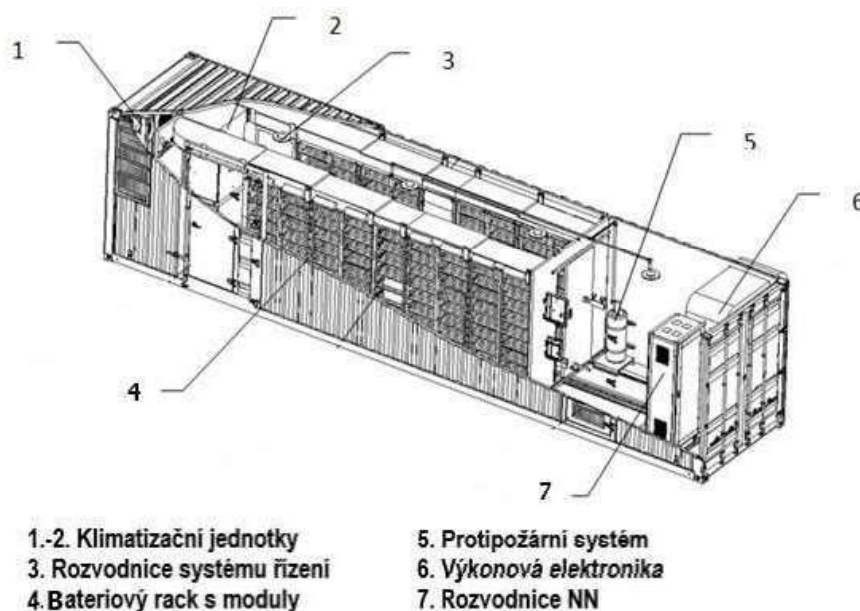
Kompozice bateriového úložiště je variabilní a vychází z predispozic umístění systému, kdy menší úložiště mohou být umístována do vnitřních prostor budov a větší celky pak tvořící akumulací parky, např. v kontejnerových konstrukcích.

Velikost bateriových kontejnerů je odvozena od ISO standardizovaných lodních kontejnerů. Ty jsou dodávány ve čtyřech velikostech lišících se délkou a výškou. Většina konstrukcí tvořící bateriová úložiště však využívá pouze dvě velikosti. Šíře je stanovena na 2,438 m a výška na 2,591 m. Délka kontejneru je závislá na požadované kapacitě, a to typicky v rozměrech 6,058 m nebo 12,192 m. Kontejnerové řešení nabízí výhody v podobě snadné výroby, standardní přepravy a jednoduché manipulace. Dalším aspektem je nehořlavost a odolnost konstrukce jež je vyrobena z 3 mm oceli [59].

Při provozu LIB a výkonové elektroniky ve vnitřním prostoru kontejneru je nutné dodržet ideální vnitřní klima. Provozní parametry LIB jsou teplotně závislé a vysoké rozdíly v teplotách jednotlivých článků mohou vést k nevyváženému toku energie mezi články což může vést k bezpečnostním problémům. Ideálními provozními podmínkami je také dosaženo optimální životnosti. Teplota je standardně regulována v rozmezí 15-30 °C a vlhkost na 35-75 %. Toho je docíleno instalací klimatizačních jednotek viz. Obr. 2-7 obdobných jako pro využití v budovách. Pro zvýšení tepelných ztrát konvekcí a optimalizaci nákladů na chlazení je možné umístit kontejner na patky a zajistit tak průstup vzduchu i pod spodní plochou [60].

Pro snadný odvod tepla a údržbu jsou jednotlivé bateriové moduly skládány do tzv. racků, které jsou vzájemně sériově propojené. Každý modul je tak v případě poruchy jednoduše vyjmutelný a posléze opravitelný [60].

Pokud je součástí kontejneru i výkonová elektronika je vhodné ji oddělovat protipožární přepážkou od bateriových modulů a zmenšit tak riziko rozšíření případného požáru. Protipožární opatření jsou v úložištích realizována minimálně na třech úrovních: systémem včasného varování, poplachu a automatického hašení při detekci spalin. Jako hasící plyn je používán fluorid sírový (SF_6) [61].



Obr. 2-7 Návrh uspořádání bateriového úložiště. Převzato a upraveno z [52]

2.3.3 Bateriová úložiště v provozu

V České republice je v současnosti provozováno více než 12 bateriových úložišť, v instalované kapacitě pohybující se mezi 0,73-9,45 MWh. V porovnání se světovými aplikacemi se však především jedná o pilotní projekty či instalace o menších instalovaných výkonech a kapacitách.

Tab. 2-2. Přehled vybudovaných LIB úložišť v ČR. Zpracováno na základě [62], [63].

Provozovatel	Výkon (MW)	Kapacita (MWh)	Technologie	Umístění
C-Energy	4	2,5	LFP	Planá nad Lužnicí
ČEZ	4	2,8	NMC	Tušimice
ČEZ	10	9,45	NMC	Vítkovice
Sokolovská uhelná	6	7,45	LFP	Královské Poříčí
SG storage	1	1,2	NMC	Prakšice
ČEZ	10	9,45	NMC	Vítkovice
Energon	1	1,3	NMC	Obořiště
EVC Group	0,73	0,73	LFP	Hulín
EON	1,6	1,75	LFP	Mydlovary

Česká legislativa dlouhou dobu nepřispívala k rozvoji bateriových typů úložišť. Ta do své změny, která proběhla 1. 1. 2021 umožňovala provoz bateriového systému akumulace energie (BSAE) pouze v agregačním bloku tedy kombinaci s fosilním zdrojem. Po změně podmínek pro BSAE je možné poskytovat služby výkonové rovnováhy (SVR) i ostatní podpůrné služby (SRUQ) bez dalšího zdroje. Avšak veškeré systémy dodnes vybudované jsou situované u stávajících zdrojů, a to z důvodu legislativního či technického a environmentálního. Jejich výkon je pak minimálně 1 MW. V důsledku prudkého vzrůstu cen elektrické energie v roce 2022 však započal nárůst instalací OZE, zejména fotovoltaických elektráren. Díky tomu lze očekávat nárůst tlaku na změnu legislativy. Jistý pokrok lze již vnímat i nyní. Například novela stavebního zákona, platná od července 2024, již zmiňuje pravidla pro instalace BSAE. Z energetického hlediska je pak očekávána novela Lex OZE III upravující agregaci, akumulaci a flexibilitu. Pokud vše proběhne v kladném smyslu bude očekáváno zvýšení počtu provozovaných úložišť. [50], [64]

V České republice největší instalované bateriové úložiště provozuje společnost ČEZ od roku 2023 a nachází se v areálu Energo centra Vítkovice v Ostravě. Na dodávce a zprovoznění bateriového systému se podílela společnost IBG Česko. Sestava s výkonem 10 MW a kapacitou 9,45 MWh je rozdělena do šesti kontejnerů, celkem má 40 bateriových polic s 1 360 moduly, tři klimatizační jednotky a stejný počet transformátorů. Hmotnost jednoho modulu je okolo 70 kg, a na místě je tak téměř 95 tun lithiových baterií. Jeden z kontejnerů je vyobrazen na Obr. 2-8 (a). Zajímavostí je využití konstrukce bez vnitřní chodby v kontejneru. Díky tomuto řešení je kapacita jednoho kontejneru vyšší až o 20 %. Akumulační systém pracuje ve vazbě s plynovými zdroji, které ho nabíjejí. Baterie tak zajišťuje především tzv. primární regulaci frekvence, při výkyvech frekvence se tak postará o to, aby tento kvalitativní parametr dodávky energie naplněn [63], [65].



Obr. 2-8 (a) Pohled na bateriový kontejner s racky. Převzato z [66]. (b) BSAE realizované pro posílení distribuční sítě. Převzato z [67].

BSAE slouží zejména pro posílení místní distribuční sítě, které bylo nutné z důvodu realizace nabíjecích stanic pro elektromobily, je vyobrazeno na Obr. 2-8 (b). Akumulační část v levé polovině obrázku tvoří druhotné bateriové moduly, pocházejí zejména z testovacích či skladových zásob společnosti Škoda Auto. V rámci spolupráce ČEZ ESCO a Škoda X bylo podepsáno memorandum o vzniku 150 ks takovýchto BSAE.

Celosvětově je k roku 2021 již nainstalováno celkem 12 TWh kapacity využívající LIB technologii. Nejvyšší počet instalací v Evropě lze nalézt ve Spojeném Království a následně v Německu Obr. 2-9. Globálně pak převládají aplikace v USA, kde je v instalováno i prozatím největší bateriové úložiště, v Kalifornském Menifee, o celkové kapacitě 2,7 GWh. Stále narůstající se počet bateriových úložišť je důsledkem klimatických cílů zemí, ekonomické síly, legislativní podpory a vhodné polohy států pro produkci energie z OZE [68], [69].



Obr. 2-9 Globální přehled instalovaných bateriových energetických úložišť. Samostatná úložiště označena terčíkem. Převzato z [68].

KAPITOLA 3: ODPADNÍ ZPRACOVÁNÍ BATERIOVÉHO ÚLOŽIŠTĚ

S postupem času každá technologie stárne a chýlí se ke konci životnosti. V rámci LIB je pak s ohledem na jejich navyšující se množství nutné hledat lepší a výhodnější cesty k jejich likvidaci. Konec životnosti bateriového úložiště může nastat z důvodu poklesu kapacity 50-40 %, zvýšeného vnitřního odporu o 200 % či zvyšujících se investic do oprav technologie, které již nebudou rentabilní [70].

V energetice, jakožto oblasti dlouhodobých investic a projektů, je třeba minimalizovat budoucí náklady na odpadní zpracování využívaných technologií. V oblasti úložišť může být velká část těchto nákladů tvořena právě zajištěním jejich udržitelné likvidace. Optimalizace recyklačních technologií v rámci funkční cirkulární ekonomiky je jednou z možných cest, jak tyto náklady minimalizovat a snižovat cenu strategických surovin. Zavedení těchto procesů může být přínosem nejen pro životní prostředí z pohledu snížení čerpání nerostných surovin, ale i pro sociální oblasti. V neposlední řadě se znouvupoužitelností materiálů zlevnění LIB technologie a stane se více dostupnou [71].

3.1 Legislativa odpadního zpracování baterií

Evropská komise 28. července 2023 schválila nové nařízení v oblasti baterií a odpadních baterií č. 2020/0353, které nabylo platnosti 28. února 2024. Nařízení vzniklo v rámci strategie Zelené dohody pro Evropu, jejímž cílem je do roku 2050 postavit EU jako první klimaticky neutrální kontinent na světě prostřednictvím snížení emisí skleníkových plynů. Vzhledem k postupnému snižování emisí, a to ve všech oblastech, zejména však v oblasti mobility a energetiky, lze v následujících letech v členských státech EU očekávat prudký nárůst aplikací obsahující baterie, především pak s technologií na bázi lithia. S tím je nutně spojena i budoucí zvýšená tvorba odpadních baterií. Odpadní baterie jsou kategorizovány jako nebezpečný odpad, ale mohou představovat také zdroj cenných druhotných surovin [72].

První fáze direktivy nastává od 18. února 2025 v níž je nutné, aby průmyslové baterie (> 2 kWh), baterie EV a baterie pro lehká vozidla (LMT), které jsou uvedeny na trh či do provozu měli na sobě umístěný QR kód, který bude nést informaci o uhlíkové stopě o rok později pak přichází nutnost informace o kategorii uhlíkové stopy (obdobu EURO norem pro vozidla se spalovacím motorem). Od 18. srpna 2027 je již stanovena povinnost mít vlastní elektronický záznam, tzv. pas baterie. Tento pas ve formě QR kódu na obalu baterie umožňuje trasování baterie během jejího životního cyklu, na jehož konci společně s baterií zaniká. Informace v něm uvedené jsou roztrženy do sekcí a oprávnění k přístupu mohou být různé sekce načteny.

Veřejnými informacemi jsou: materiálové složení baterie včetně jejího chemického složení, nebezpečných látek přítomných v baterii kromě rtuti, kadmia nebo olova a kritických surovin přítomných v baterii, informace o uhlíkové stopě, informace o odpovědném získávání surovin, podíl obsahu recyklovaného materiálu, podíl obsahu obnovitelného materiálu, zaručená kapacita minimální, jmenovité a maximální napětí, případně s teplotními rozsahy, původní výkon a mezní hodnoty, případně s teplotním rozsahem, očekávané životnosti baterie v cyklech, prahová hodnota kapacity pro vybití (pouze u baterií elektrických vozidel), teplotní rozsah baterie bez zátěže, doba, po kterou platí záruka na kalendářní životnost, energetická účinnost cyklu na počátku a při 50% životnosti, vnitřní odpor článku a sady baterií, rychlost nabíjení a vybití při relevantní zkoušce životnosti cyklů [72].

Neveřejnými informacemi poskytované osobám s oprávněným zájmem jsou: podrobné složení, včetně materiálů použitých v katodě, anodě a elektrolytu, čísla dílů v případě součástí a kontaktní údaje zdrojů pro náhradní díly, bezpečnostní opatření, informace o statusu baterie, vymezeném jako „původní“, „nově využitá“, „opětovně použitá“ „reparovaná“ či „odpadní“, informace a údaje vyplývající z jejího používání, mimo jiné počet cyklů nabití, vybití a havarijní události a instrukce pro demontáž.

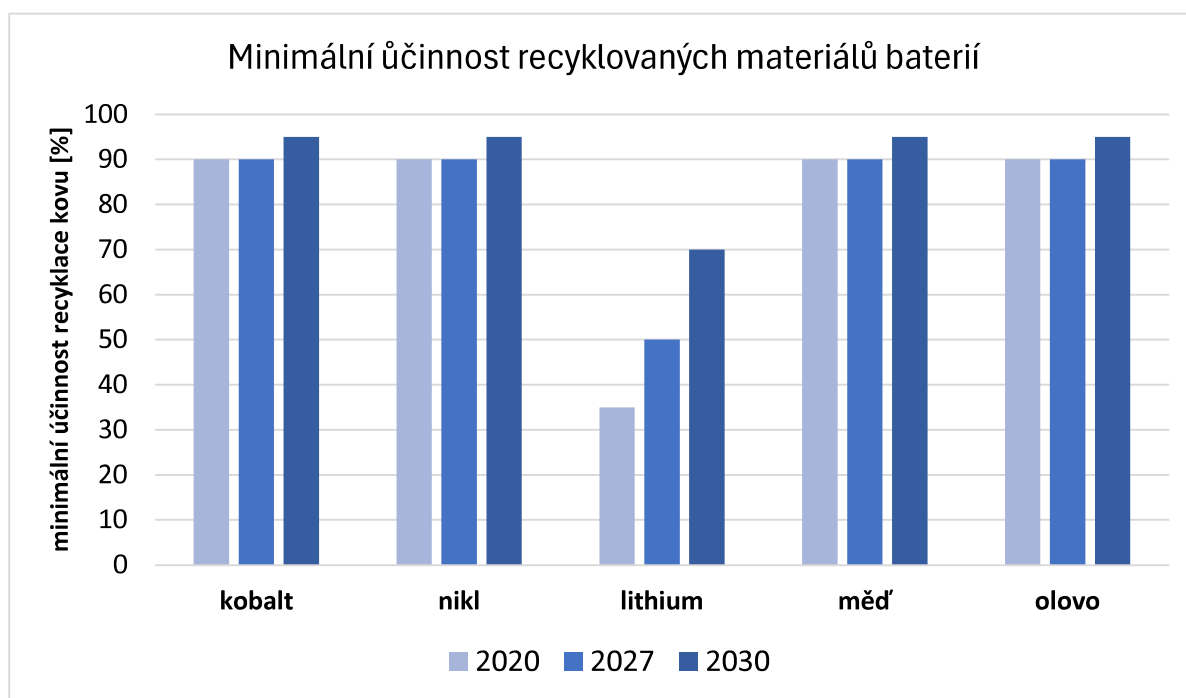
Než se vůbec baterie k recyklaci dostane je nutné zajistit jejich sběr. I tento krok je tak novém nařízením ukotven. Stanovuje se povinnost členským státům zajistit sběr baterií v množství daném průměrným objemem trhu v předešlých třech letech. V průběhu je procentní nárůst shromážděných baterií z přenosných zařízení stanoven na 45 % od 2025, 63 % od 2027 a 73 % v roce 2030. Pro LMT baterie je pak sběr stanoven na 51 % od 2028 a 61 % v roce 2031.

V procesu recyklace jsou směrnicí nově stanoveny cíle pro účinnost recyklace nejpozději do konce roku 2025:

- recyklace 75 % průměrné hmotnosti olovených baterií,
- recyklace 65 % průměrné hmotnosti lithiových baterií,
- recyklace 80 % průměrné hmotnosti nikl-kadmiových baterií,
- recyklace 50 % průměrné hmotnosti jiných odpadních baterií.

Pokud bude recyklace probíhat mimo EU může tak být pouze v případě, když vývozce potvrzuje, že ošetření proběhlo za podmínek rovnocenných požadavky nařízení o bateriích.

Limity pro objem recyklovaných kovů jsou postupně zvyšovány dle Obr. 3-1. Právě bateriový pas by měl být nástrojem k dosažení vytyčených cílů a usnadnit kroky vedoucí o opravám/opětovnému využití či recyklaci baterie. Jako nedostatek směrnice lze v současnosti vnímat orientaci pouze na baterie, a nikoliv na jednotlivé články, které kvůli chybějícím údajům budou obtížněji recyklovatelné. Dalším nedostatkem je chybějící direktiva na design a konstrukční řešení baterií tak, aby byly co nejjednodušeji rozebíratelné [72].



Obr. 3-1 Nárůst stanoveného podílu recyklovaných kovů z baterií. Vytvořeno na základě [72], [73].

Pro zajištění odbytu recyklovaných materiálů a započatí cirkulární ekonomiky v oblasti baterií je legislativou nařízeno jejich nutné používání. V první fázi platné od 18. srpna 2028 musí mít průmyslové baterie a LMT baterie certifikát o podílu kovů kobaltu, olova, lithia nebo niklu (pokud obsahuje) recyklovaných z odpadu. Druhá fáze nastává 18. srpna 2031 kde je již pevně stanoven minimální podíl recyklovaných kovů. konkrétně 16 % kobaltu, 85 % olova, 6 % lithia a 6 % niklu. Poslední třetí fáze zvedá podíly na 26 % kobaltu, 12 % lithia a 15 % niklu (pro olovo zůstává 85 %).

3.2 Odpadní zpracování

Na konci životnosti baterie v její prvotní (*first life*) aplikaci následuje proces odpadního zpracování. Jeho průběh může být odlišný v závislosti na typu baterie a stavu. Pokud bude mít baterie parametry dostatečné pro další použití může být uplatněna ještě v druhotných (*second life*) aplikacích, dokud bude její stav vyhovující nárokům. Pokud i zde ukončí svou životnost je likvidována, v závislosti na typu, skládkováním, spálením optimálně však v recyklačních procesech. Proces recyklace lze rozdělit do dvou oddělených na sebe navazujících kroků předzpracování a recyklace.

Když bude moct být uvažováno jako odpadní zpracování použití druhotných baterií, zejména z elektromobilů, je klíčová vstupní kontrola. Na ní jsou načtena data z BMS (pokud je BMS dostupná), zkontrolována mechanická poškození a stav nabití. Na základě prvotních výsledků jsou již baterie třízeny na ty, které pokračují na další rozebírání a diagnostiku a na ty, které budou pouze rozebrány a později recyklovány.

Vysloužilé baterie z elektromobilů jsou roboticky či manuálně demontovány na jednotlivé moduly případně články. Ty jsou testovány na napětí, kapacitu a výkon. Články nebo moduly, které prospěli mohou být použity v druhotných aplikacích jako jsou BSAE. Ostatní jsou určeny pro recyklační zpracování. Druhotné využití baterií z energetického úložiště není zpravidla uvažováno. Zhoršení parametrů baterie z úložiště je na konci jeho životnosti značné natolik, že je uvažováno pouze jejich recyklační využití, zejména z ekonomického hlediska [74].

Recyklace LIB, které již nejsou vhodné pro další použití a jsou předzpracovány, probíhá metodami pyrometalurgie, hydrometalurgie či přímé recyklace.

3.3 Druhý život

Celosvětově bylo v roce 2022 prodáno 10,5 milionu vozidel s čistě elektrickým a hybridním pohonem. S tímto rychlým rozvojem elektromobility bude později nutně přicházet podobně rychlý nárůst vysloužilých baterií z těchto vozidel. Baterie ve vozidlech přestávají vhodné pro trakci již při 20-30% ztrátě kapacity, která je zpravidla doprovázená zvyšujícím se vnitřním odporem. Stává se tedy nedostatečnou v rámci dojezdu nebo při poskytování energie v průběhu zrychlování elektromobilu [75].

V síťových úložištích jsou na baterie ale kladeny jiné nároky než v aplikacích pohonářských, a to zejména díky stacionárnímu charakteru, kdy není hodnota objemové a hmotnostní energetické hustoty stěžejní.

Po procesu diagnostiky, testování a implementaci nové BMS jsou vysloužilé baterie z elektrických vozidel vhodné pro druhé použití v úložištích, čímž bude prodloužena jejich životnost. Před samotnou implementací druhotných baterií v úložištích je však třeba překonat úskalí v podobě přizpůsobení designu výkonové elektroniky pro použití baterií s heterogenními úrovněmi degradace, která je závislá zejména na používání v prvním životě. [76]

Způsob přepracování vysloužilých baterií z vozidel do úložišť nemusí přinášet pouze enviromentální výhody, ale také ekonomické. V souvislosti s budováním cirkulární ekonomiky v oblasti LIB jsou tak spouštěny pilotní projekty jako Norský TREASoURcE či ECO STORE. zabývající se přepracováním [77]. Ekonomické výhody jsou však závislé na vývoji cen nových a použitých baterií. Vývoj ceny ovšem v nynější době není natolik rozdílný, aby dala druhou šanci mělo ekonomický význam. To se ale s vývojem doby může změnit [78].

3.4 Recyklační předzpracování

Smyslem předzpracování je zjednodušit, zlevnit a zvýšit efektivitu i bezpečnost procesu oddělování aktivních materiálů od elektrolytů, proudových kolektorů, separátorů spojů. Metodik předzpracování existuje mnoho a neexistuje jednotný postup [79]. Dodržována je pouze souslednost hlavních kroků, které jsou následující:

- vybíjení,
- demontáž,
- drcení,
- třídění,
- chemické či termální zpracování.

3.4.1 Vybíjení

Elektrolyt tvořený především vybranou solí lithia rozpuštěnou v organických rozpouštědlech je lehce vznětlivou a vysoce hořlavou složkou baterie. Při demontáži či drcení vždy existuje riziko vzniku zkratu při němž je uvolněno Joulovo teplo. Zvýšená teplota či vzniklá jiskra může zapříčinit vznícení elektrolytu a následnou oxidaci aktivních materiálů. Účelem vybíjení je tak kontrolovatelná deaktivace článku za účelem bezpečného dalšího zpracování minimalizací vzniku požáru. Napětí článku bezpečného pro další zpracování leží v rozmezí 0-1 V, tedy v mezích tzv. hlubokého vybití. V tomto rozmezí napětí nastávají v článku nevratné chemické změny počínající rozkladem vrstvy tuhého elektrolytu a následné rozpouštění měděného kolektoru. Vzniklé měděné dendrity způsobí řízený vnitřní zkrat článek se tak stane kontrolovatelně deaktivovaným. Způsoby vybíjení lze rozdělit na chemické a mechanické metody. [80]

Při procesu chemického vybíjení jsou odpadní baterie ponořeny do solného roztoku. Využívány jsou vodné roztoky chloridu sodného (NaCl), síranu sodného (NaSO₄), síranu zinečnatého (ZnSO₄) či síranu železnatého (FeSO₄) v koncentracích typicky od 5 do 20 %. Pro urychlení vybíjení lze do těchto roztoků přidat kovový prášek. Například při použití 20% roztoku NaCl lze po přidání Zn či Fe prášku vybíjení urychlit o více než 90 %. [81].

Roztok obsahující ionty zajistí vodivé spojení pólů článku a započne elektrolýza. Chemické vybíjení tak představuje jednoduchou možnost dosažení bezpečného napětí. Výhodami chemického procesu je zejména jednoduchost, možnost zpracovávání velkých objemů materiálu a nezávislost na chemii článku. Nicméně při probíhající elektrolýze je obal baterie korozivně narušován což obvykle vede k jeho zničení a uniku elektrolytu do roztoku. Při vybíjení jsou navíc uvolňovány toxické plyny. Právě formace oxidů kovů a únik látek do vybíjecího roztoku předurčuje chemické vybíjení pro zpracování článků spíše hydrometalurgickým způsobem [79].

Elektrické vybíjení nabízí možnost využití zbylé energie uložené v článkách. Lze je realizovat odporňky a vyžít vzniklé teplo či vybíječkami, které jsou zbylou energii dodají například do podnikové sítě. Toto řešení je však využitelné spíše pro jednotný typ a konstrukci likvidovaných baterií o velkých kapacitách [80].

3.4.2 Demontáž

Baterie je nutné po kroku vybíjení demontovat obvykle na moduly či samotné články. Z důvodu nestandardizovaných baterií probíhá demontáž obvykle ručně což zvyšuje finanční i fyzickou náročnost procesu. V případě baterií s více chemiemi je vhodné dotřídit moduly či články dle typu.

3.4.3 Drcení

Drcení je v recyklaci odpadních baterií první fází uvolňování aktivních materiálů z proudových kolektorů. Demontované baterie jsou vhozeny do mlýnů obvykle stříhového nebo kladivového typu případně kombinací obou a rozemlety na frakci. Proces drcení lze dělit na suchý a mokrá [79].

V případě suchého procesu probíhá mletí na obou typech mlýnů za přítomnosti interní atmosféry obvykle dusíku (N_2) či oxidu uhličitého (CO_2).

Mokré drcení probíhá pod vodou, kde jsou jemné částičky unášeny proudem vody, z které jsou filtrovány a připraveny pro další kroky zpracování [82].

3.4.4 Třídění

Na základě velikosti frakce z předchozího kroku lze prvotně vytrít proséváním plastové částice, hliník, měď a železo jež tvoří obal. Na konci prosévání jsou odděleny jemné částičky černé hmoty (*black mass*). Vzniklá černá hmota, která je tvořena aktivními materiály je po prosévání stále znečištěna malými částicemi obalových materiálů a organických látek. Pro jejich separaci od katodového materiálu je využíváno řady komplexních separačních metod jako jsou magnetická separace, separace vířivými proudy, hustotní separace, separace vzduchem další. Využití konkrétní techniky separace je vázáno na zpracováváný materiál. Zpracováváním jednodruhových baterií tedy lze proces efektivně optimalizovat [80], [82], [83].

3.4.5 Chemické zpracování

Během drcení je z proudových kolektorů uvolněna většina aktivního materiálu. Po skončení procesu třídění však malá část aktivní hmoty stále ulpívá na kovových fóliích, ke kterým je připevněna pojivem. To je tvořeno Polyvinylidenfluoridem (PVDF), který je chemicky velmi dobře odolný a teplotně stabilní a do $350\text{ }^\circ\text{C}$. Pro jeho odstranění jsou používána organická rozpouštědla jako methylpyrrolidon. Oddělené materiály jsou po loužení z výluhu filtrovány [80], [83].

3.4.6 Termální působení

Proces recyklačního předzpracování je ukončen teplotním ošetřením vyseparované černé hmoty. Účelem kroku je odstranění všech organických materiálů jako jsou plasty, pojiva, aditiva a uhlíku. Přepálení je realizováno jako teplotně dvou krokové. První zahřátí probíhá při teplotě přibližně $400\text{ }^\circ\text{C}$ s přísadkou oxidu vápenatého. PVDF a ostatní organické materiály jsou tak teplotně rozloženy a vzniklé plyny jsou zachyceny vápencem. Další zvýšení teploty nad $700\text{ }^\circ\text{C}$ vede k oxidaci uhlíku čímž je černá hmota, obsahující už jen cenné katodové materiály, dočištěna a připravena k recyklaci [80], [83].

3.5 Recyklace

Pro zajištění materiálové bezpečnosti v rámci materiálů používaných k výrobě LIB v dalších desetiletích je třeba zajistit, aby byl recyklován co nejvyšší podíl vyrobených baterií.

Nynější ekonomický model recyklace je založen především na získávání kobaltu, niklu, manganu a lithia. Odklon výrobců od chemií s vysokým podílem kobaltu a zvyšující se podíl LFP článků na trhu tento model ohrožuje. Je tedy třeba neustále optimalizovat způsoby recyklace odpadních LIB, aby byla udržena či zlepšována její ekonomická výkonnost [84].

Pyrometalurgické a hydrometalurgické jsou již zavedeny v průmyslové praxi, avšak metoda přímé recyklace je prozatím realizována pouze v laboratorním měřítku. Nicméně u všech tří metod jsou nové přístupy stále předmětem vývoje [85].

3.5.1 Pyrometalurgie

Pyrometalurgické metody jsou založeny na myšlence využití vysokých teplot pro změnu fyzických i chemických vlastností materiálu, vedoucí k separaci kovů zpravidla z jejich oxidů do formy slitiny. Recyklace pyrometalurgickou metodou funguje pro LIB obdobně jako pro nikl-metal hydridové (NiMH) baterie. Nejčastěji využívané metody pro recyklaci jsou kalcinace, pražení, uhlíková redukce a tavení [86].

Prvním metodou je nízkoteplotní proces kalcinace. V tomto procesu jsou při teplotách cca 700 stupňů za přítomnosti inertní atmosféry rozkládány a vypařovány organické látky jako elektrolyt a pojiva. Katodový materiál je tak uvolněn z kovových fólií a prochází strukturálními změnami, které zvyšují účinnost následného louhování oxidů kovů v kyselině sírové. Plyny vzniklé při procesu mohou být dále zpracovávány [87].

Metoda pražení je využívána zejména pro NMC články. Při pražení je materiál zahříván na teploty od 450 do 800 °C po dobu 15 minut až dvou hodin v závislosti na vstupním materiálu. Celý proces probíhá za přítomnosti kyslíku, v němž uhlík zcela zoxiduje. Pražený materiál se následně rozmělní a magneticky separuje. Výstupem tohoto procesu jsou produkty uhličitany lithný (Li_2CO_3), nikl, kobalt a oxid manganatý (MnO) [88].

Uhlíková redukce je další metodou zpracování odpadních LIB. K recyklovanému materiálu je přidáno 10-20 % uhlíku, který působí jako redukční činidlo. Proces probíhá při teplotách 400-800 °C za vzniku oxidů uhlíku CO_x , niklu, kobaltu, lithia a uhličitany lithného (Li_2CO_3) nebo oxidu lithného (Li_2O). Metoda uhlíkové redukce není díky nižším teplotám značně energeticky náročná a lithium je vyloučeno v poměrně dobře zpracovatelné formě solí [89].

Nejjednodušší metodou je tavení, kdy jsou odpadní LIB vpraveny do pece, v principu obdobně jako vysoké pece pro výrobu železa, a za vysokých teplot až 1550 °C jsou zpracovávány. Pro podpoření tavení a tvorbu strusky je obvykle přidáváno tavídko nejčastěji oxid křemičitý (SiO_2). Ve formě slitiny jsou vyloučeny kobalt, nikl, měď, železo, mangan. Zbylá struska obsahuje hliník a lithium. Z důvodů nízkých koncentrací se však již dále nezpracovává, a tak jsou kovy ztraceny. Tavení je energeticky náročné a je při něm uvolňováno značné množství škodlivých plynů [89].

Použití vhodné pyrometalurgické metody je závislé zejména na typu zpracovávaného materiálu. Účinnost celého procesu se pohybuje mezi 70-80 %. Pro zvýšení účinnosti je tak obvykle kombinovaný s hydrometalurgickými procesy. Výhodami pyrometalurgie jsou zejména možnost využití stávající technologie a zpracování velkých objemů materiálu. Mezi nevýhody patří nemožnost použití pro LFP, energetická náročnost a obtížné čištění vzniklých toxických plynů [89].

3.5.2 Hydrometalurgie

Technologie hydrometalurgie lze rozdělit na dvě fáze. První fází je louhování vstupního materiálu, druhou pak zpětné získávání kovů z vyluhu. Jako činidlo jsou používány roztoky bakterií, alkálií nebo kyselin (ať už organických či anorganických). Zpětné získávání prvků je realizováno za použití rozpouštědel, elektrolýzy, vysrážení, iontové výměny a dalších. Předností hydrometalurgie ve srovnání s pyrometalurgickou technikou jsou nízké emise, nízká energetická náročnost a vysoká míra efektivity získávání kovů s vysokou čistotou. Obecně lze tedy hydrometalurgii považovat za vhodnější metodu pro recyklaci. Hydrometalurgie má však také své nevýhody. Jednou z nich je požadavek na třídění baterií, tím jsou zvýšeny náklady a složitost celého procesu recyklace. Dalším problémem je separace hliníku, mědi, železa, manganu, niklu a kobaltu ve vyluhovacím roztoku kvůli jejich obdobným chemickým vlastnostem. Poslední nevýhodou jsou vznikající náklady na likvidaci odpadních vod po procesu [86].

Loužení má v celkovém procesu zásadní význam. Cílem je rozpustit a přeměnit kovy použité v bateriích na ionty kovů ve vyluhovacím roztoku. Nejčastěji je využíváno anorganických kyselin jako je kyselina sírová, chlorovodíková, dusičná či fosforečná v kombinaci s peroxidem vodíku

nebo siřičitanu sodného jako redukčních činidel. Tato činidla zajiřtují lepší srážlivost kovů a tím zvyšují efektivitu procesu. Využití organických kyselin jako je kyselina citronová, řtavelová, jablečná nebo askorbová (vitamin C) je vhodné pro snížení enviromentální náročnosti. Při jejich využití však proces louhování ale nevykazuje takovou efektivitu a je časově náročnější. To obdobně platí i pro louhování za pomoci bakterií. Alkalické loužení, například hydroxidem sodným, lze využít pro selektivní rozpouštění hliníku. Ostatní kovy použité v bateriích jsou totiž v alkáliích nerozpustné [86].

Rozpuštěné prvky je z roztoku nutné dále separovat a z výluhu vyloučit. Pro dosažení takového výsledku je vzhledem ke složitosti loužicích roztoku nutné využít zpravidla více metod, jako je třeba kombinace srážení a extrakce rozpouštědlem. Před získáváním cenných kovů je vhodné roztok zbavit nečistot na bázi železa, mědi a hliníku. Následně jsou použita rozpouštědla například Cyanex 272, kterým je získáván kobalt, D2EHPA pro získání manganu kobaltu a niklu, či N1923 pro získání titanu. Srážením za pomoci kyseliny fosforečné je získáváno lithium či železo. Metoda vysrážení je vhodná zejména pro svou nenáročnost na vybavení a energii. Výstupem jsou zpravidla lithnaté karbonáty a hydroxidy kovů. Celková účinnost hydrometalurgické metody dosahuje 80 až 90 % [86], [89].

3.5.3 Kombinování recyklačních metod

Kombinací pyrometalurgického a hydrometalurgického procesu lze zefektivnit průběh recyklace. Pyrometalurgickou cestou jsou recyklovány železo, hliník, měď někdy i kobalt, které jsou vyloučeny v podobě slitiny. Zbývá struska je pak hydrometalurgicky loužena pro získání lithia a niklu. Pokud není kobalt vyloučen v pyrometalurgické části bývá loužen v podobě oxidu kobaltu spolu s karbonátem lithia a oxidem niklu [85].

3.5.4 Přímá recyklace

Metody přímé recyklace jsou zaměřeny na bezprostřední revitalizaci aktivního materiálu LIB. Zatímco pyrometalurgické a hydrometalurgické metody rozloží aktivní materiály až na jednotlivé prvky, přímá recyklace obnovuje strukturu a poměry prvků v materiálu. Revitalizované materiály tak mohou být dodány pro výrobu nové baterie. Z pohledu enviromentální zátěže se jedná o nejpřívětivější metodu, kdy lze v porovnání s metalurgickými procesy uspořit až 50 % energie a snížit až 85 % emisí. Značnou výhodou je také nižší ekonomická náročnost procesu. Problémem pro průmyslový rozvoj je složitost a technologická náročnost revitalizace. Ta je značně odlišná dle typu chemie baterie, přesného složení a míry degradace [90].

3.6 Enviromentální dopady recyklace lithium-iontových baterií

Recyklace LIB přináší velké výhody v oblasti úspory přírodních zdrojů. Přibližným odhadem se jedná o 51,3% úsporu vůči scénáři kdy by materiály nebyly dále využívány. Úspory jsou tvořeny především snížením spotřeby fosilních paliv a přírodních zdrojů nezbytných pro těžbu prvotních materiálů [91].

Nicméně, samotné recyklační zpracování přináší mnoho technologických výzev. Způsobů recyklace LIB je mnoho, a ačkoliv výstupní materiály dvou procesů mohou být stejné, každý může mít jiný enviromentální dopad. Proto je nutné veřkeré recyklační kroky či fáze podrobit komplexním vyhodnocením, jejich výsledky hodnotí implementovaný způsob recyklace, energetickou náročnost, kvalitu výstupních surovin, produkovaný odpad či logistiku [91].

Pro vyhodnocení dopadů výrobků a procesů je standardně využíváno analýzy životního cyklu LCA (*life cycle assessment*), který umožňuje posoudit odlišné způsoby recyklace realizované v různých podmínkách a vyjádřit výsledek jako míru dopadu v rámci enviromentálních dopadových kategorií. Pro LIB jsou z hlediska míry dopadu nejvýznamnější kategorie globálního oteplování (GWP), vyčerpání přírodních zdrojů (ADP) a eutrofizace vod [92].

Před samotným vyhodnocením je nutné stanovit, jaká část životního cyklu bude v rámci analýzy vyhodnocována. Celý životní cyklus výrobku, který je ukončen s celkovou ztrátou materiálů, tj. nedochází k recyklaci či sekundárnímu využití, je vyhodnocován metodou z kolébky do hrobu (*cradle to grave*). Pokud dochází k opakovanému znovuvyužití materiálů a lze je recyklovat a využívat prakticky do nekonečna je používána metoda z kolébky do kolébky (*cradle to cradle*). Pro složité procesy s velkou přidanou hodnotou je vhodná analýza od brány k bráně (*gate to gate*). Ta umožňuje zachytit libovolnou část životního cyklu jako například pro baterie výroba, využití v rámci BSAE, či pouze odpadní zpracování. LCA modely jednotlivých fází životního cyklu a jejich výsledky lze sjednocovat s dalšími analýzami jednotlivých fází, dokud nebude získán výsledek pro celý životní cyklus. Vyhodnocené procesy lze pak jednoduše mezi sebou porovnávat a hledat prostor pro jejich optimalizaci. [93][91]

3.7 Ekonomické dopady recyklace lithium-iontových baterií

Ekonomiku recyklace lze označit jako ekonomiku obnovy zdrojů. Cílem je vytvoření cirkulární ekonomiky, v níž jsou materiály opětovně využívány oproti ekonomice lineární, kde druhotné zdroje končí jako odpad. Zda se vyplatí využívat druhotné suroviny závisí zejména na jejich ceně, která musí být dostatečně konkurenceschopná vzhledem k nákladům na prvotní suroviny. Mezi další faktory patří stále zajištění dostatečného přísunu druhotných zdrojů do výroby [94].

Výsledná cena druhotného materiálu je určena náročností z jeho zisku. Projevují se zde zejména transportní náklady, energetická náročnost a velikost počáteční investice do technologie. V případě produktů získávaných z baterií má v neposlední řadě vliv také světový trh [95].

Navrhované procesy recyklace je nutné ekonomicky vyhodnocovat. Například pomocí citlivostních analýz či prostým výpočtem nákladů a výnosů lze hledat nejvíce ekonomicky variabilní složky a kroky procesu na ně navázané. Tyto kroky je dále možné technologicky optimalizovat.

KAPITOLA 4: EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

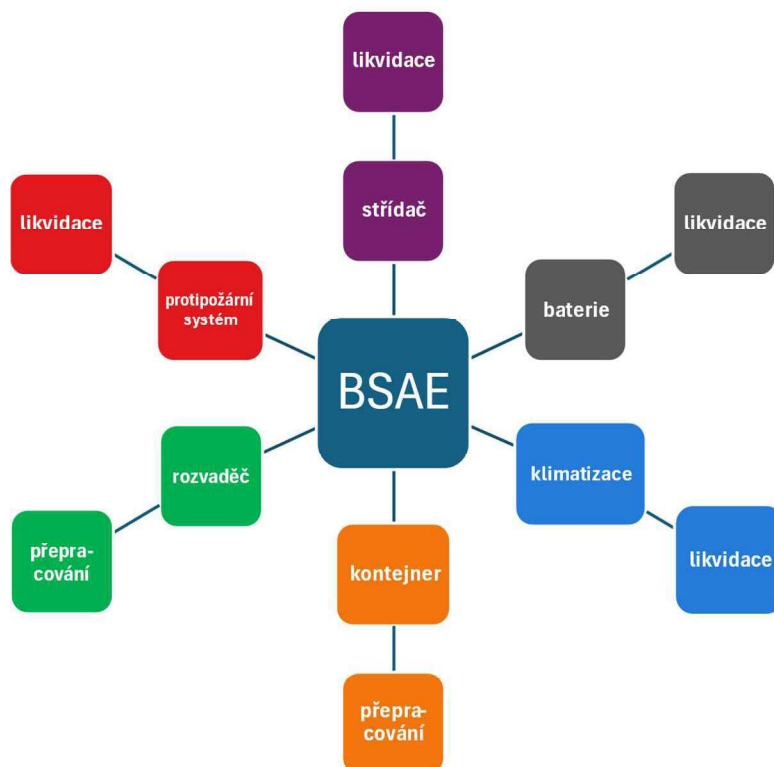
Z pohledu materiálového složení LIB obsahují vzácné a cenné kovy jako Co, Ni, Li, Mn, Cu a Al. Recyklace těchto materiálů, a zejména pak jejich následné druhotné využití, přináší mnoho výhod, z nichž nejvýraznější je zachování přírodních zdrojů, a s tím spjaté snížení enviromentální zátěže.

Aktuálním trendem je zavádění cirkulárního života LIB, jež je i legislativně podporován. Proto je nutné recyklační procesy vhodně optimalizovat pro získání většího množství prvků, případně nacházet nové způsoby, jak zvýšit jejich ekonomickou výkonnost a dále snižovat enviromentální zátěž. Cílem experimentální části je enviromentální a ekonomické zhodnocení navrženého recyklačního procesu pro bateriové úložiště založené na lithium-iontové technologii.

4.1 Případová studie

Náplní případové studie je BSAE, jehož hlavní úlohou bude poskytování služby frekvenční regulace. Kapacita akumulace, odpovídá již provozovanému BSAE umístěnému např. v areálu elektrárny Tušimice. Maximální množství skladované energie je 2,8 MWh se špičkovým výkonem až 2,5 MW [96]. Jako akumulační prvek je použito 409 bateriových modulů, každý obsahující 24 článků. Celkem je tak použito 9816 článků založených na NMC technologii. Uvažovaný typ modulů je používán zejména v elektrických vozích, avšak jeho stacionární aplikace nejsou výjimkou. Proto popisované řešení charakterizuje i možnost druhotného využití baterií z elektrických vozidel.

Elektrické vybavení tvoří čtyři beztransformátorové hybridní měniče MEGAREVO MEGA0630 každý o výkonu 630 kW a jedna rozvodnice nízkého napětí (NN). Pro udržení stálého klimatu jsou uvažovány dvě chladicí jednotky CXACC12536W o tepelném výkonu 12,5 kW každá. Zajištění protipožární bezpečnosti je řešeno šesticí tlakových lahví s náplní 23,4 kg dusíku a rozvodem tohoto plynu. Vše je umístěno do kovového lodního kontejneru. Rozdělení hlavních komponent, jež bude využito také pro vyhodnocení enviromentálních dopadů recyklace BSAE, znázorňuje Obr. 4-1.



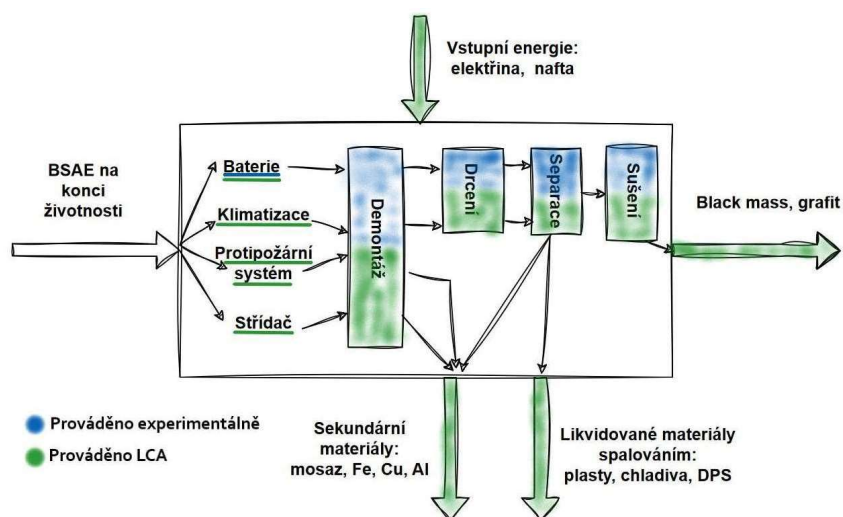
Obr. 4-1 Rozdělení na jednotlivé komponenty se stanoveným způsobem konce života.

Životnost úložiště je závislá především na životnosti baterií, která se v režimu poskytování služeb frekvenční regulace pohybuje v rozmezí 8-10 let. U protipožárních systémů je životnost uvažována 15 let, u měničů 10 let a u klimatizací v mírném pásmu 12 let. Z důvodu poměrně obdobné doby životnosti klíčových zařízení úložiště, budou po uplynutí doby života baterií i tato zařízení likvidována. Pro kontejner, jehož životnost je až 30 let je zvoleno přepracování. Stejný scénář konce života je navržen u rozvodnice, jež může být v průběhu let modernizována.

Navržená technologie likvidace je prováděna jako recyklační předzpracování. To je u odpadních bateriových článků založeno na myšlence oddělení částí článku a jejich zpracování, tak aby bylo dosaženo co nejkvalitnějšího výstupního produktu. Dále je také diskutováno možné rozšíření až do úplné recyklace pomocí pyrometalurgických a hydrometalurgických metod.

V rámci recyklační předpřípravy bylo experimentálně provedeno odstranění obalů, separování katody, anody a aktivních hmot z jejich povrchu. Elektrody jsou rozděleny na kusy a podrobeny výpalu. Výpal odstraní veškeré organické části jako elektrolyt, pojiva a separátor. Aktivní materiál je z kovových fólií uvolňován pomocí ultrazvuku pouze ve vodě z důvodu snížení enviromentální a ekonomické zátěže. Získané kovy jsou určeny k přímému prodeji. Zbýlý výstup black mass a grafit ve formě prášku jsou určeny pro další zpracování nejlépe hydrometalurgické. Díky použití ultrazvuku jsou získány s vysokou čistotou zbytkovou hodnotou.

Enviromentální a ekonomické analýzy recyklace budou založeny na navrženém scénáři zpracování uvažovaného BSAE, jež znázorňuje Obr. 4-2, a získaných experimentálních datech.



Obr. 4-2 Schematické znázornění posloupnosti procesů recyklační předpřípravy a hranice uvažované při zpracování BSAE pomocí LCA.

4.2 Laboratorní vybavení

Experimentální část, věnující se recyklační předpřípravě, probíhala ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, Ústavem skla a keramiky.

4.2.1 Komorová pec

Pro výpal vzorků aktivního materiálu bylo použito komorové pece, Obr. 4-3, bez vakua či jiné ochranné atmosféry. Výchřev byl zajišťován odporovým topným tělesem. Tyto typy pecí jsou hojně využívány pro experimentální činnost z důvodu malých rozměrů vůči velikosti prostoru pro vsázku, možnosti ohřevu libovolných materiálů a konstrukční jednoduchosti. Zásadní nevýhodou dlouhá doba ohřevu a nerovnoměrné rozložení teploty uvnitř pece. Rozdílné rozložení teploty lze částečně eliminovat použitím topných těles na více stěnách.



Obr. 4-3 Rychlovýpalová komorová pec výrobce Clasic s maximální teplotou 1200°C.

4.2.2 Ultrazvukový homogenizátor

Principem ultrazvukového homogenizátoru, Obr. 4-4, je využívání intenzity ultrazvukových vln. Jejich působením je ve vzorku vytvářen smykový a tlakový gradient. Tlakový gradient pak způsobí vznik kavitace, jež napomáhá homogenizaci a narušuje povrch ponořených těles. Mezi faktory ovlivňující účinnost homogenizačního procesu se řadí zejména amplituda, délka trvání a frekvence ultrazvukových vln. Homogenizátor je složen z řídicí jednotky, piezoelektrického měniče a sondy, jež se ponořuje do vzorku. Ultrazvukový generátor disponuje výkonem až 200 W. Nastavení amplitudy, času a frekvence lze na přístroji uložit do paměti a je tak možné zajistit u každého vzorku stejný cyklus.



Obr. 4-4 Ultrazvukový homogenizátor Bandelin sonoplus HD 2200 se zpracovávaným vzorkem.

4.3 Laboratorní příprava

Uvedené kapitoly podrobně ilustrují postup získávání zpracovávaných vzorků materiálu, jejich zpracování a získané výsledky experimentu.

4.3.1 Kompozice bateriového modulu

Experimentálně bylo hodnoceno odpadní zpracování bateriového modulu využívaného v plně elektrickém vozidle. Tyto či jim podobné moduly jsou používány také v BSAE. Konstrukce modulů je však variabilní a může se lišit. Získané výsledky tedy plně prezentují zpracování pouze tohoto specifického typu, uvedeného na Obr. 4-5, a pro jiné konstrukční varianty modulů se mohou lišit.

Pouzdro modulu musí zajišťovat požadovanou mechanickou odolnost a dobrý odvod tepla. Z tohoto důvodu je kryt modulu vyroben z duralu. Při výrobě modulu jsou články vloženy a zavařeny do hliníkového pouzdra. Díky tomu může být demontáž modulu komplikovaná. Ve stávajících recyklačních procesech jsou tak moduly typicky drceny v rámci celků. Pro námi zvolenou metodu recyklačního předzpracování není drcení optimálním způsobem a pro otevření zkušebního modulu byl duralový kryt odfrézován. Díky tomu nebyly samotné články nijak poškozeny.

Tab. 4-1 Specifikace experimentálního modulu.

Rozměry VxŠxH (mm)	107,5x225x590
Hmotnost (kg)	32
Kapacita (Ah/kWh)	234/6,85
Napětí nominální (V)	29,6
Max. vybíjecí proud (A)	1000
Chemie	NMC
Počet článků	24



Obr. 4-5 a) Bateriový modul s odstraněným krytem. b) Zbýlý kryt modulu s přilepenými články.

Sada článků je opatřena pásky na bázi polyuretanové pěny zajišťující prostor pro rozměrové změny článků. K zbytku obalu modulu je sada článků připojena pomocí teplovodivého tmelu, který vyplňuje mezery mezi články a zajišťuje dobrý tepelný kontakt s obalem. Tmel VM 1802 je tvořen polymerem na bázi směsi arylfosfátů a hydratovaných oxidů hliníku s přítomností rutilu (TiO_2) a korundu (Al_2O_3). Uchytení v něm lze využít při automatizovaném otevření článků, jež bude provedeno v rámci recyklace modulu.

Z obrázků a dosavadní praxe vyplývá, že současný design není jakkoliv zamýšlen pro další zpracování. Právě náročnost rozebírání je jednou z významných položek na konečných nákladech recyklace. Je zde dostatečný prostor pro změnu designu bateriového modulu, který by usnadnil proces přípravy pro recyklaci [74].

4.3.2 Rozebrání bateriového článku

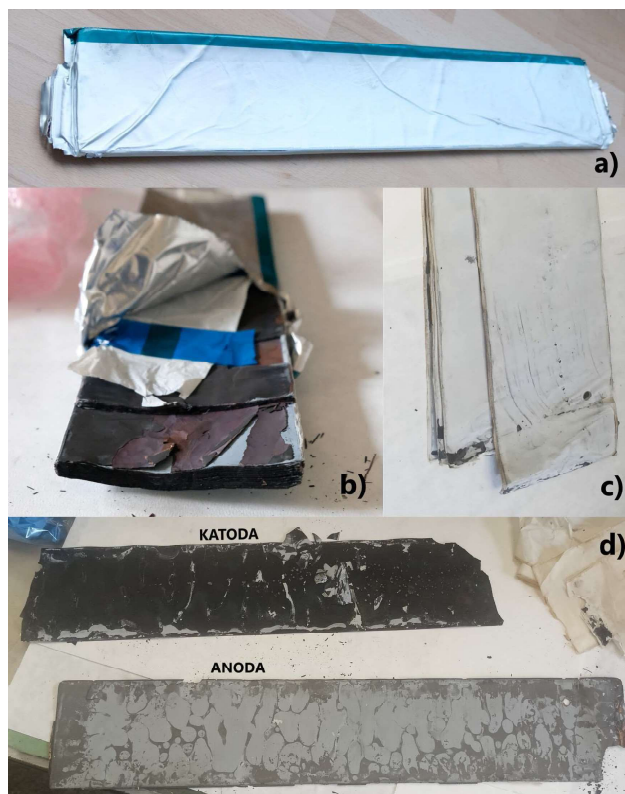
Jako vzorek byl extrahován jeden článek z hluboce vybitého bateriového modulu Obr. 4-6 a), jeho základní charakteristika je uvedena v Tab. 4-2. Chemická kompozice katody odpovídá NMC712.

Tab. 4-2 Specifikace separovaného článku.

Rozměry VŠH (mm)	8,65x100x548
Hmotnost (kg)	1,1
Kapacita (Ah)	78
Napětí nominální (V)	3,67
Max. vybíjecí zatížení	3 C
Katoda	Al + LiNi _{0,7} Mn _{0,1} Co _{0,2} O ₂
Anoda	Cu + Grafit
Elektrolyt	LiPF ₆ (DMC:DEC 1:3)
Separátor	PE/PVDF

Otevření sáčkového článku s odstraněnými vývody probíhalo v laboratorní digestoři pomocí keramického nože. Byť byly články vybité je dobrou praxí používat nevodivý nástroj. Lze tak minimalizovat možnost vznícení způsobeného zkratem i při práci s nabitým článkem.

Po odstranění sáčkového obalu tvořeného hliníkovou fólií s polymerním povlakem je nutné přerušit ještě pět pásků svazujících sety 19 anodových a 18 katodových plátů, ilustrovaných na Obr. 4-6 b). Samotná katoda je vložena do obálky, která plní funkci separátoru, jak je vyobrazeno na Obr. 4-6 c). Z oddělené katody a anody, dle Obr. 4-6 d), byly vytvořeny vzorky o rozměrech 2,5x2,5 cm, jež byly dále zpracovávány. Povrch elektrod je pokryt bílou mapou, tvořenou zbytky fluóru po částečném odpaření elektrolytu LiPF₆ a zbytky pojiv na bázi PVDF.

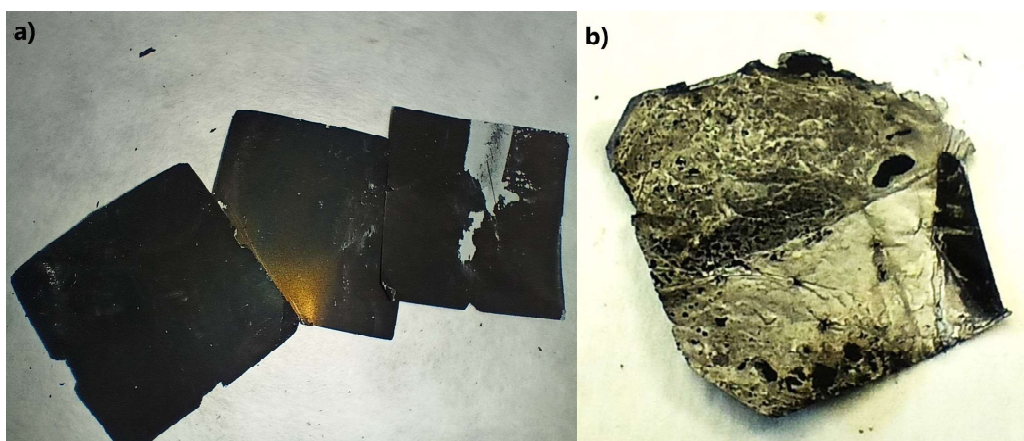


Obr. 4-6 a) LIB článek, b) otevřený článek, c) katoda v separátorové obálce, d) katodové a anodové pláty.

4.3.3 Metoda separace aktivních hmot

Z anody a katody bylo pomocí čtvercové raznice o délce hrany 2,5 cm vytvořeno množství vzorků, konkrétně 30 ks z katody a 40 ks z anody, dle Obr. 4-7 a). Pro porovnání a jako ilustrace aktuálních procesů, byl do zpracování také zařazen vzorek bateriové drtě frakce do 2 mm. Veškeré vzorky byly naváženy a následně v oddělených keramických kelímcích vypalovány. Teplota výpalu je stanovena na 650 °C při této teplotě jsou odstraněny veškeré organické složky, jako je elektrolyt a PVDF pojivo. Zároveň však nedochází k výrazné oxidaci grafitu, tj. jeho přeměně na CO₂. Teplotní křivka výpalu po zapnutí pece stoupala 5 °C·min⁻¹, při dosažení cílené teploty byla pec udržována 2 h na 650 °C a následovalo její samovolné dochlazení. Vypálený materiál byl následně znovu vážen, čímž byly stanoveny ztráty výpalem.

Pro srovnání účinnosti separace aktivního materiálu od kovových fólií byly do třech kelímků vloženy jednotlivé vypálené čtverce. Poslední vzorek tvořil zbytek vypáleného materiálu. Bateriová drť byla rozdělena na čtyři vzorky o hmotnosti přibližně 10 g. Takto připravené vzorky se byly opět naváženy a následně zality 60 ml demineralizované vody.



Obr. 4-7 Zpracovávané vzorky katody a) před výpalem b) po výpalu a ultrazvuku.

Zpracování vzorku ultrazvukem trvalo 2 minuty za stálého míchání magnetickým míchadlem při maximálním výkonu 60 W.

V následujícím kroku bylo provedeno oddělení velkých částí, které tvoří kovové fólie, skrze síto, viz Obr. 4-7 b). Poslední krok před získáním hlavního produktu recyklační předpřípravy, tedy black mass, bylo její vysušení. Všechny vzorky tak byly na 3 dny vloženy do sušící komory při vnitřní teplotě 80 °C. U suchých vzorků, zobrazených na Obr. 4-8, byla stanovena hmotnost každé části čímž mohou být určeny ztráty v celém procesu.



Obr. 4-8 Oddělená a vysušená black mass.

4.3.4 Získané výsledky

Prezentované výsledky výpalu v Tab. 4-3, byly získány na základě pěti vzorků. Vzorek Katoda byl vytvořen z jednoho katodového plátu. Vzorek Katoda mix byl vytvořen z více katodových plátů z různých článků jednoho modulu. Analogicky tak byly vytvořeny také vzorky anodové. Vzorek bateriové drtě frakce cca do 2 mm obsahoval všechny části článku, bez obalu.

Elektrolyt v experimentálním článku tvoří přibližně 6,8 % jeho celkové hmotnosti. Separátor pak tvoří dalších 3,8 %. Přesný hmotnostní podíl použitého pojiva v článku bohužel znám není, avšak obvykle činí 3,4-4,5 % celkové hmotnosti [97]. U vzorku drti, v Tab. 4-3, je tak hmotnostní úbytek, dle podílu odstraněných organických složek, v očekávaných hodnotách. U separovaných částí bohužel nelze stanovit na kolik byl absorbován elektrolyt v katodovém materiálu a na kolik v anodě, která také mohla částečně již oxidovat.

Tab. 4-3 Hmotnostní bilance vzorků-vypalování.

Vzorek	Katoda	Katoda mix	Anoda	Anoda mix	Drť
Vsázka (g)	8,077	18,237	14,576	15,97	53,957
Vypálená vsázka (g)	7,641	17,15	10,102	12,069	45,868
Úbytek hmotnosti (g)	0,435	1,087	4,474	3,901	8,089
Úbytek hmotnosti (%)	5,391	5,961	30,693	24,427	14,991

Hmotnostní úbytky v Tab. 4-3 jsou v případě separované katody a anody celkově vyšší než u bateriové drtě. Odtud je zřejmé, že individuální separace těchto materiálů je z hlediska hmotnostního úbytku, a tedy celkové separace od proudových kolektorů, účinnější a při recyklační předpřípravě by bylo doporučeno tento vliv zohlednit.

Separace aktivních vrstev pomocí ultrazvuku je teoreticky bezztrátová, přesto v experimentu ke ztrátám došlo zřejmě vlivem oplachu filtračního síta mezi vzorky průměrné ztráty pro katodové vzorky dosáhly 5,3 % pro anodové vzorky 7,2 % a pro bateriovou drť 2,5 %.

4.4 Enviromentální zhodnocení systému recyklace BSAE

Uvedené enviromentální hodnocení zaměřené na recyklaci BSAE je založeno na posouzení životního cyklu známém jako life cycle assessment (LCA). Provedená analýza je formy Cut-off (U). Tedy veškeré vstupy z BSAE jsou uvažovány jako počátečně bezemisní. Pro získání výsledků enviromentálního dopadu navržených procesů byl použit modelační software SimaPro ver. 9.5.0.0 s databází Ecoinvent 3.0. Kdekoliv to bylo možné byla u vstupů použita data dostupná od výrobců zařízení v opačném případě byla použita data z databáze.

Vlastní scénář recyklace BSAE byl zasazen do prostředí České republiky. Tomu odpovídají navržené vzdálenosti a způsoby transportu jednotlivých částí úložiště, způsoby zpracování a výstupy procesů. Na základě těchto předpokladů jsou stanoveny hranice LCA, které zobrazuje Obr. 4-2.

Vyhodnocované environmentální kategorie dopadu byly vybrány na základě nejvýznamnějších dopadových kategorií recyklačního předzpracování bateriových celků. Ty, ve srovnání s ostatními komponenty, disponovaly nejvýznamnějším environmentálním vlivem. Pro ostatní části byly zvoleny kategorie stejné, a to z důvodu jejich následného srovnání. Vybrané kategorie jsou následující: klimatická změna, eutrofizace vod a využívání zdrojů minerálů a kovů.

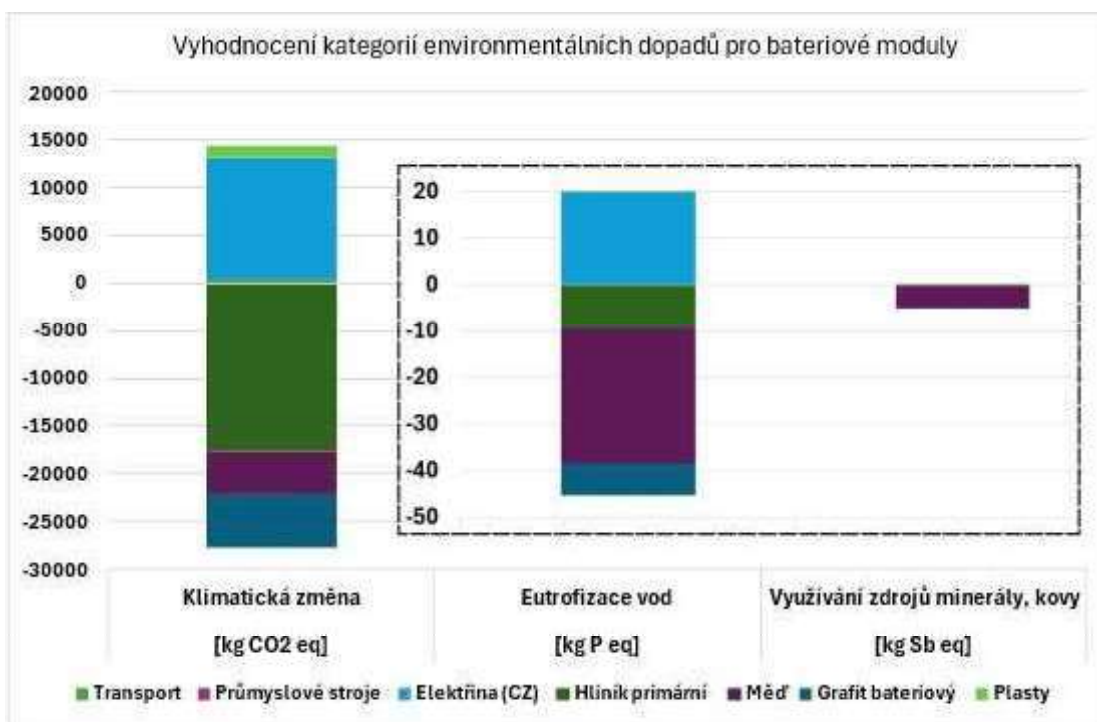
4.4.1 Enviromentálního zhodnocení: bateriové moduly

Dle postupů realizovaných experimentálně je navržena souslednost procesních kroků, jejich parametry a celková účinnost zpracování. Výstupem jsou oddělené Al, Cu části a suchý grafit společně s vysoce kvalitní black mass. Jednotlivé kroky, znázorněné na Obr. 4-9, jsou koncipovány s ohledem na šetrné a co nejméně energeticky náročné zpracování modulů.



Obr. 4-9 Modelované procesní schéma recyklačního předzpracování bateriových modulů.

Vstupní materiál je tvořen 409 demontovanými moduly o celkové hmotnosti 13 088 kg, které jsou transportovány do zpracovatelského závodu. Vykládka a veškerá manipulace s materiálem v areálu je zajišťována elektrickým vysokozdvížným vozíkem. Vybíjení jednotlivých modulů je navrženo s rekuperací zbylé energie do odporových topných spirál pece, jež slouží pro vypalování materiálů. Tento navržený způsob vybíjení může ušetřit nutnou vstupní energii. Množství rekuperované energie je stanoveno přibližně na 2,5 kWh/modul. V rámci frézování je odstraněna většinová část obalu modulu. Výstupem tohoto kroku jsou články přichycené na hliníkové desce, jak je uvedeno na Obr. 4-5 b). Pevného uchycení v teplovodivém tmelu je využito při rozebírání třemi robotickými rameny. V této části jsou sáčkové články naříznuty a z nich vyjmuty sady elektrod, které jsou později posledním ramenem s přísavkovým nástavcem třizeny na katody a anody. Vytřízený materiál je odděleně stříhovou drtičkou rozmělněn a vypálen. Po výpalu následuje očištění proudových kolektorů ve vodní ultrazvukové lázni po dobu 2 min. očištěné kovové fólie jsou od zbytku aktivních materiálů oddělovány filtrací. Voda je pro úsporu energie nejprve oddělována v odstředivce. Pevné zbytky (výstupní black mass a grafit) s obsahem vody, okolo cca 55 %, jsou dosušeny v sušící komoře. Výsledné dopady procesu recyklačního předzpracování bateriového úložiště, tj. 13,09 t NMC modulů, ukazuje graf na Obr. 4-10.



Obr. 4-10 Výsledky enviromentálních dopadů – bateriové moduly.

Výsledky všech srovnávaných kategoriích jsou celkově záporné, tedy environmentálně benefiční. Výraznou složkou v kategorii klimatická změna je spotřebovaná elektrická energie, ta se týká zejména části výpalu. Možné snížení dopadů v této kategorii by mohla řešit energie získávaná z bezemisních zdrojů instalovaných např. v areálu recyklační linky. Kategorie eutrofizace vod a využívání zdrojů minerály, kovy jsou z důvodu viditelnosti přiblíženy výřezem.

4.4.2 Enviromentálního zhodnocení: protipožární systém

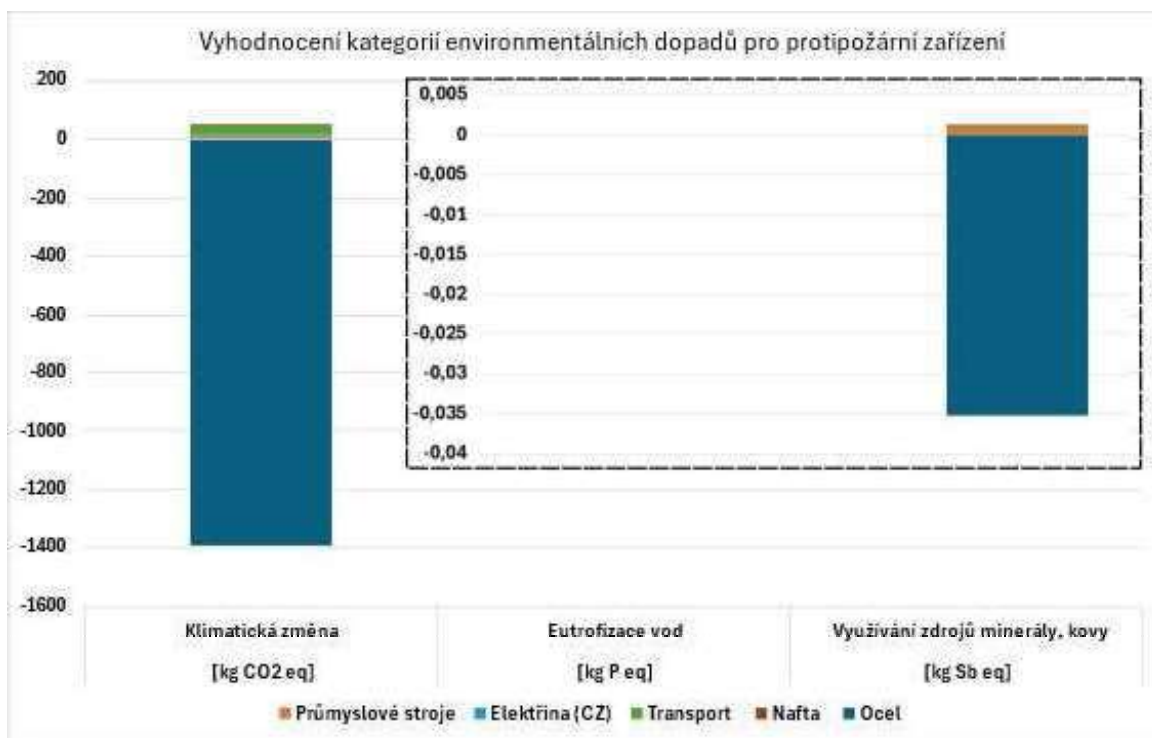
Základ protipožárního systému v uvažovaném úložišti tvoří čtyři ocelové tlakové lahve plněné čistým dusíkem. Pro modelování dopadu je třeba znát druh a množství použitých materiálů. Na základě dostupných dat výrobců je jedna lahev o celkové hmotnosti 93,62 kg tvořena 70,2 kg oceli a 23,41 kg plynného dusíku.



Obr. 4-11 Navržený proces likvidace protipožárního zařízení.

První krok likvidace jež zobrazuje Obr. 4-11 demontáž je realizována za použití ručního nářadí. Úhlová bruska o hmotnosti 4 kg a rázový utahovák vážící 2,3 kg spotřebují 1,28 kWh a jsou účelově použity pouze 1x. Transport je zajištěn užitkovým vozidlem do vzdálenosti 40 km, celkem se tedy jedná o 14,96 tkm (tunokilometrů). Vypuštění dusíku představuje v modelu čistý tok známý jako vypuštění do atmosféry (*emissions to air*). V části šrotování jsou lahve rozstříhány na menší kusy tvořící sekundární materiál pro další použití.

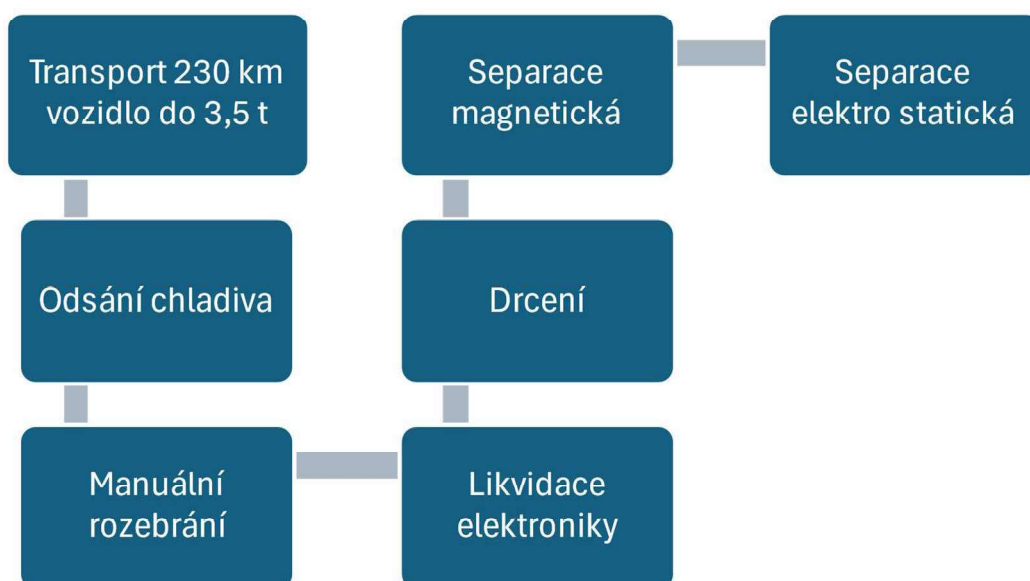
Graf na Obr. 4-12 znázorňuje vlivy recyklace v jednotlivých dopadových kategoriích. U všech zkoumaných je celkový výsledek záporný. Recyklace tedy končí enviromentálním benefitem.



Obr. 4-12 Výsledky environmentálních dopadů – protipožární zařízení.

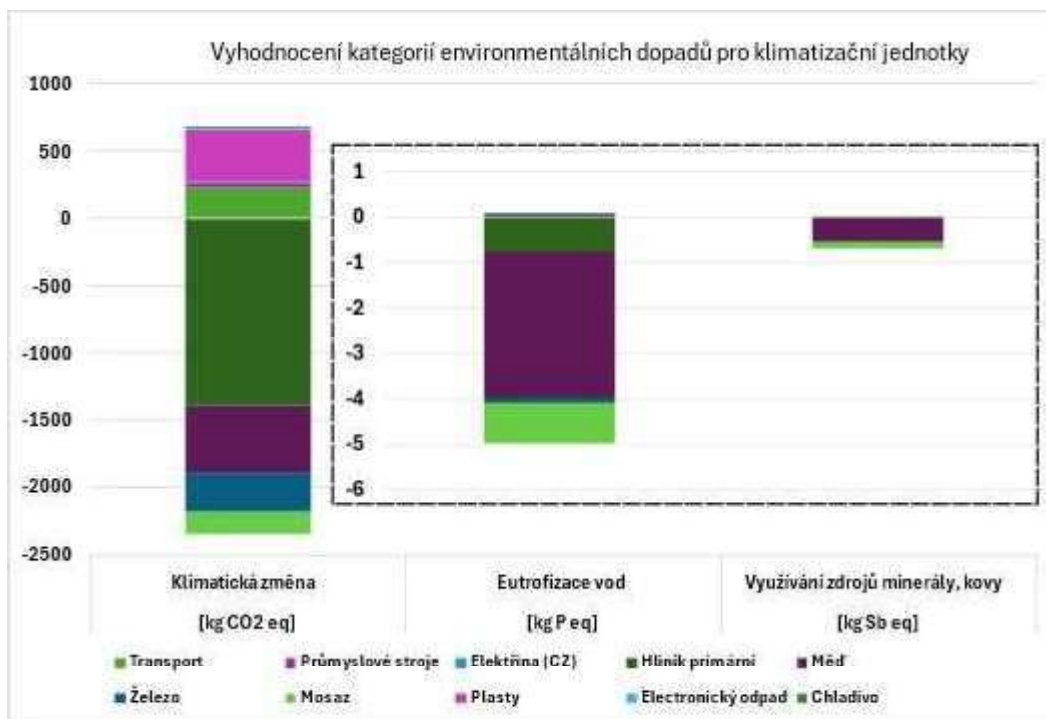
4.4.3 Enviromentálního zhodnocení: klimatizační jednotky

Klimatizační jednotky obsahují velmi široké spektrum materiálů vhodných pro druhotné použití, ale i pro likvidaci náročných součástí, zejména chladivo. Častým chladicím médiem jsou plynné směsi na bázi fluorovaných uhlovodíků. Potenciál globálního oteplování dnes používaných chladiv může dosahovat až 3985 GWP. Jejich likvidace je tak legislativně řízena. Odsáté chladivo lze přepracovat destilací a znovu použít. Úplný konec života chladiva však končí zpravidla spalováním, jež v navrženém procesu na Obr.4-13 modelováno.



Obr. 4-13 Modelované procesní schéma recyklace klimatizačních jednotek.

Dvě použité klimatizační jednotky celkově vážící 490 kg obsahují materiály v následujícím hmotnostním rozložení Fe 181,3 kg, Al 63,7 kg, Cu 73,5 kg, mosaz 28 kg, plasty 122,5 kg chladivo 7 kg a elektronika 14 kg tyto hmotnostní podíly jsou zpracovány na základě [98]. V recyklačních procesech zaměřených na chladicí techniku je nejprve realizováno odsání chladiva a poté manuální demontáž, za pomoci ručního nářadí, při níž jsou odstraněny prvky elektroniky a velké části. Zbylý materiál je stříhovým drtičem rozmělněn a dále separován. Magneticky Fe, elektrostaticky pak kovy neželezné Al, Cu, mosaz a nakonec plasty, pro které je uvažována likvidace spalováním. Enviromentální dopady zobrazuje graf na Obr. 4-14.



Obr. 4-14 Výsledky enviromentálních dopadů – klimatizační jednotky.

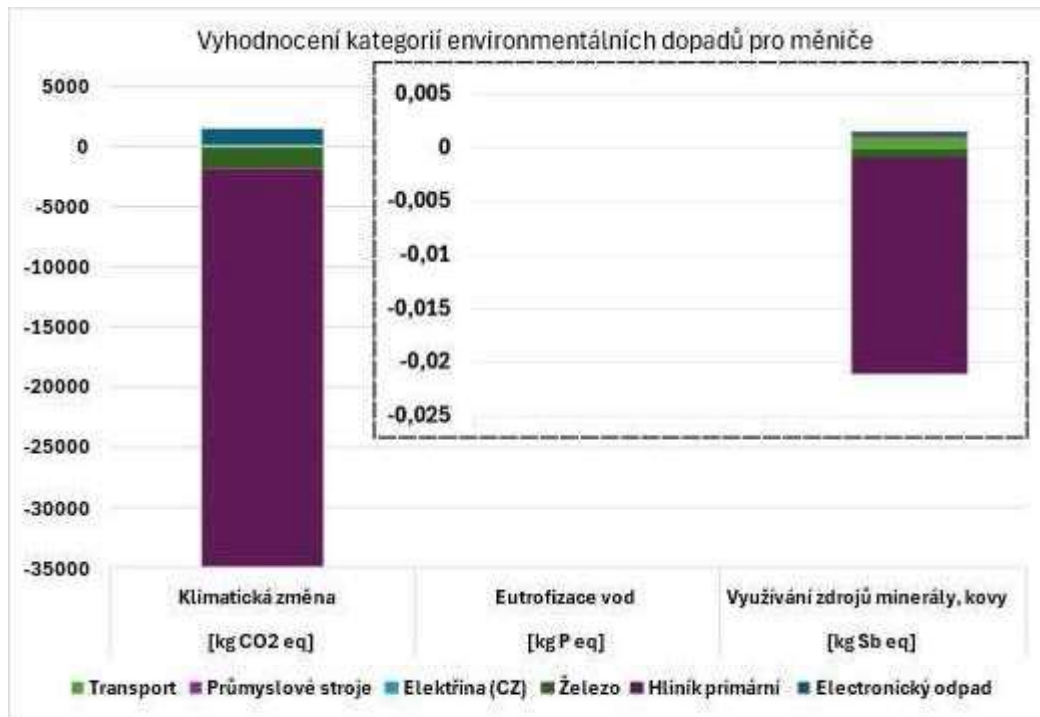
4.4.4 Enviromentálního zhodnocení: měniče

Návrh procesu recyklace čtyř použitých měničů je vyobrazen na Obr. 4-15 a vychází z procesů ve stávajících recyklačních centrech zaměřených na elektroniku. Zařízení jsou ručně rozebírána a materiálově dělena, na hliníkové součásti jako jsou chladiče, ocelové skříně a elektroniku.



Obr. 4-15 Modelované procesní schéma recyklace měničů.

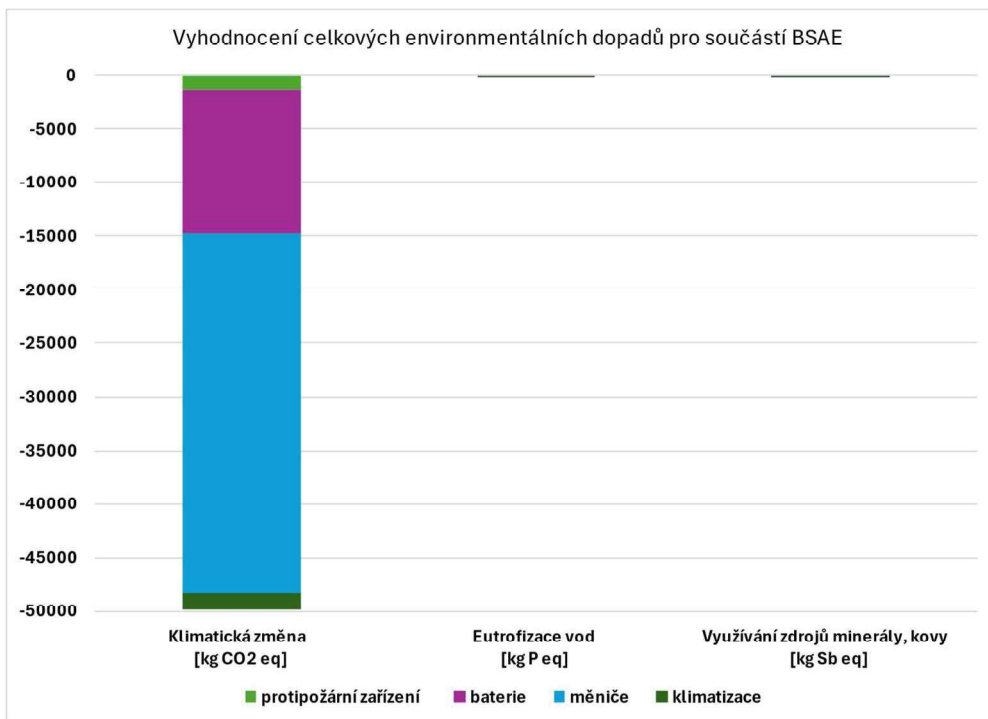
V rámci likvidace měničů tvoří výstup 1140 kg železa a 1520 kg hliníku, jakožto materiály pro sekundární využití. Desky s elektronickými součástkami jsou v České republice často pouze odděleny a dále prodány. Pro co nejširší hodnocení v rámci LCA, byla namodelována likvidace 1140 kg elektroniky spalováním. Hmotnostní podíly jsou zpracovány na základě [99]. Výsledky namodelovaného procesu ukazuje graf na Obr.4-16.



Obr. 4-16 Výsledky environmentálních dopadů – měniče.

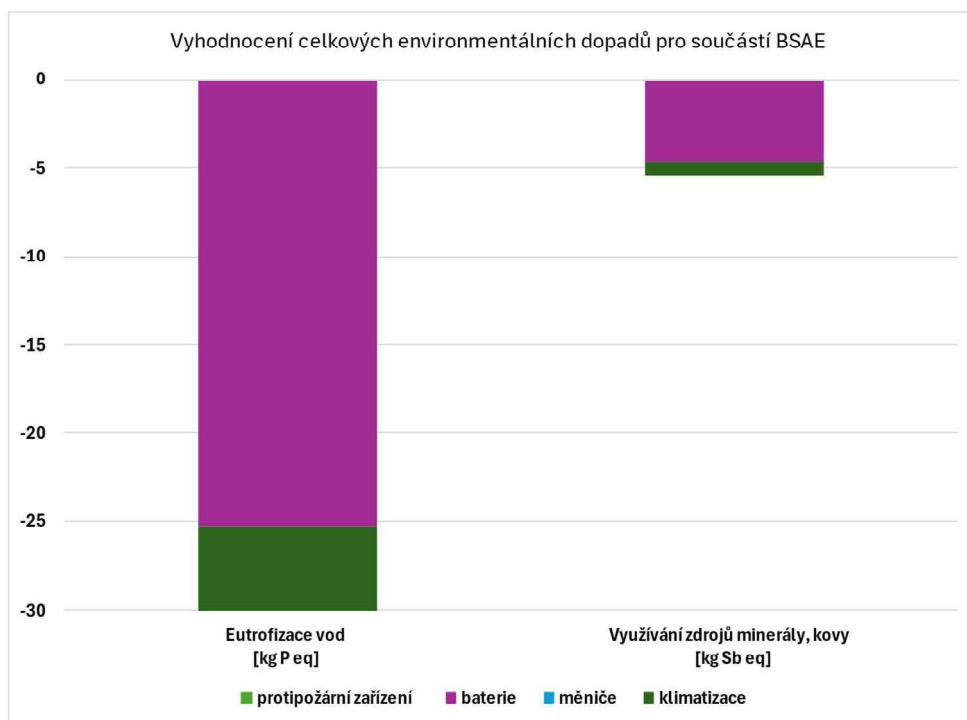
4.4.5 Souhrnné výsledky environmentálního zhodnocení: recyklačního předzpracování BSAE

Šetrné přepracování výrobků na druhotné suroviny je klíčovým krokem k opakovanému zpracování. Čím vyšší kvalita výstupního produktu bude, tím větší počet opakovaných použití může nastat. Nárůst počtu životních cyklů materiálu tak vede k snižování jeho environmentálních dopadů a stává se tak šetrnějším pro životní prostředí. Pokud by jakost výstupních produktů byla nízká nebo nebyly posléze využity nebudou dopady odpadního zpracování mít environmentální výhody. Veškeré namodelované dílčí části LCA, kde byly vyhodnocovány jejich dopady, mají stejnou funkční jednotku jednoho kontejnerové úložiště. Díky tomu je možné výsledné dopady, jednotlivých součástí, v dané dopadové kategorii sečíst. Z celkového grafu na Obr. 4-17 je pak možné určit součásti s nejvýznamnějším dopadem. Sloupce eutrofizace vod a využívání zdrojů minerály, kovy detailněji ukazuje Obr. 4-18.



Obr. 4-17 Celkové výsledky enviromentálních dopadů pro BSAE.

V rámci celého úložiště má nejvyšší dopad na životní prostředí recyklační předzpracování baterií, především díky sekundárnímu využití hliníku mědi a grafitu. V dopadové kategorii eutrofizace vod mají vliv pouze baterie a klimatizace, a to z důvodu omezení úniku biogenních prvků při jejich recyklaci.



Obr. 4-18 Výsledky enviromentálních dopadů pro BSAE ve vybraných kategoriích.

Veškeré sledované kategorie disponují zápornými hodnotami, čímž lze konstatovat, že navržené recyklační procesy BSAE mají environmentálně kladný vliv.

V kategorii klimatické změny bývá environmentální benefit tvořen snížením emisí skleníkových plynů jako jsou oxid uhličitý (CO₂), metan (CH₄), oxid dusný (N₂O) a dalších.

U kategorie eutrofizace vod je pro dosažení záporných hodnot nutné zaměření na snižování úniků nadměrného množství biogenních prvků. Jejich nadměra ve vodách způsobuje přemnožení řas a sinic čímž je následně snižován obsah kyslíku ve vodě a hrozí úhyn živočichů vyúsťující v poškození sladkovodních ekosystémů.

Negativních hodnot v kategorii využívání zdrojů minerály a kovy lze dosáhnout snížením čerpání těchto zdrojů. Na tuto skutečnost je pak zpravidla navázáno nižší ovlivňování životního prostředí těžbou v povrchových či hlubinných dolech spolu s těžebními procesy.

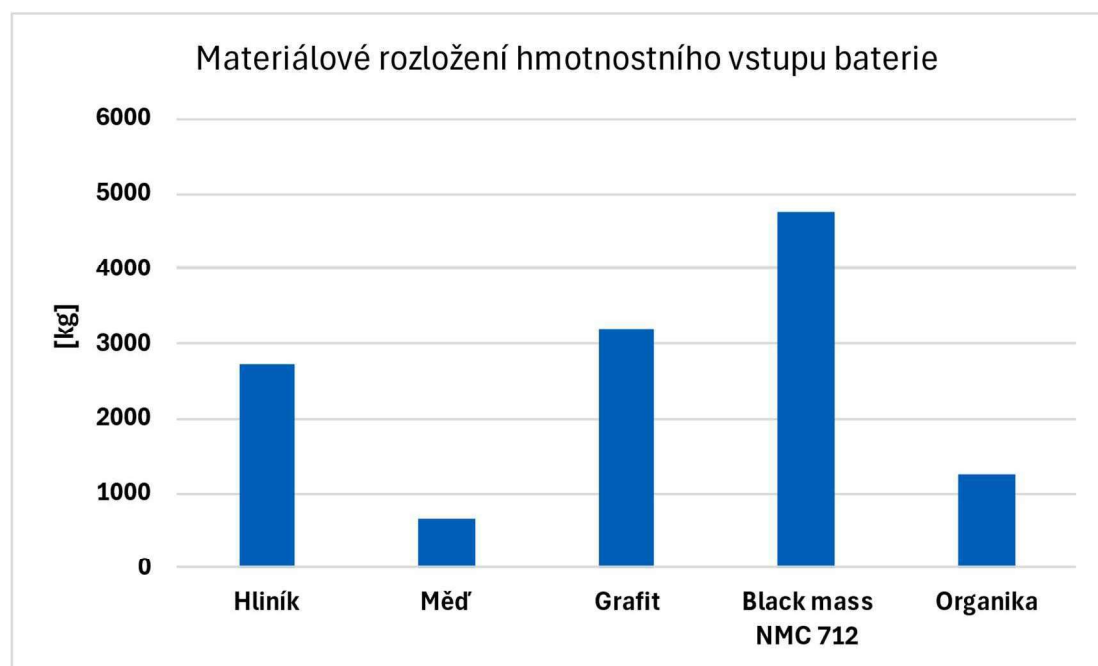
4.5 Ekonomické hodnocení

Nárůst v oblasti elektromobility a využívání OZE vedl mezi lety 2021 a 2023 až k pětinasobnému nárůstu ceny lithia a více jak dvojnásobnému zvýšení ceny kobaltu. Sedm hlavních prvků, konkrétně Co (39 %), Li (16 %, jako ekvivalent Li₂CO₃), Cu (12 %), grafit (10 %), Ni (9 %), Al (5 %) a Mn (2 %), tvoří více jak 90 % hodnoty vysloužilých baterií. Recyklace se díky nárůstu cen těchto, ekonomicky významných, prvků tak stává více profitabilní, jak ve světě, tak v Evropě, kde se z důvodu vysokých nákladů na její realizaci v dřívějších letech ekonomicky nevyplácela. [100]

Provedené ekonomické vyhodnocení bylo vytvořeno v souladu s experimentálně získanými daty, jako jsou výstupní materiály a ztráty v procesu. Spotřeby vstupní energie, stroje a doba zpracování jsou uvažovány rovnocenně jako při tvorbě modelů procesů pro LCA.

4.5.1 Výsledky ekonomického zhodnocení: bateriové moduly

Záměrem ekonomického vyhodnocení zpracování bateriových modulů je určit nutně vynaložené náklady pro recyklační předzpracování akumulací části úložiště. Dále také výnosy z prodeje výstupních produktů s ohledem na aktuálně dohledané tržní ceny. Materiálové rozdělení vstupu je uvedeno na Obr. 4-19. Na těchto a experimentálních datech bude stanoven také výsledný zisk z recyklace bateriové části BSAE.



Obr. 4-19 Materiálové rozložení hmotnostního vstupu baterie.

Celkový hmotnostní vstup tvoří 13 088 kg modulů, jež je převážen do recyklačního závodu. Protože zpracovatelská linka může disponovat prvky automatizace, je počítáno s dvěma pracovníky ohodnocených 300 Kč/h. Při osmihodinovém provozu je dle časově nejnáročnějšího kroku potřeba pro zpracování šest směn. Během zpracování, probíhajícího dle Obr. 4-9, jsou moduly otevírány odfrézováním krytu a z článků jsou vyjmuty elektrody. Těmito kroky je celkem odděleno 1918 kg duralových krytů a 491 kg obalů článků.

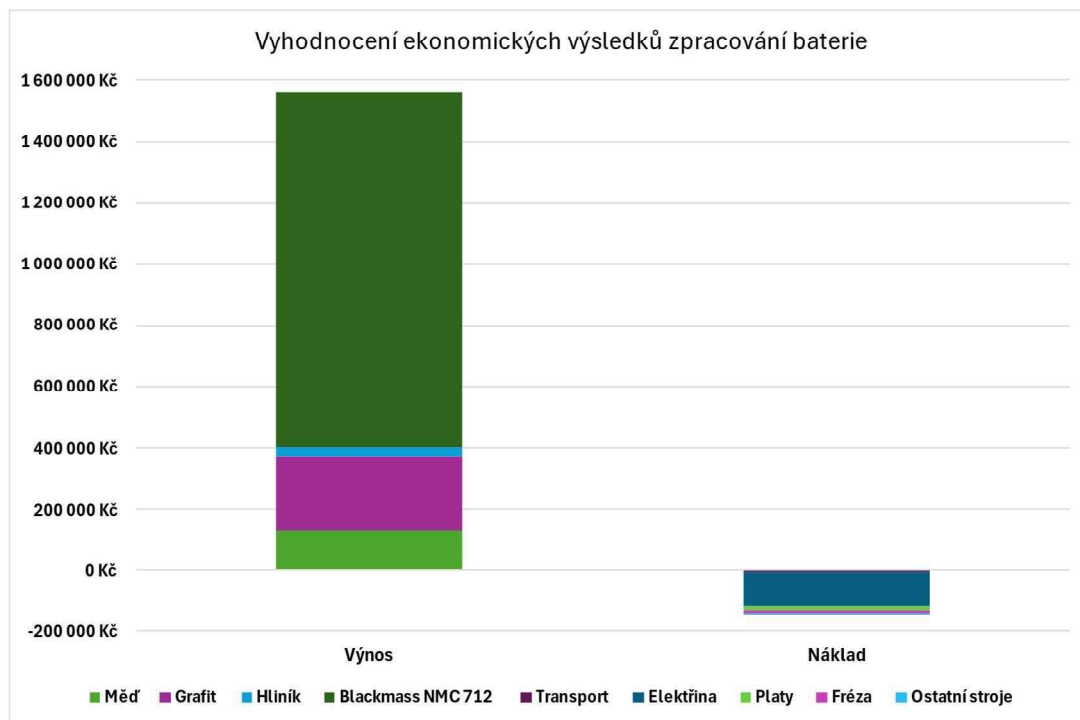
Při výpalu materiálu vyjmutého z článku (elektrody, separátor, elektrolyt, pásy) dochází ke ztrátě veškeré organické části vstupu, proto není dále uvažována. Nicméně tyto části mají minimální hodnotu, a tak jejich ztráta nemá ekonomický význam. Při experimentální separaci anodového materiálu – grafitu došlo ke ztrátě 7,25 %. Hmotnost vstupního grafitu byla tak o tento podíl ponížena. Výsledná obchodovatelná hmotnost tak činí 3027 kg. Toto obdobně platí pro katodu, kde ztráta činila 5,3 % a hmotnostní výstup black mass tak tvoří 4750 kg. Zpracování, na konci oddělných 308 kg hliníkových a 658 kg měděných proudových kolektorů, je bezztrátové.

Náklady na zpracování jednotlivými stroji byly stanoveny pro každý zvlášť na základě životnosti stroje, jeho pořizovací ceně a počtu nutných pracovních směn pro zpracování jednotky BSAE. Ilustrativně jsou náklady pro krok frézování tvořeny jako pořizovací cena frézy, jež činí 3 291 687 Kč dělena počtem směn v provozu. Při uvažovaném standardním pracovním roku s jednosměnným provozem, jež má 260 směn a životnosti frézy 10 let, tvoří denní náklad na frézu 1266 Kč. Časová náročnost odstraňování krytů jednoho modulu je 5 minut pro zpracování všech 409 modulů je tedy zapotřebí 4,26 osmihodinových směn. Náklad na stroj pro odfrézované moduly tak činí 5393 Kč.

Elektrická energie spotřebována během pětidenní likvidace veškerých bateriových modulů je započítávána souhrnně pro veškeré operace a činí 18,86 MWh. U uvažované provozovny připojené na hladině VN byla započtena cena za dodanou energii jako 7500 Kč/MWh. Tato hodnota se však může lišit v závislosti na obchodní ceně a výši distribučních poplatků.

Katoda experimentálně zpracovávaného článku je nejbližší typu NMC 712 přesněji obsahuje tedy 65 % Ni 20 % Mn a 15 % Co. Při vysoké čistotě získané katodové black mass, které je možné s navrženým procesem dosáhnout, je efektivita její následné recyklace lepší, a tudíž její tržní cena zpravidla vyšší. V rámci výkupní ceny tak byla uvažována nejlepší tržní nabídka 246 Kč/kg.

Pro běžně vykupované materiály měď a hliník je cena stanovena na základě výkupních ceníků kovošrotů u mědi 195 Kč/kg a u hliníku 40 Kč/kg. Grafit běžně druhotně zpracováván není a jeho cena 69 Kč/kg byla určena na základě náročnosti jeho zpracování a ceně surového grafitu dle [101].



Obr. 4-20 Ekonomické výsledky zpracování baterie.

Zpracování bateriových systémů, na základě uvažovaných procesů zpracování, lze ohodnotit ziskem 1 393 231 Kč. Nejvýznamnější vliv pro tvorbu výnosů v procesu Obr. 4-20 má black mass jejíž tržní cena je kolísavá, a v dlouhodobém výhledu by se však měla její cena udržet stejná případně růst. Především pak s ohledem na aktuální platnou legislativu, jež od roku 2031 požaduje použití sekundárních materiálů v nových LIB. Výnos ze separovaného grafitu, jež je v konvenčních procesech smíchán s katodovým materiálem a při následné recyklaci ztracen, činí 240 405 Kč a tvoří tak necelých 17 % celkových výnosů. Možnost jeho recyklace je tak hlavní předností navrženého procesu.

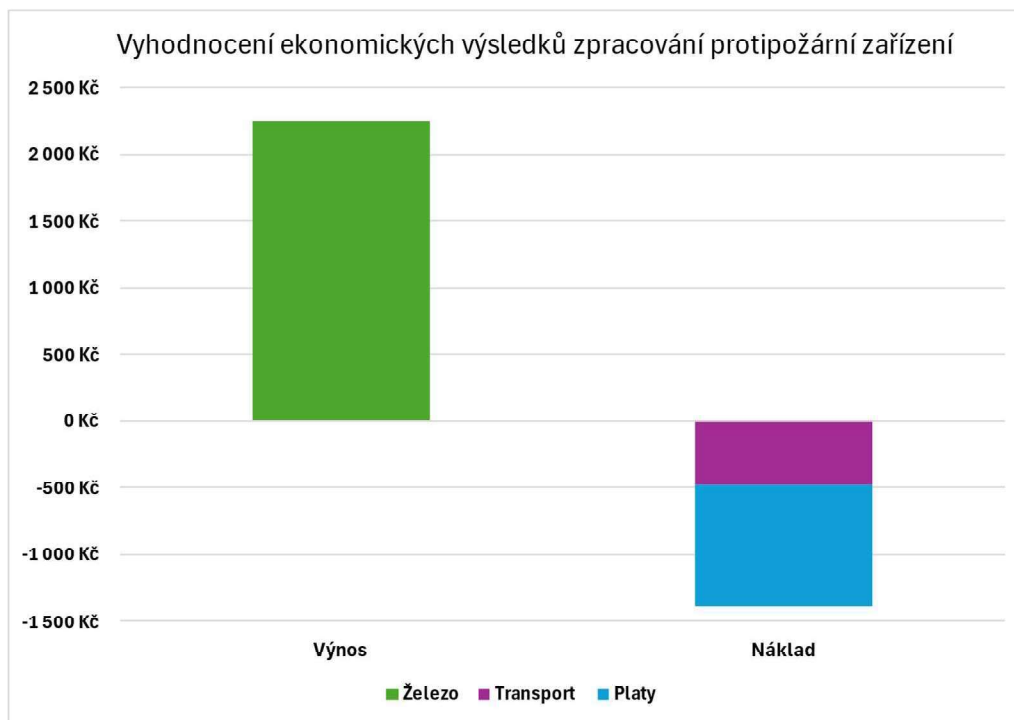
V rámci nákladů tvoří značnou část elektrická energie a je tvořena zejména provozem vsázkové pece. Snížení této části nákladů lze dosáhnout instalací vlastního zdroje elektřiny v místě recyklačního závodu nebo provozováním pece s jiným zdrojem energie.

4.5.2 Výsledky ekonomického zhodnocení: protipožární systém

Vstup do ekonomického zhodnocení likvidace protipožárního systému je tvořen ocelovými tlakovými lahvemi o hmotnosti 375 kg s náplní plynného dusíku. Ekonomické zužitkování dusíku ovšem není v souladu s LCA uvažováno.

Významnou část nákladů zobrazenou v Obr. 4-21 tvoří finanční odměny za demontáž zařízení z kontejneru. Vzhledem k výnosům, které jsou tvořeny pouze výkupní cenou železa v částce 6 Kč/kg, není ani položka transportu zanedbatelná.

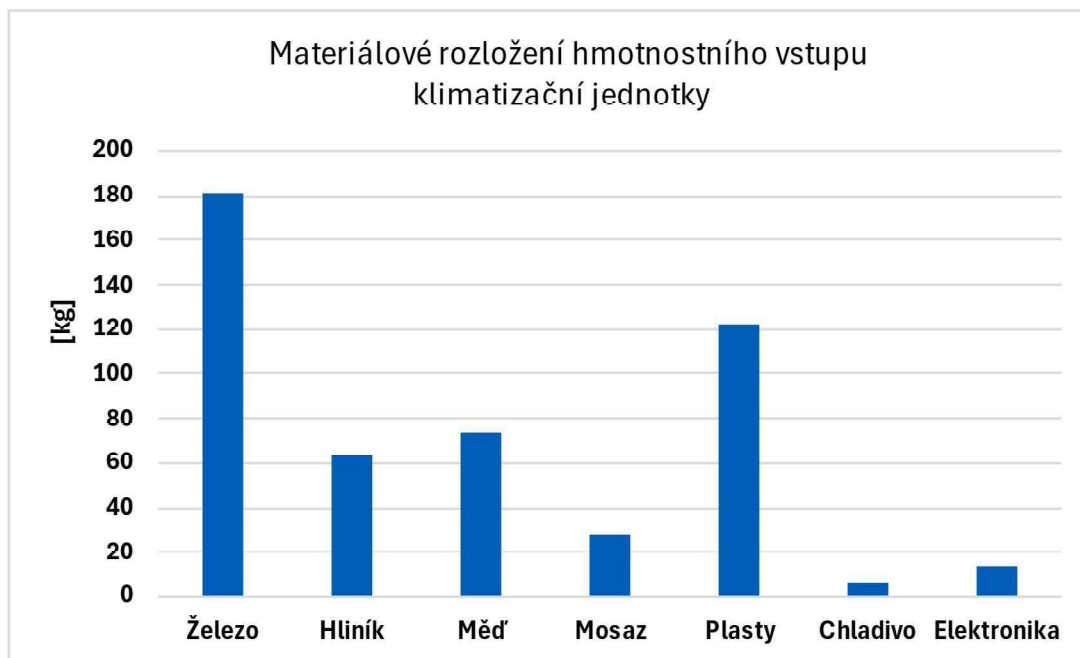
Výsledný zisk je sice kladný, ale činí pouze 867 Kč je tak velmi závislý na vývoji cen práce, dopravy a lokaci šrotovišť. Odstranění protipožárního zařízení je však nutnou záležitostí při likvidaci celého BSAE. I v případě, že by výsledek likvidace této komponenty byl ztrátový nebude mít zásadní vliv na ekonomický výsledek recyklace celého BSAE.



Obr. 4-21 Ekonomické výsledky zpracování protipožárního zařízení.

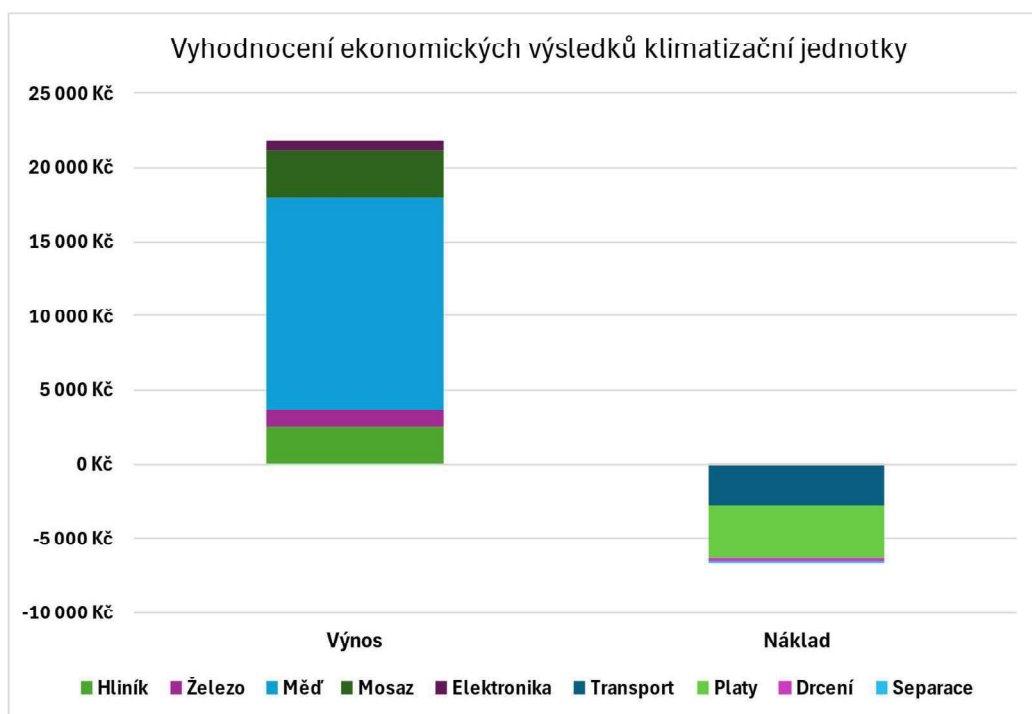
4.5.3 Výsledky ekonomického zhodnocení: klimatizační jednotky

Klimatizační jednotky obsahují široké spektrum vstupujících materiálu a jejich hmotnostní rozložení znázorňuje Obr. 4-22.



Obr. 4-22 Materiálové rozložení hmotnostního vstupu klimatizační jednotky.

Z ekonomického pohledu tvoří nejvýznamnější část vstupu 73,5 kg mědi a 63,7 kg hliníku. Jejich výkupní ceny jsou stanoveny stejně jako v předešlých případech tedy pro měď 195 Kč/kg a pro hliník 40 Kč/kg. Tyto kovy jsou hojně zastoupeny zejména v tepelných výměnících klimatizačních jednotek. Spolu s měděným vinutím hermetických kompresorů je nutné tyto součásti nejprve drtit a následně separovat. Energie spotřebovaná na tyto kroky z důvodu množství započtena spolu s náklady na stroje do celkové ceny procesního úkonu. Použitá elektronika o celkové hmotnosti 14 Kg je ručně demontována a prodána pro další zpracování v sazbě 45 Kč/kg. Hmotnostní vstupy plastů a chladiva nejsou v ekonomickém vyhodnocení uvažovány. Jejich výkupní cena je z důvodu závislosti na konkrétním druhu velmi variabilní a může dosahovat záporných i kladných hodnot. Přehled výnosů získaných především kovy a nákladů, kde hlavní podíl tvoří transport a mzdové náklady znázorňuje Obr. 4-24. Výsledný zisk z likvidace klimatizačních jednotek činící 15 104 Kč by byl i při započtení záporných cen chladiva a plastů stále kladný.



Obr. 4-23 Ekonomické výsledky zpracování klimatizační jednotky.

4.5.4 Výsledky ekonomického zhodnocení: měniče

Odpadní zpracování uvažovaných skříňových měničů začíná demontáží z kontejneru a transportem do recyklačního centra, kde další demontáž probíhá manuálně. Časová náročnost pro demontáž je stanovena na 32 h při sazbě 300 Kč/h výsledkem jsou manuálně roztřízené výstupní materiály, které tvoří 1520 kg hliníkových částí, 1140 kg ocelových částí a 1140 kg elektroniky z níž většinu tvoří desky plošných spojů. Výkupní ceny materiálů byly opět stanoveny na základě ceníků výkupních společností hliníkové chladiče 40 Kč/kg a ocelové plechy 5 Kč/kg. Pro demontovanou elektroniku byla uvažovaná výkupní cena stanovena jako nejnižší nabízená v kategorii desky z pulsních zdrojů tedy 15 Kč/kg. Zároveň zde také byla uvažována 15% ztráta jako množství, které nelze zobchodovat.

Ekonomický výsledek na Obr. 4-24 v oblasti výnosů 81 035 Kč je tvořen zejména hliníkem a odpadní elektronikou. Oblast nákladů ve výši 11 900 Kč pak tvoří zejména finanční odměny pracovníkům. Energie spotřebovaná na demontáž manuální činností minimální, a tak byla v rámci nákladů zanedbána. Celkový zisk ze zpracování měničů byl následně vypočten na 69 135 Kč.



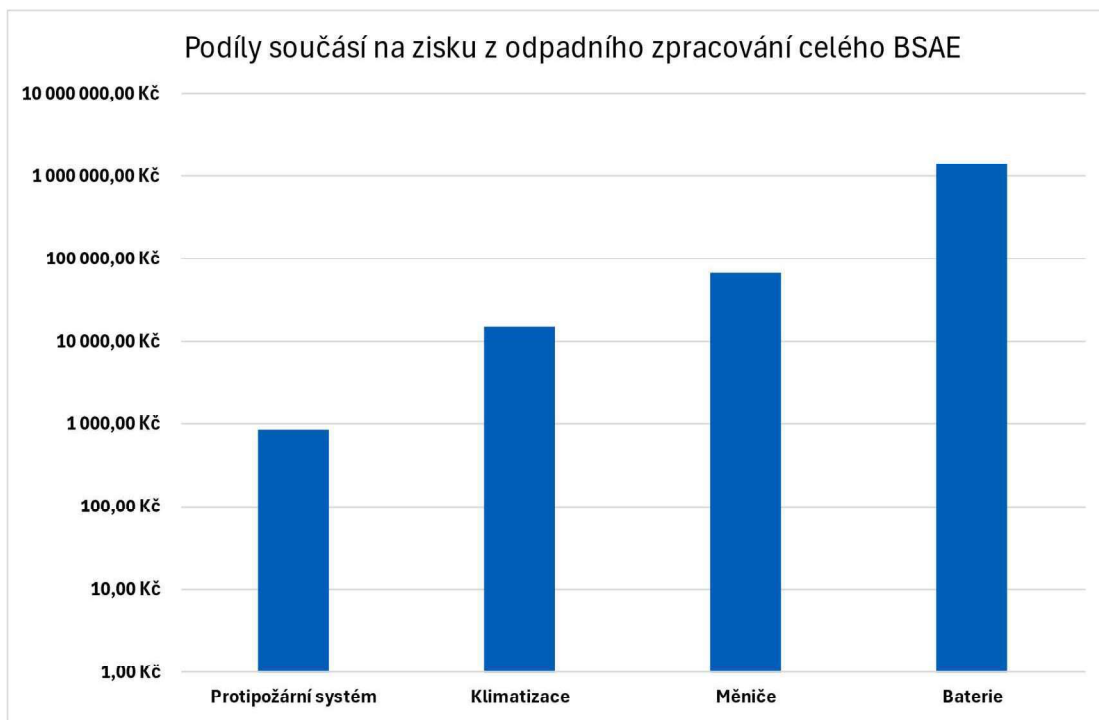
Obr. 4-24 Ekonomické výsledky zpracování klimatizace měniče.

4.5.5 Souhrnné ekonomické zhodnocení recyklace BSAE

Pro kompletnost ekonomického zhodnocení je třeba uvažovat ještě kontejner a rozvodnici NN. U těchto prvků je vzhledem k jejich dlouhé životnosti uvažováno přepracování. Díky značné legislativní náročnosti při stavbě nového BSAE není uvažováno ani přemísťování těchto součástí, ale pouze jejich servis a následné využití pro úložiště nové. Náklady na přepracování kontejneru mohou zahrnovat čištění, nátěry, revize a případné vnitřní úpravy pro instalaci nových součástí BSAE. Tyto náklady jsou velmi variabilní, ale pro celkovou představu je dobré je uvažovat. Pro kontejner tak byla stanovena částka 60 000 Kč. Pro rozvodnici mohou být náklady tvořeny výměnou prvků, jako jsou stykače, ochrany či kontrola provozuschopnosti. Tyto náklady tak byly odhadnuty na 30 000 Kč. Uvedené finanční toky jsou relevantní jako náklady pro druhotné použití, a proto nejsou v celkovém zisku zohledněny.

Ve výsledném součtu nákladů a výnosů je vytvořený zisk odpadním zpracováním BSAE ve výši 1 478 327 Kč. Nutné je podotknout, že v této částce nejsou zahrnuty náklady na provoz recyklačního závodu tedy nájem prostorů, účetní náklady, zabezpečení, vlastní spotřeba objektu atd. A to z důvodu, že tyto náklady jsou závislé od množství odpadně zpracovaných BSAE, výši účetních odpisů, množství nutného servisu technologie atd. Skutečný zisk je tak možné uvažovat o 5-10 % nižší.

Nejvyšší podíl na ziskovosti zpracování má bateriová část a poté část měničů, zejména díky obsahu množství cenných kovů v těchto částech a jejich hmotnostního podílu v rámci celého BSAE, jež tvoří 95 % hmotnosti všech zpracovávaných součástí.



Obr. 4-25 Zisk jednotlivých součástí v rámci odpadního zpracování BSAE.

4.6 Identifikace potenciálu technologických rozšíření

V rámci identifikace potenciálu technologických řešení je provedena diskuse nad získanými výsledky a podrobněji rozebírán navržený proces z hlediska jeho výhod a nevýhod proti procesům běžně používaným. Na základně nalezených slabých míst procesu, jsou hledány možnosti technologických rozšíření. V rámci případného pokračování zpracování, až do úplné recyklace a zisku vzácných kovů, jsou diskutovány typy současných technologií recyklace v souladu návaznosti na navržené recyklační předzpracování a legislativu.

4.6.1 Technologická rozšíření stávajícího procesu recyklační předpřípravy

Při provádění separaci aktivních hmot v experimentální části byly sledovány hmotnostní úbytky materiálů. Laboratorní demontáž však představuje zjednodušený scénář, ve srovnání s průmyslovým měřítkem, a proto byla v rámci separace opatřena i drť celého článku, který prezentoval obvyklý produkt. Zpracovaná laboratorní data ukázala, že při výpalu samotných katod, anod a drtí dochází k nejmenšímu procentuálnímu úbytku právě u drti a to konkrétně 15 %. Pro vypálené katody jsou následně ztráty až 5,4 % a pro anody až 31 %. Nejmenší úbytek u článkové drti je nicméně očekávatelný, jelikož v částice drti na sebe více naléhají. Menší mezery mezi nimi tak způsobují pomalejší odtěkání organických složek nežli ve odseparovaných elektrodách rozdělených na větší části. Pokud bychom chtěli dosáhnout stejného výsledku, i u drti byl by nutný delší čas výpalu s čímž by ale vzrostla i spotřebovaná energie. Z hlediska dalších kroků v procesu by také bylo komplikované složky článkové drti oddělovat později. Je tedy výhodnější od sebe katody a anody oddělit již před výpalem.

Po provedené ultrazvukové separaci, kde byl oddělován aktivní materiál od proudových kolektorů, či tuhých zbytků v případě drti, pomocí síta, byly zvýšené ztráty u vzorků katody 5,3 % a anody 7,2 % vůči bateriové drti, kdy byla ztráta 2,5 %. Separace pomocí ultrazvuku je jinak bezztrátovou technologií, oddělování tuhých zbytků proplachy pomocí síta, je tak jedinou možností, kde mohl úbytek vzniknout.

Nicméně i možné vyšší ztráty navrženého procesu separace jsou překonány kvalitou výstupních produktů. Zpracovávání větších částic s sebou přináší hned několik výhod. Odstranění aktivních materiálů probíhá z větší plochy, čímž je dosaženo větší výstupní čistoty kovových fólií. Tuto skutečnost ilustruje Obr. 4-7 b). Případně následné třídění kovů proudových kolektorů je o jejich velikost zjednodušeno a lze tak efektivně využít třídící metody elektrostatické a metody založené na vířivých proudech. V neposlední řadě, jsou oddělením katod a anod, na konci procesu získány dva materiály grafit a katodová black mass, oba ve velmi vysoké čistotě. Ve většině stávajících předrecyklačních procesů je však grafit s katodovou black mass smícháván, kvůli drcení celých bateriových celků, a následně při recyklaci, zejména pyrometalurgickými metodami, kompletně ztracen.

Samotné rozdělování na katody a anody, které bylo experimentálně prováděno, lze v reálném procesu realizovat plně roboticky. Po automatickém odfrézování robotická ramena sáčkové články rozříznou a vyjmou sety elektrod. Díky skutečnosti, že elektrody jsou na sebe střídavě skládány lze pak pomocí podtlakového nástavce na robotickém rameni vyjmuté sety třídít na anodové a katodové pláty, které se budou dále odděleně zpracovávat. Možnost automatizace kroku otevírání článku a oddělování elektrod je základním předpokladem k nízkým nákladům celého zpracování.

Tento krok však disponuje také významnou nevýhodou. Podmínkou úspěšné realizace je efektivní zpracovávání pouze vrstvených, nikoliv např. vinutých článků. Možnost automatického rozvinutí tohoto typu článků není z pohledu ekonomiky a procesní účinnosti uvažována jako výhodná. Při drcení bateriových systémů v celku, je však možné dále aktivní materiály oddělit například v kapalině na základě jejich odlišné hustoty či hygroskopicity [102].

Na základě zhodnocení zjednodušeného laboratorního scénáře bylo definováno i „slabé místo“ hodnoceného procesu, uvažující využití vsázkové pece, kde je nutné pro zpracování celého bateriového systému vypalovat materiál po dobu 5 pracovních směn. Tento problém, by však bylo v průmyslovém měřítku možné efektivně vyřešit použitím průběhové pece.

4.6.2 Kroky dalšího zpracování s ohledem na jejich enviromentální a ekonomickou stránku

V rámci prováděného enviromentálního hodnocení navrženého procesu byla ověřena zátěž pro životního prostředí. Ve sledovaných kategoriích – klimatická změna, eutrofizace vod a nerostné suroviny – končil proces odpadního zpracování jednotlivých částí BSAE enviromentálním benefitem. Díky navrženým způsobům by bylo celkově při zpracovávání úložiště ušetřeno necelých 50 t CO₂. Při rozšíření procesu zpracovávání baterií až do jejich úplné recyklace lze uvažovat nad několika způsoby. S ohledem na enviromentální dopady je vhodnou metodou dalšího zpracování hydrometalurgie, při níž je možné použít organické kyseliny, a tak opravdu minimalizovat dopady pro životní prostředí. Metoda pyrometalurgická vykazuje, ze svého principu, značné emise a např. lithium končí ve formě strusky a je dále nevyužito. S přihlédnutím k evropským cílům zelené dohody a vzniklé legislativy v oblasti baterií je tak aplikace pyrometalurgie uvažována jako nevhodná. Další alternativní možností je poměrně inovativní metoda biologického louhování, kdy jsou pomocí bakterií či hub separovány jednotlivé kovy. [103] Tato metoda je nejvíce environmentálně příznivá, avšak stále v začátcích, její účinnost není vysoká a zpracování touto formou je časově velmi náročné.

S ohledem na ekonomická hlediska dalšího zpracování by přívětivější volbou byla recyklace pomocí pyrometalurgických procesů. Tato metoda obecně vyniká nižšími náklady a kovy, které jsou zatím z ekonomického pohledu využitelné, jsou zde velmi účinně odděleny. Nicméně v této chvíli nelze přesně stanovit rozdíl mezi výnosy zisky z hydrometalurgického a pyrometalurgického procesu, kvůli jejich přímé závislosti na predispozicích zpracovatelské linky např. teploty výpalu, zpracování emisí, používané kyseliny či jakosti výstupního materiálu.

At' už by byl proces ke konečnému zpracování baterií jakýkoliv je nutné, aby už na začátku provozu splňoval cíle stanované legislativními podmínkami pro rok 2031.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zhodnocení enviromentálních a ekonomických hledisek odpadního zpracování bateriového úložiště s využitím navrženého procesu recyklačního předzpracování lithium-iontových článků. Práce je rozdělena do části teoretické, experimentální a diskusní, věnované identifikaci potenciálu technologických rozšíření.

V teoretické části je představena problematika odpadních LIB, jejichž množství stále narůstá. Ve zkratce bylo také představeno historické pozadí technologie. Podrobně jsou popsány principy funkce a materiály používané v této technologii v návaznosti na výsledné elektrochemické a fyzikální vlastnosti článků. Následuje představení konstrukce jednotlivých typů komerčně dostupných článků a vlastnosti těchto konstrukcí. Pro celistvost byly představeny možnosti zpracování odpadních baterií a používané metody.

Z pohledu energetické části byla představena funkce bateriových úložišť v síti, s ukázkami změn při/bez jejich použití. Probrány jsou vlastnosti bateriové technologie oproti jiným způsobům akumulace energie. Z pohledu realizace jsou představena bloková schémata zapojení a obvyklé konstrukce s popisem vnitřních součástí.

Experimentální část je tvořena představením používaných přístrojů a zpracovávaného bateriového modulu. Následně je zde provedena navržená separace aktivních materiálu z článku chemie NMC 712 pomocí ultrazvuku. V krátkosti jsou také představeny dosažené výsledky účinnosti metody. V kapitole věnované environmentálním zhodnocením, je celé úložiště rozděleno na jednotlivé části, pro které jsou vytvořeny modely. Environmentální dopady částí jsou vyhodnoceny pomocí metody LCA. Pro ekonomické vyhodnocení je použito stejné rozdělení. Na základě materiálového složení jednotlivých komponent je v závislosti na tržních cenách materiálů stanovován zisk při odpadním zpracování úložiště.

Diskusní část shrnuje dosažené výsledky a podrobněji rozebírá navržený procesy z hlediska jeho kladů a záporů oproti procesům komerčně používaným. Současně jsou definována slabá místa procesu, na jejichž základě proběhla identifikace potenciálu technologických rozšíření. V rámci možného pokračování v rámci odpadního (recyklačního) zpracování, až do úplné recyklace a znovuzískání vzácných kovů, jsou diskutovány typy současných technologií recyklace v souladu návaznosti na navržený proces recyklačního předzpracování a legislativní rámec.

Významným výsledkem experimentální části je úspěšné separátní oddělování grafitu a katodového materiálu z proudových kolektorů, navíc s nízkým množstvím vstupní energie a použitím vody. Výsledná čistota výstupních materiálů a ekologická nenáročnost podpořila výsledky enviromentálním zhodnocením. Odpadní zpracování veškerých částí úložiště skončilo s benefitem pro životní prostředí a celkově bylo zamezeno vzniku 50 t CO₂.

Zpracované ekonomické zhodnocení, díky vysokým ziskům ze získaných materiálů, vyzdvihuje výhody navrženého recyklačního předzpracování bateriového úložiště. S konečným teoretickým ziskem 1 478 327 Kč zpět lze tak získat asi 5,3 % pořizovací ceny. V tomto výsledku ovšem nejsou zahrnuty režijní náklady zpracovatelské společnosti, a to z důvodu jejich individuality a závislosti na zpracovávaném množství úložišť. Skutečná hodnota zisku může tak být o 5-10 % nižší.

V neposlední řadě by měla práce čtenáři poskytnout náhled do problematiky zelených a bezemisních technologií, náročnosti jejich provozu a s tím spojené likvidace, která musí být prováděna šetrně aby tyto technologie produkovaly přínosy pro životní prostředí.

LITERATURA

- [1] „BU-205: Types of Lithium-ion - Battery University". Viděno: 23. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>
- [2] L. Qi *et al.*, „Manufacturing processes and recycling technology of automotive lithium-ion battery: A review", *J Energy Storage*, roč. 67, s. 107533, zář. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.107533.
- [3] D. Deshwal, P. Sangwan, a N. Dahiya, „Economic Analysis of Lithium Ion Battery Recycling in India", *Wirel Pers Commun*, roč. 124, bře. 2022, doi: 10.1007/s11277-022-09512-5.
- [4] „Battery demand by region, 2016-2022 – Charts – Data & Statistics - IEA". Viděno: 5. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/battery-demand-by-region-2016-2022>
- [5] J. G. Qu, Z. Y. Jiang, a J. F. Zhang, „Investigation on lithium-ion battery degradation induced by combined effect of current rate and operating temperature during fast charging", *J Energy Storage*, roč. 52, s. 104811, srp. 2022, doi: 10.1016/J.EST.2022.104811.
- [6] A. Yoshino, „The birth of the lithium-ion battery", *Angewandte Chemie - International Edition*, roč. 51, č. 24, s. 5798–5800, 11. červen 2012. doi: 10.1002/anie.201105006.
- [7] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, a Y. S. Meng, „Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, roč. 73, č. 5–6, s. 51–65, kvě. 2012, doi: 10.1016/J.MSER.2012.05.003.
- [8] M. H. Hossain, M. A. Chowdhury, N. Hossain, M. A. Islam, a M. H. Mobarak, „Advances of lithium-ion batteries anode materials—A review", *Chemical Engineering Journal Advances*, roč. 16, lis. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.100569.
- [9] M. P. Bondarde *et al.*, „Carbon-based anode materials for lithium-ion batteries", *Lithium-Sulfur Batteries: Materials, Challenges and Applications*, s. 521–545, led. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-91934-0.00004-1.
- [10] X. Huang, „Separator technologies for lithium-ion batteries", *Journal of Solid State Electrochemistry*, roč. 15, č. 4, s. 649–662, 2011, doi: 10.1007/s10008-010-1264-9.
- [11] „The Six Major Types of Lithium-ion Batteries: A Visual Comparison". Viděno: 23. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: <https://elements.visualcapitalist.com/the-six-major-types-of-lithium-ion-batteries/>
- [12] PAVLOVEC LUKÁŠ, ŽITKA JAN, a PIENKA ZBYNĚK, „CHEMICKÝ POHLED NA LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE", *Chemické listy*, 2018.
- [13] M. Malik, K. H. Chan, a G. Azimi, „Review on the synthesis of $\text{LiNixMnyCo}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries", *Materials Today Energy*, roč. 28. Elsevier Ltd, 1. srpen 2022. doi: 10.1016/j.mtener.2022.101066.
- [14] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoletta, a K. Zaghib, „Brief history of early lithium-battery development", *Materials*, roč. 13, č. 8, dub. 2020, doi: 10.3390/MA13081884.
- [15] L. Wang *et al.*, „Insights for understanding multiscale degradation of LiFePO_4 cathodes", *eScience*, roč. 2, č. 2, s. 125–137, bře. 2022, doi: 10.1016/J.ESCI.2022.03.006.
- [16] „Charge a battery in just six minutes - tech - 07 March 2005 - New Scientist". Viděno: 23. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20081015143733/http://www.newscientist.com:80/article.ns?id=dn7081>
- [17] T. Acharya, A. D. Pathak, a S. Pati, „High-Temperature Electrochemical Performance of Lithium Titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) Anode Material in Secondary Lithium-ion Batteries", *J Energy Storage*, roč. 67, s. 107529, zář. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.107529.
- [18] David Linden a Thomas Reddy, *Handbook of Batteries*, 3. vyd., roč. 1. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [19] D. R. Rajagopalan Kannan, P. Terala, P. Moss, a M. H. Weatherspoon, „Analysis of the Separator Thickness and Porosity on the Performance of Lithium-Ion Batteries",

- International Journal of Electrochemistry*, roč. 2018, s. 1–7, úno. 2018, doi: 10.1155/2018/1925708.
- [20] N. Zhao *et al.*, „Enhanced safety of polymer solid electrolytes by using black phosphorene as a flame-retardant“, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, roč. 666, s. 131317, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131317>.
- [21] W. Chae, B. Kim, W. S. Ryoo, a T. Earmme, „A Brief Review of Gel Polymer Electrolytes Using In Situ Polymerization for Lithium-ion Polymer Batteries“, *Polymers (Basel)*, roč. 15, č. 4, 2023, doi: 10.3390/polym15040803.
- [22] A. Das, S. Sahu, M. Mohapatra, S. Verma, A. J. Bhattacharyya, a S. Basu, „Lithium-ion conductive glass-ceramic electrolytes enable safe and practical Li batteries“, *Mater Today Energy*, roč. 29, s. 101118, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101118>.
- [23] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, a Y. Lu, „Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond“, *Green Energy & Environment*, roč. 1, č. 1, s. 18–42, dub. 2016, doi: 10.1016/J.GEE.2016.04.006.
- [24] X. Zhang a T. Wierzbicki, „Characterization of plasticity and fracture of shell casing of lithium-ion cylindrical battery“, *J Power Sources*, roč. 280, s. 47–56, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.077>.
- [25] „Precautions for Charging Lithium-ion Batteries“. Viděno: 11. únor 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.linkedin.com/pulse/precautions-charging-lithium-ion-batteries-gason-guo?trk=public_profile_article_view
- [26] „BU-301a: Types of Battery Cells - Battery University“. Viděno: 22. únor 2024. [Online]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/article/bu-301a-types-of-battery-cells#google_vignette
- [27] „Prismatic Cells vs. Cylindrical Cells: What is the Difference? | Laserax“. Viděno: 22. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.laserax.com/blog/prismatic-vs-cylindrical-cells>
- [28] „Winding Vs Stacking, Which Works Best For Lithium-Ion Batteries| Bonnen“. Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.bonnenbatteries.com/winding-vs-stacking-which-technology-works-best-for-lithium-ion-batteries/>
- [29] „Stacked vs. Wound Batteries: The Shocking Showdown!“ Viděno: 9. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.linkedin.com/pulse/stacked-vs-wound-batteries-shocking-showdown-semcoinfra-wighc>
- [30] M. Arrinda *et al.*, „Application Dependent End-of-Life Threshold Definition Methodology for Batteries in Electric Vehicles“, *Batteries*, roč. 7, č. 1, 2021, doi: 10.3390/batteries7010012.
- [31] S. Maharajan, M. Jana, a S. Basu, „Handling of the End of Life Electric Vehicle Batteries for Stationary Storage Applications“, in *2019 IEEE Transportation Electrification Conference (ITEC-India)*, 2019, s. 1–5. doi: 10.1109/ITEC-India48457.2019.ITECINDIA2019-122.
- [32] M. Qardran, N. Jenkins, a J. Wu, „Smart Grid and Energy Storage“, *McEvoy's Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, s. 915–928, led. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-809921-6.00025-2.
- [33] B. Yang *et al.*, „Optimal sizing and placement of energy storage system in power grids: A state-of-the-art one-stop handbook“, *J Energy Storage*, roč. 32, s. 101814, pro. 2020, doi: 10.1016/J.EST.2020.101814.
- [34] C. J. Jafta, „Grid scale energy storage: The alkali-ion battery systems of choice“, *Curr Opin Electrochem*, roč. 36, s. 101130, pro. 2022, doi: 10.1016/J.COELEC.2022.101130.
- [35] „Wind energy in Europe: 2022 Statistics and the outlook for 2023-2027 | WindEurope“. Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://windeurope.org/intelligence-platform/product/wind-energy-in-europe-2022-statistics-and-the-outlook-for-2023-2027/>
- [36] „56 GW: Rekordní růst instalovaného výkonu ve fotovoltaice v Evropě v roce 2023 — Solární Novinky“. Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z:

- <https://www.solarninovinky.cz/56-gw-rekordni-rust-instalovaneho-vykonu-ve-fotovoltaice-v-evrope-v-roce-2023/>
- [37] „Čtvrtletní zpráva o provozu elektrizační soustavy ČR za III. čtvrtletí 2023 | eru.cz". Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://eru.gov.cz/ctvrtletni-zprava-o-provozu-elektrizacni-soustavy-cr-za-iii-ctvrtleti-2023>
- [38] M. Kanagawa a T. Nakata, „Assessment of access to electricity and the socio-economic impacts in rural areas of developing countries", *Energy Policy*, roč. 36, č. 6, s. 2016–2029, čer. 2008, doi: 10.1016/J.ENPOL.2008.01.041.
- [39] A. F. Zobaa, *Energy Storage*. Rijeka: IntechOpen, 2013. doi: 10.5772/2550.
- [40] T. Mu *et al.*, „Technological penetration and carbon-neutral evaluation of rechargeable battery systems for large-scale energy storage", *J Energy Storage*, roč. 69, s. 107917, říj. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.107917.
- [41] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, a V. Efthimiou, „Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 13, č. 6–7, s. 1513–1522, srp. 2009, doi: 10.1016/J.RSER.2008.09.028.
- [42] „Peak shaving and valley filling energy storage project - Huntkey & GreVault Battery Energy Storage Systems". Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.huntkeyenergystorage.com/portfolio/peak-shaving-and-valley-filling-energy-storage-project/>
- [43] CSc. a kolektiv Ing. Karel Máslo, *Řízení a stabilita elektrizační soustavy*. Praha: Asociace energetických manažerů, 2013.
- [44] S. Sommerville, G. Taylor, a M. Abbod, „Assessment of Voltage Fluctuations for Battery Storage Systems Providing Frequency Response Services", *Electronics (Basel)*, roč. 12, č. 5, 2023, doi: 10.3390/electronics12051084.
- [45] R. Martins, H. C. Hesse, J. Jungbauer, T. Vorbuchner, a P. Musilek, „Optimal Component Sizing for Peak Shaving in Battery Energy Storage System for Industrial Applications", *Energies (Basel)*, roč. 11, č. 8, 2018, doi: 10.3390/en11082048.
- [46] H. Zhao, Q. Wu, S. Hu, H. Xu, a C. N. Rasmussen, „Review of energy storage system for wind power integration support", *Appl Energy*, roč. 137, s. 545–553, led. 2015, doi: 10.1016/J.APENERGY.2014.04.103.
- [47] Ç. Iris a J. S. L. Lam, „A review of energy efficiency in ports: Operational strategies, technologies and energy management systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 112, s. 170–182, zář. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.04.069.
- [48] M. M. Rana *et al.*, „Applications of energy storage systems in power grids with and without renewable energy integration — A comprehensive review", *J Energy Storage*, roč. 68, s. 107811, zář. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.107811.
- [49] „PRE otevřela na Praze 11 unikátní dobíjecí HUB. Poprvé k dobíjení využívá úložiště z použitých baterií vozů ŠKODA Enyaq. | PRE". Viděno: 11. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.pre.cz/cs/profil-spolecnosti/media/novinky/dobijeci-stanice-bateriove-uloziste/>
- [50] „Kodex PS, část II | eru.cz". Viděno: 23. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://eru.gov.cz/kodex-ps-cast-ii-sdeleni>
- [51] „Proč stále více výrobců instaluje lokální mikrosítě? - Vše o průmyslu". Viděno: 7. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.vseoprumsly.cz/automatizace/site-a-komunikace/proc-stale-vice-vyrobcu-instaluje-lokalni-mikrosite.html>
- [52] „buy ESS BESS Lithium ion Lifepo4 Battery Containerized 300KWH 500KWH 800KWH 1MWH 1.5MWH Energy Storage System,ESS BESS Lithium ion Lifepo4 Battery Containerized 300KWH 500KWH 800KWH 1MWH 1.5MWH Energy Storage System suppliers,manufacturers,factories". Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z:

https://www.greensunpv.com/ess-bess-lithium-ion-lifepo4-battery-containerized-300kwh-500kwh-800kwh-1mwh-1-5mwh-energy-storage-system_p200.html

- [53] E. Thorbergsson, V. Knap, M. Swierczynski, D. Stroe, a R. Teodorescu, „Primary Frequency Regulation with Li-Ion Battery Based Energy Storage System - Evaluation and Comparison of Different Control Strategies", in *Intelec 2013; 35th International Telecommunications Energy Conference, SMART POWER AND EFFICIENCY*, 2013, s. 1–6.
- [54] M. Liu *et al.*, „A Review of Power Conversion Systems and Design Schemes of High-Capacity Battery Energy Storage Systems", *IEEE Access*, roč. 10, s. 52030–52042, 2022, doi: 10.1109/ACCESS.2022.3174193.
- [55] Z. Ma *et al.*, „Review on grid-tied modular battery energy storage systems: Configuration classifications, control advances, and performance evaluations", *J Energy Storage*, roč. 74, s. 109272, pro. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.109272.
- [56] E. Bayoumi, „Power electronics in smart grid distribution power systems: a review", *International Journal of Industrial Electronics and Drives*, roč. 3, s. 20–48, úno. 2016, doi: 10.1504/IJIED.2016.077673.
- [57] K. Jacqué, L. Koltermann, J. Figgner, S. Zurmühlen, a D. U. Sauer, „The Influence of Frequency Containment Reserve on the Operational Data and the State of Health of the Hybrid Stationary Large-Scale Storage System", 2022, doi: 10.3390/en15041342.
- [58] L. Maharjan, S. Inoue, a H. Akagi, „A Transformerless Energy Storage System Based on a Cascade Multilevel PWM Converter With Star Configuration", *IEEE Trans Ind Appl*, roč. 44, č. 5, s. 1621–1630, 2008, doi: 10.1109/TIA.2008.2002180.
- [59] J. Conzen, S. Lakshmipathy, A. Kapahi, S. Kraft, a M. DiDomizio, „Lithium ion battery energy storage systems (BESS) hazards", *J Loss Prev Process Ind*, roč. 81, s. 104932, úno. 2023, doi: 10.1016/j.jlp.2022.104932.
- [60] H.-Y. Park, J.-W. Lee, S.-W. Park, a S.-Y. Son, „The Monitoring and Management of an Operating Environment to Enhance the Safety of a Container-Type Energy Storage System", *Sensors*, roč. 23, č. 10, 2023, doi: 10.3390/s23104715.
- [61] „The safety design for large scale or containerized BESS | Batterlution". Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://ivybattery.com/the-safety-design-for-large-scale-or-containerized-bess/>
- [62] „Naši členové - AKU-BAT CZ, z.s." Viděno: 3. březem 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.akubat-asociace.cz/nasi-clenove/page/2/?status%5B0%5D=127#filter>
- [63] „ČEZ ESCO postaví ve Vítkovicích největší akumulátor v ČR. Baterie velká jako rodinný dům pomůže stabilizovat českou energetickou soustavu | Skupina ČEZ - O Společnosti". Viděno: 2. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/pro-media/tiskove-zpravy/cez-esco-postavi-ve-vitkovicich-nejvetsi-akumulator-v-cr-baterie-velka-jako-rodinny-dum-pomuze-stabilizovat-ceskou-energetickou-soustavu-173747>
- [64] „ČR má zpoždění s legislativou pro akumulaci energie, asociace volá po zrychlení". Viděno: 23. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/energeticka-legislativa-cr/cr-ma-zpozdeni-s-legislativou-pro-akumulaci-energie-asociace-vola-po-zrychleni>
- [65] „V Česku baterii nepostavíte. Kdy se to změní? – emovio.cz". Viděno: 2. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://emovio.cz/2021/06/04/v-cesku-baterii-nepostavite-kdy-se-to-zmeni/>
- [66] „Akumulátor o výkonu 10 MW zahájil ve Vítkovicích ostrý provoz - Energocafe.cz". Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://energocafe.cz/akumulator-o-vykonu-10-mw-zahajil-ve-vitkovicich-ostry-provoz/>
- [67] „ČEZ a Škoda Auto představily možnosti zapojení elektromobilů do služeb energetiky | Skupina ČEZ - O Společnosti". Viděno: 7. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/pro-media/multimedia/cez-a-skoda-auto-predstavily-moznosti-zapojeni-elektromobilu-do-sluzeb-energetiky-178429>

- [68] „DOE Global Energy Storage Database". Viděno: 2. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://gesdb.sandia.gov/statistics.html>
- [69] E. Commission *et al.*, *Study on energy storage – Contribution to the security of the electricity supply in Europe*. Publications Office, 2020. doi: doi/10.2833/077257.
- [70] A. Boyden, V. K. Soo, a M. Doolan, „The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries", *Procedia CIRP*, roč. 48, s. 188–193, led. 2016, doi: 10.1016/J.PROCIR.2016.03.100.
- [71] D. Steward, A. Mayyas, a M. Mann, „Economics and Challenges of Li-Ion Battery Recycling from End-of-Life Vehicles", *Procedia Manuf*, roč. 33, s. 272–279, led. 2019, doi: 10.1016/J.PROMFG.2019.04.033.
- [72] Evropský parlament a rada Evropské Unie, „NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU o bateriích a odpadních bateriích". Viděno: 1. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.consilium.europa.eu/cs/press/press-releases/2023/07/10/council-adopts-new-regulation-on-batteries-and-waste-batteries/>
- [73] Eprs, „New EU regulatory framework for batteries".
- [74] Dr. Imre Gyuk, Dan Borneo, Jonathan Harter, a Jeffrey Spangenberg, „Battery Decommissioning, Recycling, and Reuse", 2023. Viděno: 1. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.cesa.org/wp-content/uploads/ESTAP-webinar-9-20-2023-slides.pdf>
- [75] „EV-Volumes - The Electric Vehicle World Sales Database". Viděno: 8. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.ev-volumes.com/>
- [76] A. Hassan *et al.*, „Second-Life Batteries: A Review on Power Grid Applications, Degradation Mechanisms, and Power Electronics Interface Architectures", *Batteries*, roč. 9, č. 12, 2023, doi: 10.3390/batteries9120571.
- [77] „Circular economy solution gives electric vehicle batteries a second life". Viděno: 5. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://cordis.europa.eu/article/id/443412-circular-economy-solution-gives-electric-vehicle-batteries-a-second-life>
- [78] B. Sun *et al.*, „Economic analysis of lithium-ion batteries recycled from electric vehicles for secondary use in power load peak shaving in China", *J Clean Prod*, roč. 276, s. 123327, pro. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.123327.
- [79] G. Shi *et al.*, „A comprehensive review of full recycling and utilization of cathode and anode as well as electrolyte from spent lithium-ion batteries", *J Energy Storage*, roč. 72, s. 108486, lis. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.108486.
- [80] Z. Xu, L. Zhiyuan, M. Wenjun, a Z. Qinxin, „Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review", *J Energy Storage*, roč. 72, s. 108691, lis. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.108691.
- [81] S. Ojanen, M. Lundström, A. Santasalo-Aarnio, a R. Serna, „Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling", *Waste Management*, roč. 76, dub. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.03.045.
- [82] V. Gupta, M. Appleberry, W. Li, a Z. Chen, „Direct recycling industrialization of Li-ion batteries: The pre-processing barricade", *Next Energy*, roč. 2, s. 100091, led. 2024, doi: 10.1016/J.NXENER.2023.100091.
- [83] S. Kim *et al.*, „A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling", *J Clean Prod*, roč. 294, s. 126329, dub. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.126329.
- [84] F. Maisel, C. Neef, F. Marscheider-Weidemann, a N. F. Nissen, „A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles", *Resour Conserv Recycl*, roč. 192, s. 106920, kvě. 2023, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2023.106920.
- [85] M. Chen *et al.*, „Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries", *Joule*, roč. 3, č. 11, s. 2622–2646, lis. 2019, doi: 10.1016/J.JOULE.2019.09.014.

- [86] M. Kaya, „State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies", *Circular Economy*, roč. 1, č. 2, s. 100015, pro. 2022, doi: 10.1016/J.CEC.2022.100015.
- [87] D. Wang *et al.*, „Oxygen-free calcination for enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries without a reductant", *Sep Purif Technol*, roč. 259, s. 118212, bře. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.118212.
- [88] A. Cornelio, A. Zanoletti, a E. Bontempi, „Recent Progress in Pyrometallurgy for the Recovery of Spent Lithium-Ion Batteries: A Review of State-of-the-Art Developments", *Curr Opin Green Sustain Chem*, s. 100881, led. 2024, doi: 10.1016/J.COAGSC.2024.100881.
- [89] Z. Dobó, T. Dinh, a T. Kulcsár, „A review on recycling of spent lithium-ion batteries", *Energy Reports*, roč. 9, s. 6362–6395, pro. 2023, doi: 10.1016/J.EGYR.2023.05.264.
- [90] J. Wu *et al.*, „Direct recovery: A sustainable recycling technology for spent lithium-ion battery", *Energy Storage Mater*, roč. 54, s. 120–134, led. 2023, doi: 10.1016/J.ENSM.2022.09.029.
- [91] A. Boyden, V. K. Soo, a M. Doolan, „The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries", *Procedia CIRP*, roč. 48, s. 188–193, led. 2016, doi: 10.1016/J.PROCIR.2016.03.100.
- [92] C. M. Costa, J. C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro, F. J. D. Campo, a S. Lanceros-Méndez, „Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities", *Energy Storage Mater*, roč. 37, s. 433–465, kvě. 2021, doi: 10.1016/J.ENSM.2021.02.032.
- [93] „Cradle to Gate vs Cradle to Grave | Life Cycle Assessment - Clearloop". Viděno: 8. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://clearloop.us/2021/03/24/cradle-to-gate-vs-cradle-to-grave/>
- [94] *Business Models for the Circular Economy*. OECD, 2019. doi: 10.1787/g2g9dd62-en.
- [95] M. V. D. V. S. a M. BŘEZINA. KURAS, *Odpadové hospodářství*, 1. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2008.
- [96] „Bateriové úložiště Tušimice (4MW/2,8 MWh) | ČEZ Energetické služby". Viděno: 21. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cezes/cs/o-spolecnosti/aktuality/bateriove-uloziste-tusimice-4mw-28-mwh-92675>
- [97] L. Gaines, J. Sullivan, a A. Burnham, „Paper No. 11-3891 Life-Cycle Analysis for Lithium-Ion Battery Production and Recycling", *Transportation Research Board 90th Annual Meeting, Washington, DC*, kvě. 2011.
- [98] S. Karkour, T. Ihara, T. Kuwayama, K. Yamaguchi, a N. Itsubo, „Life Cycle Assessment of Residential Air Conditioners Considering the Benefits of Their Use: A Case Study in Indonesia", *Energies (Basel)*, roč. 14, č. 2, 2021, doi: 10.3390/en14020447.
- [99] Dodd Nicholas a Espinosa Nieves, „Preparatory study for solar photovoltaic modules, inverters and systems – Task 4 Technical analysis including end-of-life European Commission", 2018.
- [100] M. Pagliaro a F. Meneguzzo, „Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight", *Heliyon*, roč. 5, č. 6, s. e01866, čer. 2019, doi: 10.1016/J.HELİYON.2019.E01866.
- [101] H. Tian *et al.*, „A facile strategy for reclaiming discarded graphite and harnessing the rate capabilities of graphite anodes", *J Hazard Mater*, roč. 445, s. 130607, bře. 2023, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2022.130607.
- [102] H. Al-Shammari a S. Farhad, „Heavy liquids for rapid separation of cathode and anode active materials from recycled lithium-ion batteries", *Resour Conserv Recycl*, roč. 174, s. 105749, lis. 2021, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2021.105749.
- [103] P. Moazzam *et al.*, „Lithium bioleaching: An emerging approach for the recovery of Li from spent lithium ion batteries", *Chemosphere*, roč. 277, s. 130196, srp. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130196.