



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TECHNOLOGIE RECYKLACE PLASTOVÝCH KOMPONENT AUTOBATERIÍ

RECYCLING TECHNOLOGY FOR PLASTICS COMPONENTS OF CAR BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Otakar Bartoš

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Veronika Melčová, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK2010/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Otakar Bartoš**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Veronika Melčová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Technologie recyklace plastových komponent autobaterií

Zadání bakalářské práce:

- 1) Vypracování literární rešerše na téma recyklace plastových součástí baterií (polypropylen z olověných baterií, polyvinylidenfluorid z lithiových baterií).
- 2) Základní charakterizace recyklátu PVDF a porovnání s referenčním polymerem – strukturní a termická analýza, stanovení molekulové hmotnosti a obsahu anorganických residuí v polymeru.
- 3) Studium proveditelnosti zvlákňování PVDF z roztoku.
- 4) Screening možností mechanické recyklace PVDF.
- 5) Vyhodnocení kvality recyklátu PVDF a metody recyklace, pokud byla úspěšná.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Otakar Bartoš
student

Ing. Veronika Melčová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce pojednává o recyklaci plastů z lithiových baterií, přesněji polyvinylidenfluoridu a polyethylenu. Byly analyzovány dva vzorky různého charakteru. U prvního vzorku se očekávala přítomnost polyvinylidenfluoridu. Vzorek byl analyzován pomocí metod TGA, DSC a FTIR. Bylo zjištěno, že obsahuje maximálně z 3,53 % PVDF, který byl znečištěn rozpouštědlem NMP, které bylo použito k izolaci a nepovedlo se jej odpařit. Zbytek vzorku se skládal převážně z HDPE a obsahoval i jiné nespecifikované nečistoty v menším množství. Druhý vzorek ve formě směsi fólií byl ručně přetříděn a charakterizován pomocí FTIR a bylo zjištěno, že obsahuje z 80 % HDPE fólie a 18 % PP. Následně byly vytvořeny netříděné a tříděné várky obsahující pouze PE, které byly upraveny mixováním, louhováním, oběma způsoby, nebo žádným ke stanovení vlivu úprav na výsledné mechanické vlastnosti. Po provedení úprav byly várky zpracovány hnětením a otestovány tahovými zkouškami. Z výsledků vyplývá, že louhované várky mají vyšší modul pružnosti v tahu než jiné várky, okolo 1,7 GPa, který se blíží referenčnímu materiálu HDPE Liten MB 71, zatímco mixované mají vyšší čistotu, jak bylo zjištěno pomocí SEM/EDS analýzy. Upravené vzorky také dosahují velmi vysokých tažností. Nejvyšší dosažená tažnost byla nad 500 %. Dále byly vytvořeny směsi referenčního HDPE Liten MB 71 a 10, 20 a 30 hm. % PE fólií, které byly přetříděny, louhovány a mixovány. Směsi byly zpracovány opět hnětením a podrobeny tahovým zkouškám. Celkově se vlastnostem referenčního materiálu nejvíce přibližuje 20% směs, s modulem pružnosti 1,74 GPa a pevností 29,1 MPa, a tvoří vhodný kompromis mezi množstvím přidaného recyklátu a zhoršením mechanických vlastností.

KLÍČOVÁ SLOVA

Mechanická recyklace, lithiová baterie, polyethylen, polyvinylidenfluorid, hnětení, polymerní směs

ABSTRACT

This paper deals with the recycling of plastics from lithium batteries, more specifically polyvinylidenefluoride and polyethylene. Two samples of different nature were analysed. For the first sample, the presence of polyvinylidene fluoride was expected and the sample was analysed by TGA, DSC and FTIR. It was found to contain a maximum of 3.53 % PVDF contaminated by the solvent NMP, which was used for isolation and failed to evaporate. The remainder of the sample consisted mainly of HDPE and contained other unspecified contaminants in smaller quantities. The second sample in the form of a mixture of films was manually sorted and characterised by FTIR and was found to contain 80% HDPE film and 18 % PP. Subsequently, unsorted, and sorted batches consisting of PE were created and treated by mixing, leaching, both, or none to determine the effect of the treatments on the resulting mechanical properties. After the treatments, the batches were processed by kneading and tested by tensile tests. The results show that the leached batches have a higher tensile modulus, around 1.7 GPa, than the other batches, which is close to the reference material HDPE Liten MB 71, while the mixed batches have a higher purity as determined by SEM/EDS analysis. The treated samples also achieve very high elongation at break. The highest elongation achieved was above 500 %. In addition, blends of the reference material HDPE Liten MB 71 and 10, 20 and 30 wt.% of re-sorted, leached, and mixed PE films were made. The blends were again processed by kneading and subjected to tensile tests. Overall, the properties of the 20 % blend with a modulus of elasticity of 1.74 GPa and stress at yield point of 29.1 MPa, were closest to the reference material and represent a suitable compromise between the amount of added recycle and the deterioration of mechanical properties.

KEY WORDS

Mechanical recycling, lithium-ion battery, polyvinylidenefluoride, polyethylene, kneading, polymer blend

BARTOŠ, Otakar. *Technologie recyklace plastových komponent autobaterií* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-05-01]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156535>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Veronika Melčová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych především poděkovat vedoucí práce, Ing. Veronice Melčové, Ph.D., za její cenné vedení, rady, znalosti a věnovaný čas. Také bych chtěl poděkovat Ing. Silvestru Figallovi, Ph.D., za nápady a spolupráci na experimentech. Mé díky patří i Ing. Štěpánovi Krobotovi a M.Sc. Janovi Šindeláři za ochotu pomoci a jejich čas.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Olověné startovací autobaterie	8
2.1.1	Princip olověné autobaterie.....	8
2.1.2	Konstrukce olověné autobaterie	8
2.1.3	Recyklace olověné autobaterie	9
2.2	Lithiové autobaterie	10
2.2.1	Princip lithiové baterie	10
2.3	Technologie recyklace lithiových baterií z automobilů	11
2.3.1	Mechanická separace.....	12
2.3.2	Chemická separace.....	12
2.3.3	Recyklace kovů	12
2.4	Polypropylen a jeho recyklace.....	15
2.4.1	Polypropylen	15
2.4.2	Recyklace polypropylenu z autobaterií	15
2.5	Polyvinylidenfluorid a jeho recyklace	15
2.5.1	Polyvinylidenfluorid	15
2.5.2	Výroba polyvinylidenfluoridu	16
2.5.3	Zpracování polyvinylidenfluoridu	17
2.5.4	Využití polyvinylidenfluoridu	17
2.5.5	Recyklace polyvinylidenfluoridu z autobaterií.....	17
2.6	Polyethylen a jeho recyklace	18
2.6.1	Polyethylen	18
2.6.2	Recyklace polyethylenu z autobaterií.....	18
2.7	Použité metody	18
2.7.1	Termogravimetrická analýza	18
2.7.2	Diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu.....	19
2.7.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	19
2.7.4	Rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem	19
2.7.5	Hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem.....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1	Použité chemikálie	20
3.2	První dodaný vzorek	20
3.2.1	Termogravimetrická analýza	21
3.2.2	Diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu.....	21
3.2.3	Izolace polyvinylidenfluoridu	21

3.2.4	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	22
3.3	Druhý dodaný vzorek	22
3.3.1	Třídění	23
3.3.2	Čištění a úprava	24
3.3.3	Hnětení	25
3.3.4	Tahové zkoušky	26
3.3.5	Analýza obsahu Li pomocí hmotnostní spektroskopie	26
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	27
4.1	První dodaný vzorek	27
4.1.1	Charakterizace	27
4.2	Druhý dodaný vzorek	29
4.2.1	Složení směsi	29
4.2.2	Čištění a úprava	30
4.2.3	Zpracování hnětením	31
4.2.4	Prvkové složení vzorků	32
4.2.5	Předběžný test recyklace.....	38
5	ZÁVĚR	40
6	SEZNAM ZKRATEK	42
7	ZDROJE	43

1 ÚVOD

V dnešním moderním světě jsou plasty jedním z nejdůležitějších materiálů díky jeho univerzálním vlastnostem, nízké ceně a širokým spektrem využití, které lidstvo začalo používat od 19. století. Plasty postupně v celé řadě aplikací nahradily klasické materiály jako dřevo a sklo. Používají se takřka v každé oblasti průmyslu, od potravinářských obalů po součásti automobilů nebo jako i membrány ve zdravotnictví. Plasty ale často končí jako odpad, který se v přírodě obtížně rozkládá a představuje pro životní prostředí hrozbu. Je proto potřeba vyvíjet snahu o recyklování odpadních plastů a snížit plastové odpady co nejvíce. Recyklací se také sníží spotřeba nových surovin a zároveň snižuje celkové emise skleníkových plynů, které by vznikly výrobou nových plastů.

Dochází také k velkému rozmachu elektromobility, jež vede k významnému technologickému posunu ve světě automobilového průmyslu. Zvýšený zájem o elektrická vozidla vede k větší produkci a spotřebě lithiových baterií, které jsou klíčovou součástí těchto vozidel. S narůstajícím množstvím vyřazených lithiových baterií se však zvyšuje i potřeba efektivního zpracování těchto komponent, nejen z hlediska získání cenných kovů a lithia, ale také z hlediska recyklace plastových komponent, které tvoří významnou část těchto baterií.

Plasty v lithiových bateriích představují významnou výzvu pro recyklaci. Nejenže se jedná o materiály, které mohou být obtížně rozdělitelné a zpracovatelné, ale často obsahují různá aditiva nebo jsou součástí kompozitních materiálů, což komplikuje jejich recyklaci a další využití. Protože se většina současných výzkumů zaměřuje na zpětné získávání kovů, význam plastových komponent je často opomíjen.

V teoretické části se tato práce věnuje shrnutí základních informací o olověných a lithiových bateriích a jejich recyklaci. Popsány jsou také materiály používané při výrobě baterií. Recyklace lithiových baterií je problematická a provádí se mnoho různými technologiemi, které jsou dále popsány. Následně jsou sepsány plasty, které se mohou v bateriích vyskytovat a jejich shrnuté vlastnosti a využití. Mezi tyto plasty patří např. polypropylen, polyvinylidenfluorid a polyethylen, kterým se tato práce věnuje. Dále je popsána recyklace těchto plastů v průmyslu a nové objevy v této problematice. Teoretická část je zakončena principem experimentálních metod použitých v této práci.

Experimentální část je rozdělena na dvě části podle dvou dodaných vzorků polymerů z autobaterií, které byly poskytnuty partnerskou univerzitou Jana Evangelisty Purkyně. První část pojednává o analyzování a charakterizování prvního dodaného vzorku pomocí termogravimetrické analýzy, diferenční skenovací kalorimetrie a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací a také i o snaze izolovat jednu ze složek. Druhá část se zabývá charakterizací druhého dodaného vzorku, jež vznikl rozebráním lithiových baterií hybridních vozidel. Součástí této kapitoly je i charakterizace jednotlivých složek vzorku, jeho třídění a upravení, zpracování a zhodnocení jeho vlastností a využitelnosti.

Ve výsledcích a diskusi se pojednává o výsledcích z jednotlivých experimentů a jejich významu. Patří mezi ně složení nečistot a popis možného původu vzniku nečistot. Jsou i porovnány výhody a nevýhody úprav směsi a jejich vlivy na vlastnosti zkoumaného materiálu. Nakonec je proveden předběžný test recyklace, který je současně i zhodnocen.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Olověné startovací autobaterie

Olověná autobaterie je nejvíce používaným sekundárním zdrojem elektrické energie. Její výroba je technologicky jednoduchá a cenově přijatelná. Nejvíce využívané jsou tzv. SLI baterie v autech (S – starting, L – lightning, I – ignition), ale má i využití v jiných aplikacích, např. v komunikačních zařízeních, systémech nouzového osvětlení a elektrických nástrojích [1].

2.1.1 Princip olověné autobaterie

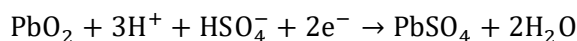
Pomocí elektrody ponořené v elektrolytu pod přiloženým napětím dochází k chemickým reakcím, které lze pojmenovat jako nabíjení a vybíjení. Elektrolyt se skládá ze zředěné kyseliny sírové, nejčastěji 37%, která disociuje pouze do prvního stupně na hydrogensíranové anionty a vodíkové kationty [1]:



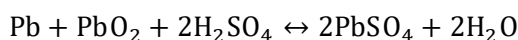
Dále probíhají reakce na záporné a kladné elektrodě. Záporná elektroda z pórovitého olova při vybíjení uvolňuje elektrony a probíhá tato reakce [1]:



Kladná elektroda se skládá z oxidu olovičitého, který se vyskytuje v α (orthorombické) i β (tetragonální) formě a obě tyto konformace nejsou plně stechiometrické a jejich stechiometrické koeficienty se pohybují v intervalu od 1,85 až 2,05. Konformace α má nižší kapacitu na jednotku hmotnosti díky své větší a kompaktnější krystalické morfologii, ale zvyšuje počet cyklů baterie. Při vybíjení elektrického článku dochází k uvolňování elektronů ze záporné elektrody, které putují směrem ke kladné elektrodě. Následně probíhá i redukce oxidu olovičitého a vzniká síran olovnatý a dvě molekuly vody a snižuje se koncentrace kyseliny sírové [1, 2]:

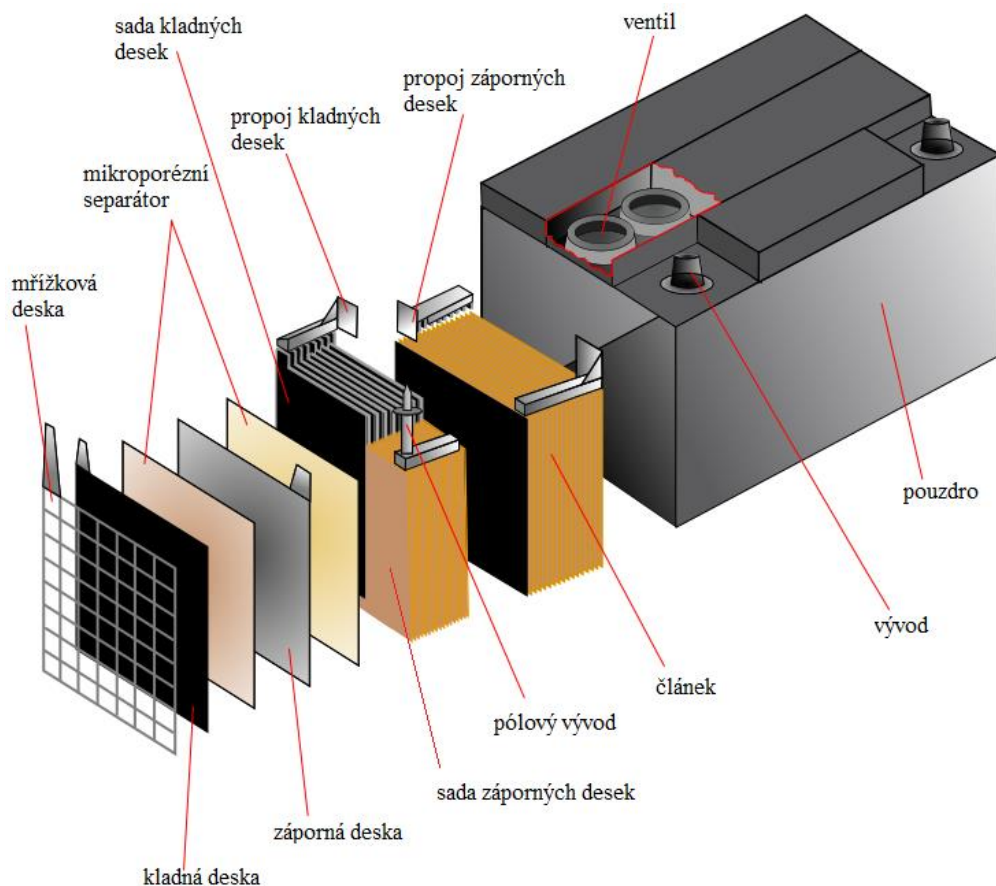


Při nabíjení se vymění role elektrod, tedy anoda se stane katodou a katoda anodou. Při nabíjení také dochází k tvorbě kyseliny sírové a zvyšování její koncentraci v elektrolytu. Rychlost vybíjení a nabíjení závisí na teplotě článku a kvalitě použitých materiálů elektrod. Celková reakce probíhající v olověném akumulátoru vypadá následovně [1, 3]:



2.1.2 Konstrukce olověné autobaterie

Takřka všechny moderní olověné autobaterie, jako lze vidět na obr. 1, jsou uloženy v samostatné nádobě z polypropylenu, starší baterie měly nádoby z tvrdé pryže. Jelikož je kyselina sírová agresivní, je potřebné, aby použité materiály vůči ní byly dlouhodobě odolné. Tento popis splňuje olovo, tudíž všechny části, jimiž prochází proud, musí být olověné. Záporné elektrody často bývají umístěny na krajích soustavy. V elektrodové soustavě jsou desky svařeny k můstkům článků s proudovými vývody. Pórovité separátory, často z polyethylenu (PE), polyvinylchloridu, papíru potaženého pryskyřicí či skelných vláken, jsou umístěny mezi zápornými a kladnými deskami. Ve spodní části se desky opírají o speciální hranoly, které vyčnívají ze dna nádoby, aby se vytvořil tzv. kalový prostor a mohla se zde shromažďovat aktivní hmota spadlá z elektrod. Víko se skládá z dvou vývodů proudu a ventilační zátky, která umožňuje únik plynů vzniklých při samovybíjení nebo přebíjení baterie. Jednotlivé články jsou spojovány olověnými spojkami [2, 4].

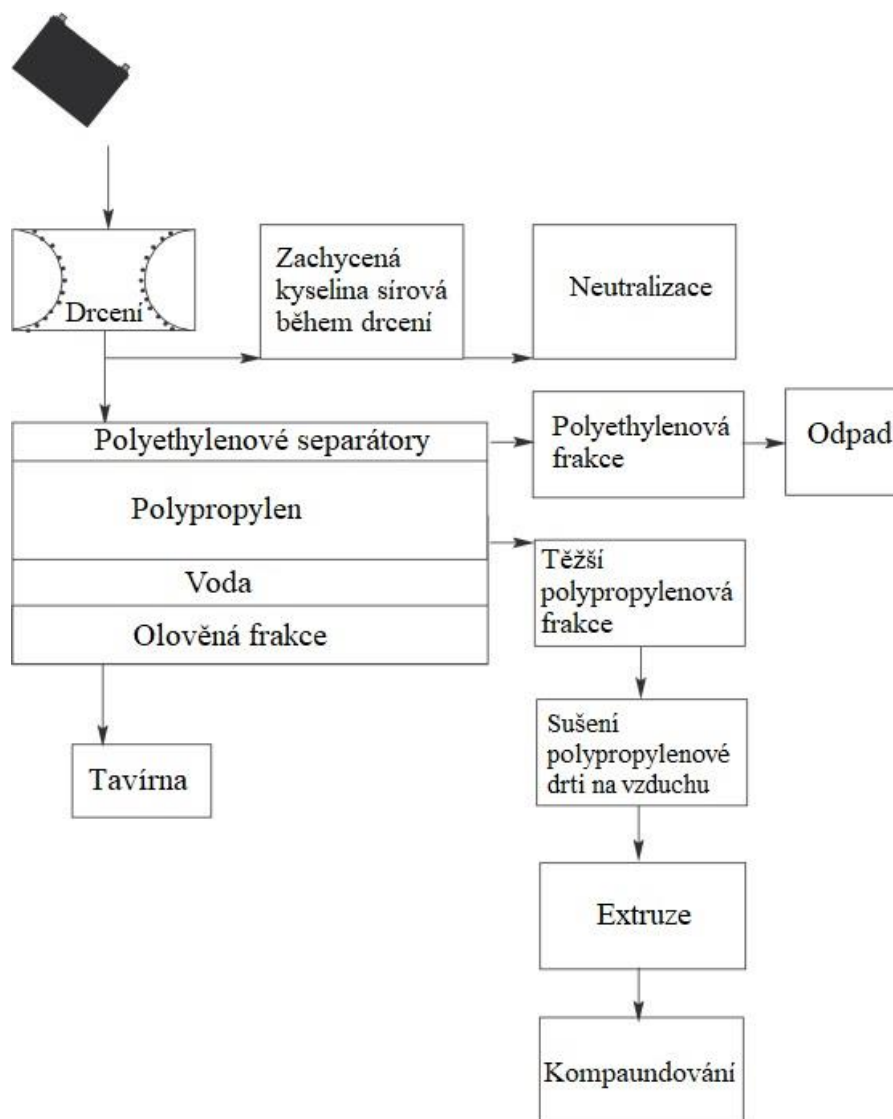


Obr. 1: Konstrukce olověné autobaterie [1]

2.1.3 Recyklace olověné autobaterie

Celkově se recykluje až 85 % olověných autobaterií a pomocí recyklace již použitých autobaterií se získává okolo 47 % světových zásob olova. V Evropě se toto číslo vyšplhalo až na 60 % [5].

Recyklace olověné autobaterie, viz obr. 2, se skládá z několika kroků. První z nich je drcení autobaterie pomocí ozubených kol z nerezové oceli. Během drcení jsou kyselina sírová a elektrolyt odčerpávány a neutralizovány. Následně se drť rozdělí dle hustoty na olověné sloučeniny, PP obaly a PE separátory. Těžká frakce olověných sloučenin je roztavena v peci, kde probíhají chemicko-metalurgické procesy a sloučeniny olova se redukují na elementární Pb, které je rafinováno a distribuováno zpět výrobcům olověným baterií. PE separátory jsou odděleny a zpracovány jako odpad, nespecifikováno přesněji [4, 6].



Obr. 2: Schéma recyklace olověné autobaterie [6]

2.2 Lithiové autobaterie

Lithiové baterie jsou velmi efektivní díky nízké hustotě lithia a také jeho pozici v Beketovově řadě kovů jako nejvíce elektronegativní kov a nabízí nejvyšší množství elektrické energie na jednotku hmotnosti ze všech pevných prvků. Existuje mnoho typů lithiových baterií, časté jsou tzv. lithium-iontové baterie (Li-ion) a lithium-polymerní (Li-pol). Jsou používány v široké škále zařízeních, např. mobilní telefony, notebooky a fotoaparáty [2].

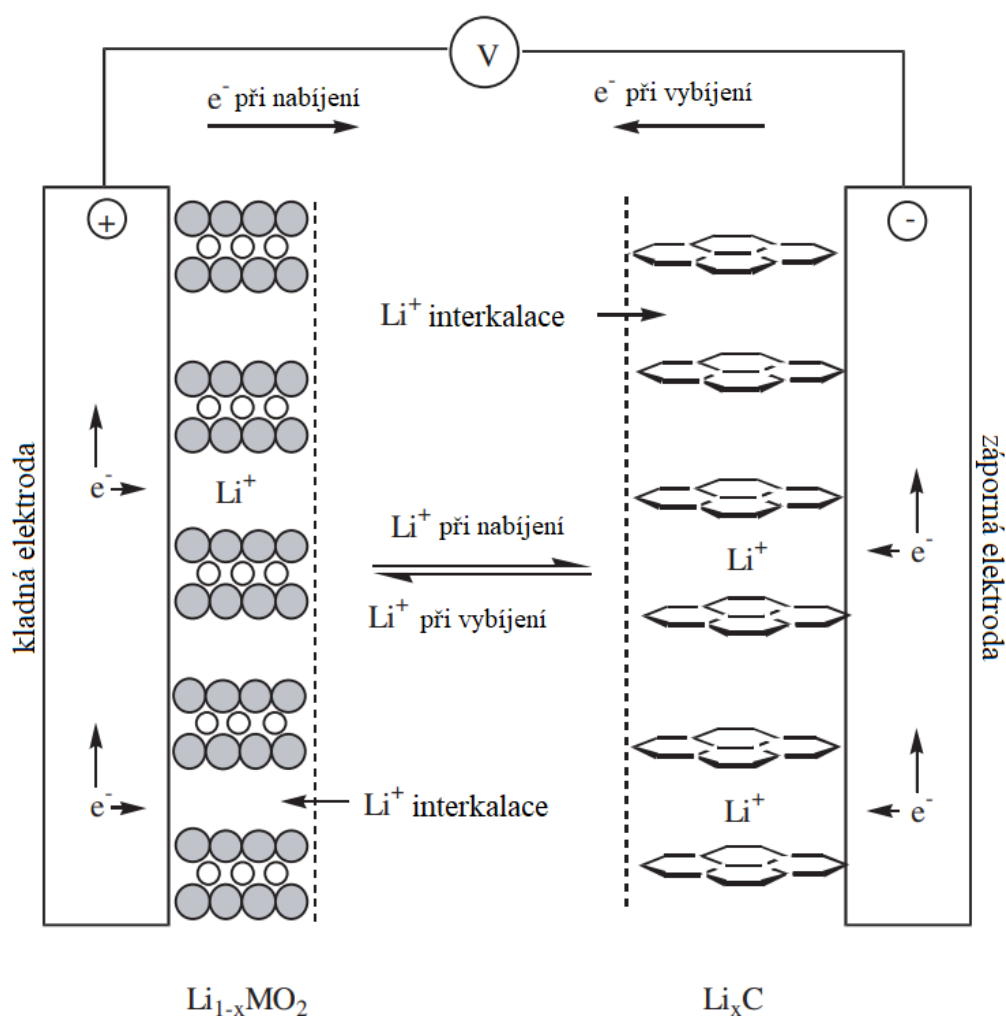
Lithium nelze použít s běžnými elektrolyty kvůli velmi prudké korozivní reakci Li s vodou, jejímž produktem je hořlavý vodík. Vhodný elektrolyt je na bázi organických rozpouštědel s dostatečnou stabilitou a iontovou vodivostí, která se indukuje rozpuštěním vhodné soli Li v organickém rozpouštědle použitým ve formě gelu nebo imobilizovaném v polymerním separátoru. Typickým elektrolytem je LiPF_6 rozpuštěný ve směsi ethylenkarbonátu a dimethylkarbonátu [2].

2.2.1 Princip lithiové baterie

Lithiové baterie používají interkalační sloučeniny lithia jako materiál pro elektrody. Obvykle se jim také říká „rocking chair“ baterie, protože ionty lithia putují tam i zpátky mezi elektrodami. Katody se často skládají z LiMn_2O_4 , LiNiO_2 nebo LiCoO_2 , který je velmi účinný, ale drahý a toxický. LiNiO_2 je stabilnější, ale ionty niklu mohou způsobovat poruchy. LiMn_2O_4 je cenově výhodný a šetrnější k životnímu prostředí. Anody jsou na bázi uhlíku, nejčastěji se skládají z $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ [2].

Materiály anod a katod jsou nalepeny na proudový sběrač z kovové fólie, často hliníkové, s pojivem, nejčastěji z polyvinylidenfluoridu (PVDF) nebo kopolymeru polyvinylidenfluorid-hexafluoropylenu (PVDF-HFP), a vodivým ředidlem, obvykle sazemi s velkým povrchem nebo grafitem. Elektrody jsou často odděleny mikroporézní separátorem z polyethylenu nebo polypropylenu, v Li-pol bateriích se používá PVDF-HFP [2].

Aktivní materiály v Li-ion bateriových člancích fungují na základě reverzibilní zabudování lithných iontů do struktur, tzv. interkalace. Je to topotaktická reakce, při níž jsou ionty reverzibilně odebírány nebo vkládány do nosičů, aniž by došlo k významné strukturální změně nosiče. Materiál katody má vrstevnatou nebo tunelovitou strukturu, zatímco materiál anody strukturu podobnou grafitu, což dovoluje materiálům implementovat lithné ionty do struktury. Tyto procesy při vybíjení a nabíjení lze vidět na obr. 3 [2].



Obr. 3: Schéma interkalace lithných iontů při nabíjení/vybíjení [2]

2.3 Technologie recyklace lithiových baterií z automobilů

Lithiové baterie jsou velmi komplexní a existuje mnoho různých metod, které se využívají k recyklaci a přečištění materiálů, z nichž každá má své výhody a nevýhody. K zvýšení účinnosti recyklace se využívají předběžné úpravy. Jelikož mají baterie malé množství zbytkové energie, je potřeba je vybit, aby nedošlo k náhodné explozi díky oxidaci volnými radikály [7]. Je tedy nutné baterie stabilizovat, čehož lze dosáhnout pomocí solných roztoků nebo ohmického vybíjení. Některé společnosti tento krok neprovádí a drtí baterie v atmosférách Ar, CO₂ nebo N₂, aby se vyhnuly prudkým reakcím Li a zároveň snížily celkové náklady [8].

Metody recyklace elektrolytu jsou založené na extrakci pomocí rozpouštědla nebo novější superkritické CO₂ extrakce, která je efektivnější díky zachycování plyných organických látek, které by jinak unikly do ovzduší a mohly představovat hrozbu životnímu prostředí. Princip metody spočívá v použití superkritické kapaliny CO₂ jako extrakčního činidla k oddělení elektrolytu od elektrod v superkritickém reaktoru. Elektrolyt lze ze superkritické kapaliny získat pomocí dekomprese. Takhle získaný elektrolyt je stále nutné upravit a přecistit, jelikož jeho lithium-iontové migrační číslo bylo nízké [8].

Po demontáži baterií je nutné elektrody roztřídit a následně je zbavit aktivních materiálů ze sběrače proudu. Obecně se tento proces dělí na mechanickou a chemickou separaci na základě rozdílných fyzikálních vlastností materiálů ke snížení nečistot a usnadnění procesu obnovy. Po separaci je potřeba kovy ze separovaných materiálů získat a recyklovat [8].

2.3.1 Mechanická separace

Mechanická separace se dále dělí na suché a mokré drcení, kdy je baterie drcena přímo v solném roztoku. Mokré drcení snižuje emise toxických látek, ale díky eroznímu efektu proudu vody se každá složka rozmělní na jemné částice, což výsledný produkt komplikuje. Suchým selektivním drcením v inertní atmosféře lze naopak zlepšit čistotu aktivního materiálu a zjednodušit následující čištění a regeneraci a zároveň zamezit potenciálním nebezpečím způsobeným silným třením a nárazy. Následuje prosévání pro rozdělení částic na 3 frakce: frakci obohacenou o Al, frakci obohacenou o Al a Cu a frakci obohacenou o Co a grafit. Pro vyseparování částic Al a Cu, nebo plastů lze použít separaci vířivými proudy. Pro jemné částice se využívá separace pomocí flotace na základě různé hydrofility povrchu částic [8, 9].

2.3.2 Chemická separace

Chemická separace využívá toho, že je pojivo záporné elektrody a měděného sběrače proudu rozpustné ve vodě. Pro získání aktivních materiálů se využívají metody vysokoteplotního zpracování, ponoření do organického rozpouštědla nebo rozpouštění v alkalickém roztoku, které mají lepší účinek na odstranění nečistot než mechanická separace. Vysokoteplotní zpracování se využívá hlavně k eliminaci uhlíku a PVDF pojiva v kladné elektrodě při teplotě 400–600 °C v atmosféře kyslíku, kdy dochází k rozkladu PVDF. Mezi nově vyvinuté technologie patří také vakuová pyrolýza, která chrání cenné kovy před oxidací kyslíkem a přímo dovoluje recyklovat folii [10]. Pomocí CaO lze taky zachytit toxické páry HF, které vznikají při rozkladu PVDF. Pro šetrné rozdělení PVDF pojiva a fólií pomocí organických rozpouštědel se využívá směs *N,N*-dimethylformamidu (DMF) a ethanolu, nebo *N*-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) za zahřívání a ultrazvukového čištění, z nichž je NMP nejvíce efektivní a dosahuje účinnosti až 99 %. Problém nastává ve zvyšující se viskozitě kapaliny se zvyšujícím se množstvím rozpuštěného PVDF a je potřeba kapalinu zpětně získat destilací. Nevýhoda organických rozpouštědel spočívá v jejich vysoké ceně a toxicitě a následných problémech s jejich likvidací. Rozpuštění v alkalickém roztoku je efektivní metoda separace, která využívá roztoku NaOH. Al folie se v roztoku rozpustí při laboratorní teplotě za vzniku NaAlO₃ a molekul vodíku, zatímco materiál katody s alkalickým roztokem nereaguje. Tato metoda je praktická a snadná, ale má tendence zanechávat nečistoty a rozpuštěná folie již nelze získat zpátky [8].

2.3.3 Recyklace kovů

K recyklaci kovů se využívá pyrometalurgie, používající pyrolýzy za vysokých teplot, nebo hydrometalurgie, která využívá chemické reakce v roztocích za nižších teplot.

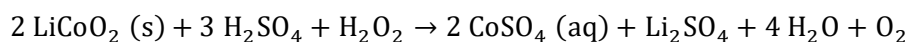
2.3.3.1 Pyrometalurgie

Pyrometalurgická recyklace spočívá v tom, že se rozložená lithiová baterie naloží do pražiče a provede se vysokoteplotní redukční pražení [8]. Produkty pyrometalurgického procesu jsou frakce kovové slitiny, struska a plyny. Plyné produkty vznikají při nižších teplotách okolo 150 °C a zahrnují těkavé organické látky z elektrolytu a pojivových složek. Při vyšších teplotách se polymery přítomné v baterii rozkládají. Kovová slitina může být dále separována hydrometalurgií na jednotlivé kovy. Struska se nejčastěji skládá z hliníku, manganu a lithia a pro vyseparování složek se může také využít hydrometalurgie [7].

Jedna z nejnovějších metod přidává CaCl_2 během pražení, což vede k zisku Li ve formě LiCl [11]. Během metalurgie se ale nepočítá s recyklací elektrolytu a plastových složek (přibližně 40–50 % hmotnosti baterie), které jsou v procesu spáleny. Tento proces se hlavně využívá pro baterie s obsahem Co a Ni, kde se tyto ztráty finančně vyplatí [8].

2.3.3.2 Hydrometalurgie

Hydrometalurgie spočívá v získávání cenných kovů z katod lithiových baterií pomocí řady chemických metod, jako je rozpouštění a srážení, zahrnuje i loužení kovů a jejich čištění a jiné další technologie, jako je elektrochemická depozice. Hydrometalurgie poskytuje vysokou výtěžnost kovů a jejich čistotu, nízkou spotřebu energie a nízké emise plynů. Nejvíce využívanými roztoky jsou směsi H_2SO_4 a H_2O_2 nebo H_2SO_4 a ethanolu, které dokážou konvertovat Co^{3+} na Co^{2+} a dosahují účinnosti i více než 99 %, např. následující reakci [7, 12]:



Existuje mnoho jiných kombinací redukčních činidel a loužicích kyselin jako je např. kombinace kys. citronové a H_2O_2 , která dosahuje účinnosti až 95 % [13]. Anorganické kyseliny jsou velice efektivní a levné, ale mohou ohrožovat životní prostředí vznikajícími toxickými plyny (Cl_2 , SO_3 , NO aj.). Firmy se proto snaží používat organické kyseliny místo anorganických, aby byly šetrnější k životnímu prostředí. Vyluhovaný roztok lze také upravit organickým rozpouštědlem a provést extrakci rozpouštědlem. Po vyluhování lze kovy získat zpět prostřednictvím řady srážecích reakcí řízených manipulací pH roztoku [8].

Alkalické loužení využívá místo vodíkových kationtů hydroxidové anionty. Katodový materiál se louží v NaOH, aby byla selektivně odstraněna Al folie. Následně se využívá roztok na bázi amoniaku k zpracování materiálů obsahujících Co, Cu, Ni, Zn atd., se kterými amoniak tvoří koordinační sloučeniny. Lze taky využít $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$ jako redukční činidlo a $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ jako pH pufr k udržení potřebného pH vyluhovacího roztoku. Tento systém může redukovat vysoký oxidační stav Ni a Co na rozpustnou formu s nižším oxidačním číslem. V optimálním rozmezí pH se kationty kovů spojují s NH_3 za vzniku komplexních iontů a úpravou složení loužidla lze selektivně vyluhovat ionty kovů a dosáhnout tím účinné separace. Tato metoda však má jisté potíže, a to je zpětné získávání amoniakálního média, zpracování odpadních vod vzniklých radikálovým iontem kyselé soli a zpětné získávání cenných kovů z loužidla [8, 14].

Další metoda, bioloužení, využívá bakterie k získávání cenných kovů. Jedná se o nově vyvinutou technologii, která může potenciálně doprovázet hydrometalurgii nebo pyrometalurgické recyklace a může zjednodušit proces extrakce kobaltu nebo niklu. Bioloužení využívá mikroorganismy (např. *Aspergillus niger*) k selektivnímu rozkladu oxidů kovů z katod a k redukci těchto oxidů za vzniku kovových nanočástic. Počet provedených studií zabývajících se bioloužením je nízký a tato metoda je zatím pouze v laboratorním měřítku [15].

K zefektivnění loužení se využívá ultrazvuk. Bylo prokázáno, že ultrazvukem doprovázený proces loužení je vhodný pro organické i anorganické kyseliny [16, 17]. Proces loužení je zrychlen a je zvýšena jeho účinnost, což je připisováno kavitačnímu působení vlivem ultrazvukových vln, které vytvářejí konvekční prostory a zvětšují kontaktní plochu mezi pevnou a kapalnou látkou [18].

Po vyluhování se kovy vyskytují jako ionty v roztocích a je potřeba je dále přečistit. Za účelem extrakce cenných kovů z komplexních roztoků byly vyvinuty hydrometalurgické metody jako je extrakce rozpouštědlem, chemické srážení, elektrochemická depozice aj., které jsou dále popsány [8].

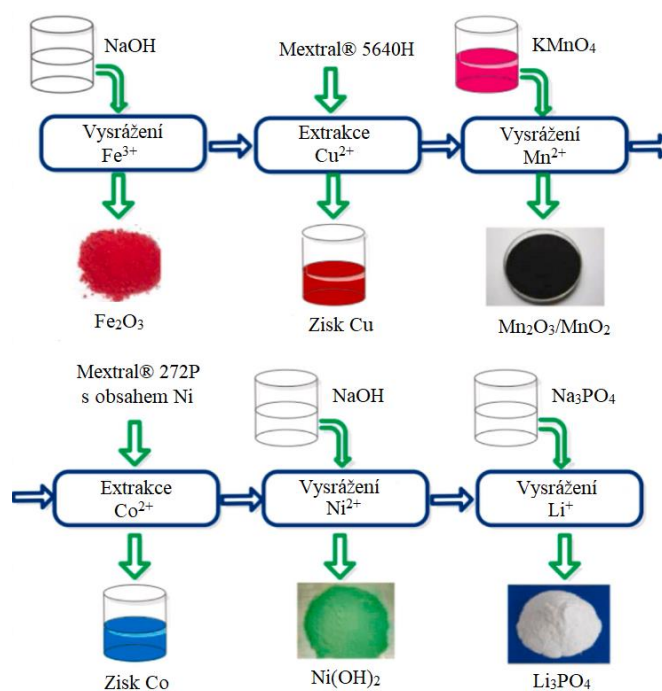
Extrakce rozpouštědlem spočívá ve výběru jednoho nebo směsi několika organických rozpouštědel jako extrakčního činidla, které vytvoří koordinační komplex s cílovým kovovým iontem, a poté převede kovový iont do jiného organického rozpouštědla, aby se dosáhlo separace a přečištění. Vysoká selektivita a vysoká rychlost separace extrakčního činidla pro různé ionty kovů jsou hlavními důvody, proč se široce

používá v hydrometalurgickém procesu. V současné době se využívají např. tato činidla: kyselina bis(2,2,4-trimethylpentyl)fosforová (Cyanex 272), která se využívá k extrakci Co, a kyselina di-(2-ethylhexyl)fosforečná (D2EHPA), která se zase využívá k extrakci Mn. Cyanex 272 je často využíván díky své vysoké selektivitě pro separaci Co. Selektivita Cyanexu 272 se ale snižuje se s obsahem Mn, proto Pagnanelli a kol. převedli Mn a kovové nečistoty do organické fáze pomocí D2EHPA, aby snížili ztráty Co, poté byl k extrakci Co použit Cyanex 272 a vysoce čistý CoCO_3 byl vysrážen přidáním Na_2CO_3 [19]. Existuje mnoho jiných rozpouštědel, některé z nich mají i synergické efekty mezi sebou, jako např. směs kyseliny neodekanové (kys. Versatic 10) a 2-hydroxy-5-nonylacetofenon oximu (LIX 84-I) k selektivní extrakci Ni [20]. Extrakci rozpouštědlem lze dosáhnout vysoce účinné separace iontů kovů, a získat tak produkty vysoké čistoty. Účinek odstranění stopových nečistot je uspokojivý, ale má také problémy, jako jsou vysoké náklady a potenciální riziko sekundárního organického znečištění [8].

Chemické srážení je metoda, která spočívá v přidání vhodného srážedla do vyluhovací kapaliny za vzniku sloučeniny, která je málo rozpustná, čímž se dosáhne separace a přečištění. Tato metoda je jednoduchá, má nízké náklady a krátký proces. Jelikož jsou Ni, Co a Mn přechodné kovy a mají podobné chemické vlastnosti, je obtížné je rozdělit a je potřeba dobře zvolit vhodná srážedla. Mezi běžná srážedla patří NaOH , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , kys. šťavelová ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a šťavelan amonný $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ [8].

Obecně lze po vyseparování Co, Mn, Cu, Ni a dalších kovů ze směsného roztoku louhu získat Li zpět metodou srážení na uhličitán. Přidáním nasyceného roztoku Na_2CO_3 do louhu kyseliny mravenčí zbaveného jiných kovů lze získat výtěžek až 98,22 % [21]. Lithium lze taky vysrážet ve formě Li_3PO_4 nebo LiF . K efektivnímu vysrážení Co se využívá kys. šťavelová [8].

V praxi se využívá kombinace chemického srážení i extrakce rozpouštědlem. Na obr. 4 lze vidět schéma jednoho z možných způsobů získání Cu, Mn, Co, Ni a Li z loužičího roztoku. Nejprve jsou vysráženy Fe^{3+} ionty pomocí NaOH a následně i Cu^{2+} ionty pomocí Mextral® 5640H, které se v roztoku vyskytují jako nečistoty. Mn^{2+} je vysrážen pomocí oxidací KMnO_4 jako MnO_2 a Mn_2O_3 . K separaci Co^{2+} byl využit Mextral® 272P s obsahem Ni. Přidáním NaOH a Na_3PO_4 se vysráží Ni^{2+} jako $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a Li^+ jako Li_3PO_4 . Finální výtěžnosti Cu, Mn, Co, Ni a Li byly respektive 100 %, 99,2 %, 97,8 %, 99,1 % a 95,8 % [8, 22].



Obr. 4: Schéma postupu vysrážení a získání kovů z loužičího roztoku [22]

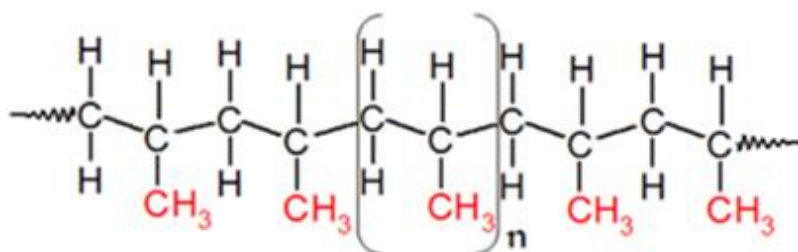
Elektrochemická depozice je metoda, která poskytuje energii prostřednictvím vnějšího elektrického pole k vyvolání redoxních reakcí [23]. Řízením jednotlivých parametrů, jako je pH, proudová hustota nebo napětí, lze získat kovový film se specifickou strukturou a tvarem. S ohledem na standardní redukční potenciály kovů je tato metoda proveditelná a má i své určité výhody. Elektrochemické depoziční procesy jsou jednoduché, snadno kontrolovatelné a škálovatelné, čisté a šetrné k životnímu prostředí. Lze také získat vysokou čistotu výsledných produktů navzdory vysoké spotřebě energie [8].

2.4 Polypropylen a jeho recyklace

2.4.1 Polypropylen

Polypropylen (zkratkou PP) je semi-krystalický termoplast, který patří mezi polyolefiny. Komerčně se prodává pod názvem Tipplen, Tatren, Mosten apod. Je to jeden z nejvíce používaných plastů a je využíván v potravinářském, textilním i chemickém průmyslu nejčastěji ve formě obalů, textile, platových součástek a automobilových dílů. Z komoditně používaných plastů má nejnižší hustotu o 0,90 g/cm³ a také velmi dobrou chemickou a tepelnou odolnost za pokojové teploty. Dá se zpracovat velkým množstvím metod (extruze, vstřikování atd.). Vyrábí se pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů z propyleny, který se získává hlavně 3 způsoby, a to je parní krakování nafty, během rafice benzínu nebo dehydrogenací propanu. Nejčastější formou PP je izotaktický PP, značený iPP [24].

PP je bezbarvý, má výborné mechanické vlastnosti a krystalickou strukturu s vysokou tuhostí a teplotou tání. Krystalinita iPP se pohybuje okolo 40 až 60 % a jeho tuhost je důsledkem methylových skupin ve struktuře řetězce, viz obr. 5, které jsou uspořádány izotakticky. Objevuje se u něj i tzv. „living hinge“ efekt, díky kterému odolává opakovanému ohýbání. Ataktický PP má náhodné uspořádání methylových skupin a zdaleka není tak tuhý jako izotaktická forma a využívá se jako lepidlo, nebo příměs jiných materiálů, např. asfaltu pro střešní krytiny. Syndiotaktický PP se podařilo vyrobit až pomocí metalocenových katalyzátorů v Japonsku firmou Mitsui Toatsu Chemicals of Japan. Je krystalický (okolo 20 až 30 %), má nižší bod tání než iPP a má vyšší nárazovou pevnost a průhlednost. Používá se k výrobě vláken a fólií [24, 25].



Obr. 5: Schéma řetězce izotaktického polypropylenu [24]

2.4.2 Recyklace polypropylenu z autobaterií

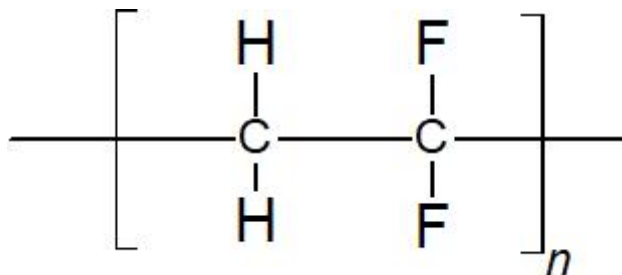
Polypropylenová frakce získaná během recyklace olovené baterie je důkladně promývána, aby došlo k očištění od jakýchkoliv částic olova a kyseliny, které se mohly usadit na povrchu drti PP. Promyté kusy PP se vkládají do extrudéru, kde se taví při teplotě 245 °C. Roztavený polymer je následně protlačen lisem za teploty 190 °C, poté ponechán ztuhnout a je granulován. Vysoká teplota v extrudéru umožní úplné promíchání všech kusů PP, které pochází z různých typů obalů autobaterií a urychluje celkově proces recyklace [6].

2.5 Polyvinylidenfluorid a jeho recyklace

2.5.1 Polyvinylidenfluorid

Polyvinylidenfluorid, zkratkou PVDF a komerčně známý jako Kynar nebo Hylar, je částečně fluorovaný homopolymer vycházející z vinylidenfluoridového monomeru a je mechanicky odolnější než perfluorované polymery (např. polytetrafluorethylen). Lze jej vyrobit radikálovou polymerací suspenzní, disperzní, roztokovou nebo i emulzní metodou. Tvoří také mnoho kopolymerů ať už

s fluorovanými nebo nefluorovanými polymery, např. PVDF-HFP (polyvinylidenfluorid-hexafluoropropan) a PVDF-CTFE (polyvinyliden-chlortrifluorethylen) [26, 27, 28]. Strukturu řetězce PVDF lze vidět na obr. 6.



Obr. 6: Schéma struktury polyvinylidenfluoridu

PVDF je velice chemicky i tepelně stálý, velmi dobře odolává ultrafialovému záření a záření s vyšší energií. Byly také nalezeny piezoelektrické vlastnosti, které patří mezi jedny z nejvyšších u polymerů [29]. Zároveň má nejvyšší modul pružnosti v tahu ze všech fluoropolymerů. Není hygroskopický a absorbuje méně než 0,05 % vody za pokojové teploty. Na rozdíl od jiných fluorovaných polymerů je rozpustný ve vysoce polárních rozpouštědlech jako je *N,N*-dimethylformamid (DMF), *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP), tetrahydrofuran (THF) a aceton [30, 31].

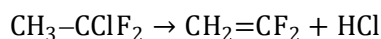
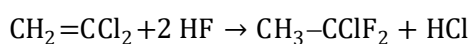
Některé vlastnosti homopolymerů a kopolymerů PVDF jsou funkcí obsahu krystalických látek a typu krystalické struktury. Krystalinita PVDF se pohybuje okolo 30–70 % v závislosti na vybrané metodě výroby a úpravě polymeru. Tyto polymery mohou mít několik konformací. Amorfni části mají hustotu okolo 1,68 g/cm³, zatímco hustota polymeru rychle zchlazeného taveniny dosahuje 1,76–1,78 g/cm³. Hustota v tavenině je přibližně 1,45–1,48 g/cm³ při teplotě 230 °C a tlaku 1 bar [32].

Existují čtyři známé konformace řetězce PVDF. Nejběžnější krystalickou fází je α -PVDF o hustotě 1,92 g/cm³ a vyskytuje se v *trans-gauche*+*trans-gauche*- (TGTG⁺) konformaci. Tvar řetězce připomíná klikatou šroubovici a vzniká během polymerace nebo ochlazování taveniny polymeru. Krystalická fáze β -PVDF má *trans-trans* (TTTT) konformaci a je méně výhodná oproti α konformaci. Vzniká mechanickou deformací, např. natažením, v blízkosti bodu tání. Krystaly γ (TTTGT⁺) jsou mnohem méně obvyklé než α a β a získávají se z ultravysokomolekulárního PVDF. Deformací jedné z předešlých konformací vzniká δ krystal [26, 33].

PVDF má sklony k uvolňování fluorovodíku (HF), což způsobuje, že je náchylný na působení nukleofilů, jako jsou silné báze. Taktéž uvolňuje HF při tepelné degradaci okolo 390 °C [34].

2.5.2 Výroba polyvinylidenfluoridu

PVDF vzniká radikálovou polymerací vinylidenfluoridu. Ten se komerčně vyrábí hydrofluorací vinylidenchloridu dále popsaným způsobem. Směs kyseliny fluorovodíkové a vinylidenchloridu prochází zahřátou loží katalyzátoru. Katalyzátor se připravuje zahříváním CrCl₃·6 H₂O ve vakuu za 300 °C, dokud nezmění barvu z tmavě zelené na fialovou. Rozmělněné částice katalyzátoru o průměru 2–5 mm se vloží do válcového reaktoru a zahřejí na reakční teplotu (250–350 °C). Vznikající plyny kondenzují a vinylidenfluorid o bodu varu -74 °C se oddělí nízkoteplotní destilací. Další způsob výroby je zahřívání směs vinylidenchloridu a kyseliny fluorovodíkové na 400 až 700 °C za přítomnosti kyslíku a katalyzátoru [26]. Celková reakce probíhá takto:



Jako iniciátory následné polymerace vinylidenfluoridu se používají organické peroxidy (např. di-terc-butylperoxid), které obecně vedou k lepším vlastnostem a zpracovatelnosti polymeru. Pro zrychlení

reakce je možné přidat látky, které obsahují oxidovatelnou sulfoxidovou vazbu, jako např. thiosířičitan sodný, disířičitan sodný a hydrosířičitan sodný. Množství těchto látek se pohybuje okolo 0,001 % až 5 % hmotnosti [26].

Emulzní polymerace PVDF je heterogenní reakce v přítomnosti povrchově aktivní látek, z nichž je nejvhodnější sůl fluoralkanové kyseliny. Tyto látky zabraňují povrchovým reakcím, které zachycují radikály a zastavují polymeraci. PVDF vyrobený touto metodou má formu malých kuliček o průměru cca 0,25 μm . Nejčastěji probíhá v reaktoru s míchadlem. Do reakce se přidává parafínový vosk pro vyšší stabilitu latexu. Na konci reakce je produkt dekantován, aby se odstranil z latexu vosk a následuje koagulace. Po filtraci, promytí a vysušení se získá jemný prášek o velikosti agregátu cca 2–5 μm v průměru. Prášek lze přeměnit na pelety nebo kostky pomocí extruze taveniny [26].

Vinylidenfluorid lze polymerizovat i v roztoku nasycených fluorovaných nebo fluorochlorovaných rozpouštědlech, jelikož rozpouštějí fluoroalkeny i organické peroxidy. Polymerace probíhá v homogenní fázi a výsledný produkt PVDF je nerozpustný v rozpouštědle, takže se snadno odděluje od rozpouštědla. Tuto polymeraci lze iniciovat i pomocí záření, aby se zabránilo kontaminaci produktu jinými složkami [26].

2.5.3 Zpracování polyvinylidenfluoridu

PVDF se dodává ve formě latexu či jemného prášku z emulzní výroby, nebo jako granulát. Je také smíchán s různými aditivami, které zlepšují finální vlastnosti nebo zpracovatelnost materiálu. Pro tvarové zpracování PVDF lze využít všechny běžné techniky vytlačování a lisování. Typické teploty pro vstřikování jsou okolo 180–240 $^{\circ}\text{C}$ a ve formě od 50 do 90 $^{\circ}\text{C}$. Je nutné počítat se smrštěním formy až 3 %, jelikož je materiál vysoce krystalický. Pokud jsou požadovány přesné rozměry dílů, je potřeba využít žíhací cykly, aby se díly stabilizovaly. Při navrhování forem je potřeba brát v potaz celý výrobní proces, aby bylo dosaženo správných rozměrů a tolerancí dílu [26].

Homopolymery nebo kopolymery PVDF lze vyrábět tavením i bez přidání pomocných látek pro vytlačování nebo termostabilizátorů. Pokud během zpracování PVDF teplota překročí 300 $^{\circ}\text{C}$, materiál lehce degraduje, ztmavne a uvolňuje se malé množství HF, proto je nutné použít pro konstrukci technologických povrchů speciální slitiny odolné vůči HF, aby se zabránilo korozi [26].

2.5.4 Využití polyvinylidenfluoridu

PVDF má velký rozsah využití díky svým vlastnostem. Výrobky z PVDF jsou hojně využívány v papírenském a celulózovém průmyslu (chemická odolnost vůči halogenům) a obecném chemickém průmyslu (extrémní chemické a teplotní aplikace). Lze jej nalézt i ve zpracování jaderného odpadu díky své odolnosti vůči radiaci a kyselinám i za vysokých teplot. Velmi častými výrobky z PVDF jsou také velmi čisté polovodiče a membrány na úpravy pitné a užitkové vody [26].

Splňuje také požadavky pro využití ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. PVDF se využívá i v medicínských aplikacích jako separační nebo blotovací membrána. Z PVDF pryskyřic lze vyrábět širokou škálu součástí a výrobků, jako např. potrubí, izolace vodičů a kabelů, fólie, nádrže a nádoby, práškové nátěry, pěny a trysky. PVDF homopolymery nebo kopolymery se také používají v malém množství při výrobě lithium-iontových baterií jako pojiva katod a anod a také jako separátory v lithium-iontových polymerních bateriích [26].

2.5.5 Recyklace polyvinylidenfluoridu z autobaterií

Při recyklaci lithiové baterie pyrolýzou se PVDF rozkládá a vzniká velké množství skleníkových plynů a jiných nebezpečných plynů, jako je HF a perfluorované uhlovodíky, které se musí v závodech provádějící pyrolytickou recyklaci baterií zachycovat kyselými vypírkami i přesto, že PVDF tvoří 1 až 2 % celkové hmotnosti. HF během pyrolýzy také deaktivuje vrstvené katodové materiály a snižuje elektrochemické vlastnosti materiálu a vyžaduje další procesy k obnovení těchto vlastností do původního stavu a také může způsobit korozi samotných přístrojů. Existuje tedy velká motivace oddělit PVDF od katodového materiálu [35, 36].

Nejběžnější způsob oddělení PVDF je pomocí rozpouštědel. PVDF, které je součástí baterií, je velmi dobře rozpustné za vyšších teplot ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [37]) v organických polárních rozpouštědlech jako je THF, NMP a DMF. Nejlépe a nejrychleji rozpouští PVDF směs NMP a THF v poměru 50/50 (v/v), jelikož dokáže narušit silné mezi řetězcové interakce v krystalických částech PVDF a také oslabuje vazbu PVDF a Al folie, aniž by narušil jeho molekulární a mikro strukturu. Přidání THF k NMP umožňuje snadnější odstranění rozpouštědla [35, 38]. Průmyslově se využívá převážně NMP, ale není ideální, jelikož je rizikový pro životní prostředí a člověka. PVDF lze z roztoku získat pomocí vysrážení a odstranění rozpouštědla a výtěžek za 1,5 h při $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ se pohybuje okolo 60–80 % a závisí na stavu a složení baterie. Recyklované PVDF také nabývá vyšší specifické kapacity než čisté PVDF, ale důvod, proč tomu tak je, je neznámý, lze ho teoreticky opět využít jako pojivo katody [35].

K oddělení PVDF lze využít i dimethylisosorbid (DMI), což je rozpouštědlo na bázi cukru, netoxické a ve vodě rozpustné, běžně využívané ve farmaceutickém průmyslu. Dle Buken a kol. by rozpouštění pomocí DMI mělo snížit energetické náklady na oddělení PVDF o 33 % [38]. Pro procesy recyklace, kde se nahlíží na Al folii spíše jako nečistotu, lze použít alkalické roztoky jako je 5M NaOH, které odstraní PVDF i Al folii zároveň [37].

2.6 Polyethylen a jeho recyklace

2.6.1 Polyethylen

Polyethylen (PE) je semikrystalický termoplastický polymer a celosvětově nejobemnějším plastem vyráběný z plynného ethylenu. Existuje velká škála polyethylenů podle různých vlastností a způsobů výroby a použitých katalyzátorů, nejčastější jsou nízkohustotní polyethylen (LDPE), vysokohustotní polyethylen (HDPE) a lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE). Obecně je to levný materiál s nižší hustotou než voda, vysokou chemickou odolností, dobrou zpracovatelností, tvrdostí a flexibilitou a může být v některých případech i transparentní. Má taky velmi dobré elektrické izolační vlastnosti, neuvolňuje žádné látky a není toxický. Díky jeho vlastnostem má i široké využití a lze z něj vyrábět např. obalové folie, pevné kontejnery, sudy, trubky a separátory do baterií [39]. Pro zlepšení vlastností, které jsou po separátoru vyžadovány, je možné do PE přidat nanočástice SiO_2 , které zvyšují smáčivost elektrolytu a snižují tepelné smrštění [40].

2.6.2 Recyklace polyethylenu z autobaterií

PE separátory z baterií se obecně nijak recyklují a zpracovávají se jako odpad, ale provádí se studie snažící se tento fakt změnit. PE separátory obsahující nanočástice SiO_2 se často očistí a pyrolyzují k zpětnému získání nanočástic, které lze opět použít [41]. Ghasemkhani a kol. tyto očistěné PE separátory přimíchali k primárním HDPE a LLDPE, což vedlo ke zlepšení jejich mechanických vlastností, např. při přidání 5 hm. % do HDPE se zvýšil modul pružnosti o 60 % [42]. Existují i studie konvertující PE na propylen pomocí tandemové katalytické konverze [43].

2.7 Použité metody

2.7.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda, která měří velikost a rychlost změny hmotnosti v závislosti na teplotě nebo čase v kontrolované atmosféře, která může být inertní (N_2 , Ar), oxidační (O_2) nebo reaktivní (Cl_2 , SO_2). Měření se využívá hlavně ke stanovení tepelné a/nebo oxidační stability. Touto metodou lze analyzovat vzorky, které vykazují buď úbytek hmotnosti nebo nárůst hmotnosti v důsledku rozkladu, oxidace nebo ztráty těkavých látek (např. vlhkosti). Často se provádí až do teplot okolo $1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, pro některé speciální materiály až do $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hmotnost vzorku může být v rozmezí $1\text{ }\mu\text{g}$ až 1 g , ale nejčastěji se využívá $10\text{--}50\text{ mg}$. Často se využívá pro studium polymerních materiálů, jako jsou termoplasty, termosety, elastomery, filmy, vlákna, nátěry a barvy a lze využít také pro kompozity nebo silikátové materiály.

2.7.2 Diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) s kompenzací příkonu je termo-analytická metoda založená na měření změny tepelné energie na základě rozdílných příkonů potřebných na ohřev referenčního materiálu a vzorku v závislosti na teplotě nebo času. Existuje i druhý typ DSC, který měří rozdíl teplot referenčního materiálu a vzorku vyvolaných stejným příkonem v závislosti na teplotě a času. Provádí se v inertní atmosféře při konstantní rychlosti ohřevu nebo chlazení. Výstupem metody je závislost tepelného toku na teplotě nebo času, tzv. DSC křivka. Tepelný tok je konstantní, pokud nedochází k chemickým reakcím, fázové přeměně nebo jiným dějům. Podle tvaru křivky lze poznat, jestli děj probíhá exotermně nebo endotermně a mezi tyto děje může patřit např. krystalizace, zesítnění a vypařování. Fázové přeměny jsou dvojího druhu. Při prvním druhu se skokem mění energie, měrný objem a i hustota. Fázové přeměny druhého druhu jsou spojitě přechody, při kterých se mění měrná tepelná kapacita, koeficient tepelné roztažnosti, stlačitelnost aj. U polymerů lze takto vidět sklený přechod, u kterého dochází k změně tepelné kapacity a projevuje se postupným snižováním tepelného toku.

2.7.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je nedestruktivní analytická metoda určená k identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a stanovení anorganických látek. Měří množství pohlceného infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Vlnová délka infračerveného záření se pohybuje v rozsahu 0,78–1000 nm, což odpovídá rozsahu vlnočtu 12 500–20 cm⁻¹. Tento rozsah bývá rozdělen na část blízkou (13 000–4000 cm⁻¹), střední (4000–200 cm⁻¹) a vzdálenou infračervenou oblast (200–10 cm⁻¹). Nejvíce využívána je střední oblast. Analytickým výstupem je spektrální záznam.

2.7.4 Rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem

Rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem (SEM/EDS) je metoda, která pomocí pohyblivého tenkého svazku elektronů, který postupně dopadá na vzorek a zobrazuje jeho povrch. Elektrony jsou emitovány nažhavenou katodou skládající se převážně z wolframového drátku. Tato metoda umožňuje sledovat celistvé vzorky, ale je potřeba, aby byl vzorek vodivý, pokud není, je potřeba toho docílit pokrytím velmi tenkou vrstvou vodivého materiálu, např. Au. Celý tento proces probíhá ve vakuu. Elektrony mohou interagovat s elektrony ve vnitřním obalu atomů a pomocí energiově disperzního analyzátozem lze vyhodnotit prvkové složení vzorku.

2.7.5 Hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je analytická stopová metoda, která je založena na měření excitovaných atomů a iontů pomocí kvadrupólového detektoru. Princip metody spočívá v přivádění zmlženého roztoku vzorku do argonového plazmatu o 6 000 až 10 000 K, kde dochází k excitaci elektronů atomů, které dopadají na povrch zesilovače ve vakuu. Pouze ionty o nastavené hmotnosti jsou vedeny na povrch zesilovače. Dopadem vzniká velmi slabý elektrický proud, který se převádí na signál o určité intenzitě, jež je možné zanalyzovat pomocí výpočetních programů. Tato metoda lze použít ke stanovení stopových prvků v analyzovaném vzorku s citlivostí od jednotek ppt až stovek ppm.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

K provedení experimentální části byly využity materiály a chemikálie, které jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1: Výčet použitých chemikálií a jejich výrobců

PVDF Kynar 720E granulát	Arkema
PVDF Sigma 530MW granulát	Sigma-Aldrich
HDPE Liten MB 71 granulát	Orlen Unipetrol
99,8% NMP	Carl Roth
30% KOH	Namícháno z materiálu od PENTA
min. 30% H ₂ O ₂	Analytika spol.
65% HNO ₃	PENTA

3.2 První dodaný vzorek

V rámci projektu pro recyklaci plastů z autobaterií s partnerskou Univerzitou Jana Evangelisty Purkyně byl jako první poskytnut vzorek o hmotnosti 1,9 g ve formě tmavě šedého až černého prášku s většími pevnými kusy, viz obr. 7. Prášek měl údajně obsahovat převážně PVDF, ale nebylo však známo, kolik % PVDF vzorek obsahuje a byla potřeba tento fakt zjistit.

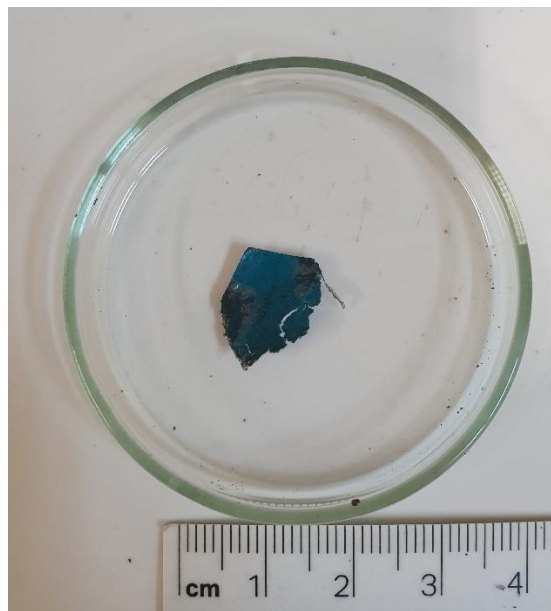


Obr. 7: Fotografie prvního dodaného vzorku

Jelikož vzorek se nejevil jako uniformní, byl rozdělen na různé vzorky. Vzorek 1 a 2 byl odebrán z práškovité části získaného vzorku, zatímco vzorek 3 byl odebrán z pevného kusu. Vzorky 1 a 3 lze vidět na obr. 8 a 9. Vzorek 4 byl získán izolováním PVDF, jež je popsáno později. Přehled vzorků lze vidět v tab. 2.



Obr. 8: Fotografie vzorku 1 na Petriho misce



Obr. 9: Fotografie vzorku 3 na Petriho misce

Tab. 2: Seznam použitých vzorků a jejich charakter

Vzorek 1	Prachovitá část
Vzorek 2	Prachovitá část
Vzorek 3	Pevný kus
Vzorek 4	Izolované PVDF

3.2.1 Termogravimetrická analýza

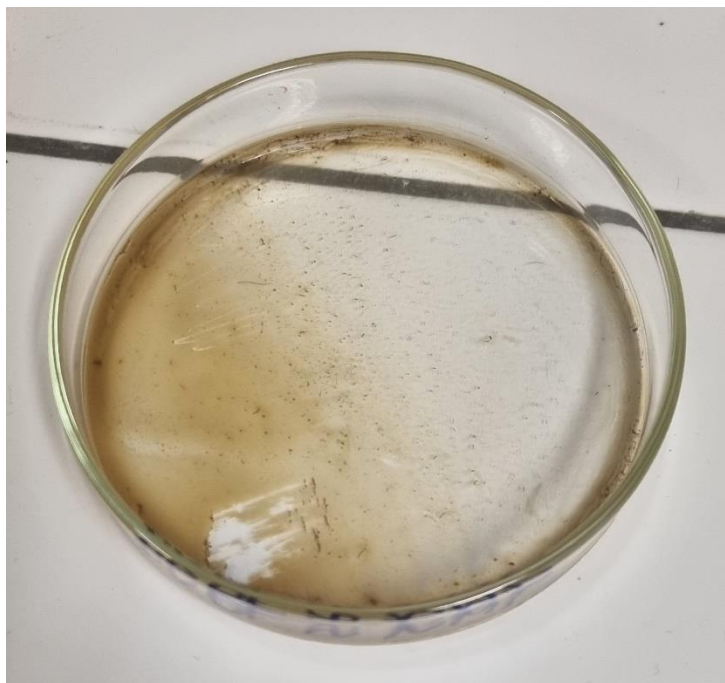
Vzorky 1 a 3 byly nejprve podrobeny termogravimetrické analýze na přístroji TGA Q500 od TA Instruments. Vzorky 1 a 3 byly vybrány za účelem zjištění, zda se skládají ze stejného uniformního materiálu. Vzorky byly naváženy na analytických váhách na platinových mističkách, na kterých probíhala analýza. Metoda měření probíhala v přítomnosti N_2 a skládala se z několika kroků: vyrovnání teploty na $40\text{ }^\circ\text{C}$, následné ohřívání s rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ až na $650\text{ }^\circ\text{C}$, výměna N_2 za stlačený vzduch a izoterma po dobu 10 min k dosažení úplného spálení. Plyn byl dávkován rychlostí $60\text{ ml}/\text{min}$.

3.2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu

Další metoda použitá k charakterizaci vzorku 1 a 2 byla diferenční skenovací kalorimetrie, která proběhla na přístroji TA DSC 2500. Vzorek byl navážen do hliníkových hermetických pánviček s víčkem, které bylo proděravěno, aby nedošlo k přetlakování vlivem vyvíjení plynů. Metoda měření se skládala z ochlazení vzorku na $-60\text{ }^\circ\text{C}$, izotermy po dobu 1 min, následného zvyšování teploty o $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ až na $190\text{ }^\circ\text{C}$, izotermy po dobu 1 min, zopakování předešlých kroků a po dokončení dalšího cyklu se teplota vyrovná na $30\text{ }^\circ\text{C}$ a vzorek se vymění. Do stroje byl dávkován N_2 plyn o $50\text{ ml}/\text{min}$. Při vzrůstu teploty z $-60\text{ }^\circ\text{C}$ na $190\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k tání krystalické fáze vzorku a při poklesu teploty z $190\text{ }^\circ\text{C}$ dochází ke krystalizaci.

3.2.3 Izolace polyvinylidenfluoridu

Vzorek 4 byl připraven pomocí rozpuštění části prachovitého vzorku o hmotnosti $0,2180\text{ g}$ v 20 ml NMP při $50\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 h 15 min. Roztok polymeru byl zfiltrován a roztok byl přelit na Petriho misku a dán do sušárny o $100\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hod. Po vysušení byla Petriho miska, viz obr. 10, zvážena a obsahovala $0,0077\text{ g}$ vzorku, jež měl být PVDF, což znamená, že obsah PVDF ve vzorku je $3,53\%$. Vzorek byl seškrábán pomocí špachtle a dán změřit pomocí metody FTIR.



Obr. 10: Fotografie vysušeného izolovaného PVDF na Petriho misce (vzorek 4)

Po provedení analýz byla snaha o izolování zbylého PVDF. Zbytek dodaného materiálu o hmotnosti 1,2573 g byl odebrán a rozpuštěn v 121 ml NMP při teplotě 50 °C po dobu 75 minut k vytvoření 1% roztoku. Po zfiltrování nečistot byla potřeba získat PVDF z roztoku bez znečištění. Byla zvolena metoda odpaření ve vakuové odparce při 98 °C a tlaku 1 kPa po dobu 30 minut. Směs byla zkoncentrována a následně byl proveden pokus PVDF vysrážet z roztoku pomocí destilované vody, avšak k vysrážení nedošlo. Roztok byl i schlazen v lednici, ale PVDF se nijak nepodařilo z roztoku zpět získat.

3.2.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

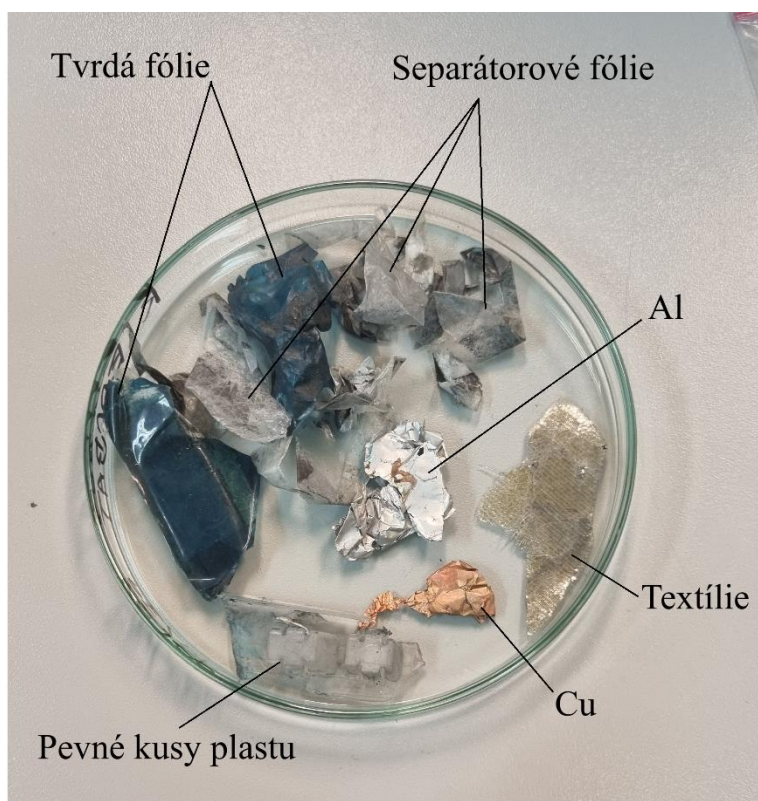
Následující využitou metodou k charakterizaci vzorku byla FTIR, která proběhla na přístroji Bruker Tensor 27 v módu zeslabené úplné reflektance (ATR) na diamantu ve spektrální oblasti 4000–600 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1} a počtem skenů 32. Pomocí této metody byly zanalyzovány referenční PVDF Kynar 720E, prachovitá část vzorku, tedy vzorek 1 a také i izolovaný vzorek 4. Vzorek byl nanesen na krystal z diamantu a zajištěn.

3.3 Druhý dodaný vzorek

Další poskytnutý vzorek byl ve formě nevytříděné směsi materiálů získané z rozebírání různých baterií hybridních plug-in vozidel. Dodaná směs byla již upravena 2M kyselinou citrónovou po dobu 40 min při 40 °C, zbavena velkých kusů kovových částí a sušena při 60 °C. Bylo odebráno reprezentativní množství směsi, které bylo ručně přetříděno. Bylo zjištěno, že materiál se skládal převážně ze separátorových fólií znečištěných od grafitu z elektrod lithiových baterií. Směs plastů obsahovala i tvrdé fólie, tvrdé plastové kousky, Al, Cu, textilie a další jiné plasty, které se objevovaly ojediněle a často se složením lišily. Směs také občasně obsahovala tvrdou fólii s napsaným názvem FORMEX. Jedná se o materiál ITW FORMEX, který slouží jako nehořlavá elektroizolační fólie využívaný v bateriích. Část odebraného materiálu lze vidět na obr. 11 a jednotlivé frakce jsou vidět na obr. 12.



Obr. 11: Fotografie odebrané části druhého dodaného vzorku



Obr. 12: Fotografie jednotlivých frakcí směsi na Petriho misce

K identifikování jednotlivých částí směsi materiálů byla opět využita metoda FTIR, opět na přístroji Bruker Tensor 27 dle stejných parametrů jako v kapitole 3.2.4. Změřeny byly majoritní složky, a to je bílá fólie, průsvitná fólie, tvrdá bílá a modrozelená fólie, fólie FORMEX i referenční HDPE, PP a PVDF Kynar 720E.

3.3.1 Třídění

Pro další zpracování byla část směsi přetříděna. Třídění směsi bylo provedeno ručně podle vzhledu a struktury materiálu. Separátorové (PE) fólie byly bílé až šedé, zatímco tvrdé (PP) kousky fólií měly často jednu stranu modře nebo tmavě zeleně zbarvenou. Al a Cu se daly jednoduše poznat podle

kovového lesku, zatímco textilie se mírně leskla a lišila se strukturou. Občas byl Al vmezeřený mezi foliemi a bylo obtížné jej vždy odhalit. Směs byla rozdělena na frakce PE, PP, podsítnou (<4 mm), Al, Cu, textilie a jiné, kde se zahrnují různorodé kousky plastů. Podsítná frakce se skládala převážně z kousků grafitů nebo Al, výjimečně Cu. Pro zpracování hnětením byla odebrána pouze PE frakce.

3.3.2 Čištění a úprava

Ke zlepšení užitných vlastností materiálu byly studovány další úpravy ke zvýšení jeho čistoty. Jako úpravy směsi byly použity mixování a louhování k odstranění dodatečných nečistot, které byly pozorovány na materiálu. Na povrchu PE fólií se vyskytují částice pravděpodobně z Al, proto bylo zvoleno jako jedna z možností úprav louhování fólií v 30% roztoku KOH, které by mělo Al odstranit. Mixování bylo vybráno k otestování mechanického očištění PE fólií od grafitu z elektrod pomocí otěru a probíhalo v horké vodě.

Celkově bylo vytvořeno 7 várek fólií, které byly různě upraveny a připraveny ke zpracování hnětením ke stanovení vlivu úprav na vlastnosti a zpracovatelnost výsledného materiálu. Prvotní hmotnost každé várky byla ± 25 g. Várky 1 až 3 byly netříděné, zatímco 4 až 7 byly tříděné. Netříděné várky byly rozdělené na várku bez úprav, upravenou mixováním a upravenou louhováním v KOH. Tříděné várky obsahovaly stejné rozdělení a dodatečně i várku, která byla mixovaná i louhovaná.

Pro jednodušší rozlišování vzorků mezi sebou byly vytvořeny zkratky N–netříděné, T–tříděné, B–bez úprav, M–mixované a L–louhované, např. várka tříděná, louhovaná a mixovaná se nazývá TLM, viz. tab. 3.

Tab. 3: Přehled zkratk pro jednotlivé várky

	Bez úprav	Mixované	Louhované	Louh./Mix.
Netříděné	NB	NM	NL	-
Tříděné	TB	TM	TL	TLM

Mixování fólií bylo provedeno v mixéru PHILCO PHHB 6911 a směs byla mixována po dobu 2 min. Během mixování vznikal lehce šedý kal a celková velikost fólií se také zmenšila. Upravené fólie byly pak důkladně promyty horkou vodou a vysušeny v sušárně při 90 °C.

Louhování probíhalo v PP boxu v roztoku 30% KOH přibližně 90 min. Během louhování byla směs občasně promíchána a bylo možné pozorovat mírné vyvíjení bublinek H₂, což znamenalo, že se kousky a částice Al rozpouštěly. Roztok se postupně s časem zakalil do hnědé až tmavě šedé, jež lze vidět na obr. 13. Po louhování se fólie také důkladně promyly a během se uvolňovaly tmavě šedé nečistoty, pravděpodobně grafit. Na úplně promytí bylo potřeba relativně velké množství vody vzhledem k váze fólií. Následně byly fólie také vysušeny v sušárně při 90 °C.



Obr. 13: Fotografie fólií během louhování v PP boxu

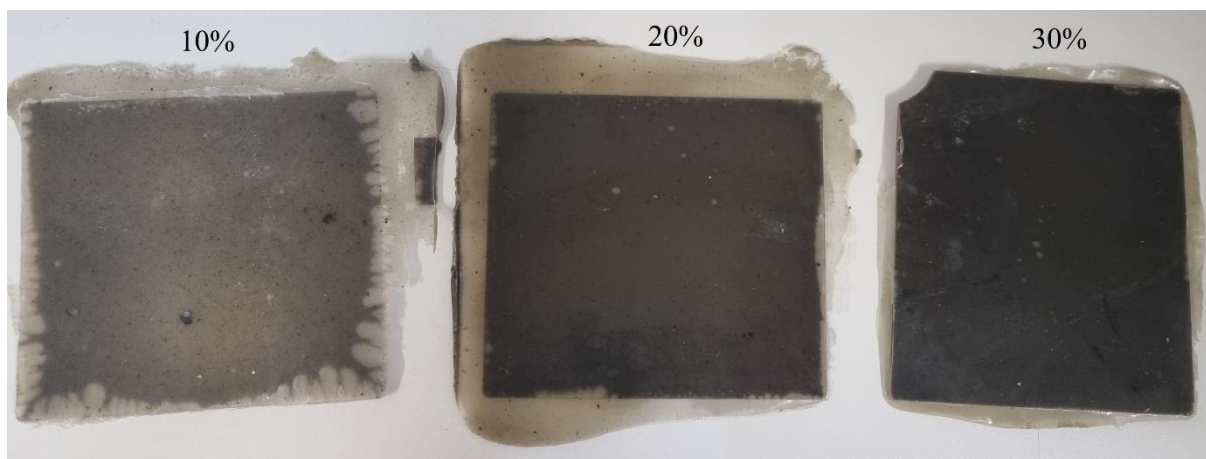
Po upravení várek fólií byl pokus některé várky fólií zkompatnit pomocí rychlého zahřání na 200 °C v sušárně po dobu 2 minut pro jednodušší dávkování do hnětáku. Tento pokus byl úspěšný a fólie se výrazně zmenšily, přibližně na 1/3 objemu a zároveň bylo jednodušší odstranit nežádoucí materiály z původní směsi.

3.3.3 Hnětení

Hnětení se provádělo na přístroji od firmy Brabender při teplotě 200 °C. Dávkování fólií do hnětáku trvalo přibližně 5–6 min, následně byla vytvořená tavenina míchána dalších 1,5 min pro lepší homogenizaci a pak byla tavenina vytáhnuta a slisována na placku v předem vyhřátém lisu na 200 °C. Po vytáhnutí byla podložka se slisovanou taveninou ochlazena pod tekoucí vodou. Nejprve byly hněteny vzorky popsané v kapitole 3.3.2. a byl hněten i referenční materiál Liten MB 71 ke srovnání.

3.3.3.1 Směsi s čistým polyethylenem

Pro zkoušku využitelnosti materiálu byly vytvořeny 3 směsi, které kombinují primární HDPE Liten MB 71 a recyklované fólie v obsahu 10, 20 a 30 hm. %. Použité fólie pro smíchání byly upraveny louhem i mixérem stejným způsobem jako várka TLM. Váha směsí byla opět 25 g. Při hnětení bylo nejprve nadávkováno HDPE a pak postupně fólie. Taveniny byly slisovány do planární formy a byly určeny na vyražení dog-bonů typu 5A, které byly podrobeny tahové zkoušce. Na obr. 14 lze vidět placky vylisované z tavenin. Nalevo lze vidět 10%, uprostřed 20% a napravo 30% mix HDPE/fólií.



Obr. 14: Fotografie placek z tavenin mixů HDPE/fólií

3.3.3.2 Rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem

Pomocí metody SEM/EDS byly změřeny vzorky jednotlivých várek fólií, které byly hněteny. Vzorky byly nastříhány ocelovými nůžkami z odkrojků po ražení dog-bonů z placek. Pro zjištění složení šedého kalu pomocí metody SEM/EDS bylo odebráno několik fólií, které byly pak rozmixovány, odděleny od zakalené vody a ta byla následně přelita na Petriho misku a dána do sušárny k odpaření vody, viz obr. 15.



Obr. 15: Fotografie vysušeného šedého kalu na Petriho misce

Měření proběhlo na přístroji Vega II LSH firmy TESCAN. Vzorky byly naprášeny zlatem v atmosféře argonu pomocí naprašovačky POLARON SC7640 firmy Newhaven k zajištění jejich vodivosti. Měřené vzorky byly uchyceny na hliníkový držák uhlíkovou páskou. Zvolená pracovní vzdálenost byla různá pro jednotlivé vzorky, lze ji vidět v rohu snímků. Použité urychlovací napětí bylo 20 kV pro měření kalu a 30 kV pro měření hnětených vzorků. Přístroj využívá před detektorem okénko z Be, a není možné na něm změřit obsah a výskyt Li. Pro zjištění obsahu Li je potřeba využití jiné metody, jako je ICP-MS.

3.3.4 Tahové zkoušky

Z připravených placek z tavenin byly na tlakovém lisu vyraženy dog-bony 5A, které byly následně testovány zkouškou tahem na trhače Zwick-Roell Z010 dle normy ISO 527. K měření byla využita siloměrná hlava o maximální síle 10 kN a čelisti pro sílu do 2,5 kN. Vzdálenost Grip to grip byla 50 mm. Modul pružnosti v tahu byl stanoven v rozmezí podélné deformace 0,05 až 0,25 % bez extenzometru, je tedy pouze orientační. Rychlost měření byla 5 mm/min. Každý dog-bone byl změřen pomocí posuvného měřidla od výrobce Mituyoto ke specifikování šířky a tloušťky. Vždy bylo změřeno 5 dog-bonů, z nichž byly stanoveny vlastnosti a jejich odchylky v programu Microsoft Excel pomocí funkce smodch.výběr.s.

3.3.5 Analýza obsahu Li pomocí hmotnostní spektroskopie

Metodou ICP-MS byly změřeny vzorky várky NB (netříděná bez úprav), jelikož by měla obsahovat největší množství nečistot obsahujících Li, a NL (netříděná, louhovaná), ke zjištění, zda úprava louhováním má vliv na obsah Li.

Měření proběhlo na přístroji Agilent 7500 series ICP-MS. Nejprve byl změřen blank, dva kalibrační roztoky o známém obsahu Li a následně 4 vzorky obsahující rozložené hnětené fólie.

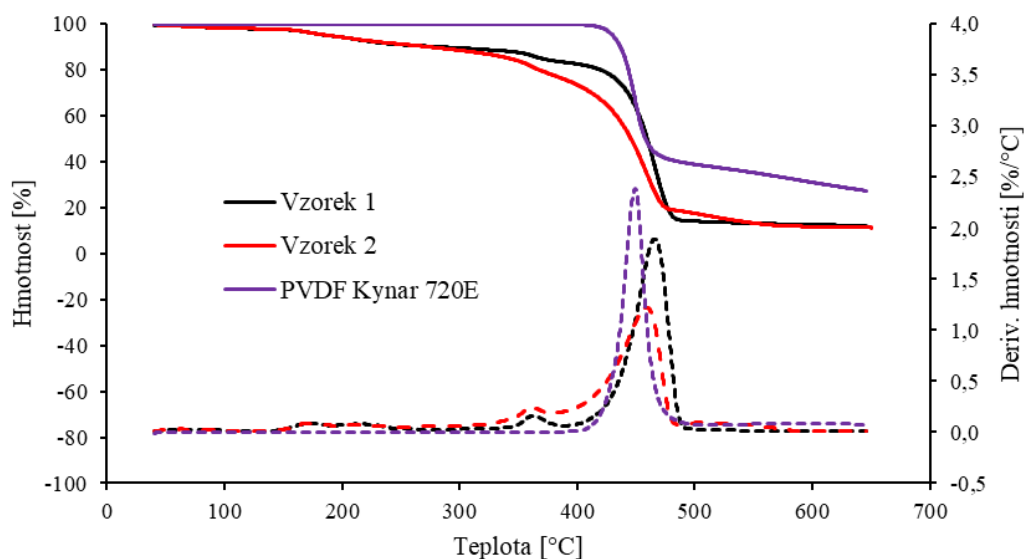
Pro metodu ICP-MS byla potřeba vzorky převést do roztoku, a to bylo docíleno pomocí 65% HNO_3 a 30% H_2O_2 . Jelikož není potřeba, aby HDPE bylo stále ve formě makromolekul, tak je rozklad v kyselině nejjednodušší způsob. Jako vzorky na rozpuštění byly použity zbytky a odkrojky z placek tavenin jednotlivých várek, které byly pomocí nůžek nastříhány na ještě menší kousky k zjednodušení rozkladu. Pro každou várku byly připraveny dva vzorky. Navážka vzorků se pohybovala okolo 0,1 g a na jeho rozpuštění bylo použito 5 ml 65% HNO_3 a 2 ml 30% H_2O_2 . Vzorek byl rozkládán v patroně z teflonu. Patrona byla po přidání vzorku, kyseliny a peroxidu uzavřena a dána na mikrovlnný rozklad do přístroje MLS 1200 mega. Program rozkladu byl nastaven na zahřívání o 300 W po dobu 5 min, následně při 500 W, chlazení po dobu 5 min, opět zahřívání při 500 W a následně konečné chlazení a ukončení rozkladu. Vzorek byl následně kvantitativně přelit do 50 ml odměrné baňky a dolit destilovanou vodou po rysku.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

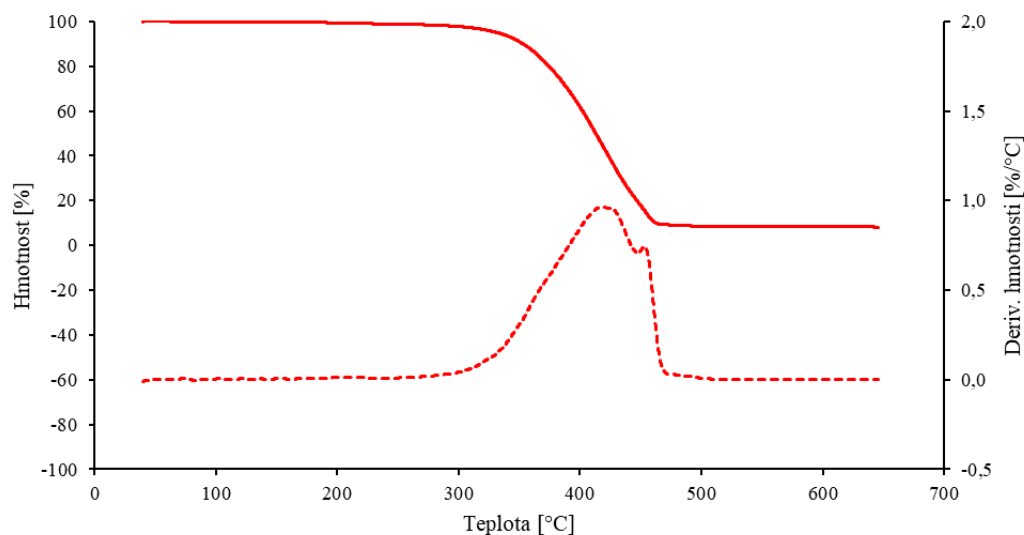
4.1 První dodaný vzorek

4.1.1 Charakterizace

První dodaný vzorek byl nejprve analyzován metodou TGA. Na obr. 16 lze vidět výsledek analýzy referenčního materiálu PVDF Kynar 720E a prvního a druhého vzorku (prachovitá část), kde dochází k prvnímu úbytku hmotnosti okolo 1,3 % při 130 °C. Nejvyšší úbytek hmotnosti nastává při teplotě 360 °C a 470 °C, kdy okolo teploty 375–400 °C a výš by již mělo docházet k rozkladu PVDF [1]. Mimo jiné dochází k rozkladu i při jiných teplotách, jež naznačuje přítomnost dalších složek. Na obr. 17 je vidět TGA křivka vzorku 3, tedy pevného kusu prvního dodaného vzorku, kde dochází k prvnímu úbytku hmotnosti při 250 °C a k největšímu úbytku hmotnosti dochází při 417 °C. U referenčního materiálu PVDF Kynar 720E začíná ubývat hmotnost při 400 °C a k nejvyššímu úbytku dochází při 450 °C. Podobné teploty rozkladu mají materiály polykarbonát (473 °C) a HDPE (469 °C). Lze tedy usoudit, že pevné kusy jsou pravděpodobně z více uniformního materiálu. Tato analýza potvrdila, že prášek není zcela homogenní, a s nejvyšší pravděpodobností obsahuje různé nečistoty a také i to, že se pevné kusy svým složením liší od prášku.

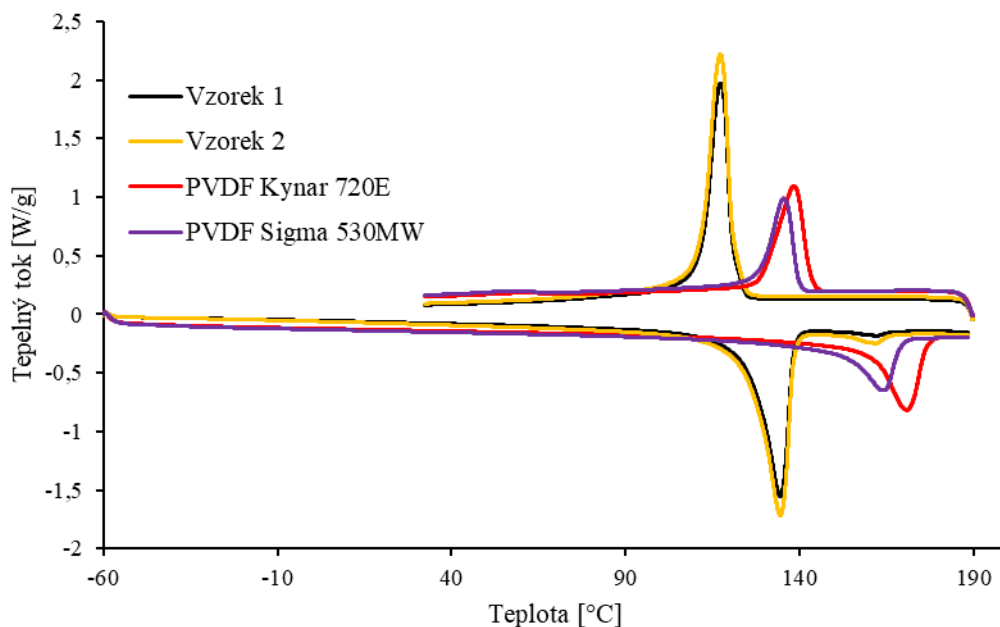


Obr. 16: Termogravimetrická křivka vzorku 1 a 2 a referenčního materiálu PVDF Kynar 720E



Obr. 17: Termogravimetrická křivka vzorku 3

Dále byla provedena analýza dodaného materiálu pomocí metody DSC. Na DSC křivkách na obr. 18 lze vidět, že analyzované vzorky se velmi liší od referenčních PVDF Kynar 720E a PVDF 530MW ze Sigma-Aldrich. Vzorky prachu obsahují dva peaky s různými teplotami tání, které lze najít v tab. 4 spolu s entalpiemi jednotlivých peaků a teplotou krystalizace. Entalpie prvních peaků značně převažuje nad druhými a druhé méně výrazné peaky s vyšší teplotou tání se překrývají s referenčními materiály a jedná se tedy o PVDF. První peaky náleží HDPE s nižší teplotou tání okolo 135 °C, jehož přítomnost ve vzorku byla potvrzena i pomocí následující metody FTIR a shoduje se s tabelovanými teplotami tání pro HDPE. Tato analýza potvrdila, že vzorek obsahuje převážně HDPE a v malém množství i PVDF.



Obr. 18: DSC křivky vzorků 1 a 2 a referenčních materiálů

Tab. 4: Entalpie, teploty tání prvního a druhého peaku a teplota krystalizace vzorků

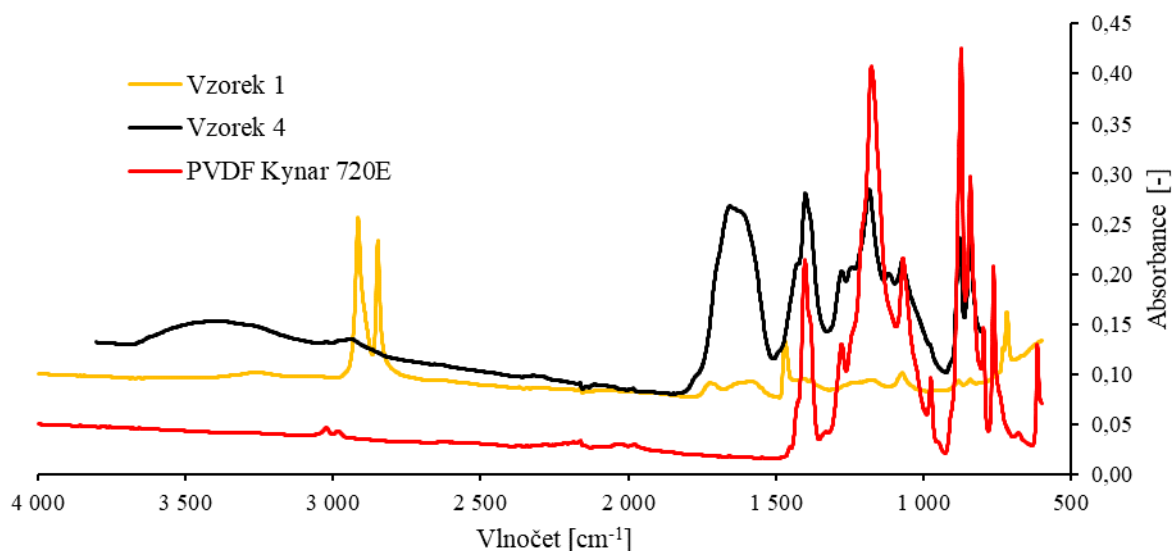
Vzorek	První peak		Druhý peak		$T_{\text{krystal.}} [^{\circ}\text{C}]$
	$T_m [^{\circ}\text{C}]$	$H [\text{J/g}]$	$T_m [^{\circ}\text{C}]$	$H [\text{J/g}]$	
Prach 1	134,3	88,4	162,3	2,25	117,4
Prach 2	134,5	95,9	161,9	3,34	117,2
PVDF Kynar 720E	-	-	170,6	58,6	138,3
PVDF Sigma 530MW	-	-	163,9	43,3	135,3
Tabelované hodnoty HDPE	130–137	-	-	-	-

T_m = teplota tání, H = entalpie, $T_{\text{krystal.}}$ = teplota krystalizace

V neposlední řadě byly vzorky podrobeny FTIR analýze. Na obr. 19 lze vidět výsledky měření pomocí FTIR analýzy. Vzorek 1 (prachová frakce) má intenzivní peaky převážně při vlnočtu 2950 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} , jež náleží CH_2 skupinám. Další menší peak je v oblasti 1470 cm^{-1} , který náleží $\text{C}-\text{CH}_3$ vazbě a poslední zdvojený peak v oblasti 726 a 715 cm^{-1} náleží také CH_2 vazbě, celkové spektrum odpovídá HDPE. Tento zdvojený peak je charakteristický pro HDPE, kdyby se jednalo o LDPE, nacházel by se v oblasti 1377 cm^{-1} navíc jeden malý peak náležící CH_3 skupině [44].

Vzorek 4 (izolovaný z dodané směsi) obsahuje větší množství peaků, z nichž se peaky v oblasti 1500 až 500 cm^{-1} překrývají s peaky referenčního PVDF Kynar 720E. Také se zde objevuje peak v oblasti 1650 cm^{-1} , který může náležet $\text{C}=\text{O}$ vazbě nebo vazbě $\text{C}-\text{N}$ při 1640 cm^{-1} . Vzorek obsahuje široký peak v oblasti 3700–3300 cm^{-1} , který pravděpodobně náleží vlhkosti obsažené v NMP, které je

hygroskopické [44]. Vzorek 4 tedy obsahuje po rozpuštění v NMP převážně PVDF a mnohem méně HDPE, ale je znečištěný s nejvyšší pravděpodobností NMP, které se nepodařilo plně odpařit klasickým sušením za zvýšené teploty.

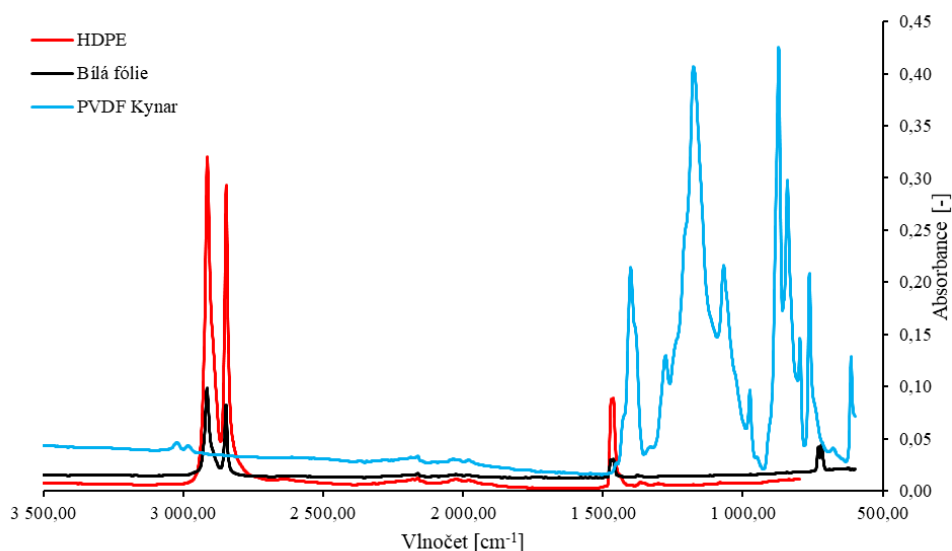


Obr. 19: Spektrální záznam vzorků a referenčního materiálu

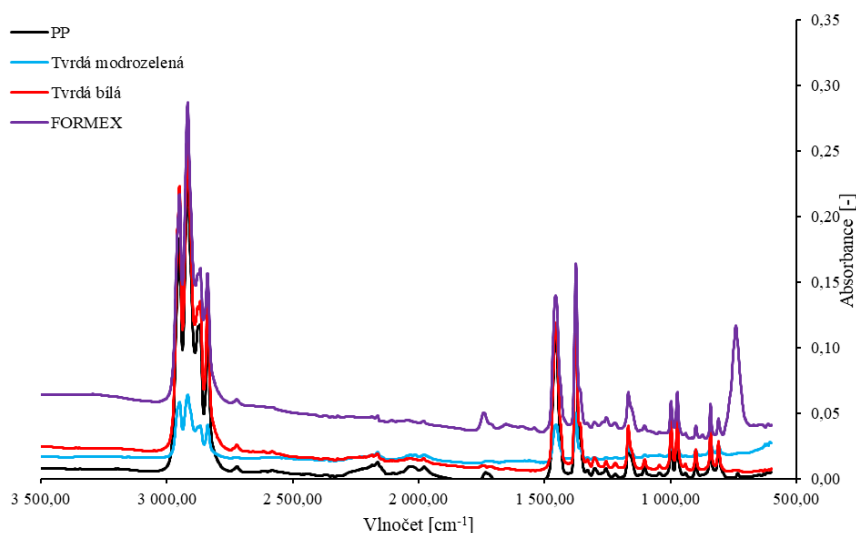
4.2 Druhý dodaný vzorek

4.2.1 Složení směsi

Charakterizace jednotlivých frakcí druhého dodaného vzorku proběhla metodou FTIR. Na obr. 20 lze vidět spektrální záznam bílé fólie, která se až na míru intenzity shoduje s referenčním HDPE a nijak nepodobá se referenčnímu PVDF Kynar 720E. Průsvitná fólie se taktéž shoduje se spektrem HDPE, ale oproti jiným vzorkům má mnohem nižší intenzitu, a proto nebyla zařazena mezi ostatní naměřené materiály. Na obr. 21 lze vidět srovnání tvrdých fólií bílé a modrozelené barvy a fólie FORMEX s referenčním PP, se kterým se shodují.

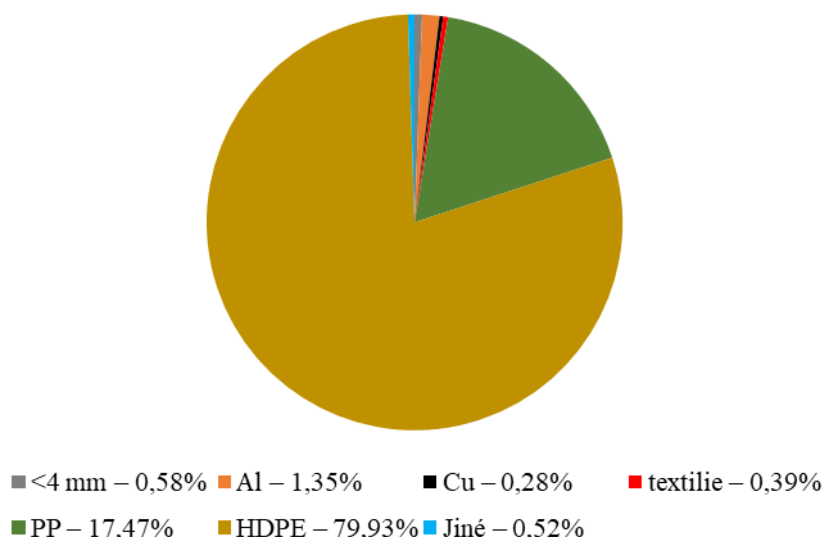


Obr. 20: Spektrální záznam naměřené bílé fólie a referenčního HDPE a PVDF



Obr. 21: Spektrální záznam naměřených tvrdých fólií, fólie FORMEX a referenčního PP

Celkově bylo třídění směsi materiálů provedeno 5x a na obr. 22 lze vidět průměrné zastoupení frakcí směsi. Zároveň byla stanovena sypná hmotnost materiálu na 9,83 kg/m³, fólie tedy zabírají na svou hmotnost vysoký objem, kvůli čemuž se s nimi hůře nakládá, pokud nejsou nijak stlačeny nebo zkompatněny.

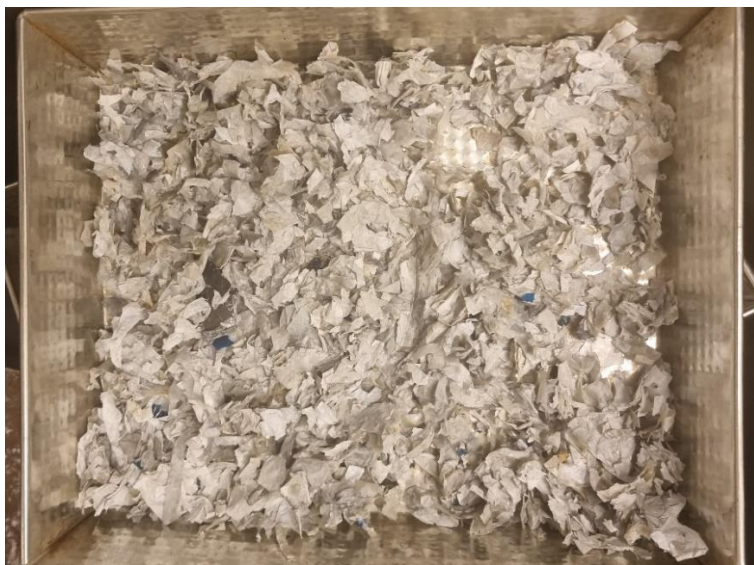


Obr. 22: Grafické zobrazení zastoupení frakcí směsi

4.2.2 Čištění a úprava

Při přípravování tříděné, louhované a mixované várky bylo zjištěno, že oběma úpravami dochází k značnému úbytku hmotnosti, přibližně o 34 %. Toto číslo je relativně vysoké i vzhledem k tomu, kolik nečistot bylo úpravami ze směsi vymyto. Pravděpodobně mohlo docházet i rozpuštění nečistot, které nebyly na první pohled poznat, např. vsáknutý elektrolyt z baterií ve fóliích. Tento fakt byl zjištěn až po zpracování všech předešlých várek, takže do hnětáku bylo nadávkováno s největší pravděpodobností o něco méně než 25 g, jež se mohlo projevit na momentech při hnětení.

Zkompaktněné fólie se mnohem lépe dávkovaly, ale i přes jejich nižší objem bylo dávkování náročné. Jediná várka, která nebyla zkompaktněna, byla várka TLM (tříděná, louhovaná a mixovaná), což vedlo k značnému prodloužení doby dávkování fólií do hnětáku na 10 min. Výsledek před a po zkompaktnění tříděné várky lze vidět na obr. 23 a 24. Díky zkompaktnění bylo také mnohem jednodušší odhalit nežádoucí frakce.



Obr. 23: Fotografie tříděné várky před zkompaktněním



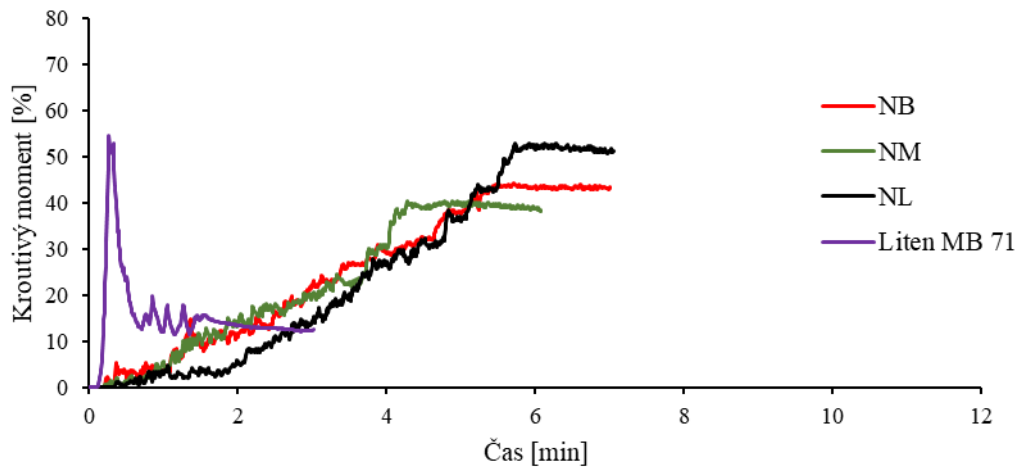
Obr. 24: Fotografie tříděné várky po zkompaktnění

4.2.3 Zpracování hnětením

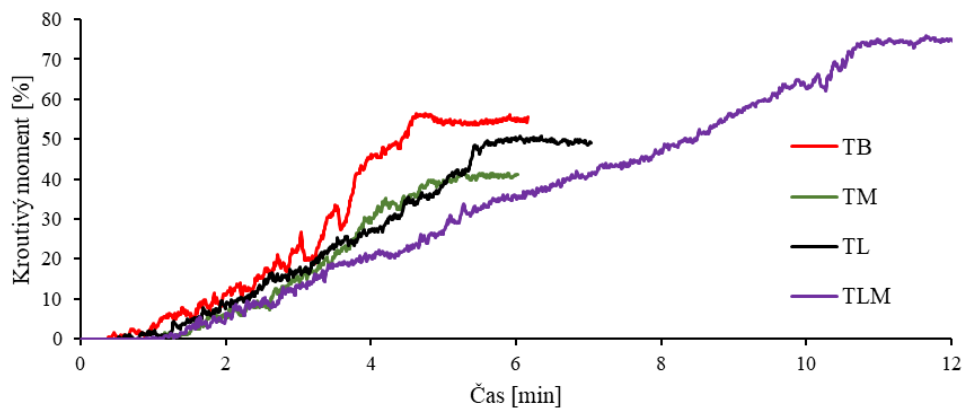
Na obr. 25 a 26 lze vidět průběh hnětení fólií i referenčního Liten MB 71. Krouťivý moment všech várek roste s postupným dávkováním fólií do hnětáku. Výrazně vyšší krouťivý moment má várka TLM díky tomu, že obsahovala původních 25 g, jelikož se již počítalo s vysokými ztrátami během úprav fólií. Z grafů nevyplývá nějaký výrazný vliv úprav na krouťivý moment. Není ani výrazný rozdíl mezi tříděnými a netříděnými várkami, i přes obsah PP tvrdých fólií v netříděných várkách, který má odlišné vlastnosti taveniny. Ani přítomnost kovů v netříděných várkách nijak zdatelně neovlivnila průběh hnětení.

Při hnětení netříděných várek často docházelo k úniku zápachajících plynů vznikajících rozkladem některých nečistot. Várka TB (tříděný bez úprav) velmi zašpinila komoru hnětáku, také docházelo

k pálení nečistot a její placka obsahovala velké množství bublin a dopadla celkově nejhůře. Toto mohlo být způsobeno tím, že byla většina nečistot zkoncentrována převážně na PE fóliích a pomocí vytřídění jiných frakcí došlo k zvýšení jejich celkového obsahu ve vzorcích. U netříděných várek byly často vidět nečistoty na povrchu. Várky bez úprav obsahovaly více bublin ve vylisovaných plackách než mixované nebo louhované várky. Nejhladší a bez nežádoucích bublin byly louhované várky, zatímco mixované občasné bubliny obsahovaly. Várka TLM se chovala podobně jako předešlé louhované várky. Z hlediska zpracovatelnosti se tedy úpravy jeví jako účinné. Hnětení referenčního materiálu probíhalo odlišně od fólií, materiál bylo velmi jednoduché do hnětáku nadávkovat díky tomu, že byl ve formě granulátu a kroutivý moment ze startu velmi vzrostl, ale po chvíli se ustálil.



Obr. 25: Graf průběhu dávkování netříděných várek



Obr. 26: Graf průběhu dávkování tříděných várek

4.2.4 Prvkové složení vzorků

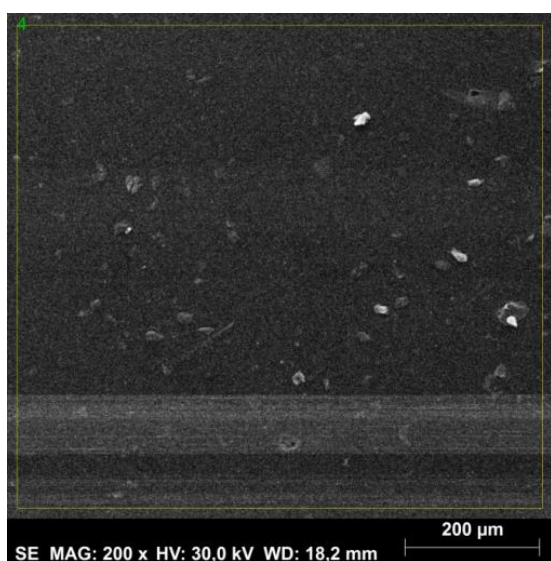
Pomocí metody SEM/EDS byly změřeny vzorky, které byly odebrány z tavenin hnětených fólií. U hnětených vzorků byl změřen jejich celý povrch a bylo stanoveno celkové prvkové složení, jež lze vidět v tab. 5. Prvkové složení jednotlivých vzorků je různorodé a objevuje se v nich mnoho kovů a dalších prvků ve stopových množstvích. Kovy Mn, Ni a Co se v lithiových bateriích vyskytují jako součást katod, zatímco Fe se dostalo do směsi pravděpodobně díky tomu, že byly vzorky nastříhány ocelovými nůžkami. V louhovaných vzorcích (NL, TL a TLM) se vyskytuje stopové množství K, jež se nepovedlo vymýt po louhování pomocí KOH. Titan se ve směsích nachází, jelikož se občasné využívá ve formě nanovláken, které zlepšují termické vlastnosti PE separátorů [45]. Měď se vyskytuje ve vzorcích pravděpodobně otěrem kusů Cu o PE fólie. Vápník se mohl v PE separátorech objevit v rámci plniva CaCO_3 ke zlepšení mechanických vlastností a snížení hořlavosti. Křemík se vyskytuje pouze

v netříděné várce bez úprav a často se používá jako plnivo ve formě nano siliky ke zlepšení tepelné a chemické odolnosti [46]. Obsah O ve vzorcích je relativně vysoký i přes to, že pravděpodobně z velké části tvoří oxidy s nečistotami. Je tedy možné, že mohou být některé PE fólie zesíťované peroxidy ke zvýšení tepelné stability a objemové stálosti. Prvky C, O a Al celkově tvoří min. 99 at. % vzorků.

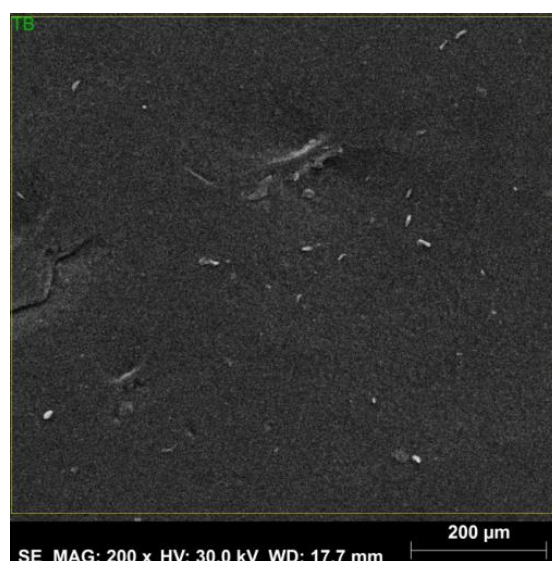
Prvkové složení vzorků NB a TB se i přes vyřídění natolik neliší. Tříděné vzorky celkově obsahují větší množství Al. Vzorky upravené mixováním (NM, TM a TLM) neobsahují tolik kovových nečistot. Je možné, že se tyto nečistoty vyskytují ve formě prachu na PE fóliích a pomocí mixování byly odstraněny. Louhované vzorky (NL, TL a TLM) obsahují podobné hodnoty obsahu Al jako neupravené vzorky i přesto, že louhování mělo většinu Al odstranit. Co se týče čistoty, nejlépe vychází vzorky TM a TLM. Je taky pravděpodobné, že obsah a výskyt nečistot můžou být ovlivněny jejich náhodnou distribucí, jelikož se na povrchu mohly vyskytovat kusy ojedinělých nečistot, jako např. Al. Na obr. 27, 28, 29 a 30 lze pro představu vidět snímky povrchu vzorků NB, TB, NM a TM a vyskytující se nečistoty.

Tab. 5: Prvkové složení povrchu jednotlivých vzorků v at. %

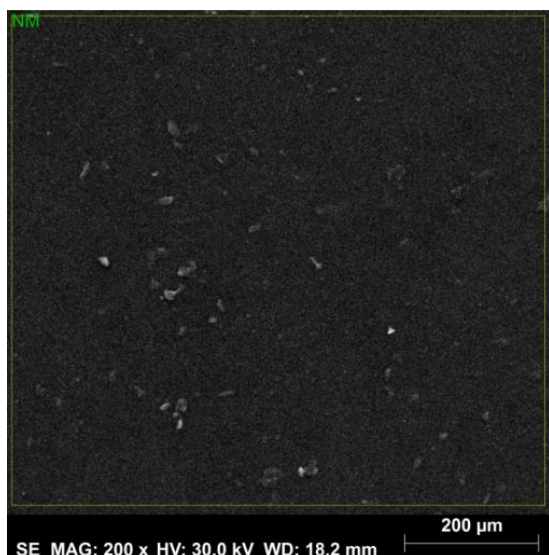
	Prvkové složení [at. %]						
	NB	NM	NL	TB	TM	TL	TLM
C	88,02	95,06	87,91	88,06	92,75	86,75	94,56
O	7,09	3,61	7,14	7,19	6,18	8,21	4,49
Al	4,23	0,94	4,45	4,57	0,86	4,74	0,76
Si	0,11	-	-	-	-	-	-
K	-	-	0,06	-	-	0,07	0,02
Ca	0,31	0,31	0,31	0,04	0,19	0,12	0,13
Ti	0,07	0,06	0,04	-	-	0,01	-
Mn	0,04	-	0,02	0,03	-	0,02	-
Fe	-	0,01	0,02	-	0,03	0,03	-
Co	0,04	-	-	0,03	-	0,01	-
Ni	0,05	-	0,03	0,04	-	0,02	-
Cu	0,05	0,03	0,02	0,04	-	0,01	0,04



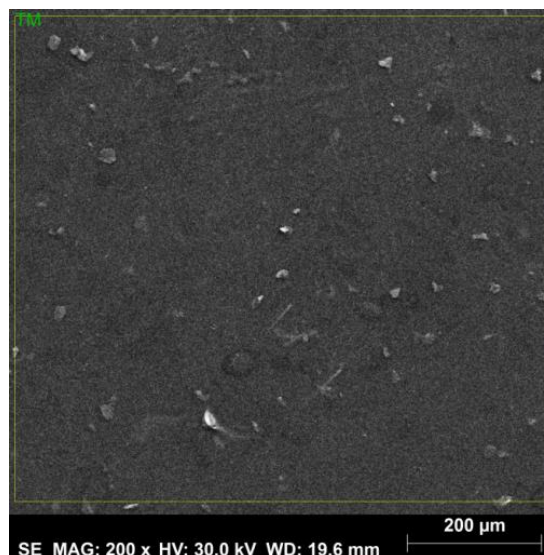
Obr. 27: Snímek povrchu vzorku NB z elektronového mikroskopu



Obr. 28: Snímek povrchu vzorku TB z elektronového mikroskopu



Obr. 29: Snímek povrchu vzorku NM z elektronového mikroskopu



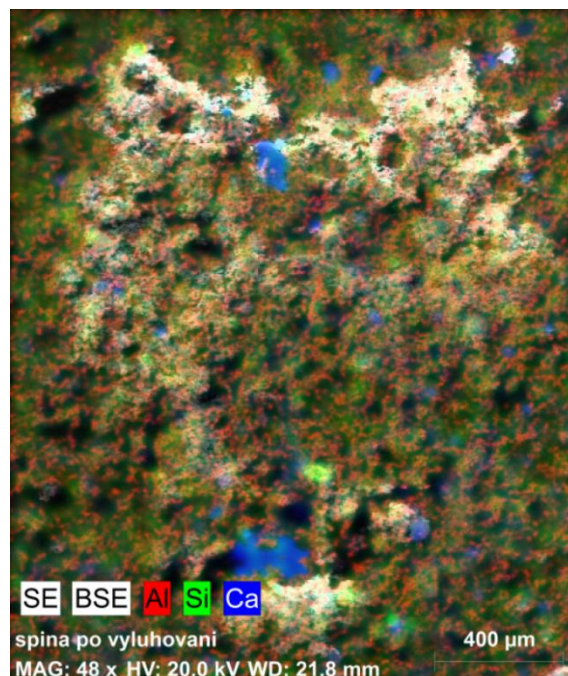
Obr. 30: Snímek povrchu vzorku TM z elektronového mikroskopu

4.2.4.1 Složení kalu ze směsí čištěných mixováním

Složení šedého kalu po mixování, viz kapitola 3.3.3.2, bylo zjištěno pomocí SEM/EDS analýzy a kal obsahuje převážně C, O, Al ale v minoritním množství i Si, Cl a Ca. Celkově byly změřeny 3 místa na vzorku a jejich prvkové složení v at. % lze vidět v tab. 6 spolu s jejich průměrem. Prvkové rozložení na povrchu vzorku lze vidět na obr. 31. Možné důvody výskytu Ca a Si byly již uvedeny v kapitole před. Chlor se mohl pravděpodobně v kalu ocitnout z LiClO_4 , který se často používá jako elektrolyt lithiových baterií. Přítomnost Al v kalu je pravděpodobně způsobena odstraněním Al nečistot z fólií a otěrem hliníkových kousků o PE separátorové fólie.

Tab. 6: Prvkové složení šedého kalu v at. %

	Prvkové složení [at. %]			
	1	2	3	průměr
C	53,8	54,6	55,7	54,7
O	32,7	31,7	32,4	32,3
Al	10,1	10,8	8,7	9,9
Si	0,6	0,7	0,5	0,6
Cl	0,4	0,3	0,4	0,4
Ca	2,4	1,9	2,3	2,2



Obr. 31: Snímek šedého kalu z elektronového mikroskopu s prvkovou mapou

4.2.4.2 Obsah Li v připravených vzorcích

Pomocí metody ICP-MS byly zjištěny obsahy Li ve vzorcích netříděné směsi bez úprav a po úpravě louhováním. Výsledky lze vidět v tab. 7. Tato analýza potvrdila, že se ve hnětené směsi vyskytuje Li, pravděpodobně z anody lithiových baterií, která se skládá z grafitu obohaceného o Li. Ve várce NB (netříděná bez úprav) se vyskytuje až 0,06 hm. % Li, jež přibližně odpovídá množství viditelného grafitu na fóliích. Várka NL (netříděná, louhovaná) obsahuje 0,04 hm. % Li, jež je nižší než u várky NB s nejvyšší pravděpodobností díky provedené úpravě.

Tab. 7: Hmotnosti navážek a změřené koncentrace Li spolu s přepočty na mg/g a hm. % jednotlivých vzorků

		<i>m</i> [g]	<i>c</i> [μg/l]	<i>c</i> [mg/g]	průměr [mg/g]	hm. %
NB	1	0,1140	1307	0,573	0,58	0,06
	2	0,0952	1121	0,589		
NL	3	0,1125	905	0,402	0,40	0,04
	4	0,1025	823	0,401		

4.2.4.3 Tahové vlastnosti

Na obr. 32 lze vidět fotografii dog-bonů, kde nalevo se nachází tříděné a napravo netříděné. Spodní dog-bony jsou neupravené, prostřední mixované a vrchní jsou louhované. Z obrázku lze vidět znatelné rozdíly mezi várkami. Dog-bone TL je velmi hladký a nečistoty jsou pouze ojedinělé. TM obsahuje občasné nečistoty, z většiny Al, který nebyl rozpuštěn louhem. V dog-bonu TB je přítomno velké množství bublin, které mohly pravděpodobně vzniknout rozkladem elektrolytu, nebo jiných nečistot v tavenině. NL je také velmi hladký, obsahuje jen malé množství nečistot. NM dog-bone obsahoval malé množství občasných bublin a nečistot. NB dog-bone obsahoval nečistoty a povrch byl nerovnoměrný a také obsahoval malé množství bublin.



Obr. 32: Fotografie dog-bonů jednotlivých várek tvaru 5A vyražených z placek z tavenin

U dog-bonů byly sledovány 3 vlastnosti materiálu, a to je modul pružnosti v tahu, napětí na mezi kluzu a tažnost, které lze vidět v tab. 8 spolu s jejich odchylkami. Na obr. 33 a 34 lze vidět grafické srovnání vlastností a jejich odchylky jednotlivých várek s referenčním materiálem Liten MB 71. Z výsledků lze vypočítat, že úpravy fólií mají na měřené vlastnosti vliv. Nejvyšší modul pružnosti, kolem 1,7 GPa, mají várky louhované, zatímco mixované tak vysokých hodnot nedosahují.

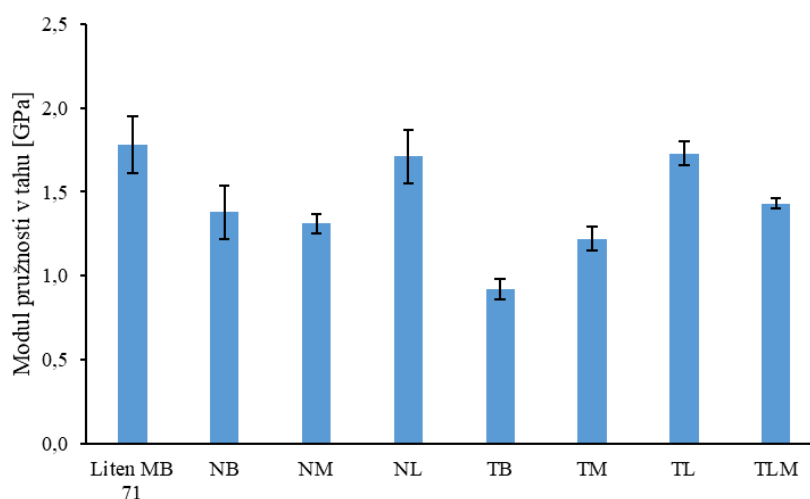
Tažnosti várek velmi záleží na tom, zda jsou tříděné nebo ne, jelikož u dog bonů z netříděných várek docházelo k prasknutí v místech, kde se nacházely nečistoty, nejčastěji kusy Cu nebo Al, jak bylo pozorováno na lomové ploše. U várky NB (netříděná bez úpravy) je tažnost pouze $3,7 \pm 1,0$ %, jelikož obsahuje velké množství nečistot. Tažnosti upravených tříděných várek až na ojedinělé výjimky dosahovaly nastaveného limitu maximální tažnosti, a to bylo 50 %, a jsou označeny >50 v tab. 7. U jednoho testovacího tělesa ze tříděných várek TL (tříděná, louhovaná) a TLM (tříděná, louhovaná a mixovaná) byly otestovány maximální tažnosti. Dog-bone TL měl tažnost 383,7 %, zatímco TLM dosáhl až 522,0 %.

Napětí na mezi kluzu tříděných várek je v průměru mírně vyšší než netříděných, okolo 21 a 22 MPa, až na várku TB (tříděná bez úprav), která obsahovala velké množství bublin. Bylo očekáváno, že nejlepší výsledky bude mít várka TLM, jež se tak ale ve všech případech nestalo, jelikož má nižší modul pružnosti v tahu než pouze várky louhované (NL a TL). Z výsledků lze vypočítat, že louhované várky mají vyšší moduly pružnosti než mixované várky, včetně várky TLM. Výsledky netříděných várek mohla ovlivnit přítomnost kovů a PP, který má mírně vyšší napětí na mezi kluzu, okolo 34 MPa. Jelikož jsou výsledky netříděných várek horší, tak je vliv PP negativní.

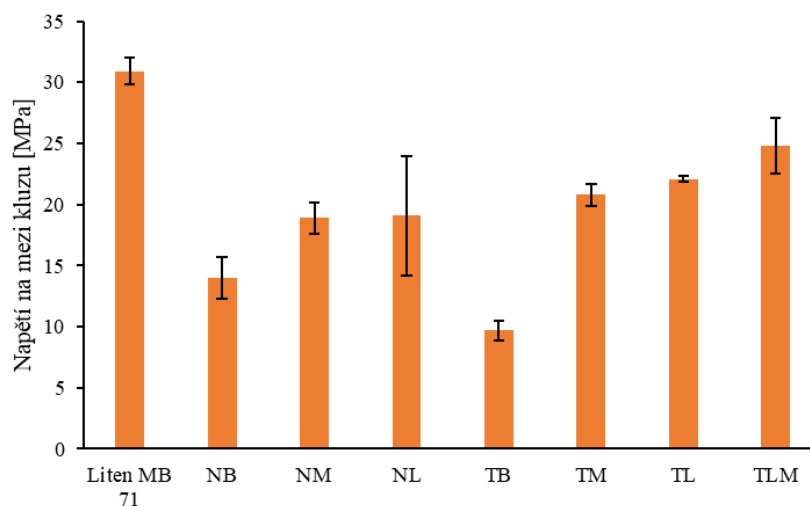
Tab. 8: Hodnoty průměrných modulů pružností, napětí na mezi kluzu a tažnosti a jejich odchylek jednotlivých várek fólií a referenčního Liten MB 71

	Netříděné			Reference
	NB	NM	NL	Liten MB 71
E [GPa]	$1,38 \pm 0,16$	$1,31 \pm 0,06$	$1,71 \pm 0,16$	$1,78 \pm 0,17$
σ [MPa]	$14,0 \pm 1,7$	$18,9 \pm 1,3$	$19,1 \pm 4,9$	$30,9 \pm 1,1$
ε [%]	$3,7 \pm 1,0$	$18,4 \pm 5,6$	$15,8 \pm 12,9$	$41,7 \pm 17,0$
	Tříděné			
	TB	TM	TL	TLM
E [GPa]	$0,92 \pm 0,06$	$1,22 \pm 0,07$	$1,73 \pm 0,07$	$1,43 \pm 0,03$
σ [MPa]	$9,7 \pm 0,8$	$20,8 \pm 0,9$	$22,1 \pm 0,27$	$24,1 \pm 2,7$
ε [%]	$16,2 \pm 2,5$	>50	>50	>50

E = modul pružnosti v tahu, σ = napětí na mezi kluzu, ε = tažnost



Obr. 33: Grafické zobrazení modulů pružnosti v tahu a jejich odchylek referenčního Liten MB 71 a jednotlivých várek



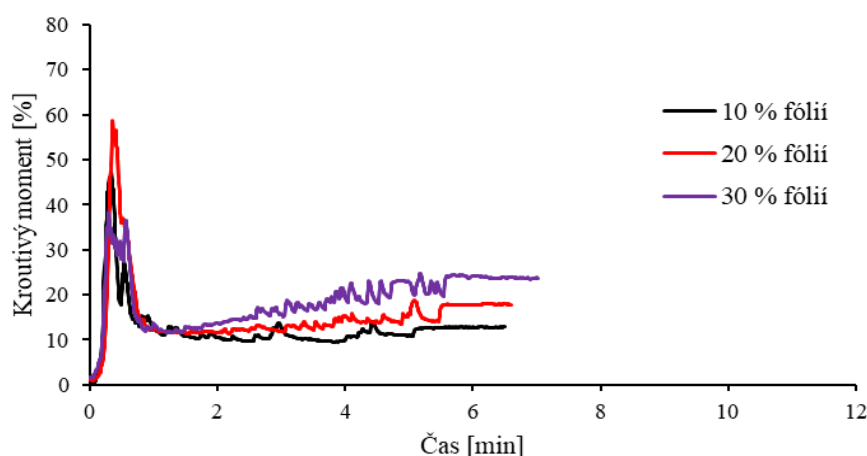
Obr. 34: Grafické zobrazení napětí na mezi kluzu a jejich odchylek referenčního Liten MB 71 a jednotlivých várek

Fólie byly srovnány s referenčním materiálem HDPE Liten MB 71, který dle materiálového listu od výrobce, dosahuje modulu pružnosti 1,0 GPa, napětí na mezi kluzu 25 MPa a tažnosti 8 %. Všechny várky až na várku TB mají vyšší modul pružnosti, ale celkově mají poněkud nižší napětí na mezi kluzu. Upravené a tříděné várky mají také mnohem vyšší tažnosti než referenční materiál.

Naměřené vlastnosti hněteného materiálu Liten MB 71 byly vyšší, než udává materiálový list, což je pravděpodobně způsobeno různou tepelnou historií a geometrií vzorku společně s rozdíly v měření, např. nebyl použit extenzometr. Napětí na mezi kluzu referenčního materiálu se nejvíce přibližují várky TLM (tříděná, louhovaná a mixovaná) a TL (tříděná, louhovaná). Modul pružnosti v tahu pouze louhovaných várek (NL a TL) je jen mírně nižší než u referenčního materiálu. Tažnosti upravených tříděných várek (TM, TL a TLM) dosahují výrazně vyšších hodnot než samotný referenční materiál.

4.2.5 Předběžný test recyklace

Následně byly hněteny i mixy HDPE a tříděných, louhovaných a mixovaných fólií. Jejich průběh hnětení lze vidět na obr. 35. HDPE se s fóliemi se obtížně mísilo a tavenina byla velmi lepivá. Komora po vyjmutí taveniny byla více špinavá než po jiných várkách a problematicky se čistila. Kroutivý moment vzrostl po přidavku HDPE Liten a po chvíli se opět ustálil. Okolo 1,5 min začaly být přidávány fólie a kroutivý moment postupně s jejich přidávkem rostl, dokud se neustálil.



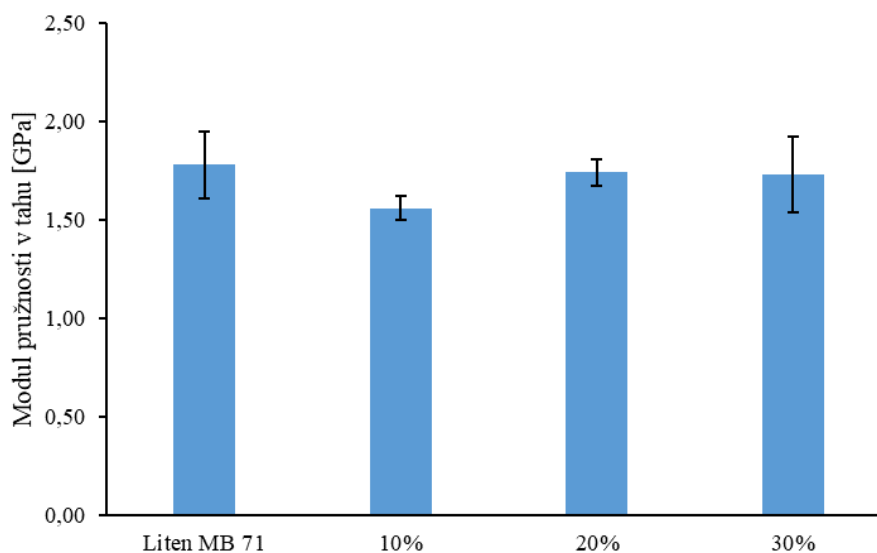
Obr. 35: Graf průběhu hnětení mixu HDPE a fólií

Dog-bony mixů HDPE/fólií byly otestovány tahovou zkouškou, výsledné hodnoty a odchylky lze vidět v tab. 9. Moduly pružnosti 20% a 30% mixu fólií s HDPE vychází lépe než 10% a rovnají se téměř TL várce. Napětí na mezi kluzu se s postupným přidávkem fólií snižuje až na 86,4 % původní hodnoty u 30% mixu. Nejvíce se tedy referenční hodnotě 30,9 MPa přibližuje 10% mix. Tažnosti všech mixovaných várek mají podobné hodnoty a jsou poněkud nižší než u čistého Litenu a TL fólií. Pouze jeden dog-bone 30% mixu dosáhl vyšší tažnosti 121,1 %, jinak tažnosti poněkud kolísaly v rozmezí 9 až 38 %. Pravděpodobně zbytkové přítomné nečistoty ovlivňovaly mísení HDPE s fóliemi. I přesto se mix fólií a primárního HDPE naměřenými vlastnostmi osvědčil. Na obr. 36 a 37 lze vidět grafické srovnání jednotlivých hodnot a jejich odchylky mezi jednotlivými mixy HDPE/fólií. Moduly pružnosti mixů až na 10% mix, okolo 1,7 GPa, se přibližují referenčnímu materiálu. Tažnosti všech mixů jsou nižší než pouze tříděných upravených fólií nebo referenčního materiálu. Celkově se vlastnostem referenčního materiálu nejvíce přibližuje 20% mix fólií s HDPE, což je dobrý kompromis pro množství přidaných fólií a snížení mechanických vlastností směsi.

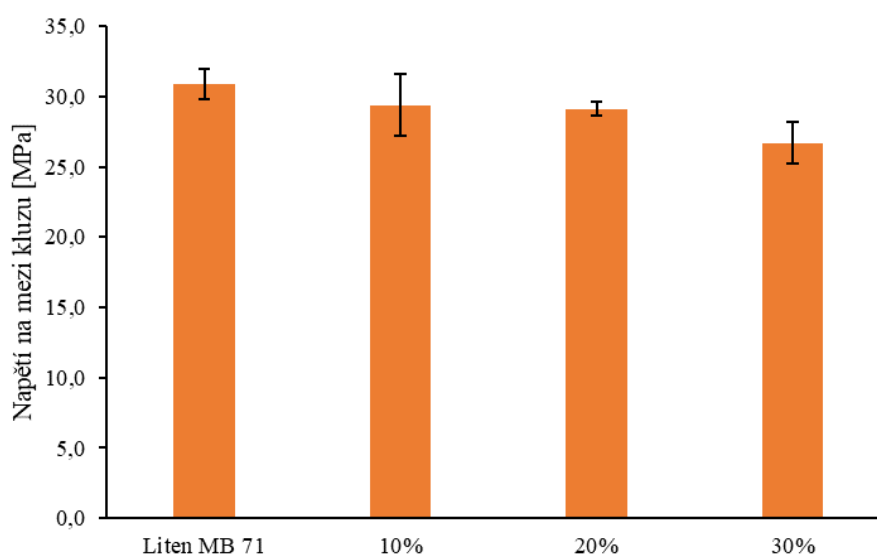
Tab. 9: Hodnoty průměrných modulů pružnosti, napětí na mezi kluzu a tažností referenčního Liten MB 71 a mixů HDPE/fólií

	Liten MB 71	10%	20%	30%	TL
E [GPa]	$1,78 \pm 0,17$	$1,56 \pm 0,06$	$1,74 \pm 0,07$	$1,73 \pm 0,19$	$1,73 \pm 0,07$
σ [MPa]	$30,9 \pm 1,1$	$29,4 \pm 2,2$	$29,1 \pm 0,5$	$26,7 \pm 1,5$	$22,1 \pm 0,27$
ε [%]	$41,7 \pm 17,0$	$29,8 \pm 16,7$	$26,3 \pm 8,7$	$28,7 \pm 16,7$	>50

E = modul pružnosti v tahu, σ = napětí na mezi kluzu, ε = tažnost



Obr. 36: Grafické zobrazení modulů pružnosti v tahu a jejich odchylek referenčního Liten MB 71 a mixů HDPE/fólií



Obr. 37: Grafické zobrazení napětí na mezi kluzu a jejich odchylek referenčního Liten MB 71 a mixů HDPE/fólií

5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývá možnostmi recyklace plastů z autobaterií lithiových baterií, přesněji polyvinylidenfluoridu a polyethylenu. V rámci projektu byly partnerskou Univerzitou Jana Evangelisty Purkyně dodány dva vzorky různého charakteru. U prvního dodaného vzorku o celkové hmotnosti 1,9 g, jenž byl tvořen pevnou a práškovou složkou, se předpokládalo, že bude primárně obsahovat polyvinylidenfluorid (PVDF). Pro jeho důkladnější charakterizaci byly provedeny analýzy vzorku termogravimetrickou analýzou, diferenční skenovací kalorimetrií s kompenzací příkonu a infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací. Pomocí termogravimetrické analýzy bylo zjištěno, že pevná a prachovitá část se neskládají ze stejného materiálu. Prach není zcela homogenní a jednotný a obsahuje další složky s různými teplotami rozkladu, zatímco pevná část se skládá z více uniformního materiálu. Teplota maximálního rozkladu majoritní části prachovitého vzorku se pohybuje okolo 470 °C. Po srovnání teplot tání vzorků prachovité části z diferenční kompenzační kalorimetrie s referenčními materiály PVDF Kynar 720E a PVDF Sigma 530MW bylo zjištěno, že se vzorku pravděpodobně nachází PVDF v malém množství, zatímco majoritní část náleží vysokohustotnímu polyethylen (HDPE). Srovnání spekter referenčních materiálů a vzorků získané infračervenou spektroskopii toto tvrzení potvrdilo. Byla provedena i izolace PVDF z prachovitého vzorku pomocí rozpouštědla *N*-methyl-2-pyrrolidon při teplotě 50 °C za 1 h 15 min. Po zfiltrování a vysušení při 100 °C po době 24 h byl získaný vzorek o hmotnosti 0,0077 g, obsah PVDF je tedy maximálně 3,53 %. Vzorek byl analyzován opět pomocí infračervené spektroskopie a bylo potvrzeno, že obsahuje převážně PVDF, ale byl částečně znečištěn vlhkostí a *N*-methyl-2-pyrrolidinem, který se nepovedlo zcela odpařit klasickým sušením.

Z důvodu nedostatku vzorku nebyly provedeny další pokusy o efektivnější izolaci. PVDF patří mezi velmi užitečné a univerzální inženýrské plasty. Jeho recyklace je důležitá, už jen kvůli obsahu fluoru, který by se jeho spálením uvolnil a představoval by nebezpečí pro životní prostředí. Je ale důležité zvážit, zda je recyklace PVDF ekonomická, vzhledem k relativně vysoké ceně *N*-methyl-2-pyrrolidonu, který se na trhu pohybuje okolo 1200 Kč/l.

Druhý dodaný vzorek byl ve formě nevytříděné směsi převážně separátorových fólií, která byla získána rozebíráním baterií hybridních plug-in vozidel. Směs má na svoji hmotnost velký objem. Její stanovená sypná hmotnost je 9,83 kg/m³. Směs obsahovala několik různých frakcí, jako byly tvrdé fólie, pevné kusy plastů, kousky Al a Cu a textilie. Frakce směsi byly rozděleny a analyzovány pomocí infračervené spektroskopie. Bylo zjištěno, že separátorové fólie jsou složeny z HDPE a pevná fólie z polypropylenu. Část směsi byla ručně přetříděna a bylo zjištěno, že směs se skládá z 80 % z HDPE fólií. Pro zlepšení užitečných vlastností fólií byly vytvořeny várky netříděné a tříděné, obsahující pouze polyethylenové fólie, na nichž byly otestovány úpravy mixováním a louhováním ke zvýšení čistoty produktu. Jedna tříděná várka byla upravena kombinací louhování i mixování. U této várky bylo zjištěno, že dochází úpravami k vysokému úbytku hmotnosti, přibližně o 34 %. Tato ztráta může být způsobena rozpuštěním nečistot, které nebyly na první pohled viditelné, jako např. elektrolyt nasáklý ve fóliích.

Várky byly zpracovány hnětením. Pro snížení jejich objemu byly zkompatněny pomocí sušení várek v sušárně na 200 °C po dobu 2 min. Fólie snížily svůj objem na přibližně 1/3 a mnohem lépe se s nimi zacházelo. Bylo také jednodušší odhalit přehlédnuté nečistoty, které nebyly vytříděny. Vzniklé taveniny byly vylišovány do planární formy, z které byly vyraženy dog-bony typu 5A, které byly podrobeny tahovým zkouškám. Z výsledků tahových zkoušek vyplývá, že třídění i úpravy mají na vlastnosti pozitivní vliv. Tříděné várky dosahují mnohem vyšších tažností. Jedno testovací těleso várky tříděné, louhované a mixované dosáhlo maximální tažnosti nad 500 %. Louhované vzorky vykazují vyšší moduly pružnosti v tahu, přesněji 1,7 GPa, zatímco várky, které byly mixovány, tak vysokých hodnot nedosahují. Napětí na mezi kluzu tříděných várek až na várku tříděnou bez úprav jsou vyšší než netříděných, nejvyšší dosaženou hodnotu 24,1 MPa má várka TLM. Vliv nečistot, jako jsou např. fólie z PP nebo kousky Al mechanické vlastnosti zhoršují. Nejlepší výsledky měla várka tříděná a louhovaná. Dosáhla modulu pružnosti 1,73 GPa a napětí na mezi kluzu 22,1 MPa.

Hnětené várky byly také analyzovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s energiově disperzním analyzátozem. Byla zjištěna přítomnost prvků C, O a Al, které tvoří minimálně 99 at. % vzorků. Byla zjištěna i přítomnost jiných prvků ve stopových množstvích, jako je Si, K, Ca, Mn, Co, Ni, Fe a Cu. Všechny tyto prvky se v bateriích mohou vyskytovat a nejsou jinak nezvyklé. Vytříděná frakce polyethylenu ze směsi nemá výrazně vyšší čistotu. Louhované várky mají vyšší obsah kovových nečistot a poněkud vysoký obsah Al i přesto, že docházelo k vyvíjení bublin během louhování. Louhované várky také obsahují zbytkové množství K, které se nepodařilo vymýt. Mixované várky vychází, co se týče čistoty nejlépe a neobsahují kovové nečistoty, konkrétně Mn, Co, Ni. Je možné, že se nachází na fóliích ve formě prachu, který byl díky mixování odstraněn. Pro zjištění obsahu Li byla použita hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem a byly otestovány dva vzorky – netříděný bez úprav a netříděný louhovaný. Netříděný bez úprav obsahoval 0,058 hm. % Li a netříděný louhovaný 0,040 hm. %. Touto metodou byla potvrzena přítomnost Li ve vzorcích a také to, že louhování jeho obsah snižuje.

Třídění je pro použitelnost materiálu velmi důležité. Z hlediska mechanických vlastností je úprava louhováním výhodnější. Úprava mixováním ale vykazuje vyšší čistotu směsi a nedochází k znečištění stopovým množstvím K. Úpravami se také eliminuje zápach, který se občas vyskytoval při hnětení neupravených nebo netříděných várek, což je velmi důležité pro případné využití tohoto materiálu v průmyslu.

Jako předběžný test recyklace bylo otestováno kombinace referenčního materiálu HDPE Liten MB71 a polyethylenových fólií, které byly přetříděny, louhovány a mixovány, v 10, 20 a 30 hm. % přídavku. Vzorky byly zpracovány jako předešlé várky a byly otestovány tahovými zkouškami. Z výsledků vyplývá, že s postupným přidáváním klesá napětí na mezi kluzu až na 86,4 % hodnoty referenčního materiálu u 30% mixu. Modul pružnosti v tahu byl nejnižší u 10% mixu, ostatní mixy se blížily referenční hodnotě a pohybují se okolo 1,7 GPa. Tažnosti mixů byly nižší než reference. Zároveň nebyl zaznamenán nárůst modulu pružnosti v tahu o 60 % po přidání separátorových fólií do primárního polyethylenu, což je v rozporu s pozorováním, které učinili Ghasemkhani a kol. [42]. Z naměřených hodnot nejlépe vychází 20% mix fólií a HDPE, jelikož nabízí vhodný poměr fólií a primárního plastu a zároveň nízký negativní dopad na mechanické vlastnosti směsi. Přídavkem fólií se ale velmi ovlivní celková barva směsi, která se pohybuje mezi hnědou až černou, pravděpodobně způsobeno vlivem přítomnosti grafitu z anod baterií ve směsi.

Využití separátorových fólií jako recyklátu by mohlo podstatně snížit výrobní cenu na úkor barvy materiálu a malého snížení mechanických vlastností u vhodných výrobků. Bylo by také potřeba najít způsob, jak efektivně přetřídít směs materiálů z rozebraných lithiových baterií, jelikož ruční třídění by bylo časově a pravděpodobně i cenově náročné. Do budoucna je možné zkoumat optimalizaci již použitých úprav separátorových fólií nebo hledat alternativní přístupy s potenciálně vyšší efektivitou.

6 SEZNAM ZKRATEK

PE	Polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidon
<i>E</i>	Modul pružnosti v tahu
σ	Napětí na mezi kluzu
ε	Tažnost
T_m	Teplota tání
$T_{krystal}$	Teplota krystalizace
<i>H</i>	Entalpie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
TGA	Termogravimetrická analýza
SEM/EDS	Rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem
ICP-MS	Hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
N	Netříděné
T	Tříděné
B	Bez úprav
M	Mixované
L	Louhované

7 ZDROJE

- [1] Lead/acid batteries, University Of Cambridge, Department Of Materials Science & Metallurgy. (2004). doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lead_acid
- [2] LINDEN, David. a Thomas REDDY. Handbook of batteries. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0071359788.
- [3] LARMINIE, James a John LOWRY. *Electric Vehicle Technology Explained*. 2. Aufl. Newark: Wiley, 2012, 342 s. ISBN 111994273X.
- [4] VEST, Heino. Fundamentals of the Recycling of Lead-Acid Batteries. *Gate Information Service*, 2002, 1-2.
- [5] JOLLY, R.; RHIN, C. The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropylene. *Resources, Conservation and Recycling*, 1994, 10.1-2: 137-143.
- [6] FERG, E.E. a N. RUST. The effect of Pb and other elements found in recycled polypropylene on the manufacturing of lead-acid battery cases. *Polymer testing* [online]. OXFORD: Elsevier, 2007, **26**(8), 1001-1014 [cit. 2023-10-21]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: [doi:10.1016/j.polymertesting.2007.07.001](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.001)
- [7] HARPER, Gavin, Roberto SOMMERVILLE, Emma KENDRICK, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature (London)* [online]. LONDON: Springer Nature, 2019, **575**(7781), 75-86 [cit. 2023-11-04]. ISSN 1476-4687. Dostupné z: [doi:10.1038/s41586-019-1682-5](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5)
- [8] JIN, Shan, Deying MU, Ziang LU, Ruhong LI, Zhu LIU, Yue WANG, Shuang TIAN a Changsong DAI. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances. *Journal of cleaner production* [online]. Elsevier, 2022, **340**, 130535 [cit. 2023-11-04]. ISSN 0959-6526. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jclepro.2022.130535](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535)
- [9] ZHANG, Tao, Yaqun HE, Linhan GE, Rusan FU, Xia ZHANG a Yajun HUANG. Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries. *Journal of power sources* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2013, **240**, 766-771 [cit. 2023-11-04]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.009)
- [10] LU, Mi, Houan ZHANG, Bingchen WANG, Xiaodong ZHENG a Changsong DAI. The Re-Synthesis of LiCoO₂ from Spent Lithium Ion Batteries Separated by Vacuum-Assisted Heat-Treating Method. *International journal of electrochemical science* [online]. BELGRADE: Elsevier B.V, 2013, **8**(6), 8201-8209 [cit. 2023-11-05]. ISSN 1452-3981. Dostupné z: [doi:10.1016/S1452-3981\(23\)12879-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)12879-3)
- [11] DANG, Hui, Benfeng WANG, Zhidong CHANG, Xue WU, Jingge FENG, Hualei ZHOU, Wenjun LI a Changyan SUN. Recycled Lithium from Simulated Pyrometallurgical Slag by Chlorination Roasting. *ACS sustainable chemistry & engineering* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2018, **6**(10), 13160-13167 [cit. 2023-11-05]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: [doi:10.1021/acssuschemeng.8b02713](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02713)
- [12] FERREIRA, Daniel Alvarenga, Luisa Martins Zimmer PRADOS, Daniel MAJUSTE a Marcelo Borges MANSUR. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of power sources* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2009, **187**(1), 238-246 [cit. 2023-11-06]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.077](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.077)
- [13] LI, Li; BIAN, Yifan; ZHANG, Xiaoxiao; GUAN, Yibiao; FAN, Ersha et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. Online. *Waste management (Elmsford)*. 2018, roč. 71, s. 362-371. ISSN 0956-053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.028>. [cit. 2024-04-06].
- [14] KU, Heesuk, Yeojin JUNG, Minsang JO, et al. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *Journal of hazardous materials* [online]. AMSTERDAM:

- Elsevier B.V, 2016, **313**, 138-146 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.062
- [15] MISHRA, Debaraj, Dong-jin KIM, D.E. RALPH, Jong-gwan AHN a Young-ha RHEE. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste management (Elmsford)* [online]. OXFORD: Elsevier, 2008, **28**(2), 333-338 [cit. 2023-11-06]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2007.01.010
- [16] ESMAEILI, M., S.O. RASTEGAR, R. BEIGZADEH a T. GU. Ultrasound-assisted leaching of spent lithium ion batteries by natural organic acids and H₂O₂. *Chemosphere (Oxford)* [online]. Elsevier, 2020, **254**, 126670-126670 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126670
- [17] JIANG, Feng, Yuqian CHEN, Shaohua JU, Qinyu ZHU, Libo ZHANG, Jinhui PENG, Xuming WANG a Jan D. MILLER. Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries. *Ultrasonics sonochemistry* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2018, **48**, 88-95 [cit. 2023-11-11]. ISSN 1350-4177. Dostupné z: doi:10.1016/j.ultsonch.2018.05.019
- [18] LI, Li, Longyu ZHAI, Xiaoxiao ZHANG, Jun LU, Renjie CHEN, Feng WU a Khalil AMINE. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. *Journal of power sources* [online]. AMSTERDAM: Elsevier, 2014, **262**, 380-385 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.013
- [19] PAGNANELLI, Francesca, Emanuela MOSCARDINI, Pietro ALTIMARI, Thomas ABO ATIA a Luigi TORO. Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries. *Waste management (Elmsford)* [online]. OXFORD: Elsevier, 2016, **51**, 214-221 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2015.11.003
- [20] JOO, Sung-ho, Dong ju SHIN, Changhyun OH, Jei-pil WANG, Gamini SENANAYAKE a Shun Myung SHIN. Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I. *Hydrometallurgy* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2016, **159**, 65-74 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0304-386X. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2015.10.012
- [21] GAO, Wenfang, Xihua ZHANG, Xiaohong ZHENG, Xiao LIN, Hongbin CAO, Yi ZHANG a Zhi SUN. Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process. *Environmental science & technology* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2017, **51**(3), 1662-1669 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b03320
- [22] CHEN, Xiangping, Bao XU, Tao ZHOU, Depei LIU, Hang HU a Shaoyun FAN. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries. *Separation and purification technology* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2015, **144**, 197-205 [cit. 2023-11-12]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2015.02.006
- [23] PRABAHARAN, G., S.P. BARIK, N. KUMAR a L. KUMAR. Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries. *Waste management (Elmsford)* [online]. OXFORD: Elsevier, 2017, **68**, 527-533 [cit. 2023-11-12]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2017.07.007
- [24] MADDAH, Hisham A. Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 2016, 6.1: 1-11. Dostupné z: doi:10.5923/j.ajps.20160601.01
- [25] BRADY, George S, Henry R CLAUSER a John A VACCARI. Materials handbook: an encyclopedia of managers, technical professionals, purchasing and production managers, technicians, and supervisors. 14th ed. New York: McGraw-Hill, 1997, viii, 1136 s. ISBN 0-07-007084-9.
- [26] EBNESAJJAD, Sina. Introduction to Fluoropolymers. Online. In: *Introduction to Vinylidene Fluoride polymers*. Elsevier, 2013, s. 133-148. ISBN 978-1-4557-7442-5. Dostupné z: doi.org/10.1016/C2012-0-06184-4. [cit. 2023-12-05].

- [27] WANG, Xinya, Changfa XIAO, Hailiang LIU, Qinglin HUANG a Hao FU. Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes. *Journal of applied polymer science* [online]. Hoboken, USA: John Wiley, 2018, **135**(40) [cit. 2023-10-27]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.46711
- [28] GU, Jie, Shengdong XU, Xiaolong LU, Ronghua MA, Shaozhe ZHANG, Shuyun ZHENG, Hanli WANG a Hongmei SHEN. Study on the membrane formation mechanism of PVDF/PVDF-CTFE blends. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. Elsevier B.V, 2023, **142**, 104655 [cit. 2023-10-27]. ISSN 1876-1070. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtice.2022.104655
- [29] ASADI, Kamal. *Organic Ferroelectric Materials and Applications*. 1. San Diego: Elsevier Science & Technology, 2021, 642 s. ISBN 0128215518.
- [30] GRAINGER, David W. Fluorinated Biomaterials. In: *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*. 4th Edition. Elsevier, 2020, s. 1-1. ISBN 012816137X. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816137-1.00012-X
- [31] BOTTINO, A., et al. Solubility parameters of poly (vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1988, 26.4: 785-794. Dostupné z: 10.1002/polb.1988.090260405
- [32] WANG, Xinya, Changfa XIAO, Hailiang LIU, Qinglin HUANG a Hao FU. Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes. *Journal of applied polymer science* [online]. Hoboken, USA: John Wiley, 2018, **135**(40) [cit. 2023-10-27]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.46711
- [33] SATYANARAYANA, Kavitha Chelakara, Martin BOHLÉN, Anja LUND, Rodney W. RYCHWALSKI a Kim BOLTON. Analysis of the torsion angle distribution of poly(vinylidene fluoride) in the melt. *Polymer (Guilford)* [online]. OXFORD: Elsevier, 2012, **53**(5), 1109-1114 [cit. 2023-09-28]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2012.01.014
- [34] NAKAJIMA, Tsuyoshi a Henri GROULT. PVdF-Based Polymers for Lithium Batteries. In: *Fluorinated Materials for Energy Conversion*. United Kingdom: Elsevier, 2005, s. 1-1. ISBN 9780080444727. Dostupné z: doi:10.1016/B978-008044472-7/50042-4
- [35] SARKAR, Amrita; MAY, Richard; RAMESH, Sapna; CHANG, Wesley a MARBELLA, Lauren E. Recovery and Reuse of Composite Cathode Binder in Lithium Ion Batteries. Online. *ChemistryOpen (Weinheim)*. 2021, roč. 10, č. 5, s. 545-552. ISSN 2191-1363. Dostupné z: doi.org/10.1002/open.202100060. [cit. 2023-11-17].
- [36] KOSFELD, Malte; WESTPHAL, Bastian a KWADDE, Arno. Correct water content measuring of lithium-ion battery components and the impact of calendaring via Karl-Fischer titration. Online. *Journal of energy storage*. 2022, roč. 51, s. 104398. ISSN 2352-152X. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.est.2022.104398. [cit. 2023-11-21].
- [37] GOLMOHAMMADZADEH, Rabeeh; DIMACHKI, Zach; BRYANT, William; ZHANG, Jing; BINIAZ, Parisa et al. Removal of polyvinylidene fluoride binder and other organics for enhancing the leaching efficiency of lithium and cobalt from black mass. Online. *Journal of environmental management*. 2023, roč. 343, s. 118205-118205. ISSN 0301-4797. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118205. [cit. 2023-11-17].
- [38] BUKEN, Onurcan; MANCINI, Kayla a SARKAR, Amrita. A sustainable approach to cathode delamination using a green solvent. Online. *RSC advances*. 2021, roč. 11, č. 44, s. 27356-27368. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi.org/10.1039/d1ra04922d. [cit. 2023-11-17].
- [39] DONCA, Sara. Chapter 10 - Polyethylene. Online. In: *Brydson's Plastics Materials*. 8th edition. Butterworth-Heinemann, 2017, s. 247-278. ISBN 978-0-323-35824-8. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323358248000104>. [cit. 2023-12-21].
- [40] MUN, Junyoung; YIM, Taeun; GAP KWON, Yong a JAE KIM, Ki. Self-assembled nano-silica-embedded polyethylene separator with outstanding physicochemical and thermal properties for advanced sodium ion batteries. Online. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland)*:

- 1996). 2021, roč. 405, s. 125844. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.cej.2020.125844. [cit. 2023-12-22].
- [41] MODICA, Giovanni. Process for recovery of the silica present in the separators between the elements of lead-acid batteries. U.S. Patent No 7,772,452, 2010.
- [42] GHASEMKHANI, Ali; PIRCHERAGHI, Gholamreza a SHOJAEI, Mohammadreza. An innovative polymer composite prepared through the recycling of spent lead-acid battery separators. Online. *Sustainable Materials and Technologies*. 2023, roč. 38, s. e00753. ISSN 2214-9937. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00753. [cit. 2023-12-22].
- [43] WANG, Nicholas M.; STRONG, Garrett; DASILVA, Vanessa; GAO, Lijun; HUACUJA, Rafael et al. Chemical Recycling of Polyethylene by Tandem Catalytic Conversion to Propylene. Online. *Journal of the American Chemical Society*. 2022, roč. 144, č. 40, s. 18526-18531. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi.org/10.1021/jacs.2c07781. [cit. 2023-12-22].
- [44] SOCRATES, George. *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 2nd Ed. Chichester: John Wiley, 1994. ISBN 0-471-94230-8.
- [45] CHEN, Zhanjun; WANG, Tao; YANG, Xianglin; PENG, Yangxi; ZHONG, Hongbin et al. TiO₂ Nanorod-Coated Polyethylene Separator with Well-Balanced Performance for Lithium-Ion Batteries. Online. *Materials*. 2023, roč. 16, č. 5, s. 2049. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma16052049>. [cit. 2024-04-20].
- [46] PRASANNA, K.; KIM, Chang-soo a LEE, Chang Woo. Effect of SiO₂ coating on polyethylene separator with different stretching ratios for application in lithium ion batteries. Online. *Materials chemistry and physics*. 2014, roč. 146, č. 3, s. 545-550. ISSN 0254-0584. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.014>. [cit. 2024-03-26].