

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Jakub Moravec

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko – technologická

Lithium, jeho vlastnosti a využití v technologické praxi

Jakub Moravec

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub Moravec**
Osobní číslo: **C15052**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Lithium, jeho vlastnosti a využití v technologické praxi**
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě dostupných literárních zdrojů shrňte obecné informace o lithiu jako prvku, jeho sloučeninách a historii.
2. Popište možnosti využití lithia v technologické praxi, s důrazem na elektrochemické články.
3. Pokuste nastínit budoucí vývoj využití lithia a lithných sloučenin.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karel Frolich, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 3. 7. 2018

Jakub Moravec

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval Ing. Karlu Frolichovi, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce.

ANOTACE

Lithium získalo na popularitě teprve nedávno (počátek 21. století), ačkoliv bylo objeveno již před dvě stě lety. Tato práce se zabývá vlastnostmi lithia a jeho aplikacemi v průmyslu. V současnosti lithium nachází uplatnění především ve výrobě elektrických baterií. Vyrábí se jak nenabíjecí, tak nabíjecí baterie, akumulátory. Práce je zaměřena především na lithiové akumulátory a jejich vývoj. Zároveň se v této práci zabývám i možnostmi recyklace baterií, jelikož jejich recyklace je velice nákladná nebo k ní vůbec nedochází a použité baterie se pouze skladují. Mnoho průmyslových odvětví také využívá lithium, v některých tvoří dokonce nenahraditelnou surovinu. Lithium tvoří mnoho minerálů a je obsaženo v mnoha horninách, ovšem ekonomicky dostupná ložiska se vyskytují jen na několika místech na Zemi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium, vlastnosti, těžba, technologické využití, akumulátory, recyklace

TITLE

Lithium, its properties and utilization in technological practice

ANNOTATION

Lithium gained popularity only recently (the beginning of the 21st century) although it was discovered two hundred years ago. This work deals with the properties of lithium and its applications in industry. At present, lithium is mainly used in the production of electric batteries. Both non-rechargeable and rechargeable batteries accumulators are produced. This work is mainly focused on lithium accumulators and their development. At the same time this paper also deals with the possibilities of recycling batteries. Recycling batteries is very expensive and because of that, majority of batteries are only stored. Lithium is used in many industries in some of which it is even an irreplaceable material. Many minerals and rock contain lithium but economically profitable deposits occur only in several places on Earth.

KEYWORDS

Lithium, properties, mining, technological use, accumulators, recycling

OBSAH

1.	Úvod.....	12
1.1	Obecné vlastnosti lithia.....	13
1.2	Ložiska lithia.....	13
2.	Využití lithia v technologické praxi.....	17
2.1	Klimatizace a chlazení	17
2.1.1	Princip chlazení.....	18
2.2	Farmacie.....	19
2.3	Maziva.....	19
2.4	Jaderný průmysl – současné reaktory	19
2.5	Jaderný průmysl – zdroj tritia pro jadernou fúzi	20
2.6	Sklokeramika.....	21
2.7	Živá polymerace – butyllithium.....	22
2.8	Výroba hliníku	22
3.	Lithiové články a akumulátory	23
3.1	Parametry a veličiny určující vlastnosti článků a akumulátorů	23
3.2	Lithiové články.....	25
3.2.1	CR2032	26
3.3	Lithium – iontové akumulátory.....	27
3.3.1	Katoda.....	27
3.3.2	Anoda.....	28
3.3.3	Elektrolyt	29
3.3.4	Nabíjení a vybíjení akumulátoru.....	30
3.4	Typy lithiových akumulátorů	30
4.	Recyklace lithiových baterií	32
4.1	Recyklace v dnešní době	32
4.2	Předběžné operace.....	33

4.3	Batrec proces	33
4.4	Hydrometalurgický proces	34
5.	ZÁVĚR	35
6.	Použitá literatura	36

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Schéma chlazení.....	18
Obrázek 2 Vnitřní plášť ITERu	20
Obrázek 3 Schéma experimentálních vnitřních plášťů ITERu	21
Obrázek 4 Vybíjecí charakteristika baterie.....	24
Obrázek 5 Teplotní charakteristika baterie.....	24
Obrázek 6 Schéma CR2032.....	26
Obrázek 7 Schéma Li-ion akumulátoru	27
Tabulka 1 Celosvětová produkce lithia	13

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ČR	Česká republika
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
SQM	Sociedad Química y Minera de Chile
LCO	Lithium cobalt oxide
LMO	Lithium manganese
NMC	Nickel manganese oxide
NCA	Nickel cobalt aluminium
LFP	Lithium ferrophosphate
Li-pol	Lithium polymer

1. ÚVOD

Lithium bylo objeveno švédským vědcem Arfwedsonem v roce 1817 – chemik poprvé objevil prvek v minerálu petalitu $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, a poté ve spodumenu $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ a lepidolitu $\text{KLi}_2\text{Al}[(\text{OH},\text{F})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Kov získal své jméno podle řeckého slova lithos – kámen. V roce 1818 pozoroval německý chemik C. G. Gmelin jako první červený plamen, který je charakteristický pro lithné soli. V roce 1821, Anglický chemik William Thomas Brande izoloval kov pomocí elektrolýzy. Lithium bylo poprvé získáno ve větším množství v roce 1855, a to elektrolýzou roztaveného chloridu lithného [1].

Drtivá většina lithia, které se vytěží, se používá na výrobu nabíjecích a nenabíjecích elektrických baterií. I když se lithiové baterie nachází téměř v každém přenosném elektronickém zařízení, stále se pracuje na vývoji nových baterií s vyšší kapacitou, vyšším výkonem, delší životností a nižší cenou. Během vývoje tak vzniklo mnoho typů baterií. Používají se různé materiály a různé konstrukce, ale princip zůstává stejný. Různorodost vlastností jednotlivých komponent baterie dovoluje konstrukci baterií, jejichž vlastnosti odpovídají požadavkům jednotlivých zařízení, v nichž jsou používány.

V současnosti se lithium jeví jako velice perspektivní prvek a to především díky pokroku na poli akumulátorů a elektromobilů. Současné elektromobily jsou značnou investicí pro kupujícího a slouží pouze jako alternativa pro ty, co si ji mohou dovolit. Velkou část investice tvoří právě baterie, které obsahují kromě lithia další vzácné kovy, jako jsou kobalt a nikl. Tyto kovy nelze nahradit, aniž by došlo ke ztrátě kapacity a výkonu. Elektromobil s baterií, která by tyto vzácné kovy nevyžadovala a zároveň měla dostatečný výkon, by dokázal nahradit spalovací motory a tím způsobit revoluci v automobilismu.

1.1 Obecné vlastnosti lithia

Lithium (značka Li) je prvek s atomovým číslem 3 a atomovou hmotností 6,941g/mol. Lithium se v přírodě nachází ve dvou stabilních nuklidech a to Lithium-6 (7,6 % hm.) a Lithium-7 (92,4 %). V periodické tabulce se lithium nachází v druhé periodě první skupiny, a jako prvek je klasifikován jako alkalický kov. Ve sloučeninách lithium zaujímá oxidační stav +1. Ve formě čistého kovu je lithium tvárný, měkký, lehký kov stříbrné barvy.

Lithium je nejlehčí ze všech kovů s hustotou pouze 0,534 g/cm³. Ačkoliv průměr atomu je značně velký, jeho jádro je extrémně malé. Atomový poloměr má 155 pm. Taje při teplotě 180,5 °C a vaří při teplotě 1 330 °C. Čisté lithium je paramagnetické, čili se stává dočasným magnetem, je-li vystaveno magnetickému poli. Lithium je vysoce reaktivní, za běžných podmínek reaguje se vzdušným kyslíkem i dusíkem. Díky tomu na vzduchu lithium rychle oxiduje a pokrývá se tmavou vrstvou oxidu lithného a nitridu lithného.

1.2 Ložiska lithia

Lithium je zastoupené v zemské kůře v množství okolo 3 % její celkové hmotnosti. Hlavní minerály obsahující lithium jsou petalit, (LiAlSi₄O₁₀), spodumen (LiAlSi₂O₆), lepidolit (K(Li,Al)₃(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂) a amblygonit ((Li,Na)AlPO₄(F,OH)). Lithium je také obsaženo v mnoha horninotvorných minerálech v různých koncentracích a nalézá se často i v minerálních vodách a v solankách některých solných jezer či solných plání. Horniny, které se dají definovat jako „bohaté na lithium“, obsahují pouze 0,28 % (hm.) čistého lithia. U klasické podpovrchové těžby je proto těžba lithia spojena i se získáváním jiných kovů (viz níže) [1].

Tabulka 1 Celosvětová produkce lithia [2]

Stát	Rezervy [tun Li ₂ CO ₃]	Produkce (2016) [tun/rok Li ₂ CO ₃]	Produkce (2017) [tun/rok Li ₂ CO ₃]
Austrálie	2 700 000	14 000 (37 %)	18 700 (44 %)
Chile	7 500 000	14 300 (38 %)	14 100 (33 %)
Argentina	2 000 000	5 800 (15 %)	5 500 (13 %)
Čína	3 200 000	2 300 (6,1 %)	3 000 (7 %)
Zimbabwe	23 000	900 (2,4 %)	1 000 (2,3 %)
Celkový svět	14 000 000	37 700	42 900

Okolo 70 % světových ekonomicky dostupných zásob lithia se nachází na jednom malém místě, v tzv. „Lithiovém trojúhelníku“ o rozloze cca 43 000 kilometrů čtverečních. Tento trojúhelník se nachází v Jižní Americe, kde se stýkají hranice států Chile, Bolívie a Argentiny, a skládá se ze tří solných plání: Salar de Atacama, Salar de Uyuni a Salar de Hombre Muerto. Veškeré lithium vytěžené v těchto státech cestuje skrze Chilský přístav v městě Antofagasta. Pokud se veškerý automobilový průmysl rozhodne jít cestou elektromobilů a lithiových akumulátorů, stanou se města Potosi, Salta a Antofagasta světovými hlavními městy lithia [3].

Salar de Atacama

Dno solného jezera tvoří vysušený chlorid sodný ve formě nerostu halitu (kamenná sůl). Nahoře, v blízkosti povrchu, je halit velice pórovitý a umožňuje vodě proudit skrz. Tím vytváří tzv. zvodeň (hornina obsahující vodu). Tato solanka obsahuje vysoký podíl lithných solí a dalších využitelných minerálů (například draslík, bór, hořčík). V nižších vrstvách halitu došlo vlivem krystalizace solanky k postupnému uzavírání pórů a tím i k vytvoření vodě-nepropustné vrstvy. To znamená, že užitečná solanka se nachází nanejvýš ve vrchních 40 metrech solného dna, z celkové tloušťky 600 až 900 metrů. Nad touto vrstvou halitu, obsahující solanku, se na povrchu vytváří tenká krusta soli.

Pórovitost halitu s přibývajícím hloubkou klesá exponenciálně. Seismické průzkumy pouště Atacami prováděné v sedmdesátých letech ukázaly, že největší pórovitost vykazuje halit do 20 až 25 metrů a nízkou pórovitost dosahující místy až do hloubky 35 metrů. Pouze vrchních 30 metrů má dostatečnou pórovitost pro efektivní čerpání solanky obsahující lithium. Pod touto hranicí se nachází pouze kamenná sůl bez lithia. Místy dosahuje solné jezero hloubky 600 až 900 metrů.

Zatím co celková plocha Atacami je okolo 3 500 km², solné jádro tvoří 1 000 až 1 400 km². Ani v tomto jádru však není ani zdaleka koncentrace lithných solí homogenní. Jižní polovina jezera obsahuje lithné soli v koncentracích od 1 000 do 1 500 ppm. Oblast s nejvyšší koncentrací, kde momentálně dochází k těžbě, se nachází na malé ploše o velikosti 100 km² u jižního břehu jezera. Zde se koncentrace pohybuje převážně okolo 2 000 ppm, místy však dosahuje 4 000 ppm a výjimečně až 7 000 ppm. Epicentrum s nejvyšší koncentrací zaujímá 8 až 30 km² [3].

Společnost SQM, která zde těží lithium, pracuje v hloubkách okolo 30 m. Společnost vypumpovává solanku na povrch, odkud putuje do odpařovacích jezírek, které zaujímají plochu okolo 1 700 hektarů. Jezero Atacama je nejsušší místo na planetě s průměrnými ročními

srážkami okolo 15 milimetrů, čímž dochází k velice účinnému odpařování. Následně je chlorid lithný zpracováván a ve formě Li_2CO_3 , nebo LiOH , a následně exportován [4].

Od roku 1984 bylo z tohoto malého, ale nejbohatšího naleziště, vytěženo okolo 100 000 tun lithia. Nejrealističtější odhady uvádějí celkovou kapacitu ložiska na 200 000 tun a ty neoptimističtější uvádějí okolo 450 000 tun. Je tedy možné, že již bylo vytěženo okolo 50 % z nejbohatšího ložiska na jižním okraji jezera. Jelikož těžba nemůže být rozšířena směrem do hloubky, musí se zařízení instalovat na větší plochu pouště, čímž se těží v oblastech s nižší koncentrací, a tím dochází ke zvýšení nákladů na jeho těžbu.

Zatím co celé solné jádro může obsahovat okolo 3 Mt lithia, jeho ekonomicky dostupná ložiska se pohybují okolo 1 Mt [3].

Salar de Hombre Muerto

Salar de Hombre Muerto bylo druhé ložisko lithia v Jižní Americe, po Salar de Atacama, kde se začalo těžit, a to od roku 1997. Na rozdíl od solární evaporatione v odpařovacích jezírkách, zde dochází k adsorpci lithia na aluminu. Po té za pomoci čisté vody je lithium z aluminu izolováno a dále zpracováváno. Zásoby lithia zde se odhadují na 800 000 tun čistého kovu. Jezero je povrchem malé, zato je ale možné těžit ve větších hloubkách, než v ostatních jezerech. Koncentrace lithia se pohybuje v rozmezí od 220 do 1 000 ppm. Průměrná koncentrace v místech těžby je 650 ppm.

Společnost FMC, která zde těží, produkuje ročně okolo 20 000 tun Li_2CO_3 a mají v plánu tuto produkci v několika následujících letech zdvojnásobit [3].

Salar de Uyuni

Ačkoliv produkce ještě ani nezačala, skrývá toto solné jezero v Bolívii značný potenciál. Obsahuje totiž cca 5,5 Mt lithia, čili 40 % světových zásob a již několik firem započalo výzkumy pro budoucí těžbu.

Se svými 10 000 km^2 plochy je Salar de Uyuni největší solní plání na světě. Nicméně koncentrace lithia se značně liší v různých částech jezera a oblast s nejvyšší koncentrací lithia má okolo 1 000 ppm s plochou okolo 280 km^2 . Nacházejí se zde ale i lokální epicentra s koncentrací lithia 3 000 až 4 700 ppm o rozloze do 50 km^2 . Napříč zbytkem jezera se koncentrace pohybuje v rozmezí 500 až 600 ppm. Budoucí těžba se tedy bude zaměřovat pouze na bohatá lokální ložiska a valnou většinu nechá nevyužitou s tím, že případná velkoplošná těžba by vážně a nevratně poškodila životní prostředí. Za předpokládané těžby pouze z ložisek

bohatých na lithium se odhaduje množství získatelného lithia na 300 000 tun kovu (3,2 Mt Li_2CO_3).

Jezero Uyuni obsahuje až třikrát více hořčíku, než je tomu u jezera Atacama, což znemožňuje běžnou izolaci lithia ze solanky. Čím vyšší obsah hořčíku v solance, tím je zisk lithia obtížnější. Vysoký obsah hořčíku zabraňuje vzniku chloridu lithného ve vypařovacích jezírkách, pokud není hořčík odstraněn před odpařováním. Toto byla doposud hlavní překážka bránící v těžbě na Salar de Uyuni [3]. Nový proces zahrnuje filtraci solanky skrze nanofiltry, které oddělí lithium od ostatních minerálů [5].

Západní Austrálie - Greenbushes

Pegmatitové ložisko v Greenbushes je největší ložisko s vysokým obsahem lithia v tvrdém skalním minerálu. Ačkoliv jako primární kov, se zde extrahuje tantal, jehož produkcí se Austrálie drží na prvním místě. Povrchovou těžbou se zde doluje pegmatit (magmatická hornina) a spodumen (nerost). Ačkoliv se Australské využitelné zásoby lithia odhadují „pouze“ na 1 400 000 tun, jeho produkcí 14 100 tun/rok Li_2CO_3 trumfnou i Chilskou těžbu [3].

Zimbabwe

V Zimbabwe se podobně jako v Austrálii získává lithium spolu s tantalem ze spodumenu a petalitu. Společnost Bikita Minerals produkuje lithné koncentráty pro keramický průmysl již od šedesátých let. Podle průzkumů obsahuje oblast 23 Mt rudy s obsahem 1,4 % oxidu lithného, čili 150 000 tun lithia. Množství ekonomicky dostupného lithia se pohybuje okolo 23 000 tun. Nevyrábí se zde Li_2CO_3 , nýbrž pouze koncentrát rudy v množství 30 000 tun/rok (odpovídá 1 000 tun/rok Li_2CO_3) [3].

Čína

Čínská solná jezera byla podrobně zkoumána pro jejich potenciální těžbu lithia a dalších minerálů. Ze dvou jezer (Zhabuye a Qinghai) se zde produkuje při přepočtu na čistý kov okolo 3 000 tun Li_2CO_3 ročně. Toto lithium ovšem neopouští stát a je zde dále zpracováváno pro místní trh [3].

Česká republika - Cínovec

Ložisko Cínovec se nachází východně od Krušných hor na obou stranách Česko – Německých hranic. Hornina, která vznikla vulkanickou činností, obsahuje mnoho různorodých minerálů a prvků v nich obsažených. K nejdůležitějším patří cín, wolfram a lithium. Dále stojí za zmínku například skandium, niob, tantal a rubidium.

Ložisko cínové rudy bylo poprvé objeveno v roce 1378. K rozmachu zdejší těžby došlo po roce 1450, kdy se tu těžil minerál kasiterit (česky cínovec; chemicky SnO_2) nejprve povrchově, později podpovrchově. Od roku 1879 byl hlavní získávanou surovinou wolframit (chemicky $(\text{Fe},\text{MnWO}_4)$), zatímco kasiterit byl pouze vedlejší produkt těžby. Poslední těžba proběhla mezi lety 1959–1978, kdy bylo vytěženo 658 700 tun rudy. Lithium v této době nebylo ekonomicky zajímavé získávat a tak bylo ponecháno ve zpracované rudě a skládkováno v místních odkalištích.

V padesátých letech geologický průzkum odhalil nové ložisko Cínovec – jih. Odtud bylo v letech 1980–1990 vytěženo 451 300 tun rudy. Z této rudy byl vyráběn, kromě wolframu, a cínu, také skandiový koncentrát, ze kterého se na VŠCHT v Praze podařilo v roce 1955 vyrobit první kovové skandium na světě.

Se vzrůstající cenou high – tech kovů, především lithia, se zvažuje opětovné těžení jak na české, tak německé straně. Společnost GEOMET započala v roce 2014 nové vrtné průzkumy, aby si ověřila staré odhady obsahu lithia v jižní části Cínoveckého ložiska. Ložisko by měla těžit australská společnost European Metals Holdings. Doposud ovšem k žádné těžbě nedošlo, probíhal pouze průzkum. Zásoby lithia se odhadují na jeden milion tun čistého lithia při koncentraci v půdě okolo 0,2 %. Z ekonomického hlediska bude možno vytěžit pouze okolo 5 % ložiska, spolu s ostatními kovy, díky kterým je těžba ekonomicky výhodná [6].

Dalším zdrojem lithia jsou místní odkaliště. Společnost Cínovecká deponie a.s. se již připravuje a čeká pouze na udělení povolení k těžbě. Obsah lithia v odkališti se odhaduje na 35 000 tun čistého lithia (v přepočtu na Li_2CO_3 372 000 tun). Účinnost extrakce lithia by se pohybovala okolo 80 % [7].

2. VYUŽITÍ LITHIA V TECHNOLOGICKÉ PRAXI

Lithium nachází svoje uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích. Každé odvětví využívá jiné přednosti lithia. Jak jde vývoj kupředu, tak se nachází nová uplatnění, či naopak je lithium nahrazeno jiným prvkem a jinou technologií.

2.1 Klimatizace a chlazení

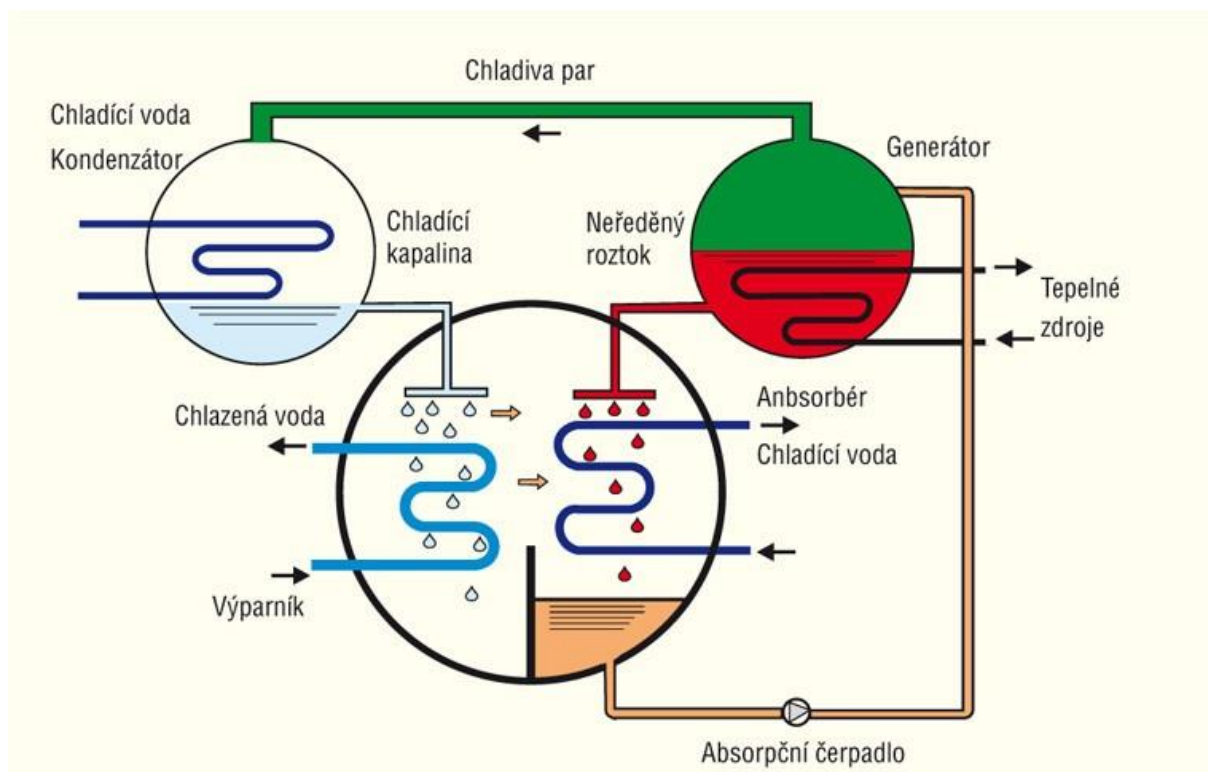
Vodní roztoky alkalických halogenidů mají mnoho užitečných vlastností pro aplikaci v klimatizačních a chladicích zařízeních. Zatímco byly poprvé studovány jejich vlastnosti snižující teplotu tuhnutí, další jejich vlastnosti, jako je vysoká afinita k vodě, byly později uznány za velmi užitečné při dehydrataci plynů, především vzduchu. Dehydratace vzduchu je

důležitou operací v mnoha průmyslových procesech. Důležité je zde, že vzduch není chlazen pod rosný bod, což je běžné u povrchového odvlhčování. Dokáže účinně odvlhčovat vzduch i při teplotách daleko nad rosným bodem. To může mít velký dopad na inženýrské požadavky a na velikost a kapacitu požadovaných chladicích zařízení.

Systémy využívající sorpční procesy k dehydrataci plynů (na rozdíl od mechanických chladicích systémů), vyžadují pouze malé množství tepelné energie pro regeneraci sorpčního materiálu a trochu elektrické energie pro elektrické motory. Toto teplo lze získávat z alternativních zdrojů, jako jsou solární kolektory, nebo odpadní teplo jako vedlejší produkt reakcí [8].

2.1.1 Princip chlazení

Schéma chlazení je zobrazeno na obrázku 1. V první fázi je chlazená voda v potrubí zkrápěna vodou (chladičem) za nízkého tlaku. Tímto nám vzniká nízkotlaká pára, která je absorbována roztokem voda – LiBr, který je chlazen přes potrubí chladicí vodou. Zředěný roztok putuje do vysokotlakého generátoru, kde zahřátím dojde k uvolnění vodní páry a zkoncentrování roztoku voda – LiBr, jenž se vrací do absorpční části. Vzniklá vodní pára se chladí a vrací do absorpční části jako chladivo [9].



Obrázek 1 Schéma chlazení [9]

2.2 Farmacie

Lithium, coby třetí nejmenší atom zaujímá zvláštní místo ve farmacii. Má řadu fyziologických účinků. Dosud není známo, který z nich je zodpovědný za jeho terapeutické efekty. Lithium je nejstarší psychiatrický lék používaný již od devatenáctého století. V dnešní době se lithné soli používají jako antikonvulziva (potlačení epileptických záchvatů), léčí se s nimi závažné depresivní poruchy a bipolární poruchy. Lithné soli ovšem mají mnoho vedlejších účinků, které mohou při vyšších koncentracích nabrat na vážnosti. Je třeba poznamenat, že v současné době existují k lithiu alternativní farmaka pro léčbu výše zmíněných onemocnění, která nemají tolik vedlejších účinků. Nicméně, lithium je pro svou vysokou účinnost a univerzálnost stále často využívaným lékem [10].

2.3 Maziva

Operační podmínky moderních mechanických zařízení vyvíjí značnou poptávku po mazivech, včetně olejů. Jedna z důležitých vlastností olejů je schopnost fungovat v širokém teplotním rozmezí. Zde se používá stearát lithný a hydroxystearát lithný, coby aditivum do olejů, čímž vzniká nový druh maziv a to plastická maziva. Díky aditivům oleje lépe tečou pod mechanickým stresem, odolávají smykovému tření a zajišťují menší změnu viskozity, vlivem teploty a tlaku. Dále jsou schopny uzavírat v sobě nečistoty jako vodu, snižují pravděpodobnost odkapávání a rozstříku oleje. Tato plastická maziva na rozdíl od běžných olejů nejsou schopna zbavovat se tepla prouděním a tak dochází při teplotách nad 110 °C k jejich degradaci [11].

2.4 Jaderný průmysl – současné reaktory

Lithium-7 má dvě důležité aplikace v jaderné energetice, a to díky své transparentnosti (nízkému účinnému průřezu) k neutronům [12]. Účinný průřez nám říká jaká je šance interakce atomu s ostřelujícím zářením, či ostřelující částicí [13]. Jako hydroxid lithný je nezbytný v malém množství pro bezpečnou činnost v chladicích systémech tlakových vodních reaktorů. Funguje zde jako pH – stabilizátor ke snížení koroze v primárním okruhu. V koncentraci okolo 2,2 ppm se používá pro vyrušení korozivních účinku kyseliny borité, která v okruhu slouží jako neutronový absorbér.

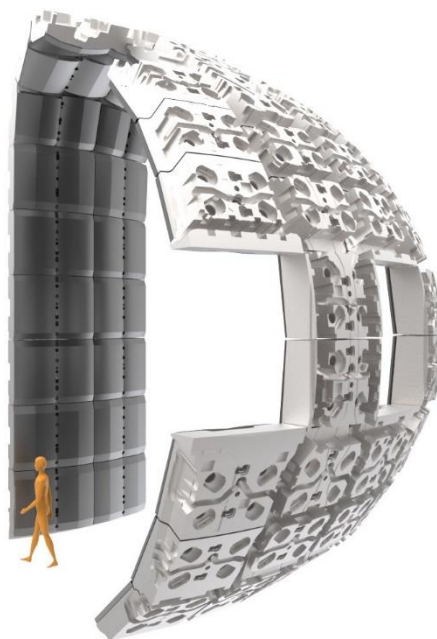
Dále se očekává jeho uplatnění ve formě taveniny fluoridu lithného nebo lithium – beryllium fluoridu pro reaktory založených na roztavených solích. Fluorid lithný je výjimečně stabilní a spolu s fluoridem berylnatým tvoří eutektikum s teplotou tání 459°C. Tyto tři nuklidy (Li-7, Be, F) mají jedny z nejnižších účinných průřezů pro zachycení neutronu, což z nich dělá perfektní kandidáty pro tyto reaktory.

Tyto soli musí být velice čisté, zbavené lithia-6 (99,995 % Li-7), které má široký účinný průřez, jinak by došlo po zachycení neutronu k jeho rozštěpení na helium a tritium. V mnoha případech mají chladicí taveniny v sobě rozpuštěné palivo. Takovéto taveniny mají velmi nízký tlak par, mají nízkou neutronovou absorpci, mají vysokou tepelnou kapacitu, dobře přenášejí teplo, nejsou poškozeny radiací, nereagují agresivně ani se vzduchem ani s vodou a některé z nich nereagují s běžnými konstrukčními materiály [12].

2.5 Jaderný průmysl – zdroj tritia pro jadernou fúzi

Deuterium a tritium jsou izotopy vodíku, které budou používány jako palivo pro fúzní reakci v ITERu. Zatím co deuterium může být extrahováno z mořské vody ve virtuálně neomezeném množství, světové zásoby tritia jsou limitované, odhadované v současnosti na dvacet kilogramů.

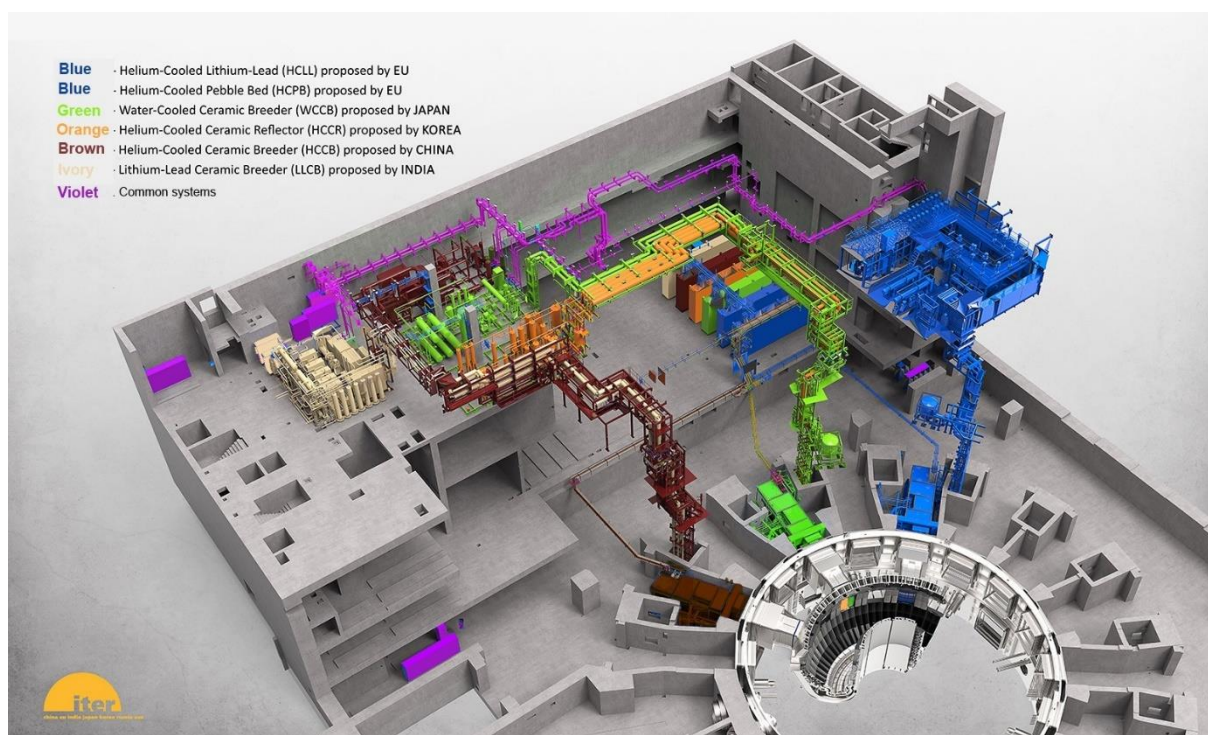
Druhý zdroj tritia stále naštěstí existuje: tritium může být produkováno uvnitř tokamaku. Tokamak je zařízení, vytvářející toroidální magnetické pole, používané jako magnetická nádoba pro uchování vysokoteplotního plazmatu. Neutrony opouštějící plazma interagují se specifickou slitinou lithia-6 obsaženou ve vnitřním plášti výbojové komory (viz obrázek 2) a tím dojde ke rozštěpení za vzniku tritia a helia. Tento koncept „plození“ během fúzní reakce je důležitý pro budoucí potřeby fúzních elektráren ve velkém měřítku.



Obrázek 2 Vnitřní plášť ITERu [15]

ITER tak bude schopen si zajistit potřebné palivo pro svou očekávanou dvacetiletou životnost. Při konstrukci první fúzní elektrárny bude zapotřebí zajistit stabilní dodávky tritia a to okolo tři sta gramů denně, k produkci 800 MW elektrické energie. Žádný vnější zdroj v dnešní době není schopen pokrýt spotřebu tritia pro výzkum fúzní energie kromě ITERu, čímž se úspěšný vývoj plození tritia stává nezbytnou součástí pro budoucnost fúzní energie.

ITER tak nabízí jedinečnou příležitost k otestování hnedka šesti různých typů plášťů na plození tritia ve skutečném fúzním prostředí. Uvnitř těchto testovacích plášťů se budou zkoumat funkční technologie pro zajištění soběstačnosti tritiového plození [14].



Obrázek 3 Schéma experimentálních vnitřních plášťů ITERu [13]

2.6 Sklokeramika

Sklokeramika je jemně zrnitý polykrystalický materiál, který vzniká tehdy, když skla o vhodném složení jsou tepelně ošetřena a podléhají kontrolované krystalizaci do nízkoenergetického krystalického stavu [16,17]. Pouze některá skla, o specifickém složení, jsou vhodná pro sklokeramiku. Některá skla jsou příliš stabilní a těžko podléhají krystalizaci, jako například běžné okenní sklo. Další zase krystalizují příliš snadno, čím dochází ke vzniku nekontrolovatelných a nechtěných mikrostruktur. Tepelné ošetření je kritické pro zajištění přijatelného a reprodukovatelného produktu. Pro každý typ sklokeramiky je vyvinut odlišný postup tepelného ošetření [16-18].

Většinou není sklokeramika plně krystalická; typicky mikrostruktury zaujmají 50 – 90 % objemu a zbytek zaujímá amorfnní sklo. Jedna či více krystalických fází může vzniknout během tepelného ošetření a jejich obsah se liší od složení výchozího skla.

Mechanické vlastnosti sklokeramiky jsou lepší než vlastnosti výchozího skla. Navíc, sklokeramika může získat nové vlastnosti, které jsou prospěšné v dalších aplikacích. Například extrémně nízký koeficient tepelné roztažnosti u určitých směsí v $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systému, který se používá jako ochrana proti tepelným šokům [17,18].

2.7 Živá polymerace – butyllithium

Živá polymerace dává chemikům hned dva mocné nástroje pro modifikaci polymerních řetězců: (i) syntézu blokových kopolymerů pomocí postupného přidávání žádaných monomerů a (ii) možnost selektivní terminace živých konců pomocí správného činidla. Butyllithium se používá například při výrobě cis-polybutadienu, kde slouží jako katalyzátor a zabraňuje vniku trans-butadienu, který by v kombinaci s cis-polybutadienem zhoršoval mechanické vlastnosti polymeru [19].

2.8 Výroba hliníku

Využití lithia ve výrobě hliníku dosáhla již svého vrcholu. Hliník se běžně vyrábí elektrolýzou oxidu hlinitého roztaveného ve vaně spolu s fluoridem hlinitým, fluoridem vápenatým a kryolitem ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). 3,5 % hmotnosti vsázky tvoří uhličitan lithný [20]. Tavidla, obsažená ve vsázce, snižují vodivost taveniny, proto je třeba přidávat uhličitan lithný, který vodivost taveniny opět zvýší [21].

Primární produkce hliníku stále stoupá, leč nové technologie již lithium nezahrnují. Proto se dá předpokládat, že spotřeba lithia v tomto odvětví průmyslu bude postupně klesat. Jedna z těchto metod je elektrolýza oxidu hlinitého v prostředí roztavených organických solí a chloridu hlinitého při pokojové teplotě [22].

3. LITHIOVÉ ČLÁNKY A AKUMULÁTORY

3.1 Parametry a veličiny určující vlastnosti článků a akumulátorů

Vlastnosti baterií se dají definovat pomocí parametrů či veličin. Tyto parametry jsou uváděny výrobcem, a kupující by se jimi měl řídit, pokud nechce baterii špatným zacházením poškodit. Parametry jednotlivých baterií se liší podle použitých materiálů a technologií.

Napětí baterie [V] případně pracovní napětí, závisí na množství odebíraného proudu a na aktuálním stavu nabití respektive vybití baterie. Závislost napětí na hloubce vybití se jmenuje vybíjecí charakteristika.

Kapacita baterie [A·h] udává součin času a proudu odebíraného z plného stavu do vybití.

Energetická kapacita baterie [W·h] udává množství energie, které je možné z baterie odebírat z plného stavu nabití.

Vnitřní odpor baterie [Ω] je součet odporů jednotlivých částí dané baterie, jako je například odpor pólových svorek článku, odpor elektrod a další. Vnitřní odpor je příčinou poklesu napětí se při zvyšujícím se odebíraném proudu.

Trvalý vybíjecí proud [A] – Jde o proud, který je baterie schopna poskytovat trvale až do vybití.

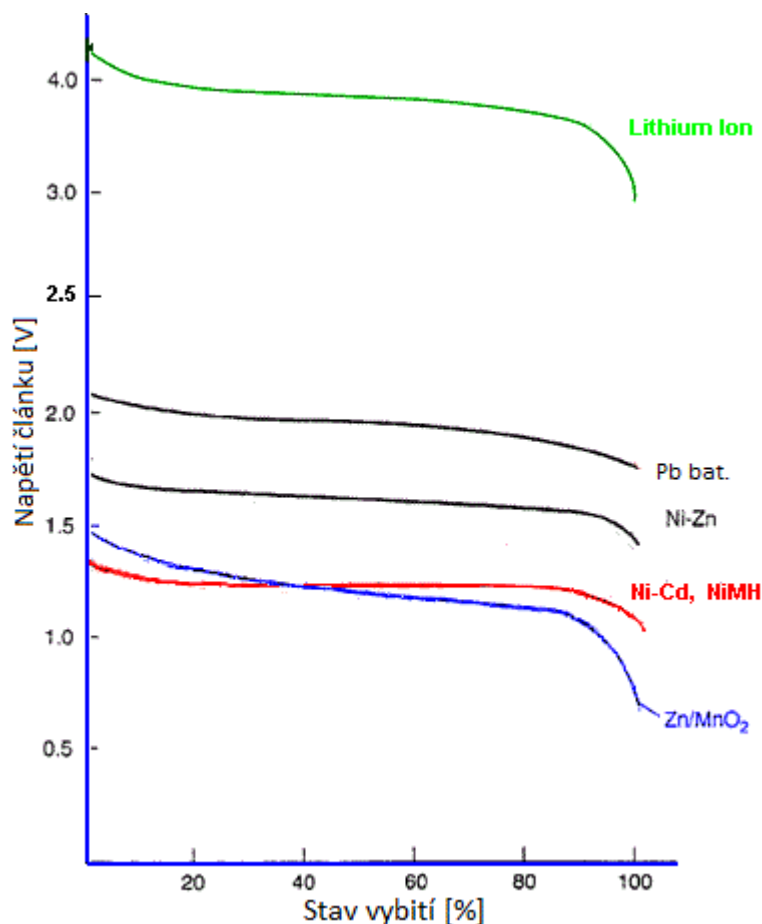
Krátkodobý vybíjecí proud [A] – Jde o proud, který je baterie schopna poskytovat po omezenou dobu bez poškození. Doba, po kterou je baterie schopna poskytovat krátkodobý proud, je uvedena výrobcem.

Nabíjecí proud [A] – Jde o proud, u kterého výrobce rovněž udává krátkodobou a trvalou hodnotu. Většinou bývá nabíjecí proud nižší než vybíjecí.

Stav nabití [%] udává, kolik procent energie ještě v baterii zbývá, přičemž 100 % odpovídá plnému nabití.

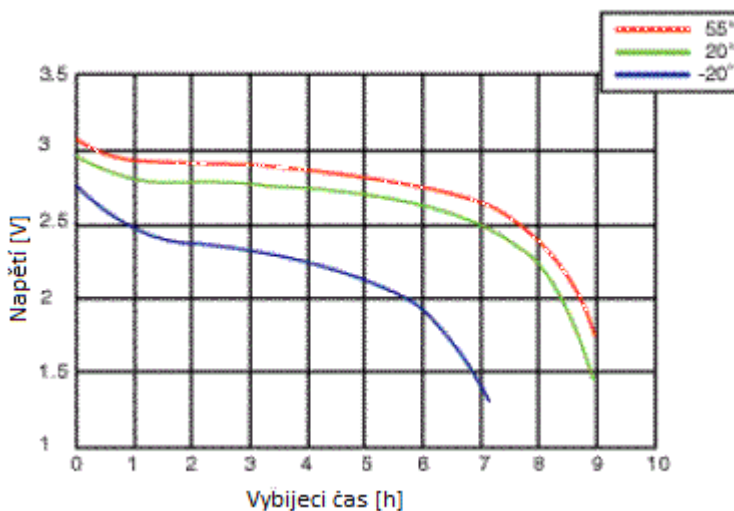
Hloubka vybití [%] udává, kolik procent energie již bylo z baterie odčerpáno, přičemž 100 % odpovídá plnému vybití.

Vybíjecí charakteristika je křivka závislosti napětí baterie na jejím stavu vybití. S postupujícím vybíjením baterie dochází ke snižování jejího napětí. Z praktického hlediska je požadováno, aby baterie měla tuto křivku co nejrovnější.



Obrázek 4 Vybíjecí charakteristika baterie [28]

Pracovní teplota článku [°C] – Pracovní teplota ovlivňuje především vybíjecí charakteristiku baterie. Při nízkých teplotách začne hodnota napětí značně klesat a s tím klesá i výkon. Většinu baterií lze bezpečně vybíjet pod teplotou mrazu, ale při nabíjení dojde k nevratnému poškození a snižování kapacity baterie. U většiny typů lithiových baterií je určen rozsah teplot od 0 do 50°C.



Obrázek 5 Teplotní charakteristika baterie [28]

Životnost baterie [počet cyklů] udává počet nabíjecích cyklů při stanovených podmínkách, zejména při daném nabíjecím a vybíjecím proudu. S rostoucím počtem cyklů baterie degradují akumulací schopnosti baterie. Podle normy je životnost definována jako počet cyklů, po nichž klesne kapacita pod 80 % původní hodnoty. Pod touto hranicí však lze baterii stále používat.

Trvalý vybíjecí výkon [W] – Jde o hodnotu výkonu, který je možný trvale odebírat z baterie. Vychází z hodnot trvalého vybíjecího proudu a ze jmenovitého napětí článku.

Krátkodobý vybíjecí výkon [W] – Jde o hodnotu maximálního výkonu, který je možný po omezenou dobu odebírat z baterie. Doba je uváděná výrobcem. Vychází z hodnot krátkodobého vybíjecího proudu a ze jmenovitého napětí článku.

Měrná energetická hmotností kapacita – hmotností hustota energie [W·h/kg] – Jde o velikost energetické kapacity článku, která je vztažena na hmotnost článku. Lithiové baterie dosahují nejlepších hodnot oproti jiným akumulátorům.

Měrná energetická objemová kapacita – objemová hustota energie [W·h/dm³] – Jde o velikost energetické kapacity článku, která je vztažena na objem baterie.

Měrný krátkodobý vybíjecí výkon [W/kg] – jde o hodnotu krátkodobého vybíjecího výkonu baterie vztaženou na hmotnost baterie [27].

3.2 Lithiové články

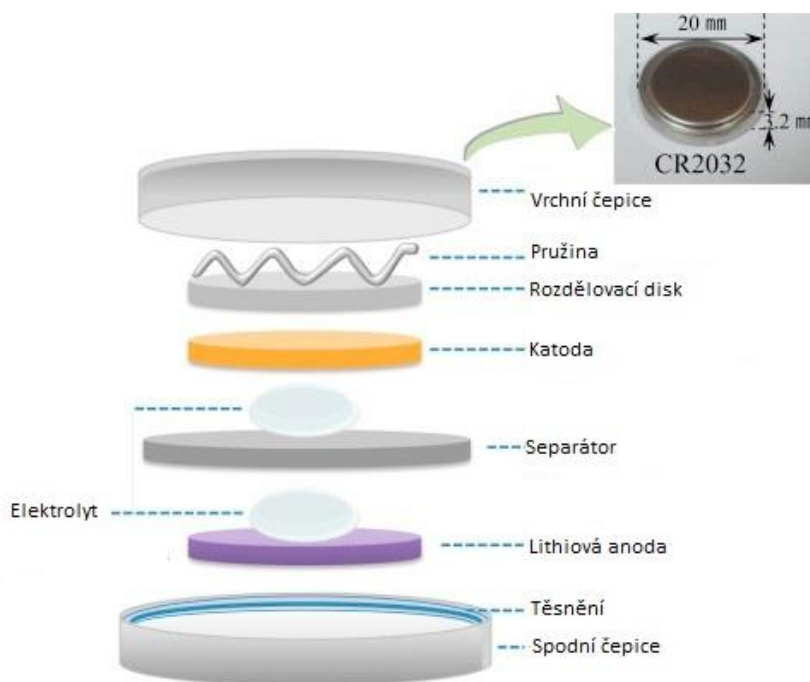
Lithiové primární (nenabíjející) články využívají kovové lithium, nebo jeho sloučeniny, co by negativní elektrodu a oxid manganičitý, fluorid uhličitý a další, jako pozitivní elektrodu. Takovéto primární články mají určité výhody. Poskytují vysoké napětí a mají vysokou energetickou kapacitu, málo podléhají samovybití a mají vysokou skladovací životnost, čímž se nevyznačuje žádný jiný primární článek. Proto můžeme najít lithiové články téměř v každém elektronickém zařízení.

Mezi nimi, lithiové primární články využívající fluorid uhličitý (označení CF) jako pozitivní elektrodu jsou známé svou tepelnou a chemickou stabilitou a především dlouhou životností deset a více let při pokojové teplotě. Tyto články jsou vhodné do různých měřících zařízení či záložních paměťových jednotek. Nicméně je třeba zmínit, že vybíjecí charakteristika při nízkých teplotách je horší v porovnání s články využívajícími oxid manganičitý jako pozitivní elektrodu [23].

Jelikož lithiové články jsou schopny poskytnout velké množství chemické energie, je zde vysoká šance že při špatném zacházení nebo při chybě ve výrobě dojde k poškození baterie. Mezi nebezpečí patří například vnitřní, či vnější zkrat nebo vlhkost uvnitř baterie. Proto se do článků a akumulátorů instalují bezpečnostní prvky jako je například polyswitch. Jedná se o pojistku tvořenou krystalickým polymerem a vodivým práškovým uhlíkem. Pokud dojde k překročení zvolené teploty, proudu nebo ke kombinaci obou těchto faktorů, polymer začne teplem expandovat a přeruší vodivé spojení práškového uhlíku. Vzniklý amorfní polymer má vysoký odpor a to až o několik řádů víc než uhlík. Díky vysokému odporu proud přestane téměř kompletně protékat a to až do doby, kdy teplota baterie opět neklesne. Polyswitche najdeme i u lithiových akumulátorů. [24]

3.2.1 CR2032

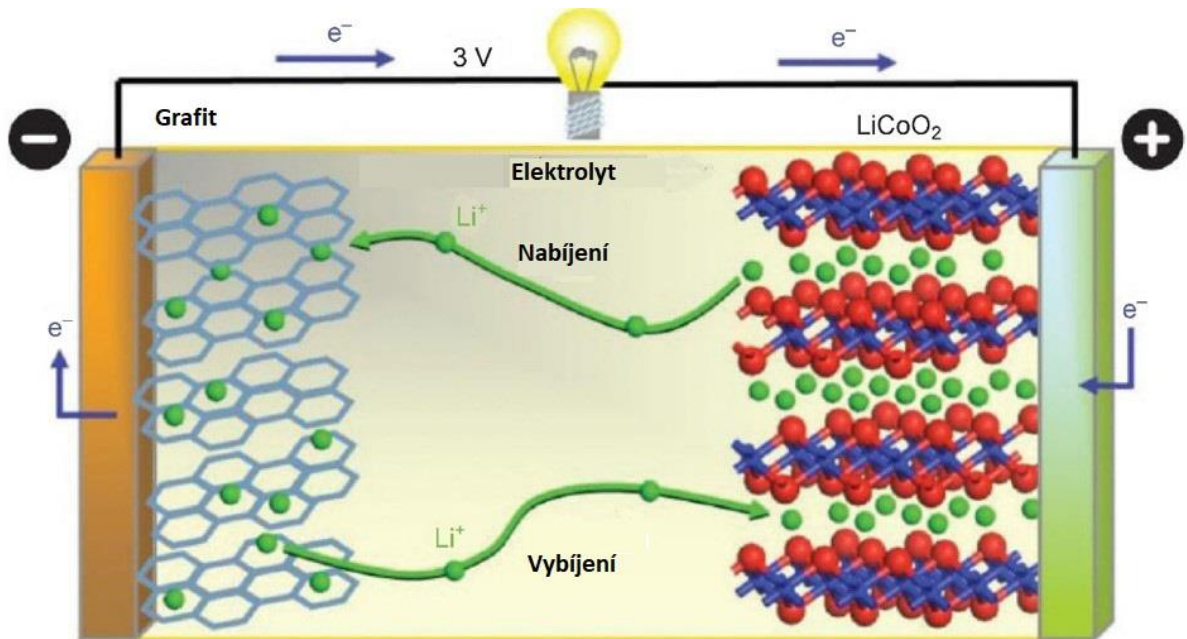
Nejběžnějším typem primárního lithiového článku je mincový článek s kódovým označením CR2032 (20 mm v průměru a 3,2 mm na výšku). Tento článek obsahuje kovové lithium coby anodu a oxid manganicitý jako katodu. Článek má polypropylenový separátor (propustná membrána, která odděluje anodu a katodu, aby nedošlo ke zkratu) a elektrolyt tvořící lithná sůl v organickém rozpouštědle. Tento článek poskytuje napětí 3 V [25].



Obrázek 6 Schéma CR2032 [26]

3.3 Lithium – iontové akumulátory

Lithium – iontové akumulátory, coby sekundární (nabíjecí) články, jsou široce využívány jako zdroj energie do přenosných elektronických zařízení díky jejich vysoké měrné kapacitě. Je to již více než dvě desetiletí, co byly zkonstruovány lithiové akumulátory a neustále se pracuje na jejich zdokonalování, především na zvýšení jejich kapacity a bezpečnosti.



Obrázek 7 Schéma Li-ion akumulátoru [29]

3.3.1 Katoda

Elektrody pro lithiové akumulátory se vyrábí disperzí elektrodově aktivního materiálu, pojiva a volitelně i vodivostního činidla v suspenzi, která se aplikuje na kolektor, který je tvořen vrstvou kovu, například hliníku. Vodivostní činidlo bývá nejčastěji grafit, karbonová čern, acetylenová čern, hliník, nikl, měď, stříbro a další.

Aktivní materiál pro pozitivní elektrodu bývá většinou z těch materiálů, které dokážou snadno přijmout a zase uvolnit lithné ionty ze své struktury. Tento jev se nazývá interkalace nebo také vmezeřování. Příkladem jsou oxidy kovů potaženy lithiem, jako je lithium – kobalt oxid, lithium – nikl oxid, lithium – mangan oxid a další založené na kombinaci lithia s kompozity oxidy kovů, jako jsou například hliník, mangan, cín, železo, měď, titan, zinek nebo molybden, které jsou přidávány do výše uvedených oxidů kovů. Tyto oxidy kovů mají ovšem nízkou elektrickou vodivost, a je tedy potřeba přidávat na elektrodu vodivostní činidlo [30].

První a nejpoužívanější katody v lithiových akumulátorech byli lithium – kobaltové, lithium – nikelnaté a lithium – manganaté. Každá měla své klady i své zápory.

Lithium – kobaltová katoda:

- + Rovná vybíjecí křivka – znamená, že během svého vybíjení poskytovala konstantní napětí.
- + Vysoká nabíjecí/vybíjecí účinnost v prvním cyklu
- + Průměrná hmotnostní hustota energie
- + Stabilita při vysokých teplotách
- Vysoká cena
- Vzácnost zdrojů kobaltu

Lithium – nikelnatá katoda:

- + Vyšší hmotnostní hustota energie
- Slabě klesající vybíjecí křivka a nižší operační napětí než lithium – kobaltová katoda
- Nižší nabíjecí/vybíjecí účinnost v prvním cyklu
- Nestabilita při vyšších teplotách což není vhodné pro akumulátory
- Málo nabíjecích cyklů

Lithium – manganatá katoda:

- + Rovná vybíjecí křivka
- + O trochu vyšší operační napětí než lithium – kobaltová katoda
- + Dostatek zdrojů manganu
- + Nejvyšší stabilita mezi všemi třemi kandidáty při vysokých teplotách
- + Nízká cena
- Nižší nabíjecí/vybíjecí účinnost v prvním cyklu
- Nižší hmotnostní hustota energie než lithium – kobaltová katoda
- Nízký počet nabíjecích cyklů.

3.3.2 Anoda

Hmotnostní hustota energie lithium iontové baterie závisí převážně na materiálu, z něhož je vyrobena anoda. Doposud nebyly objevené žádné převratné zlepšení na pro katody, proto se většina výzkumů zabývá různými karbonovými materiály pro konstrukci anody.

První anody byly vyráběny z tzv. měkkého uhlíku. Kvůli nízkému nabíjecímu napětím, které nebylo možné zvýšit, měly baterie nízkou energetickou kapacitu a později byly tyto anody nahrazeny jinými. Měrný výkon těchto baterií činil $200 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ a $80 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{dm}^3$. Druhá generace lithiových baterií již obsahovala nové anody vyrobené z tvrdého uhlíku. Tvrdý uhlík obsahuje mnoho mikroskopických pórů obklopených náhodně orientovanými krystaly (jednotlivé krystal nacházející se ve struktuře materiálu). Kapacita takovéto anody může být ovlivněna kontrolováním stavby jednotlivých uhlíkových vrstev.

Druhá generace měla o cca 10 % vyšší měrný výkon, zato však v počtu nabíjecích cyklů dosahovala bezkonkurenčních výsledků. Měkký uhlík během nabíjení a vybíjení mění svůj objem a tím dochází k deformaci elektrod a ke snižování životnosti, zatímco objem tvrdého uhlíku zůstává konstantní. Díky konstantnímu objemu anody byla konstrukce celé baterie optimalizovaná a poslední – nejnovější lithiové baterie dosahují měrného výkonu 400 W·h/kg a 165 W·h/dm³.

Tvrký a měkký uhlík mají ovšem jednu obrovskou vadu. Díky jejich klesající vybíjecí křivce, ztrácejí postupně napětí a to až o tři volty [nab]. Takováto vada znemožňuje aplikaci tvrdého uhlíku v elektronických zařízeních, dokud nebude odstraněna. Místo uhlíku se dneska používá grafit, jehož vybíjecí křivka je rovná, ovšem díky změně objemu při nabíjení/vybíjení má krátkou životnost.

Zkoumají se nové materiály pro anody, jako je například cín, oxidy křemíku a další kovy či slitiny. Většina dosahuje vysoké kapacity adsorbovaných lithných iontů, avšak velká část těchto iontů je adsorbována nevratně, čímž kapacita dramaticky klesá.

Energetická kapacita lithiových akumulátorů skládajících se z LiCoO₂ katody a grafitové anody dosahuje svých technologických limitů. Pro zlepšení výkonu lithiových akumulátorů bude tedy nutné vyvinout a použít zcela nové elektrody [31].

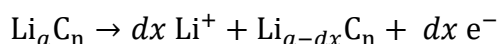
3.3.3 Elektrolyt

V lithiových iontových akumulátorech se používají nevodné elektrolyty. Používají se rozpouštědla s vysokou dielektrickou konstantou, jako jsou například propylenkarbonát, ethylenkarbonát, dimethylsulfoxid a další. V těchto látkách se rozpouští soli obsahující lithium, například LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ a LiAsF₆. Rozpouštědla s vysokou dielektrickou konstantou ovšem často vykazují vysokou viskozitu, i při pokojové teplotě, a to zpomaluje pohyb lithných iontů, a tím i snižuje iontovou vodivost elektrolytu. Proto se do rozpouštědel přidávají další méně viskózní rozpouštědla, aby se snížila celková viskozita elektrolytu a tím zvýšila jeho iontová vodivost. K těmto rozpouštědlům patří tetrahydrofuran, dimethoxyethan, diethylkarbonát a methylethylkarbonát.

Pevné nevodné elektrolyty byly podrobně zkoumány a tím vznikl nový typ baterií, obsahujících, namísto tekutého rozpouštědla, polymerní gel – lithium polymerní baterie (viz Typy lithiových akumulátorů) [31].

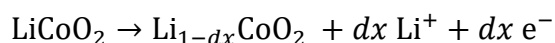
3.3.4 Nabíjení a vybíjení akumulátoru

U lithiových iontových akumulátorů, skládajících se z grafitové a LiCoO₂ elektrody dochází k následujícím reakcím. Grafit na anodě má vrstvenou strukturu a je elektrochemicky redukován v aprotickém organickém rozpouštědle obsahujícím lithné soli. Lithné ionty se při nabíjení vmezeřují (anoda je dopována) mezi jednotlivé vrstvy grafitu.

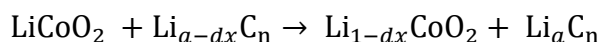


Když je negativní elektroda vybíjena, lithium chemicky vázané v mezerách grafitu opouští anodu a je následně rozpouštěno v elektrolytu

Lithium obsažené v LiCoO₂ elektrodě vratně přechází, během nabíjení a vybíjení podle následující rovnice:



Celková rovnice akumulátoru je následující:



Nabíjení akumulátorů se doprovázeno značnou tvorbou tepla. Pokud dojde k selhání kontrolních prvků v nabíječe, může dojít k poškození, či dokonce k explozi akumulátoru [31].

3.4 Typy lithiových akumulátorů

Lithiové akumulátory se dají rozdělit do jednotlivých skupin podle elektrod, či elektrolytu, ze kterých se skládají. Každý typ akumulátoru se potom liší svými vlastnostmi, cenou a použitím.

Lithium – iontový akumulátor (LCO)

Je to nejběžnější lithiový akumulátor na trhu, skládající se z LiCoO₂ katody, grafitové anody a tekutého elektrolytu. Hlavní předností je jeho vysoký měrný výkon. Díky vysokému výkonu se jako jediný používá v elektromobilech.

Oproti tomu trpí nízkou životností, značným rizikem selhání a vysokou cenou, za kterou je zodpovědný kobalt obsažený v katodě. Neexistuje žádné ložisko kobaltu. Kobalt se nachází pouze jako doprovodný prvek v sulfidických rudách mědi a olova. Jeho značný nedostatek znemožňuje orientaci celého automobilového průmyslu na elektromobily, dokud nebude vynalezena baterie s dostatečným výkonem z dostupných materiálů.

Lithium – manganové akumulátory (LMO)

Katoda z LiCoO_2 je zde nahrazena oxidem manganičitým (MnO_2) dopovaným lithiem. Díky této elektrodě má akumulátor nižší vnitřní odpor a tím je umožněno rychlé nabíjení a vybíjení akumulátoru. LMO akumulátory je možno trvale vybit při proudu 20 – 30 ampér s pomalu rostoucí teplotou a krátkodobý proud dosahuje hodnot až 50 A. Teplota akumulátoru ovšem nesmí překročit 80°C . Další výhodou je vysoká bezpečnost a nízká cena, jelikož akumulátor neobsahuje žádný kobalt.

Nevýhodami tohoto akumulátoru jsou krátká životnost a nízká kapacita, která dosahuje pouze třetiny kapacity kobaltových akumulátorů. Čisté LMO baterie se dneska téměř nepoužívají, uplatnění nachází pouze ve specifických aplikacích.

Lithium – nikl – mangan – kobaltové akumulátory (NMC)

Tyto akumulátory kombinují výhody jednotlivých typů elektrod pro dosažení optimálních vlastností akumulátoru. Nikl poskytuje vysokou kapacitu, kobalt dostatečné napětí akumulátoru, zatímco mangan zajišťuje nízký vnitřní odpor a dobrou bezpečnost. Nejběžnější poměr kovů je 1:1:1. NMC se používají například v pohonných jednotkách, jako jsou elektrokola a další.

Lithium – nikl – kobalt – hliníkové akumulátory (NCA)

Katoda tohoto akumulátoru je tvořena LiNiCoAlO_2 . Předností je vysoká kapacita a vysoký výkon akumulátoru spolu s dlouhou životností. Naopak baterie trpí nízkou bezpečností a vysokou pořizovací cenou. Uplatnění nachází pouze ve specifických aplikacích, především kvůli své vysoké ceně.

Lithium – železo – fosfátový akumulátor (LFP)

LFP akumulátory využívají katody vyrobené z LiFePO_4 . Tyto akumulátory neobsahují žádný kobalt a tím představují nejbezpečnější, nejlevnější akumulátory, které jsou navíc šetrné k životnímu prostředí. Další výhodou je jejich dlouhá životnost, nízký vnitřní odpor a odolnost vůči krátkodobému přetěžování.

Hlavní nevýhodou je ovšem nízké napětí, které zapříčiňuje nízkou kapacitu a slabý výkon. V dnešní době se používají jako náhrady za olovené akumulátory do automobilů a jako levné tužkové dobíjecí baterie [32].

Lithium – polymerové akumulátory (Li-pol)

Lithium polymerní baterie (LPB) mají mnoho výhod, jako je vyšší měrná hmotnostní energetická kapacita než u běžných lithium – iontových baterií, žádné úniky elektrolytu, skvělá

bezpečnost a flexibilita ve tvaru baterie. Na druhou stranu, první lithium – polymerní baterie trpěli nízkým vybíjecím výkonem a nevhodnou vybíjecí křivkou při nízkých teplotách. Společnost Sony později vyvinula nové lithium – polymerní baterie, jejichž výkon a vybíjecí charakteristika při nižších teplotách již dosahovaly kvalit lithium – iontových baterií. Uplatnění nacházejí v drobné elektronice, jako jsou telefonní mobily, fotoaparáty, notebooky a další [31].

4. RECYKLACE LITHIOVÝCH BATERIÍ

Zvyšující se zájem veřejnosti o životní prostředí v posledních dvou dekadách má za následek přísnější celosvětové předpisy pro správné zacházení s nebezpečným odpadem, jako jsou například těžké kovy obsažené v přenosných bateriích. Recyklování baterií je důležité minimálně ze dvou hlavních důvodů: (i) často se vyplácí extrahovat cenné materiály, obzvláště je – li jejich zásoba omezená; a (ii) je povinností recyklovat jak lithiové tak i ostatní baterie podle vládních nařízení v zájmu udržitelnosti a bezpečnostních rizik spojených se skládkováním baterií.

Většina lithium iontových baterií využívá elektrolytu obsahující velké množství lithných solí, jako je hexafluorofosfát lithný (LiPF_6) nebo tetrafluorborát lithný (LiBF_4), rozpuštěných v dipolárním aprotickém organickém rozpouštědle, například karbonáty, nebo laktonáty. Katodu tvoří sloučeniny lithných solí spolu s kovy, jako je například nikl, kobalt, nebo mangan a anoda, která je většinou uhlíková. Poptávka po vysokonapěťových bateriích v budoucnosti pro automobilový průmysl bude vyžadovat nahrazení těchto materiálů za nové, proto by měl být proces recyklace adaptovatelný i na baterie nové generace.

Současné recyklační procesy jsou navrženy ke zpracování malých baterií z přenosných elektronických zařízení, avšak tyto procesy musí být rozšířeny, aby umožnily recyklaci větších baterií z elektrických automobilů. Elektrolyt a katoda z lithium – iontové baterie v elektromobilech obsahuje ekvivalent 15 kilogramů uhličitanu lithného pro jednu baterii. Znovuzískávání lithia z použitých baterií by bylo ekonomicky výhodné, protože by jeho produkce mohla stoupnout až na jeden milión tun, pokud by došlo ke kompletnímu přechodu na elektrické automobily. Veliký zájem je o katody, které se svojí dílčí vahou 8,5 % baterie, obsahují 41 % použitého lithia [33].

4.1 Recyklace v dnešní době

V dnešní době se recykluje pouze malá část baterií a to díky několika důvodům. Z ekonomického hlediska se vyplácí, namísto recyklace lithia z baterií, jeho těžba a výroba

nových baterií. Firmy, které se zabývají recyklací baterií, tak konají za účelem zisku ostatních kovů, jako je kobalt, měď, nikl a další. Příkladem těchto firem může být Batrec, Toxco a Valeas pro lithiové baterie, Sony, Recupyl a Batenus pro všechny druhy baterií.

Ačkoliv je veliké úsilí vynakládáno na vývoj hydrometalurgické metody recyklace lithium – iontových baterií (extrakce za pomoci vodních či jiných roztoků), veškeré pokroky se odehrávají zatím v laboratorním měřítku. Firmy, které recyklují baterie, využívají pyrometalurgické metody (tavení a další zpracování taveniny), která je ovšem vysoce energeticky náročná, drahá a nemusí být aplikovatelná na lithium iontové baterie nové generace, jejíž elektrody budou nejspíše z polymetalických materiálů. Bude mnohem ziskovější, pokud budou budoucí recyklační procesy zahrnovat jak hydrometalurgické tak pyrometalurgické procesy dohromady, čímž by se docílilo vysoce kvalitního hodnotného produktu, který by se mohl používat jako surový materiál v mnoha odvětvích průmyslu, zahrnující produkci nových lithium – iontových baterií [33].

4.2 Předběžné operace

Po roztřídění baterií na jednotlivé typy následují mechanické operace. Tyto operace kombinují mletí, prosévání a fyzikální separace jako jsou separace excentrickým vířivým proudem, flotace, magnetické, pneumatické a denzimetrické dělení. U velkých baterií z elektromobilů bývá problém rychlé a bezpečné rozebrání. Jedna z možností je máčení ocelového krytu baterie v tekutém dusíku po dobu čtyř minut.

Během rozebírání, plastové a ocelové kousky jsou separované od aktivního elektrodového materiálu za pomoci fyzikálních procesů využívající gravitaci nebo magnetismus. Například plastové kousky mohou být odstraněny ze směsi za pomoci flotace a ocelové části pocházející z kovového kontejneru se separují pomocí magnetismu [33].

4.3 Batrec proces

V tzv. Batrec procesu jsou lithiové baterie roztříděny a následně po jednotlivých várkách rozdrceny. Baterie jsou drceny v atmosféře oxidu uhličitého, čímž se zamezí oxidaci vzduchem. Jednotlivé komponenty jako je chrom – niklová ocel, kobalt, neželezné kovy, oxid manganický a plasty jsou separovány za pomoci patentovaného procesu ve vícefázovém třídícím zařízení a po té, jako surové materiály, vráceny do oběhu [33].

4.4 Hydrometalurgický proces

Lithium – iontové baterie se nejprve rozeberou na jednotlivé akumulátory a po té se podrobí vybití na nejnižší možnou hranici, čímž se maximum možných lithných iontů adsorbuje na katodu. Tímto se zabrání reakci nabité katody se vzdušným kyslíkem. Po odstranění elektrolytu a soli, za pomoci vakuové destilace, se tmel obsažený v katodě rozpustí dimetylacetamidem nebo acetonem při teplotě 60 °C, čímž se separují měděné a hliníkové kolektory od elektrodového materiálu. Po separaci je elektrodový materiál loužen, čímž se cenné kovy vyextrahují do extrahovačla [33].

Mnoho studií se zabývá loužením použitých baterií v anorganických kyselinách, například kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná, kyselina sírová a další [34,35,36]. Jedna z nich [autor Zhang, PW], se zabývala extrakcí lithia a kobaltu do čtyř molárního roztoku kyseliny chlorovodíkové při 80°C. Loužením bylo extrahováno 99 % kobaltu a lithia z elektrod.

Lee a Rhee zase zkoušeli redukční loužení za pomoci jedno molárního roztoku kyseliny dusičné a peroxidu vodíku, coby redukčního činidla, při 75 °C. Efektivita procesu stoupala se stoupající teplotou, koncentrací kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Bez použití peroxidu vodíku byla efektivita loužení pro kobalt 40 % a pro lithium 75 %, zatímco za přítomnosti peroxidu vodíku v 1,7 % (obj.) byla účinnost extrakce pro oba kovy 99 %. Použití loužicí roztok může být využit jako elektrolyt pro galvanické pokovování niklových plátů krystaly kobaltitanu lithného za konstantního proudu [37,38].

Extrakce z loužidla

Zhao a Wang studovali extrakci Co^{2+} , Li^+ a Mn^{2+} z kyseliny sírové použité při extrakci elektrodového materiálu. Používali Cyanex 272 (bis-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)fosfinová kyselina), PC-88A (2-ethylhex-1-oxy-(2-ethylhex-1-yl)fosfonát) a jejich směsi. Extrakcí za pomoci směsi těchto extrahovačel byly postupně získány Co^{2+} , Mn^{2+} a Li^+ při pH 4,95 to se 100 % účinností, vše v jednom stupni za pomoci kyseliny chlorovodíkové (0,04 mol/l) nebo kyseliny sírové (0,01 mol/l) [39,40].

5. ZÁVĚR

V této práci jsem se snažil splnit všechny body zadání. Ačkoliv jsem vzhledem k rozsahu práce nemohl uvést veškeré dostupné informace, jako jsou všechna ložiska lithia, veškeré technické využití lithia či všechny typy lithiových baterií, snažil jsem se uvést informace, které jsou relevantní k dnešní době, související s procesy, které se větší částí podílí na vývoji dnešní společnosti nebo mohou v budoucnosti ovlivnit technologický pokrok.

Z technologických aplikací lithia jsem uvedl převážně takové případy, ve kterých lithium hraje důležitou a nenahraditelnou roli. Dále jsem uvedl i takové aplikace, které již dosáhly svého vrcholu a pouze čekají na novou metodu, která je nahradí. Lithium hraje důležitou roli především při výrobě tritia pro jadernou fúzi.

Lithiové baterie značně ovlivnily moderní technologie a společnost. Téměř všechna elektronická zařízení bez připojení k elektrické síti fungují na lithiové akumulátory. V každodenním životě asi nejčastěji narazíme na lithium – polymerní baterie, které se pro svojí bezpečnost nachází v mobilních telefonech, laptotech a další. Aplikace baterií v automobilovém průmyslu v plném rozsahu dosud není možná, jelikož současné baterie nedosahují požadovaných vlastností. Současné baterie tvoří značnou část pořizovací ceny, mají nízký měrný výkon a měrnou kapacitu. Také se neobejdou bez použití kobaltu, jehož celosvětové rezervy jsou malé a obtížně se získává. Bude tedy zapotřebí nové generace baterií s vyšší kapacitou a zároveň nízkou pořizovací cenou. V současnosti se například vyvíjí elektrody obsahující uhlíkové nanotrubičky nebo křemíková nanovlákna.

Recyklace použitých baterií je zatím značně pozadu a to především díky nízké ceně čerstvě vytěženého lithia a vysokým nákladům spojeným s recyklací. Hlavním důvodem, proč se lithiové baterie v dnešní době vůbec recyklují, je obsah dalších kovů, jako je kobalt a nikl. Pyrometalurgické procesy, které se pro získání těchto kovů používají, jsou vysoce energeticky náročné a tudíž i drahé. Vysoká tržní cena kobaltu a niklu přesto dokáže tuto náročnou metodu zaplatit. Nadějně jsou hydrometalurgické procesy, jejichž nízké náklady by dovolovaly ziskovou recyklaci lithia. Pro trvale udržitelný rozvoj je recyklování lithia velice žádané ať už v současnosti nebo v budoucnosti

6. POUŽITÁ LITERATURA

- [1]. Chemical and physical characteristics of lithium, and its reaction with oxygen - MEL Chemistry. [online]. Copyright © MEL Science 2015 [cit. 26.06.2018]. Dostupné z: <https://melscience.com/en/articles/chemical-and-physical-characteristics-lithium-and/>
- [2]. Global lithium mine production top countries 2017 | Statistic. • Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies [online]. Copyright © Statista 2018 [cit. 26.06.2018]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/268789/countries-with-the-largest-production-output-of-lithium/>
- [3]. Meridian International Research – *The trouble with lithium 2* [online]. Copyright © [cit. 26.06.2018]. Dostupné z: http://www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Microscope.pdf
- [4]. Salar Brines. *Home* [online]. Dostupné z: <http://www.sqm.com/en-us/acercadesqm/recursosnaturales/salmuera.aspx>
- [5]. Electric car boom fuels interest in Bolivia's fragile salt flats | Guardian Sustainable Business | The Guardian. [online]. Copyright © 2018 Guardian News and Media Limited or its affiliated companies. All [cit. 02.07.2018]. Dostupné z: <https://www.theguardian.com/sustainable-business/2017/jan/17/white-gold-companies-search-lithium-bolivia>
- [6]. BREITER, Karel, Zuzana KORBLOVÁ, Vojtěch ŠEŠULKA a Sven HONIG. New rock and mineral data from the Li (Sn, W, Nb, Ta)-deposit Cínovec-jih. *Geoscience Research Reports* [online]. , - [cit. 2018-06-26]. DOI: 10.3140/zpravy.geol.2016.41. ISSN 2336-5757. Dostupné z: <http://www.geology.cz/zpravy/en/detail/zpravy.geol.49.41>
- [7]. LÁZŇOVSKÝ, M. Návrat těžby na Cínovec? Co byste měli vědět o českém lithiu Zdroj: https://technet.idnes.cz/tezba-lithia-v-cr-krusne-hory-cinovec-australane-f60-/tec_technika.aspx?c=A171015_122041_tec_technika_mla. *Technet*, 16 Oct 2017
- [8]. CONDE, Manuel R. Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design. *International Journal of Thermal Sciences* [online]. 2004, **43**(4), 367-382 [cit. 2018-06-28]. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2003.09.003. ISSN 12900729. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1290072903001625>
- [9]. Absorbční chladiče - princip chlazení - GB ENERGY HOLDING s.r.o.. *GB ENERGY HOLDING, s.r.o. - Energy Technology Concept* [online]. Copyright © GB ENERGY HOLDING s.r.o. [cit. 28.06.2018]. Dostupné z: <http://www.gbenergy.eu/gb/chlazeniprincip.html>
- [10]. ALDA, M. Lithium in the treatment of bipolar disorder: pharmacology and pharmacogenetics. *Molecular Psychiatry* [online]. 2015, **20**(6), 661-670 [cit. 2018-06-28]. DOI: 10.1038/mp.2015.4. ISSN 1359-4184. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/mp20154>

- [11]. Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease | SpringerLink. *Home - Springer* [online]. Copyright © 2017 Springer Nature Switzerland AG. Part of [cit. 28.06.2018]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11249-006-9109-5>
- [12]. Lithium - World Nuclear Association. *World Nuclear Association - World Nuclear Association* [online]. Copyright © 2016, 2017, 2018 World Nuclear Association, registered in England and Wales, number 01215741. [cit. 28.06.2018]. Dostupné z: <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/lithium.aspx>
- [13]. ULLMANN, Votěch. Jaderná a radiační fyzika: Jaderné reakce a jaderná energie. *Astro Nukl Fyzika* [online]. [cit. 2018-06-28]. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadFyzika3.htm>
- [14]. Tritium Breeding. *ITER - the way to new energy* [online]. Copyright © 2018, ITER Organization [cit. 28.06.2018]. Dostupné z: <https://www.iter.org/mach/TritiumBreeding>
- [15]. Blanket. *ITER - the way to new energy* [online]. Copyright © 2018, ITER Organization [cit. 28.06.2018]. Dostupné z: <https://www.iter.org/mach/Blanket>
- [16]. MCMILLAN, P. W. *Glass-ceramics*. 2d ed. New York: Academic Press, 1979. ISBN 0124856608.
- [17]. HÖLAND, Wolfram. a G. H. BEALL. *Glass-ceramic technology*. 2nd ed. Hoboken, NJ: American Ceramic Society, 2012.
- [18]. STRNAD, Zdeněk. *Glass-Ceramic Materials: liquid phase separation, nucleation and crystallization in glasses*. Amsterdam: Elsevier, 1986. *Glass Science and Technology*.
- [19]. WEBSTER, O. W. Living Polymerization Methods. *Science* [online]. 1991, **251**(4996), 887-893 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1126/science.251.4996.887. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.251.4996.887>
- [20]. The lithium industry: Its recent evolution and future prospects - ScienceDirect. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved. [cit. 02.07.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301420705000425>
- [21]. Evaluation of low-temperature cryolite-based electrolytes for aluminium smelting | SpringerLink. *Home - Springer* [online]. Copyright © 2017 Springer Nature Switzerland AG. Part of [cit. 02.07.2018]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00242536>
- [22]. New electrolytes for aluminum production: Ionic liquids | SpringerLink. *Home - Springer* [online]. Copyright © 2017 Springer Nature Switzerland AG. Part of [cit. 02.07.2018]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-003-0211-y>
- [23]. PANASONIC CORP. *Lithium primary battery*. Shinichiro Tahara. US 7 195 844 B2. 28. 3. 2003

- [24]. Polyswitch | Typická zapojení ochranných a řídicích obvodů akumulátorových baterií | Abeceda baterií a akumulátorů. *Články, baterie a akumulátory | Abeceda baterií a akumulátorů | Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. Copyright © 2009 [cit. 02.07.2018]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/baterie-sestavene-z-hermetickyh-akumulatoru-nejcastejsi-zapojeni/typicka-zapojeni-ochrannych-a-ridicich-obvodu-akumulatorovych-baterii/polyswitch>
- [25]. *A Personal blog – Information technology and Electronics engineering* [online]. Copyright © [cit. 28.06.2018]. Dostupné z: <https://0a.fi/wp-content/uploads/2015/11/High-pulse-drain-impact-on-CR2032-coin-cell-battery-capacity.pdf>
- [26]. Electrochemical properties of Sn-based nanopowders synthesized by a pulsed wire evaporation method and effect of binder coating - ScienceDirect. *ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books.* [online]. Copyright © 2016 Published by Elsevier Ltd. [cit. 02.07.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540815302920?via%3Dihub>
- [27]. NOVÁK, Jaroslav a Ondřej SADÍLEK. *Lithiové trakční akumulátory pro elektromobilitu* [online]. [cit. 2018-06-26]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10195/67449>
- [28]. Battery Performance Characteristics - How to specify and test a battery. *Electropaedia, Energy Sources and Storage and History of Technology* [online]. Copyright © Woodbank Communications Ltd 2005 [cit. 27.06.2018]. Dostupné z: <https://www.mpoweruk.com/performance.htm>
- [29]. Johnson Matthey Battery Systems - Johnson Matthey Battery Systems. [online]. Copyright ©2016 Johnson Matthey Battery Systems [cit. 02.07.2018]. Dostupné z: <http://www.jmbatterysystems.com/JMBS/media/JMBS/Documents/JMBS-Guide-to-Batteries.pdf>
- [30]. TDK CORPORATION. *Lithium secondary battery*. Tadashi Suzuki, Tsuyoshi Iijima, Jun-ichi Satoh, Satoshi Maruyama. US 7 195 844 B2. 28. 3. 2003
- [31]. NISHI, Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources* [online]. **100**(1-2), 101-106 [cit. 2018-06-27]. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00887-4. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775301008874>
- [32]. Types of Lithium-ion Batteries – Battery University. *Basic to Advanced Battery Information from Battery University* [online]. Copyright © 2018 Isidor Buchmann. All rights reserved. Site by [cit. 27.06.2018]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/types_of_lithium_ion
- [33]. CHAGNES, Alexandre a Beata POSPIECH. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2013, **88**(7), 1191-1199 [cit. 2018-06-25]. DOI: 10.1002/jctb.4053. ISSN 02682575. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.4053>

- [34]. ZHANG, Pingwei, Toshiro YOKOYAMA, Osamu ITABASHI, Toshishige M. SUZUKI a Katsutoshi INOUE. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy* [online]. 1998, **47**(2-3), 259-271 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1016/S0304-386X(97)00050-9. ISSN 0304386X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X97000509>
- [35]. KANG, Jingu, Gamini SENANAYAKE, Jeongsoo SOHN a Shun Myung SHIN. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy* [online]. 2010, **100**(3-4), 168-171 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.10.010. ISSN 0304386X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X09002539>
- [36]. SHIN, Shun Myung, Nak Hyoung KIM, Jeong Soo SOHN, Dong Hyo YANG a Young Han KIM. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy* [online]. 2005, **79**(3-4), 172-181 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.06.004. ISSN 0304386X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X0500143X>
- [37]. LEE, Churl Kyoung a Kang-In RHEE. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2002, **109**(1), 17-21 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00037-X. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530200037X>
- [38]. LEE, Churl Kyoung a Kang-In RHEE. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy* [online]. 2003, **68**(1-3), 5-10 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00167-6. ISSN 0304386X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X02001676>
- [39]. ZHAO, J.M., X.Y. SHEN, F.L. DENG, F.C. WANG, Y. WU a H.Z. LIU. Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A. *Separation and Purification Technology* [online]. 2011, **78**(3), 345-351 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.12.024. ISSN 13835866. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586611000074>
- [40]. WANG, Fuchun, Fanghui HE, Junmei ZHAO, Na SUI, Lin XU a Huizhou LIU. Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex272, PC-88A and their mixtures. *Separation and Purification Technology* [online]. 2012, **93**, 8-14 [cit. 2018-07-02]. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.03.018. ISSN 13835866. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586612001736>