



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
TECHNOLOGY

# PŘÍČINY PŘEDČASNÉ ZTRÁTY KAPACITY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ PRACUJÍCÍCH V PSOC REŽIMU HYBRIDNÍCH ELEKTRICKÝCH VOZIDEL

CAUSES OF PREMATURE CAPACITY LOSS OF LEAD-ACID ACCUMULATORS OPERATING IN  
PSOC MODE IN HYBRID ELECTRIC VEHICLES

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SHORT VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. RADEK BILKO

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

**Klíčová slova:**

Předčasná ztráta kapacity, PCL, kontaktní odpor, odpor aktivní hmoty, kladná elektroda, záporná elektroda, separátor, olověný akumulátor, VRLA

**Key words:**

Premature loss of capacity, PCL, contact resistance, active mass resistance, positive electrode, negative electrode, separator, lead-acid battery, VRLA

# OBSAH

1 ÚVOD .....	4
2 CÍLE DISERTACE .....	5
3 OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR .....	6
3.1 Teorie funkce nových příměsí do aktivní hmoty pro HRPSoC režim .....	6
3.2 Problematika PCL .....	6
3.3 Mechanismus hromadění síranu olovnatého v záporných elektrodách v HRPSoC režimu .....	8
4 PRŮBĚH EXPERIMENTŮ .....	10
4.1 Určení optimální velikosti zrn grafitu a obsahu aditiva .....	10
4.1.1 <i>Určení optimální velikosti zrn</i> .....	10
4.1.2 <i>Určení obsahu grafitu v záporné elektrodě</i> .....	11
4.2 Vliv příměsí grafitu v NAM .....	13
4.2.1 <i>Srovnání PSoC běhů</i> .....	14
4.2.2 <i>Aplikace vnějšího přitlaku</i> .....	15
4.3 Vliv aditiv grafitu, uhlíkové černi, TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
4.3.1 <i>Mikrostruktura záporných elektrod</i> .....	17
5 ZÁVĚR .....	18
6 LITERATURA .....	19

# 1 ÚVOD

V dnešní době je kladen velký důraz na zvětšování podílu alternativních zdrojů elektrické energie na trhu a s tím související snižování spotřeby fosilních paliv. Jako jeden z možných systémů pro akumulaci elektrické energie v těchto aplikacích se používá olověný akumulátor.

Automobilový průmysl patří mezi nejvíce se rozvíjející odvětví. Dochází v něm k prudkému rozvoji hybridních elektrických vozidel (HEV). Hybridní elektrická vozidla se ukazují ekonomicky výhodná a jsou možnou alternativní technologií pro blízkou budoucnost. V závislosti na okolnostech jízdy automobil využívá nejvýhodnější režim. Jelikož dochází k průběžnému dobíjení baterií během jízdy, mohou být baterie menší (a levnější) než u klasických elektromobilů. Chceme-li, aby akumulátory pro HEV byly schopny přijímat elektrický náboj i při poměrně vysokých rychlostech nabíjení (např. při rekuperačním brzdění), musí pracovat v režimu částečného nabití (Partial State of Charge, PSoC) při průměrném stavu nabití cca 50 %, kdy je přijímání náboje vysoce efektivní i při velkém nabíjecím proudu. Pro použití v hybridních elektrických vozidlech je počítáno s akumulátory VRLA (z anglického Valve Regulated Lead Acid), které neobsahují pohyblivý elektrolyt. Při aplikaci režimu PSoC na olověný akumulátor však dochází k novému nežádoucímu fenoménu, projevujícím se ztrátou nabíjecí schopnosti, která souvisí s ireverzibilní sulfatací záporných elektrod. Snahy o nápravu jsou směřovány k novému složení záporné aktivní hmoty, optimalizaci proudového kolektoru (rozmístění praporců), optimalizaci poměrů kyslíkového cyklu a vlivu přitlaku. Hlavní důraz je kladen na hledání nových typů aditiv do záporné aktivní hmoty (rozdílných od běžně používaných expandérů), které jsou také hlavním tématem předkládané dizertační práce.

Na této problematice, kdy se snažíme optimalizovat vlastnosti záporné aktivní hmoty, pracuje v současné době několik pracovišť, která jsou začleněna pod mezinárodní organizaci ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium). Konsorcium sdružuje přes čtyřicet členů z řad organizací zabývajících se výzkumem a výrobou olověných akumulátorů. ALABC je největším týmem technologů a vědců na světě zabývajících se olověnými akumulátory. Mezinárodní organizace ALABC realizuje vědecko-výzkumný program, který je využíván jako tzv. "výzkumný zásobník", a tím pomáhá při aktivitách souvisejících s vývojem akumulátorů. Výsledky výzkumu jsou přístupné bez omezení a přináší užitek průmyslovému odvětví jako celku. Cílem ALABC je tedy vytvořit novou generaci olověných akumulátorů. Od druhé poloviny 90-tých let se na výzkumných pracích ALABC podílí i naše pracoviště. Některá zjištění ALABCu i pracoviště elektrochemických zdrojů na VUT Brno tato práce používá a prohlubuje.

## 2 CÍLE DISERTACE

... zorientovat se v problematice režimu provozu olovených akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech PSoC. Tento režim dlouhodobého provozu v částečném stavu nabití způsobuje předčasnou ztrátu kapacity olovených akumulátorů označovanou jako PCL3. Nastudovat nejnovější poznatky o této problematice, jež úzce souvisí s progresivní sulfatací záporné aktivní hmoty.

... zjistit vliv nových typů vodivých i nevodivých aditiv záporné aktivní hmoty. Navodit u těchto experimentálních hmot takové podmínky, aby došlo ke vzniku PCL-3 efektu, který je spojen s nedostatečným nabíjením záporné elektrody a byl identifikován nedávno jako hlavní příčina selhání VRLA baterií v režimu částečného nabití.

... ověřit hypotézu Nakamury a spol, že přidáním uhlíku do aktivní hmoty záporné elektrody se zvětší její vodivost a podpoří proudotvornou síť oloveného skeletu záporné aktivní hmoty ve vysokém stavu vybití.

... stanovit optimální množství vytipovaných aditiv se slibnými výsledky. Najít vhodné složení aktivní hmoty, které bude schopné odolávat sulfataci záporné elektrody během provozu v režimu PSoC a především oddálit, nebo úplně zamezit vzniku síranu olovnatého ve vnějších vrstvách elektrody.

... pokusit se objasnit mechanismus sulfatace záporné elektrody spojované s PCL-3 efektem a princip pozitivního působení jednotlivých aditiv záporné aktivní hmoty. Cílem je porozumět složitému vícefaktorovému mechanismu progresivní sulfatace, kdy dochází k akumulaci síranu olovnatého blízko vnějšího povrchu záporného aktivního materiálu. Formulace problémů, které dosud nebyly úspěšně vyřešeny a popsány v dostupné odborné literatuře. Zformulované problémy by měly tvořit jádro disertace.

## 3 OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR

### 3.1 TEORIE FUNKCE NOVÝCH PŘÍMĚSÍ DO AKTIVNÍ HMOTY PRO HRPSOC REŽIM

Olověné akumulátory operující v HRPSoC (High Rates Partial State of Charge), režimu - stavu částečného nabití s velkým proudovým zatížením - rychle ztrácí kapacitu z důvodu sulfatace záporných elektrod. Pokud baterie pracují převážně polo vybitém stavu, dochází k rekrystalizaci, zvětšování původně malých krystalků  $PbSO_4$  do velikosti, kdy je již zpětná přeměna na houbové olovo velmi problematická, respektive nemožná. Snížením rychlosti nabíjení dojde k potlačení tohoto jevu. Pro životnost (počet cyklů) akumulátoru je rozhodující reverzibilita nabíjení a vybíjení. Počet cyklů akumulátoru v HRPSoC režimu je omezený především zhoršenou nabíjecí schopností záporných elektrod.

Při vybíjení se vytváří  $Pb^{2+}$  ionty na záporné elektrodě, které reagují s  $H_2SO_4$  a vytvářejí  $PbSO_4$ . Během vybíjení se tedy formuje vrstva  $PbSO_4$  na povrchu záporné elektrody. Tato vrstva pasivuje zápornou elektrodu a díky tomu dochází k podstatnému poklesu kapacity (a životnosti) baterie. Z mnohých výzkumů vyplývá, že přidání většího než běžného množství uhlíku do záporné aktivní hmoty působí pozitivně. Příznivý účinek aditiva uhlíku v záporné aktivní hmotě je zjištěn v mnoha výzkumech [1-9]. Pavlov a spol. [3] pozorovali že, elektrochemická redukce  $PbSO_4$  na určitých formách uhlíku probíhá na nižších potenciálech než na olovu [10].

Moseley [1] shrnul hypotézy pro činnost uhlíků v HRPSoC režimu akumulátorů následovně:

- uhlík zvyšuje celkovou vodivost NAM [11],
- uhlík usnadňuje formování malých izolovaných krystalů  $PbSO_4$  (dochází k rozpouštění  $PbSO_4$  krystalů) [12],
- některé formy uhlíku obsahují nečistoty, které potlačují vývoj vodíku a z toho důvodu zlepšují efektivitu nabíjení [2] [13],
- uhlík vystupuje jako elektroosmotické čerpadlo, které usnadňuje difuzi kyseliny do vnitřních struktur záporné aktivní hmoty v režimu vysokorychlostního nabíjení a vybíjení HRPSoC [3].

Každý z výše uvedených mechanismů může mít vliv na schopnost přijímání náboje záporných elektrod obsahujících uhlík v některé z jeho forem. Nicméně ne všechny formy uhlíku zlepšují proces nabíjení.

V publikaci [14] byla vyslovena hypotéza, že redukce  $Pb^{2+}$  iontů na kovové olovo může probíhat jak na povrchu Pb tak na uhlíku, a proto se reverzibilita procesů nabíjení/vybíjení záporné elektrody zlepšuje a vede k zvýšení počtu cyklu akumulátoru pracujícím v HRPSoC režimu.

### 3.2 PROBLEMATIKA PCL

Na počátku 90. let, v souvislosti se zaváděním nové výrobní technologie VRLA baterií, nových bezantimonových slitin a nových druhů separátorů měla většina hluboce cyklovaných

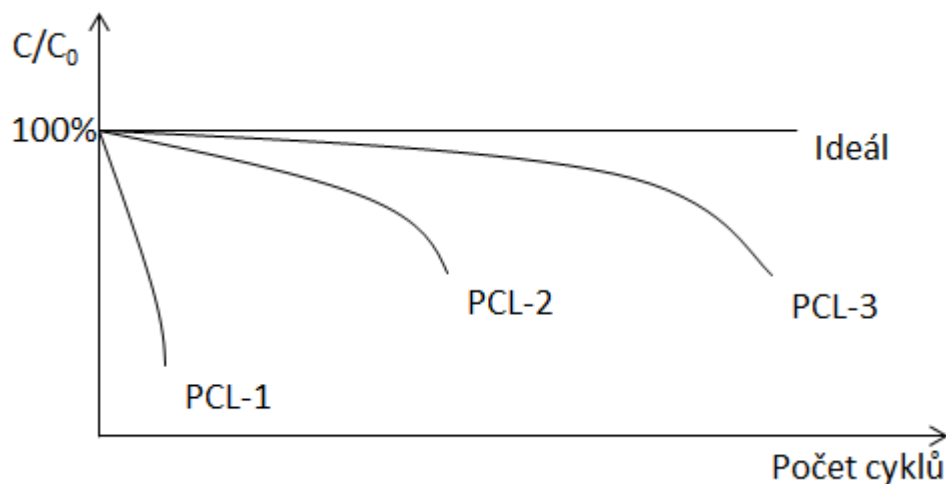
VRLA baterií katastroficky krátkou životnost. Tato tzv. „předčasná ztráta kapacity“ souvisela buď s tvorbou pasivační vrstvy na přechodu kolektor/kladná aktivní hmota (PCL-1) a nebo s degradací mikrostruktury kladné aktivní hmoty, jejímž výsledkem bylo přerušení spojení mezi částicemi aktivní hmoty (PCL-2). Předpokládalo se, že se tyto jevy podaří minimalizovat použitím nových legur do kolektorových slitin (omezení vzniku korozní vrstvy), případně zavedením zvodivujících přísad do kladné aktivní hmoty (zpomalení degradace). Po řadě výzkumných prací byl odhalen důvod vzniku PCL1 i PCL2 a byla navržena opatření k jejich minimalizaci.

PCL - 1 efekt je způsoben vytvořením pasivační vrstvy na rozhraní mřížky a kladné aktivní hmoty (PAM). Obecným synonymem pro PCL-1 je taktéž utváření bariérové vrstvy. Pokles kapacity zde nastává během několika málo cyklů, viz Obr. 1. Nové slitiny Pb-Ca-Sn a technologická kázeň ve výrobě tento problém překonaly [15].

PCL - 2 efekt je způsoben degradací kladné aktivní hmoty, kde dochází k izolaci původně vzájemně spojených částecek  $PbO_2$ , které následně nevratně sulfatují, neschopné zpětného nabití. K poklesu kapacity dochází po několika desítkách cyklů, viz Obr. 1. Chemické přísady jako  $H_3PO_4$  a soli cínu mají prospěšný účinek, ale největší zlepšení přišlo po aplikaci vyšší komprese desek a použití separátorů s nižší pružností. Aplikováním přitlaku na elektrodový systém dojde ke stabilizaci porézní struktury kladné elektrody a PCL - 2 efekt je minimalizován. Teoretické vysvětlení pozitivního vlivu přitlaku přinesl Winsel svou teorií modelu „agglomerate-of-spheres“ [16].

PCL - 3 efekt je spojen s nedostatečným nabíjením záporné elektrody, byl identifikován nedávno jako hlavní příčina selhání VRLA baterií v režimu částečného nabití. V některých akumulátorech, ve kterých byl PCL-2 efekt překonán a životnost se při 100 % DOD blížila k 1000 cyklů, se v režimu částečného stavu nabití s velkým proudovým zatížením (HRPSoC) objevil prudký pokles kapacity. Tento pokles kapacity je dáván do souvislosti s progresivní sulfatací záporných elektrod, která narůstá zejména směrem ke spodním částem elektrod. Jelikož po celou dobu HRPSoC režimu akumulátor nedosáhne plného stavu nabití, neexistuje možnost jak vznikající sulfáty odstranit [17]. V případě HRPSoC toto selhání může nastat již brzy na začátku života. Převládají názory, že tyto procesy jsou urychlovány, když příliš mnoho kyslíku, který se při nabíjení vyvíjí na kladné elektrodě, přechází na elektrodu zápornou. Zde se kyslík redukuje, vyvíjí se teplo a snižuje se potenciál záporné elektrody směrem ke kladnějším hodnotám a tudíž nedochází k úplnému nabití záporné elektrody [18].

Každopádně důsledkem PCL-3 je zasulfátování záporných elektrod. Tvorba tzv. „tvrdého sulfátu“ je způsobena rekrystalizací, kdy původní malé krystalky síranu olovnatého se stávají většími a jejich zpětná redukce je problematická. Hromadění množství síranu olovnatého na záporné elektrodě je zdůrazněno faktem, že část nabíjecího proudu je spotřebovávána kyslíkovým cyklem, kde kyslík vyvíjený na kladné elektrodě je redukován na vodu na záporné [19-20].



Obr. 1: Tři kategorie předčasné ztráty kapacity (PCL) v aplikacích s hlubokým cyklováním

Problematika PCL je velmi složitá. Naše výzkumná skupina ve spolupráci s dalšími světovými pracovišti se účastní výzkumu PCL efektu, jež by ukázal směr pro vývoj bezúdržbových akumulátorů, které by byly svými parametry konkurenceschopné ostatním elektrochemickým zdrojům jak pro hybridní tak pro čistě elektrickou trakci.

### 3.3 MECHANIZMUS HROMADĚNÍ SÍRANU OLOVNATÉHO V ZÁPORNÝCH ELEKTRODÁCH V HRPSOC REŽIMU

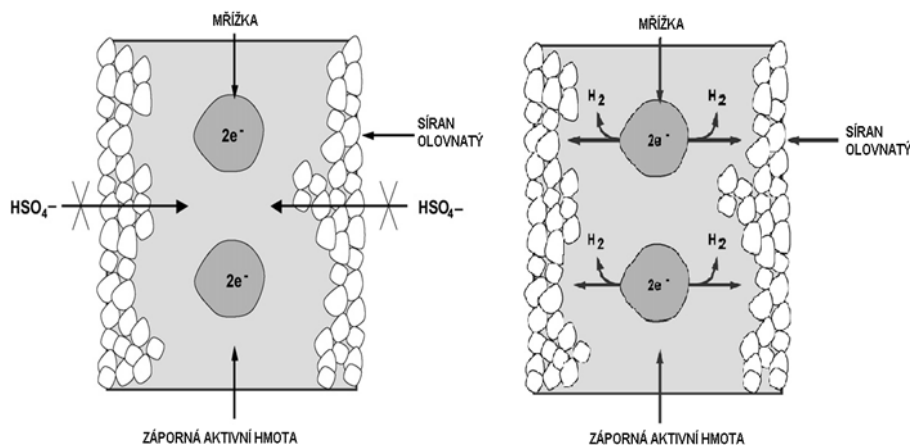
Během nabíjení záporných elektrod se mohou vyskytnout tyto základní procesy:

- rozpuštění  $\text{PbSO}_4$  krystalů z povrchu aktivní hmoty, ionty  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  se nachází v elektrolytu v nejbližším okolí rozhraní aktivní hmota/elektrolyt,
- difuze utvořených  $\text{Pb}^{2+}$  iontů k povrchu záporné elektrody,
- přemísťování elektronů z proudotvorné sítě záporné elektrody k povrchu záporné elektrody a k iontům  $\text{Pb}^{2+}$  - vytváření Pb atomů kovového olova,
- povrchová difuze Pb atomů a začlenění těchto atomů do rostoucí Pb krystalické sítě [14].

V případě omezení některého z těchto procesů, dochází ke zhoršování celkového nabíjecího procesu a určité množství  $\text{PbSO}_4$  v záporných elektrodách není redukováno na Pb během nabíjení. Následkem toho dochází rekrystalizací k sulfataci záporných elektrod, kdy se velké krystaly  $\text{PbSO}_4$  obtížně rozpouští.

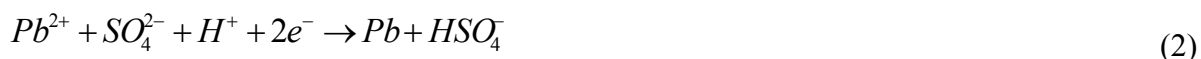
Hromadění síranu olovnatého je způsobeno velmi rychlým nabíjením a vybíjením. Při rychlém vybíjení houbovitě Pb reaguje s ionty  $\text{HSO}_4^-$  a tvoří  $\text{PbSO}_4$ . Tato reakce pokračuje takovou rychlostí, že difúzními pochody nelze dostatečně rychle vyrovnat lokální nedostatek iontů  $\text{HSO}_4^-$  uvnitř záporné elektrody z prostoru roztoku elektrolytu vně elektrody. Navíc díky vysoké vybíjecí rychlosti dochází k velkému přesycení  $\text{Pb}^{2+}$  v nejbližším okolí olovených krystalů. V důsledku přesycení se síran olovnatý rychle vysráží na libovolném povrchu bez ohledu na to, zda se jedná o houbovitě Pb nebo již vyloučený síran olovnatý, tzn. nukleační rychlost > rychlost růstu

krystalů. Tudíž se vytvoří malá kompaktní vrstva síranu olovnatého na povrchu elektrody, viz Obr. 2. Dojde k redukci efektivní plochy pro přenos elektronů a bude také omezena difúze iontů  $\text{HSO}_4^-$  do nitra elektrody (poznámka: hutná vrstva síranu olovnatého funguje jako jakási membrána omezující pohyb iontů  $\text{HSO}_4^-$ ). Během následného rychlonabíjení, ještě před tím než ionty dosáhnou vrstvy síranu olovnatého, se zvýší potenciál záporné elektrody do takové míry, že průchodem nabíjecího proudu z mřížky k povrchu elektrody se redukuje některé vodíkové ionty na vodík, viz Obr. 3. Na povrchu elektrody tedy nedochází k úplné zpětné přeměně síranu olovnatého. Během HRPSoC režimu se bude síran olovnatý shromažďovat na povrchu záporné elektrody, až nakonec baterie nebude schopná poskytovat dostatečnou energii [5].



**Obr. 2: Schematické znázornění distribuce síranu olovnatého v záporné elektrodě při velmi rychlém vybíjení**      **Obr. 3: Schematické znázornění nabíjení záporné elektrodě**

Problematiku pro HRPSoC režim doplňuje Moseley [21], nabíjecí reakce na záporné elektrodě ve skutečnosti probíhá ve dvou stupních, nejdříve rozpouštěním síranu olovnatého a následně depozicí kovového olova, tj.



Je známo, že rozpustnost síranu olovnatého klesá se vzrůstající koncentrací kyseliny sírové zvláště při vyšších teplotách [22]. Při HRPSoC vysoká rychlost produkce kyseliny sírové, vyplývající z vysoké rychlosti nabíjení, může překonat rychlost se kterou ionty  $\text{HSO}_4^-$  difundují pryč z reakčního místa. Důsledkem je, že rychlost nabíjecích reakcí se může stát samo-omezující. Difúzní omezení obou procesů je spoluodpovědné za tvorbu sulfátů, které byly pozorovány na záporných elektrodách [23].

Sulfatační procesy se budou uplatňovat více na záporné než na kladné elektrodě ze dvou důvodů. Prvně je aktivní povrch záporné elektrody podstatně menší než kladné. Tedy lokální proud jednotkového záporného povrchu bude větší než u kladné elektrody a k udržení stejného nabíjecího proudu přes dvě elektrody, musí být zajištěn přísun reaktantů difúzí z elektrolytu k povrchu záporné aktivní hmoty z většího prostoru, než tomu bude u kladné. Při nízkých nebo

středních rychlostech nabíjení to není žádný problém, ale jak rychlost nabíjení vzrůstá, difúzní limitace se stane kritickou u záporné elektrody jako první.

Další důvod, proč je nabíjení záporné elektrody horší je ten, že část kyslíku generovaného na kladné elektrodě, se rekombinuje na záporné a tento proces snižuje potenciál záporné elektrody směrem ke kladným hodnotám a znesnadňuje nabíjení, hovoříme o tzv. kyslíkovém cyklu. Následkem toho kladná elektroda může snadněji dosáhnout plného stavu nabití než záporná. Navíc režim HRPSoC standardně nedovoluje navrácení akumulátoru do plně nabitého stavu a není tedy žádná možnost k odstranění úbytku kapacity [24].

## 4 PRŮBĚH EXPERIMENTŮ

Tento výzkum vyplývá ze stávající potřeby zvýšit efektivitu, výtěžnost a životnost olověných akumulátorů VRLA plánovaných pro použití do hybridních elektrických vozidel v režimu částečného nabití PSoC. Cílem sady experimentů je ověřit vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost elektrodového systému v PSoC režimu, tj. navodit podmínky pro vznik výše zmiňovaného PCL-3 efektu. V experimentech jsme se snažili napodobit reálný provoz HEV. K napodobení provozu jsme použili cyklovací režim dle metodiky ALABC [25], kterou jsme aplikovali na naše experimentální články.

### 4.1 URČENÍ OPTIMÁLNÍ VELIKOSTI ZRN GRAFITU A OBSAHU ADITIVA

#### 4.1.1 Určení optimální velikosti zrn

Zkoumali jsme vliv velikosti a tvaru grafitových zrn na zlepšení životnosti záporných elektrod v PSoC režimu. Používali jsme vzorky grafitu ze společnosti Maziva Týn s.r.o. Z množství vzorků jsme pro experimenty vybrali grafity VR, P, CR 2 996, kterým jsme pro snazší orientaci v dalším textu přiřadili označení podle velikosti zrna: 400, 40 a 4  $\mu\text{m}$ . Zhotovili jsme sadu osmi záporných experimentálních elektrod lišících se velikostí a množstvím grafitu přidaného do záporné aktivní hmoty, poslední devátá elektroda byla srovnávací bez přídavku grafitu, viz následující tabulka.

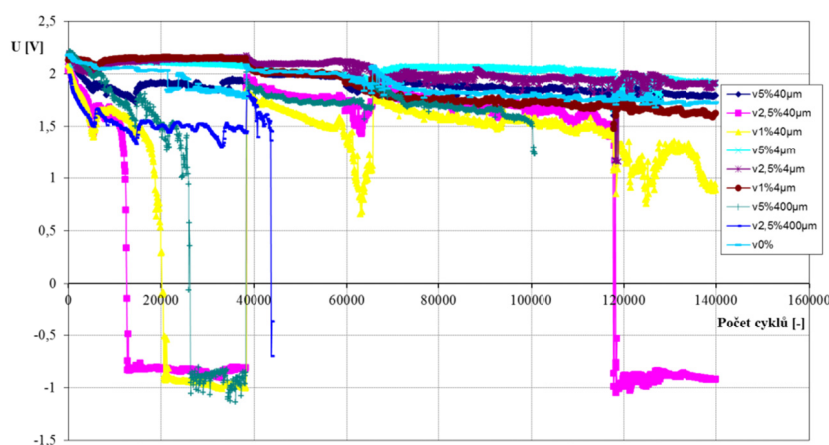
Číslo elektrody	Množství grafitu v aktivní hmotě v [hm. %]	Velikost grafitu v aktivní hmotě	Množství síranů po ukončení experimentu v [hm. %]
1	5 %	4 $\mu\text{m}$	12,1 %
2	2,5 %	4 $\mu\text{m}$	12,7 %
3	1 %	4 $\mu\text{m}$	10,3 %
4	5 %	40 $\mu\text{m}$	49,1 %
5	2,5 %	40 $\mu\text{m}$	71,3 %
6	1 %	40 $\mu\text{m}$	68,8 %
7	5 %	400 $\mu\text{m}$	42,0 %
8	2,5 %	400 $\mu\text{m}$	57,6 %
9	0 %	-	18,4 %

Tabulka 1: Množství síranů v závislosti na obsahu a velikosti grafitu

Průběh experimentu ilustruje graf závislosti napětí článků na počtu cyklů, Obr. 4 pro napětí měřené na konci vybíjecích částí PSoC cyklů.

Souhrnně lze říci, že nejlepších výsledků dosáhly elektrody obsahující grafit o velikosti zrna 4  $\mu\text{m}$ , které na konci nabíjení vykazovaly nejmenší a na konci vybíjení (viz Obr. 4) naopak největší napětí. Pozitivní vliv tohoto typu grafitu dokládá i chemický rozbor, kdy po ukončení experimentu bylo v aktivní hmotě nalezeno nejmenší množství síranů, jak ukazuje Tabulka 1. Naopak nejhorší výsledky vykazovaly elektrody s obsahem grafitu o velikosti 40  $\mu\text{m}$  a 400  $\mu\text{m}$ . Efektivita procesu rozpouštění síranů je menší, když krystaly síranu jsou větší než několik mikrometrů. U kladných elektrod velikost krystalů  $\text{PbSO}_4$  nereprezentuje žádný problém, jelikož porozita PAM je velká, velikost pórů se pohybuje mezi 0,05 až 2  $\mu\text{m}$  a krystaly síranů jsou limitovány touto velikostí [26]. U záporných elektrod je tomu jinak, póry NAM jsou znatelně větší, což plyne z jejich specifického povrchu, který je typicky mezi 0,5 a 0,8  $\text{m}^2/\text{g}$  [27] což je o řád méně než u kladných, pro které je typická hodnota 6,4  $\text{m}^2/\text{g}$  [26]. To znamená, že při rekrystalizaci (která nastává, když je akumulátor v PSoC režimu nebo v dlouhodobém stavu nečinnosti) mají krystaly síranu olovnatého v záporné elektrodě mnohem více místa pro svůj růst. Přidáním grafitu o optimální velikosti zrna do záporné aktivní hmoty, budou velké póry méně nebo více zaplněny částicemi grafitu a růst krystalů síranu bude omezen. Tento efekt při použití grafitu o větší velikosti zrna (velikost zrna větší než je střední velikost pórů záporné aktivní hmoty) nebude mít výrazný vliv na životnost elektrod pracujících v PSoC režimu.

Srovnávací elektroda bez příměsí vykazovala relativně dobrý průběh (lepší než elektrody s 400  $\mu\text{m}$  grafitu), což však s největší pravděpodobností bylo způsobeno vznikem separátorových svodů, které určitou část energie svedli a článek tedy nebyl tak vytěžován jako ostatní články.



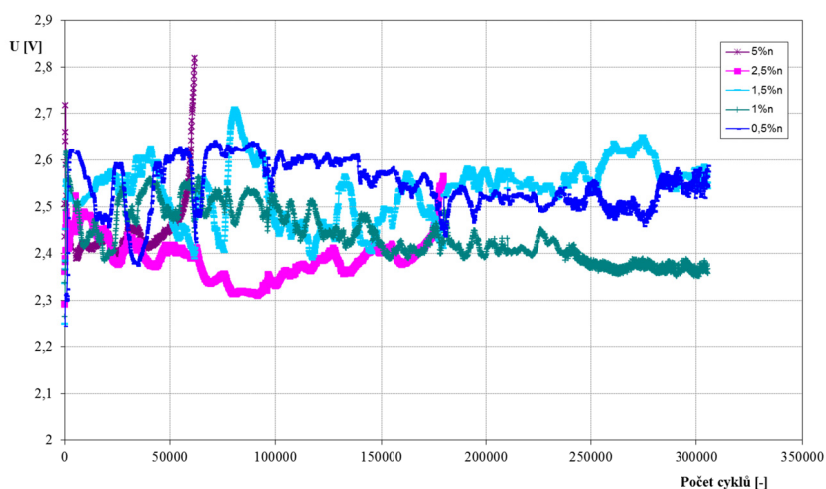
Obr. 4: Napětí na člancích - měřeno po vybíjení

#### 4.1.2 Určení obsahu grafitu v záporné elektrodě

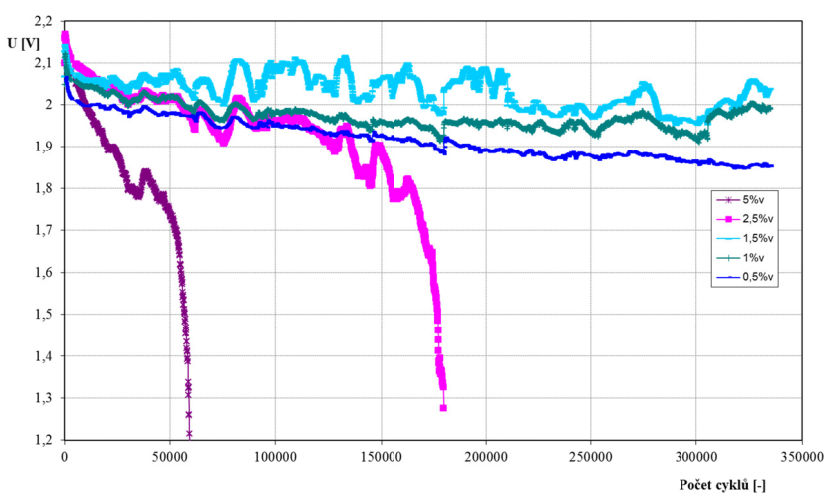
Z předchozího experimentu jsme zjistili, že pro zvýšení životnosti a efektivnosti přijímání náboje je nejvhodnější přísadou záporných elektrod grafitové zrno o průměru cca 4  $\mu\text{m}$ . Proto jsme pro další experimenty zvolili jako aditivum grafit CR 2 996 s touto průměrnou velikostí zrna. Vytvořili jsme pět elektrod napastovaných aktivní hmotou s množstvím grafitu: 5; 2,5; 1,5; 1 a 0,5

hm %. Elektrody se tentokrát lišily množstvím obsaženého grafitu, experiment byl zdokonalen vyhodnocováním nejen celkového napětí článku, ale také potenciálů jednotlivých elektrod vůči referenční kadmiové elektrodě, odporu aktivní hmoty  $R_m$  a přechodového odporu mezi kolektorem a aktivní hmotou  $R_k$ .

Z pozorování grafů Obr. 5 a Obr. 6 lze vyčíst, že svůj život předčasně zakončily elektrody s obsahem grafitu 5 %, resp. 2,5 % při cca 60 000 resp. 180 000 PSoC cyklů. Zbylé tři elektrody s obsahy 1,5 %, 1 % a 0,5 % překonaly „ve zdraví“ 300 000 cyklů nabití/vybití. Nízké hodnoty odporů v průběhu celého života elektrod potvrdily naši představu, že konec života elektrod nesouvisí se změnami vnitřních struktur aktivní hmoty elektrod ani s rozhraním kolektor/aktivní hmota.



Obr. 5: Napětí na člancích - měřeno po nabíjení



Obr. 6: Napětí na člancích - měřeno po vybití

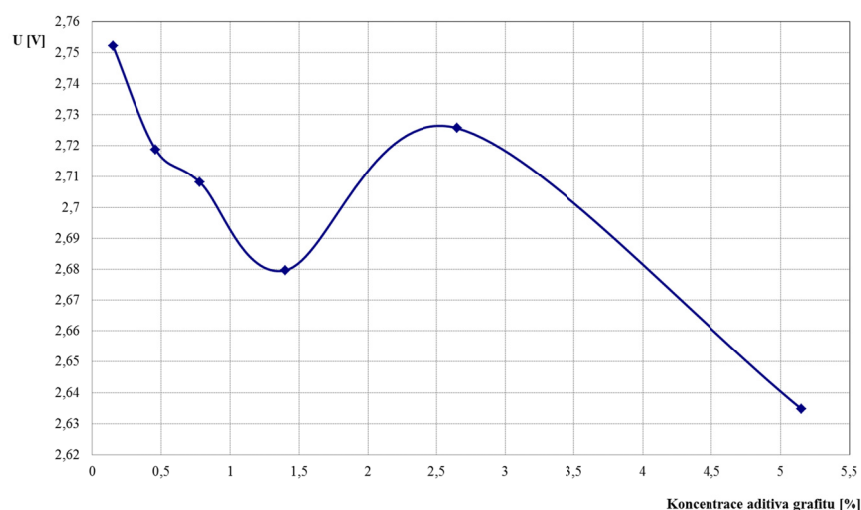
## 4.2 VLIV PŘÍMĚSÍ GRAFITU V NAM

Předchozí experiment prokázal, že nejlepší koncentrace aditiv je v rozmezí 0,5-1,5 %, kdežto nižší nebo vyšší koncentrace snižují životnost článků. Přidáním aditiv nad 1,5 % do záporné aktivní hmoty dochází k výraznému nárůstu množství síranu na konci experimentu.

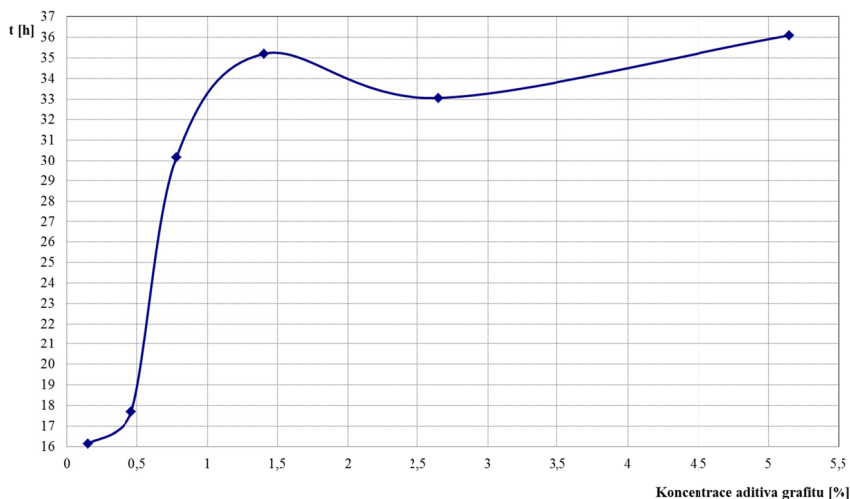
Stávající experiment byl zaměřen nejen na sledování pochodů při PSoC cyklech, ale také na přípravné experimenty (formaci a kondicionací cykly), kdy jejich detailním sledováním se předpokládalo odhalení dalších informací vedoucích k určení klíčových vlastností elektrod pro PSoC cyklování.

V tomto experimentu jsme vytvořili šest článků s rozdílným obsahem grafitu CR 2 996 v záporné aktivní hmotě experimentální elektrody. Abychom vyloučili vliv nepřesností průmyslové přípravy aktivní hmoty, přistoupili jsme k laboratorní výrobě záporné aktivní hmoty. Aktivní hmota obsahovala 0,15; 0,46; 0,78; 1,4; 2,65 a 5,15 hm % grafitu CR 2 996. Kromě grafitu obsahovala běžné množství dalších aditiv lignosulfátů, BaSO<sub>4</sub> a akrylové stříže.

Na Obr. 7 je zobrazena závislost konečného napětí po 66 h formování na koncentraci grafitu v záporné elektrodě, kde pozorujeme snižování napětí s rostoucí koncentrací grafitu. Toto chování se podobá pozorování uvedenému v práci Pavlov a spol. [2], který popsal zřetelný elektrokatalytických účinek aktivního grafitu a uhlíkové černi na katodickou redukci síranu olovnatého. Doba formace článků je definována jako čas do dosažení napětí 2,6 V na článek. Elektroda s aditivem 0,15 % grafitu měla dobu formace nejkratší (16h), kdežto u elektrody s aditivem 5,15 % grafitu byla nejdelší (doba formace 36 h). Tato situace je zobrazena na Obr. 8, kde je patrné, že nejprudší nárůst doby formace probíhá u článku s aditivem mezi 0,5–1,0 % grafitu, zatímco elektrody s větším množstvím aditiva měly již pozvolný vzestup. Pravděpodobně je to způsobeno částečným blokováním pórů houbovitého olova částicemi grafitu, což vede k omezení transportu elektrolytu. Pozorujeme, že doba formace se zvyšuje s rostoucím obsahem grafitu.



Obr. 7: Závislost konečného napětí na koncentraci grafitu

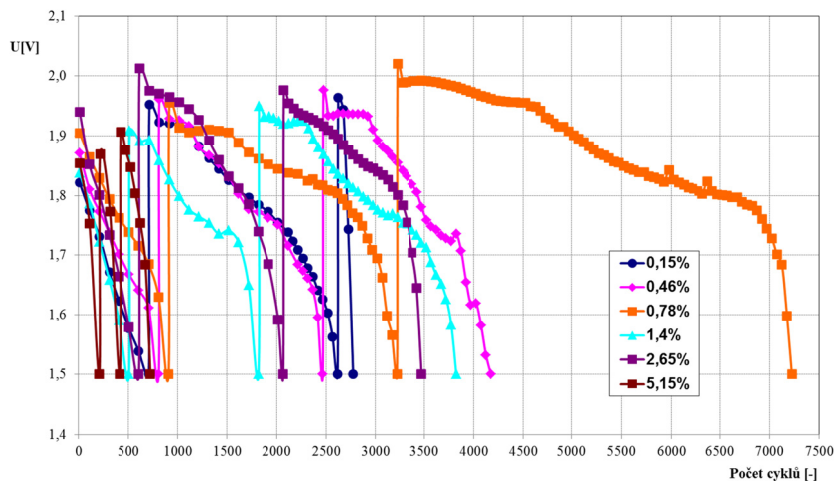


Obr. 8: Závislost doby formace záporné aktivní hmoty na koncentraci grafitu

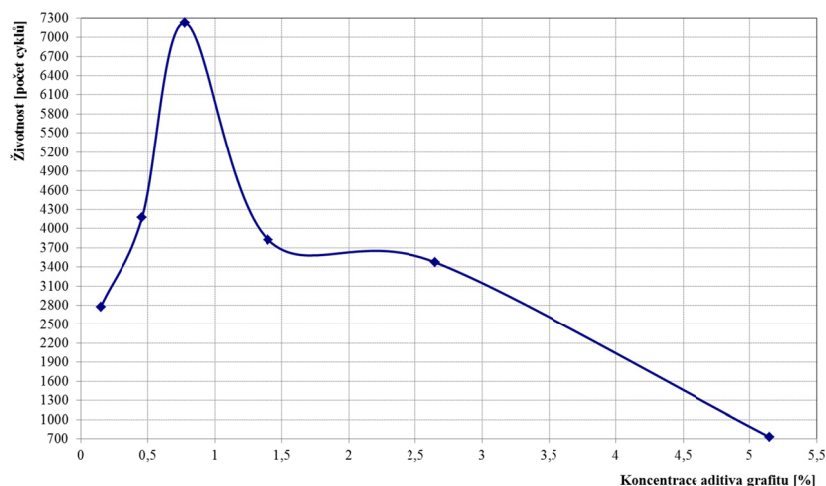
#### 4.2.1 Srovnání PSoC běhů

Na Obr. 9 jsou zobrazené kumulativní výsledky ze všech třech PSoC běhů. Na těchto charakteristikách je vidět, že elektroda s obsahem 0,78 % grafitu dosáhla největšího počtu cyklů. Druhá nejlepší elektroda byla s aditivem 0,46 % grafitu, následovaná elektrodou s aditivem 1,40 % grafitu. Elektroda s nejvyšším obsahem grafitu vykazovala nejhorší výsledky. Kumulativní závislost počtu cyklů záporných elektrod na koncentraci grafitu je zobrazena na Obr. 10, kde je zřejmé maximum životnosti elektrod při koncentracích grafitu mezi 0,6 až 1,1 %.

Pavlov a spol. ve svých experimentech používal mnohem menší intervalové množství koncentrací uhlíku (do 2 %), kde rovněž došel k obdobnému maximu životnosti záporných elektrod s dotovanými komerčně dostupnými grafity [3]. Toto zjištění podporuje výsledky našich předchozích výzkumů [7] [28] [29] [30]. Pravděpodobný mechanismus působení grafitu spočívá v tom, že částičky grafitu modifikují pórovitou strukturu záporné elektrody, čímž dojde k zmenšení pórů a omezení zvětšování krystalů síranu olovnatého. Přidáním příliš velkého množství uhlíku do záporné aktivní hmoty je nežádoucí, protože může způsobit problémy s transportem elektrolytu do vnitřních struktur elektrody. Rovněž zvyšuje celkový odpor aktivní hmoty záporné elektrody, čímž zvyšuje pokles napětí na článku při vytěžování velkými proudy v PSoC režimu. Tento úsudek je také podporovaný našimi současnými výsledky se zvýšenými koncentracemi uhlíku. Náš výzkum záporné elektrody také prokázal, že by nebylo vhodné používat velkého množství aditiva uhlíku (jak navrhuje Moseley více než 25 %, [2]), který by v oloveném akumulátoru plnil funkci superkapacitoru.



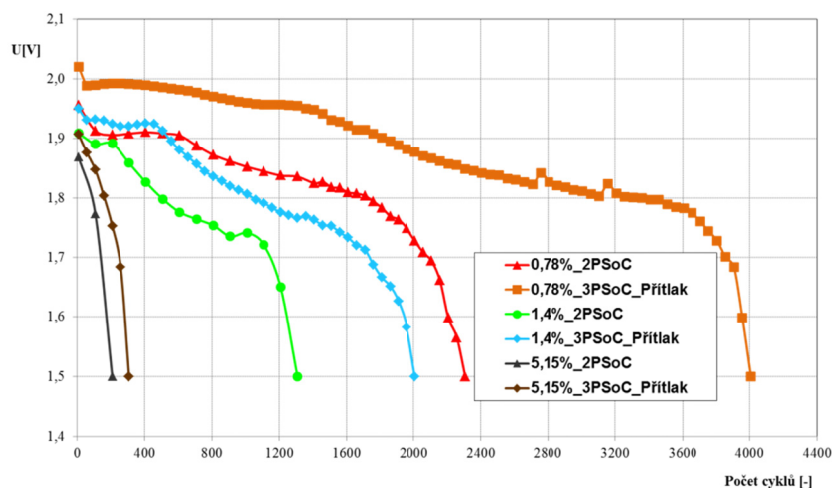
Obr. 9: Kumulativní závislost životnosti článku během třech PSoC běhů



Obr. 10: Kumulativní závislost životnosti článků záporných elektrod na koncentraci grafitu

#### 4.2.2 Aplikace vnějšího přítlaku

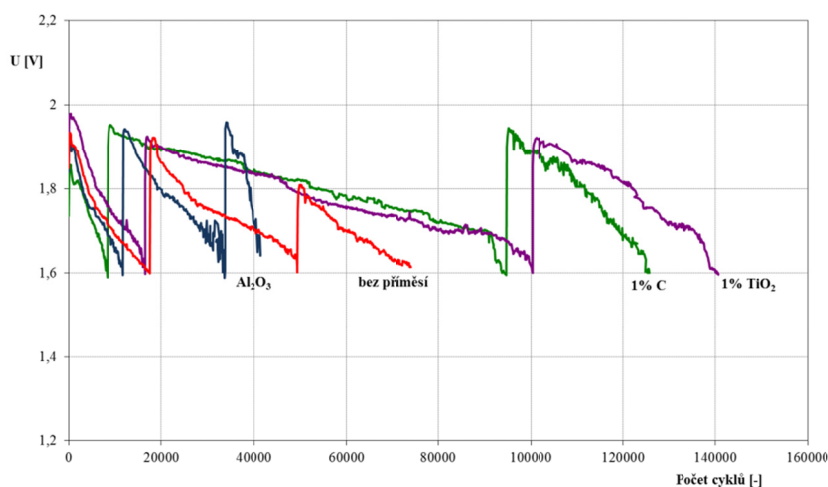
Na začátku třetího běhu PSoC jsme na elektrody, které obsahují 0,78; 1,4 a 5,15 % grafitu aplikovali přítlak použitím distančních tělísek v hermetických člancích. Na Obr. 11 je zobrazena závislost napětí těchto článků při vybíjení pro druhý a třetí PSoC běh. Počáteční napětí v třetím běhu je vyšší okolo 50-70 mV než v druhém, komprese tedy způsobuje snížení vnitřního odporu článku. Životnost testovaných elektrod pod kompresí v třetím běhu je významně vyšší než v předchozím běhu bez komprese. Naopak životnost bez vytvořené komprese byla ve třetím PSoC běhu nižší než ve druhém. Předpokládáme, že důvod pro tento jev je stejný jako v případě elektrod s použitými AGM separátory v zaplaveném stavu [24] [31], kde komprese způsobila stabilizaci struktury a zabránila ztrátě soudržnosti aktivní hmoty. Následkem snížení odporu článků (elektrod) způsobeného kompresí, došlo ke značnému zvýšení počtu cyklů.



Obr. 11: Porovnání vlivu přítlaku na život záporných elektrod během druhého a třetího běhu

### 4.3 Vliv aditiv grafitu, uhlíkové černi, $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$

Pro další experiment jsme použili záporné elektrody s následujícími aditivy: 1 % grafitu CR 2996, 1 %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 %  $\text{TiO}_2$  a bez příměsí. Cílem tohoto experimentu bylo porovnat chování elektrod s vodivými a nevodivými aditivy při vytěžování vyšším proudem do větší hloubky. Proud pro cyklování byl proto stanoven na 2,5 A, ostatní parametry PSoC cyklů byly zachovány. Hloubka vybití tedy byla kolem 0,7 %, což je mírně vyšší než hodnota užívaná jinými autory (0,52 %) [12] [32]. Konec PSoC běhu nastal při poklesu napětí na článku pod 1,6 V. Kumulativní výsledky ze tří PSoC běhů jsou znázorněné na Obr. 12. Počáteční napětí při začátku PSoC běhu bylo v tomto experimentu nižší než při vybíjení 1A - nepřesáhlo 2 V (při vybíjení 1A bylo počáteční napětí nad 2,1 V), což koresponduje s vyšším úbytkem napětí na celkovém vnitřním odporu článků. Životnost byla nejvyšší pro elektrodu s aditivem 1 %  $\text{TiO}_2$ , i když byla nižší než při PSoC bězích s proudem 1A. Předpokládáme, že tento rozdíl je způsobený vyšším proudem a vyšší hloubkou vytěžování elektrod testovaných v tomto PSoC režimu. Výsledky získané s oxidem hlinitým nejsou příliš pozitivní, a proto bylo toto aditivum z dalších testů vyřazeno.

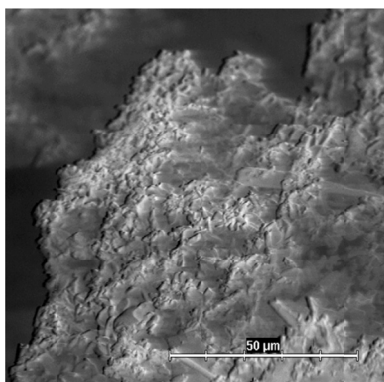


Obr. 12: Celkový přehled PSoC běhů elektrod s vodivými i nevodivými aditivy v hermetizovaném stavu.

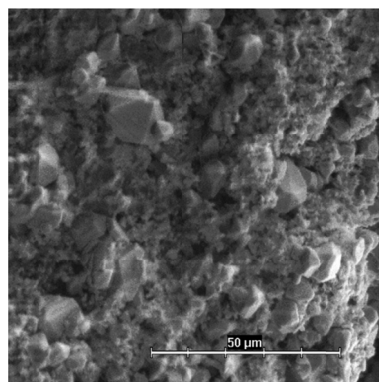
### 4.3.1 Mikrostruktura záporných elektrod

Odebrali jsme vzorky elektrod v různých částech života PSoC běhu pro experiment s aditivy grafitu CR 2996,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  a bez příměsí z hermetických článků, abychom zjistili, zda struktura elektrody je ovlivněna přítomností aditiv. Tyto vzorky byly pozorovány pomocí ESEM mikroskopu. Na Obr. 13 je vidět aktivní hmota elektrody bez příměsí za nabitého stavu po 10.000 cyklech, kde krystalky síranu olovnatého jsou stěží rozeznatelné. Na Obr. 14 je zobrazena stejná elektroda po 25 000 cyklech s mnoha viditelnými krystaly síranu olovnatého, které jsou zabudovány do struktury porézní olovené houby záporné hmoty. Mnoho z těchto krystalů je relativně velkých ( $10\mu\text{m}$  nebo více), a tudíž jejich přeměna na houbovitě olovo během nabíjení bude velmi problematická. Obdobná situace je pozorována s elektrodou dotovanou  $\text{TiO}_2$  po 10 000 cyklech (Obr. 15). Krystaly síranu olovnatého jsou na začátku cyklování obtížně rozeznatelné, ale po 42 000 cyklech (Obr. 16) jsou ve struktuře vzorku jasně viditelné krystaly síranů s horším propojením s olovenou houbou záporné aktivní hmoty. Na rozdíl od aktivní hmoty bez aditiv je však velikost krystalů síranu menší a jejich struktura není symetricky vyvinutá.

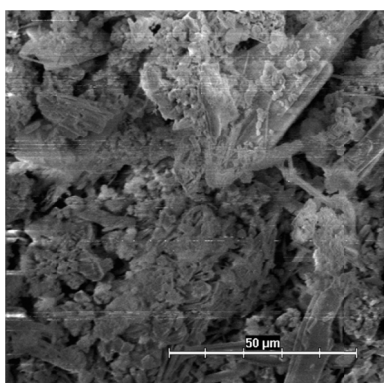
Podobná situace jako u elektrody s  $\text{TiO}_2$  byla pozorována i s elektrodou dotovanou 1 % uhlíku. Tyto zjištění naznačují, že drobně mletá prášková aditiva v záporných elektrodách způsobují sterickou zábranu růstu krystalů síranu olovnatého, nedovolí narůst krystalům do nadlimitních rozměrů a mění jejich morfologii. Toto vše se podílí na zvýšení životnosti neboli počtu cyklů během PSoC režimu.



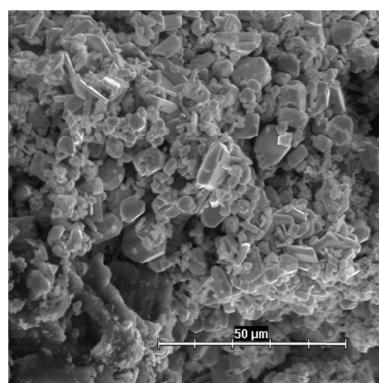
Obr. 13: Elektroda bez příměsí po 10,000 cyklech



Obr. 14: Stejná elektroda po 25,000 cyklech



Obr. 15: Elektroda obsahující 1 %  $\text{TiO}_2$  po 10,000 cyklech



Obr. 16: Stejná elektroda (1 %  $\text{TiO}_2$ ) po 42,000 cyklech

## 5 ZÁVĚR

Hlavním cílem disertační práce bylo najít nové typy aditiv záporné aktivní hmoty, stanovit jejich optimální množství a pokusit se vysvětlit mechanismus jejich fungování. Nově modifikované složení záporné aktivní hmoty má být schopno odolávat sulfataci během provozu v režimu PSoC. Tento cíl je již v současné době téměř naplněn.

Na záporných elektrodách VRLA akumulátorů, pracujících v režimu PSoC, se projevuje nežádoucí jev, kdy při dlouhodobém provozu v tomto režimu dochází k akumulaci síranu olovnatého blízko vnějšího povrchu záporného aktivního materiálu. Vnitřní část záporného aktivního materiálu se potom nachází v podstatě v nabitěm stavu, ale díky tvorbě povrchové „pasivační“ vrstvy  $\text{PbSO}_4$  pak záporný aktivní materiál vykazuje špatnou odezvu na rychlé nabíjení.

Na základě dostupné literatury [33] byla vyslovena hypotéza, že přidáním uhlíku do aktivní hmoty záporné elektrody se zvětší její vodivost a především ve vysokém stavu vybití záporné hmoty podpoří proudotvornou síť olověného skeletu záporné aktivní hmoty. Toto vše má umožnit lepší vybíjení vnitřních částí aktivní hmoty, což má v konečném důsledku oddálit nebo úplně zamezit vzniku síranu olovnatého ve vnějších vrstvách elektrody. Získané výsledky sice potvrdily pozitivní působení uhlíku v záporné aktivní hmotě, vyvrátily však původní předpoklad o zvýšení vodivosti aktivní hmoty s uhlíkem. Měřením odporu přechodu kolektor - aktivní hmota a odporu aktivní hmoty bylo prokázáno, že změny odporu se mění během života článku v jednotkách miliohmů. Z toho lze usoudit, že vodivost příměsí (do 5 hm %) nemá vliv na velikost odporu aktivní hmoty ani na životnost olověného akumulátoru v režimu PSoC.

V současné době je nejpravděpodobnější vysvětlení pozitivního působení uhlíku od Pavlova a spol., kteří publikovali teorii elektrokatalytického působení uhlíku, kombinovanou s Mickovou teorií sterické zábrany [7], který vychází z faktu, že záporné elektrody mají relativně malou velikost aktivního povrchu 0,5 až 0,8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  [27], a proto mají větší póry aktivní hmoty, ve srovnání s kladnou elektrodou, kde je velikost aktivního povrchu 6,4  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  a velikost pórů 0,05 až 2  $\mu\text{m}$  [34] [35], které brání růstu krystalů síranu olovnatého.

Prokázali jsme, že přidaná aditiva grafit a oxid titaničitý společně s optimálním přitlakem působí pozitivně na životnost olověného akumulátoru. Tato aditiva působí s největší pravděpodobností tak, že zlepšují nabíjecí schopnost, zmenšují střední velikost pórů a dlouhodobě stabilizují strukturu aktivní hmoty, čímž zabraňují rekrystalizaci síranu olovnatého v povrchové struktuře záporné aktivní hmoty. Pozitivní vliv těchto aditiv záporné aktivní hmoty pro PSoC režim VRLA článků je tedy založen na jiném principu působení, než běžně používané aditivum záporné aktivní hmoty  $\text{BaSO}_4$ , které díky izomorfizmu s  $\text{PbSO}_4$  zvyšuje množství zárodečných center, na kterých dochází při vybíjení ke tvorbě krystalů  $\text{PbSO}_4$ . Množství a velikost krystalů  $\text{PbSO}_4$  v objemu aktivní hmoty je pak díky  $\text{BaSO}_4$  rovnoměrnější a zvyšuje se množství aktivní hmoty, které lze využít pro vybíjení, nabíjení.

Porovnáním vlivu různého množství aditiv na vlastnosti záporných elektrod v režimu PSoC bylo prokázáno, že nejdlejší životnosti je dosaženo při nízkých koncentracích aditiva grafitu a  $\text{TiO}_2$ , které se pohybuje kolem 1 hm %. Předpokládáme, že vyšší množství způsobuje zaplnění

nadkritického množství volných pórů aktivní hmoty, čímž způsobuje zhoršení transportních mechanismů reaktantů a produktů do/z vnitřních struktur elektrod. Nižší množství aditiv zřejmě není schopno vytvořit dostatečný elektrokatalytický účinek, případně sterickou zábranu a dochází k růstu krystalů síranů, tedy k sulfataci záporné aktivní hmoty. Zvýšené množství aditiv má za následek zvýšení vnitřního odporu záporné aktivní hmoty a má také vliv na rychlost formačního procesu, která klesá s rostoucím množstvím přidaných aditiv.

Experiment s dodatečně aplikovaným přtlakem prokázal jeho pozitivní vliv na životnost článků. Tento směr vývoje si však vyžádá další rozšiřující a upřesňující experimenty k potvrzení této informace a stanovení optimální velikosti přtlaku. Stejně tak první experimenty se skelnými vlákny ukázaly slibné výsledky a bude třeba se jim dále věnovat.

Na základě výše uvedených nálezů se nám podařilo přispět ke snaze o objasnění mechanismu sulfatace záporné elektrody spojované s PCL-3 efektem. Dokázali jsme, že sulfataci záporné elektrody lze výrazně potlačit přidáním optimálního množství aditiv do záporné aktivní hmoty.

## 6 LITERATURA

1. Moseley P.T., Nelson R.F., Hollenkamp A.F. *The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology*. 2006. stránky 3-10. Journal of Power Sources 157.
2. Moseley, P.T. *Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead-Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation*. 2009. stránky 134-138. Journal of Power Sources 191.
3. Pavlov D., Rogachev T., Nikolov P., Petkova G. *Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries*. 2009. stránky 58-75. Journal of Power Sources 191.
4. Soria M.L., Trinidad F., Lacadena J.M., Sanchez A., Valenciano J.M. *Advanced valve-regulated lead-acid batteries for hybrid vehicle applications*. 2007. stránky 12-21. Journal of Power Sources 168.
5. Lam L.T., Louey R., Haigh N.P., Lim O.V., Vella D.G., Phyland C.G., Vu L.H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. *VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation*. 2007. stránky 16-29. Journal of Power Sources 174.
6. Furukawa J., Takada T., Monma D., Lam L.T. *Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications*. 2010. stránky 1241–1245. Journal of Power Sources 195.
7. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P. *Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes*. 2006. stránky 864–867. Journal of Power Sources 158 J..
8. Micka K., Calábek M., Bača P., Křivák P., Lábus R., Bilko R. *Studies of doped negative valve-regulated lead-acid battery electrodes*. 2009. stránky 154–158. Journal of Power Sources 191.
9. Valenciano J., Sanchez A., Trinidad F., Hollenkamp A.F. *Graphite and fiberglass additives for improving high-rate partial-state-of-charge cycle life of valve-regulated lead-acid batteries*. 2006. stránky 851–863. Journal of Power Sources 158.

10. Bača P., Micka K., Křivík P., Tonar K., Tošer P. *Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes*. 2011. stránky 3988–3992. *Journal of Power Sources* 196.
11. Hollenkamp A.F., Baldsing W.G.A., Lau S., Lim O.V., Newnham R.H., Rand D.A.J., Rosalie J.M., Vella D.G., Vu L.H. *Overcoming negative-plate capacity loss in VRLA batteries cycled under partial-state-of-charge duty. Final Report, Proceedings of Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC.* 2002.
12. Shiomi M., Funato T., Nakamura K., Takahashi K., Tsubota M. *Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries*. 1997. stránky 147–152. *Journal of Power Sources* 64.
13. Lam L.T., Phylant C.G., Rand D.A.J., Vella D.G., Vu L.H. *ALABC Project N3.1. Final Report, Proceedings of Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC.* 2002.
14. Pavlov D., Nikolov P., Rogachev T. *Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part I: Effect of lignosulfonates and BaSO<sub>4</sub> on the processes of charge and discharge of negative plates*. 2010. stránky 4435–4443. *Journal of Power Sources* 195.
15. Bača, P. *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů*. Brno, 2000. Teze disertační práce VUT FEKT.
16. Winsel A., Bashtavelova E. *Nanostructure and agglomerate-of-spheres model*. 1998. stránky 242–250. *Journal of Power Sources* 73.
17. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P. *Influence of grid design on current distribution over the electrode surface in a lead-acid cell*. 2000. stránky 145–148. *Journal of Power Sources* 85.
18. Moseley, P.T. *ALABC 2000 The way ahead*. 2001. stránky 218–223. *Journal of Power Sources* 95.
19. Culpin B., Rand D.A.J. *Failure modes of lead/acid batteries*. 1991. stránky 415–438. *Journal of Power Sources* 36.
20. Cooper A., Moseley P.T. *Progress in overcoming the failure modes peculiar to VRLA batteries*. 2003. stránky 200–208. *Journal of Power Sources* 113.
21. Moseley P.T., Rand D.A.J. *Changes in the demands on automotive batteries require changes in battery design*. 2004. *Journal of Power Sources* 133.
22. Bullock, K. R. *Lead–acid battery research and development—a vital key to winning new business*. 2003. stránky 8–13. *Journal of Power Sources* 116.
23. Hollenkamp A.F., Baldsing W.G.A., Lau S., Lim O.V., Newnham R.H., Rand D.A.J., Rosalie J.M., Vella D.G., Vu L.H. *ALABC Project N1.2, Final Report*. 2002.
24. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., Šácha L. *A study of the effects of compression on the performance of the positive active mass in lead–acid cells using absorptive glass mat separators*. 1999. stránky 94–98. *Journal of Power Sources* 78.
25. ALABC. *Návrh projektu ALABC N 4.2 postupná zpráva*. 2003.
26. Ekdunge P., D. Simonsson D. *Proc. Advan. Lead-Acid Batteries*.
27. Micka K., Roušar I. *Electrochim. Acta* 21. 1976. 599.
28. Bilko, R. *Vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost olověného akumulátoru v režimu PSOC*. BRNO : ČES, 2006. str. 35. ISBN: 80-02-01842- 7.

29. Bilko R., Lábus R. *Optimalizace užitečných vlastností olověného akumulátoru v režimu partial state of charge*. Brno : Masarykova univerzita, 2007. stránky 14-15. VII Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. ISBN 978-80-210-4235-3.
30. Bača, P., Křivák, P., Calábek, M., Mická, K., Lábus, R., Bilko, R. *Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes*. Shanghai/China 2007. str. 161. In 12th asian battery conference.
31. Calábek M., Mická K., Bača P., Křivák P. *A fundamental study of the effects of compression on the performance of lead accumulator plates*. 2001. Journal of Power Sources 95.
32. Lan L.T., Newnham R.H., Ozgun H., Fleming F.A. *Advanced design of valve-regulated lead-acid battery for hybrid electric vehicles*. 2000. Journal of Power Sources 92.
33. Nakamura K., Shiomi M., Takahashi K., Tsubota M. *Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries*. 1996. stránky 153-157. Journal of Power Sources 59.
34. Tokunaga A., Tsubota M., Yonezu K., Ando K., Bullock K.R., Pavlov D. *Proceedings of Advances in Lead-Acid Batteries*,. Pennington, NJ, 1984. str. 314. The Electrochem. Soc..
35. Ekdunge P., Simonsson D., Bullock K.R., Pavlov D. *Proceedings of Advances in Lead-Acid Batteries, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, NJ*. Pennington, NJ, 1984. str. 252.